



(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 201718710 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105126565

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/56 (2006.01)

H01L23/28 (2006.01)

(30)優先權：2015/08/21 日本

特願 2015-163555

2016/04/18 日本

特願 2016-083042

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

日本

(72)發明人：賴末友裕 YORISUE, TOMOHIRO (JP)；井戶義人 IDO, YOSHITO (JP)；井上泰

平 INOUE, TAIHEI (JP)；松田治美 MATSUDA, HARUMI (JP)

(74)代理人：陳長文

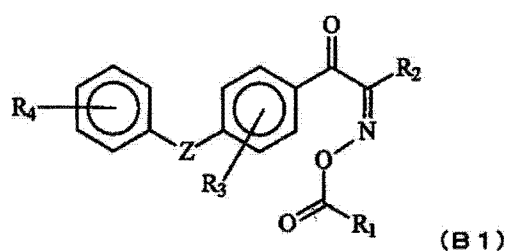
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 65 頁

(54)名稱

感光性樹脂組合物、聚醯亞胺之製造方法及半導體裝置

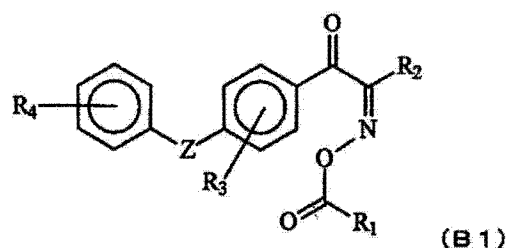
(57)摘要

本發明可提供一種感光性樹脂組合物、及使用該感光性樹脂組合物之聚醯亞胺，該感光性樹脂組合物於高溫保存試驗後，在 Cu 層與聚醯亞胺層相接之界面不易產生空隙，而獲得密接性較高之聚醯亞胺層。以及提供一種半導體裝置，其於高溫保存試驗後，在 Cu 層與聚醯亞胺層相接之界面不易造成不易產生空隙，不易造成高溫保存試驗後之短路或斷線。本發明之感光性樹脂組合物之特徵在於含有作為感光性聚醯亞胺前驅物之(A)成分及包含通式(B1)所表示之結構之(B)成分。



(式(B1)中，Z 為硫或氧原子，並且 $R_1 \sim R_4$ 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基)

特徵化學式：





申請日: 105.02.19

IPC分類:

C08G 11/00 (2006.01)

C08L 2/00 (2006.01)

G03F 3/00 (2006.01)

H01L 23/00 (2006.01)

201718710

【發明摘要】

【中文發明名稱】

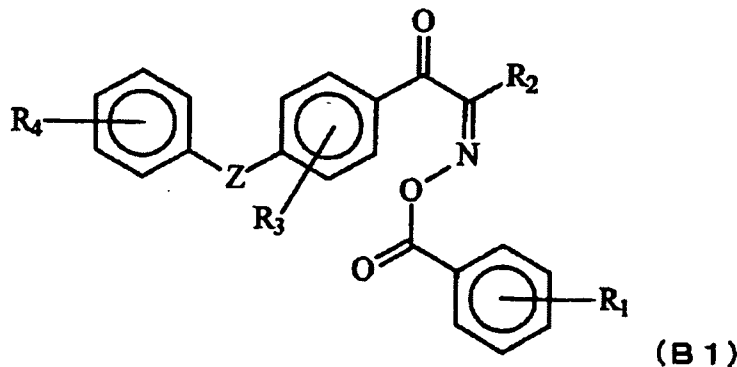
感光性樹脂組合物、聚醯亞胺之製造方法及半導體裝置

【中文】

本發明可提供一種感光性樹脂組合物、及使用該感光性樹脂組合物之聚醯亞胺，該感光性樹脂組合物於高溫保存試驗後，在Cu層與聚醯亞胺層相接之界面不易產生空隙，而獲得密接性較高之聚醯亞胺層。以及提供一種半導體裝置，其於高溫保存試驗後，在Cu層與聚醯亞胺層相接之界面不易造成不易產生空隙，不易造成高溫保存試驗後之短路或斷線。

本發明之感光性樹脂組合物之特徵在於含有作為感光性聚醯亞胺前驅物之(A)成分及包含通式(B1)所表示之結構之(B)成分。

H01L 23/00 (2006.01)



(式(B1)中，Z為硫或氧原子，並且R₁~R₄分別獨立地表示氫原子或1價有機基)

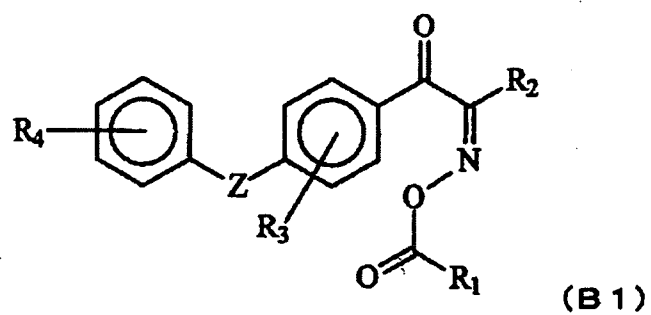
【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

感光性樹脂組合物、聚醯亞胺之製造方法及半導體裝置

【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及半導體裝置中之鈍化膜、緩衝塗膜、層間絕緣膜等凸紋圖案之感光性樹脂組合物、使用其之聚醯亞胺之製造方法及半導體裝置。

【先前技術】

先前，電子零件之絕緣材料及半導體裝置之鈍化膜、表面保護膜、層間絕緣膜等中使用兼具優異之耐熱性、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組合物之形式提供者能夠藉由該組合物之塗佈、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凸紋圖案皮膜。此種感光性聚醯亞胺前驅物組合物與先前之非感光型聚醯亞胺材料相比，具有能夠大幅度縮短步驟之特徵。

另外，半導體裝置(以下亦稱為「元件」)係根據目的而以各種方法安裝於印刷基板。先前之元件通常藉由利用細線自元件之外部端子(焊墊)連接至引線框架之打線接合法而製作。但是，於元件之高速化取得發展且動作頻率達到GHz之今日，安裝中之各端子之配線長度之差異對元件之動作造成了影響。因此，於高端用途之元件之安裝中，產生準確地控制安裝配線之長度之必要。然而，藉由打線接合難以滿足該要求。

因此，提出有覆晶安裝，其係於半導體晶片之表面形成再配線層，並於其上形成凸塊(電極)後，將該晶片翻轉(flip)而直接安裝於印刷基板(例如參照專利文獻1)。於該覆晶安裝中，能夠準確地控制配線距離。因此，覆

晶安裝被用於處理高速信號之高端用途之元件，或者根據安裝尺寸之大小而被用於行動電話等，且需求急遽擴大。於覆晶安裝中使用聚醯亞胺材料之情形時，形成該聚醯亞胺層之圖案後，經過金屬配線層形成步驟。金屬配線層通常以如下方式形成。首先，對聚醯亞胺層表面進行電漿蝕刻而使表面粗化後，藉由濺鍍以1 μm 以下之厚度形成成為鍍敷之籽晶層之金屬層。其後，以該金屬層作為電極進行電解鍍敷，藉此形成金屬配線層。此時，通常作為成為籽晶層之金屬而使用Ti，作為藉由電解鍍敷所形成之再配線層之金屬而使用Cu。

對於此種金屬再配線層，要求於可靠性試驗後，再配線之金屬層與聚醯亞胺層之密接性較高。作為此處所進行之可靠性試驗，例如可列舉於濕度5%之空氣中在150℃之條件下保存168小時之高溫保存試驗等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2001-338947號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，若使用先前之聚醯亞胺樹脂進行上述高溫保存試驗，則再配線層之Cu成分移動至聚醯亞胺層。若如此，則如圖1所示，有於再配線之Cu層與聚醯亞胺層相接之界面產生空隙(以下亦稱為空隙)之問題。若於Cu層與聚醯亞胺層之界面產生空隙，則兩者之密接性下降。並且，若Cu層與聚醯亞胺層剝離，則於再配線層產生短路或斷線之可能性變高。

本發明係鑒於上述先前之實際情況而創作者。即，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聚醯亞胺及半導

體裝置，該感光性樹脂組合物於高溫保存試驗後，在Cu層與聚醯亞胺層相接之界面不易造成不易產生空隙，獲得密接性較高之聚醯亞胺層，該半導體裝置於高溫保存試驗後，在Cu層與聚醯亞胺層相接之界面不易造成不易產生空隙，不易造成高溫保存試驗後之短路或斷線。

[解決問題之技術手段]

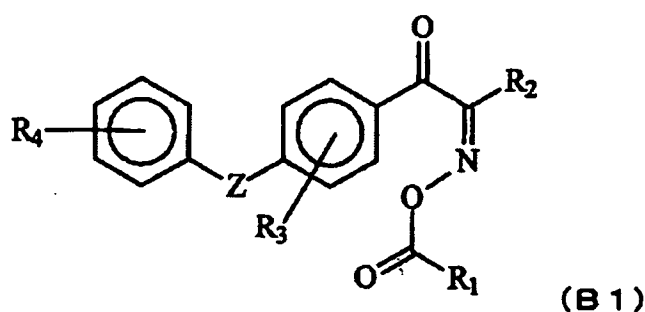
本發明者等人發現藉由組合感光性聚醯亞胺前驅物與特定之化合物，可達成上述目的，從而完成本發明。即，本發明如下。

[1]

一種感光性樹脂組合物，其特徵在於含有：作為感光性聚醯亞胺前驅物之(A)成分、及

具有下述通式(B1)：

[化1]



(式(B1)中，Z為硫或氧原子，R₁~R₄分別獨立地表示氫原子或1價有機基)

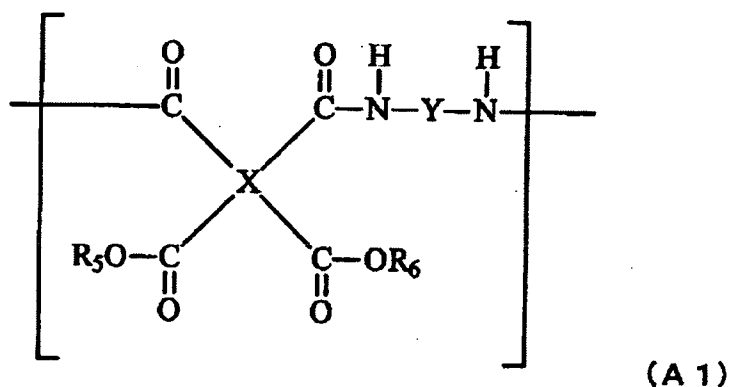
所表示之結構之(B)成分。

[2]

如[1]所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(A)成分為包含下述通式

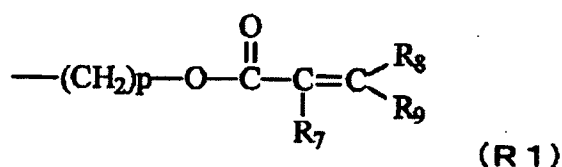
(A1) :

[化2]



{通式(A1)中，X為4價有機基，Y為2價有機基，R₅及R₆分別獨立為氫原子、下述通式(R1)

[化3]

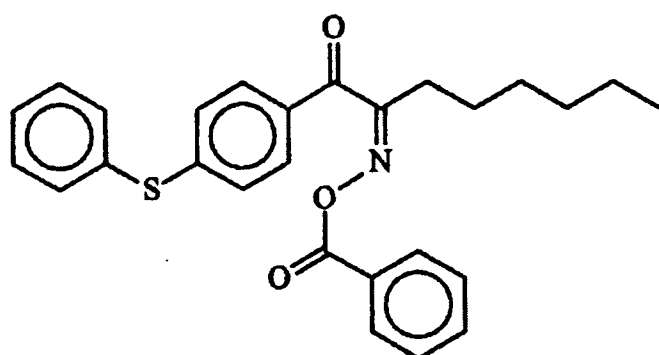


(通式(R1)中，R₇、R₈及R₉分別獨立為氫原子或C₁~C₃之有機基，p為選自2~10中之整數)所表示之1價有機基或C₁~C₄之飽和脂肪族基；其中，R₅及R₆之兩者不同時為氫原子}所表示之結構之感光性聚醯亞胺前驅物。

[3]

