



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I852213 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：111147377 (22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 09 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01) C08G73/12 (2006.01)
C08L79/08 (2006.01) C08K5/3432 (2006.01)
C08K5/3462 (2006.01) C08K5/3472 (2006.01)
C08K5/3492 (2006.01) C08K5/44 (2006.01)
G03F7/004 (2006.01) G03F7/038 (2006.01)
G03F7/20 (2006.01) G03F7/40 (2006.01)
H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2021/12/10 日本 2021-200818

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：岩間翔太 IWAMA, SHOTA (JP)；小倉知士 OGURA, TOMOHITO (JP)；清水建樹 SHIMIZU, TAKEKI (JP)

(74)代理人：陳長文

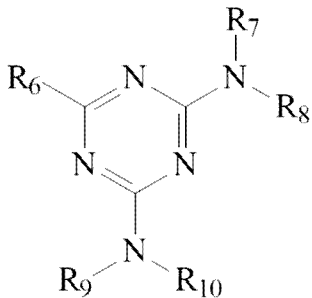
(56)參考文獻：
CN 1688980A CN 107850844A

審查人員：湯有春

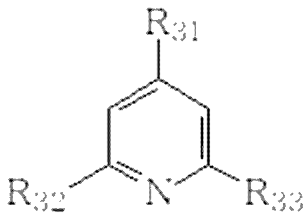
申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 68 頁

(54)名稱
感光性樹脂組合物、硬化浮凸圖案之製造方法及半導體裝置

(57)摘要
本發明提供一種感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物之硬化浮凸圖案之製造方法及半導體裝置，上述感光性樹脂組合物可形成即便於銅或銅合金上亦具有較高之密接性且遷移受到抑制之硬化膜。
本發明之負型感光性樹脂組合物包含：(A)包含聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、或該等兩者之樹脂；(B)光聚合起始劑；及(C)含氮雜環化合物。上述(C)含氮雜環化合物為選自通式(4)及(5)之化合物中之至少一個。



(4)



(5)



公告本

I852213

【發明摘要】

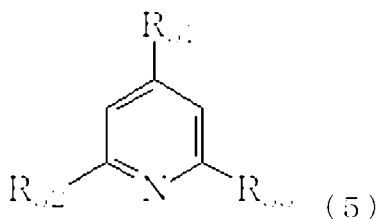
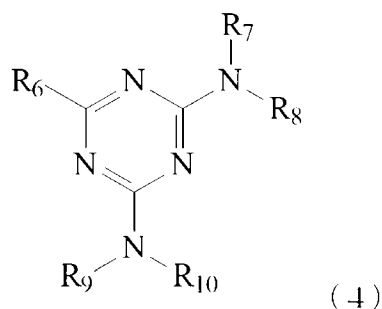
【中文發明名稱】

感光性樹脂組合物、硬化浮凸圖案之製造方法及半導體裝置

【中文】

本發明提供一種感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物之硬化浮凸圖案之製造方法及半導體裝置，上述感光性樹脂組合物可形成即便於銅或銅合金上亦具有較高之密接性且遷移受到抑制之硬化膜。

本發明之負型感光性樹脂組合物包含：(A)包含聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、或該等兩者之樹脂；(B)光聚合起始劑；及(C)含氮雜環化合物。上述(C)含氮雜環化合物為選自通式(4)及(5)之化合物中之至少一個。



【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

感光性樹脂組合物、硬化浮凸圖案之製造方法及半導體裝置

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種感光性樹脂組合物、硬化浮凸圖案之製造方法及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】

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、層間絕緣膜等中使用了兼具優異之耐熱性、電特性及機械特性之聚醯亞胺樹脂。於該聚醯亞胺樹脂中，以感光性聚醯亞胺前驅物之形態提供者可藉由該前驅物之塗佈、曝光、顯影、及利用固化進行之熱醯亞胺化處理而容易地形成耐熱性之浮凸圖案覆膜。此種感光性聚醯亞胺前驅物具有與先前之非感光型聚醯亞胺相比，能夠大幅縮短步驟之特徵。

【0003】

另一方面，近年來，出於提昇積體度及功能以及縮小晶片尺寸之觀點，將半導體裝置封裝於印刷配線基板之方法亦發生變化。已從先前之利用金屬接腳及鉛-錫共晶焊之封裝方法，變成使用如能夠實現更高密度封裝之BGA(球柵陣列)、CSP(晶片尺寸封裝)等所示，聚醯亞胺覆膜直接與焊點凸塊接觸之構造。於形成此種凸塊構造時，該覆膜需要較高之耐熱性及耐化學品性。專利文獻1中揭示有一種藉由向包含聚醯亞胺前驅物或聚苯并呋喃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喃

唑覆膜之耐熱性之方法。

【0004】

因半導體裝置日益微細化，半導體裝置之配線電阻變得不容忽視。因此，業界正將迄今為止所使用之金或鋁配線變更為電阻更低之銅或銅合金之配線。然而，先前之感光性樹脂組合物存在與銅之密接性較差，導致樹脂與銅配線剝離之問題。

【0005】

此種金屬再配線層需要於可靠性試驗後亦表現出絕緣特性。作為於此處進行之可靠性試驗，例如可例舉於濕度5%之空氣中於150℃之條件下保存168小時之高溫保存試驗等。然而，先前之感光性樹脂組合物很可能於該可靠性試驗中產生銅遷移，而於再配線層中引起短路或斷線。

【0006】

於專利文獻2及3中，揭示有一種藉由向含有聚醯亞胺前驅物之組合物中添加四唑或其衍生物而提高與銅或銅合金之密接性或防止腐蝕之方法。

[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2020-2281號公報

[專利文獻3]日本專利第3170174號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】

然而，專利文獻2及3中所記載之組合物之遷移抑制效果或密接性提昇效果並不充分，難以同時實現該等性能。因此，本發明之目的在於提供一種感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物之硬化浮凸圖案之製造方法及半導體裝置，該感光性樹脂組合物可提供即便於銅或銅合金上亦具有較高之密接性且遷移受到抑制之硬化膜。

[解決問題之技術手段]

【0008】

將本發明中之實施方式之例於以下之項目[1]～[17]中列出。

[1]

一種感光性樹脂組合物，其係負型感光性樹脂組合物且包含以下成分：

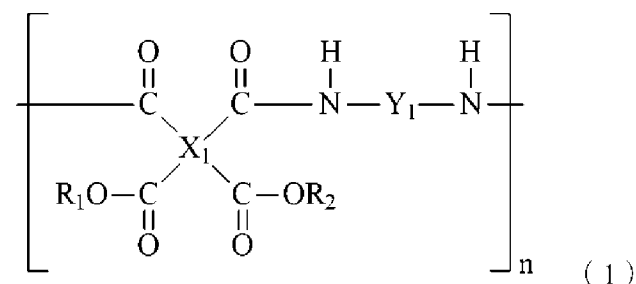
(A)包含聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、或該兩者之樹脂；

(B)光聚合起始劑；及

(C)含氮雜環化合物，

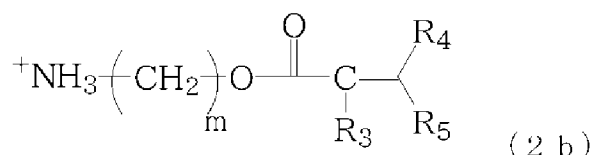
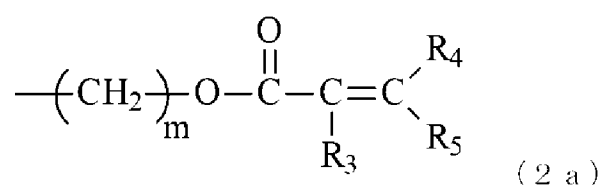
上述(A)聚醯亞胺前驅物為下述通式(1)：

[化1]



{式中，X₁為碳數6～40之4價有機基，Y₁為碳數6～40之2價有機基，n為2～50之整數，而且R₁及R₂分別獨立地為氫原子、下述通式(2a)或(2b)：

[化2]

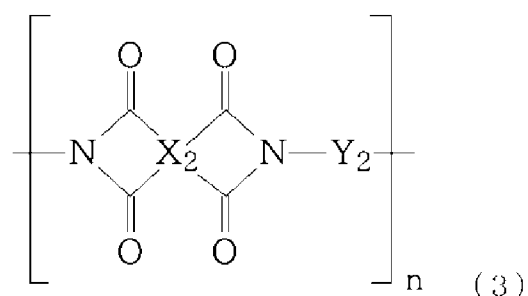


(式中， R_3 為氫原子或碳數1～3之有機基， R_4 及 R_5 分別獨立地為氫原子或碳數1～3之有機基，而且 m 為2～10之整數)所表示之1價有機基、或碳數1～4之飽和脂肪族基；其中， R_1 及 R_2 兩者不會同時為氫原子}

所表示之聚醯胺酸酯或聚醯胺酸鹽，

上述(A)聚醯亞胺為下述通式(3)：

[化3]

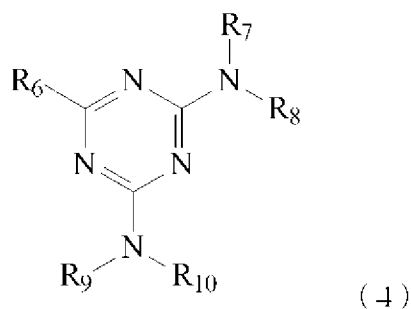


{式中， X_2 為碳數6～40之4價有機基， Y_2 為碳數6～40之2價有機基， n 為2～50之整數}

所表示之聚醯亞胺樹脂，

上述(C)含氮雜環化合物為選自由下述通式(4)：

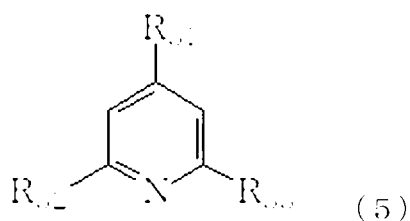
[化4]



{式中， R_6 為選自由氫原子、鹵素原子、烷氧基、(甲基)丙烯醯氧基、含矽原子之基、羥基、胺基、碳數1~25之烷基、烷氧基烷基、芳香族基或具有含氮雜環之基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基， $R_7 \sim R_{10}$ 分別獨立地為選自由氫原子、鹵素原子、羥基、碳數1~10之烷基、烷氧基烷基或芳香族基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基}所表示之化合物、及

下述通式(5)：

[化5]



{式中， $R_{31} \sim R_{33}$ 分別獨立地為選自由氫原子、羥基、羧基、胺基、含偶氮鍵之基、脂肪族羥基、烷氧基、羥基烷基、芳香族基、具有含氮雜環之基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基，其中， $R_{31} \sim R_{33}$ 之至少一個為具有含氮雜環之基}

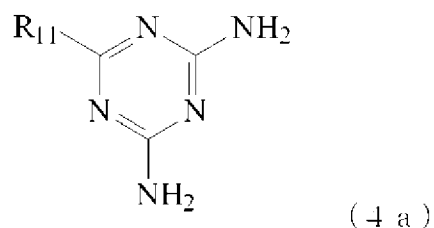
所表示之化合物所組成之群中之至少一個。

[2]

如項目1所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(C)含氮雜環化合物

包含下述通式(4a)：

[化6]



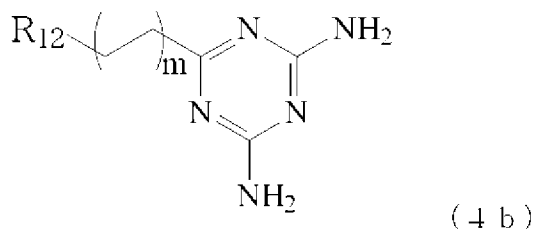
{式中， R_{11} 為選自由氫原子、鹵素原子、含矽原子之基、羥基、胺基、及碳數1~10之烷基或芳香族基所組成之群中之1價有機基}

所表示之化合物。

[3]

如項目1或2所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(C)含氮雜環化合物包含下述通式(4b)：

[化7]



{式中， R_{12} 為選自由氫原子、鹵素原子、(甲基)丙烯醯氧基、含矽原子之基、羥基、胺基、碳數1~15之烷基、芳香族基或具有含氮雜環之基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基，而且， m 為1~10之整數}

所表示之化合物。

[4]

如項目3所記載之感光性樹脂組合物，其中於上述通式(4b)中， R_{12} 為上述具有含氮雜環之基、或上述含矽原子之基。

[5]

如項目3或4所記載之感光性樹脂組合物，其中於上述通式(4b)中， R_{12} 為具有咪唑骨架之基。

[6]

如項目3至5中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中於上述通式(4b)中， R_{12} 為具有烷氧基矽烷基之基。

[7]

如項目1至6中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中於上述通式(5)所表示之含氮雜環化合物中， $R_{31} \sim R_{33}$ 之至少兩個為具有含氮雜環之基。

[8]

如項目1至7中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其進而包含(D)四唑化合物。

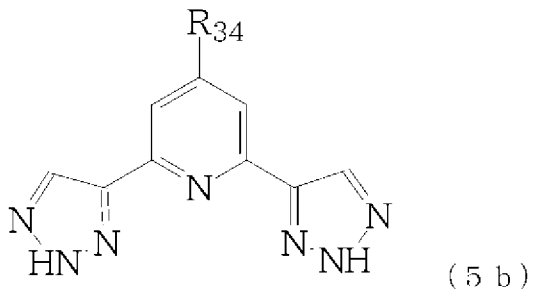
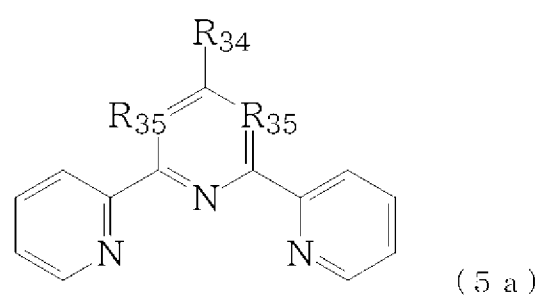
[9]

如項目8所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(D)四唑化合物為5-胺基-1H-四唑。

[10]

如項目1至9中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(C)含氮雜環化合物包含選自下述通式(5a)及(5b)：

[化8]



