



(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 201011464 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：098117855

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl. : G03F7/004 (2006.01)  
C08L77/00 (2006.01)

G03F7/022 (2006.01)

(30)優先權：2008/05/29 日本 2008-141253  
2008/09/08 日本 2008-229982  
2009/01/21 日本 2009-011352

(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：丹羽基博 NIWA, MOTOHIRO (JP)；涉井智史 SHIBUI, SATOSHI (JP)；金田隆行 KANADA, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

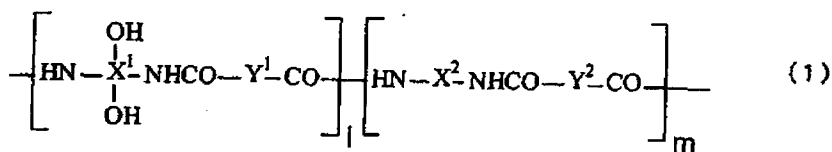
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 83 頁

(54)名稱

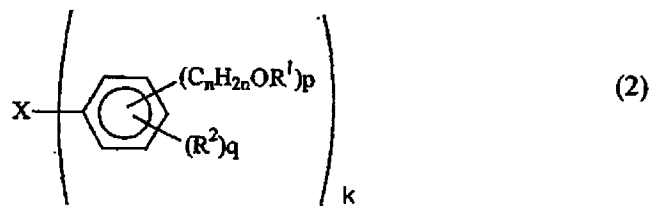
感光性樹脂組合物

(57)摘要

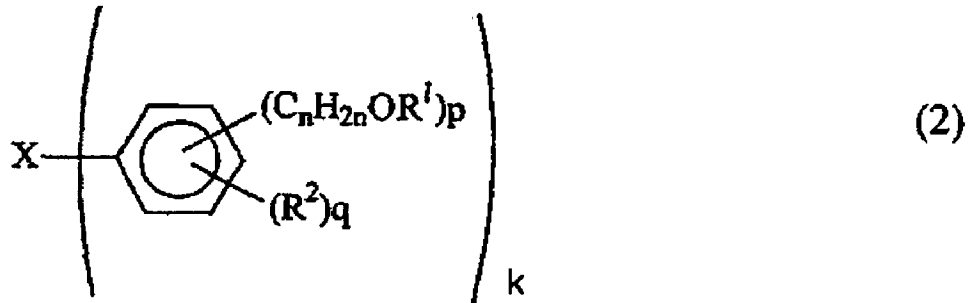
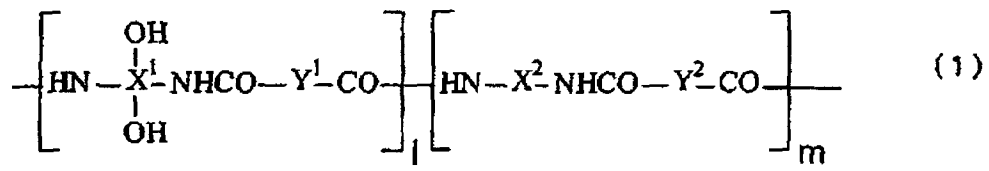
藉由本發明，提供一種保存穩定性優異、具有高靈敏度、且曝光後之靈敏度之時效穩定性優異之正型微影性能的新穎之感光性樹脂組合物，使用該組合物之硬化浮凸圖案之製造方法，以及具有該硬化浮凸圖案之半導體裝置。本發明之感光性樹脂組合物的特徵在於：包含(A)具有由下述通式(1)所表示之結構之羥基聚醯胺 100 質量份：



{式中，X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、l、m 為請求項中所定義者}、(B)由下述通式(2)所表示之含烷氧基烷基之化合物 0.01~30 質量份：



{式中，k、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、n、p、q 為請求項中所定義者}、以及(C)重氮醯化合物 1~100 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 201011464 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：098117855

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)**  
**C08L77/00 (2006.01)**

**G03F7/022 (2006.01)**

(30)優先權：2008/05/29 日本 2008-141253  
2008/09/08 日本 2008-229982  
2009/01/21 日本 2009-011352

(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：丹羽基博 NIWA, MOTOHIRO (JP)；涉井智史 SHIBUI, SATOSHI (JP)；金田隆行 KANADA, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

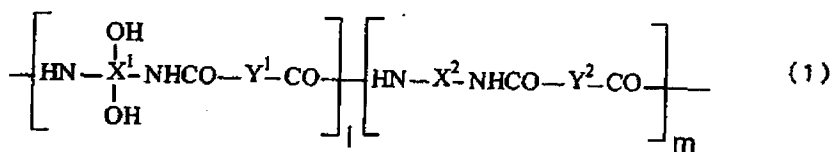
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 83 頁

(54)名稱

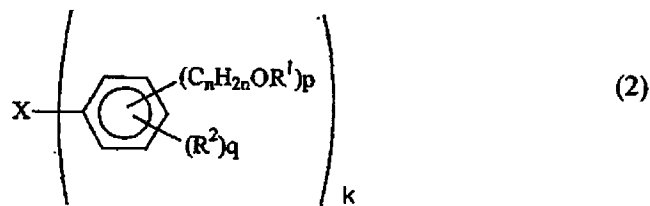
感光性樹脂組合物

(57)摘要

藉由本發明，提供一種保存穩定性優異、具有高靈敏度、且曝光後之靈敏度之時效穩定性優異之正型微影性能的新穎之感光性樹脂組合物，使用該組合物之硬化浮凸圖案之製造方法，以及具有該硬化浮凸圖案之半導體裝置。本發明之感光性樹脂組合物的特徵在於：包含(A)具有由下述通式(1)所表示之結構之羥基聚醯胺 100 質量份：



{式中，X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、l、m 為請求項中所定義者}、(B)由下述通式(2)所表示之含烷氧基烷基之化合物 0.01~30 質量份：



{式中，k、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、n、p、q 為請求項中所定義者}、以及(C)重氮醯化合物 1~100 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作半導體裝置之表面保護膜、層間絕緣膜之感光性樹脂組合物，使用該感光性樹脂組合物之具有耐熱性之硬化浮凸圖案之製造方法，以及包含該硬化浮凸圖案而成之半導體裝置。

### 【先前技術】

自先前以來，於半導體裝置之表面保護膜、層間絕緣膜中，使用兼具優異之耐熱性及電氣特性、機械特性等之聚醯亞胺樹脂。該聚醯亞胺樹脂目前通常以感光性聚醯亞胺前驅物組合物之形態來供給，具有如下特徵：藉由實施對基板之塗布、利用活性光線之圖案化、顯影、熱醯亞胺化處理等，可於半導體裝置上容易形成表面保護膜、層間絕緣膜等，與先前之非感光性聚醯亞胺前驅物組合物相比較，可大幅縮短步驟。

然而，感光性聚醯亞胺前驅物組合物於其顯影步驟中必須使用N-甲基-2-吡咯啉酮等大量有機溶劑作為顯影液，並且由於近年來環境問題之日益嚴重等，業者正尋求脫有機溶劑對策。因此，最近提出各種與光阻劑同樣地可於鹼性水溶液中顯影之耐熱性感光性樹脂材料之提案。

其中，如下方法在近年來受到關注：將使鹼性水溶液可溶性之羥基聚醯胺，例如聚苯并呋唑，以下亦稱作「PBO」)前驅物與重氮醯化合物等光活性成分混合而成之PBO前驅物組合物用作正型感光性樹脂組合物(例如，參照

以下專利文獻1)。

該正型感光性樹脂之顯影機制係利用如下者：未曝光部之重氮醜化合物不溶於鹼性水溶液中，相對於此，藉由進行曝光，該重氮醜化合物產生化學變化而成為節羧酸化合物，從而變得可溶於鹼性水溶液中。利用該曝光部與未曝光部之間於顯影液中之溶解速度之差，可製作僅未曝光部之浮凸圖案。

上述PBO前驅物組合物可藉由曝光及利用鹼性水溶液之顯影而形成正型浮凸圖案。進而，藉由加熱(以下，亦稱作「固化」)而生成呋唑環，且硬化後之PBO膜具有與聚醯亞胺膜同等之熱硬化膜特性，因此作為有望代替有機溶劑顯影型聚醯亞胺前驅物之材料而受到關注。

於使用上述感光性樹脂組合物而製造半導體時，尤其重要的是感光性樹脂組合物之光敏度。於製造半導體裝置時之曝光步驟中，主要使用利用水銀燈之i線之稱作i線步進機(以下，僅稱作「步進機」)之縮小投影曝光機。由於該步進機係價格非常高之機械，因此若感光性樹脂組合物之靈敏度低，則形成浮凸圖案所需之曝光時間延長，所需之步進機之台數增加而導致曝光製程之高成本化。

作為提高正型感光性樹脂組合物之光敏度之方法之一，眾所周知有將含有熱交聯性基之化合物添加至組合物中之技術。含有熱交聯性基之化合物具有如下作用：於添加至感光性樹脂組合物中時，固化時與聚合物之芳香環之間產生加成反應，抑制聚合物之分解或熱鬆弛所引起之收縮，

抑制固化時之膜之收縮。若固化時之收縮受到抑制，則即便組合物之初始塗布膜厚相同，亦可獲得更厚之最終膜厚，換言之，為了獲得相同之最終膜厚，初始塗布膜厚較薄即可。初始塗布膜厚越薄，曝光步驟中之光能越容易抵達膜底部，作為曝光部開口之正型感光性樹脂組合物，越可實現高靈敏度化。

作為先前眾所周知之將熱交聯性基添加至組合物中之技術，例如提出有：於鹼溶性樹脂中添加含有羥甲基性熱交聯性之脈系有機基之化合物者(例如，參照專利文獻1之請求項2)、或者於鹼溶性樹脂中添加含有環氧基之化合物者(例如，以下專利文獻2)、於鹼溶性樹脂中添加含有苯并噁吡基之化合物者(例如，以下專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1] 日本專利特開2002-328472號公報

[專利文獻2] 日本專利特開2004-093816號公報

[專利文獻3] 日本專利特開2000-305268號公報

[專利文獻4] 日本專利特開2006-178437號公報

[專利文獻5] 日本專利特開2005-037925號公報

[專利文獻6] 日本專利特開2007-016214號公報

[專利文獻7] 日本專利特開平06-27654號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

上述熱交聯劑以高效率與聚合物反應並表現出較高之交

聯效果，但由於其較高之反應性，而有由於將組合物塗布於基板上而形成感光性樹脂層之步驟中之加熱(以下，亦稱作「預烤」)導致未曝光部亦進行交聯而損及解析度之虞、於曝光部中由於曝光而產生之酸導致熱交聯劑反應而損及靈敏度之虞、或者產生損及組合物之保存穩定性等之不良情況之虞。又，於鹼溶性樹脂中添加含有酚性羥基之羥甲基性熱交聯性化合物者(例如，參照專利文獻1之請求項1、專利文獻3、專利文獻4)經開發出且眾所周知，但因該等化合物含有酚性羥基，而導致組合物之鹼溶解性提高，若增加添加量直至足以抑制固化時之收縮之量為止，則會損及曝光部與未曝光部之溶解速度差(對比度)，反而導致低靈敏度化。亦眾所周知有於鹼溶性樹脂中添加含有羥甲基而不含酚性羥基之化合物者(例如，參照專利文獻5)，但含有羥甲基之化合物會於組合物中緩慢反應(暗反應)，而具有感光性樹脂組合物之保存穩定性(黏度穩定性)差之缺點。又，揭示有將含有較羥甲基更穩定之烷氧基甲基之熱交聯性化合物添加至鹼溶性樹脂中的組合物(參照專利文獻2、專利文獻6)，雖然有亦可使用不含酚性羥基之化合物之記載，但實際上並未列舉使用不含酚性羥基之含有烷氧基甲基之化合物的實施例。

鑒於上述先前技術之問題點，本發明所欲解決之課題在於提供一種保存穩定性優異、具有高靈敏度且曝光後之靈敏度之時效穩定性優異之正型微影性能的新穎之感光性樹脂組合物，使用該組合物之硬化浮凸圖案之製造方法，以

及包含該硬化浮凸圖案而成之半導體裝置。

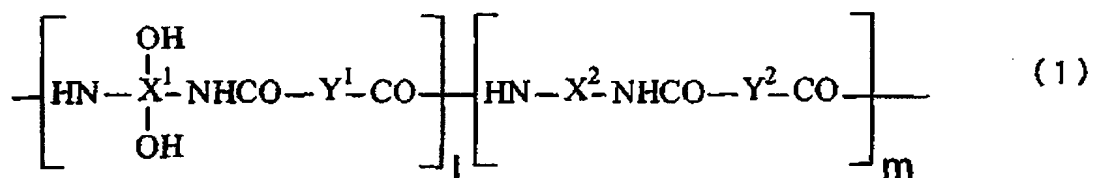
[解決問題之技術手段]

本發明者為了解決上述課題反覆進行積極研究，結果發現，藉由於聚苯并呋啞樹脂前驅物中組合具有特定結構之熱交聯性低分子化合物，可不損及保存穩定性(黏度穩定性)而獲得具有高靈敏度之正型微影特性之感光性樹脂組合物。進而亦發現，藉由與具有特定結構之熱交聯性低分子化合物之組合，可獲得高靈敏度之微影特性之曝光後之時效變化小且靈敏度之時效穩定性優異之感光性樹脂組合物，從而完成了本發明。

即，本發明為如下所述。

[1] 一種感光性樹脂組合物，其特徵在於，包含(A)具有由下述通式(1)所表示之結構之羥基聚醯胺100質量份：

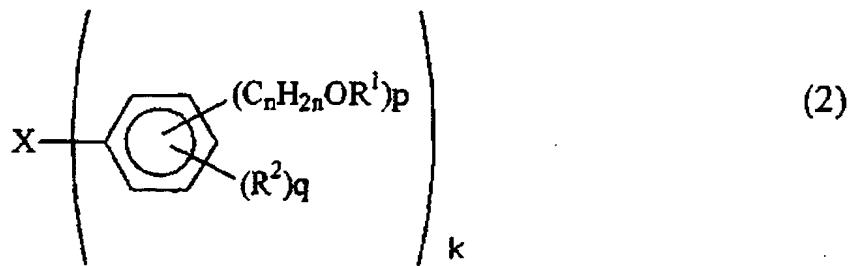
[化1]



{式中， $X^1$ 為含有碳原子之4價有機基， $X^2$ 、 $Y^1$ 及 $Y^2$ 分別獨立為含有2個以上之碳原子之2價有機基；1為2~1000之整數， $m$ 為0~500之整數， $1/(1+m) > 0.5$ ；並且含有 $X^1$ 及 $Y^1$ 之1個二羥基二醯胺單元、以及含有 $X^2$ 及 $Y^2$ 之 $m$ 個二醯胺單元之排列順序為任意}、(B)由下述通式(2)所表示之含烷氧基烷基之化合物0.01~30質量份：



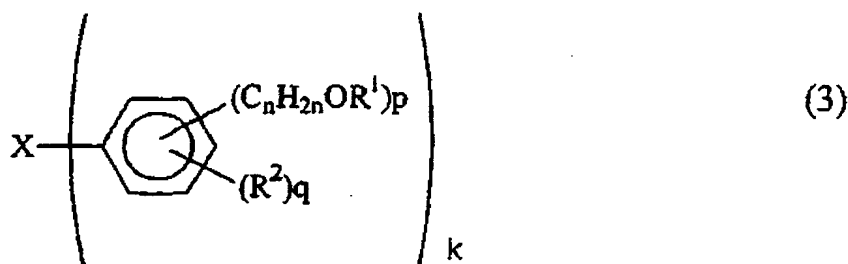
[化2]



{式中， $k$ 為1~4之整數；(i) $k=1$ 時， $X$ 為 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OR}^1$ 或 $\text{R}^2$ ， $\text{R}^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $\text{R}^2$ 為氫原子以及選自由碳數1~4之烷基、碳數2~10之酯基、碳數2~10之胺基甲酸酯基及碳數1~10之烷氧基所組成之群中之1價有機基， $n$ 為1~3之整數， $p$ 為1~5之整數， $q$ 為0~4之整數，並且 $(p+q)=5$ ；(ii) $k=2\sim 4$ 時， $X$ 為單鍵或2~4價有機基， $\text{R}^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $\text{R}^2$ 為氫原子以及選自由碳數1~4之烷基、碳數2~10之酯基及碳數2~10之胺基甲酸酯基所組成之群中之1價有機基， $n$ 為1~3之整數， $p$ 為1~5之整數， $q$ 為0~4之整數，並且 $(p+q)=5$ ；其中，於存在複數個 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OR}^1$ 及 $\text{R}^2$ 之情形時， $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 可彼此相同亦可不同}、以及(C)重氮醜化合物1~100質量份。

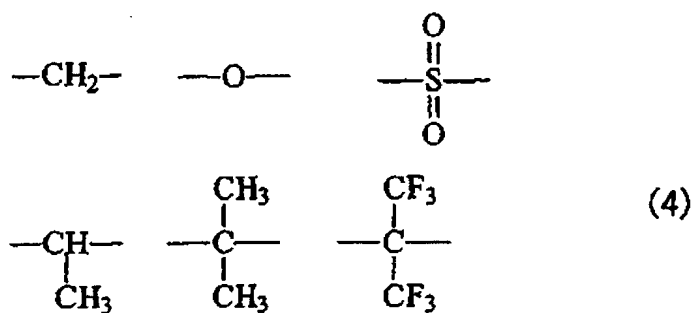
[2] 如上述[1]之感光性樹脂組合物，其中(B)含烷氧基烷基之化合物由下述通式(3)所表示：

[化3]



{式中，k為1或2；(i)k=1時，X為 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OR}^1$ 或 $\text{R}^2$ ， $\text{R}^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $\text{R}^2$ 為氫原子以及選自由碳數1~4之烷基、碳數2~10之酯基、碳數2~10之胺基甲酸酯基及碳數1~10之烷氧基所組成之群中之1價有機基，n為1~3之整數；(ii)k=2時，X為單鍵或者選自由下述通式(4)所表示之基中之2~4價有機基：

[化4]

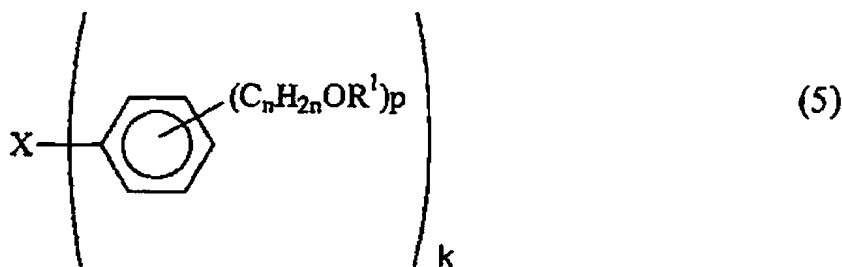


$\text{R}^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $\text{R}^2$ 為氫原子以及選自由碳數1~4之烷基、碳數2~10之酯基及碳數2~10之胺基甲酸酯基所組成之群中之1價有機基，n為1~3之整數，p為1~5之整數，q為0~4之整