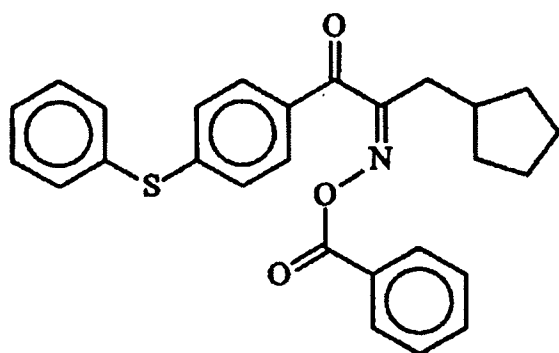
如[1]或[2]所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(B)成分為選自下述式(B2)~(B5)：

[化4]



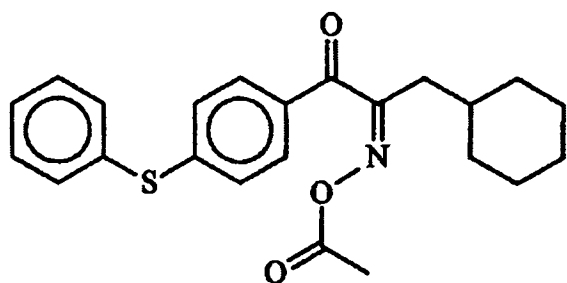
(B 2)

[化5]



(B 3)

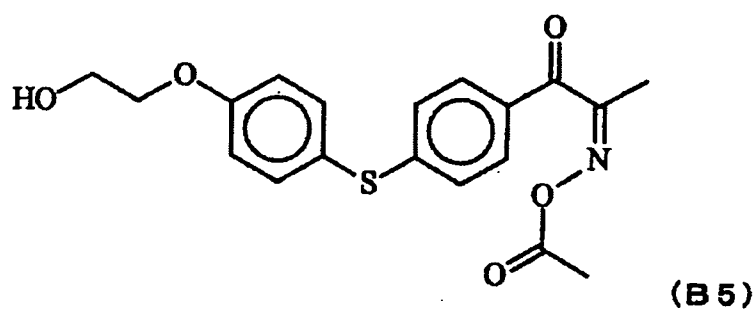
[化6]



(B 4)

[化7]

第 5 頁(發明說明書)



中之至少1種。

[4]

如[3]所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(B)成分為選自上述(B3)～(B5)中之至少1種。

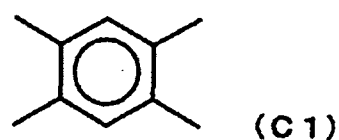
[5]

如[4]所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(B)成分為選自上述(B3)～(B4)中之至少1種。

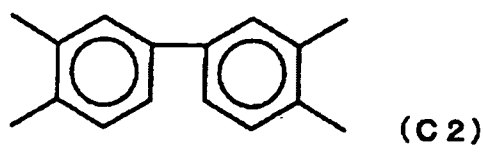
[6]

如[2]至[5]中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)中之X為選自下述(C1)～(C3)：

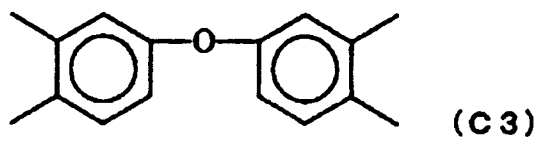
[化8]



[化9]



[化10]



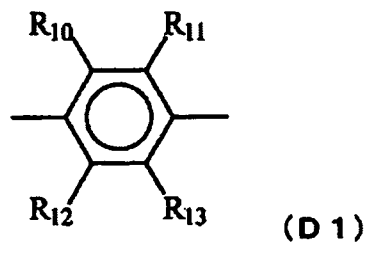
中之至少1種以上之4價有機基。

[7]

如[3]至[6]中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)

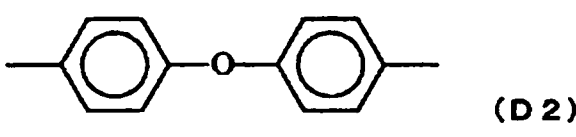
中之Y為選自下述(D1)～(D3)：

[化11]

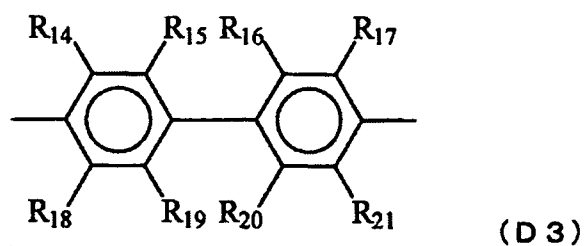


(通式(D1)中，R₁₀～R₁₃為氫原子或C₁～C₄之1價脂肪族基，可相互不同，亦可相同)

[化12]



[化13]



(通式(D3)中， $R_{14} \sim R_{21}$ 為氫原子、鹵素原子或 $C_1 \sim C_4$ 之1價有機基，可相互不同，亦可相同)

中之至少1種以上之2價有機基。

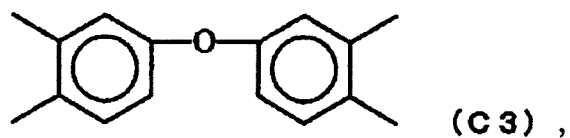
[8]

如[7]所記載之感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)中之Y為上述(D3)。

[9]

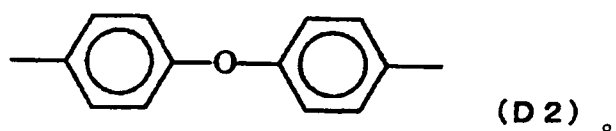
如[3]至[7]中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)中之X為下述(C3)：

[化14]



且Y為下述(D2)：

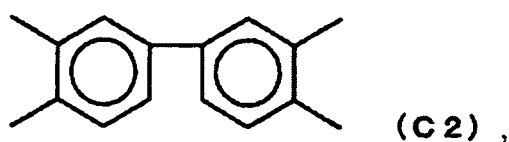
[化15]



[10]

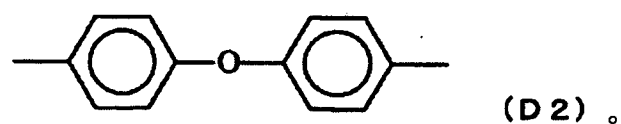
如[3]至[7]中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)中之X為下述(C2)：

[化16]



且Y為下述(D2)：

[化17]



[11]

如[1]至[10]中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中相對於上述(A)成分100質量份之(B)成分之含量為0.1～10質量份。

[12]

如[1]至[11]中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中相對於上述(A)成分100質量份之(B)成分之含量為0.5～5質量份。

[13]

如[1]至[12]中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(A)成分為於側鏈具有自由基聚合性取代基之聚醯胺酸衍生物。

[14]

一種聚醯亞胺，其係使如[1]至[13]中任一項所記載之感光性樹脂組合物硬化而獲得。

[15]

一種聚醯亞胺之製造方法，其包括：將如[1]至[13]中任一項所記載之感光性樹脂組合物塗佈於基板上之步驟；及

使上述感光性樹脂組合物醯亞胺化之步驟。

[16]

一種半導體裝置，其係具有銅配線及設置於上述銅配線上之絕緣層者，且

於濕度5%之空氣中在150℃之條件下保存168小時後，上述銅配線之與上述絕緣層相接之面的上述銅配線之空隙部分之面積為10%以下。

[17]

如[16]所記載之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為6%以下。

[18]

如[17]所記載之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為5%以下。

[19]

如[18]所記載之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為4%以下。

[20]

如[19]所記載之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為3%以下。

[21]

如[20]所記載之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為2%以下。

[22]

如[21]所記載之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為1%以下。

[23]

如[16]至[22]中任一項所記載之半導體裝置，其中上述絕緣層包含聚醯亞胺。

[24]

如[16]至[23]中任一項所記載之半導體裝置，其中上述絕緣層包含如[14]所記載之聚醯亞胺。

[發明之效果]

根據本發明，能夠提供一種感光性樹脂組合物、及使用該感光性樹脂組合物之聚醯亞胺，該感光性樹脂組合物於高溫保存試驗後，在Cu層與聚醯亞胺層相接之界面不易造成不易產生空隙，獲得密接性較高之聚醯亞胺層。以及，根據本發明，能夠提供一種半導體裝置，其於高溫保存試驗後，在Cu層與聚醯亞胺層相接之界面不易造成不易產生空隙，不易造成高溫保存試驗後之短路或斷線。

【圖式簡單說明】

圖1係表示於再配線之Cu層與聚醯亞胺層之界面產生空隙(void)之狀態之圖。

【實施方式】

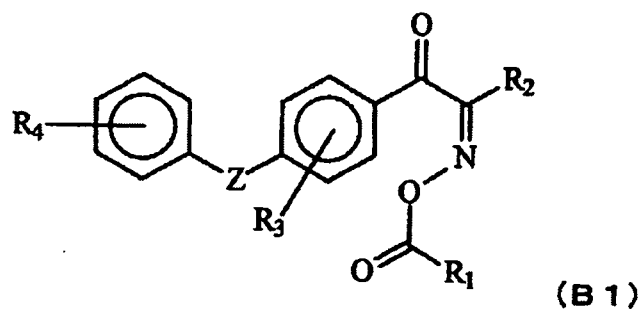
以下對本發明具體地進行說明。再者，本說明書全文通式中由相同符號所表示之結構於分子中存在複數個之情形時，可相同，亦可不同。

<感光性樹脂組合物>

本發明之感光性樹脂組合物之特徵在於含有：作為感光性聚醯亞胺前驅物之(A)成分、及

包含下述通式(B1)：

[化18]



(式(B1)中，Z為硫或氧原子，並且R₁～R₄分別獨立地表示氫原子或1價有機基)

所表示之結構之(B)成分。

[(A)感光性聚醯亞胺前驅物]

對本發明中所使用之(A)成分之感光性聚醯亞胺前驅物進行說明。

較佳地用作本發明中之感光性聚醯亞胺前驅物者係i射線吸光度為0.8～2.0者。i射線吸光度係對10 μm厚膜進行測定，該10 μm厚膜係於以單獨溶液之形式塗佈感光性聚醯亞胺前驅物並預烘烤後獲得者。

為了將由感光性樹脂組合物所獲得之硬化凸紋圖案之開口部之側面設為立錐型，本發明之感光性樹脂組合物較佳為含有滿足上述必要條件之(A)感光性聚醯亞胺前驅物。

<i射線吸光度之求出方法>

單獨對(A)感光性聚醯亞胺前驅物進行預烘烤後，10 μm厚膜之i射線

吸光度可藉由通常之分光光度計而對形成於石英玻璃上之塗膜進行測定。於形成之膜之厚度不為10 μm 之情形時，根據朗伯-比爾定律(Lambert-Beer law)而將針對於該膜所獲得之吸光度換算成10 μm 厚，藉此能夠求出10 μm 厚之i射線吸光度。

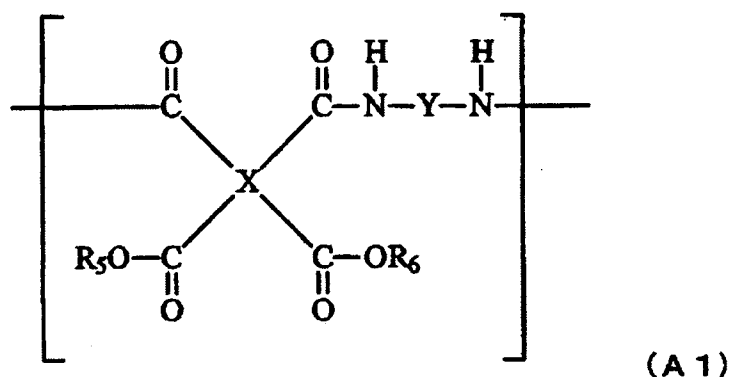
於i射線吸光度未達0.8之情形時，由於滿足該條件之(A)感光性聚醯亞胺前驅物之結構受到限定，故而機械物性、熱物性等較差。於i射線吸光度超過2.0之情形時，塗膜之i射線吸收過大而光未到達底部。因此，例如於為負型之情形時，有時產生塗膜之底部未硬化之問題。

本發明之(A)感光性聚醯亞胺前驅物較佳為以例如選自由聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、聚醯胺酸鹽及聚醯胺酸醯胺所組成之群中之至少1種樹脂作為主成分者。此處，所謂主成分，係指相對於全部樹脂而含有該等樹脂60質量%以上，較佳為含有80質量%以上。又，(A)感光性聚醯亞胺前驅物視需要亦可含有其他樹脂。