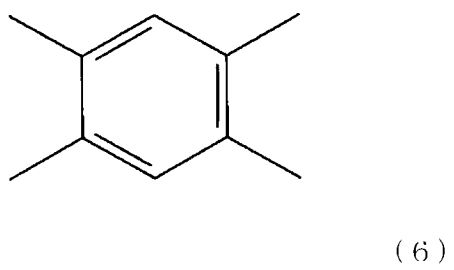
{式(5a)及(5b)中，R₃₄為選自由氫原子、鹵素原子、含矽原子之基、含磷原子之基、羥基、羧基、胺基、碳數1～20之烷基、芳香族基或具有含氮雜環之基所組成之群中之1價有機基，式(5a)中，2個R₃₅分別獨立地為CH或氮原子}

所表示之化合物中之至少一個。

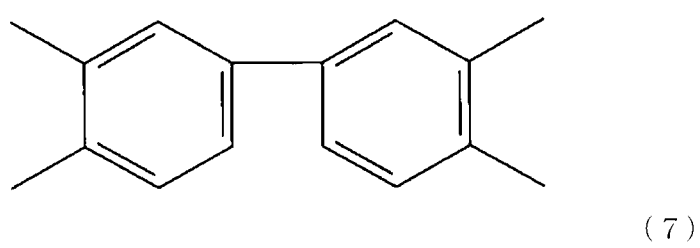
[11]

如項目1至10中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述通式(1)之X₁及/或上述通式(3)之X₂為選自由下述通式(6)～(8)：

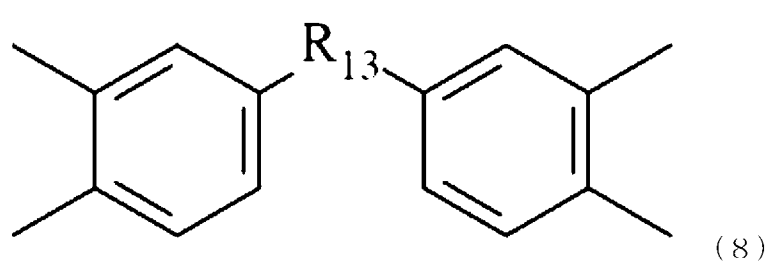
[化9]



[化10]



[化11]

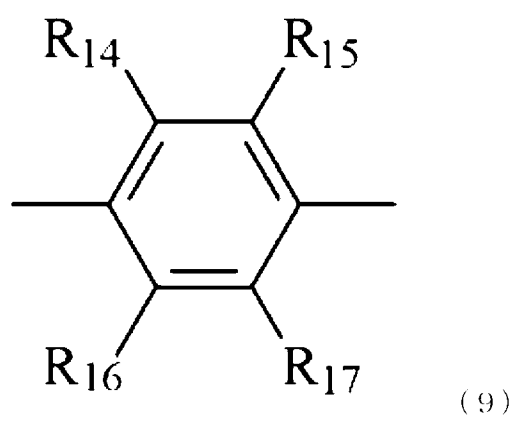


{通式(8)中，R₁₃為氧原子、硫原子或2價有機基}
所組成之群中之至少1種以上之有機基。

[12]

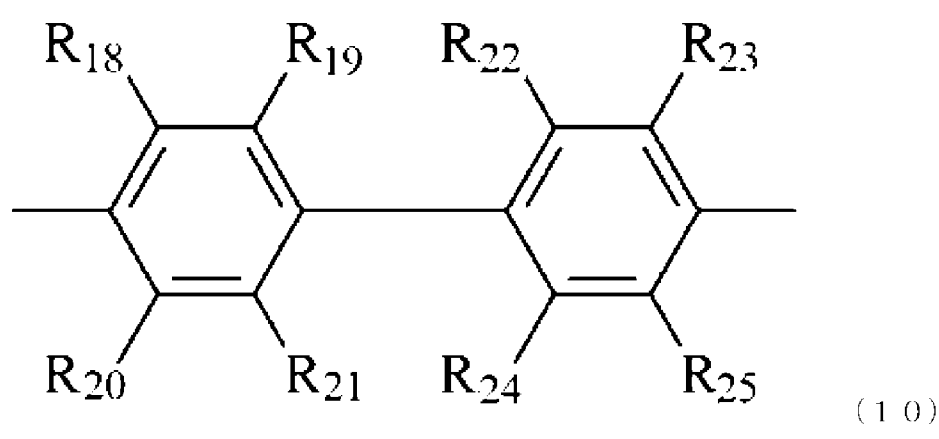
如項目1至11中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述通式(1)之Y₁及/或上述通式(3)之Y₂為選自由下述通式(9)~(12)：

[化12]

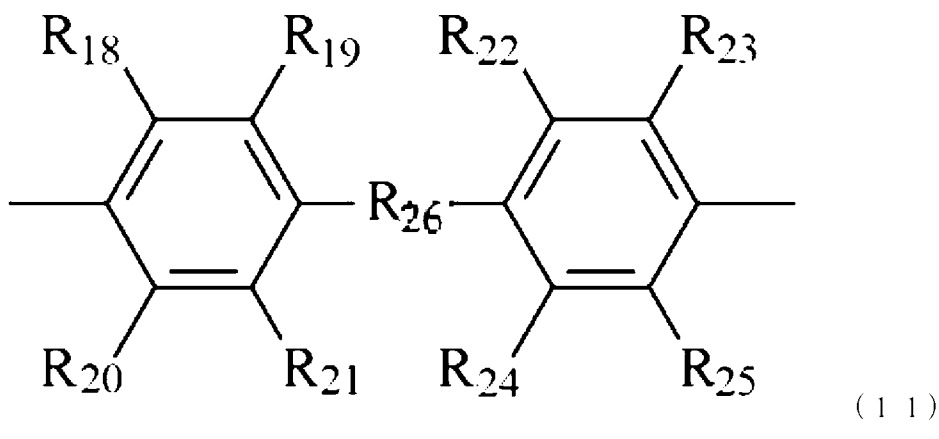


{R₁₄、R₁₅、R₁₆及R₁₇分別獨立地為氫原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或羥基，且彼此可不同亦可相同}

[化13]

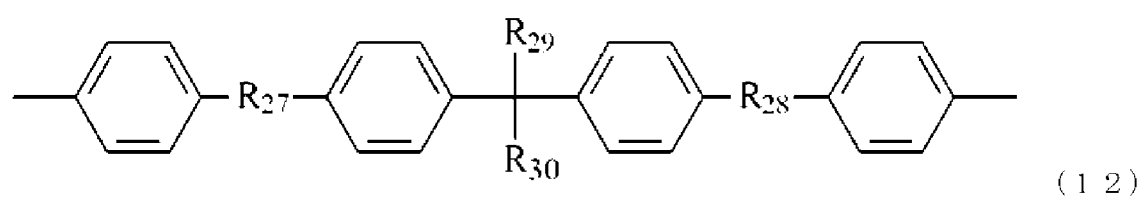


[化14]



{R₂₆為2價基，R₁₈～R₂₅分別獨立地為氫原子、鹵素原子、碳數為1～5之1價脂肪族基或羥基，且彼此可不同亦可相同}

[化15]



{R₂₇及R₂₈為2價基，R₂₉及R₃₀分別獨立地為氫原子、鹵素原子、碳數為1～5之1價脂肪族基或羥基，且彼此可不同亦可相同}

所組成之群中之至少1種以上之有機基。

[13]

如項目1至12中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其包含至少2種

以上之上述通式(1)所表示之(A)聚醯亞胺前驅物、及/或包含至少2種以上之上述通式(3)所表示之(A)聚醯亞胺。

[14]

如項目1至13中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中於上述通式(1)中具有至少2種以上之 X_1 、及/或於上述通式(3)中具有至少2種以上之 X_2 。

[15]

一種硬化浮凸圖案之製造方法，其包含：

(1)藉由將如項目1至14中任一項所記載之感光性樹脂組合物塗佈於基板上而於上述基板上形成感光性樹脂層之步驟；

(2)將上述感光性樹脂層進行曝光之步驟；

(3)將上述曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案之步驟；

(4)藉由對上述浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案之步驟。

[16]

如項目15所記載之硬化浮凸圖案之製造方法，其中上述基板由銅或銅合金形成。

[17]

一種半導體裝置，其包含藉由如項目15或16所記載之硬化浮凸圖案之製造方法所獲得之硬化浮凸圖案。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明，可提供一種即便於銅或銅合金上密接性亦優異且可抑制遷移之感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物之硬化浮凸圖案之

形成方法及半導體裝置。

【實施方式】

【0010】

<感光性樹脂組合物>

本發明之感光性樹脂組合物包含聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、或該兩者作為(A)樹脂成分(於本發明中，亦將其等統一簡稱為「(A)樹脂」)。感光性樹脂組合物進而包含(B)光聚合起始劑及(C)含氮雜環化合物。(A)聚醯亞胺前驅物為後述通式(1)所表示之聚醯胺酸酯或聚醯胺酸鹽，(A)聚醯亞胺為後述通式(3)所表示之聚醯亞胺樹脂。而且，(C)含氮雜環化合物為選自後述通式(4)及(5)所表示之化合物中之至少一個。藉由具有上述構成，本發明之感光性樹脂組合物可提供一種即便於銅或銅合金上密接性亦優異且可抑制遷移之感光性樹脂組合物。

【0011】

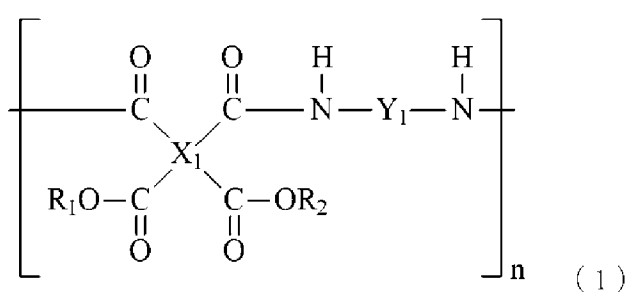
以下，對各成分進行詳細說明。再者，本說明書中，當通式中相同符號所表示之結構於分子中存在複數個時，該等結構彼此可相同，亦可互不相同。

【0012】

(A)聚醯亞胺前驅物

(A)聚醯亞胺前驅物為具有下述通式(1)所表示之結構單元之聚醯胺酸酯或聚醯胺酸鹽。(A)聚醯亞胺前驅物係藉由實施加熱(例如200℃以上)環化處理而轉化為聚醯亞胺。

[化1]

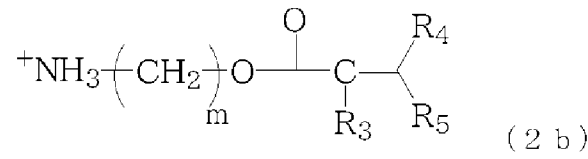
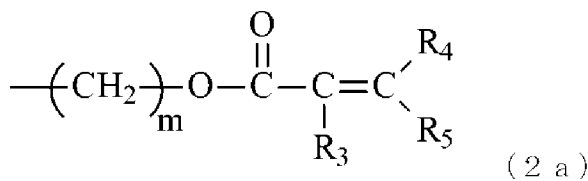


{式(1)中，X₁為碳數6～40之4價有機基，Y₁為碳數6～40之2價有機基，n為2～50之整數，而且R₁及R₂分別獨立地為氫原子、後述通式(2a)或(2b)所表示之1價有機基、或碳數1～4之飽和脂肪族基；其中，R₁及R₂兩者不會同時為氫原子}

【0013】

式(1)中之R₁及R₂亦可分別獨立地為下述通式(2a)或(2b)所表示之1價有機基。

[化2]



{式(2a)及(2b)中，R₃為氫原子或碳數1～3之有機基，R₄及R₅分別獨立地為氫原子或碳數1～3之有機基，而且，m為2～10之整數}於R₁及/或R₂為通式(2b)之情形時，通式(1)之對應之部分採取羧酸離子(-COO⁻)之形態，成為抗衡離子；R₃更具體而言可例舉氫原子、甲基、乙基及丙基，較佳為甲基；R₄及R₅更具體而言可例舉氫原子、甲基、乙基及丙基，較佳為氫原子；m更佳為2～5之整數，進而較佳為2或3；式(2a)及(2b)中共通之

$R_3 \sim R_5$ 及 m 可彼此相同，亦可互不相同。

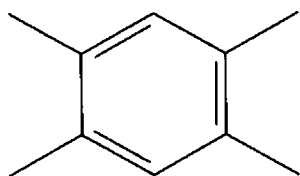
【0014】

上述通式(1)中， X_1 所表示之4價有機基較佳為碳數6~40，更佳為碳數6~30，進而較佳為碳數6~20之有機基。 X_1 所表示之4價有機基進而較佳為-COOR₁基或-COOR₂基與-CONH-基相互位於鄰位之芳香族基、或脂環式脂肪族基。

【0015】

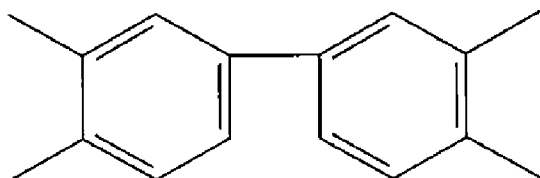
於通式(1)中， X_1 較佳為選自下述通式(6)~(8)：

[化3]



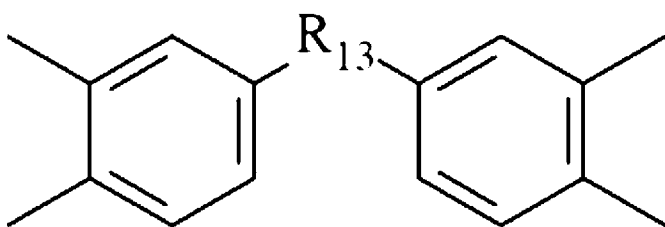
(6)

[化4]



(7)

[化5]



(8)

