



(21) 申請案號：111122548 (22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 17 日

(51) Int. Cl. : **G03F7/008 (2006.01)** **G03F7/038 (2006.01)**  
**C08G73/10 (2006.01)** **C08K5/28 (2006.01)**  
**H01L21/027 (2006.01)** **H01L21/312 (2006.01)**  
**H05K3/28 (2006.01)**

(30) 優先權：2021/06/21 日本 2021-102474

(71) 申請人：日商 P I 技術研究所股份有限公司 (日本) PI R&D CO., LTD. (JP)  
日本

(72) 發明人：鈴木鉄秋 SUZUKI, TETSUAKI (JP)；寺岬仁志 TERASAKI, HITOSHI (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 38 頁

## (54) 名稱

感光性聚醯亞胺樹脂組成物

## (57) 摘要

本發明之課題係提供感光性聚醯亞胺樹脂組成物，其目的在於：具備顯影時的顯影液可溶性與光交聯後的顯影液不溶性，可達成良好膜物性與高感度，且不會發生樹脂覆膜的膜厚減少或龜裂、基板翹曲或破壞。

本發明之解決手段所提供的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，係含有溶劑可溶性聚醯亞胺與二疊氮化合物的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，其中，溶劑可溶性聚醯亞胺係同一重複單元中具有：(a) 脂環式酸二酐殘基、以及 (b) 從胺基之鄰位具烷基之芳香族二胺、及具節烷結構之芳香族二胺所構成群組中選擇至少 1 種二胺之殘基的嵌段共聚合體。

An object of the present invention is to provide a photosensitive polyimide resin composition which has solubility in developer during development and has insolubility in developer after photocrosslinking, and can attain good membrane property and high sensitivity, and which does not cause membrane loss or crack of a resin coating and warping or destruction of a substrate.

The present invention provides a photosensitive polyimide resin composition which comprises a solvent-soluble polyimide and a diazide compound, wherein the solvent-soluble polyimide is a block copolymer having, in the same repeating unit, (a) an alicyclic acid dianhydride residue and (b) a diamine residue selected from the group consisting of an aromatic diamine having an alkyl group at the ortho position of an amino group and an aromatic diamine having an indan structure.

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 感光性聚醯亞胺樹脂組成物

【英文發明名稱】 PHOTSENSITIVE POLYIMIDE RESIN

### COMPOSITION

#### 【中文】

本發明之課題係提供感光性聚醯亞胺樹脂組成物，其目的在於：具備顯影時的顯影液可溶性與光交聯後的顯影液不溶性，可達成良好膜物性與高感度，且不會發生樹脂覆膜的膜厚減少或龜裂、基板翹曲或破壞。

本發明之解決手段所提供的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，係含有溶劑可溶性聚醯亞胺與二疊氮化合物的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，其中，溶劑可溶性聚醯亞胺係同一重複單元中具有：(a)脂環式酸二酐殘基、以及(b)從胺基之鄰位具烷基之芳香族二胺、及具茛烷結構之芳香族二胺所構成群組中選擇至少1種二胺之殘基的嵌段共聚合體。

#### 【英文】

An object of the present invention is to provide a photosensitive polyimide resin composition which has solubility in developer during development and has insolubility in developer after photocrosslinking, and can attain good membrane property and high sensitivity, and which does not cause membrane loss or crack of a resin coating and warping or destruction of a substrate.

The present invention provides a photosensitive polyimide resin composition which comprises a solvent-soluble polyimide and a diazide compound, wherein the solvent-soluble polyimide is a block copolymer having, in the same repeating unit, (a) an alicyclic acid dianhydride residue and (b) a diamine residue selected from the group consisting of an aromatic diamine having an alkyl group at the ortho position of an amino group and an aromatic diamine having an indan structure.

【指定代表圖】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 感光性聚醯亞胺樹脂組成物

【英文發明名稱】 PHOTSENSITIVE POLYIMIDE RESIN

### COMPOSITION

#### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於感光性聚醯亞胺樹脂組成物。

#### 【先前技術】

【0002】 近年來，針對半導體封裝基板，已有探討從FC-CSP或FC-BGA，演變為低輪廓、可提升電氣特性(R,L,C)，且能達翹曲降低化的Fan-out Wafer Level Package(扇外型晶圓級封裝，FO-WLP)，部分FO-WLP已然量產化。又，針對使用面板等級材料的Fan-out Panel Level Package(扇外型面板級封裝，FO-PLP)之研究亦正盛行。該等FO-WLP或FO-PLP所使用由有機材料形成的關鍵材料為密封材料與各種保護膜材料，該保護膜材料係使用感光性聚醯亞胺。

【0003】 感光性聚醯亞胺賦予感光性的方式大致可區分為正型與負型。負型感光性的賦予方式係由曝光部分產生光交聯反應且在顯影處理後會殘存，因而可輕易提升耐藥性與耐熱性，故能提供可靠度優異的材料。負型感光性聚醯亞胺大致可區分為：在聚醯胺酸等前驅物中導入感光性基，經光反應後再施行加熱醯亞胺化的方法，與使經閉環的聚醯亞胺本身具有感光性的方法。

【0004】 該領域已實用化的代表性方法，係有如使用聚醯胺酸等前驅物的方法，例如：由聚醯胺酸之羥丙烯酸酯進行酯鍵結者(專利文獻1)，以及在聚醯胺酸中摻合丙烯酸胺酯等而依鹽式鍵導入感光性基者(專利文獻2)。