數，並且  $(p+q)=5$ ；其中，於存在複數個  $C_nH_{2n}OR^1$  及  $R^2$  之情形時， $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1$  及  $R^2$  可彼此相同亦可不同}。

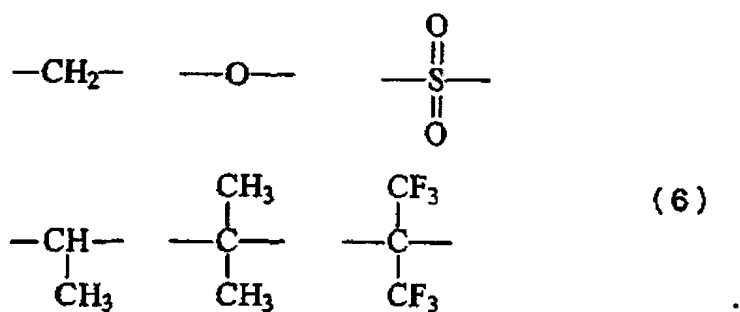
[3] 如上述 [1] 或 [2] 之感光性樹脂組合物，其中 (B) 含烷氧基烷基之化合物由下述通式 (5) 所表示：

[化 5]



{式中， $R^1$  為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之 1 價有機基， $n$  為 1~3 之整數， $p$  為 1~5 之整數， $k$  為 1 或 2；(i)  $k=1$  時， $X$  為氫原子或  $C_nH_{2n}OR^1$ ，(ii)  $k=2$  時， $X$  為單鍵或選自由下述通式 (6) 所表示之基中之 2~4 價有機基：

[化 6]



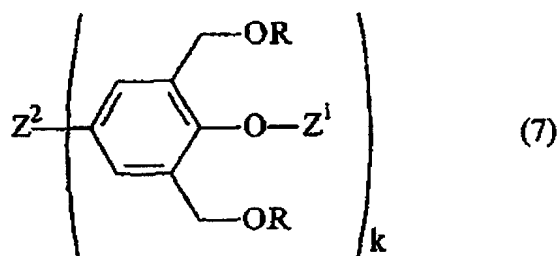
其中，於存在複數個  $(C_nH_{2n}OR^1)$  之情形時， $n$  及  $R^1$  可彼此相同亦可不同}。

[4] 如上述 [1] 至 [3] 中任一項之感光性樹脂組合物，其中

(B)含烷氧基烷基之化合物係選自由雙(甲氧基甲基)苯、三(甲氧基甲基)苯、四(甲氧基甲基)苯、五(甲氧基甲基)苯、六(甲氧基甲基)苯、三(甲氧基甲基)三甲氧基苯、甲氧基甲基聯苯、雙(甲氧基甲基)聯苯、雙(甲氧基甲基)二苯基醚及雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷所組成之群。

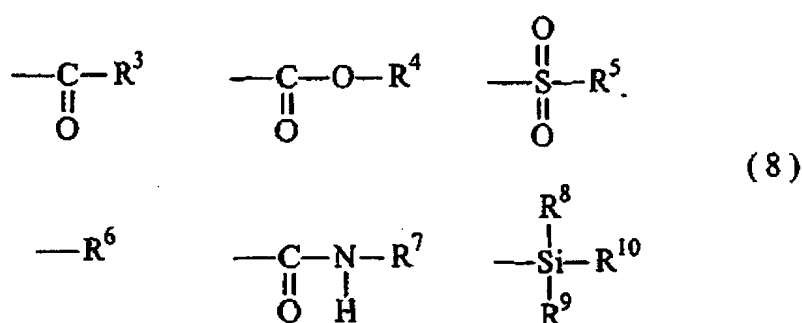
[5] 如上述[1]之感光性樹脂組合物，其中(B)含烷氧基烷基之化合物由下述通式(7)所表示：

[化7]



{式中，Z<sup>1</sup>為選自由下述通式(8)所表示之基中之取代基：

[化8]

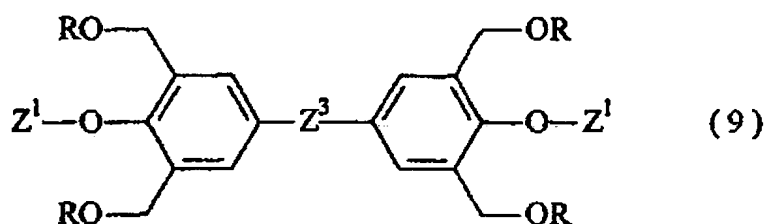


(式中，R<sup>3</sup>~R<sup>5</sup>分別獨立為碳數1~9之有機基，R<sup>6</sup>為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基，並且R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup>分別獨立為碳數1~12之有機基)；k為1~4

之整數；(i)k=1時， $Z^2$ 為 $C_nH_{2n}OR^1$ 或 $R^2$ ，R分別獨立為甲基或乙基， $R^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $R^2$ 為氫原子以及選自由碳數1~4之烷基所組成之群中之1價有機基，n為1~3之整數；(ii)k=2~4時， $Z^2$ 為單鍵或2~4價有機基，於存在複數個 $Z^1$ 之情形時， $Z^1$ 可相同亦可不同}。

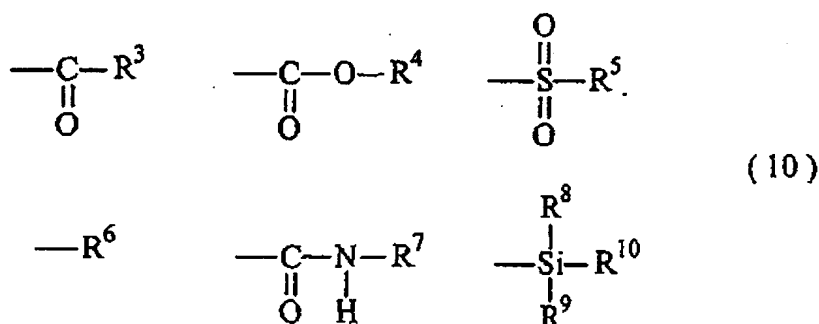
[6] 如上述[5]之感光性樹脂組合物，其中(B)含烷氧基烷基之化合物由下述通式(9)所表示：

[化9]



{式中，R分別獨立為甲基或乙基， $Z^1$ 分別獨立為選自由下述通式(10)所表示之基中之取代基：

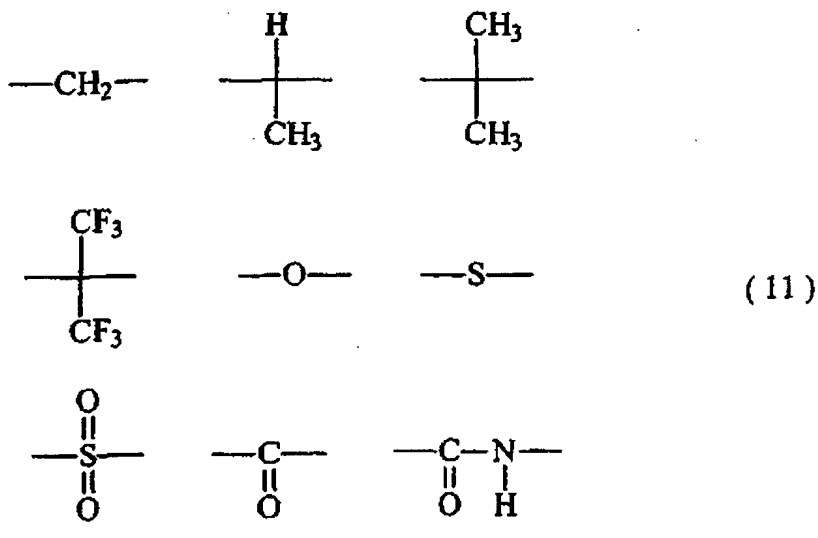
[化10]



(式中， $R^3 \sim R^5$ 分別獨立為碳數1~9之有機基， $R^6$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機

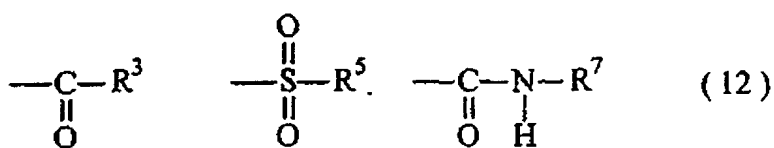
基，並且 $R^7 \sim R^{10}$ 分別獨立為碳數1~12之有機基)； $Z^3$ 為單鍵或者選自由下述通式(11)所表示之基中之取代基：

[化11]



[7] 如上述[6]之感光性樹脂組合物，其中於通式(9)中， $Z^3$ 為單鍵， $Z^1$ 分別獨立為選自由下述通式(12)所表示之基中之取代基：

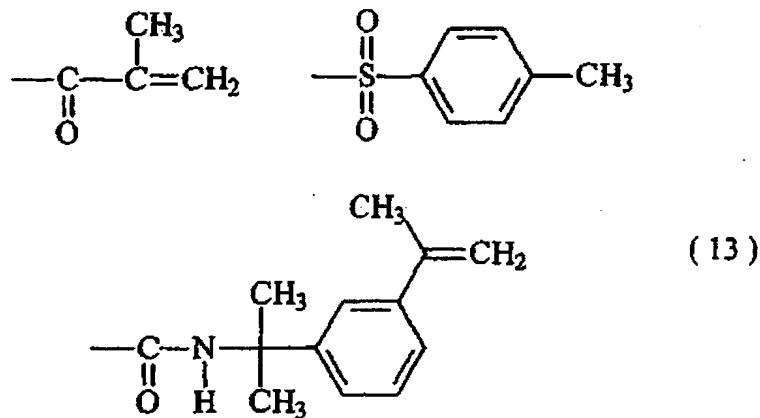
[化12]



{式中， $R^3$ 及 $R^5$ 分別獨立為碳數1~9之有機基，並且 $R^7$ 為碳數1~12之有機基}。

[8] 如上述[6]之感光性樹脂組合物，其中於通式(9)中， $Z^3$ 為單鍵， $Z^1$ 分別獨立為選自由下述通式(13)所表示之基中之取代基：

[化 13]



[9] 一種硬化浮凸圖案之製造方法，其包含：將包含如上述[1]至[8]中任一項之感光性樹脂組合物之感光性樹脂層形成於基板上之步驟；經由光罩而以活性光線進行曝光或者直接照射光線、電子束或離子束之步驟；進行顯影之步驟；以及，對所獲得之浮凸圖案進行加熱之步驟。

[10] 一種半導體裝置，其係包含藉由如上述[9]之方法所獲得之硬化浮凸圖案層而成者。

[發明之效果]

根據本發明，提供一種保存穩定性優異、具有高靈敏度之正型微影性能的新穎之感光性樹脂組合物，使用該組合物之硬化浮凸圖案之製造方法，以及包含該硬化浮凸圖案而成之半導體裝置。

### 【實施方式】

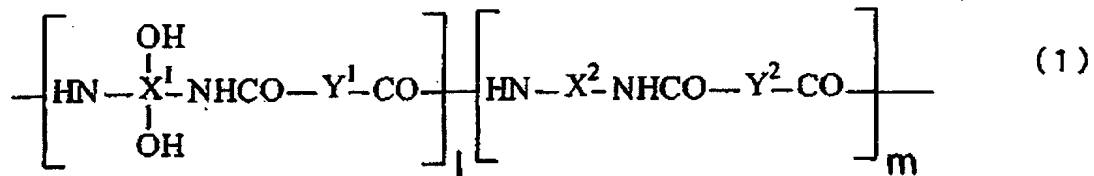
<感光性樹脂組合物>

就構成本發明之感光性樹脂組合物之各成分，以下加以具體說明。

## (A) 羥基聚醯胺

作為本發明感光性樹脂組合物之基底聚合物的羥基聚醯胺包含由下述通式(1)所表示之結構：

[化14]



{式中， $X^1$ 為含有碳原子之4價有機基， $X^2$ 、 $Y^1$ 及 $Y^2$ 分別獨立為含有2個以上之碳原子之2價有機基；1為2~1000之整數， $m$ 為0~500之整數， $1/(1+m) > 0.5$ ；含有 $X^1$ 及 $Y^1$ 之1個二羥基二醯胺單元、以及含有 $X^2$ 及 $Y^2$ 之 $m$ 個二醯胺單元之排列順序為任意}。

於通式(1)中， $X^1$ 較好的是含有2個以上、且30個以下之碳原子之4價有機基，並且 $X^2$ 、 $Y^1$ 及 $Y^2$ 較好的是分別獨立為含有2個以上、且30個以下之碳原子之2價有機基。

該羥基聚醯胺中所含之二羥基二醯胺單元包含使具有 $Y^1(\text{COOH})_2$ 結構之二羧酸與具有 $X^1(\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$ 結構之雙胺基苯酚進行聚縮合而成之結構。其中，該雙胺基苯酚之2組胺基與羥基分別彼此位於鄰位，藉由對該羥基聚醯胺於約280~400°C下進行加熱，該二羥基二醯胺單元閉環而變為作為耐熱性樹脂之苯并呋唑單元。1為2~1000之範圍，較好的是2~200，更好的是3~50之範圍，進而較好的是3~20之範圍。

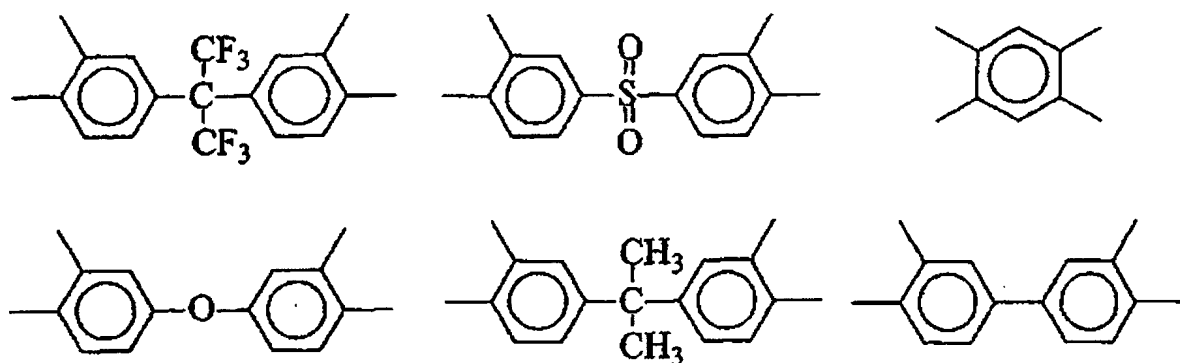


該羥基聚醯胺中視需要亦可使上述通式(1)之二醯胺單元  $m$  個進行縮合。該二醯胺單元包含使具有  $X^2(NH_2)_2$  結構之二胺與具有  $Y^2(COOH)_2$  結構之二羧酸進行聚縮合而成之結構。 $m$  為 0~500 之範圍，較好的是 0~10 之範圍。羥基聚醯胺中之羥基聚醯胺單元之比例越高，則於用作顯影液之鹼性水溶液中之溶解性越高，可進一步縮短顯影所需之時間，因此  $1/(1+m)$  之值為 0.5 以上，較好的是 0.7 以上，更好的是 0.8 以上。

作為具有  $X^1(NH_2)_2(OH)_2$  結構之雙胺基苯酚，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'-二羥基二苯基醚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基醚、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或者混合使用。

於該等雙胺基苯酚中，尤其好的是  $X^1$  為選自下述中之芳香族基者：

[化 15]



作為具有  $X^2(NH_2)_2$  結構之二胺，較佳者可列舉芳香族二胺及矽二胺等。

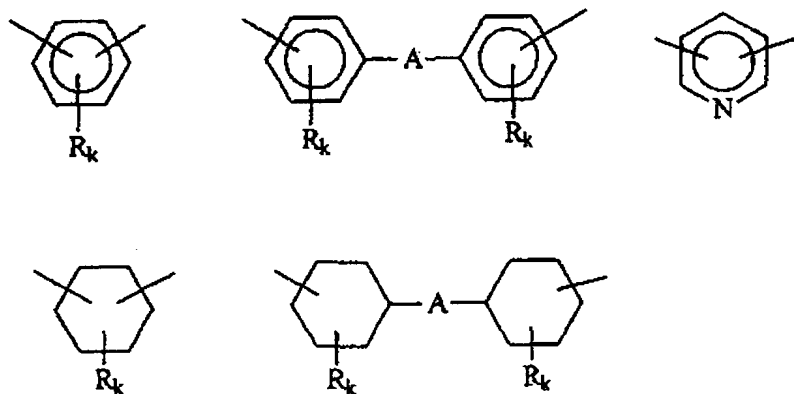
其中，作為芳香族二胺，例如可列舉：間苯二胺、對苯二胺、2,4-甲苯二胺、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、2,2'-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、4-甲基-2,4-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( $\alpha,\alpha$ -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)-1,3,3-三甲基二氫茚、雙(對胺基苯基)氧化磷、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-( $\alpha,\alpha$ -  
 二甲基-4-胺基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-雙[4-( $\alpha,\alpha$ -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、苯基二氫節二胺、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、鄰甲苯胺砜、  
 2,2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷、雙(4-胺基苯氧基苯基)  
 砜、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)蒽、  
 4,4'-二(3-胺基苯氧基)二苯基砜及4,4'-二胺基苯甲醯苯  
 胺，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，為了提高與基材之接著性，可選擇矽二胺，作為其  
 例子，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( $\gamma$ -  
 胺基丙基)四甲基二矽氧烷、1,4-雙( $\gamma$ -胺基丙基二甲基矽  
 基)苯、雙(4-胺基丁基)四甲基二矽氧烷、雙( $\gamma$ -胺基丙基)  
 四苯基二矽氧烷等。

作為具有  $Y^1(\text{COOH})_2$  或  $Y^2(\text{COOH})_2$  結構之二羧酸，可列  
 舉  $Y^1$ 、 $Y^2$  為具有直鏈、支鏈、環狀結構之脂肪族基或芳香  
 族基者。其中，於  $Y^1$ 、 $Y^2$  為芳香族基之情形時，作為較佳  
 者例如可列舉如下所述者：

[化 16]



{式中，A表示選自由  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 及單鍵所組成之群中之2價基，R分別獨立表示選自由氫原子、烷基、烯基及鹵素原子所組成之群中之基；並且k表示0~4之整數}。

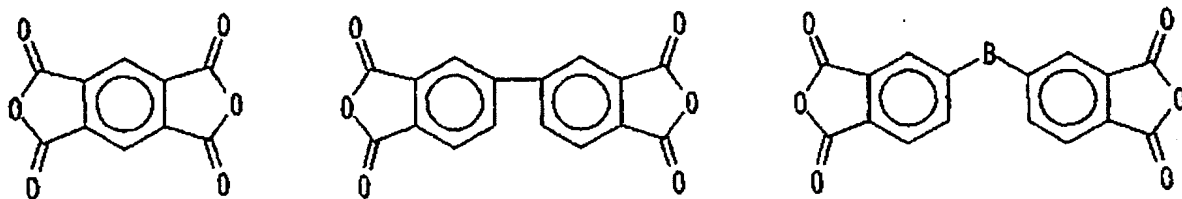
又，亦較好的是於上述具有  $\text{Y}^1(\text{COOH})_2$  或  $\text{Y}^2(\text{COOH})_2$  結構之二羧酸之一部分或者全部，使用5-胺基間苯二甲酸之衍生物。