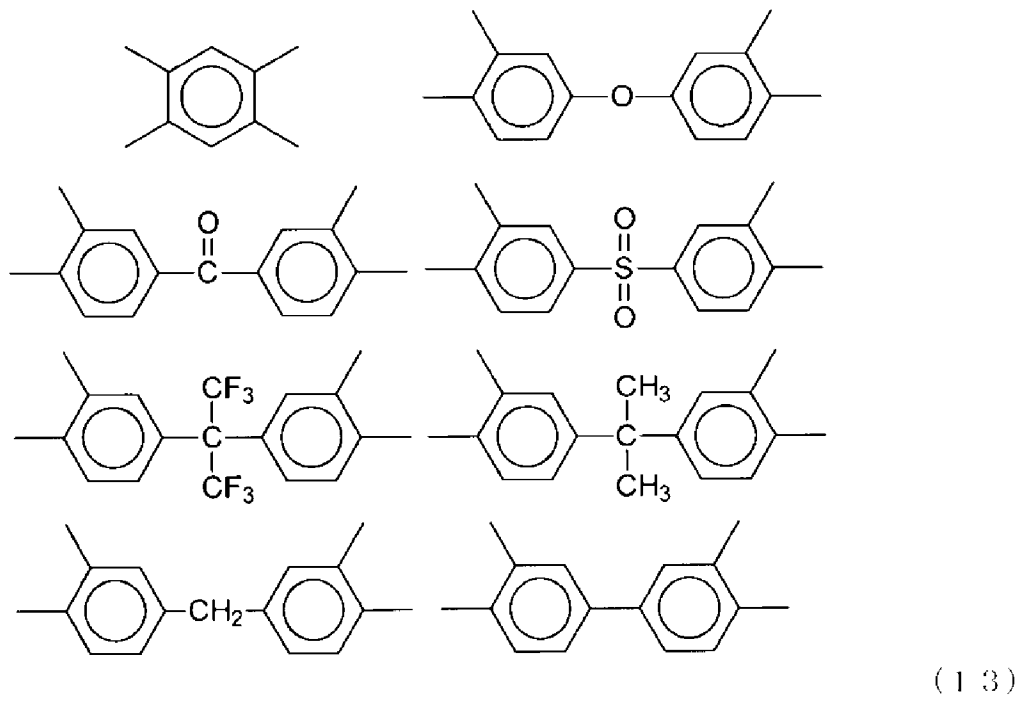
{通式(8)中， R_{13} 為氧原子、硫原子或2價有機基}

中之至少1種以上之有機基。

【0016】

更具體而言，X₁進而較佳為下述式(13)：

[化6]



所表示之結構。又，X₁之結構可為1種亦可為2種以上之組合。

【0017】

上述通式(1)中，於同時實現耐熱性及感光特性之方面而言，X₁所表示之4價有機基尤佳為自4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐(ODPA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)、聯苯四羧酸二酐(BPDA)中之至少1種中選擇。

【0018】

又，X₁之結構可為1種亦可為2種以上之組合，就提高解像性之觀點而言，更佳為2種以上之組合。

【0019】

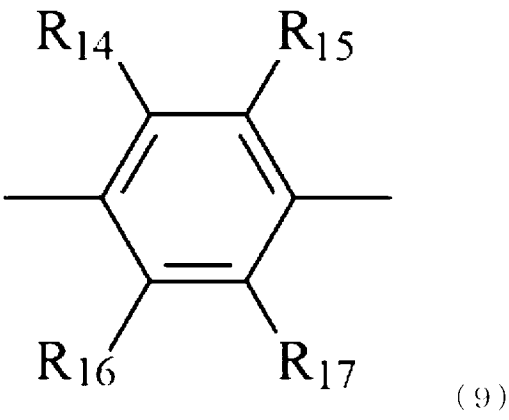
上述通式(1)中，就同時實現耐熱性及感光特性之方面而言，Y₁所表示之2價有機基為較佳為碳數6~40、更佳為碳數6~30、進而較佳為碳數

6～20之芳香族基。

【0020】

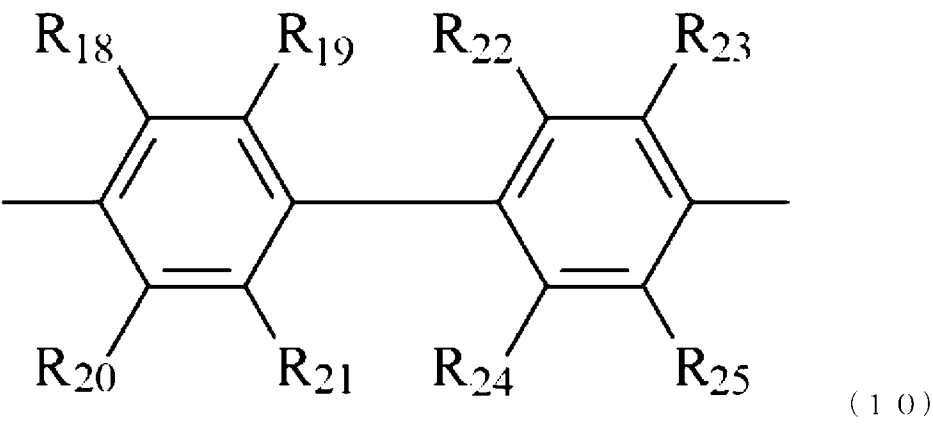
於通式(1)中，Y₁較佳為選自下述通式(9)～(12)中之至少1種以上之有機基。

[化7]

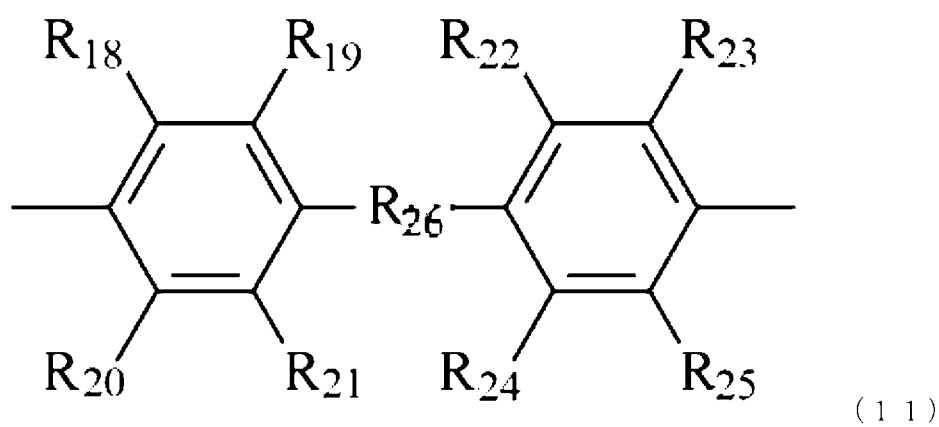


{R₁₄、R₁₅、R₁₆及R₁₇分別獨立地為氫原子、碳數為1～5之1價脂肪族基或羥基，且彼此可不同亦可相同}

[化8]

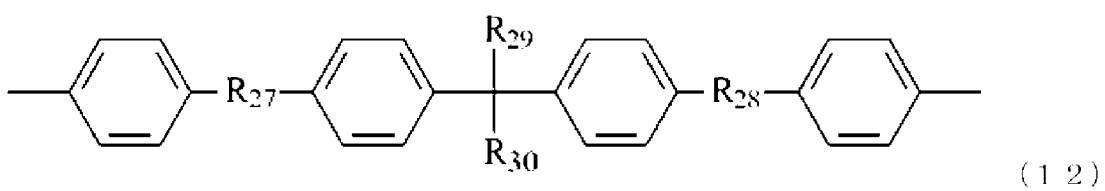


[化9]



{R₂₆為2價基，R₁₈～R₂₅分別獨立地為氫原子、鹵素原子、碳數為1～5之1價脂肪族基或羥基，且彼此可不同亦可相同}

[化10]

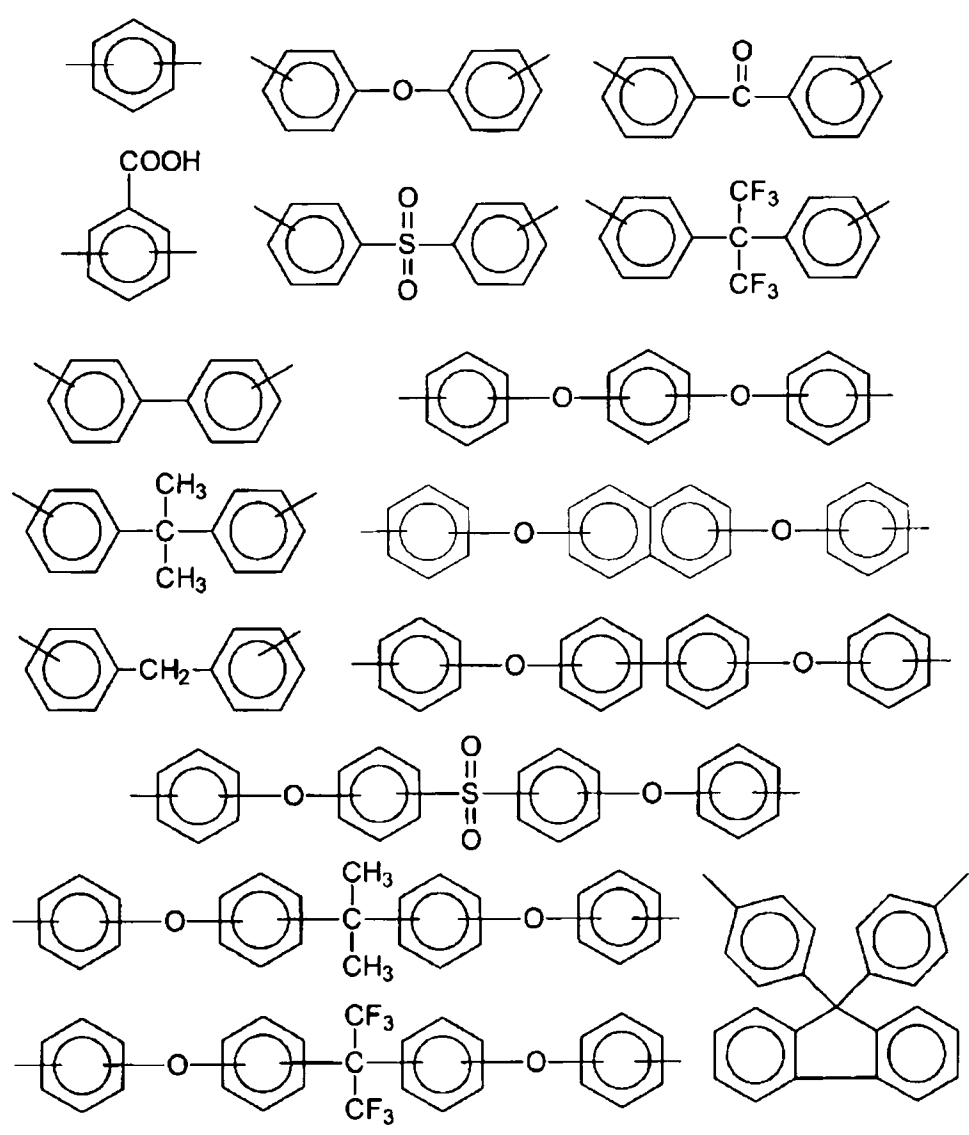


{R₂₇及R₂₈為2價基，R₂₉及R₃₀分別獨立地為氫原子、鹵素原子、碳數為1～5之1價脂肪族基或羥基，且彼此可不同亦可相同}

【0021】

更具體而言，Y₁所表示之2價有機基可例舉下述式(14)：

[化11]



(1-4)

所表示之結構，但並不限定於其等。又，Y₁之結構可為1種亦可為2種以上之組合。

【0022】

上述通式(1)中，於同時實現耐熱性及感光特性之方面而言，Y₁所表示之2價有機基尤佳為自二胺基二苯醚(DADPE)、對苯二胺(pPD)、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯(mTB)中之至少1種中選擇。

【0023】

(A)聚醯亞胺前驅物較佳為通式(1)之 R_1 及 R_2 之至少任一者具有通式(2a)或(2b)所表示之基。且更佳為包括於包含通式(2a)或(2b)所表示之基之 R_1 及 R_2 之末端具有雙鍵之前驅物。

【0024】

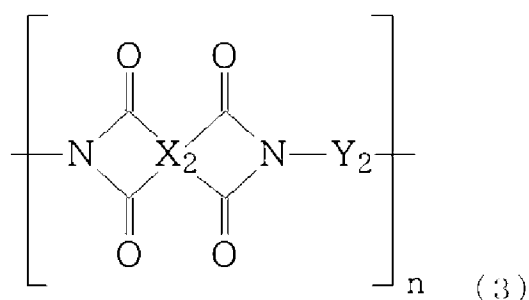
(A)聚醯亞胺前驅物係藉由實施加熱(例如 200°C 以上)環化處理而轉化為聚醯亞胺。

【0025】

(A)聚醯亞胺

聚醯亞胺為具有下述通式(3)所表示之結構單元之聚醯亞胺樹脂。

[化12]



{式中， X_2 為碳數6~40之4價有機基， Y_2 為碳數6~40之2價有機基， n 為2~50之整數}若感光性樹脂組合物含有通式(3)所表示之樹脂，則於熱處理之步驟中可無需化學變化而表現充分之膜特性，故而於適於低溫下之熱處理之方面而言尤佳。

【0026】

關於 X_2 之2價有機基及/或 Y_2 之4價有機基，就耐熱性之觀點而言，較佳為包含芳香環結構，更佳為包含苯環結構。就有機溶劑溶解性之觀點而言，較佳為 X_2 及 Y_2 之至少一者為含氟原子之基，較佳為 X_2 及 Y_2 兩者為含

氟原子之基。X₂之4價有機基及/或Y₂之2價有機基較佳為2～6個苯環經由單鍵或2價連結基而鍵結之結構。此處之2價連結基可例舉伸烷基、氟化伸烷基、醚基等。伸烷基及氟化伸烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

【0027】

X₂可與上文於聚醯亞胺前驅物之通式(1)之說明中所描述之X₁之結構相同亦可不同。X₂為較佳為碳數6～40、更佳為碳數6～30、進而較佳為碳數6～20之有機基。X₂進而較佳為-COOR₁基或-COOR₂基與-CONH-基相互位於鄰位之芳香族基、或脂環式脂肪族基。X₂較佳為選自上文於聚醯亞胺前驅物之通式(1)之說明中所描述之通式(6)～(8)中的至少1種以上之有機基，具體而言，進而較佳為上述式(13)所表示之結構。

【0028】

Y₂可與上文於聚醯亞胺前驅物之通式(1)之說明中所描述之Y₁之結構相同亦可不同。Y₂為較佳為碳數6～40、更佳為碳數6～30、進而較佳為碳數6～20之芳香族基。Y₂較佳為選自上文於聚醯亞胺前驅物之通式(1)之說明中所描述之通式(9)～(12)中的至少1種以上之有機基，具體而言，進而較佳為上述式(14)所表示之結構。