關於(A)感光性聚醯亞胺前驅物之重量平均分子量(M_w)，就熱處理後所獲得之膜之耐熱性及機械特性之觀點而言，作為由凝膠滲透層析法(GPC)所獲得之聚苯乙烯換算值，較佳為1,000以上，更佳為5,000以上。重量平均分子量(M_w)之上限較佳為100,000以下。就對於顯影液之溶解性之觀點而言，重量平均分子量(M_w)之上限更佳為50,000以下。

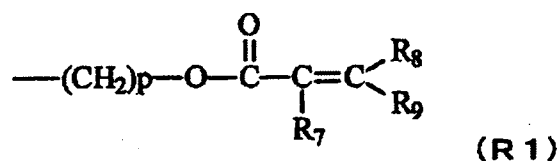
於本發明之感光性樹脂組合物中，就耐熱性及感光性之觀點而言，最佳之(A)感光性聚醯亞胺前驅物之一為包含下述通式(A1)：

[化19]



{通式(A1)中，X為4價有機基，Y為2價有機基，R₅及R₆分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

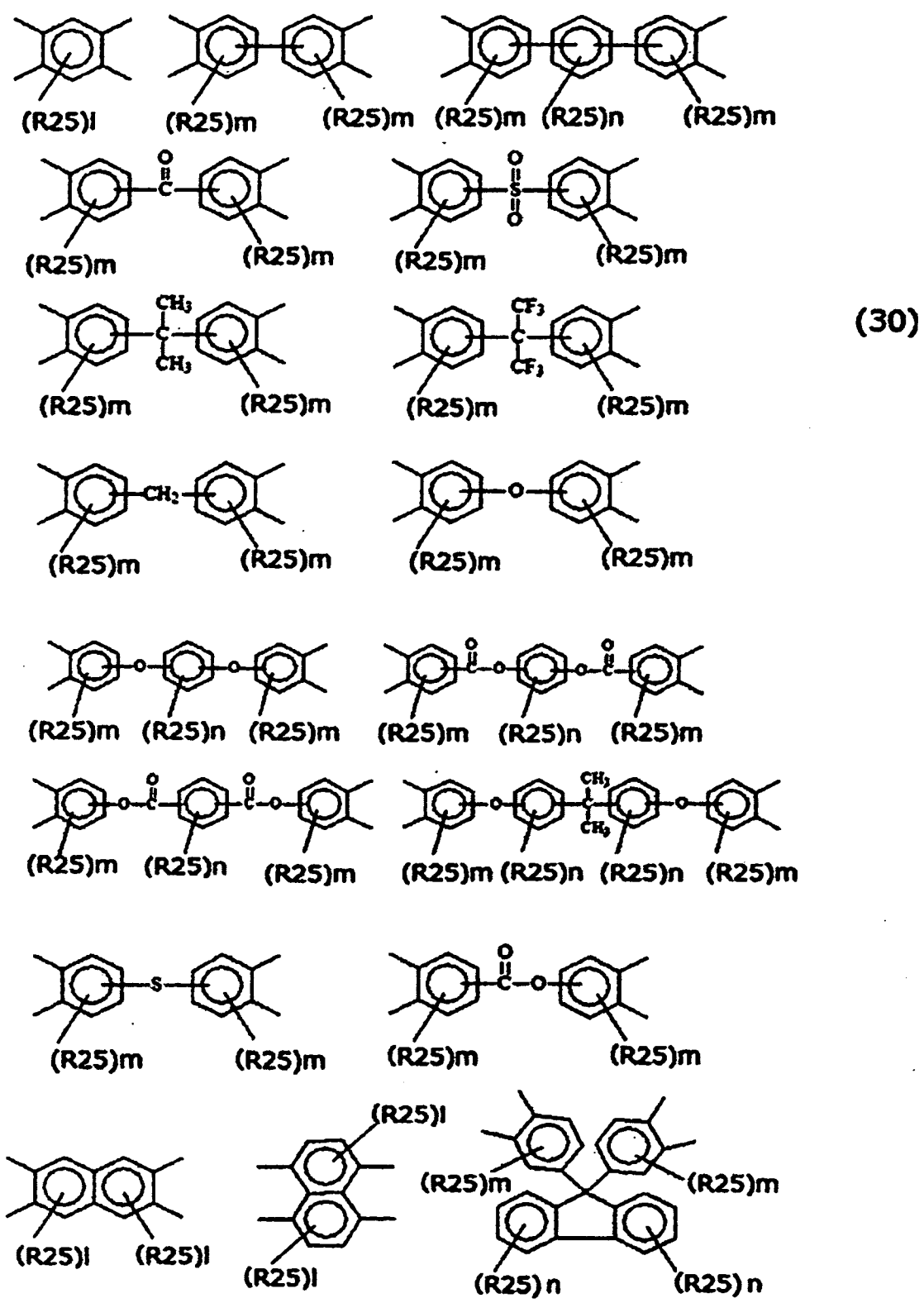
[化20]



(通式(R1)中，R₇、R₈及R₉分別獨立為氫原子或C₁~C₃之有機基，並且p為選自2~10中之整數)所表示之1價有機基或C₁~C₄之飽和脂肪族基。其中，R₅及R₆之兩者不同時為氫原子}所表示之結構的酯型感光性聚醯亞胺前驅物。

上述通式(A1)中，X所表示之4價有機基就兼具耐熱性與感光特性之方面而言較佳為碳數6~40之有機基。進而較佳為-COOR基及-COOR₂基與-CONH-基位於相鄰位置之芳香族基或脂環式脂肪族基。作為X所表示之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。進而較佳可列舉下述式(30)：

[化21]



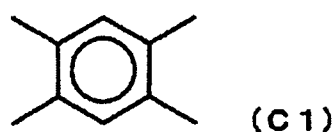
{式中，R25為選自氫原子、氟原子、C₁~C₁₀之烷基、C₁~C₁₀之含氟
烷基中之1價基，l為選自0~2中之整數，m為選自0~3中之整數，並且n為

選自0~4中之整數}

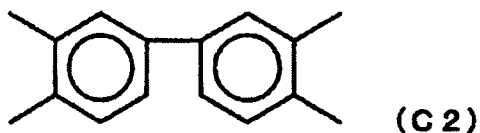
所表示之結構，但並不限定於該等。又，X之結構可為1種，亦可為2種以上之組合。具有上述式所表示之結構之X基就兼具耐熱性與感光特性之方面而言尤佳。

上述通式(A1)中，作為X所表示之4價有機基中之更佳之例，可列舉選自下述(C1)~(C3)：

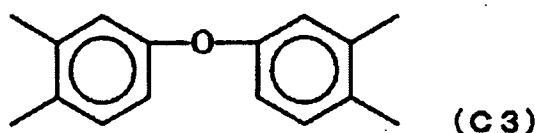
[化22]



[化23]



[化24]

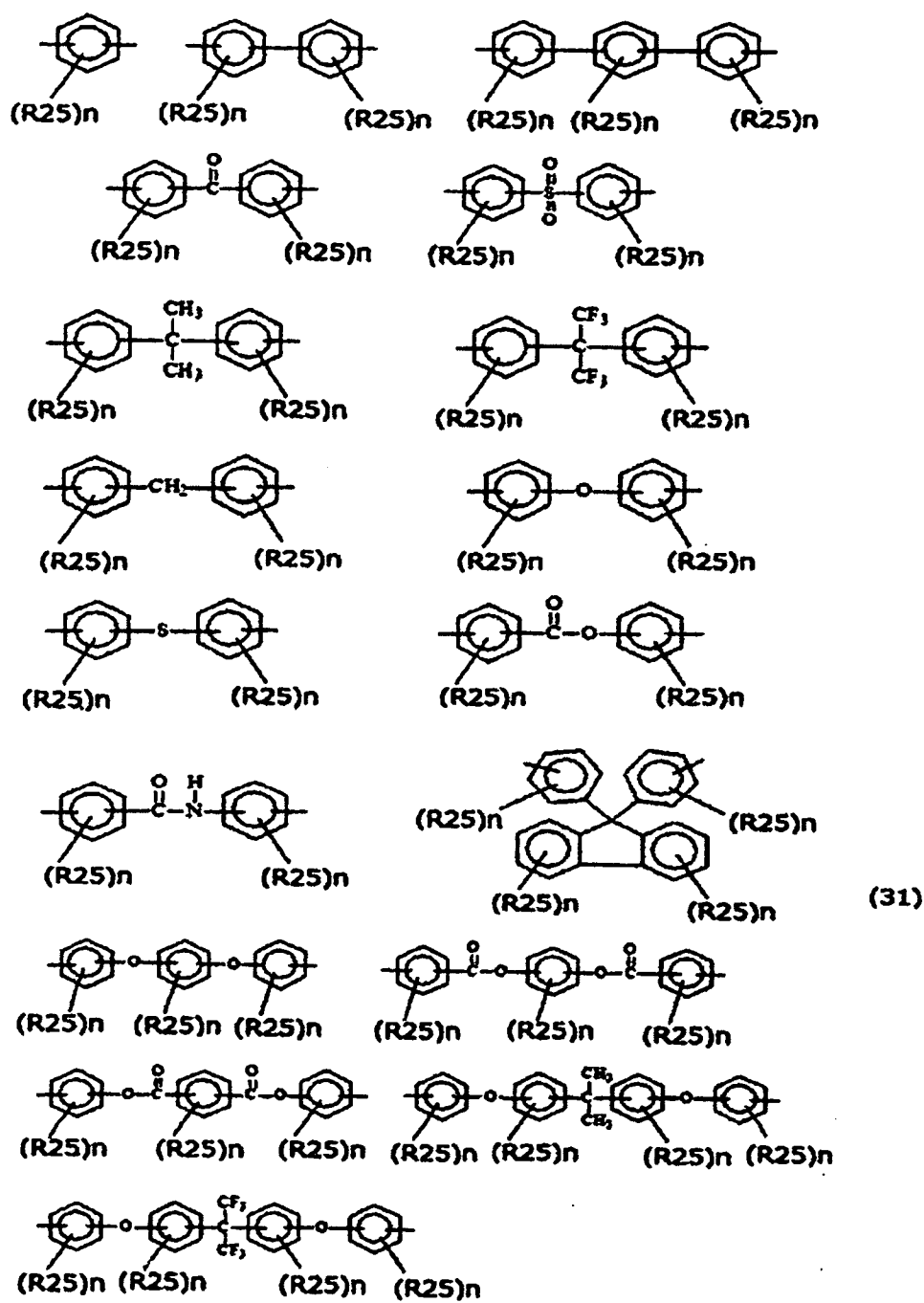


中之至少一種以上之有機基。該等有機基就抑制空隙之觀點而言尤佳，但並不限定於該等。又，X之結構可為1種，亦可為2種以上之組合。

上述通式(A1)中，Y所表示之2價有機基就兼具耐熱性與感光特性之方

面而言較佳為碳數6~40之芳香族基，例如可列舉下述式(31)：

[化25]



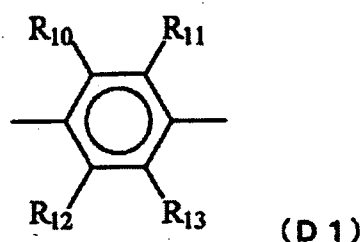
{式中，R25為選自氫原子、氟原子、 $C_1 \sim C_{10}$ 之烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 之含氟
烷基中之1價基，並且n為選自0~4中之整數}

所表示之結構，但並不限定於該等。又，Y之結構可為1種，亦可為2種以上之組合。具有上述式(31)所表示之結構之Y基就兼具耐熱性與感光特性之方面而言尤佳。

關於上述通式(A1)中之 R_5 及 R_6 ，上述通式(R1)中之 R_7 較佳為氫原子或甲基。 R_8 及 R_9 就感光特性之觀點而言較佳為氫原子。又，p就感光特性之觀點而言為2以上且10以下之整數，較佳為2以上且4以下之整數。

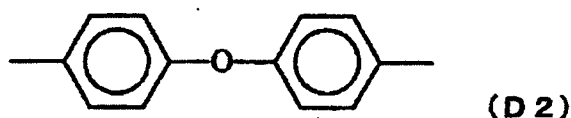
上述通式(A1)中，作為 Y_1 所表示之2價有機基中之更佳之例，可列舉選自下述(D1)~(D3)：

[化26]