為了獲得該衍生物而與5-胺基間苯二甲酸反應之具體化合物，可列舉：5-降萜烯-2,3-二甲酸酐、外-3,6-環氧-1,2,3,6-四氫鄰苯二甲酸酐、3-乙炔基-1,2-鄰苯二甲酸酐、4-乙炔基-1,2-鄰苯二甲酸酐、順-4-環己烯-1,2-二甲酸酐、1-環己烯-1,2-二甲酸酐、順丁烯二酸酐、甲基順丁烯二酸酐、亞甲基丁二酸酐、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、烯丙基琥珀酸酐、甲基丙烯酸異氰基乙酯、3-異丙烯基- $\alpha, \alpha'$ -二甲基苄基異氰酸酯、3-環己烯-1-甲醯氯、2-呋喃甲醯氯、巴豆醯氯、肉桂醯氯、甲基丙烯酸醯氯、丙烯酸醯氯、丙

炔醯氯、丁炔醯氯、噻吩-2-乙醯氯、對苯乙烯磺醯氯、甲  
 基丙烯酸縮水甘油酯、烯丙基縮水甘油醚、氯甲酸甲酯、  
 氯甲酸乙酯、氯甲酸正丙酯、氯甲酸異丙酯、氯甲酸異丁  
 酯、氯甲酸2-乙氧基酯、氯甲酸第二丁酯、氯甲酸苄酯、  
 氯甲酸2-乙基己酯、氯甲酸烯丙酯、氯甲酸苯酯、氯甲酸  
 2,2,2-三氯乙酯、氯甲酸2-丁氧基乙酯、氯甲酸對硝基苄  
 酯、氯甲酸對甲氧基苄酯、氯甲酸異苜基苄酯、氯甲酸對  
 聯苯異丙基苄酯、2-第三丁氧基羰基-氧基亞胺基-2-苯基  
 乙腈、S-第三丁氧基羰基-4,6-二甲基-硫嘧啶、二碳酸二  
 第三丁酯、N-乙氧基羰基鄰苯二甲醯亞胺、乙基二硫甲醯  
 氯、甲醯氯、苯甲醯氯、對甲苯磺醯氯、甲磺醯氯、乙醯  
 氯、三苯氯甲烷、三甲基氯矽烷、六甲基二矽氮烷、N,O-  
 雙(三甲基矽烷基)乙醯胺、雙(三甲基矽烷基)三氟乙醯  
 胺、(N,N-二甲基胺基)三甲基矽烷、(二甲胺基)三甲基矽  
 烷、三甲基矽烷基二苯基脲、雙(三甲基矽烷基)脲、異氰  
 酸苯酯、異氰酸正丁酯、異氰酸正十八烷基酯、異氰酸鄰  
 甲苯酯、1,2-鄰苯二甲酸酐、順-1,2-環己烷二甲酸酐、戊  
 二酸酐。

進而，作為具有  $Y^1(\text{COOH})_2$  或  $Y^2(\text{COOH})_2$  結構之二羧  
 酸，亦可使用將四羧酸二酐以單醇、單胺等進行開環而成  
 之化合物。其中，作為該單醇之例，可列舉甲醇、乙醇、  
 丙醇、異丙醇、丁醇、第三丁醇、苯甲醇等，作為該單胺  
 之例，可列舉丁胺、苯胺等。作為該四羧酸二酐之例，可  
 列舉以下者等：

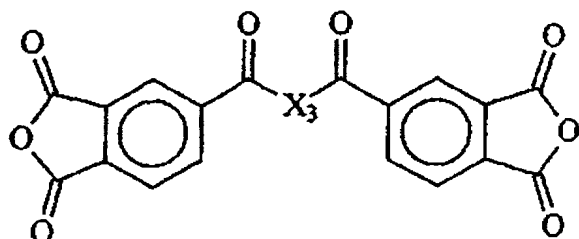
[化 17]



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

又，亦可使偏苯三甲醯氯與上述雙胺基苯酚反應而生成四羧酸二酐，並藉由相同之方法進行開環，從而用作具有  $\text{Y}^1(\text{COOH})_2$  或  $\text{Y}^2(\text{COOH})_2$  結構之二羧酸。其中，作為所獲得之四羧酸二酐，可列舉以下者：

[化 18]



{式中， $\text{X}^3$ 表示  $\text{X}^1(\text{OH})_2(\text{NH}-)_2$ ，並且  $\text{X}^1$ 與上述通式(1)中所定義之  $\text{X}^1$ 相同}。

或者，亦可使上述四羧酸二酐與上述雙胺基苯酚反應，將所生成之羧酸殘基利用單醇或單胺進行酯化或醯胺化。

於  $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 為脂肪族基之情形時，可列舉烷基鏈、環丁基環、環戊基環、環己基環、雙環環等取代基。作為含有脂肪族基之具有  $\text{Y}^1(\text{COOH})_2$  或  $\text{Y}^2(\text{COOH})_2$  結構之二羧酸，例如可列舉：丙二酸、甲基丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀

酸、戊二酸、己二酸、亞甲基丁二酸、順丁烯二酸、二甘醇酸、1,2-環丁烷二甲酸、1,3-環丁烷二甲酸、1,2-環戊烷二甲酸、1,3-環戊烷二甲酸、1,2-環己烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、1,3-金剛烷二甲酸、八氫-1H-4,7-甲橋節二甲酸等，於使用八氫-1H-4,7-甲橋節二甲酸作為含有脂肪族基之二羧酸之情形時，可同時滿足高透明性及於溶劑中之高溶解性，故而較佳。

作為用以使具有  $Y^1(\text{COOH})_2$  結構之二羧酸與具有  $X^1(\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$  結構之雙胺基苯酚進行聚縮合而生成二羥基二醯胺單元的方法，可列舉：使用亞硫醯氯而由二羧酸生成二醯氯之後，使雙胺基苯酚發揮作用之方法；使二羧酸與雙胺基苯酚藉由二環己基碳二醯亞胺而進行聚縮合之方法等。於使用二環己基碳二醯亞胺之方法中，亦可同時使羥基苯并三唑發揮作用。於上述(A)羥基聚醯胺中，亦較好的是對其末端基以有機基(以下，稱作「封端基」)進行封端而使用。

於羥基聚醯胺之聚縮合時，以相比於雙胺基苯酚成分與二胺成分之和而過剩之莫耳數來使用二羧酸成分之情形時，較好的是使用含有胺基或羥基作為封端基之化合物。作為該化合物之例，可列舉：苯胺、乙炔基苯胺、降萘烯胺、丁胺、炔丙胺、乙醇、炔丙醇、苜醇、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥乙酯等。

反之，於以相比於二羧酸成分而過剩之莫耳數來使用雙胺基苯酚成分與二胺成分之和之情形時，較好的是使用含

有酸酐、羧酸、醯氯、異氰酸酯基等作為封端基之化合物。作為該化合物之例，可列舉：苯甲醯氯、降萜烯二甲酸酐、降萜烯甲酸、乙炔基鄰苯二甲酸酐、戊二酸酐、順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、環己烷二甲酸酐、甲基環己烷二甲酸酐、環己烯二甲酸酐、甲基丙烯酸甲基丙烯醯氧基乙酯、異氰酸苯酯、甲磺醯氯、對甲苯磺醯氯等。

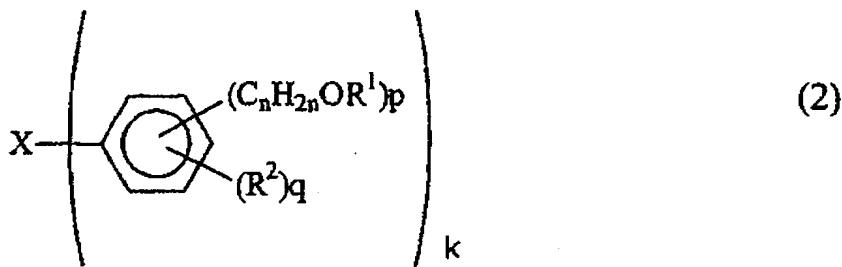
(A) 羥基聚醯胺之凝膠滲透層析法 (gel permeation chromatography, 以下亦記為「GPC」) 之聚苯乙烯換算重量平均分子量較好的是 3,000~50,000，更好的是 6,000~30,000。重量平均分子量就硬化浮凸圖案之物性之觀點而言，較好的是 3,000 以上。又，就解析性之觀點而言，較好的是 50,000 以下。作為 GPC 之展開溶劑，推薦四氫呋喃 (tetrahydrofuran, 以下亦記為「THF」)、N-甲基-2-吡咯啉酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, 以下亦記為「NMP」)。又，分子量係根據使用標準單分散聚苯乙烯而製作之校正曲線而求得。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料 STANDARD SM-105。

#### (B) 含烷氧基烷基之化合物

於感光性樹脂組合物中，包含(B)選自由下述通式(2)所表示之化合物所組成之群中之至少一種含烷氧基烷基之化合物：



[化19]



{式中， $k$ 為1~4之整數；(i) $k=1$ 時， $X$ 為 $C_nH_{2n}OR^1$ 或 $R^2$ ， $R^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $R^2$ 為氫原子以及選自由碳數1~4之烷基、碳數1~10之烷氧基、碳數2~10之酯基及碳數2~10之胺基甲酸酯基所組成之群中之1價有機基， $n$ 為1~3之整數， $p$ 為1~5之整數， $q$ 為0~4之整數，並且 $(p+q)=5$ ；(ii) $k=2\sim 4$ 時， $X$ 為單鍵或2~4價有機基， $R^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $R^2$ 為氫原子以及選自由碳數1~4之烷基、碳數2~10之酯基及碳數2~10之胺基甲酸酯基所組成之群中之1價有機基， $n$ 為1~3之整數， $R^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $R^2$ 為氫原子以及選自由碳數1~4之烷基、碳數2~10之酯基及碳數2~10之胺基甲酸酯基所組成之群中之1價有機基，並且 $n$ 為1~3之整數；其中，於存在複數個 $C_nH_{2n}OR^1$ 及 $R^2$ 之情形時， $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1$ 及 $R^2$ 可彼此相同亦可不同}。

本發明者發現：藉由將(B)含烷氧基烷基之化合物添加至含有(A)羥基聚醯胺之感光性樹脂組合物中，不僅可不損及保存穩定性而發揮高靈敏度之微影性能，而且曝光後

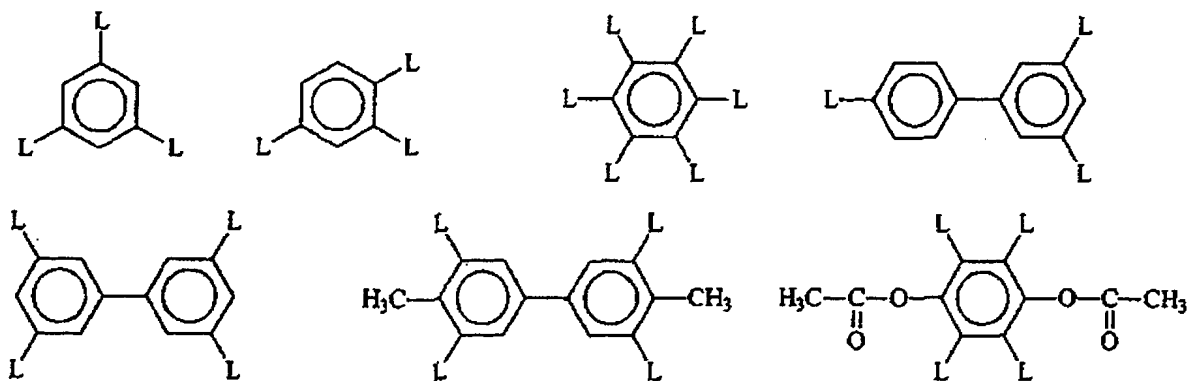
之靈敏度之時效變化小，靈敏度穩定性亦優異。即，藉由將(B)化合物添加至感光性樹脂組合物中，從而於固化時與羥基聚醯胺之芳香環交聯而抑制羥基聚醯胺之熱解或熱鬆弛所引起之收縮，且可抑制由固化所引起之膜厚之收縮。因此，添加有(B)化合物之感光性樹脂組合物藉由可使塗布膜厚變薄，而可使曝光步驟之光能有效率地抵達膜底部，成為高靈敏度。由於含有烷氧基烷基作為交聯性基，故清漆之保存穩定性優異，且由於不含有酚性羥基，故不會降低曝光部與未曝光部之溶解速度差(對比度)，因此成為高靈敏度。曝光後之靈敏度之時效變化小之理由尚不明了，又，不期望受到特定理論之約束，但一般認為本發明之(B)含烷氧基烷基之化合物，即便曝光部中重氮醯化合物產生化學變化而產生節羧酸，從而成為酸性條件，亦不會引起如降低靈敏度之化學反應。

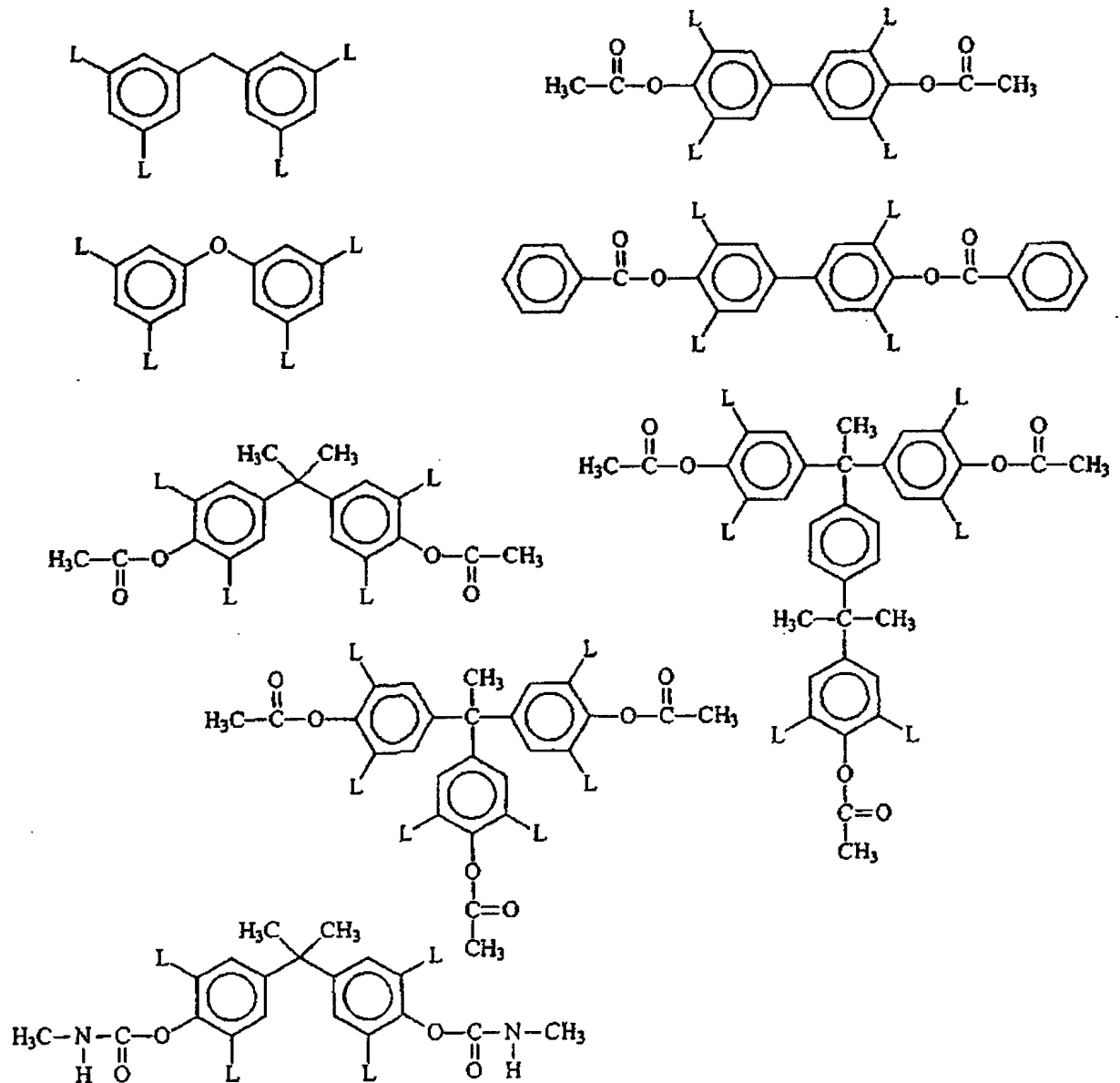
本發明之(B)含烷氧基烷基之化合物可藉由眾所周知之方法合成，例如可列舉：於具有芳香環之化合物中加成鹵化烷基之後，使其與醇反應而獲得含烷氧基烷基之化合物的方法；使醇與將含有烷基或羧基之芳香族化合物進行還原所得之芳香族烷基醇化合物反應而獲得含烷氧基烷基之化合物的方法；或者，將於酚化合物中加成鹵化烷基後使醇反應而獲得之含烷氧基烷基之苯酚進行醯化的方法。

作為由上述通式(2)所表示之含烷氧基烷基之化合物之較佳例，含有1個烷氧基烷基之化合物可列舉：甲氧基甲基苯、乙氧基甲基苯、甲氧基乙基苯、乙氧基乙基苯、2-

甲氧基甲基甲苯、3-甲氧基甲基甲苯、4-甲氧基甲基甲苯、2-甲氧基甲基聯苯、3-甲氧基甲基聯苯、4-甲氧基甲基聯苯等，含有2個烷氧基烷基之化合物可列舉：1,2-雙(甲氧基甲基)苯、1,3-雙(甲氧基甲基)苯、1,4-雙(甲氧基甲基)苯、1,2-雙(乙氧基甲基)苯、1,3-雙(乙氧基甲基)苯、1,4-雙(乙氧基甲基)苯、2,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯、3,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯、4,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基醚、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基醚、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基醚、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基砜、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基砜、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基砜、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基丙烷、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基丙烷、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基丙烷、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基六氟丙烷、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基六氟丙烷、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基六氟丙烷等，含有3個以上烷氧基烷基之化合物之例可列舉以下化合物：

[化 20]

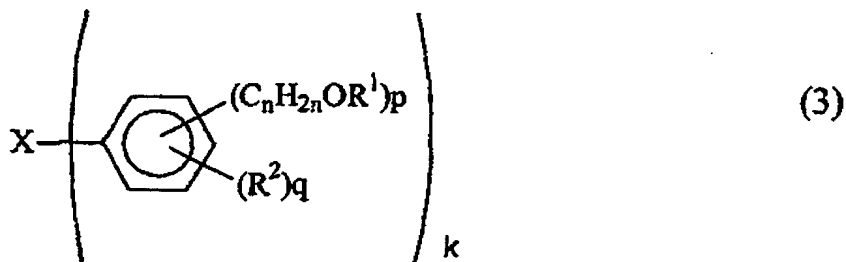




{式中，L可彼此相同亦可不同，表示甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基丙基或甲氧基異丙基}。