【0029】

(A)樹脂較佳為選自由聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所組成之群中之至少1種樹脂。作為(A)樹脂，可僅使用聚醯亞胺前驅物，亦可僅使用聚醯亞胺。於(A)樹脂為聚醯亞胺前驅物與聚醯亞胺之混合物之情形時，若將其等之總質量設為100質量份，則例如聚醯亞胺前驅物可為50質量份～90質量份，聚醯亞胺可為10質量份～50質量份。若(A)樹脂含有聚醯亞胺前驅物，則就感光性之觀點而言更佳。

【0030】**(A)聚醯亞胺前驅物之製備方法**

上述通式(1)所表示之聚醯亞胺前驅物例如可藉由下述方式獲得，即，使包含上述碳數6~40之4價有機基 X_1 之四羧酸二酐和(a)上述通式(2a)所表示之1價有機基與羥基鍵結而成之醇類進行反應而製備部分酯化之四羧酸(以下，亦稱為酸/酯體)，繼而使其與包含2價有機基 Y_1 之二胺化合物進行縮聚。

【0031】**(酸/酯體之製備)**

包含碳數6~40之4價有機基 X_1 之四羧酸二酐例如可例舉：苯均四酸二酐、二苯醚-3,3',4,4'-四羧酸二酐、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐、聯苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、二苯砜-3,3',4,4'-四羧酸二酐、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐、二苯甲烷-3,3',4,4'-四羧酸二酐、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。又，其等可單獨使用1種，或者將2種以上混合而使用。

【0032】

(a)上述通式(2a)所表示之1價有機基與羥基鍵結而成之、碳數5~30之脂肪族或碳數6~30之芳香族醇類例如可例舉：1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、新戊醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、1-壬醇、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、四乙二醇單甲醚、四乙二醇單乙醚、苜醇等。

【0033】

負型感光性樹脂組合物中之上述(a)成分之含量較佳為相對於 R_1 及 R_2

之總含量超過80莫耳%。若(a)成分之含量超過80莫耳%，則可獲得所需之感光特性，故而較佳。負型感光性樹脂組合物中之上述(a)成分之含量相對於R₁及R₂之總含量更佳為85莫耳%以上，進而較佳為90莫耳%以上，尤佳為95莫耳%以上。

【0034】

藉由使上述四羧酸二酐與上述醇類於吡啶等鹼性觸媒之存在下，於反應溶劑中以反應溫度20～50℃耗時4～10小時進行攪拌、溶解及混合，可進行酸二酐之半酯化反應，獲得所需之酸/酯體。

【0035】

上述反應溶劑較佳為使該酸/酯體、及該酸/酯體與二胺化合物之縮聚產物即聚醯亞胺前驅物溶解者。反應溶劑例如可例舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、四甲基脲、 γ -丁內酯、酮類、酯類、內酯類、醚類、鹵化烴類、烴類、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。其等可視需要單獨使用，亦可將2種以上混合而使用。

【0036】

(聚醯亞胺前驅物之製備)

可向上述酸/酯體(具有代表性者為上述反應溶劑中之溶液)於冰浴冷卻下投入混合已知之脫水縮合劑而使酸/酯體成為聚酸酐。其後，向其中滴加投入使包含2價有機基Y₁之二胺化合物另外溶解或分散於溶劑而成者，並進行縮聚，藉此可獲得聚醯亞胺前驅物。脫水縮合劑例如可例舉二

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'-碳酸二丁二醯亞胺等。

【0037】

適合用於本發明之包含2價有機基Y₁之二胺類例如可使用：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'-二胺基二苯硫醚、3,4'-二胺基二苯硫醚、3,3'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯砜、3,4'-二胺基二苯砜、3,3'-二胺基二苯砜、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'-二胺基二苯甲烷、3,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二胺基二苯甲烷、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、聯鄰甲苯胺砜及9,9-雙(4-胺基苯基)茚等；該等苯環上之一部分氫原子經甲基、乙基、羥甲基、羥乙基、鹵素等取代而成者，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'-二胺基二苯甲烷、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、及3,3'-二氯-4,4'-二胺基聯苯；以及其混合物等。其等之中，較佳為使用4,4'-二胺基二苯醚、對苯二胺、4,4'-二甲基-2,2'-二胺基聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷，進而較佳為使

用4,4'-二胺基二苯醚、對苯二胺、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷。

【0038】

為了提高與各種基板之密接性，亦可使1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(3-胺基丙基)四苯基二矽氧烷等二胺基矽氧烷類進行共聚。

【0039】

反應結束後，可視需要將共存於該反應液中之脫水縮合劑之吸水副產物過濾分離，隨後將水、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，使聚合物成分析出。繼而，可藉由反覆進行再溶解、再沈澱析出操作等而對聚合物進行精製，並進行真空乾燥，單離出目標之聚醯亞胺前驅物。為了提高精製度，亦可使該聚合物之溶液通過填充有經適當之有機溶劑膨潤之陰陽離子交換樹脂，將離子性雜質去除。

【0040】

關於(A)聚醯亞胺前驅物之分子量，於以利用凝膠滲透層析法所得之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，尤佳為20,000～40,000。於重量平均分子量為8,000以上之情形時，機械物性良好，因此較佳，另一方面，於重量平均分子量為150,000以下之情形時，於顯影液中之分散性及浮凸圖案之解像性能良好，因此較佳。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-吡咯啉酮。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來求出。作為標準單分散聚苯乙烯，推薦自昭和電工公司製造之有機溶劑系標準試樣STANDARD SM-105中選擇。感光性樹脂組合物亦可為包含至少2種以上之通式(1)所表示之(A)聚醯亞胺前驅物者。

【0041】

(A)聚醯亞胺之製備方法

(A)聚醯亞胺可藉由使四羧酸、所對應之四羧酸二酐、二氯化四羧酸二酯等與二胺、所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。聚醯亞胺通常可藉由以加熱或利用酸或鹼等進行之化學處理使聚醯胺酸脫水閉環而獲得，該聚醯胺酸為使四羧酸二酐與二胺進行反應所獲得之聚醯亞胺前驅物之1種。

【0042】

合適之四羧酸二酐可例舉：均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羥基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羥基苯基)丙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羥基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羥基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羥基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羥基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羥基苯基)砒二酐、雙(3,4-二羥基苯基)醚二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、9,9-雙(3,4-二羥基苯基)萘酸二酐、9,9-雙{4-(3,4-二羥基苯氧基)苯基}萘酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、二苯甲烷-3,3',4,4'-四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羥基苯基)六氟丙烷二酐等芳香族四羧酸二酐、或丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐等脂肪族四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐所表示之化合物等。

【0043】

其中，較佳為使用苯均四酸二酐(PMDA)、二苯醚-3,3',4,4'-四羧酸二酐(ODPA)、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐(BTDA)、聯苯-3,3',4,4'-四

羧酸二酐(BPDA)、3,3',4,4'-二苯磺四羧酸二酐(DSDA)、二苯甲烷-3,3',4,4'-四羧酸二酐、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(6FDA)。其等係單獨使用或將2種以上組合而使用。

【0044】

合適之二胺可例舉：3,4'-二胺基二苯醚(3,4'-ODA)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB)、3,3',5,5'-四甲基聯苯胺、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺、3,3'-二胺基二苯磺、3,3'-二甲基聯苯胺、3,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,2'-雙(對胺基苯基)六氟丙烷、雙(三氟甲氧基)聯苯胺(TFMOB)、2,2'-雙(五氟乙氧基)聯苯胺(TFEOB)、2,2'-三氟甲基-4,4'-氧二苯胺(OBABTF)、2-苯基-2-三氟甲基-雙(對胺基苯基)甲烷、2-苯基-2-三氟甲基-雙(間胺基苯基)甲烷、2,2'-雙(2-七氟異丙氧基-四氟乙氧基)聯苯胺(DFPOB)、2,2-雙(間胺基苯基)六氟丙烷(6-FmDA)、2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)六氟丙烷、3,6-雙(三氟甲基)-1,4-二胺基苯(2TFMPDA)、1-(3,5-二胺基苯基)-2,2-雙(三氟甲基)-3,3,4,4,5,5,5-七氟戊烷、3,5-二胺基三氟甲苯(3,5-DABTF)、3,5-二胺基-5-(五氟乙基)苯、3,5-二胺基-5-(七氟丙基)苯、2,2'-二甲基聯苯胺(DMBZ)、2,2',6,6'-四甲基聯苯胺(TMBZ)、3,6-二胺基-9,9-雙(三氟甲基)吡啶(6FCDAM)、3,6-二胺基-9-三氟甲基-9-苯基吡啶(3FCDAM)、3,6-二胺基-9,9-二苯基吡啶所表示之化合物等。

【0045】

二胺與酸二酐之使用比率以莫耳比計基本可為1：1。然而，為了獲得所需之末端結構，亦可過量地使用其中一者。具體而言，藉由過量地使用二胺，聚醯亞胺(A)之末端(兩末端)容易成為胺基。另一方面，藉由過

量地使用酸二酐，聚醯亞胺(A)之末端(兩末端)容易成為酸酐基。如上所述，於本發明中，聚醯亞胺(A)較佳為於其末端具有酸酐基。由此，於本發明中，較佳為於合成聚醯亞胺(A)時過量地使用酸二酐。

【0046】

亦可使某些試劑與藉由縮聚所獲得之聚醯亞胺末端之胺基及/或酸酐基進行反應而使聚醯亞胺末端具有所需之官能基。

【0047】

關於(A)聚醯亞胺之分子量，當藉由凝膠滲透層析法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5,000~150,000，更佳為7,000~100,000，尤佳為10,000~50,000。於重量平均分子量為5,000以上之情形時，機械物性良好，故而較佳，另一方面，於重量平均分子量為150,000以下之情形時，於顯影液中之分散性及浮凸圖案之解像性能良好，故而較佳。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-吡咯啉酮。又，分子量係根據使用標準單分散聚苯乙烯所製作之校準曲線來求出。作為標準單分散聚苯乙烯，推薦自昭和電工公司製造之有機溶劑系標準試樣STANDARD SM-105中進行選擇。

【0048】

(B)光聚合起始劑

作為(B)光聚合起始劑，可任意選擇先前用作UV硬化用光聚合起始劑之化合物。(B)光聚合起始劑例如可使用：二苯甲酮、鄰苯甲醯苯甲酸甲酯、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基酮、二苄酮及茚酮等二苯甲酮衍生物、2,2'-二乙氧基苯乙酮及2-羥基-2-甲基苯丙酮等苯乙酮衍生物、1-羥基環己基苯基酮、9-氧硫吡啶、2-甲基9-氧硫吡啶、2-異丙基9-氧硫吡啶及二乙

基9-氧硫吡啶等9-氧硫吡啶衍生物、苯偶醌、苯偶醌二甲基縮酮及苄基- β -甲氧基乙基縮醛等苯偶醌衍生物、安息香甲醚等安息香衍生物、2,6-二(4'-二疊氮苯亞甲基)-4-甲基環己酮及2,6'-二(4'-二疊氮苯亞甲基)環己酮等疊氮類、1-苯基-1,2-丁二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基丙二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基丙二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基丙二酮-2-(O-苯甲醯基)肟、1,3-二苯基丙三酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基-3-乙氧基丙三酮-2-(O-苯甲醯基)肟等肟類、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、芳香族聯咪唑類、以及二茂鈦類等。其等之中，於光感度之方面而言較佳為上述肟類。

【0049】

(B)光聚合起始劑之調配量相對於(A)樹脂100質量份較佳為0.1質量份～20質量份，就光感度特性之觀點而言更佳為2質量份～15質量份。藉由相對於(A)樹脂100質量份含有0.1質量份以上之(B)光聚合起始劑，感光性樹脂組合物之光感度優異，另一方面，藉由含有20質量份以下，厚膜硬化性優異。

【0050】

(C)含氮雜環化合物

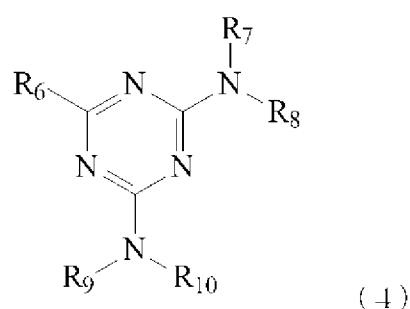
含氮雜環化合物為選自由後述通式(4)所表示之2,4,6-取代-1,3,5-三吡啶衍生物、及後述通式(5)所表示之2,4,6-取代-吡啶衍生物所組成之群中之至少一個。藉由使用該等(C)含氮雜環化合物，可提供即便於銅或銅合金上之密接性及遷移抑制效果優異之感光性樹脂組合物。於銅或銅合金上之密接性及遷移抑制效果優異之化學機制並不明確，推定如下：藉由使用特定之含氮雜環化合物，與樹脂或添加劑相比，表面自由能相對接近於銅，

可使其較周圍之樹脂及添加劑更穩定地存在於銅界面附近。推斷由於 π 共軛系雜環式與銅所具有之d軌道之電子相互作用，故而表現出銅密接性且防止銅離子之擴散，因此可抑制銅遷移。

【0051】

2,4,6-取代-1,3,5-三吡啉衍生物可由以下之通式(4)表示。

[化13]



{式中， R_6 為選自由氫原子、鹵素原子、烷氧基、(甲基)丙烯醯氧基、含矽原子之基、羥基、胺基、碳數1~25之烷基、烷氧基烷基、芳香族基或具有含氮雜環之基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基， $R_7 \sim R_{10}$ 分別獨立地為選自由氫原子、鹵素原子、羥基、碳數1~10之烷基、烷氧基烷基或芳香族基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基}

【0052】

於通式(4)中， R_6 之烷基、烷氧基烷基、芳香族基或具有含氮雜環之基之碳數為1~25，例如可為1~20、1~15或1~10。通式(4)之 R_6 更佳為例舉：總碳數1~25之具有含氮雜環之基；總碳數4~25、4~20、4~15或4~10之具有烷氧基矽烷基之烷基；總碳數5~25、5~20、5~15或5~10之具有(甲基)丙烯醯氧基之烷基；及總碳數4~25、4~20、4~15或4~10之具有1或2個烷氧基烷基之胺基等。具有含氮雜環之基可例舉經取代或未經取代之吡咯基、咪唑基、三唑基、吡啶基、三吡基、噻唑基、吡