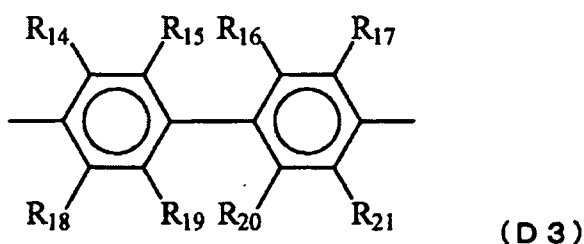


(通式(D1)中， $R_{10} \sim R_{13}$ 為氫原子或C1~C4之1價脂肪族基，可相互不同，亦可相同)

[化27]



[化28]

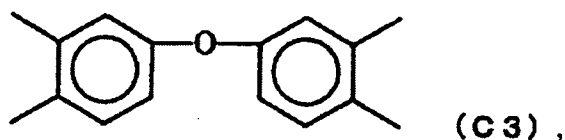


(通式(D3)中， $R_{14} \sim R_{21}$ 為氫原子、鹵素原子或 $C_1 \sim C_4$ 之1價有機基，可相互不同，亦可相同)

中之至少1種以上之2價有機基。該等有機基就抑制空隙之觀點而言尤佳，但並不限定於該等。其中，尤佳為通式(A1)中之Y含有上述(D3)。

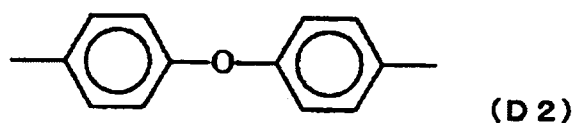
本發明之感光性樹脂組合物於通式(A1)中之X含有下述(C3)：

[化29]



且Y含有下述(D2)：

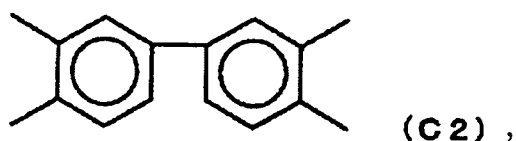
[化30]



之情形能夠更確實地抑制空隙，而尤佳。

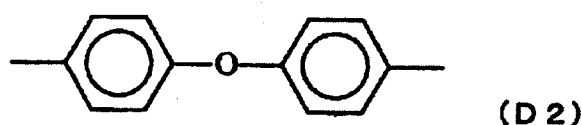
又，本發明之感光性樹脂組合物於通式(A1)中之X含有下述(C2)：

[化31]



且Y含有下述(D2)：

[化32]



之情形能夠更確實地抑制空隙，而尤佳。

於使用聚醯亞胺前驅物作為(A)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型。前者係藉由酯鍵而於聚醯亞胺前驅物之側鏈導入具有光聚合性基、即烯烴性雙鍵之化合物之方法。後者係藉由經由離子鍵使聚醯亞胺前驅物之羧基與具有胺基之(甲基)丙烯酸系化合物之胺基鍵結而賦予光聚合性基之方法。

上述酯鍵結型聚醯亞胺前驅物係以如下方式獲得。即，首先藉由使包含上述4價有機基X之四羧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而製備部分酯化之四羧酸(以下亦稱為酸/酯體)。其後，藉由使該酸/酯體與包含上述2價有機基Y之二胺類進行醯胺縮聚而獲得。

(酸/酯體之製備)

於本發明中，作為較佳地用於製備酯鍵結型聚醯亞胺前驅物之具有4價有機基X之四羧酸二酐，以具有上述通式(30)所示之結構之酸二酐為代表，例如可列舉：均苯四甲酸二酐、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、二苯基砜-3,3',4,4'-四羧酸二酐、二苯基甲烷-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。較佳可列舉：均苯四甲酸二酐、二苯醚-3,3',4,4'-四羧酸二酐、聯苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐等。較佳可列舉：均苯四甲酸二酐、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'-四羧酸二酐等。更佳可列舉：均苯四甲酸二酐、二苯醚-3,3',4,4'-四羧酸二酐、聯苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐等，但並不限定於該等。又，該等可單獨使用，亦可混合2種以上而使用。

於本發明中，作為較佳地用於製備酯鍵結型聚醯亞胺前驅物之具有光聚合性基之醇類，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、羥甲基乙烯酮、2-羥基乙基乙烯酮、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、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。

作為能夠與上述具有光聚合性基之醇類一起任意地使用之飽和脂肪族醇類，較佳為碳數1~4之飽和脂肪族醇。作為其具體例，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇等。

藉由較佳為於吡啶等鹼性觸媒之存在下，且較佳為於適當之反應溶劑中，在溫度20~50℃下攪拌4~10小時，而將上述適合於本發明之四羧酸

二酐與上述醇類混合。藉此，酸酐之酯化反應進行而可而獲得所需之酸/酯體。

作為上述反應溶劑，較佳為使作為原料之四羧酸二酐及醇類及作為產物之酸/酯體完全溶解者。更佳為進而使作為該酸/酯體與二胺之醯胺縮聚產物之感光性聚醯亞胺前驅物亦完全溶解之溶劑。作為此種溶劑，例如可列舉：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、酮類、酯類、內酯類、醚類、鹵化烴類、烴類等。

作為該等之具體例，

酮類例如可列舉丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等；

酯類例如可列舉乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、草酸二乙酯等；

內酯類例如可列舉 γ -丁內酯等；

醚類例如可列舉乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃等；

鹵化烴類例如可列舉二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、氯苯、鄰二氯苯等；

烴類例如可列舉己烷、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。

(感光性聚醯亞胺前驅物之製備)

於上述酸/酯體(典型而言，在溶解於上述反應溶劑中之溶液狀態下)中，較佳為於冰浴冷卻下投入適當之脫水縮合劑進行混合，藉此將酸/酯體製成多酸酐。繼而，於其中滴加投入使本發明中較佳地使用之具有2價有機基Y之二胺類溶解或分散於另一溶劑中而成者。然後，藉由使兩者進行醯胺縮聚，能夠獲得目標之感光性聚醯亞胺前驅物。亦可與上述具有2價有機基Y之二胺類一起併用二胺基矽氧烷類。

作為上述脫水縮合劑，例如可列舉：二環己基碳二醯亞胺、1-乙氧羰基-2-乙氧基-1,2-二氫喹啉、1,1-羰二氧基-2-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二丁二醯亞胺基碳酸酯等。

按照以上之方式獲得作為中間物之多酸酐。

於本發明中，作為較佳地用於與按照上述方式獲得之多酸酐之反應的具有2價有機基Y之二胺類，以具有上述通式(31)所示之結構之二胺為代表，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)萘等；以及

該等之苯環上之氫原子之一部分由甲基、乙基、羥基甲基、羥基乙基、鹵素原子等所取代者；及

該等之混合物等。

作為上述取代體之具體例，例如可列舉：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、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(氟)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基八氟聯苯等；及

該等之混合物等。該等之中，作為較佳地使用，可列舉：對苯二胺、4,4'-二胺基二苯醚、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(氟)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基八氟聯苯等。更佳可列舉：對苯二胺、4,4'-二胺基二苯醚等及該等之混合物等。二胺類並不限定於上述例示。

二胺基矽氧烷類係以由本發明之感光性樹脂組合物所形成之塗膜與各種基板之間的密接性之提昇為目的，於製備(A)感光性聚醯亞胺前驅物時，與上述包含2價有機基Y之二胺類併用。作為此種二胺基矽氧烷類之具體例，例如可列舉：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。

醯胺縮聚反應結束後，視需要將共存於該反應液中之脫水縮合劑之吸水副產物濾出。其後，於含有聚合物成分之溶液中投入適當之不良溶劑(例如水、脂肪族低級醇、其混合液等)，藉此使聚合物成分析出。進而，視需要反覆進行再溶解及再沈澱析出操作等操作，藉此對聚合物進行純化。其後，進行真空乾燥，藉此對目標之感光性聚醯亞胺前驅物進行單離。為了提昇純化度，亦可藉由使該聚合物之溶液通過填充有以適當之有機溶劑進行膨潤之陰離子及/或陽離子交換樹脂之管柱而去除離子性雜質。

關於酯鍵結型聚醯亞胺前驅物之重量平均分子量(Mw)，就熱處理後

所獲得之膜之耐熱性及機械特性之觀點而言，作為由凝膠滲透層析法(GPC)所獲得之聚苯乙烯換算值，較佳為1,000以上，更佳為5,000以上。重量平均分子量(Mw)之上限較佳為100,000以下。就對於顯影液之溶解性之觀點而言，重量平均分子量(Mw)之上限更佳為50,000以下。作為凝膠滲透層析法之展開溶劑，推薦有四氫呋喃或N-甲基-2-吡咯啉酮。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。

關於藉由上述方法所合成之(A)感光性聚醯亞胺前驅物，單獨形成之預烘烤後之膜之i射線吸光度係根據分子結構而採用各種值。然而，混合物之i射線吸光度成為各成分之i射線吸光度之算術平均值。因此，藉由以適當之比率組合2種以上之(A)感光性聚醯亞胺前驅物，能夠獲得與機械物性、熱物性等之平衡並且將(A)感光性聚醯亞胺前驅物之預烘烤後之10 μm 厚膜之i射線吸光度設為0.8~2.0。

[(B)成分]

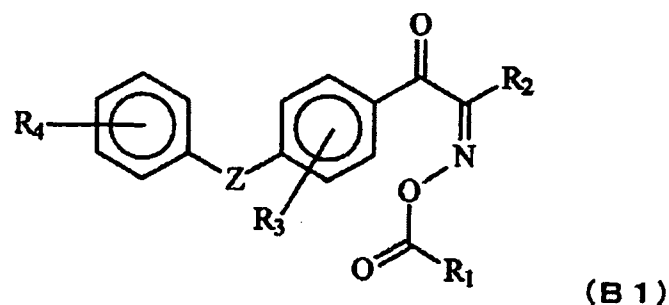
其次，對本發明中所使用之(B)成分進行說明。

本發明中之(B)成分係0.001 wt%溶液之i射線吸光度為0.02以上且0.5以下，較佳為0.25以下，更佳為0.15以下，並且g射線及h射線吸光度均為0.02以下之肟酯。該等肟酯具有感光性，故而為利用光微影法進行之感光性樹脂之圖案化所必需。

就高溫保存試驗後之Cu之空隙抑制之觀點而言，i射線吸光度較佳為0.5以下。g射線及h射線吸光度均較佳為0.02以下。就光微影法中之感度之觀點而言，i射線吸光度較佳為0.02以上。

能夠於本發明中使用之(B)成分包含下述通式(B1)：

[化33]

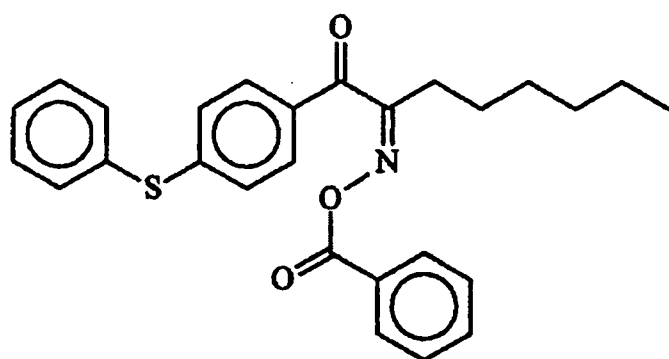


(式(B1)中，Z為硫或氧原子， $R_1 \sim R_4$ 分別獨立地表示氫原子或1價有機基)所表示之結構。

此處，可較佳地用作 $R_1 \sim R_4$ 者分別獨立為選自氫原子或碳數1~20之直鏈、支鏈或環狀之烷基、烷基芳基、芳基烷基、羥基烷氧基中之基。具體而言，可列舉：氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、正己基、異己基、正辛基、異辛基、正癸基、異癸基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、甲基環戊基、環戊基甲基、甲基環己基、環己基甲基、苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基、羥基乙氧基、羥基丙氧基等。

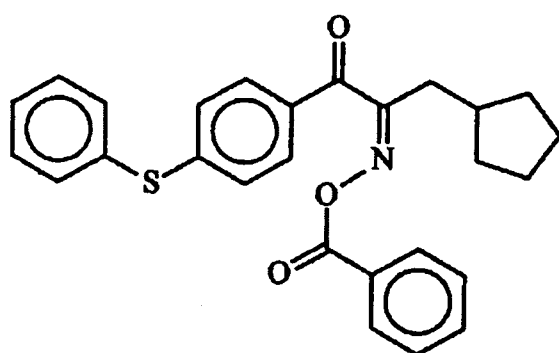
較佳地用作該等(B)成分者包含選自下述式(B2)~(B5)：

[化34]