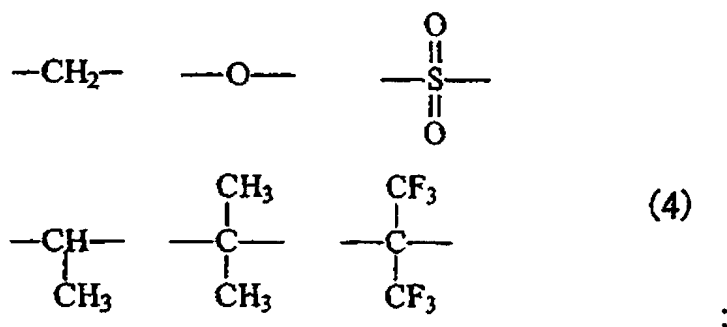
進而，就鹼性顯影時之溶解時間(顯影時間)之觀點而言，作為本發明之(B)含烷氧基烷基之化合物，較好的是選自由下述通式(3)所表示之化合物所組成之群中之至少一種含烷氧基烷基之化合物：

[化 21]



{式中， $R^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $R^2$ 為氫原子以及選自由碳數1~4之烷基、碳數2~10之酯基及碳數2~10之胺基甲酸酯基所組成之群中之1價有機基； $n$ 為1~3之整數， $p$ 為1~5之整數， $q$ 為0~4之整數， $(p+q)=5$ ， $k$ 為1或2；(i) $k=1$ 時， $X$ 為 $C_nH_{2n}OR^1$ 或 $R^2$ ；(ii) $k=2$ 時， $X$ 表示單鍵或者選自由下述通式(4)所表示之基中之2~4價有機基：

[化 22]

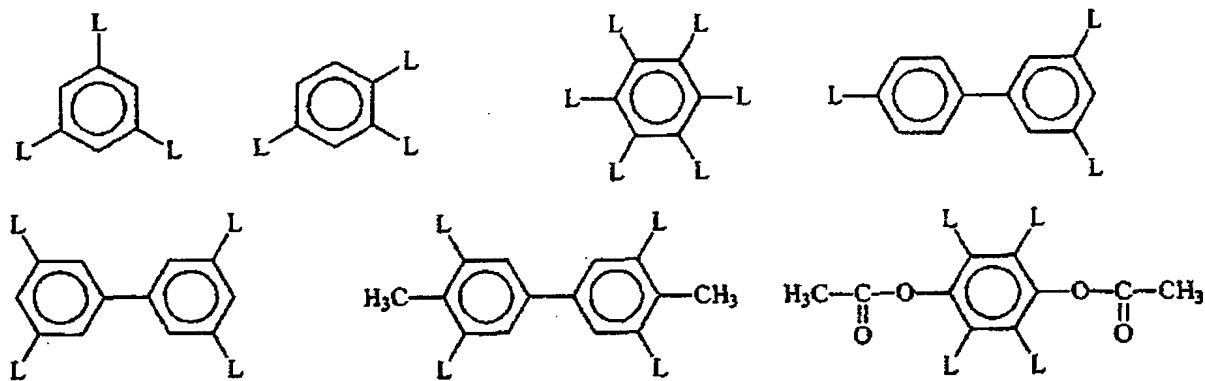


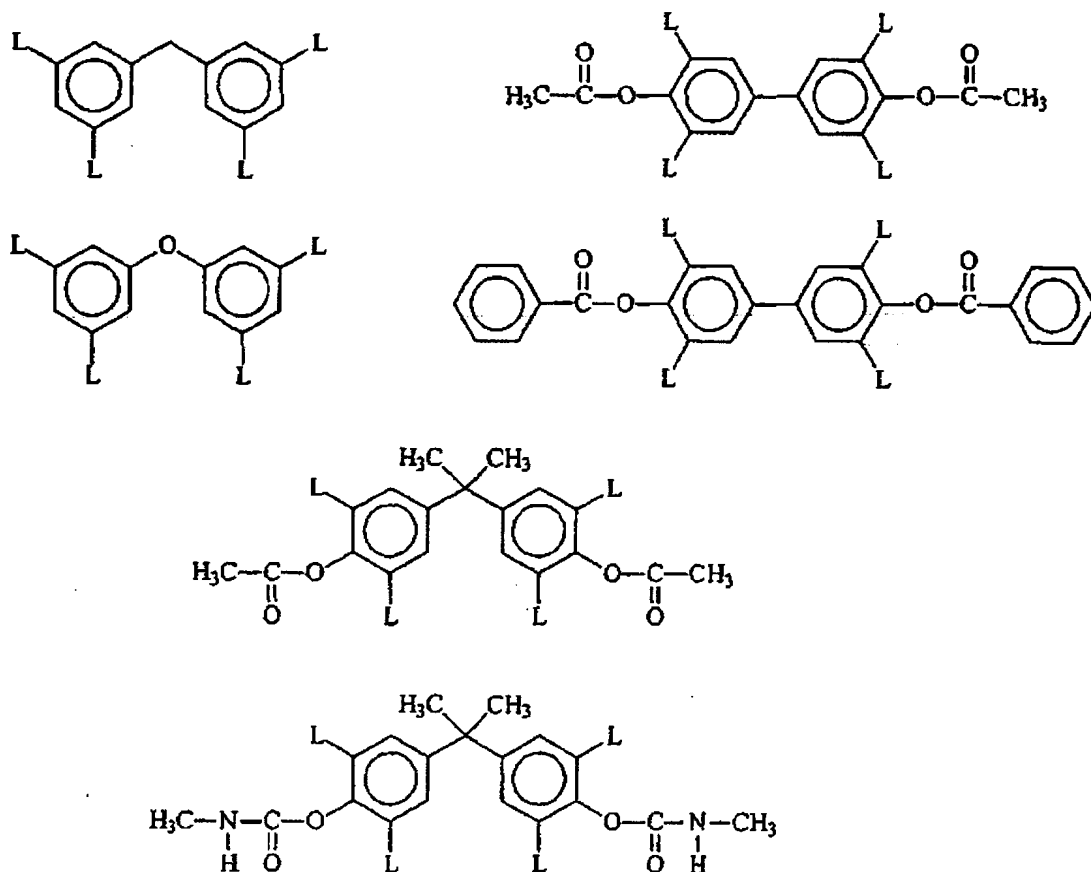
其中，於存在複數個 $C_nH_{2n}OR^1$ 及 $R^2$ 之情形時， $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1$ 及 $R^2$ 可彼此相同亦可不同}。

作為具體例，可列舉：甲氧基甲基苯、乙氧基甲基苯、甲氧基乙基苯、乙氧基乙基苯、2-甲氧基甲基甲苯、3-甲

氧基甲基甲苯、4-甲氧基甲基甲苯、2-甲氧基甲基聯苯、  
 3-甲氧基甲基聯苯、4-甲氧基甲基聯苯、1,2-雙(甲氧基甲  
 基)苯、1,3-雙(甲氧基甲基)苯、1,4-雙(甲氧基甲基)苯、  
 1,2-雙(乙氧基甲基)苯、1,3-雙(乙氧基甲基)苯、1,4-雙(乙  
 氧基甲基)苯、2,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯、3,4'-雙(甲氧基  
 甲基)聯苯、4,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯、2,4'-雙(甲氧基甲  
 基)二苯基醚、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基醚、4,4'-雙(甲  
 氧基甲基)二苯基醚、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷、  
 3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷、4,4'-雙(甲氧基甲基)二  
 苯基甲烷、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基砜、3,4'-雙(甲氧基  
 甲基)二苯基砜、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基砜、2,4'-雙  
 (甲氧基甲基)二苯基丙烷、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基丙  
 烷、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基丙烷、2,4'-雙(甲氧基甲  
 基)二苯基六氟丙烷、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基六氟丙  
 烷、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基六氟丙烷等、及以下化合  
 物：

[化 23]

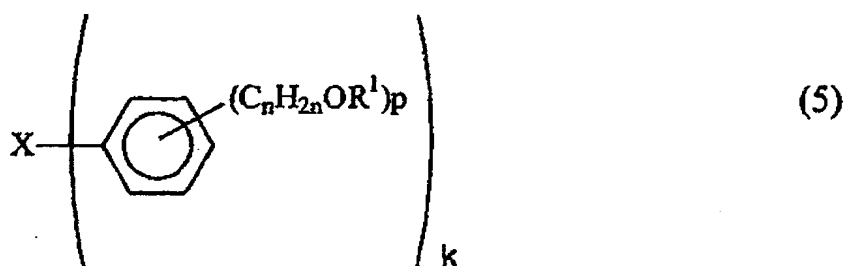




{式中，L可彼此相同亦可不同，表示甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基丙基或者甲氧基異丙基}。

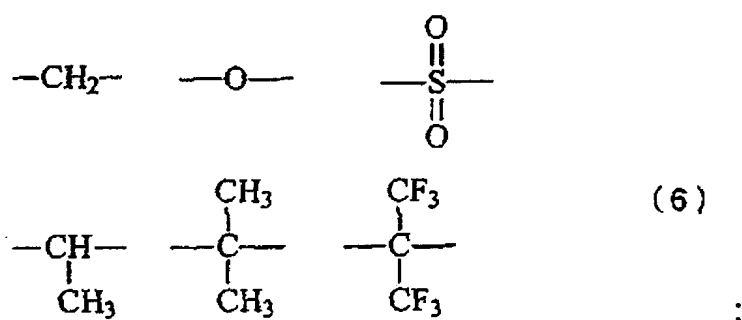
進而，就由固化所引起之交聯結構之耐熱性之觀點而言，作為本發明之(B)含烷氧基烷基之化合物，較好的是選自由下述通式(5)所表示之化合物所組成之群中之至少一種含烷氧基烷基之化合物：

[化 24]



{式中， $R^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基； $n$ 為1~3之整數， $p$ 為1~5之整數， $k$ 為1或2；(i) $k=1$ 時， $X$ 為氫原子或者 $C_nH_{2n}OR^1$ ；(ii) $k=2$ 時， $X$ 表示單鍵或者選自由下述通式(6)所表示之群中之2~4價有機基：

[化 25]



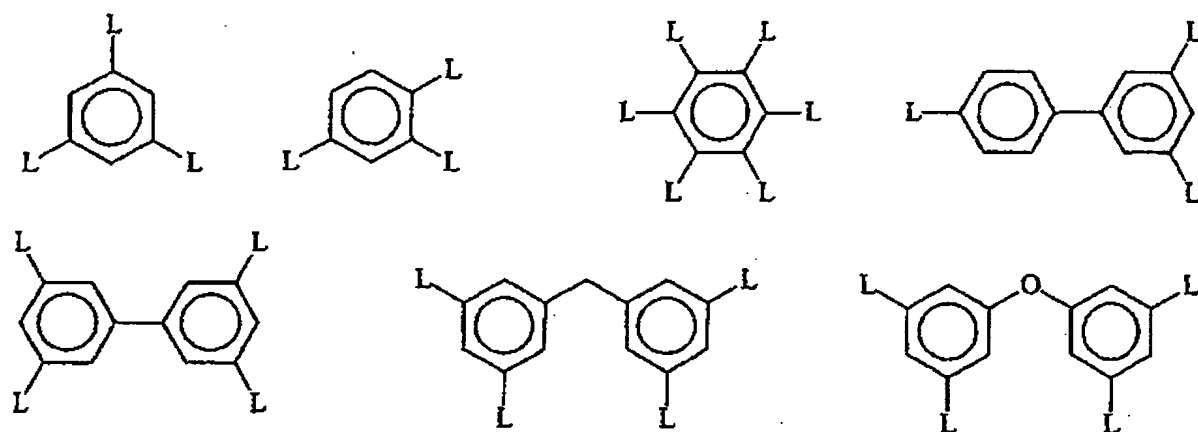
其中，於存在複數個( $C_nH_{2n}OR^1$ )之情形時， $n$ 及 $R^1$ 可彼此相同亦可不同}。

作為具體例，可列舉：甲氧基甲基苯、乙氧基甲基苯、甲氧基乙基苯、乙氧基乙基苯、2-甲氧基甲基甲苯、3-甲氧基甲基甲苯、4-甲氧基甲基甲苯、2-甲氧基甲基聯苯、3-甲氧基甲基聯苯、4-甲氧基甲基聯苯、1,2-雙(甲氧基甲基)苯、1,3-雙(甲氧基甲基)苯、1,4-雙(甲氧基甲基)苯、1,2-雙(乙氧基甲基)苯、1,3-雙(乙氧基甲基)苯、1,4-雙(乙氧基甲基)苯、2,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯、3,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯、4,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基醚、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基醚、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基醚、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷、



3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基砜、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基砜、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基砜、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基丙烷、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基丙烷、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基丙烷、2,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基六氟丙烷、3,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基六氟丙烷、4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基六氟丙烷等、及以下化合物：

[化 26]



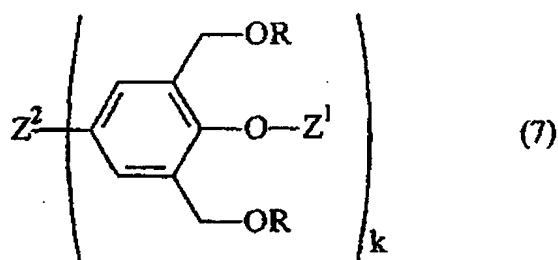
{式中，L可彼此相同亦可不同，表示甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基丙基或者甲氧基異丙基}。

進而，就由固化所引起之膜厚之收縮抑制效果之觀點而言，作為本發明之(B)含烷氧基烷基之化合物，尤其好的是選自由甲氧基甲基聯苯、雙(甲氧基甲基)苯、雙(甲氧基甲基)聯苯、雙(甲氧基甲基)二苯基醚及雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷所組成之群中之至少一種化合物。

又，就固化膜之耐化學性之觀點而言，尤其好的是選自由三(甲氧基甲基)苯、四(甲氧基甲基)苯、五(甲氧基甲基)苯、六(甲氧基甲基)苯、三(甲氧基甲基)三甲氧基苯及四(甲氧基甲基)二甲氧基苯所組成之群中之至少一種化合物。

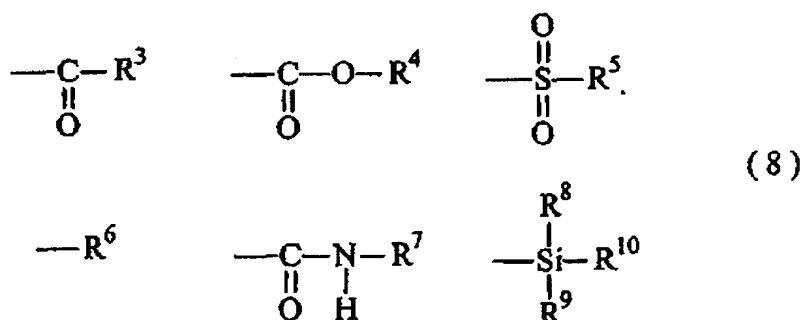
本發明之感光性樹脂組合物就製成環化樹脂時之硬化時殘膜率上升及靈敏度高之觀點而言，較好的是(B)選自由下述通式(7)所表示之化合物所組成之群中之至少一種含烷氧基烷基之化合物：

[化27]



{式中，Z<sup>1</sup>為選自由下述通式(8)所表示之基中之取代基：

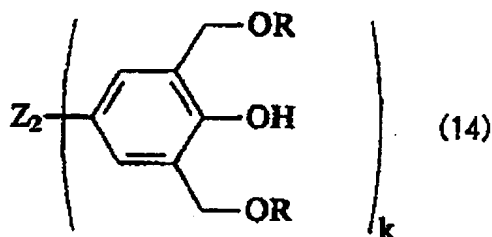
[化28]



(式中，R<sup>3</sup>~R<sup>5</sup>分別獨立為碳數1~9之有機基，R<sup>6</sup>為選自甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基，

並且  $R^7 \sim R^{10}$  分別獨立為碳數 1~12 之有機基)； $k$  為 1~4 之整數；(i) $k=1$  時， $Z^2$  為  $C_nH_{2n}OR^1$  或  $R^2$ ， $R$  分別獨立為甲基或乙基， $R^1$  為選自甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之 1 價有機基， $R^2$  為氫原子以及選自由碳數 1~4 之烷基所組成之群中之 1 價有機基， $n$  為 1~3 之整數；(ii) $k=2 \sim 4$  時， $Z^2$  為單鍵或 2~4 價有機基，於存在複數個  $Z^1$  之情形時， $Z^1$  可相同亦可不同}。含烷氧基烷基之化合物可藉由使相當之下述通式 (14) 所表示之含烷氧基烷基之苯酚，與異氰酸酯化合物、甲醯氯、磺酸酐及磺醯氯、氯矽烷等，於適當之溶劑中進行反應而獲得：

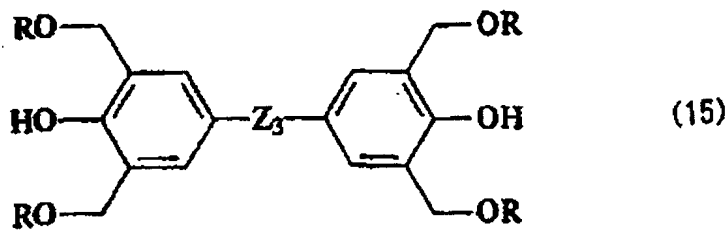
[化 29]



{式中， $k$  為 1~4 之整數；(i) $k=1$  時， $Z^2$  為  $C_nH_{2n}OR^1$  或  $R^2$ ， $R^1$  為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之 1 價有機基， $R^2$  為氫原子以及選自由碳數 1~4 之烴基所組成之群中之 1 價有機基， $n$  為 1~3 之整數；(ii) $k=2 \sim 4$  時， $Z^2$  表示單鍵或者 2~4 價有機基}。

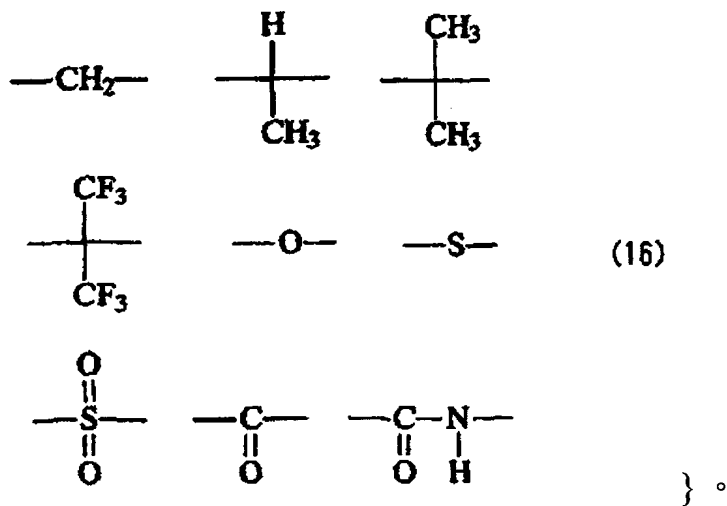
作為通式 (8) 所示之含烷氧基烷基之酚化合物之一，可列舉下述通式 (15) 所示之含烷氧基烷基之酚化合物：