吡基、及其等之組合等。含氮雜環可具有之取代基可例舉：碳數1~12之烷基、鹵素原子、烷氧基、烷氧基矽烷基、羥基及胺基等。烷氧基烷基例如可例舉總碳數2~10之烷氧基烷基，例如甲氧基甲基、乙氧基甲基及乙氧基乙基等。

【0053】

通式(4)之 $R_7 \sim R_{10}$ 更佳為氫原子及烷氧基烷基。烷氧基烷基例如可例舉總碳數2~10之烷氧基烷基，例如甲氧基甲基、乙氧基甲基及乙氧基乙基等。

【0054】

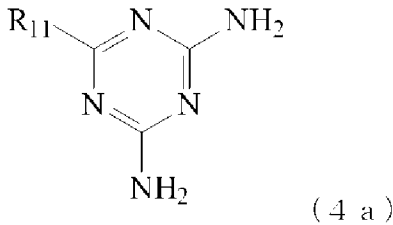
通式(4)所表示之2,4,6-取代-1,3,5-三吡衍生物之具體例可例舉：2,4-二胺基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡、2,4,6-三胺基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-羥基-1,3,5-三吡、2-乙炔基-4,6-二胺基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-甲氧基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-氯-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-二甲基胺基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-(環丙基胺基)-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-異丙氧基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-丁基胺基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-二乙基胺基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-二烯丙基胺基-1,3,5-三吡、2-氯-4-乙基胺基-6-異丙基胺基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-[2-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-(三乙氧基矽烷基)乙基-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-1,3,5-三吡、2,4,6-三(氯胺基)-1,3,5-三吡、N,N'-二異丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三吡-2,4-二胺、2-(第三丁基胺基)-4-(環丙基胺基)-6-(甲硫基)-1,3,5-三吡、4-(4,6-

二咪啉基-1,3,5-三吡啶-2-基)苯胺、2,4,6-三[雙(甲氧基甲基)胺基]-1,3,5-三吡啶、N,N',N''-三(間甲苯基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-三胺、3,9-雙[2-(3,5-二胺基-2,4,6-三氮雜苯基)乙基]-2,4,8,10-四氮雜螺[5.5]十一烷、2,4,6-三(9H-吡啶-9-基)-1,3,5-三吡啶、4,4',4''-(1,3,5-三吡啶-2,4,6-三基三亞胺基)三苯甲酸三(2-乙基己酯)等。

【0055】

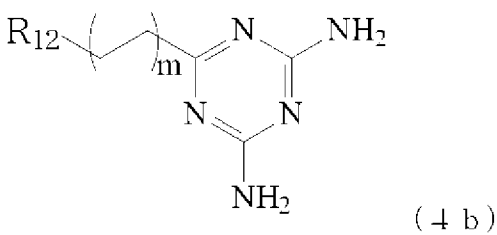
就於銅或銅合金上之密接性之觀點而言，2,4,6-取代-1,3,5-三吡啶衍生物較佳為選自由下述通式(4a)：

[化14]



{式中，R₁₁為選自由氫原子、鹵素原子、含矽原子之基、羥基、胺基、及碳數1~10之烷基或芳香族基所組成之群中之1價有機基}所表示之化合物、或下述通式(5)：

[化15]



{式中，R₁₂為選自由氫原子、鹵素原子、(甲基)丙烯酸酯氧基、含矽原子之基、羥基、胺基、碳數1~15之烷基、芳香族基或具有含氮雜環之基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基，而且，m為1~10之整數}所表示之化合物所組成之群中之至少1種三吡啶衍生物。

【0056】

於通式(4b)中， R_{12} 之烷基、芳香族基或具有含氮雜環之基之碳數為1～15，例如可為1～10。通式(4b)之 R_{12} 更佳為例舉：總碳數1～15或1～10之具有含氮雜環之基；總碳數3～15或3～10之烷氧基矽烷基；及(甲基)丙烯酸酯氧基等。具有含氮雜環之基可例舉經取代或未經取代之吡咯基、咪唑基、三唑基、吡啶基、三吡基、噻唑基、吡嗪基、及其等之組合等。其等之取代基可例舉碳數1～12之烷基、鹵素原子、烷氧基、烷氧基矽烷基、羥基、及胺基等。

【0057】

於通式(4b)中， R_{12} 更佳為具有含氮雜環之基、或具有含矽原子之基之基。藉由 R_{12} 具有含氮雜環結構或含矽原子之基，可表現出進而牢固之銅密接性，且於濕熱耐久試驗後亦可保持良好之斷裂伸長率。

【0058】

於通式(4b)中， R_{12} 更佳為具有咪唑骨架之基。藉由 R_{12} 具有咪唑骨架，氮原子數增加，與銅之配位力提高，因此表現出更牢固之銅密接性。且因咪唑基所具有之鹼性，高溫下之醯亞胺化反應有效率地進行，形成更牢固之膜，因此於濕熱耐久試驗後亦可保持良好之斷裂伸長率。具有咪唑骨架之基例如為經取代或未經取代之咪唑基，取代基例如較佳為碳數1～12之烷基。

【0059】

於通式(4b)中， R_{12} 更佳為具有烷氧基矽烷基之基。藉由 R_{12} 具有烷氧基矽烷基，烷氧基矽烷基藉由聚合反應而與聚合物等其他成分形成共價鍵，因此於與銅基板之間可表現出進而牢固之密接力，且於濕熱耐久試驗

後亦可保持良好之斷裂伸長率。

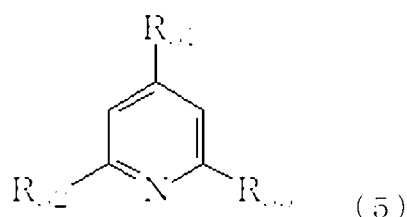
【0060】

上述通式(4a)或(4b)所表示之化合物具體而言可例舉：2,4-二胺基-6-[2-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-(三乙氧基矽烷基)乙基-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-1,3,5-三吡啶等。

【0061】

2,4,6-取代-吡啶衍生物可由以下之通式(5)表示。

[化16]



{式中， $R_{31} \sim R_{33}$ 分別獨立地為選自由氫原子、羥基、羧基、胺基、含偶氮鍵之基、脂肪族烴基、烷氧基、羥基烷基、芳香族基、具有含氮雜環之基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基，其中， $R_{31} \sim R_{33}$ 之至少一個為具有含氮雜環之基}

【0062】

於通式(5)中， $R_{31} \sim R_{33}$ 之至少一個較佳為總碳數較佳為1~25、例如1~20之具有含氮雜環之基。具有含氮雜環之基可例舉經取代或未經取代之吡咯基、咪唑基、三唑基、吡啶基、三吡啶基、噻唑基、吡嗪基、及其等之組合等。含氮雜環之組合例如可例舉具有吡啶基之吡嗪基、及具有1或2個吡啶基之三吡啶基等。含氮雜環可具有之取代基可例舉烷基、鹵素原子、

烷氧基、烷氧基矽烷基、羥基及胺基等。

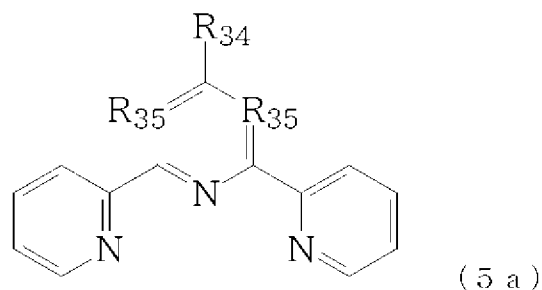
【0063】

更佳為於通式(5)中， $R_{31} \sim R_{33}$ 之至少兩個為具有含氮雜環之基。如上所述，含氮雜環較佳為總碳數較佳為1~25、例如1~20之具有含氮雜環之基。具有含氮雜環之基可例舉經取代或未經取代之吡咯基、咪唑基、三唑基、吡啶基、三吡基、噻唑基、吡嗪基、及其等之組合等。含氮雜環可具有之取代基可例舉烷基、鹵素原子、烷氧基、烷氧基矽烷基、羥基、及胺基等。

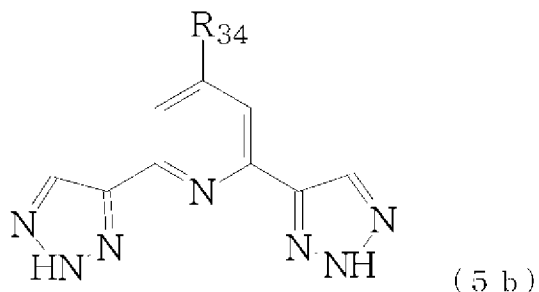
【0064】

2,4,6-取代-吡啶衍生物更佳為以下之通式(5a)及(5b)所表示之化合物，因為其遷移抑制效果較高。

[化17]



[化18]



{式(5a)及(5b)中， R_{34} 為選自由氫原子、鹵素原子、含矽原子之基、含磷原子之基、羥基、羧基、胺基、碳數1~20之烷基、芳香族基或具有

含氮雜環之基所組成之群中之1價有機基，且式(5a)中，2個R₃₅分別獨立地為CH或氮原子}

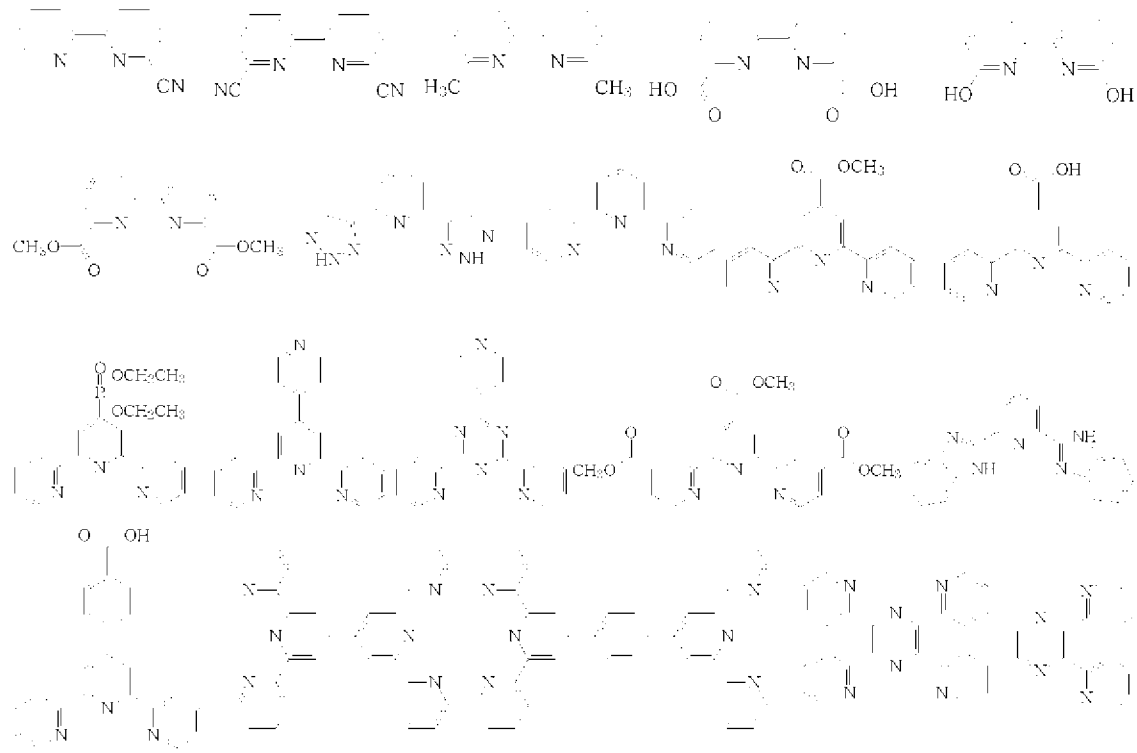
【0065】

式(5a)及(5b)之R₃₄更佳為氫原子、或碳數1~20之具有含氮雜環之基。具有氮雜環式之基可例舉經取代或未經取代之吡咯基、咪唑基、三唑基、吡啶基、三吡基、噻唑基、吡嗪基、及其等之組合等。式(5a)之2個R₃₅更佳為均為氮原子。

【0066】

通式(5)所表示之2,4,6-取代-吡啶衍生物之例可例舉以下化合物。

[化19]



【0067】

(C)含氮雜環化合物之調配量相對於(A)樹脂100質量份較佳為0.01質量份~10質量份，更佳為0.05質量份~3質量份。於上述調配量為0.01質量份以上之情形時，於銅或銅合金上之密接性優異，另一方面，於上述調

配量為10質量份以下之情形時，保存穩定性優異。

【0068】

(D)四唑化合物

感光性樹脂組合物亦可任意地含有(D)四唑化合物。於本發明中，「四唑化合物」具有不包含於上述(C)含氮雜環化合物之結構。

【0069】

四唑化合物可例舉：1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、5-胺基-1H-四唑、1-甲基-1H-四唑、5,5'-雙-1H-四唑、1-甲基-5-乙基-四唑、1-甲基-5-巰基-四唑、1-羧基甲基-5-巰基-四唑等。就提高銅密接性之觀點而言，尤佳為5-胺基-1H-1四唑。

【0070】

(D)四唑化合物之調配量較佳為相對於(A)樹脂100質量份為0.1質量份～20質量份，就光感度特性之觀點而言，更佳為0.5～10質量份。於四唑化合物相對於(A)樹脂100質量份之調配量為0.1質量份以上之情形時，即便將感光性樹脂組合物形成於銅或銅合金上並曝露於高溫環境下，與銅或銅合金之密接性亦優異，另一方面，於調配量為20質量份以下之情形時，保存穩定性優異。

【0071】

(其他成分)

負型感光性樹脂組合物亦可進而含有上述(A)～(D)成分以外之成分。其他成分例如可例舉：(A)樹脂以外之樹脂成分、增感劑、具有光聚合性不飽和鍵之單體、接著助劑、熱聚合抑制劑、受阻酚化合物、有機鈦化合物、溶劑等。

【0072】

負型感光性樹脂組合物亦可進而含有(A)樹脂以外之樹脂成分。負型感光性樹脂組合物可含有之樹脂成分例如可例舉：聚醯亞胺、聚噁唑、聚噁唑前驅物、酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、矽氧烷樹脂、丙烯酸樹脂等。