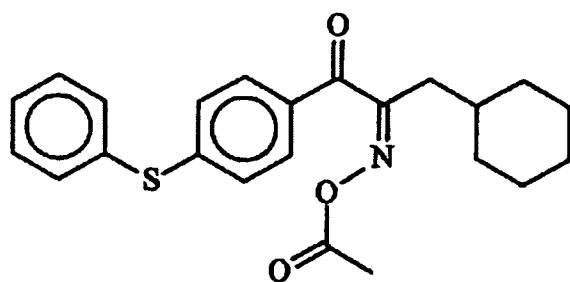


(B 2)

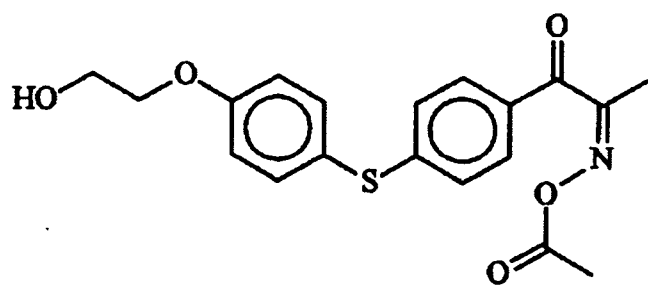
[化35]



(B 3)



(B 4)



(B 5)

中之至少1種。作為較佳地使用之(B)成分之商品名，例如可列舉：

BASF公司製造之Irgacure OXE-01、常州強力新電子材料有限公司製造之

第 27 頁(發明說明書)

TR-PBG-305、常州強力新電子材料有限公司製造之TR-PBG-3057、ADEKA公司製造之NCI-930等。

該等(B)成分係相對於(A)成分100質量份而以0.1質量份以上且10質量份以下之添加量使用，較佳為以0.5質量份以上且5質量份以下之添加量使用。於(B)成分之添加量相對於(A)成分100質量份而未達0.1質量份之情形時，於高溫保存試驗後，Cu層與聚醯亞胺層之界面之空隙產生抑制效果不充分。又，若(B)成分之添加量相對於(A)成分100質量份而超過10質量份，則組合物之過濾性或塗佈性下降。

於本發明中較佳地使用之肟酯具有如下特徵：於觀察到0.001 wt%溶液之g射線、h射線、i射線吸光度時，i射線透過率均為0.02以上且0.15以下，對於g射線及h射線均幾乎無吸收。通常，用作光聚合起始劑之肟酯亦存在i射線吸光度高於本發明者且對於g射線及h射線具有吸收者。另一方面，一部分肟酯亦存在g射線、h射線、i射線均幾乎無吸收且必需與增感劑組合使用者。

關於本發明之肟酯，根據上述特徵之g射線、h射線、i射線吸收光譜，於曝光時不僅產生光聚合起始自由基，而且產生特定量之特定之胺。可認為藉由該胺與Cu發揮特異性之相互作用而抑制高溫保存試驗時之Cu之遷移。

[(C)其他成分]

本發明之感光性樹脂組合物亦可進而含有除上述(A)成分及(B)成分以外之成分。

本發明之感光性樹脂組合物典型而言係作為液狀感光性樹脂組合物使用，其係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而製

成清漆狀者。因此，作為(C)其他成分，可列舉溶劑。除此以外，作為(C)其他成分，例如可列舉：上述(A)成分之感光性聚醯亞胺前驅物以外之樹脂、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、唑類化合物、受阻酚化合物等。

作為上述溶劑，例如可列舉極性有機溶劑、醇類等。

作為溶劑，就對於(A)感光性聚醯亞胺前驅物之溶解性之方面而言，較佳為使用極性有機溶劑。具體而言，例如可列舉：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、二甲基亞砷、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。該等可單獨或組合2種以上而使用。

作為本發明中之溶劑，就提昇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典型而言為於分子內具有醇性羥基且不具有烯烴系雙鍵之醇。

作為具體例，例如可列舉：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、丙二醇等二醇類；

等。

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。

關於上述溶劑，根據感光性樹脂組合物之所需之塗佈膜厚及黏度，相對於(A)感光性聚醯亞胺前驅物100質量份，可於例如30~1500質量份之範圍、較佳為100~1000質量份之範圍內使用。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全部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得良好。於不具有烯烴系雙鍵之醇之含量為50質量%以下之情形時，(A)感光性聚醯亞胺前驅物之溶解性變得良好。

本發明之感光性樹脂組合物亦可進而含有除上述(A)感光性聚醯亞胺前驅物以外之樹脂成分。作為可含有之樹脂成分，例如可列舉：聚醯亞胺、聚喹唑、聚喹唑前驅物、酚系樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、矽氧烷樹脂、丙烯酸系樹脂等。該等樹脂成分之調配量相對於(A)感光性聚醯亞胺前驅物100質量份而較佳為0.01~20質量份之範圍。

於本發明之感光性樹脂組合物中，可為了提昇感光度而任意調配增感劑。作為該增感劑，例如可列舉：米其勒酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙基胺基亞苄基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苄基)環己酮、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苄基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲基胺基)查耳酮、4,4'-雙(二乙基胺基)查耳酮、對二甲基胺基亞桂皮基茚酮、對二甲基胺基亞苄基茚酮、2-(對二甲基胺基苯基伸聯苯基)-苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯基伸乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯基伸乙烯基)異茚并

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-苳氧基羰基-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-苳基-N'-乙基乙醇胺、N-苳基二乙醇胺、N-對甲苳基二乙醇胺、N-苳基乙醇胺、4-咪啉基二苳甲酮、二甲基胺基苳甲酸異戊酯、二乙基胺基苳甲酸異戊酯、2-巰基苳并咪唑、1-苳基-5-巰基四唑、2-巰基苳并噻唑、2-(對二甲基胺基苳乙烯基)苳并噻唑、2-(對二甲基胺基苳乙烯基)苳并噻唑、2-(對二甲基胺基苳乙烯基)萘并(1,2-d)噻唑、2-(對二甲基胺基苳甲醯基)苳乙烯、二苳基乙醯胺、苳甲醯苳胺、N-甲基乙醯苳胺、3',4'-二甲基乙醯苳胺等。該等可單獨或組合例如2~5種而使用。

感光性樹脂組合物含有用於提昇感光度之增感劑之情形時之調配量相對於(A)感光性聚醯亞胺前驅物100質量份而較佳為0.1~25質量份。

於本發明之感光性樹脂組合物中，可為了提昇凸紋圖案之解像性而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而進行自由基聚合反應之(甲基)丙烯酸系化合物。

尤其可列舉：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(甲基)丙烯酸酯；

丙二醇或聚丙二醇之單或二(甲基)丙烯酸酯；

甘油之單、二或三(甲基)丙烯酸酯；

環己烷二(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(甲基)丙烯酸酯；

新戊二醇之二(甲基)丙烯酸酯；

雙酚A之單或二(甲基)丙烯酸酯；

苯三甲基丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸異苄酯；

丙烯醯胺及其衍生物；

甲基丙烯酸醯胺及其衍生物；

三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯；

甘油之二或三(甲基)丙烯酸酯；

季戊四醇之二、三或四(甲基)丙烯酸酯；及

該等化合物之環氧乙烷或環氧丙烷加成物等化合物；但並不限定於以上者。

於本發明之感光性樹脂組合物含有用於提昇凸紋圖案之解像性的上述具有光聚合性不飽和鍵之單體之情形時，其調配量相對於(A)感光性聚醯亞胺前驅物100質量份而較佳為1～50質量份。

為了提昇由本發明之感光性樹脂組合物所形成之膜與基板之接著性，可於該感光性樹脂組合物中任意調配接著助劑。作為接著助劑，例如可列舉： 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-甲基丙烯酸醯氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、二甲氧基甲基-3-哌啶基丙基矽烷、二乙氧基-3-縮水甘油氧基丙基甲基矽烷、N-(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)丁二醯亞胺、N-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]鄰苯二甲醯胺酸、二苯甲酮-3,3'-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基醯胺)-4,4'-二羧酸、苯-1,4-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]

丙基醯胺)-2,5-二羧酸、3-(三乙氧基矽烷基)丙基丁二酸酐、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷等矽烷偶合劑及三(乙基乙醯乙酸基)鋁、三(乙醯丙酮酸)鋁、乙醯乙酸乙基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，其調配量相對於(A)成分之感光性聚醯亞胺前驅物100質量份而較佳為0.5~25質量份之範圍。

於本發明之感光性樹脂組合物尤其是在包含溶劑之溶液狀態下之情形時，為了提昇其保存時之黏度及感光度之穩定性，可於該感光性樹脂組合物中任意調配熱聚合抑制劑。作為熱聚合抑制劑，例如使用：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-苯基蔡胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己烷二胺四乙酸、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-苯基羥胺銨鹽、N-亞硝基-N-(1-萘基)羥胺銨鹽等。

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之調配量，相對於(A)感光性聚醯亞胺前驅物100質量份而較佳為0.005~12質量份之範圍。

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，為了抑制銅上之變色，可任意調配唑類化合物噁吩衍生物等含氮雜環化合物。作為唑類化合物，例如可列舉：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-(2-二甲基胺基乙基)三唑、5-苄基-1H-三唑、羥基苯

基三唑、1,5-二甲基三唑、4,5-二乙基-1H-三唑、1H-苯并三唑、2-(5-甲基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-[2-羥基-3,5-雙(α,α -二甲基苄基)苯基]-苯并三唑、2-(3,5-二第三丁基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苯基)-苯并三唑、2-(3,5-二第三戊基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-第三辛基苯基)苯并三唑、羥基苯基苯并三唑、甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、4-甲基-1H-苯并三唑、4-羧基-1H-苯并三唑、5-羧基-1H-苯并三唑、1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、5-胺基-1H-四唑、1-甲基-1H-四唑等。尤佳為選自甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑及4-甲基-1H-苯并三唑中之1種以上。該等唑類化合物可使用1種，亦可使用2種以上之混合物。

作為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、2,6-二胺基嘌呤、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、鳥嘌呤脒、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-氮雜鳥嘌呤、8-氮雜嘌呤、8-氮雜黃嘌呤、8-氮雜次黃嘌呤等及其衍生物。

於感光性樹脂組合物含有上述唑類化合物或嘌呤衍生物之情形時之調配量相對於(A)樹脂100質量份而較佳為0.1~20質量份。就感光度特性之觀點而言，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，在銅或銅合金上形成本發明之感光性

樹脂組合物之情形時，抑制銅或銅合金表面之變色。另一方面，於唑類化合物之調配量為20質量份以下之情形時，感光度優異。

為了抑制銅表面之變色，可代替上述唑類化合物或與上述唑類化合物一起而任意調配受阻酚化合物。作為受阻酚化合物，例如可列舉：2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚、2,5-二第三丁基-對苯二酚、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-羥基苯基)-異氰尿酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)苯、1,3,5-三(3-羥基-2,6-二甲基-4-異丙基苯基)-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-2,6-二甲基苯基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第二丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[4-(1-乙基丙基)-3-羥基-2,6-二甲基苯基]-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[4-三乙基甲基-3-羥基-2,6-二甲基苯基]-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(3-羥基-2,6-二甲基-4-苯基苯基)-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-2,5,6-三甲基苯基)-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-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-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，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-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等。

受阻酚化合物之調配量相對於(A)感光性聚醯亞胺前驅物100質量份而較佳為0.1~20質量份，就感光度特性之觀點而言，更佳為0.5~10質量份。於受阻酚化合物相對於(A)感光性聚醯亞胺前驅物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，可防止銅或銅合金之變色、腐蝕。另一方面，於受阻酚化合物之調配量為20質量份以下之情形時，可維持該感光性樹脂組合物之優異之感光度。

於本發明之感光性樹脂組合物中，亦可含有交聯劑。交聯劑可為於對使用本發明之感光性樹脂組合物形成之凸紋圖案進行加熱硬化時，能夠使(A)樹脂交聯，或者交聯劑自身能夠形成交聯網絡之交聯劑。交聯劑能夠進一步強化由感光性樹脂組合物所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：作為含有羥甲基及/或烷氧基甲基之化合物之CYMEL(註冊商標)300、301、303、370、325、327、701、266、267、