[化 30]



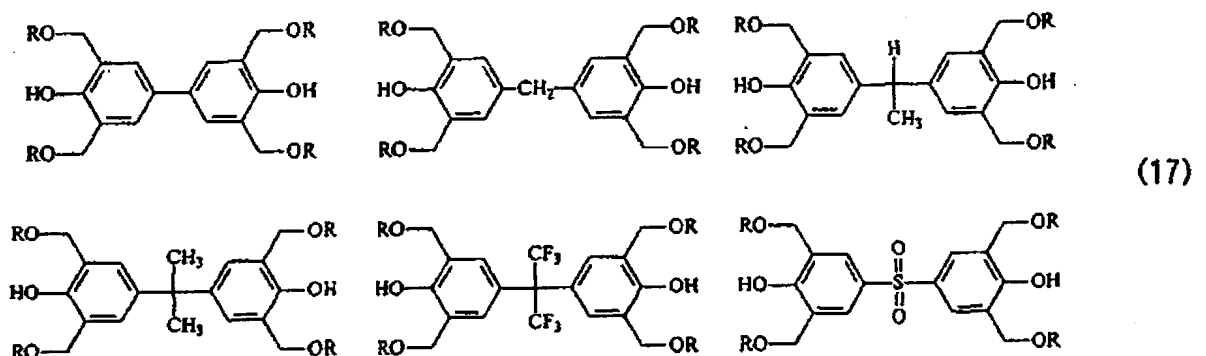
{式中，R分別獨立為甲基或乙基， $Z^3$ 表示單鍵或者選自由下述通式(16)所示之基中之取代基：

[化 31]



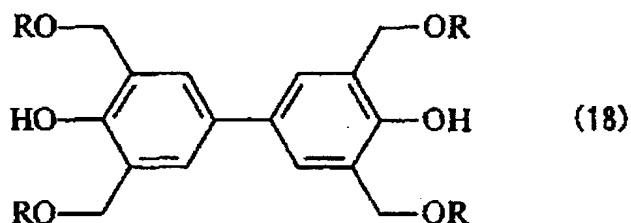
該等之中，就樹脂組合物之靈敏度之觀點而言，較好的是使用下述通式(17)所示之含烷氧基烷基之苯酚：

[化 32]



{式中，R可彼此相同亦可不同，表示甲基或乙基}；進而，其中就耐熱性之觀點而言，最好的是使用下述通式(18)所示之含烷氧基烷基之酚化合物：

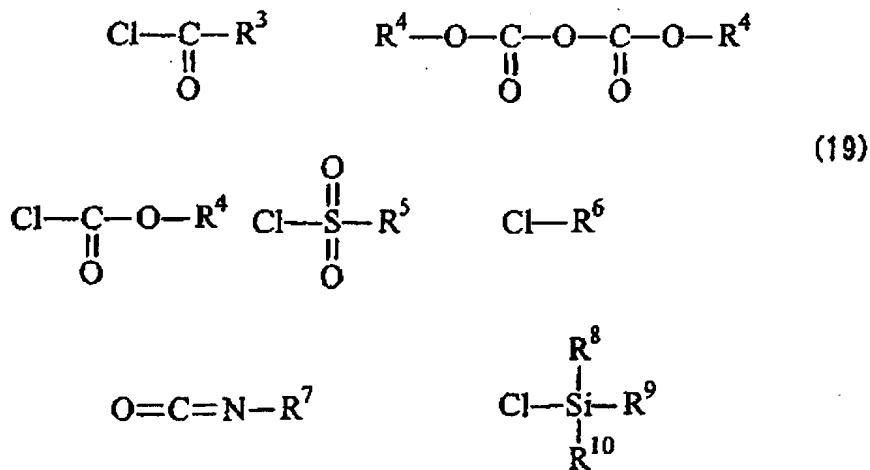
[化 33]



{式中，R可彼此相同亦可不同，表示甲基或乙基}。

作為與含烷氧基烷基之苯酚反應之化合物，可列舉下述通式(19)所示之化合物：

[化 34]



{式中， $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 分別獨立為碳數1~9之有機基， $\text{R}^6$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基，並且 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ 分別獨立為碳數1~12之有機基}。

作為通式(19)所示之化合物之例，可列舉：乙醯氯、環丙基甲醯氯、琥珀酸單乙酯醯氯、第三丁基乙醯氯、3-環

己烯-1-甲醯氯、2-呋喃甲醯氯、巴豆醯氯、肉桂醯氯、甲基丙烯醯氯、丙烯醯氯、丙炔醯氯、丁炔醯氯、噻吩-2-乙醯氯、2-乙氧基苯甲醯氯、2-甲氧基苯甲醯氯、4-甲氧基苯甲醯氯、偏苯三甲醯氯、3,5,5-三甲基己醯氯、2,4,6-三甲基苯甲醯氯、氯甲酸4-硝基苯酯、氯甲酸9-芴基甲酯、二碳酸二第三丁酯、二碳酸二苄酯、4-乙基苯磺醯氯、對甲苯磺醯氯、苯磺醯氯、對二甲苯-2-磺醯氯、2-均三甲苯磺醯氯、4-丙基苯磺醯氯、4-甲氧基苯磺醯氯、4-第三丁基苯磺醯氯、4-聯苯磺醯氯、2,4,6-三異丙基苯磺醯氯、甲磺醯氯、異氰酸苯酯、甲基丙烯酸異氰基乙酯、3-異丙烯基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基異氰酸酯、異氰酸2-三氟甲基苯酯、異氰酸正丁酯、異氰酸正十八烷酯、異氰酸鄰甲苯酯、二甲基氯矽烷、三甲基氯矽烷、三乙基氯矽烷、二異丙基氯矽烷、二乙基異丙基氯矽烷、第三丁基二甲基氯矽烷、二甲基乙基氯矽烷、二甲基異丙基氯矽烷、三異丙基氯矽烷、二甲基丙基氯矽烷、烯丙基二甲基氯矽烷、正丁基二甲基氯矽烷、二甲基乙烯基氯矽烷、二甲基正辛基氯矽烷、(癸基)二甲基氯矽烷、(十二烷基)二甲基氯矽烷、(3-氰基丙基)二甲基氯矽烷、(氯甲基)二甲基氯矽烷、(溴甲基)二甲基氯矽烷等，其中，作為較佳例，可列舉三甲基氯矽烷、對甲苯磺醯氯、甲基丙烯醯氯、巴豆醯氯等。其中，就於有機溶劑中之溶解性之觀點而言，最好的是甲基丙烯醯氯。

作為合成通式(7)所示之化合物時使用之溶劑，可列舉

丙酮、四氫呋喃(THF)、 $\gamma$ -丁內酯(GBL)、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲亞砜(DMSO)等。

又，為了於合成本化合物時加速反應，較好的是使吡啶、甲基吡啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶、三乙胺、4-二甲胺基吡啶等鹼性化合物共存。鹼性觸媒可單獨使用，或者將2種以上組合使用。鹼性觸媒之使用量可視鹼性觸媒之種類而加以調整，相對於作為原料之含烷氧基烷基之酚化合物1莫耳，可自0.01~10當量(莫耳當量)之範圍選擇，通常為0.1~5當量，進而較好的是1~3當量左右。

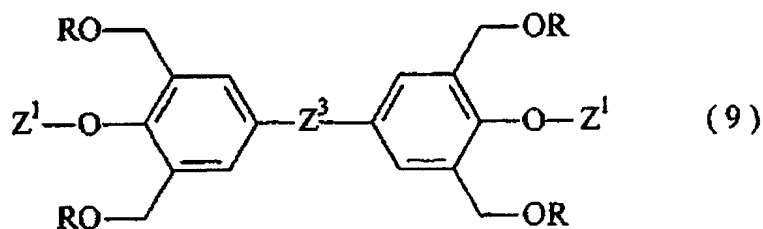
反應溫度較好的是控制於10°C~50°C之間，對於甲醯氯或磺醯氯等反應性高之化合物而言，較好的是10°C~30°C。反應時間因反應之化合物或觸媒之添加量及種類而有所不同，較好的是1小時~48小時，對於甲醯氯或磺醯氯等反應性高之化合物而言，較好的是1小時~5小時左右。

作為將如此合成之含烷氧基烷基之化合物中所含之鹼性化合物去除的方法之一，可列舉：使其於水等不良溶劑中再次沈澱之後，再次溶解於THF等溶劑中，並以陽離子交換樹脂進行處理。於合成本化合物時使用甲醯氯等鹵化物之情形時，亦可藉由選擇觸媒之溶劑，使鹽析出至反應系統外，藉由過濾而回收鹽，較好的是不僅使用陽離子交換樹脂，而且併用陰離子交換樹脂而對濾液進行處理。將經處理之溶液利用蒸發器進行濃縮，使其溶解於乙酸乙酯等

良溶劑中，並於己烷等不良溶劑中進行再結晶，進行真空乾燥，藉此可分離出目標物。

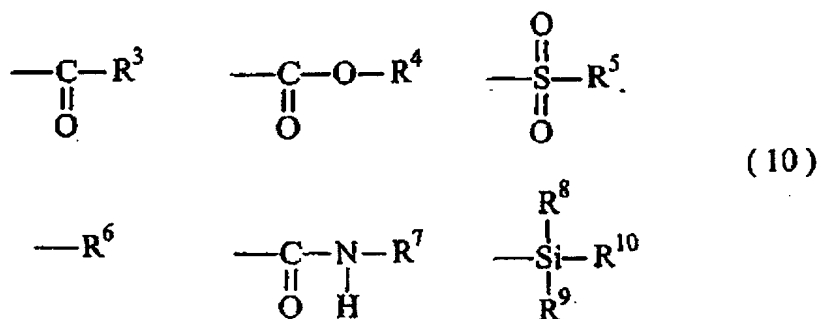
利用上述方法而獲得之含烷氧基烷基之化合物係由下述通式(9)所表示之含烷氧基烷基之化合物：

[化35]



{式中，R分別獨立為甲基或乙基，Z<sup>1</sup>分別獨立為選自由下述通式(10)所表示之基中之取代基：

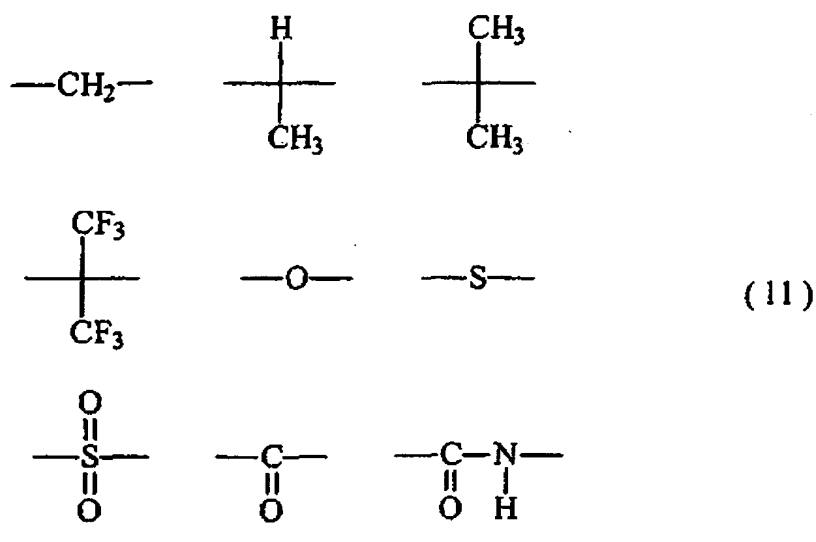
[化36]



(式中，R<sup>3</sup>~R<sup>5</sup>分別獨立為碳數1~9之有機基，R<sup>6</sup>為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基，並且R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup>分別獨立為碳數1~12之有機基)；Z<sup>3</sup>為單鍵或者選自由下述通式(11)所表示之基中之取代基：

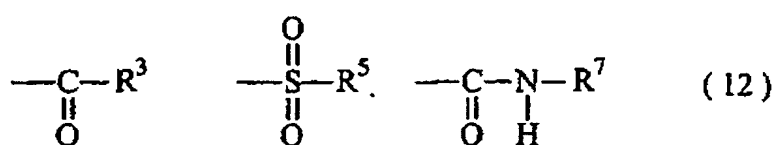


[化37]



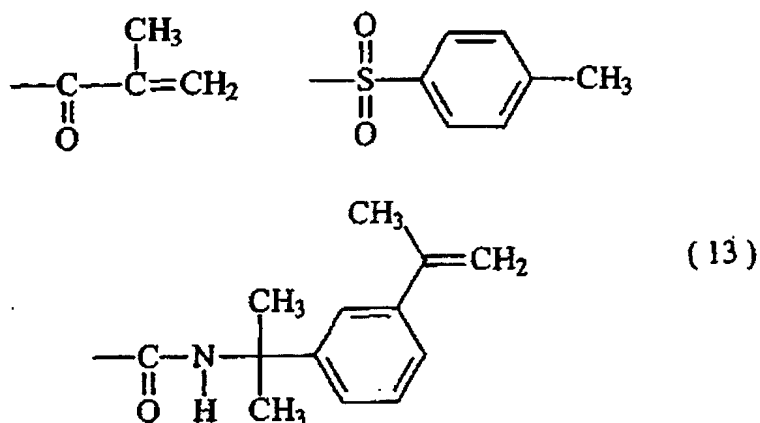
其中，較好的是於通式(9)中， $Z^3$ 為單鍵，且 $Z^1$ 分別獨立為選自由下述通式(12)所表示之基中之取代基的含烷氧基烷基之化合物：

[化38]



{式中， $R^3$ 及 $R^5$ 分別獨立為碳數1~9之有機基，並且 $R^7$ 為碳數1~12之有機基}。進而，就耐熱性之觀點而言，較好的是通式(9)中， $Z^3$ 為單鍵，且 $Z^1$ 分別獨立為選自由下述通式(13)所表示之基中之取代基的含烷氧基烷基之化合物：

[化 39]



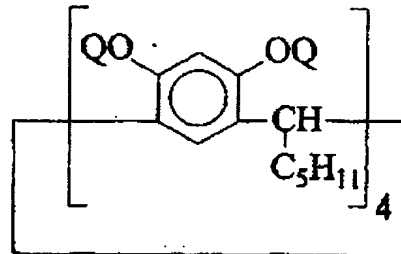
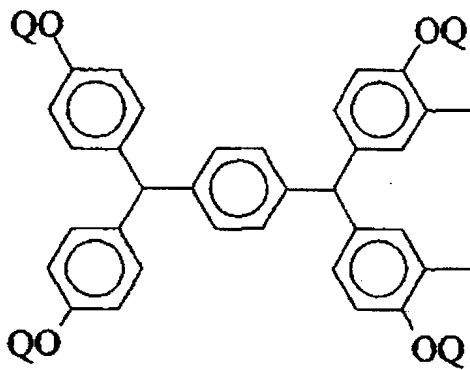
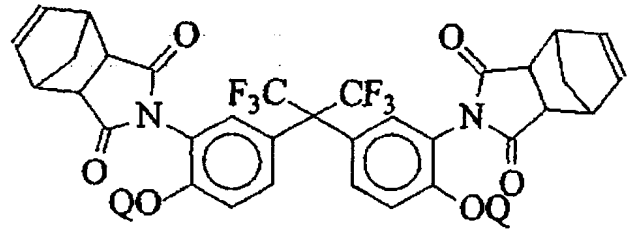
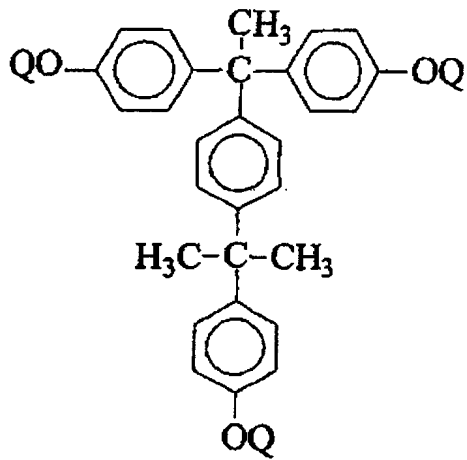
(B) 含烷氧基烷基之化合物可單獨使用，亦可將2種以上混合使用。

相對於(A)羥基聚醯胺100質量份，(B)含烷氧基烷基之化合物之調配量為0.01~30質量份，較好的是1~20質量份。若(B)含烷氧基烷基之化合物之調配量為1質量份以上，則固化後之殘膜率((固化後之浮凸圖案之膜厚)/(顯影後之浮凸圖案之膜厚) $\times 100$ )高，若為30質量份以下，則靈敏度良好。

### (C) 重氮醯化合物

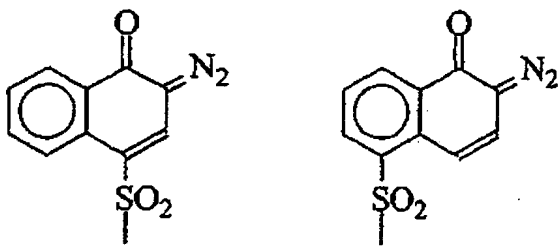
於感光性樹脂組合物中所使用之重氮醯化合物係具有1,2-苯醯二疊氮結構或者1,2-萘醯二疊氮結構之化合物，其係藉由美國專利說明書2,772,972號、第2,797,213號、第3,669,658號等而眾所周知之物質。作為較佳者之例，例如可列舉下述者：

[化 40]



{式中，Q為氫原子或者以下所示之萘醌二疊氮磺酸酯基：

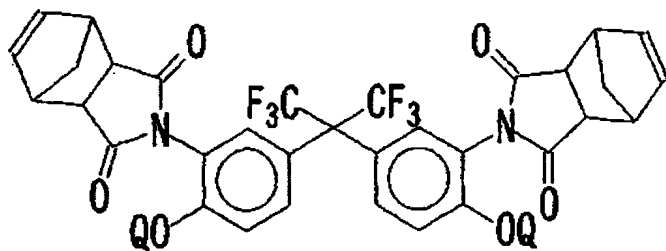
[化 41]



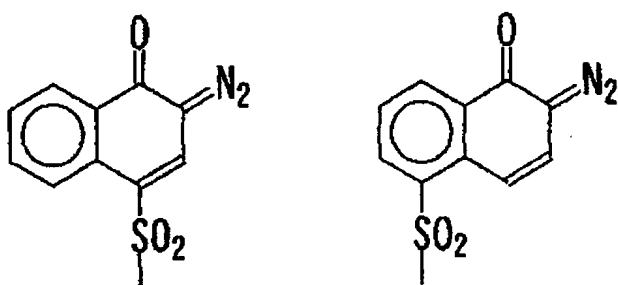
並無所有Q同時為氫原子之情況}。

作為該等之中尤其好之化合物，有下述者：

[化 42]



(Q為氫原子或者



不會同時為氫原子)。

相對於(A)羥基聚醯胺 100 質量份 (C) 重氮醯化合物之調配量為 1~100 質量份，較好的是 10~30 質量份。若 (C) 重氮醯化合物之調配量為 1 質量份以上，則樹脂之圖案化性良好，另一方面，若為 100 質量份以下，則硬化後之膜之拉伸延伸率良好，且曝光部之顯影殘渣(浮沫)少。