【0073】

該等樹脂成分之調配量相對於(A)樹脂100質量份較佳為處於0.01質量份~20質量份之範圍。

【0074】

負型感光性樹脂組合物亦可進而含有增感劑以提高光敏感度。該增感劑例如可例舉：米其勒酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)環己酮、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲基胺基)查耳酮、4,4'-雙(二乙基胺基)查耳酮、對二甲胺基亞肉桂基茛萘酮、對二甲胺基亞苳基茛萘酮、2-(對二甲胺基苯基聯伸苯)-苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯基伸乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯基伸乙烯基)異蔡并噻唑、1,3-雙(4'-二甲基胺基亞苳基)丙酮、1,3-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)丙酮、3,3'-羰基-雙(7-二乙基胺基香豆素)、3-乙醯基-7-二甲基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、N-苯基-N'-乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-咪啉基二苯甲酮、二甲基胺基苯甲酸異戊酯、二乙基胺基苯甲酸異戊酯、2-巰基苯并咪唑、1-苯基-5-巰基四唑、2-巰基苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯乙烯基)苯并喹唑、2-(對二甲胺基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯乙烯

基)萘并(1,2-d)噻唑、2-(對二甲胺基苯甲醯基)苯乙烯等。其等可單獨使用，或者以複數種(例如2～5種)之組合使用。

【0075】

增感劑之調配量較佳為相對於(A)樹脂100質量份為0.1質量份～25質量份。

【0076】

負型感光性樹脂組合物亦可進而含有具有光聚合性不飽和鍵之單體以提高浮凸圖案之解像性。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，可例舉：以二乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯為代表之乙二醇或聚乙二醇之單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙二醇或聚丙二醇之單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、甘油之單、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、三甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸異苧酯及甲基丙烯酸異苧酯、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、甘油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，但並不特別限定於此。

【0077】

具有光聚合性不飽和鍵之單體之調配量較佳為相對於(A)樹脂100質量份為1質量份～50質量份。

【0078】

負型感光性樹脂組合物亦可進而含有接著助劑以提高使用該負型感光性樹脂組合物所形成之膜與基材之接著性。接著助劑例如可例舉： 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)丙基琥珀酸酐、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷等矽烷偶合劑、及三(乙醯乙酸乙酯)鋁、三(乙醯丙酮酸)鋁、乙醯乙酸乙酯鋁二異丙酯等鋁系接著助劑等。於該等接著助劑中，就接著力之方面而言更佳為矽烷偶合劑。

【0079】

接著助劑之調配量相對於(A)樹脂100質量份較佳為0.5質量份～25質量份之範圍。

【0080】

負型感光性樹脂組合物亦可進而含有熱聚合抑制劑以提高特別是包含溶劑之溶液之狀態作保存時之黏度及光感度之穩定性。熱聚合抑制劑例如可使用：對苯二酚、N-亞硝基二苯胺、對第三丁基鄰苯二酚、啡噻吡、N-苯基萘胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己烷二胺四乙酸、乙二醇二乙醚二胺四乙酸、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-苯基脛胺銨鹽、N-亞硝基-N(1-萘基)脛胺銨鹽等。

【0081】

熱聚合抑制劑之調配量相對於(A)樹脂100質量份較佳為0.005質量份～12質量份之範圍。

【0082】

負型感光性樹脂組合物亦可進而含有受阻酚化合物以抑制銅上之變色。

受阻酚化合物例如可例舉：2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,5-二-第三丁基-對苯二酚、3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯、3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸異辛酯、4,4'-亞甲基雙(2,6-二-第三丁基苯酚)、4,4'-硫基-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-硫基-二仲乙基雙[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-苯丙醯胺)、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)、季戊四醇基-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-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-5,6-二乙基-3-羥基-2-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-3-羥基-2-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-3-羥基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-5-乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等，但並不限定於此。其等之中，尤佳為1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮。

【0083】

受阻酚化合物之調配量較佳為相對於(A)樹脂100質量份為0.1質量份～20質量份，就光感度特性之觀點而言，更佳為0.5質量份～10質量份。於受阻酚化合物相對於(A)樹脂100質量份之調配量為0.1質量份以上之情形時，於例如於銅或銅合金上形成負型感光性樹脂組合物之情形時可防止銅或銅合金之變色、腐蝕，另一方面，於調配量為20質量份以下之情形時光感度優異，因此較佳。

【0084】

負型感光性樹脂組合物亦可進而包含有機鈦化合物以提高濕熱耐久

試驗後之伸長率。可使用之有機鈦化合物只要為有機化學物質經由共價鍵或離子鍵鍵結於鈦原子者即可，並無特別限制。

【0085】

將有機鈦化合物之具體例示於以下之I)~VII)。

I)鈦螯合物化合物：其中，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，更佳為具有2個以上之烷氧基之鈦螯合物，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、二異丙醇鈦雙(乙醯乙酸乙酯)等。

【0086】

II)四烷氧基鈦化合物：例如為四正丁醇鈦、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。

【0087】

III)二茂鈦化合物：例如為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。

【0088】

IV)單烷氧基鈦化合物：例如為三(二辛基磷酸)異丙醇鈦、三(十二烷基苯磺酸)異丙醇鈦等。

【0089】

V)氧鈦化合物：例如為雙(戊二酸)氧鈦、雙(四甲基庚二酸)氧鈦、酞

菁氧鈦等。

【0090】

VI)四乙醯丙酮酸鈦化合物：例如為四乙醯丙酮酸鈦等。

【0091】

VII)鈦酸酯偶合劑：例如為鈦酸異丙基三(十二烷基苯磺醯基)酯等。

【0092】

於上述I)～VII)中，就發揮更良好之耐化學品性之觀點而言，較佳為有機鈦化合物為選自由上述I)鈦螯合物化合物、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1種化合物。尤佳為二異丙醇鈦雙(乙醯乙酸乙酯)、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。

【0093】

該等有機鈦化合物之添加量相對於作為(A)成分之聚醯胺酸酯100質量份較佳為0.01質量份～10質量份，進而較佳為0.1質量份～2質量份。若添加量為0.01質量份以上，則密接性優異，又，若添加量為10質量份以下，則保存穩定性優異。

【0094】

本發明之感光性樹脂組合物典型而言，係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而成為清漆狀之感光性樹脂組合物之形式使用，其他成分可例舉溶劑。作為溶劑，就對(A)樹脂之溶解性之方面而言，較佳為使用極性之有機溶劑。

具體而言，可例舉：N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、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 -乙醯基- γ -丁內酯、四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮等，其等可單獨使用或以2種以上之組合進行使用。

【0095】

根據感光性樹脂組合物所需之塗佈膜厚及黏度，上述溶劑相對於(A)樹脂100質量份之使用範圍例如可為30～1500質量份，較佳為100～1000質量份。

【0096】

進而，就提高感光性樹脂組合物之保存穩定性之觀點而言，較佳為包含醇類之溶劑。可較佳地使用之醇類中具有代表性者為於分子內具有醇性羥基且不具有烯烴系雙鍵之醇，具體例可例舉：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-正丙基醚等單醇類；2-羥基異丁酸酯類、乙二醇及丙二醇等二醇類。其等之中，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，其中更佳為乳酸乙酯、丙二醇-1-甲醚、丙二醇-1-乙醚及丙二醇-1-(正丙基)醚。

【0097】

於溶劑含有不具有烯烴系雙鍵之醇之情形時，不具有烯烴系雙鍵之醇於總溶劑中所占之含量較佳為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良好，於50質量%以下之情形時，(A)樹脂之溶解性

良好。

【0098】

<硬化浮凸圖案之製造方法>

硬化浮凸圖案之製造方法可提供包含以下步驟(1)~(4)之方法：

(1)將上述負型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)將該感光性樹脂層曝光之步驟；

(3)將該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案之步驟；及

(4)對該浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案之步驟。

【0099】

以下，對各步驟進行說明。

(1)將負型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

於本步驟中，將負型感光性樹脂組合物塗佈於基材上，並視需要隨後使其乾燥而形成感光性樹脂層。作為基板，可使用至少表面(形成感光性樹脂層之面)由銅或銅合金所形成者。尤其，藉由使用本發明之感光性樹脂組合物，可提供即便於銅或銅合金上亦具有較高之密接性且遷移受到抑制之硬化膜及硬化浮凸圖案。

【0100】

將感光性樹脂組合物塗佈至基板上之方法可使用先前以來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。

【0101】

可視需要使包含負型感光性樹脂組合物之塗膜乾燥。乾燥方法例如使用風乾、利用烘箱或加熱板進行之加熱乾燥、真空乾燥等方法。又，塗膜之乾燥較理想為於不產生負型感光性樹脂組合物中之(A)聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化的條件下進行。具體而言，於進行風乾或加熱乾燥之情形時，可於20℃～140℃且1分鐘～1小時之條件下進行乾燥。藉由以上方式，可於基板上形成感光性樹脂層。

【0102】**(2)將該感光性樹脂層曝光之步驟**

於本步驟中，使用接觸式對準機、鏡面投影曝光機、步進機等曝光裝置，經由具有圖案之光罩或光柵或直接藉由紫外線光源等將上述(1)步驟中所形成之感光性樹脂層曝光。

【0103】

此後，出於提高光感度等目的，亦可視需要實施以任意之溫度及時間之組合進行之曝光後烘烤(PEB)及/或顯影前烘烤。關於烘烤條件之範圍，溫度較佳為40℃～120℃，時間較佳為10秒鐘～240秒鐘，但只要不損害負型感光性樹脂組合物之各特性，並不限定於該範圍。

【0104】**(3)將該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案之步驟**

於本步驟中，將曝光後之感光性樹脂層中之未曝光部顯影去除。將曝光(照射)後之感光性樹脂層顯影之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、伴隨超音波處理之浸漬法等中選擇任意方法而使用。又，顯影後，出於調整浮凸圖案之形狀等目的，亦可視需要

實施以任意之溫度及時間之組合進行之顯影後烘烤。顯影所使用之顯影液較佳為例如針對負型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。良溶劑較佳為例如N-甲基-2-吡咯啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、環戊酮、環己酮、 γ -丁內酯、 α -乙醯基- γ -丁內酯等。不良溶劑較佳為例如甲苯、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。於將良溶劑與不良溶劑混合而使用之情形時，較佳為根據負型感光性樹脂組合物中之聚合物之溶解性調整不良溶劑相對於良溶劑之比率。又，亦可將2種以上、例如數種溶劑組合而使用。

【0105】

(4)對該浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案之步驟

於本步驟中，對藉由上述顯影所獲得之浮凸圖案進行加熱而使感光成分稀散，並且藉由使(A)聚醯亞胺前驅物醯亞胺化而將其轉化為包含聚醯亞胺之硬化浮凸圖案。加熱硬化之方法例如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200℃～400℃且30分鐘～5小時之條件下進行。加熱硬化時之氛圍氣體可使用空氣，亦可使用氮氣、氬氣等惰性氣體。

【0106】

<半導體裝置>

本發明亦提供一種具有藉由上述硬化浮凸圖案之製造方法所獲得之硬化浮凸圖案而成之半導體裝置。因此，可提供如下半導體裝置，其具有作為半導體元件之基材、及藉由上述硬化浮凸圖案製造方法形成於該基材上之聚醯亞胺之硬化浮凸圖案。又，本發明亦可應用於使用半導體元件作為基材且包含上述硬化浮凸圖案之製造方法作為步驟之一部分的半導體裝

置之製造方法。本發明之半導體裝置可藉由下述方式製造，即，將以上述硬化浮凸圖案製造方法所形成之硬化浮凸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、或具有凸塊構造之半導體裝置之保護膜等，並與已知之半導體裝置之製造方法進行組合。

【0107】

<顯示體裝置>

本發明提供一種顯示體裝置，其具備顯示體元件及設置於該顯示體元件之上部之硬化膜，且該硬化膜為上述硬化浮凸圖案。此處，該硬化浮凸圖案可與該顯示體元件直接接觸而積層，亦可隔著其他層而積層。例如，該硬化膜可例舉TFT液晶顯示元件及彩色濾光片元件之表面保護膜、絕緣膜及平坦化膜、MVA(Multi-Domain Vertical Alignment，多域垂直配向)型液晶顯示裝置用之突起、以及有機EL(Electroluminescence，電致發光)元件陰極用之間隔壁。

【0108】

本發明之負型感光性樹脂組合物除應用於如上所述之半導體裝置外，對於多層電路之層間絕緣、軟性覆銅板之覆蓋塗層、防焊膜及液晶配向膜等用途亦有用。

[實施例]

【0109】

以下，對本發明之實施例進行具體說明，但本發明並不限定於此。於實施例、比較例及製造例中，根據以下方法對聚合物或負型感光性樹脂組合物之物性進行測定及評價。

【0110】

《測定及評價方法》

(1)銅遷移評價

於6英吋之矽晶圓(Fujimi Corporation製造、厚度 $625 \pm 25 \mu\text{m}$)上，使用濺鍍裝置(型號L-440S-FHL、CANON ANELVA公司製造)依序濺鍍厚度200 nm之Ti、厚度400 nm之銅。繼而，使用塗佈顯影機(型號D-Spin60A，SOKUDO公司製造)將藉由後述方法所製備之感光性聚醯胺酸酯組合物旋轉塗佈於該晶圓上並使其乾燥，藉此形成厚度10 μm 之塗膜。使用附測試圖案之遮罩，藉由平行光遮罩對準機(型號PLA-501FA，CANON公司製造)對該塗膜照射300 mJ/cm^2 之能量。其次，使用環戊酮作為顯影液，利用塗佈顯影機(型號D-Spin60A、SOKUDO公司製造)對該塗膜進行噴射顯影。繼而，利用丙二醇甲醚乙酸酯進行沖洗，藉此獲得銅上之浮凸圖案。

【0111】

對於銅上形成有該浮凸圖案之晶圓，使用升溫程式型固化爐(型號VF-2000，Koyo Lindberg公司製造)於氮氣氛圍下於200℃進行2小時之加熱處理。以此方式於銅上獲得約厚度6~7 μm 之包含聚醯亞胺樹脂之硬化浮凸圖案。對所獲得之硬化浮凸圖案，藉由以下高溫保存試驗確認銅遷移之產生。首先，對於銅上形成有該硬化浮凸圖案之晶圓，使用升溫程式型固化爐(型號VF-2000，Koyo Lindberg公司製造)於濕度5%之空氣中於150℃加熱168小時。繼而，使用聚焦離子束加工觀察裝置JIB4000(日本電子股份有限公司製造)切削銅上之聚醯亞胺樹脂層，獲得聚醯亞胺樹脂與銅界面之截面。藉由FE-SEM(型號S-4800，日立高新技術公司製造)觀察所獲得之聚醯亞胺樹脂層與銅界面之截面。使用FE-SEM上之測長程式測定