238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174；UFR65、300；MICOAT 102、105(以上由MITSUI CYTEC公司製造)、NIKALAC(註冊商標)MX-270、-280、-290；NIKALAC MS-11；NIKALAC MW-30、-100、-300、-390、-750(以上由三和化學公司製造)、DML-OCHP、DML-MBPC、DML-BPC、DML-PEP、DML-34X、DML-PSBP、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-POP、DML-PFP、DML-MBOC、BisCMP-F、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BisOC-P、DMOM-PTBT、TMOM-BP、TMOM-BPA、TML-BPAF-MF(以上由本州化學工業公司製造)、苯二甲醇、雙(羥基甲基)甲酚、雙(羥基甲基)二甲氧基苯、雙(羥基甲基)二苯醚、雙(羥基甲基)二苯甲酮、羥基甲基苯甲酸羥基甲基苯酯、雙(羥基甲基)聯苯、二甲基雙(羥基甲基)聯苯、雙(甲氧基甲基)苯、雙(甲氧基甲基)甲酚、雙(甲氧基甲基)二甲氧基苯、雙(甲氧基甲基)二苯醚、雙(甲氧基甲基)二苯甲酮、甲氧基甲基苯甲酸甲氧基甲基苯酯、雙(甲氧基甲基)聯苯、二甲基雙(甲氧基甲基)聯苯等。

又，可列舉：作為環氧乙烷化合物之苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、三酚型環氧樹脂、四酚型環氧樹脂、苯酚-二甲苯型環氧樹脂、萘酚-二甲苯型環氧樹脂、苯酚-萘酚型環氧樹脂、苯酚-二環戊二烯型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂、二乙二醇二縮水甘油醚、山梨醇聚縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚、1,1,2,2-四(對羥基苯基)乙烷四縮水甘油醚、甘油三縮水甘油醚、鄰第二丁基苯基縮水甘油醚、1,6-雙(2,3-環氧基丙氧基)萘、二甘油聚縮水甘油醚、聚乙二醇縮水甘油醚、YDB-340、YDB-412、YDF-2001、YDF-2004(以上為商品名、新日鐵化學(股)製造)、

NC-3000-H、EPPN-501H、EOCN-1020、NC-7000L、EPPN-201L、XD-1000、EOCN-4600(以上為商品名、日本化藥(股)製造)、EPIKOTE(註冊商標)1001、EPIKOTE 1007、EPIKOTE 1009、EPIKOTE 5050、EPIKOTE 5051、EPIKOTE 1031S、EPIKOTE 180S65、EPIKOTE 157H70、YX-315-75(以上為商品名、Japan Epoxy Resins(股)製造)、EHPE3150、PLACCEL G402、PUE101、PUE105(以上為商品名、Daicel Chemical Industries(股)製造)、EPICLON(註冊商標)830、850、1050、N-680、N-690、N-695、N-770、HP-7200、HP-820、EXA-4850-1000(以上為商品名、DIC公司製造)、DENACOL(註冊商標)EX-201、EX-251、EX-203、EX-313、EX-314、EX-321、EX-411、EX-511、EX-512、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-711、EX-731、EX-810、EX-911、EM-150(以上為商品名、NAGASE CHEMTEX公司製造)、EPOLIGHT(註冊商標)70P、EPOLIGHT 100MF(以上為商品名、共榮社化學製造)等。

又，可列舉：作為含異氰酸酯基之化合物之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、1,3-伸苯基雙亞甲基二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、TAKENATE(註冊商標)500、600、COSMONATE(註冊商標)NBDI、ND(以上為商品名、三井化學公司製造)、DURANATE(註冊商標)17B-60PX、TPA-B80E、MF-B60X、MF-K60X、E402-B80T(以上為商品名、旭化成化學公司製造)等。

又，可列舉：作為雙馬來醯亞胺化合物之4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、苯基甲烷雙馬來醯亞胺、間苯雙馬來醯亞胺、雙酚A二苯醚雙馬來醯亞胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-

伸苯基雙馬來醯亞胺、1,6'-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷、4,4'-二苯醌雙馬來醯亞胺、4,4'-二苯基砒雙馬來醯亞胺、1,3-雙(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯、1,3-雙(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯、BMI-1000、BMI-1100、BMI-2000、BMI-2300、BMI-3000、BMI-4000、BMI-5100、BMI-7000、BMI-TMH、BMI-6000、BMI-8000(以上為商品名、大和化成工業(股)製造)等，只要為如上所述般進行熱交聯之化合物，則並不限定於該等。

於使用交聯劑之情形時，作為其調配量，相對於(A)樹脂100質量份而較佳為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，表現良好之耐熱性及耐化學品性。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。

<硬化凸紋圖案之形成方法>

又，本發明亦提供一種硬化凸紋圖案之形成方法。

本發明之硬化凸紋圖案之形成方法之特徵在於按照下述所記載之順序包含例如以下之步驟：

(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感光性樹脂層之塗佈步驟；

(2)對感光性樹脂層進行曝光之曝光步驟；

(3)藉由使曝光後之感光性樹脂層顯影而形成凸紋圖案之顯影步驟；以及

(4)藉由對凸紋圖案進行加熱處理而形成硬化凸紋圖案之加熱步驟。

以下，對各步驟之典型之態樣進行說明。

(1)塗佈步驟

於本步驟中，將本發明之感光性樹脂組合物塗佈於基板上，視需要於

其後進行乾燥，藉此形成感光性樹脂層。

作為基板，例如可使用：包含矽、鋁、銅、銅合金等之金屬基板；

環氧樹脂、聚醯亞胺、聚苯并呋唑等樹脂基板；

於上述樹脂基板形成金屬電路而成之基板；以及

複數種金屬或金屬與樹脂積層多層而成之基板；等。

於本發明中，藉由使用基板之至少表面包含Cu之基板，能夠獲得本發明之效果，即抑制Cu層與聚醯亞胺層之界面的空隙之產生，故而尤佳。但是，即便為除此以外之基板，本發明亦能夠使用。

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。例如可使用利用旋轉塗佈機、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。

視需要可對感光性樹脂組合物膜進行乾燥。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。又，塗膜之乾燥較理想為於不發生感光性樹脂組合物中之(A)感光性聚醯亞胺前驅物(聚醯胺酸酯)之醯亞胺化之條件下進行。具體而言，於進行風乾或加熱乾燥之情形時，可於20℃～140℃、1分鐘～1小時之條件下進行乾燥。藉由以上方式，能夠於基板上形成感光性樹脂層。

(2)曝光步驟

於本步驟中，對上述中所形成之感光性樹脂層進行曝光。作為曝光裝置，例如使用接觸式對準機、鏡面投影、步進機等曝光裝置。曝光可經由具有圖案之光罩或主光罩(reticle)進行或者直接進行。用於曝光之光線例如為紫外線光源等。

於曝光後，為了感光度之提昇等，視需要亦可實施藉由任意之溫度及

時間之組合的曝光後烘烤(PEB)及/或顯影前烘烤。烘烤條件之範圍較佳為溫度40~120℃、時間10秒~240秒。但是，只要不為抑制本發明之感光性樹脂組合物之各特性者，則並不限定於該範圍。

(3)顯影步驟

於本步驟中，對曝光後之感光性樹脂層中之未曝光部進行顯影去除。作為使曝光(照射)後之感光性樹脂層顯影之顯影方法，可選擇使用先前已知之光阻之顯影方法。例如為旋轉噴霧法、覆液法、伴隨超音波處理之浸漬法等。又，於顯影後，為了凸紋圖案之形狀之調整等，視需要亦可實施藉由任意之溫度及時間之組合的顯影後烘烤。顯影後烘烤之溫度例如可設為80~130℃。顯影後烘烤時間例如可設為0.5~10分鐘。

作為用於顯影之顯影液，較佳為針對於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。作為良溶劑，較佳為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。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。於將良溶劑與不良溶劑混合使用之情形時，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率。又，亦可組合2種以上例如數種各溶劑而使用。

(4)加熱步驟

於本步驟中，對藉由上述顯影所獲得之凸紋圖案進行加熱而使感光成分稀散，並且使(A)感光性聚醯亞胺前驅物醯亞胺化，藉此轉換成包含聚醯亞胺之硬化凸紋圖案。

作為加熱硬化之方法，可選擇利用加熱板者、使用烘箱者、使用可設

定溫度程序之升溫式烘箱者等各種方法。加熱例如可於 $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、30分鐘 $\sim$ 5小時之條件下進行。作為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。

按照以上之方式，可製造硬化凸紋圖案。

<半導體裝置>

本實施例之半導體裝置係具有銅配線及設置於銅配線上之絕緣層者，且

於濕度5%之空氣中在 150°C 之條件下保存168小時後，銅配線之與絕緣層相接之面的上述銅配線之空隙(void)部分之面積為10%以下。空隙部分之面積越小，越不易造成高溫保存試驗後之短路或斷線，故而較佳。

空隙部分之面積較佳為9%以下，更佳為8%以下，更佳為7%以下，更佳為6%以下，更佳為5%以下，更佳為4%以下，更佳為3%以下，更佳為2%以下，更佳為1%以下。

作為空隙部分之面積之測定方法，可列舉下述實施例中所記載之測定方法。推測銅配線層之銅成分移動至絕緣層而產生之空隙由真空或空氣等氣體所充滿。

上述半導體裝置例如可為具有作為半導體元件之基材及於該基材上藉由上述硬化凸紋圖案形成方法所形成之硬化凸紋圖案者。

即，本發明之半導體裝置具有基材及形成於該基材上之硬化凸紋圖案。上述硬化凸紋圖案之特徵在於含有聚醯亞胺樹脂及上述通式(B1)所表示之化合物。上述半導體裝置例如可藉由如下方法而製造，該方法係使用半導體元件作為基材，包含上述硬化凸紋圖案之形成方法作為步驟之一部分。即，形成藉由上述硬化凸紋圖案形成方法所形成之硬化凸紋圖案作為

例如表面保護膜、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。並且，藉由與公知之半導體裝置之製造方法組合，可製造本發明之半導體裝置。

本發明之半導體裝置例如在應用有包含Cu層之金屬再配線層及包含聚醯亞胺樹脂之凸紋圖案之情形時，成為界面之空隙之產生得到抑制而密接性較高者，成為具有優異之特性者。

本發明之感光性樹脂組合物除用於如上所述之半導體裝置以外，於多層電路之層間絕緣、可撓性覆銅板之面塗、阻焊膜、液晶配向膜等用途中亦較為有用。

[實施例]

以下，藉由實施例而具體地說明本發明，但本發明並不限定於此。實施例、比較例及製造例中之感光性樹脂組合物之物性係依據以下之方法而進行測定及評價。

(1)重量平均分子量

藉由下述方法所合成之各聚醯胺酸酯之重量平均分子量(Mw)係使用凝膠滲透層析法(GPC)並藉由標準聚苯乙烯換算而進行測定。將GPC之分析條件記載於以下。

管柱：昭和電工公司製造 商標名 Shodex 805M/806M串聯

標準單分散聚苯乙烯：昭和電工(股)製Shodex STANDARD SM-105

溶離液：N-甲基-2-吡咯啉酮 40℃

流速：1.0 ml/min

檢測器：昭和電工製 商標名 Shodex RI-930

(2)Cu上之硬化凸紋圖案之製作

於6英吋矽晶圓(FUJIMI電子工業股份有限公司製造、厚度 $625 \pm 25 \mu\text{m}$)上，使用濺鍍裝置(L-440S-FHL型、CANON ANELVA公司製造)依序濺鍍200 nm厚之Ti、400 nm厚之Cu。繼而，於該晶圓上，使用塗佈顯影機(coater developer)(D-Spin60A型、SOKUDO公司製造)旋轉塗佈藉由下述方法所製備之感光性聚醯胺酸酯組合物並進行乾燥，藉此形成10 μm 厚之塗膜。對於該塗膜，使用附測試圖案之光罩並利用平行光光罩對準機(PLA-501FA型、CANON公司製造)照射300 mJ/cm^2 之能量。其次，使用環戊酮作為顯影液並利用塗佈顯影機(D-Spin60A型、SOKUDO公司製造)對該塗膜進行噴霧顯影。然後，使用丙二醇甲醚乙酸酯進行沖洗，藉此獲得Cu上之凸紋圖案。

使用升溫程序式固化爐(VF-2000型、KOYO LINDBERG公司製造)，於氮氣環境下且於各實施例中所記載之溫度下，對在Cu上形成有該凸紋圖案之晶圓進行2小時加熱處理。按照此種方式，於Cu上獲得約6~7 μm 厚之包含聚醯亞胺樹脂之硬化凸紋圖案。