相對於感光性樹脂組合物，亦可添加熱自由基產生劑。作為此處使用之自由基產生劑，較好的是於熱處理條件下產生自由基者，作為較佳者之例，可列舉有機過氧化物例如過氧化二異丙苯、有機非過氧化物例如二甲基二苯基丁烷。

相對於(A)羥基聚醯胺 100 質量份，添加熱自由基產生劑

時之添加量較好的是0~20質量份，更好的是0.1~10質量份。若添加量為20質量份以內，則保存穩定性良好。

於感光性樹脂組合物中，視需要亦可添加先前用作感光性樹脂組合物之添加劑的酚化合物、染料、界面活性劑、用以提高與基板之密著性之助黏劑、穩定劑等。

若就上述添加劑加以更具體之說明，則酚化合物可列舉壓載劑、對苳基苯酚、雙胺基苯酚、間苯二酚等。再者，所謂壓載劑，意指酚性氫原子之一部分經萘醌二疊氮磺酸酯化之酚化合物即於上述重氮醌化合物中用作原料之酚化合物。作為染料，例如可列舉甲基紫、結晶紫、孔雀綠等。

相對於(A)羥基聚醯胺100質量份，添加苯酚化合物時之添加量較好的是0~50質量份，較好的是1~30質量份。若添加量為50質量份以內，則熱硬化後之膜之拉伸延伸率良好。

又，作為界面活性劑，可列舉：例如包含聚丙二醇或聚氧乙烯月桂醚等聚二醇類或其衍生物之非離子系界面活性劑，例如Fluorad(註冊商標，商品名，住友3M公司製造)、Megafac(註冊商標，商品名，大日本油墨化學工業公司製造)或Lumiflon(註冊商標，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，智索(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。

相對於(A)羥基聚醯胺100質量份，添加界面活性劑時之

添加量較好的是0~10質量份，更好的是0.01~1質量份。若添加量為10質量份以內，則熱硬化後之膜之拉伸延伸率良好。藉由添加該界面活性劑，可使塗布時之晶圓邊緣處之塗膜收縮更難以產生。

又，作為助黏劑，例如可列舉烷基咪唑啉、丁酸、烷基酸、聚羥基苯乙烯、聚乙烯甲醚、第三丁基酚醛、環氧矽烷、環氧聚合物等，以及各種矽烷偶合劑。

作為矽烷偶合劑之具體較佳例，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或3-胺基丙基二烷氧基烷基矽烷以及酸酐或酸二酐之反應物、將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變換為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'-氧基二鄰苯二甲酸二酐等，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。

相對於(A)羥基聚醯胺100質量份，添加助黏劑時之添加量較好的是0~30質量份，更好的是0.1~10質量份。若添加量為30質量份以內，則熱硬化後之膜之拉伸延伸率良好。

將上述感光性樹脂組合物溶解於溶劑中而製成清漆狀，從而可用作感光性樹脂組合物溶液。

作為上述溶劑，可將如下溶劑單獨或混合使用：N-甲基-2-吡咯啉酮、 $\gamma$ -丁內酯(以下，亦稱作「GBL」)、異佛爾酮、N,N-二甲基乙醯胺(以下，亦稱作「DMAc」)、二甲基咪唑啉酮、四甲基脲、二甲亞砷、二乙二醇二甲醚(以下，亦稱作「DMDG」)、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、1,3-丁二醇乙酸甲酯、1,3-丁二醇-3-單甲醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯等。於該等溶劑之中，就對光阻劑等之影響少之方面而言，較好的是非醯胺系溶劑，具體可列舉 $\gamma$ -丁內酯、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等。

相對於羥基聚醯胺100質量份，溶劑之添加量較好的是50~1000質量份。溶劑之添加量為上述範圍內時，設定為適於塗布裝置及塗布厚度之黏度，可使硬化浮凸圖案之製造變得容易，故而較佳。

#### <硬化浮凸圖案及半導體裝置之製造方法>

以下，就將本發明之感光性樹脂組合物塗布於基板上而製造硬化浮凸圖案之方法加以具體說明。

(1) 將包含感光性樹脂組合物之感光性樹脂層形成於基板上之步驟(第一步驟)。

將感光性樹脂組合物溶液，藉由使用旋轉塗布機之旋轉

塗布、或者模塗布機或輥塗布機等塗布機而塗布於例如矽晶圓、陶瓷基板、鋁基板等基板上。或者，亦可使用噴墨噴嘴或分配器而塗布於規定部位。將其使用烘箱或加熱板，於50~140℃下乾燥而去除溶劑(「預烤」)。

(2) 經由光罩而以活性光線進行曝光或者直接照射光線、電子束或離子束之步驟(第二步驟)。

繼而，對感光性樹脂層，經由光罩而利用活性光線進行曝光，即，使用接觸式對準機或步進機而利用光化射線進行曝光。或者，藉由直接照射光線、電子束或離子束而進行曝光。作為活性光線，亦可使用g線、h線、i線、KrF雷射。

(3) 進行顯影之步驟(第三步驟)

作為第三步驟，以顯影液來溶出或去除曝光部或者照射部。繼而，較好的是藉由利用淋洗液進行淋洗而獲得所需之浮凸圖案。作為顯影方法，可採用噴霧、攪拌、浸漬、超音波等方式。淋洗液可使用蒸餾水、去離子水等。

為了對包含感光性樹脂組合物之感光性樹脂層進行顯影而使用之顯影液，係將鹼溶性聚合物溶解去除者，必須為溶解有鹼化合物之鹼性水溶液。溶解於鹼性水溶液中之鹼化合物可為無機鹼化合物或有機鹼化合物中之任一種。

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、氨。



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、三甲基羥乙基氫氧化銨、甲胺、二甲胺、三甲胺、單乙胺、二乙胺、三乙胺、正丙胺、二正丙胺、異丙胺、二異丙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、乙醇胺、三乙醇胺。

進而，視需要可於上述鹼性水溶液中添加適量甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇等水溶性有機溶劑，界面活性劑，保存穩定劑，樹脂之溶解抑制劑等。

#### (4) 對所獲得之浮凸圖案進行加熱之步驟(第四步驟)

最後，對所獲得之浮凸圖案進行加熱處理，從而形成包含具有聚苯并呋唑結構之樹脂的耐熱性硬化浮凸圖案。作為加熱裝置，可使用烘箱爐、加熱板、立式爐、輸送帶式爐、壓力烘箱等，作為加熱方法，推薦利用熱風、紅外線、電磁感應之加熱等。溫度較好的是200~450℃，更好的是250~400℃。

加熱時間較好的是15分鐘~8小時，更好的是1小時~4小時。

氣體環境較好的是於氮、氬等惰性氣體中。半導體裝置可藉由將硬化浮凸圖案作為表面保護膜、層間絕緣膜、再布線用絕緣膜、覆晶裝置用保護膜或者具有凸塊結構之裝置之保護膜，與眾所周知之半導體裝置之製造方法組合而製造。

又，本發明之感光性樹脂組合物亦可有效用於多層電路之層間絕緣、可撓性銅箔板之保護層、阻焊膜、或者液晶

配向膜等之用途中。

[實施例]

基於參考例及實施例，就本發明加以說明。實施例中之感光性樹脂組合物之評價依據以下方法。

<感光性樹脂組合物之評價>

(1) 圖案化特性評價

將感光性樹脂組合物，利用旋轉塗布機(Dspin·SW-636，大日本網屏(Dainippon Screen)製造(股)製造)旋轉塗布於5英吋矽晶圓上，並利用加熱板於125°C下預烤180秒，從而形成膜厚為9.0 μm之塗膜。對該塗膜，使用升溫程式式固化爐(VF-2000型，Koyo Lindberg(股)製造)，於氮氣環境下、320°C下熱處理(固化)1小時，藉此於矽晶圓上獲得硬化膜。膜厚係利用光學式膜厚測定裝置(Lambda ACE VM-1200，大日本網屏製造(股)製造)，將折射率設為1.65進行測定。由固化前後之膜厚來算出固化收縮率(%)。

繼而，將感光性樹脂組合物利用上述方法旋轉塗布於5英吋之晶圓上，從而形成塗膜。對該塗膜，通過附測試圖案之主光罩，使用具有i-線(365 nm)之曝光波長的尼康公司製造之步進機(NSR2005i8A)階段性地改變曝光量而進行曝光。對其使用AZ Electric Materials公司製造之鹼性顯影液(AZ300MIF顯影劑，2.38質量%四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液)，並以未曝光部之顯影殘膜率達到85%之方式調整顯影時間，於23°C之條件下進行攪拌顯影，以純水進行淋

洗，從而形成正型浮凸圖案。其後，實施320°C下1小時之固化。此時，塗膜之塗布膜厚係以實施320°C下1小時之固化而獲得之浮凸圖案之最終膜厚達到7.0 μm之方式，自固化收縮率進行倒算而設定。

再者，感光性樹脂組合物之靈敏度、解析度、曝光後之靈敏度之時效穩定性及保存穩定性係如下所述進行評價。

[靈敏度(mJ/cm<sup>2</sup>)]

於上述顯影時間內可將塗膜之曝光部完全溶解去除的最小曝光量。

[解析度(μm)]

上述曝光量下之最小解析圖案尺寸。

[曝光後之靈敏度之時效穩定性]

將感光性樹脂組合物利用上述方法旋轉塗布於5英吋之晶圓上，從而形成塗膜，對該塗膜利用上述方法進行曝光之後，於無塵室內放置24小時。其後，利用上述方法進行顯影而形成浮凸圖案。此時之曝光後之靈敏度之時效變化以未達±50(mJ/cm<sup>2</sup>)為良好，且以±50(mJ/cm<sup>2</sup>)以上為不良。

[保存穩定性評價]

對上述感光性樹脂組合物，使用E型黏度計(RE-80E，東機產業(股)製造)於23°C下測定黏度之後，於室溫下放置2週，然後再次測定黏度，算出其變化率(增黏率)。黏度變化以未達±5%為良好，且以±5%以上為不良。

<羥基聚醯胺之合成>

## [參考例1]

於容量2 L之可分離式燒瓶中，將2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷197.8 g(0.54 mol)、吡啶75.9 g(0.96 mol)、DMAc 692 g，於室溫(25°C)下混合攪拌並使該等溶解。向其中另行利用滴液漏斗滴加於DMDG 88 g中溶解有5-降萜烯-2,3-二甲酸酐19.7 g(0.12 mol)者。滴加所需之時間為40分鐘，反應液溫最大為28°C。

於滴加結束後，藉由熱水浴加溫至50°C並攪拌18小時之後，進行反應液之IR光譜(infrared spectrum，紅外線光譜)之測定，確認於 $1385\text{ cm}^{-1}$ 及 $1772\text{ cm}^{-1}$ 處表現出醯亞胺基之特性吸收。

繼而，將其藉由水浴冷卻至8°C，向其中另行利用滴液漏斗滴加於DMDG 398 g中溶解有4,4'-二苯基醚二甲醯氯142.3 g(0.48 mol)者。滴加所需之時間為80分鐘，反應液溫最大為12°C。於滴加結束3小時之後，將上述反應液於高速攪拌下滴加至12升之水中而使聚合物分散析出，將其回收，並適當進行水洗，脫水之後實施真空乾燥，從而獲得羥基聚醯胺(P-1)。如此合成之羥基聚醯胺之GPC之重量平均分子量以聚苯乙烯換算為14,000。以下記述GPC之分析條件。

管柱：昭和電工公司製造之商標名Shodex 805/804/803串聯

洗脫液：四氫呋喃，40°C

流速：1.0 ml/min

檢測器：昭和電工製造之商標名Shodex RI SE-61

## [參考例2]

於參考例1中，使用八氫-1H-4,7-甲橋節二甲醯氯125.35 g(0.48 mol)來代替4,4'-二苯基醚二甲醯氯142.3 g(0.48 mol)，並使用2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-丙烷139.45 g(0.54 mol)來代替2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷197.8 g(0.54 mol)，除此以外，全部以與參考例1相同之方式獲得聚苯并呔唑樹脂前驅物(P-2)。該樹脂之聚苯乙烯換算重量平均分子量為22000(Mw)。

## [參考例3]

於容量1 L之可分離式燒瓶中，放入2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷109.9 g(0.3 mol)、四氫呋喃(THF)330 g、吡啶47.5 g(0.6 mol)，向其中於室溫下以粉末狀態添加5-降萜烯-2,3-二甲酸酐98.5 g(0.6 mol)。在此種狀態下於室溫下進行3天攪拌反應之後，以HPLC(high performance liquid chromatography，高效液相層析法)確認反應，結果完全未檢測出原料，產物係作為單一峰值而以純度99%被檢測出。於攪拌下，將該反應液直接滴加至1 L之離子交換水中，將析出物過濾分離之後，向其中添加500 mL之THF進行攪拌溶解，使該均勻溶液通過填充有陽離子交換樹脂之玻璃管柱，以去除所殘存之吡啶。繼而，於高速攪拌下將該溶液滴加至3 L之離子交換水中，由此使產物析出，將其過濾分離之後，進行真空乾燥。

產物進行醯亞胺化係藉由如下情形來確認：於IR光譜中於 $1394\text{ cm}^{-1}$ 及 $1774\text{ cm}^{-1}$ 處表現出醯亞胺基之特性吸收、而

於 $1540\text{ cm}^{-1}$ 及 $1650\text{ cm}^{-1}$ 附近不存在醯胺基之特性吸收，以及於NMR光譜中不存在醯胺及羧酸之質子之峰值。

繼而，添加該產物 $65.9\text{ g}$ ( $0.1\text{ mol}$ )、1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯氯 $53.7\text{ g}$ ( $0.2\text{ mol}$ )、丙酮 $560\text{ g}$ ，於 $20^\circ\text{C}$ 下攪拌溶解。向其中以30分鐘，以固定速度滴加將三乙胺 $21.2\text{ g}$ ( $0.21\text{ mol}$ )以丙酮 $106.2\text{ g}$ 稀釋而成者。此時，反應液係使用冰水浴等，於 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 之範圍內進行溫度控制。

於滴加結束後，進而於 $20^\circ\text{C}$ 下攪拌放置30分鐘之後，一下子投入36重量%濃度之鹽酸水溶液 $5.6\text{ g}$ ，繼而以冰水浴冷卻反應液，將所析出之固形物抽氣過濾分離。將此時獲得之濾液，於該攪拌下以1小時滴加至0.5重量%濃度之鹽酸水溶液 $5\text{ L}$ 中，使目標物析出，進行抽氣過濾分離而將其回收。使所獲得之餅狀回收物再次分散至離子交換水 $5\text{ L}$ 中，進行攪拌、清洗、過濾分離回收，並將該水洗操作重複3次。將最後所獲得之餅狀物於 $40^\circ\text{C}$ 下真空乾燥24小時，從而獲得重氮醯化合物(Q-1)。

#### [參考例4]

於容量 $1\text{ L}$ 之可分離式燒瓶中，添加4,4'-[1-[4-[1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙酚(商品名Tris-P-PAMF，本州化學工業(股)製造) $30.6\text{ g}$ ( $0.1\text{ mol}$ )、1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯氯 $67.1\text{ g}$ ( $0.25\text{ mol}$ )、丙酮 $560\text{ g}$ ，於 $20^\circ\text{C}$ 下攪拌溶解。向其中以30分鐘，以固定速度滴加將三乙胺 $26.2\text{ g}$ ( $0.26\text{ mol}$ )以丙酮 $131.1\text{ g}$ 稀釋而成者。此時，反應液係使用冰水浴等，於 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 之範圍內進行溫度控制。

於滴加結束後，進而於20°C下攪拌放置30分鐘之後，一下子投入36重量%濃度之鹽酸水溶液5.6 g，繼而以冰水浴冷卻反應液，將所析出之固形物抽氣過濾分離。將此時獲得之濾液，於該攪拌下以1小時滴加至0.5重量%濃度之鹽酸水溶液5 L中，使目標物析出，進行抽氣過濾分離而將其回收。使所獲得之餅狀回收物再次分散至離子交換水5 L中，進行攪拌、清洗、過濾分離回收，並將該水洗操作重複3次。將最後所獲得之餅狀物於40°C下真空乾燥24小時，從而獲得重氮醃化合物(Q-2)。

[參考例5]

於包括攪拌棒、乾燥管、溫度計之5 L可分離式燒瓶中，添加1,3,5-三甲氧基苯235 g(1.4 mol)、乙醛156 g(5.19 mol)、冰醋酸532 g，於20°C~25°C下攪拌2小時而成為漿料狀。向其中滴加將相當於7.41莫耳之30%溴化氫水溶液與醋酸混合而成之溶液2000 g時，發熱至56°C。隨著滴加，溶液之顏色自白色變為黃色、紫色。於滴加結束後，若於70°C下攪拌50分鐘，則完全溶解，若進而攪拌3小時，則反應液變為褐色。其後，冷卻至20°C，於水7860 g中投入反應液。向其中添加氯仿9000 g，萃取反應物。向其中添加5%碳酸氫鈉水4080 g、碳酸氫鈉600 g，進行清洗。其後，添加20%食鹽水4080 g，進而添加硫酸鎂600 g進行脫水，過濾清洗氯仿層之後，一面將溶劑加溫至50°C，一面以8 mmHg進行真空乾燥，藉此蒸餾去除溶劑，獲得褐色液體456 g之1,3,5-三甲氧基-2,4,6-三溴甲基苯。

繼而，於包括攪拌棒、氮導入管、溫度計之1 L四口燒瓶中，使1,3,5-三(溴甲基)-2,4,6-三甲氧基甲基苯108.28 g(0.2435 mol)溶解於甲苯435 g中。向其中以8分鐘於23°C左右滴加28%甲醇鈉溶液235.05 g(1.217 mol)。於35°C下攪拌27小時之後，進而添加28%甲醇鈉溶液46.97 g(1.0 mol)，攪拌25小時。將該反應液投入至5°C之冷水2176 g中，進而添加甲苯1741 g，以分液為有機溶劑層與水層。添加20%食鹽水1306 g而廢棄水層，將此操作重複3次。將硫酸鎂200 g添加至甲苯層中，添加甲苯300 ml之後，過濾清洗硫酸鎂，一面將溶劑加溫至50°C，一面以10 mmHg進行真空乾燥，藉此蒸餾去除甲苯溶劑，獲得81.9 g之目標物之粗產物，對其藉由使用以4:1混合有己烷與乙醇之展開溶劑之矽膠3 kg進行管柱層析純化，回收主要層析物，於50°C下真空乾燥40小時，藉此獲得1,3,5-三(甲氧基甲基)-2,4,6-三甲氧基苯56 g。以HPLC確認反應，結果完全未檢測出原料，產物係作為單一峰值而以純度99%被檢測出。