界面所產生之遷移層之厚度。

「A」：銅遷移之厚度為0 nm以上且未達25 nm

「B」：銅遷移之厚度為25 nm以上且未達50 nm

「C」：銅遷移之厚度為50 nm以上且未達75 nm

「D」：銅遷移之厚度為75 nm以上

【0112】

(2)銅密接性評價

將藉由後述方法所製備之感光性樹脂組合物塗佈於以與製成上述硬化浮凸圖案相同之方式預先濺鍍有Ti及Cu之6英吋矽晶圓上並進行預烘烤，隨後使用升溫程式型固化爐(型號VF-2000，Koyo Lindberg公司製造)，於氮氣氛圍下於200℃進行2小時之加熱處理，藉此於Cu上獲得厚度約10 μm之包含樹脂之硬化浮凸圖案。對於加熱處理後之膜，依據JIS K 5600-5-6標準之十字切割法，基於以下基準對銅基板/硬化樹脂塗膜間之接著特性進行評價。

「A」：接著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數為100

「B」：接著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數未達70～100

「C」：接著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數未達40～70

「D」：接著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數未達40

【0113】

(3)濕熱試驗後之斷裂伸長率測定

將感光性樹脂組合物以硬化後之膜厚成為約7 μm之方式旋轉塗佈於6英吋矽晶圓上並使其乾燥之後，於整面進行曝光，並使用升溫程式型固化爐(型號VF-2000，日本，Koyo Lindberg公司製造)於氮氣氛圍下以200℃

加熱2小時而獲得硬化浮凸圖案(經熱硬化之聚醯亞胺之塗膜)。對所獲得之聚醯亞胺塗膜進行高溫加速試驗(平山製作所製造之PC-442R8D，130℃，85%RH，168小時)後，使用切割機(型號DAD3350，DISCO公司製造)切成3 mm寬之短條狀，隨後使用46%氫氟酸自矽晶圓剝離而製成聚醯亞胺帶。使用拉伸試驗機(型號UTM-II-20，Orientec製造)，根據ASTM D882-09測定所獲得之聚醯亞胺帶之伸長率。

「A」：斷裂伸長率為25%以上

「B」：斷裂伸長率為20%以上且未達25%

「C」：斷裂伸長率為15%以上且未達20%

「D」：斷裂伸長率未達15%

【0114】

《(A)樹脂之製造例》

<製造例1>(作為(A)樹脂之聚合物A-1之合成)

將4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)155 g(0.5 mol)加入至2升容量之可分離式燒瓶，繼而加入甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)135 g(1.04 mol)及γ-丁內酯400 ml。於室溫下攪拌，一面攪拌一面加入吡啶79.1 g，並攪拌16小時。

【0115】

其次，於冰浴冷卻下，一面攪拌一面耗時40分鐘把將二環己基碳二醯亞胺(DCC)203 g溶解於γ-丁內酯200 ml中而成之溶液添加至反應混合物中。繼而一面攪拌一面耗時60分鐘添加使二胺基二苯醚(DADPE)89 g(0.44 mol)懸浮於γ-丁內酯280 ml中而成者。進而於室溫下攪拌4小時後，添加乙醇40 ml並攪拌1小時，繼而添加γ-丁內酯1升。藉由過濾將反

應混合物中產生之沈澱物除去，獲得反應液。

【0116】

將所獲得之反應液添加至4升之乙醇而生成包含粗聚合物之沈澱物。將所生成之粗聚合物過濾分離，並溶解於四氫呋喃2.5升而獲得粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴下至30升之水中而使聚合物沈澱，並將所獲得之沈澱物過濾分離，隨後進行真空乾燥而獲得粉末狀之聚合物(聚合物A-1)。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-1之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為24,000。

【0117】

<製造例2>(作為(A)樹脂之聚合物A-2之合成)

除使用3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)147 g(0.5 mol)代替製造例1之ODPA 155 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-2。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-2之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為20,000。

【0118】

<製造例3>(作為(A)樹脂之聚合物A-3之合成)

除使用2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯(mTB)94 g(0.44 mol)代替製造例1之DADPE 89 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-3。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-3之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為26,000。

【0119】

<製造例4>(作為(A)樹脂之聚合物A-4之合成)

除使用對苯二胺(pPD)46 g(0.44 mol)代替製造例1之DADPE 89 g以

外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-4。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-4之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為19,000。

【0120】

<製造例5>(作為(A)樹脂之聚合物A-5之合成)

除使用2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)176 g(0.44 mol)代替製造例1之DADPE 89 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-5。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-5之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為25,000。

【0121】

<製造例6>(作為(A)樹脂之聚合物A-6之合成)

除使用ODPA 124 g(0.4 mol)、BPDA 29 g(0.1 mol)代替製造例1之ODPA 155 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-6。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-6之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為20,000。

【0122】

<製造例7>(作為(A)樹脂之聚合物A-7之合成)

使用ODPA 62 g(0.2 mol)、PMDA 65 g(0.3 mol)代替製造例1之ODPA 155 g，並使用mTB 94 g(0.44 mol)代替DADPE89 g，除此以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-7。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-7之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為20,000。

【0123】

<製造例8>(作為(A)樹脂之聚合物A-8之合成)

向具備攪拌裝置及攪拌葉之玻璃製之3 L可分離式燒瓶中加入2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(TFMB)64.1 g(.20 mol)、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐(6FDA)97.7 g(0.22 mol)及二甲基乙醯胺(DMAc)500 g並攪拌，使TFMB及6FDA溶解於DMAc中。進而於氮氣流下，於室溫下持續攪拌12小時並進行聚合反應，獲得聚醯胺酸溶液。

【0124】

向所獲得之聚醯胺酸溶液添加吡啶16 g後，於室溫下滴加投入乙酸酐82 g。其後，進而將液溫保持於20～100℃並持續攪拌24小時而進行醯亞胺化反應，獲得聚醯亞胺溶液。

【0125】

於5 L容積之容器中，一面攪拌一面將所獲得之聚醯亞胺溶液投入至1,000 g之甲醇中，使聚醯亞胺樹脂析出。其後，使用抽氣過濾裝置將固體聚醯亞胺樹脂過濾分離，並進而使用1,000 g之甲醇將其洗淨。繼而，使用真空乾燥機以100℃乾燥24小時，進而以200℃乾燥3小時。藉由以上步驟，獲得於末端具有酸酐基之聚醯亞胺粉體即聚合物(A-8)。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-8之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為25,000。

【0126】

將聚合物A-1～聚合物A-8之合成中所使用之化合物歸納示於表1。

【0127】

[表1]

表1.

聚合物A	酸酐1	酸酐2	二胺
A-1	ODPA		DADPE
A-2	BPDA		DADPE
A-3	ODPA		m-TB
A-4	ODPA		對苯二胺
A-5	ODPA		BAPP
A-6	ODPA	BPDA	DADPE
A-7	ODPA	PMDA	mTB
A-8	6FDA		TFMB

【0128】

《感光性樹脂組合物之製造例》

<實施例1>

使用聚合物A按以下方法製備負型感光性樹脂組合物，並對所製備之組合物進行評價。將100 g之聚合物A((A)聚醯亞胺前驅物)、2.0 g之TR-PBG-3057((B)光聚合起始劑)、2,4-二胺基-6-[2-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三吡啶((C)2,4-取代-1,3,5-三吡啶衍生物、四國化成公司製造)、四乙二醇二甲基丙烯酸酯8.0 g(NK ESTER 4G、新中村化學工業公司)溶解於γ-丁內酯(以下稱為GBL)150 g及二甲基亞砷(以下稱為DMSO)40 g。藉由進而添加少量該溶劑而將所獲得之溶液之黏度調整為約40泊，製成負型感光性樹脂組合物。根據上述方法對該組合物進行評價。

【0129】

<實施例2～29及比較例1>

除以如表2所示之調配比進行調配以外，製備與實施例1相同之負型感光性樹脂組合物，並進行與實施例1相同之評價。將評價結果示於表2。再者，將表2中以縮寫表示之化合物示於表3及表4。

【0130】

[表2]

表2.

	聚合物1		聚合物2		光聚合起始劑		含氮雜環化合物		四唑化合物		交聯劑		銅密接性	銅遷移
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量		
實施例1	A-1	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例2	A-1	100	-	-	B-1	2	C-2	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例3	A-1	100	-	-	B-1	2	C-3	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例4	A-1	100	-	-	B-1	2	C-4	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例5	A-1	100	-	-	B-1	2	C-5	0.5	-	-	E-1	8	B	B
實施例6	A-1	100	-	-	B-1	2	C-6	0.5	-	-	E-1	8	C	C
實施例7	A-1	100	-	-	B-1	2	C-7	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例8	A-1	100	-	-	B-1	2	C-8	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例9	A-1	100	-	-	B-1	2	C-9	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例10	A-1	100	-	-	B-1	2	C-10	0.5	-	-	E-1	8	C	C
實施例11	A-1	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
實施例12	A-1	100	-	-	B-1	2	C-2	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
實施例13	A-1	100	-	-	B-1	2	C-3	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
實施例14	A-1	100	-	-	B-1	2	C-4	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
實施例15	A-1	100	-	-	B-1	2	C-5	0.5	D-1	3	E-1	8	A	B
實施例16	A-1	100	-	-	B-1	2	C-6	0.5	D-1	3	E-1	8	B	B
實施例17	A-1	100	-	-	B-1	2	C-7	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
實施例18	A-1	100	-	-	B-1	2	C-8	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
實施例19	A-1	100	-	-	B-1	2	C-9	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
實施例20	A-1	100	-	-	B-1	2	C-10	0.5	D-1	3	E-1	8	B	B
實施例21	A-1	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	D-2	3	E-1	8	B	A
實施例22	A-1	60	A-2	40	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	A
實施例23	A-2	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例24	A-3	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例25	A-4	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例26	A-5	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
實施例27	A-6	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	A
實施例28	A-7	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	A
實施例29	A-8	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
比較例1	A-1	100	-	-	B-1	2	-	-	-	-	E-1	8	D	D

【0131】

[表3]

表3.

化合物B	光起始劑
B-1	TR-PBG-3057

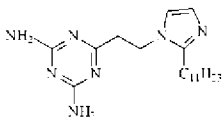
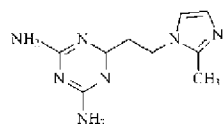
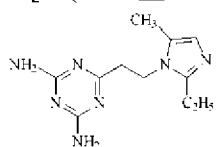
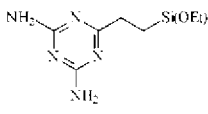
化合物D	含氮雜環式化合物
D-1	5-胺基-1H-四唑
D-2	1H-四唑

化合物E	交聯劑
F-1	NK ESTER 4G

【0132】

[表4]

表4.

化合物C	
C-1	2,4-二胺基-6-[2-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三吡(四國化成(股)製造) 
C-2	2,4-二胺基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三吡(四國化成(股)製造) 
C-3	2,4-二胺基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三吡(四國化成(股)製造) 
C-4	2,4-二胺基-6-三乙氧基矽烷基乙基-1,3,5-三吡(四國化成(股)製造) 
C-5	2,4-二胺基-6-甲基丙稀醯氧基乙基-1,3,5-三吡(四國化成(股)製造)

C-6	2,3-雙(2-吡啶基)吡啶(Sigma-Aldrich製造)
C-7	2,2'-聯吡啶-6,6'-二醇(東京化成工業(股)製造)
C-8	2,4,6-三(2-吡啶基)-S-三吡啶(富士膠片和光純藥(股)製造)
C-9	2,6-二(2H-1,2,3-三唑-4-基)吡啶(東京化成工業(股)製造)
C-10	2,4,6-三[雙(甲氧基甲基)胺基]-1,3,5-三吡啶(東京化成工業(股)製造)

【0133】

由表2可知，於含有通式(4)或(5)所表示之(C)含氮雜環化合物之實施例1～29中，銅密接、銅遷移及濕熱試驗後之斷裂伸長率均獲得良好之結果。然而，於不含有(C)含氮雜環化合物之比較例中，銅密接、銅遷移及濕熱試驗後之斷裂伸長率未獲得充分之結果。

【0134】

以上，對本發明之實施方式之例進行了說明，但本發明並不限定於此，可於不脫離發明之主旨之範圍內適當進行變更。

[產業上之可利用性]

【0135】

藉由使用本發明之感光性樹脂組合物，即便於銅或銅合金上密接性亦優異，且可抑制遷移，可廣泛用作用於形成硬化浮凸圖案之感光性組合物、硬化浮凸圖案之形成方法、具有硬化浮凸圖案之半導體裝置。

【發明申請專利範圍】

113年3月14日修正本

【請求項1】

一種感光性樹脂組合物，其係負型感光性樹脂組合物且包含以下成分：

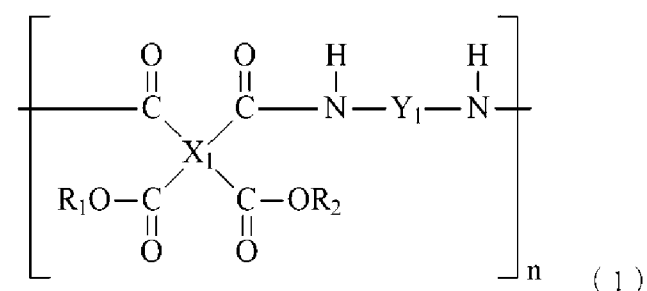
(A)包含聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、或該兩者之樹脂；

(B)光聚合起始劑；及

(C)含氮雜環化合物，

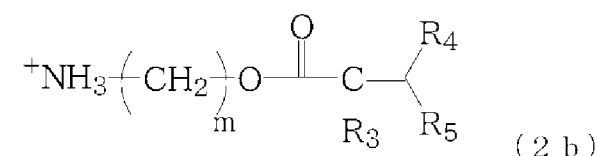
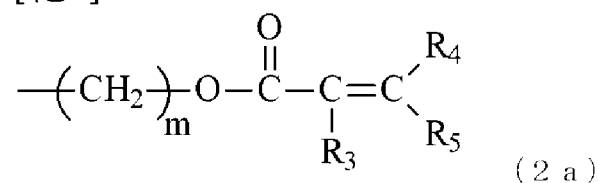
上述(A)聚醯亞胺前驅物為下述通式(1)：