(3)Cu上之硬化凸紋圖案之高溫保存試驗及其後之評價

使用升溫程序式固化爐(VF-2000型、KOYO LINDBERG公司製造)，於濕度5%之空氣中且於150℃下，對在Cu上形成有該硬化凸紋圖案之晶圓進行168小時加熱。繼而，使用電漿表面處理裝置(EXAM型、神港精機公司製造)，藉由電漿蝕刻去除Cu上之聚醯亞胺樹脂層。電漿蝕刻條件如下所述。

輸出：133 W

氣體種類-流量：O₂：40 ml/min + CF₄：1 ml/min

氣壓：50 Pa

模式：硬模式(hard mode)

蝕刻時間：1800秒

使用FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope，場發射掃描式電子顯微鏡)(S-4800型、日立高新技術公司製造)自正上方以1000倍對將聚醯亞胺樹脂層全部去除後之Cu表面進行觀察。並且，對於 $126\text{ }\mu\text{m}\times 87\text{ }\mu\text{m}$ 之面積，以 1280×960 之像素數進行照片拍攝。此處，對於所拍攝之照片，使用圖像解析軟體(A像君、旭化成公司製造)算出空隙於Cu層之表面所占之面積比率。即，根據SEM像之對比度而分離成作為空隙之部分與並非其之部分。將空隙部分之像素數除以照片整體之像素數，藉此算出自Cu面之上方觀察到之空隙之面積比率。

<製造例1>((A)感光性聚醯亞胺前驅物(聚合物A-1)之合成)

將4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)155.1 g加入至2升容量之可分離式燒瓶中，添加甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)134.0 g及 γ -丁內酯400 ml。於室溫下一面攪拌一面添加吡啶79.1 g，藉此獲得反應混合物。由反應所引起之發熱結束後，放冷至室溫，進而靜置16小時。

其次，於冰浴冷卻下，在反應混合物中，一面攪拌一面歷經40分鐘添加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。繼而，一面攪拌一面歷經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中而成之懸浮液。進而於室溫下攪拌2小時後，添加乙醇30 ml並攪拌1小時。其後，添加 γ -丁內酯400 ml。藉由過濾而除去反應混合物中所產生之沈澱物，獲得反應液。

將所獲得之反應液添加於3升乙醇中而生成包含粗聚合物之沈澱物。濾取所生成之粗聚合物，將其溶解於四氫呋喃1.5升中而獲得粗聚合物溶

液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加於28升水中而使聚合物沈澱，濾取所獲得之沈澱物後進行真空乾燥，藉此獲得粉末狀聚合物A-1。

對該聚合物A-1之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為20,000。

<製造例2> ((A)感光性聚醯亞胺前驅物(聚合物A-2)之合成)

於製造例1中，代替4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐155.1 g而使用3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐147.1 g，除此以外，與製造例1中所記載之方法同樣地進行反應，藉此獲得聚合物A-2。

對該聚合物A-2之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為22,000。

<製造例3> ((A)感光性聚醯亞胺前驅物(聚合物A-3)之合成)

於製造例1中，代替4,4'-二胺基二苯醚(DADPE)93.0 g而使用2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯94.1 g，除此以外，與上述製造例1中所記載之方法同樣地進行反應，獲得聚合物A-3。

藉由凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)而對聚合物A-3之分子量進行測定，結果重量平均分子量(Mw)為21,000。

<實施例1>

將作為(A)成分之聚合物A-3 100 g、作為(B)成分之B-2 2 g、作為(C)成分之四乙二醇二甲基丙烯酸酯8 g、2-亞硝基-1-萘酚0.05 g、N-苯基二乙醇胺4 g、N-(3-(三乙氧基矽烷基)丙基)鄰苯二甲醯胺酸0.5 g及二苯甲酮-3,3'-雙(N-(3-三乙氧基矽烷基)丙基醯胺)-4,4'-二羧酸0.5 g溶解於包含N-甲基吡咯啉酮及乳酸乙酯之混合溶劑(重量比8:2)中，以黏度成為約35泊之方式調整溶劑之量，藉此製成感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法於200℃下進行固化而於Cu層上製作硬化凸紋圖案。進行高溫保存試驗後，對空隙於Cu層之表面所占之面積比率

進行評價。空隙之面積比率為8%。

<實施例2>

於上述實施例1中，作為(B)成分，將B-2變更為B-3，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案。對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為4%。

<實施例3>

於上述實施例1中，作為(B)成分，將B-2變更為B-4，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案。對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為4%。

<實施例4>

於上述實施例1中，作為(B)成分，將B-2變更為B-5，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案。對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為6%。

<實施例5>

於上述實施例1中，作為(A)成分，將聚合物A-3變更為聚合物A-1，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案。對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為5%。

<實施例6>

於上述實施例1中，作為(A)成分，將聚合物A-3變更為聚合物A-1，作

為(B)成分，將B-2變更為B-3，除此以外，以與實施例1相同之方式於Cu上製作硬化凸紋圖案。

對於該Cu上之硬化凸紋圖案，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案。對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為2%。

<實施例7>

於上述實施例1中，作為(A)成分，將聚合物A-3變更為聚合物A-1，作為(B)成分，將B-2變更為B-4，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案。對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為2%。

<實施例8>

於上述實施例1中，作為(A)成分，將聚合物A-3變更為A-1，作為(B)成分，將B-2變更為B-5，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案。對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為4%。

<實施例9>

於上述實施例1中，作為(A)成分，將聚合物A-3 100 g變更為聚合物A-1 50 g及聚合物A-2 50 g，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案，對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為3%。

< 實施例10 >

於上述實施例1中，作為(A)成分，將聚合物A-3 100 g變更為聚合物A-1 50 g及聚合物A-2 50 g，作為(B)成分，將B-2變更為B-3，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案，對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為1%。

< 實施例11 >

於上述實施例1中，作為(A)成分，將聚合物A-3 100 g變更為聚合物A-1 50 g及聚合物A-2 50 g，作為(B)成分，將B-2變更為B-4，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案，對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為1%。

< 實施例12 >

於上述實施例1中，作為(A)成分，將聚合物A-3 100 g變更為聚合物A-1 50 g及聚合物A-2 50 g，作為(B)成分，將B-2變更為B-5，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案，對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為2%。

< 比較例1 >

於上述實施例1中，作為(B)成分，將B-2變更為b-1，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案，對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為13%。

<比較例2>

於上述實施例1中，作為(A)成分，將聚合物A-3變更為聚合物A-1，作為(B)成分，將B-2變更為b-1，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案，對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為12%。

<比較例3>

於上述實施例1中，作為(A)成分，將聚合物A-3 100 g變更為聚合物A-1 50 g及聚合物A-2 50 g，作為(B)成分，將B-2變更為b-1，除此以外，以與實施例1相同之方式製備感光性樹脂組合物溶液。

對於該組合物，藉由上述方法而製作硬化凸紋圖案，對高溫保存試驗後之Cu層表面之空隙之面積比率進行評價。空隙之面積比率為12%。

對於實施例1～實施例12及比較例1～3之感光性樹脂組合物，將關於Cu層表面之空隙之面積比率之評價結果示於表1。

[表1]

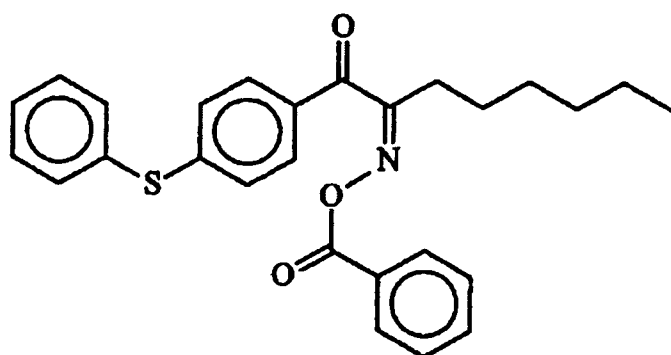
	(A)成分	(B)成分	替代成分	空隙面積比率%
實施例1	聚合物A-3	B-2		8
實施例2	聚合物A-3	B-3		4
實施例3	聚合物A-3	B-4		4
實施例4	聚合物A-3	B-5		6
實施例5	聚合物A-1	B-2		5
實施例6	聚合物A-1	B-3		2
實施例7	聚合物A-1	B-4		2
實施例8	聚合物A-1	B-5		4
實施例9	聚合物A-1/聚合物A-2	B-2		3
實施例10	聚合物A-1/聚合物A-2	B-3		1
實施例11	聚合物A-1/聚合物A-2	B-4		1
實施例12	聚合物A-1/聚合物A-2	B-5		2
比較例1	聚合物A-3		b-1	13
比較例2	聚合物A-1		b-1	12
比較例3	聚合物A-1/聚合物A-2		b-1	12

表1中之簡稱之說明：

(B)成分

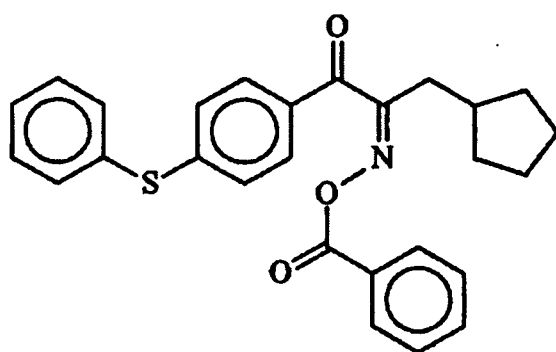
B-2

[化36]



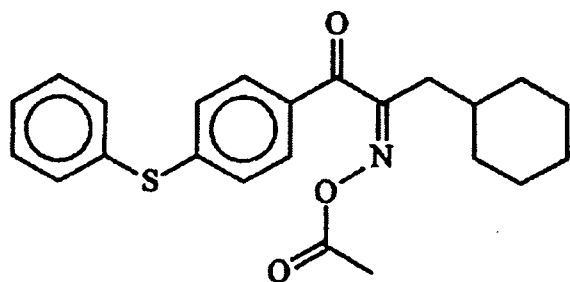
B-3

[化37]



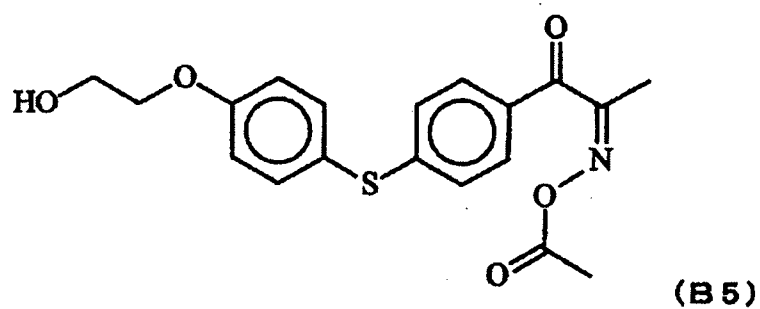
B-4

[化38]



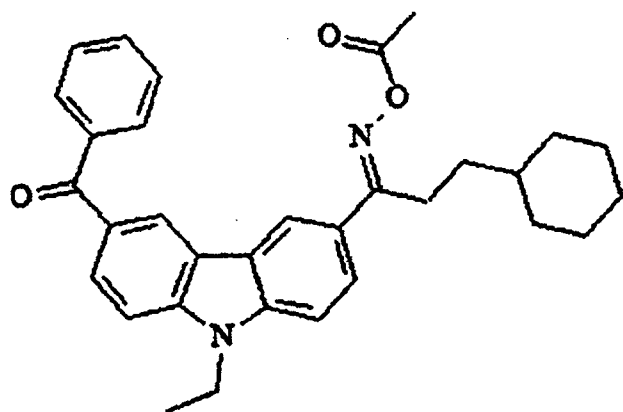
B-5

[化39]



b-1

[化40]



如表1所示，已知使用作為感光性聚醯亞胺前驅物之(A)成分與通式(B1)所表示之(B)成分的實施例1～實施例12之感光性樹脂組合物與代替

(B)成分而使用其他化合物(b-1)之比較例相比，於高溫保存試驗後大幅抑制Cu層與聚醯亞胺層相接之界面產生空隙。

根據以上之結果，確認藉由使用本發明之感光性樹脂組合物，即便於高溫保存試驗後亦抑制Cu層與聚醯亞胺層相接之界面產生空隙。於將本發明用於例如半導體裝置中之情形時，成為Cu層(金屬再配線層)與聚醯亞胺層(凸紋圖案)之密接性較高者，成為具有優異之特性者。