#### [參考例6]

於包括溫度計、乾燥管及攪拌機之容量2.0 L之四口燒瓶中，添加1,2,4,5-四(溴甲基)苯(Aldrich公司製造)101.7 g(0.226莫耳)及甲醇1.5 L，於室溫下攪拌。向其中添加甲醇鈉80.9 g(1.49莫耳)時，溫度上升20°C左右。浸漬於65°C之油浴內，於65°C下攪拌4小時，於結束攪拌之後，使用旋轉蒸發器蒸餾去除甲醇500 ml，進行濃縮操作。將該濃



縮反應液投入至2 L之冰水中。向其中添加甲苯2 L之後，移至分液漏斗內，進行萃取操作，將目標物萃取至甲苯層中。向其中添加硫酸鎂50 g進行脫水操作，過濾分離硫酸鎂之後，使用旋轉蒸發器蒸餾去除甲苯，從而獲得目標物之粗產物。將甲苯與乙酸乙酯用於展開溶劑，對上述粗產物進行矽膠量為600 g之管柱層析純化。回收主要部分，再次使用旋轉蒸發器蒸餾去除溶劑，獲得1,2,4,5-四(三甲氧基甲基)苯之純化物20 g。以HPLC確認目標物，結果完全未檢測出原料，產物係作為單一峰值而以純度99%被檢測出。

#### [參考例7]

於容量500 ml之可分離式燒瓶中，放入3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羥基聯苯(商品名TMOM-BP，本州化學工業(股)製造，結構式示於以下)36.2 g(0.1 mol)、GBL 110 g、吡啶19.0 g(0.24 mol)，並滴加苯甲醯氯28.1 g(0.2 mol)。此時，反應液係使用冰水浴，於10~30°C之範圍內進行溫度控制，攪拌2小時而使其反應之後，以HPLC確認反應，結果完全未檢測出原料，產物係作為單一峰值而以純度99%被檢測出。於攪拌下將該反應液直接滴加至1 L之離子交換水中，將析出物過濾分離之後，向其中添加GBL 500 ml進行攪拌溶解，使該均勻溶液通過填充有陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂的玻璃管柱，以去除所殘存之氯離子與吡啶。繼而，於高速攪拌下將該溶液滴加至3 L之離子交換水中，由此使產物析出，將其過濾分離進行真空

乾燥，從而獲得含烷氧基烷基之化合物(C-1，結構式示於以下)。

[參考例8]

於參考例7中，使用甲基丙烯醯氯21.0 g(0.2 mol)來代替苯甲醯氯28.1 g(0.2 mol)，除此以外，全部以與參考例7相同之方式獲得含烷氧基烷基之化合物(C-2，結構式示於以下)。以HPLC確認反應，結果完全未檢測出原料，產物係作為單一峰值而以純度99%被檢測出。

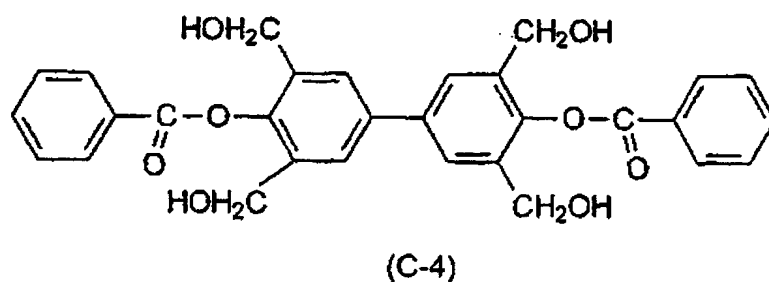
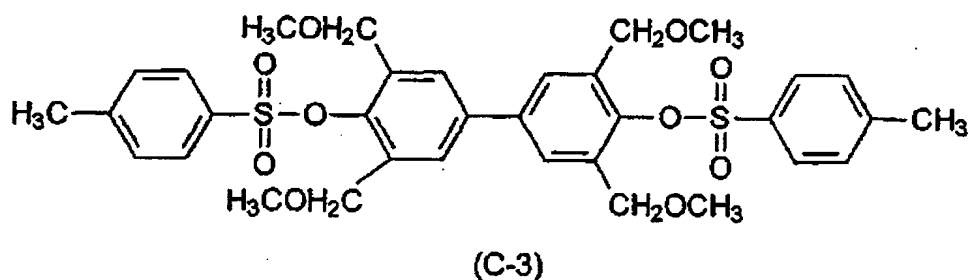
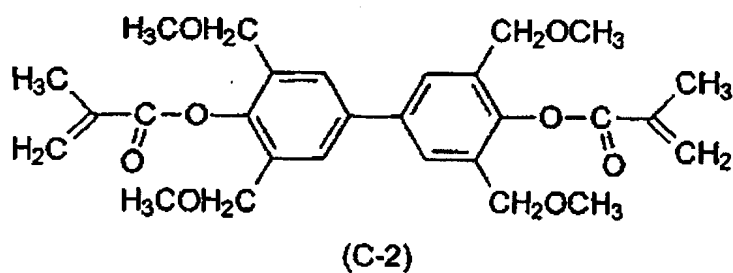
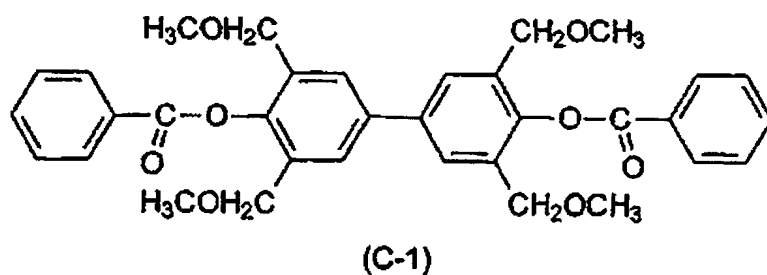
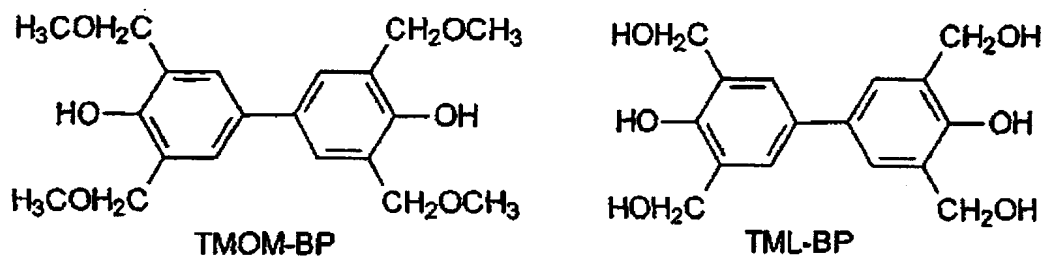
[參考例9]

於參考例7中，使用對甲苯磺醯氯38.2 g(0.2 mol)來代替苯甲醯氯28.1 g(0.2 mol)，除此以外，全部以與參考例7相同之方式獲得含烷氧基烷基之化合物(C-3，結構式示於以下)。以HPLC確認反應，結果完全未檢測出原料，產物係作為單一峰值而以純度97.7%被檢測出。

[參考例10]

於參考例7中，使用3,3',5,5'-四(羥甲基)-4,4'-二羥基聯苯(商品名TML-BP，本州化學工業(股)製造，結構式示於以下)30.6 g(0.1 mol)來代替3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羥基聯苯36.2 g(0.1 mol)，除此以外，全部以與參考例7相同之方式獲得含有羥甲基之化合物(C-4，結構式示於以下)。以HPLC確認反應，結果完全未檢測出原料，產物係作為單一峰值而以純度99%被檢測出：

[化 43]



[實施例 1]

相對於上述參考例1中獲得之羥基聚醯胺(P-1)100質量份，將上述參考例3中獲得之重氮醯化合物(Q-1)之20質量份、作為含烷氧基烷基之化合物之4,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯2質量份溶解於 $\gamma$ -丁內酯170質量份中之後，以0.2  $\mu\text{m}$ 之過濾器過濾，從而製備感光性樹脂組合物A。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

#### [實施例2]

相對於上述參考例1中獲得之羥基聚醯胺(P-1)100質量份，將上述參考例3中獲得之重氮醯化合物(Q-1)之20質量份、作為含烷氧基烷基之化合物之4,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯8質量份溶解於 $\gamma$ -丁內酯170質量份中之後，以0.2  $\mu\text{m}$ 之過濾器過濾，從而製備感光性樹脂組合物B。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

#### [實施例3]

相對於上述參考例1中獲得之羥基聚醯胺(P-1)100質量份，將上述參考例3中獲得之重氮醯化合物(Q-1)之20質量

份、作為含烷氧基烷基之化合物之4,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯20質量份溶解於 $\gamma$ -丁內酯170質量份中之後，以0.2  $\mu\text{m}$ 之過濾器過濾，從而製備感光性樹脂組合物C。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

#### [實施例4]

將含烷氧基烷基之化合物設為1,4-雙(甲氧基甲基)苯，除此以外，以與實施例2相同之方式製備感光性樹脂組合物D。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

#### [實施例5]

將含烷氧基烷基之化合物設為4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基醚，除此以外，以與實施例2相同之方式製備感光性樹脂組合物E。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

## [實施例6]

將含烷氧基烷基之化合物設為4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷，除此以外，以與實施例2相同之方式製備感光性樹脂組合物F。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

## [實施例7]

將含烷氧基烷基之化合物設為4-甲氧基甲基聯苯，除此以外，以與實施例2相同之方式製備感光性樹脂組合物G。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

## [實施例8]

將含烷氧基烷基之化合物設為上述參考例7中獲得之含烷氧基烷基之化合物(C-1)，除此以外，以與實施例2相同之方式製備感光性樹脂組合物H。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

## [實施例9]

使用參考例2中獲得之羥基聚醯胺(P-2)來代替羥基聚醯胺(P-1)，並使用參考例4中獲得之重氮醯化合物(Q-2)之14質量份來代替重氮醯化合物(Q-1)之20質量份，除此以外，以與實施例2相同之方式製備感光性樹脂組合物I。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

## [實施例10]

使用參考例2中獲得之羥基聚醯胺(P-2)來代替羥基聚醯胺(P-1)，並使用參考例4中獲得之重氮醯化合物(Q-2)之14質量份來代替重氮醯化合物(Q-1)之20質量份，除此以外，以與實施例4相同之方式製備感光性樹脂組合物J。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

## [實施例11]

使用參考例2中獲得之羥基聚醯胺(P-2)來代替羥基聚醯胺(P-1)，並將含烷氧基烷基之化合物設為1,3,5-三(甲氧基甲基)-2,4,6-三甲氧基苯，除此以外，以與實施例2相同之

方式製備感光性樹脂組合物K。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

[實施例12]

將含烷氧基烷基之化合物設為1,2,4,5-四(甲氧基甲基)苯，除此以外，以與實施例11相同之方式製備感光性樹脂組合物L。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

[實施例13]

將含烷氧基烷基之化合物設為上述參考例8中獲得之含烷氧基烷基之化合物(C-2)，除此以外，以與實施例11相同之方式製備感光性樹脂組合物M。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

[實施例14]

將含烷氧基烷基之化合物設為上述參考例9中獲得之含烷氧基烷基之化合物(C-3)，除此以外，以與實施例11相同



之方式製備感光性樹脂組合物N。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

[比較例1]

代替含烷氧基烷基之化合物，設為含羥甲基之化合物DML-PTBP(本州化學工業(股)製造)(結構式示於以下)之8質量份，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O。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

[比較例2]

作為含烷氧基烷基之化合物，設為DMOM-PTBP(本州化學工業(股)製造)(結構式示於以下)之8質量份，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P。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

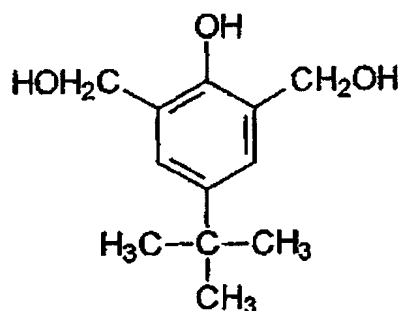
## [比較例3]

代替含烷氧基烷基之化合物，設為2,6-二羥甲基-對甲酚之8質量份，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Q。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

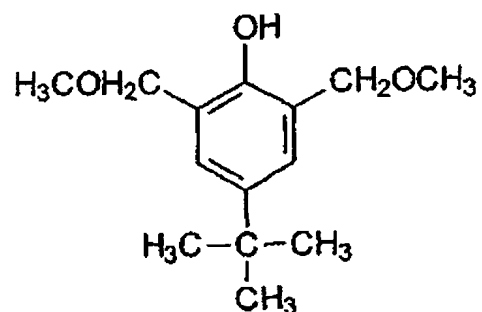
## [比較例4]

代替含烷氧基烷基之化合物，設為1,4-二苯甲醇之8質量份，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R。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價：

## [化44]



DML-PTBP



DMOM-PTBP

## [比較例5]

代替含烷氧基烷基之化合物，設為含羥甲基之化合物 TML-BP(本州化學工業(股)製造)(結構式為上述)之8質量份，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S。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

## [比較例6]

作為含烷氧基烷基之化合物，設為 TMOM-BP(本州化學工業(股)製造)(結構式為上述)之8質量份，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T。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

## [比較例7]

代替含烷氧基烷基之化合物，設為參考例10中獲得之含羥甲基之化合物(C-4)之8質量份，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U。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進

而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

[比較例8]

作為含烷氧基烷基之化合物，設為二甲氧基甲基脲(商品名MX-290，Mitsui Cytec(股)製造)之8質量份，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V。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

[比較例9]

代替含烷氧基烷基之化合物，設為作為含環氧基之化合物之氫化雙酚A二縮水甘油醚(商品名Epolight 4000，共榮社化學(股)製造)之8質量份，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W。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

[比較例10]

代替含烷氧基烷基之化合物，設為苯并噁吡啶化合物(商

品名B-a型苯并呋啉，四國化成工業(股)製造)之8質量份，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X。使用所獲得之感光性樹脂組合物，利用上述方法於矽晶圓上製作浮凸圖案，並對固化收縮率、組合物之靈敏度、解析度進行評價。進而，利用上述方法對曝光後之靈敏度之時效穩定性進行評價。又，利用上述方法測定組合物之黏度，對保存穩定性進行評價。

將實施例1~14、比較例1~10之感光性樹脂組合物之組成之一覽示於下述表1，並且將評價結果示於下述表2。

自表2可知，本發明之感光性樹脂組合物可形成保存穩定性良好且高靈敏度、高解析度之浮凸圖案，進而曝光後之靈敏度之時效穩定性優異。可知與此相反，不包含滿足本發明必要條件之含烷氧基烷基之化合物的比較例1~10之組合物存在無法獲得良好之靈敏度、解析度，或者組合物之穩定性差之缺陷。

[表 1]

實施例No.	組合物	(A) 羰基聚醯胺	(C) 重氮醯化合物	(B) 含烷氧基烷基之化合物	(B) 成分之添加量(質量份)
實施例1	A	P-1	Q-1	4,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯	2
實施例2	B	P-1	Q-1	4,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯	8
實施例3	C	P-1	Q-1	4,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯	20
實施例4	D	P-1	Q-1	1,4-雙(甲氧基甲基)苯	8
實施例5	E	P-1	Q-1	4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基醚	8
實施例6	F	P-1	Q-1	4,4'-雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷	8
實施例7	G	P-1	Q-1	4-甲氧基甲基聯苯	8
實施例8	H	P-1	Q-1	C-1	8
實施例9	I	P-2	Q-2	4,4'-雙(甲氧基甲基)聯苯	8
實施例10	J	P-2	Q-2	1,4-雙(甲氧基甲基)苯	8
實施例11	K	P-2	Q-1	1,3,5-三(甲氧基甲基)-2,4,6-三甲氧基甲基苯	8
實施例12	L	P-2	Q-1	1,2,4,5-四(甲氧基甲基)苯	8
實施例13	M	P-2	Q-1	C-2	8
實施例14	N	P-2	Q-1	C-3	8
比較例1	O	P-1	Q-1	DML-PTBP	8
比較例2	P	P-1	Q-1	DMOM-PTBP	8
比較例3	Q	P-1	Q-1	2,6-二羥甲基-對甲酚	8
比較例4	R	P-1	Q-1	1,4-二羥基醇	8
比較例5	S	P-1	Q-1	TML-BP	8
比較例6	T	P-1	Q-1	TMOM-BP	8
比較例7	U	P-1	Q-1	C-4	8
比較例8	V	P-1	Q-1	MX-290	8
比較例9	W	P-1	Q-1	Epilight 4000	8
比較例10	X	P-1	Q-1	B-a型苯并吡啶	8

[表 2]

實施例No.	組合物	固化收縮率 [%]	靈敏度 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	解析度 [μm]	曝光後靈敏度之時效變化 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	保存穩定性 (黏度變化率)
實施例1	A	78	225	3	良好(±0)	良好(+1.0%)
實施例2	B	78	175	3	良好(±0)	良好(+2.0%)
實施例3	C	79	200	3	良好(±0)	良好(+2.9%)
實施例4	D	79	200	3	良好(±0)	良好(+2.2%)
實施例5	E	80	175	3	良好(±0)	良好(+1.3%)
實施例6	F	80	175	3	良好(±0)	良好(+2.1%)
實施例7	G	78	200	4	良好(±0)	良好(+2.9%)
實施例8	H	81	200	3	良好(±0)	良好(+3.2%)
實施例9	I	80	150	4	良好(±0)	良好(+1.5%)
實施例10	J	80	175	5	良好(±0)	良好(+1.7%)
實施例11	K	80	175	4	良好(±0)	良好(+1.4%)
實施例12	L	79	175	4	良好(+25)	良好(+1.6%)
實施例13	M	80	175	4	良好(+25)	良好(+1.9%)
實施例14	N	80	175	4	良好(+25)	良好(+1.7%)
比較例1	O	77	300	6	不良(+50)	不良(+6.7%)
比較例2	P	77	300	6	良好(+25)	良好(+2.5%)
比較例3	Q	78	375	4	良好(±0)	不良(+5.0%)
比較例4	R	76	350	4	良好(±0)	良好(+1.5%)
比較例5	S	78	325	3	不良(+50)	不良(+8.7%)
比較例6	T	76	275	5	不良(+50)	良好(+3.5%)
比較例7	U	78	275	5	不良(+50)	良好(+4.9%)
比較例8	V	79	200	3	不良(+50)	不良(+20.5%)
比較例9	W	79	200	3	不良(+50)	不良(+13.7%)
比較例10	X	75	350	2	不良(+75)	良好(-1.3%)

[產業上之可利用性]

本發明之感光性樹脂組合物可適宜用作半導體裝置之表面保護膜、層間絕緣膜、再布線用絕緣膜、覆晶裝置用保護膜、具有凸塊結構之裝置之保護膜、多層電路之層間絕緣膜、可撓性銅箔板之保護層、阻焊膜、以及液晶配向膜等。



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98117855

※申請日： 98.5.27

※IPC 分類： G03F 7/009 (2006.01)

7/027 (2006.01)