[化1]



{式中，X₁為碳數6～40之4價有機基，Y₁為碳數6～40之2價有機基，n為2～50之整數，而且R₁及R₂分別獨立地為氫原子、下述通式(2a)或(2b)：

[化2]



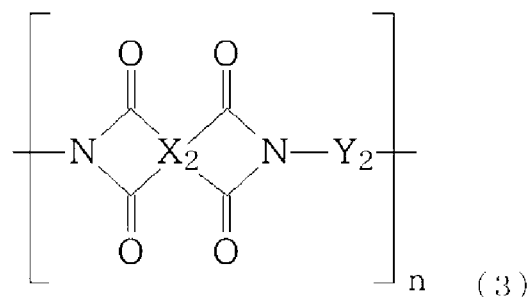
(式中，R₃為氫原子或碳數1～3之有機基，R₄及R₅分別獨立地為氫原子或碳數1～3之有機基，而且，m為2～10之整數)所表示之1價有機基、

或碳數1~4之飽和脂肪族基；其中， R_1 及 R_2 兩者不會同時為氫原子}

所表示之聚醯胺酸酯或聚醯胺酸鹽，

上述(A)聚醯亞胺為下述通式(3)：

[化3]

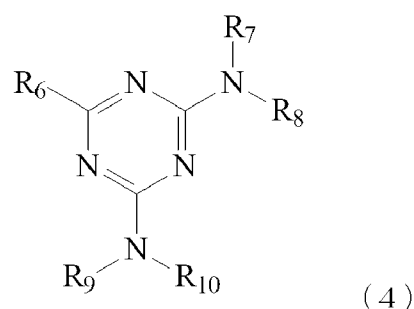


{式中， X_2 為碳數6~40之4價有機基， Y_2 為碳數6~40之2價有機基， n 為2~50之整數}

所表示之聚醯亞胺樹脂，

上述(C)含氮雜環化合物為選自由下述通式(4)：

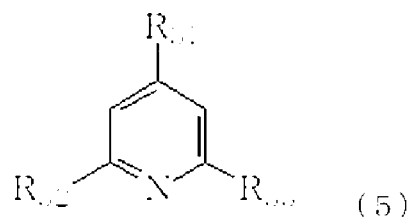
[化4]



{式中， R_6 為選自由氫原子、鹵素原子、烷氧基、(甲基)丙烯醯氧基、含矽原子之基、羥基、碳數1~25之烷基、烷氧基烷基、芳香族基或具有含氮雜環之基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基， $R_7 \sim R_{10}$ 分別獨立地為選自由氫原子、鹵素原子、羥基、碳數1~10之烷基、烷氧基烷基或芳香族基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基}所表示之化合物、及

下述通式(5)：

[化5]



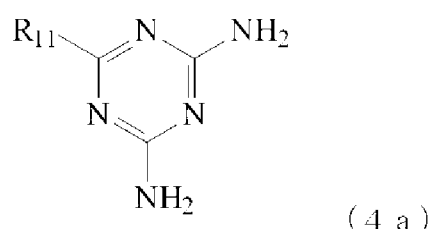
{式中， $R_{31} \sim R_{33}$ 分別獨立地為選自由氫原子、羥基、羧基、胺基、含偶氮鍵之基、脂肪族羥基、烷氧基、羥基烷基、芳香族基、具有含氮雜環之基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基，其中， $R_{31} \sim R_{33}$ 之至少一個為具有含氮雜環之基}

所表示之化合物所組成之群中之至少一個。

【請求項2】

如請求項1之感光性樹脂組合物，其中上述(C)含氮雜環化合物包含下述通式(4a)所表示之化合物：

[化6]

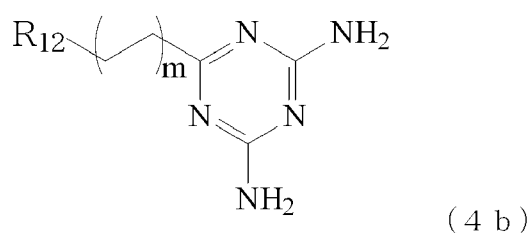


{式中， R_{11} 為選自由氫原子、鹵素原子、含矽原子之基、羥基、及碳數1~10之烷基或芳香族基所組成之群中之1價有機基}。

【請求項3】

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中上述(C)含氮雜環化合物包含下述通式(4b)所表示之化合物：

[化7]



{式中， R_{12} 為選自由氫原子、鹵素原子、(甲基)丙烯醯氧基、含矽原子之基、羥基、胺基、碳數1~15之烷基、芳香族基或具有含氮雜環之基、及其等之組合所組成之群中之1價有機基，而且， m 為1~10之整數}。

【請求項4】

如請求項3之感光性樹脂組合物，其中於上述通式(4b)中， R_{12} 為上述具有含氮雜環之基、或上述含矽原子之基。

【請求項5】

如請求項3或4之感光性樹脂組合物，其中於上述通式(4b)中， R_{12} 為具有咪唑骨架之基。

【請求項6】

如請求項3或4之感光性樹脂組合物，其中於上述通式(4b)中， R_{12} 為具有烷氧基矽烷基之基。

【請求項7】

如請求項1之感光性樹脂組合物，其中於上述通式(5)所表示之含氮雜環化合物中， $\text{R}_{31} \sim \text{R}_{33}$ 之至少兩個為具有含氮雜環之基。

【請求項8】

如請求項5之感光性樹脂組合物，其進而包含(D)四唑化合物。

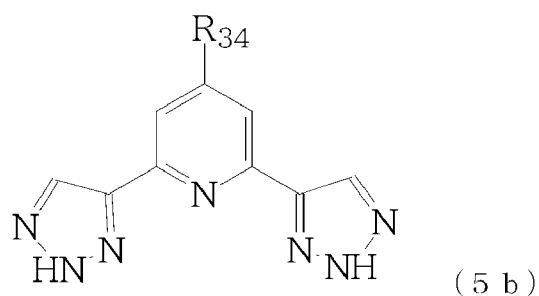
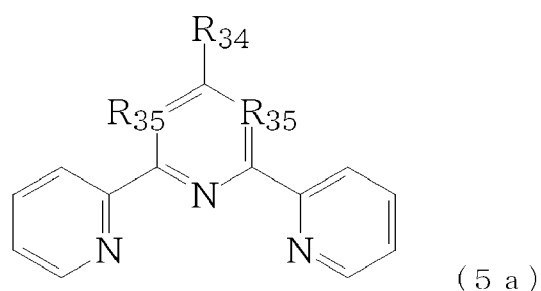
【請求項9】

如請求項8之感光性樹脂組合物，其中上述(D)四唑化合物為5-胺基-1H-四唑。

【請求項10】

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中上述(C)含氮雜環化合物包含選自下述通式(5a)及(5b)所表示之化合物中之至少一個：

[化8]

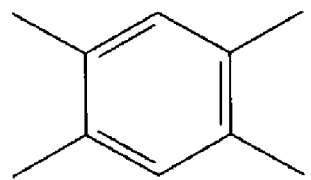


{式(5a)及(5b)中， R_{34} 為選自由氫原子、鹵素原子、含矽原子之基、含磷原子之基、羥基、羧基、胺基、碳數1~20之烷基、芳香族基或具有含氮雜環之基所組成之群中之1價有機基，式(5a)中，2個 R_{35} 分別獨立地為CH或氮原子}。

【請求項11】

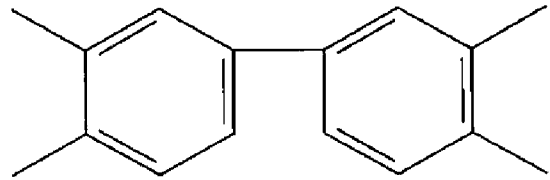
如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中上述通式(1)之 X_1 及/或上述通式(3)之 X_2 為選自由下述通式(6)~(8)所組成之群中之至少1種以上之有機基：

[化9]



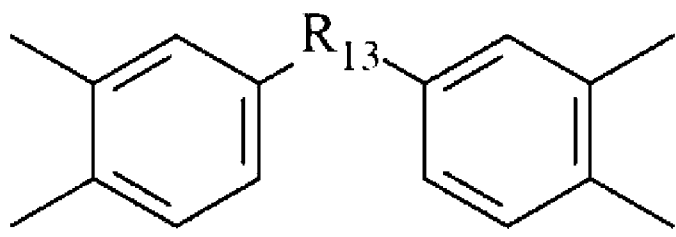
(6)

[化10]



(7)

[化11]



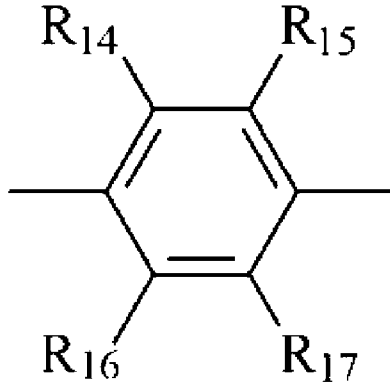
(8)

{通式(8)中，R₁₃為氧原子、硫原子或2價有機基}。

【請求項12】

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中上述通式(1)之Y₁及/或上述通式(3)之Y₂為選自由下述通式(9)~(12)所組成之群中之至少1種以上之有機基：

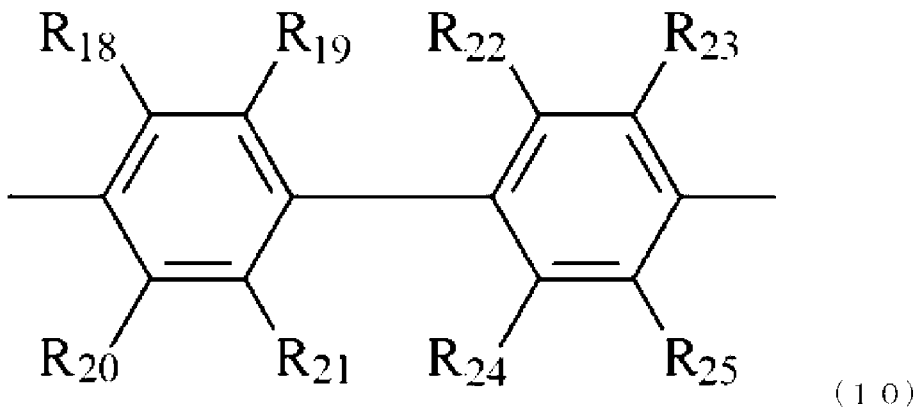
[化12]



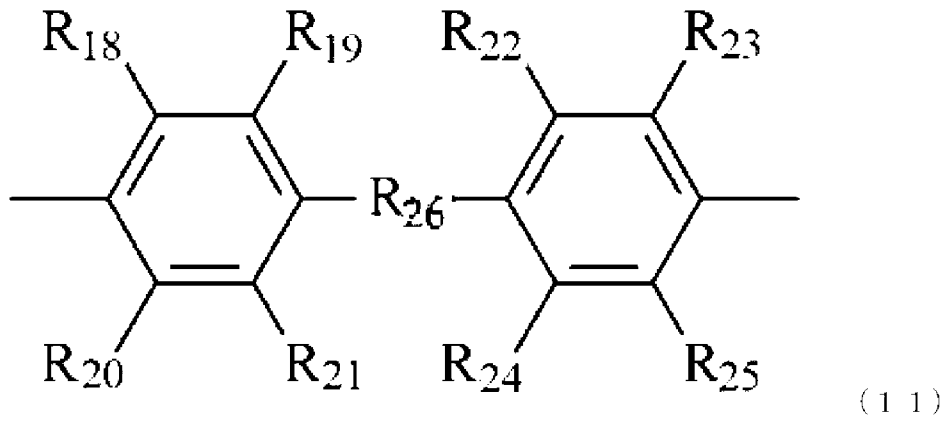
(9)

{R₁₄、R₁₅、R₁₆及R₁₇分別獨立地為氫原子、碳數為1～5之1價脂肪族基或羥基，且彼此可不同亦可相同}

[化13]

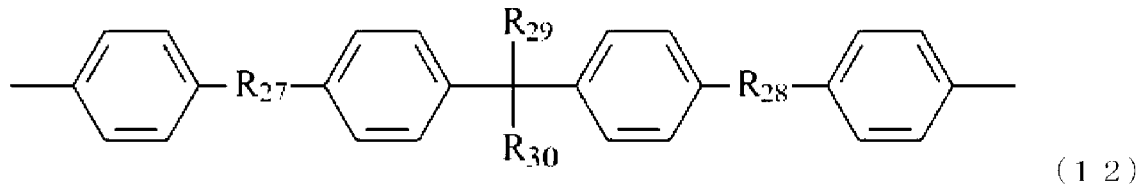


[化14]



{R₂₆為2價基，R₁₈～R₂₅分別獨立地為氫原子、鹵素原子、碳數為1～5之1價脂肪族基或羥基，且彼此可不同亦可相同}

[化15]



{R₂₇及R₂₈為2價基，R₂₉及R₃₀分別獨立地為氫原子、鹵素原子、碳數為1～5之1價脂肪族基或羥基，且彼此可不同亦可相同}。

【請求項13】

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其包含至少2種以上之上述通式(1)所表示之(A)聚醯亞胺前驅物、及/或包含至少2種以上之上述通式(3)所表示之(A)聚醯亞胺。

【請求項14】

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中於上述通式(1)中具有至少2種以上之 X_1 、及/或於上述通式(3)中具有至少2種以上之 X_2 。

【請求項15】

一種硬化浮凸圖案之製造方法，其包含：

(1)藉由將如請求項1或2之感光性樹脂組合物塗佈於基板上而於上述基板上形成感光性樹脂層之步驟；

(2)將上述感光性樹脂層進行曝光之步驟；

(3)將上述曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案之步驟；

(4)藉由對上述浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案之步驟。

【請求項16】

如請求項15之硬化浮凸圖案之製造方法，其中上述基板由銅或銅合金形成。

【請求項17】

一種半導體裝置，其包含藉由如請求項15或16之硬化浮凸圖案之製造方法所獲得之硬化浮凸圖案。