可知，其中尤其是藉由將通式(A1)所表示之A成分設為特定之結構，而更確實地抑制了空隙。

以上，對本發明之實施形態進行了說明，但本發明並不限定於此，可於不脫離發明主旨之範圍內進行適當變更。

[產業上之可利用性]

藉由使用本發明之感光性樹脂組合物，即便於高溫保存試驗後，Cu層與聚醯亞胺層相接之界面亦不產生空隙而成為密接性較高者，例如可較佳地用於對製造半導體裝置、多層配線基板等之電性、電子材料有用之感光性材料之領域。

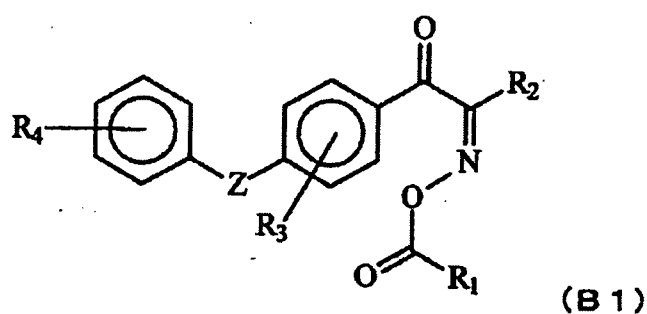
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種感光性樹脂組合物，其特徵在於含有：作為感光性聚醯亞胺前驅物之(A)成分、及

具有下述通式(B1)：

[化1]



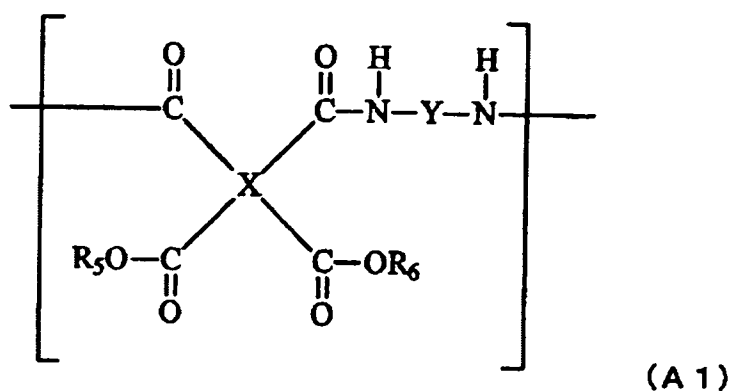
(式(B1)中，Z為硫或氧原子， $R_1 \sim R_4$ 分別獨立地表示氫原子或1價有機基)

所表示之結構之(B)成分。

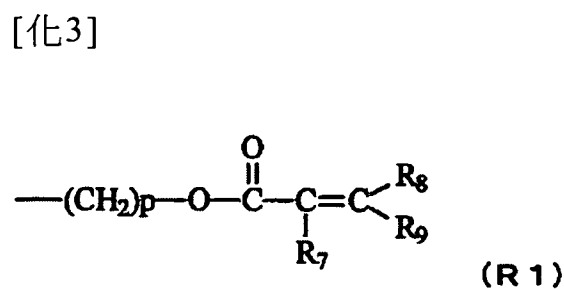
【第2項】

如請求項1之感光性樹脂組合物，其中上述(A)成分為包含下述通式(A1)：

[化2]



{通式(A1)中，X為4價有機基，Y為2價有機基，R₅及R₆分別獨立為氫原子、下述通式(R1)

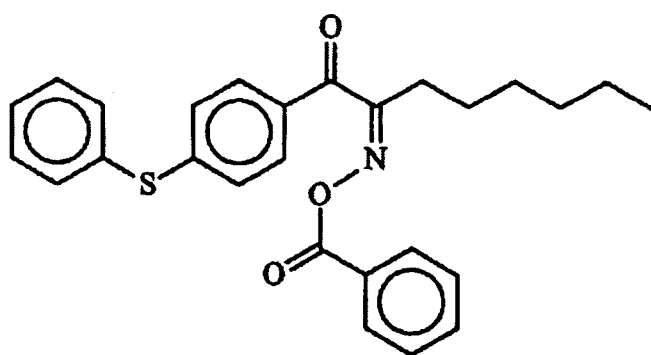


(通式(R1)中，R₇、R₈及R₉分別獨立為氫原子或C₁~C₃之有機基，p為選自2~10中之整數)所表示之1價有機基或C₁~C₄之飽和脂肪族基；其中，R₅及R₆之兩者不同時為氫原子}所表示之結構之感光性聚醯亞胺前驅物。

【第3項】

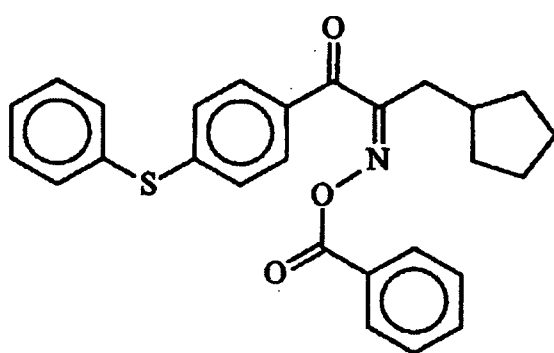
如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中上述(B)成分為選自下述式(B2)~(B5)：

[化4]



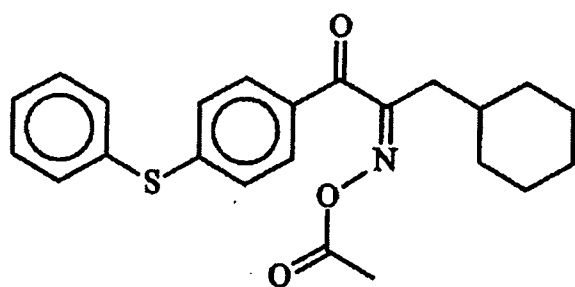
(B 2)

[化5]



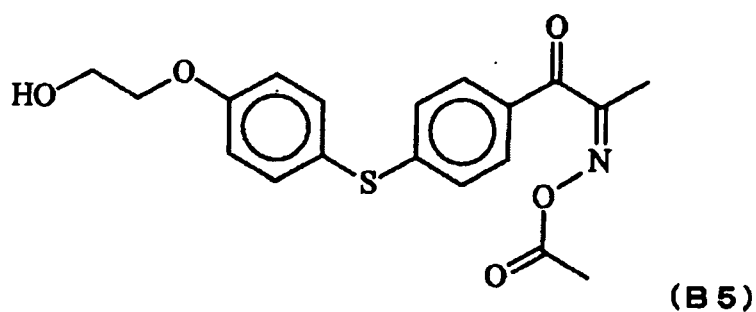
(B 3)

[化6]



(B 4)

[化7]



中之至少1種。

【第4項】

如請求項3之感光性樹脂組合物，其中上述(B)成分為選自上述(B3)～(B5)中之至少1種。

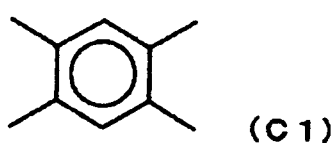
【第5項】

如請求項4之感光性樹脂組合物，其中上述(B)成分為選自上述(B3)～(B4)中之至少1種。

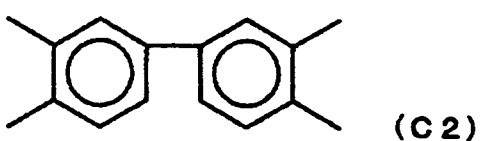
【第6項】

如請求項2至5中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)中之X為選自下述(C1)～(C3)：

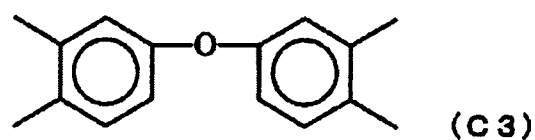
[化8]



[化9]



[化10]

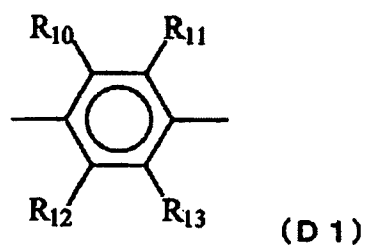


中之至少1種以上之4價有機基。

【第7項】

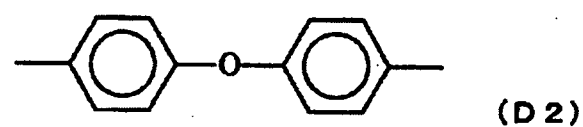
如請求項3至6中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)中之Y為選自下述(D1)～(D3)：

[化11]

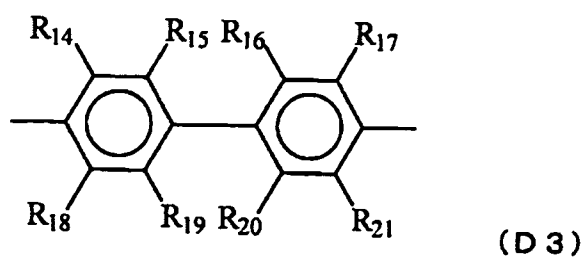


(通式(D1)中， $R_{10} \sim R_{13}$ 為氫原子或 $C_1 \sim C_4$ 之1價脂肪族基，可相互不同，亦可相同)

[化12]



[化13]



(通式(D3)中， $R_{14} \sim R_{21}$ 為氫原子、鹵素原子或 $C_1 \sim C_4$ 之1價有機基，可相互不同，亦可相同)
中之至少1種以上之2價有機基。

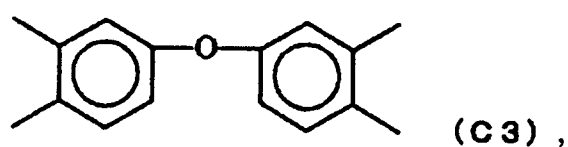
● 【第8項】

如請求項7之感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)中之Y為上述(D3)。

● 【第9項】

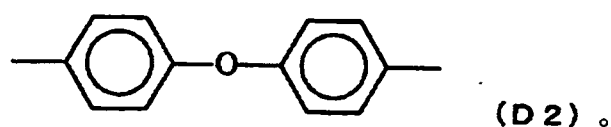
如請求項3至7中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)中之X為下述(C3)：

[化14]



且Y為下述(D2)：

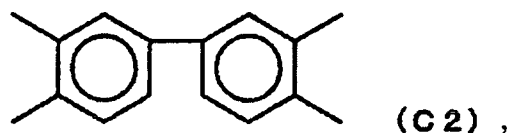
[化15]



【第10項】

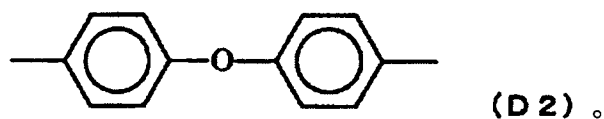
如請求項3至7中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)中之X為下述(C2)：

[化16]



且Y為下述(D2)：

[化17]



【第11項】

如請求項1至10中任一項之感光性樹脂組合物，其中相對於上述(A)成分100質量份之(B)成分之含量為0.1～10質量份。

【第12項】

如請求項1至11中任一項之感光性樹脂組合物，其中相對於上述(A)成分100質量份之(B)成分之含量為0.5～5質量份。

【第13項】

如請求項1至12中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述(A)成分為於側鏈具有自由基聚合性取代基之聚醯胺酸衍生物。

【第14項】

一種聚醯亞胺，其係使如請求項1至13中任一項之感光性樹脂組合物

硬化而獲得。

【第15項】

一種聚醯亞胺之製造方法，其包括：將如請求項1至13中任一項之感光性樹脂組合物塗佈於基板上之步驟；及
使上述感光性樹脂組合物醯亞胺化之步驟。

【第16項】

一種半導體裝置，其係具有銅配線及設置於上述銅配線上之絕緣層者，且

於濕度5%之空氣中在150℃之條件下保存168小時後，上述銅配線之與上述絕緣層相接之面的上述銅配線之空隙部分之面積為10%以下。

【第17項】

如請求項16之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為6%以下。

【第18項】

如請求項17之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為5%以下。

【第19項】

如請求項18之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為4%以下。

【第20項】

如請求項19之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為3%以下。

【第21項】

如請求項20之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為2%以下。

【第22項】

如請求項21之半導體裝置，其中上述空隙部分之面積為1%以下。

【第23項】

如請求項16至22中任一項之半導體裝置，其中上述絕緣層包含聚醯亞胺。

【第24項】

如請求項16至23中任一項之半導體裝置，其中上述絕緣層包含如請求項14之聚醯亞胺。