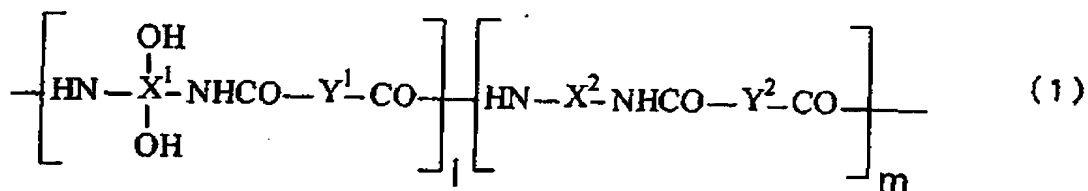
C08L 27/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

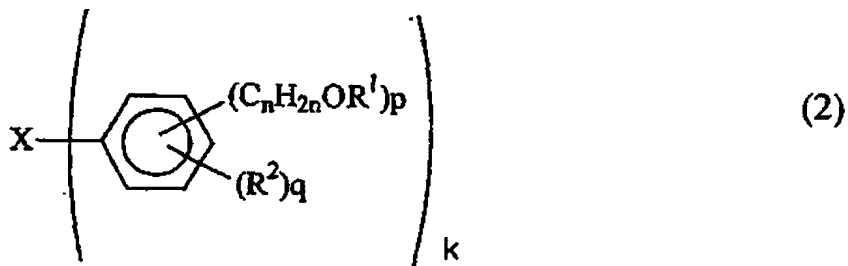
感光性樹脂組合物

## 二、中文發明摘要：

藉由本發明，提供一種保存穩定性優異、具有高靈敏度、且曝光後之靈敏度之時效穩定性優異之正型微影性能的新穎之感光性樹脂組合物，使用該組合物之硬化浮凸圖案之製造方法，以及具有該硬化浮凸圖案之半導體裝置。本發明之感光性樹脂組合物的特徵在於：包含(A)具有由下述通式(1)所表示之結構之羥基聚醯胺100質量份：



{式中，X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、l、m為請求項中所定義者}、  
(B)由下述通式(2)所表示之含烷氧基烷基之化合物0.01~30  
質量份：



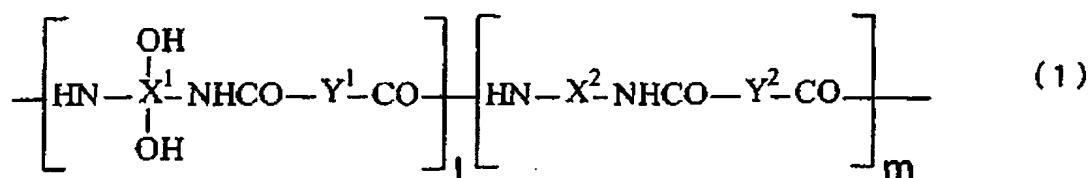
{式中，k、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、n、p、q為請求項中所定義者}、  
以及(C)重氮醜化合物1~100質量份。

### 三、英文發明摘要：

## 七、申請專利範圍：

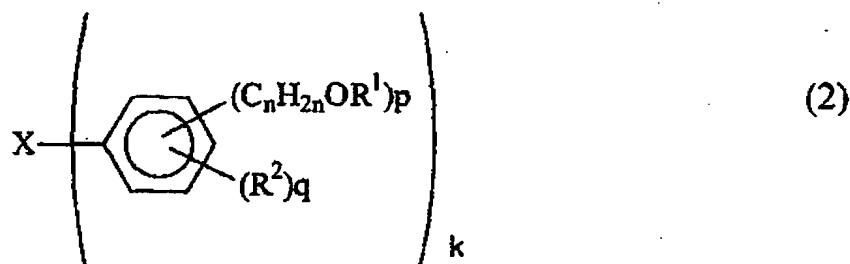
1. 一種感光性樹脂組合物，其特徵在於：包含(A)具有由下述通式(1)所表示之結構之羥基聚醯胺100質量份：

[化1]



{式中， $X^1$ 為含有碳原子之4價有機基， $X^2$ 、 $Y^1$ 及 $Y^2$ 分別獨立為含有2個以上之碳原子之2價有機基； $l$ 為2~1000之整數， $m$ 為0~500之整數， $l/(l+m)>0.5$ ；並且含有 $X^1$ 及 $Y^1$ 之1個二羥基二醯胺單元、以及含有 $X^2$ 及 $Y^2$ 之 $m$ 個二醯胺單元之排列順序為任意}、(B)由下述通式(2)所表示之含烷氧基烷基之化合物0.01~30質量份：

[化2]

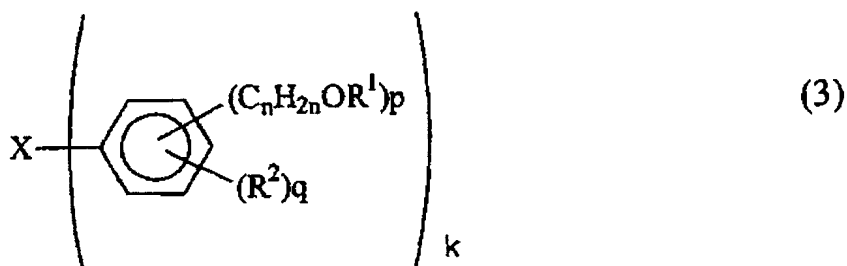


{式中， $k$ 為1~4之整數；(i) $k=1$ 時， $X$ 為 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OR}^1$ 或 $\text{R}^2$ ， $\text{R}^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $\text{R}^2$ 為選自由氫原子、碳數1~4之烷基、碳

數 2~10 之酯基、碳數 2~10 之胺基甲酸酯基及碳數 1~10 之烷氧基所組成之群中之 1 價有機基， $n$  為 1~3 之整數， $p$  為 1~5 之整數， $q$  為 0~4 之整數，並且  $(p+q)=5$ ；(ii)  $k=2\sim 4$  時， $X$  為單鍵或 2~4 價有機基， $R^1$  為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之 1 價有機基， $R^2$  為選自由氫原子、碳數 1~4 之烷基、碳數 2~10 之酯基及碳數 2~10 之胺基甲酸酯基所組成之群中之 1 價有機基， $n$  為 1~3 之整數， $p$  為 1~5 之整數， $q$  為 0~4 之整數，並且  $(p+q)=5$ ；其中，於存在複數個  $C_nH_{2n}OR^1$  及  $R^2$  之情形時， $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1$  及  $R^2$  可彼此相同亦可不同}、以及 (C) 重氮醃化合物 1~100 質量份。

2. 如請求項 1 之感光性樹脂組合物，其中 (B) 含烷氧基烷基之化合物由下述通式 (3) 所表示：

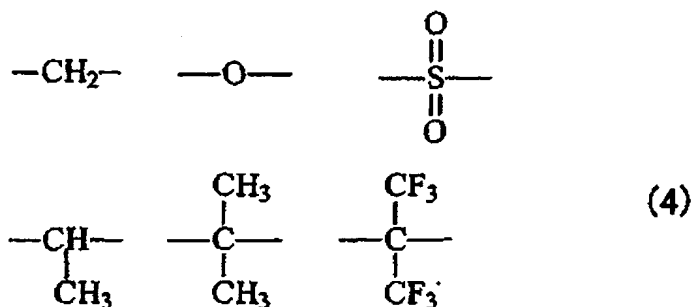
[化 3]



{式中， $k$  為 1 或 2；(i)  $k=1$  時， $X$  為  $C_nH_{2n}OR^1$  或  $R^2$ ， $R^1$  為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之 1 價有機基， $R^2$  為選自由氫原子、碳數 1~4 之烷基、碳數 2~10 之酯基、碳數 2~10 之胺基甲酸酯基及碳數 1~10 之烷

氧基所組成之群中之1價有機基， $n$ 為1~3之整數；  
(ii) $k=2$ 時， $X$ 為單鍵或者選自由下述通式(4)所表示之基中之2~4價有機基：

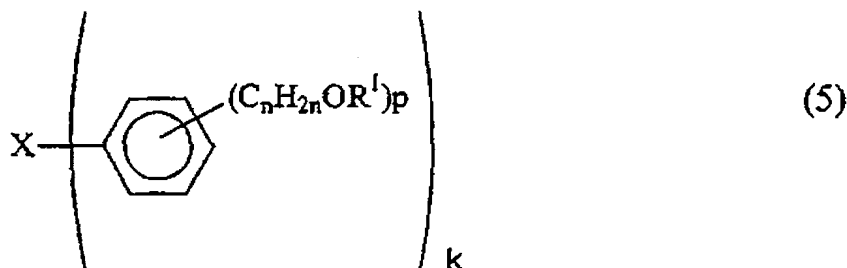
[化4]



$R^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $R^2$ 為選自由氫原子、碳數1~4之烷基、碳數2~10之酯基及碳數2~10之胺基甲酸酯基所組成之群中之1價有機基， $n$ 為1~3之整數， $p$ 為1~5之整數， $q$ 為0~4之整數，並且 $(p+q)=5$ ；其中，於存在複數個 $C_nH_{2n}OR^1$ 及 $R^2$ 之情形時， $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1$ 及 $R^2$ 可彼此相同亦可不同}。

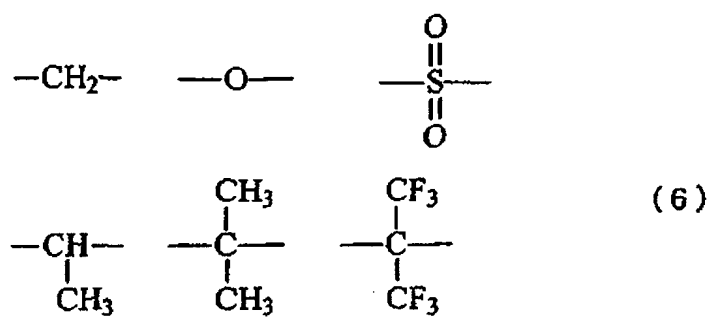
3. 如請求項1之感光性樹脂組合物，其中(B)含烷氧基烷基之化合物由下述通式(5)所表示：

[化5]



{式中， $R^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $n$ 為1~3之整數， $p$ 為1~5之整數， $k$ 為1或2；(i) $k=1$ 時， $X$ 為氫原子或 $C_nH_{2n}OR^1$ ；(ii) $k=2$ 時， $X$ 為單鍵或選自由下述通式(6)所表示之基中之2~4價有機基：

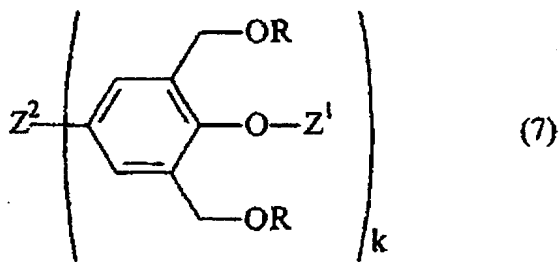
[化6]



其中，於存在複數個 $(C_nH_{2n}OR^1)$ 之情形時， $n$ 及 $R^1$ 可彼此相同亦可不同}。

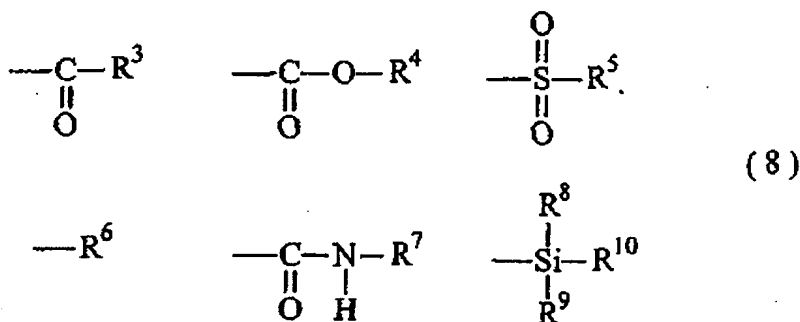
4. 如請求項1之感光性樹脂組合物，其中(B)含烷氧基烷基之化合物係選自由雙(甲氧基甲基)苯、三(甲氧基甲基)苯、四(甲氧基甲基)苯、五(甲氧基甲基)苯、六(甲氧基甲基)苯、三(甲氧基甲基)三甲氧基苯、甲氧基甲基聯苯、雙(甲氧基甲基)聯苯、雙(甲氧基甲基)二苯基醚及雙(甲氧基甲基)二苯基甲烷所組成之群中。
5. 如請求項1之感光性樹脂組合物，其中(B)含烷氧基烷基之化合物由下述通式(7)所表示：

[化7]



{式中， $Z^1$ 為選自由下述通式(8)所表示之基中之取代基：

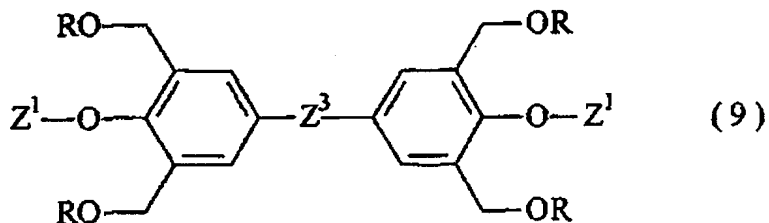
[化8]



(式中， $R^3 \sim R^5$ 分別獨立為碳數1~9之有機基， $R^6$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基，並且 $R^7 \sim R^{10}$ 分別獨立為碳數1~12之有機基)； $k$ 為1~4之整數；(i) $k=1$ 時， $Z^2$ 為 $C_nH_{2n}OR^1$ 或 $R^2$ ， $R$ 分別獨立為甲基或乙基， $R^1$ 為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基， $R^2$ 為氫原子以及選自由碳數1~4之烷基所組成之群中之1價有機基， $n$ 為1~3之整數；(ii) $k=2 \sim 4$ 時， $Z^2$ 為單鍵或2~4價有機基，於存在複數個 $Z^1$ 之情形時， $Z^1$ 可相同亦可不同}。

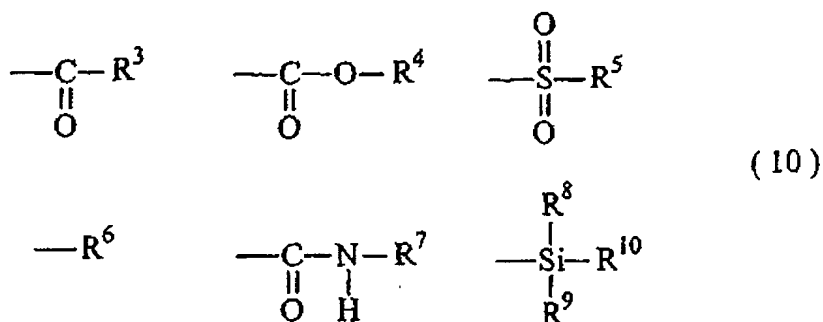
6. 如請求項5之感光性樹脂組合物，其中(B)含烷氧基烷基之化合物由下述通式(9)所表示：

[化9]



{式中，R分別獨立為甲基或乙基，Z<sup>1</sup>分別獨立為選自由下述通式(10)所表示之基中之取代基：

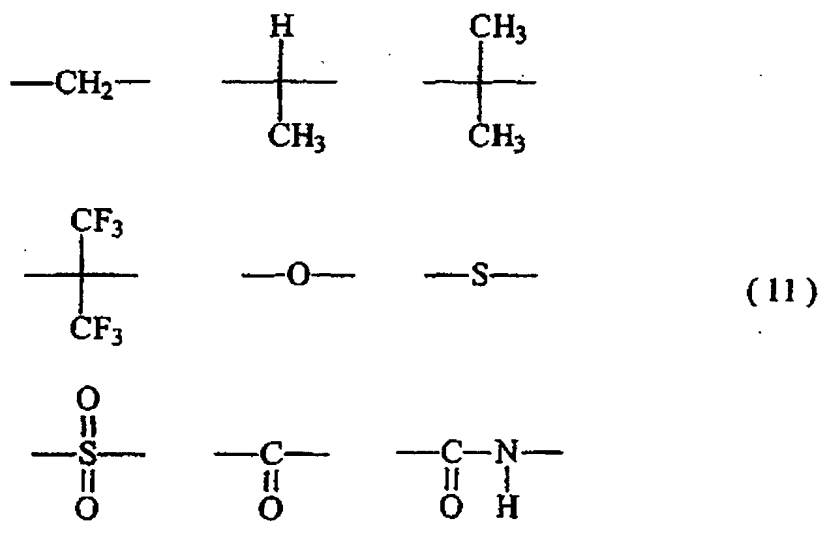
[化10]



(式中，R<sup>3</sup>~R<sup>5</sup>分別獨立為碳數1~9之有機基，R<sup>6</sup>為選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基所組成之群中之1價有機基，並且R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup>分別獨立為碳數1~12之有機基)；Z<sup>3</sup>為單鍵或者選自由下述通式(11)所表示之基中之取代基：

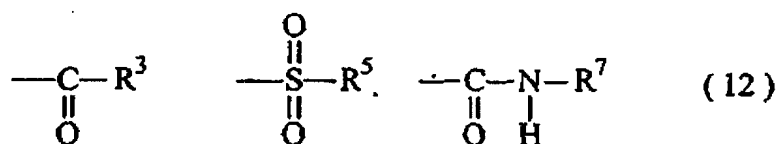


[化11]



7. 如請求項6之感光性樹脂組合物，其中於通式(9)中， $Z^3$ 為單鍵， $Z^1$ 分別獨立為選自由下述通式(12)所表示之基中之取代基：

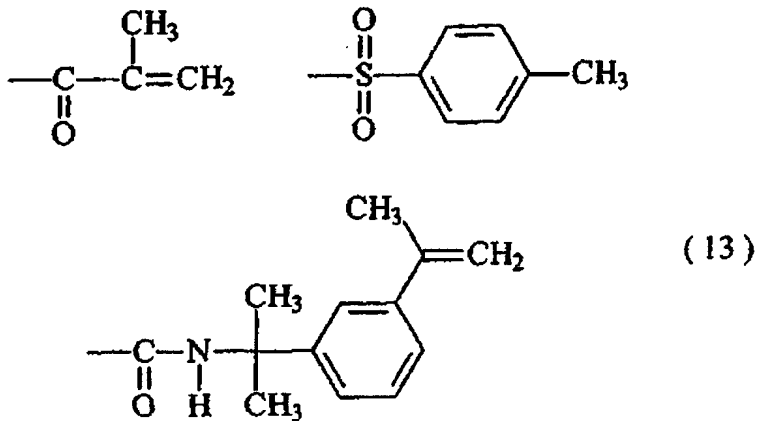
[化12]



{式中， $R^3$ 及 $R^5$ 分別獨立為碳數1~9之有機基，並且 $R^7$ 為碳數1~12之有機基}。

8. 如請求項6之感光性樹脂組合物，其中於通式(9)中， $Z^3$ 為單鍵， $Z^1$ 分別獨立為選自由下述通式(13)所表示之基中之取代基：

[化 13]



9. 一種硬化浮凸圖案之製造方法，其包含：將包含如請求項1至8中任一項之感光性樹脂組合物之感光性樹脂層形成於基板上之步驟；經由光罩而以活性光線進行曝光或者直接照射光線、電子束或離子束之步驟；進行顯影之步驟；以及對所獲得之浮凸圖案進行加熱之步驟。
10. 一種半導體裝置，其係包含藉由如請求項9之方法所獲得之硬化浮凸圖案層而成者。

## 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：