【0005】 再者，以熱膨脹係數降低化為目標的負型感光性組成物，有報告含有主鏈具有苯并呋啶骨架之聚醯亞胺前驅物的組成物(專利文獻3與4)。

【0006】 再者，以殘留應力之降低化為目標的感光性組成物，有報告由：具感光性基之聚醯亞胺前驅物、光起始劑以及溶媒構成的樹脂組成物，聚醯亞胺前驅物係使用由各種芳香族四羧酸二酐及二胺類合成者(專利文獻5)。

【0007】 再者，有報告指出具有：金屬基板、聚醯亞胺系樹脂層及導電性金屬佈線層之具功率模組用金屬佈線的基板，可確保絕緣性與熱傳導性雙方，且經提升功率模組散熱性與可靠度的基板(專利文獻6)。此處，有記載聚醯亞胺系樹脂係從達成耐熱性與低線熱膨脹係數的觀點，較佳可使用由使用芳香族四羧酸二酐合成的熱可塑性及非熱可塑性聚醯亞胺系樹脂。

【0008】 另一方面，使經閉環的聚醯亞胺自體具有感光性之方法，有報告如：使用由具二苯基酮結構之四羧酸二酐與二胺的縮聚反應，而獲得的聚醯亞胺共聚合體之方法(專利文獻7)；以及在由二階段縮聚所合成的溶劑可溶性之聚醯亞胺嵌段共聚合體之側鏈，加成丙烯醯基的方法(專利文獻8)。

**【0009】** 再者，有揭示含有：具芳香族或脂環式四羧酸二酐殘基與芳香族二胺殘基的溶劑可溶聚醯亞胺、以及光自由基產生劑的負型感光性聚醯亞胺組成物，係影像解析能力高，且黏接性、耐熱性、機械特性及可撓性均優異(專利文獻9)。

**【0010】** 再者，有報告：含有於主鏈中具含二苯基酮結構之芳香族四羧酸二酐殘基、與胺基鄰位上具烷基之芳香族二胺或具茛烷結構之芳香族二胺之殘基之溶劑可溶性聚醯亞胺、以及特定量二疊氮化合物的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，兼具有顯影時的溶劑可溶性與光交聯後的溶劑不溶性雙方，可達成良好膜物性與高感度(專利文獻10)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0011】**

[專利文獻1]日本專利特公昭55-41422號公報

[專利文獻2]日本專利特開昭54-145794號公報

[專利文獻3]日本專利特開2005-321648號公報

[專利文獻4]日本專利特開2005-321650號公報

[專利文獻5]日本專利特開2001-110898號公報

[專利文獻6]日本專利特開2015-97258號公報

[專利文獻7]日本專利特開平5-39281號公報

[專利文獻8]日本專利特開2000-147768號公報

[專利文獻9]國際公開公報第2002/023276號公報

[專利文獻10]國際公開公報第2020/246565號公報

**【發明內容】**

(發明所欲解決之問題)

**【0012】** 對半導體封裝基板等的要求正逐年趨於嚴苛，就連FO-WLP與FO-PLP亦無法例外，要求圖案細線化、連接貫孔小徑化、以及多層化等。為因應該等要求，對於感光性聚醯亞胺除了感度提升與薄膜可靠度之外，亦對FO-WLP與FO-PLP最大課題之降低成本所深切關聯之要求減少大面板尺寸的翹曲、與提升尺寸安定性。而，此項要素之一便係低熱膨脹率化。

**【0013】** 習知的感光性聚醯亞胺樹脂，相較於金屬與無機材料，熱膨脹係數較大。當樹脂的熱膨脹係數較大時，若塗佈於金屬、無機材料的基材上形成樹脂覆膜，會有因熱膨脹係數差造成的熱應力，導致形成之樹脂覆膜出現龜裂、或樹脂覆膜從基材上剝離、基材出現翹曲、或基材遭破壞等的可能性。又，若在基材發生大幅翹曲狀態下，施行為了圖案化的微影術，會有導致圖案化解析度變差的可能性。特別係當使用大面板尺寸基材的情況、在基材上塗佈厚樹脂的情況，此問題趨於明顯。所以，期待能開發出熱膨脹係數較小的感光性聚醯亞胺樹脂。特別係將矽晶圓使用為基材時，因為熱膨脹係數係 $3\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的極小值，會因與聚醯亞胺樹脂間之熱膨脹差導致發生晶圓翹曲的情況，認為會成為製造步驟不良、搬送不良、斷裂的要因，或者對裝置特性(電氣特性、解析度)造成影響等而不佳。

**【0014】** 為因應該等要求，雖有針對如上述專利文獻3~6的聚醯胺酸型感光性聚醯亞胺樹脂組成物進行檢討，但尚未臻至充分性能。又，

使用聚醯胺酸式感光性組成物的方法，在基板上施行塗佈及乾燥後，或經曝光及顯影後，為施行醯亞胺化必需施行高溫處理(例如、350~450°C)的步驟，此時會發生脫水收縮、感光性基脫離或揮散，導致膜厚出現大幅減少。此現象在半導體封裝、電子元件製造程序中，會對基板翹曲、尺寸安定性造成大幅影響，亦成為保存安定性降低的要因。

【0015】再者，使用經閉環聚醯亞胺的上述專利文獻7~10之感光性組成物，就低熱膨脹率化的觀點尚嫌不足。

【0016】依此半導體封裝基板等保護膜材料，要求不會有因要進行醯亞胺化的高溫處理、與因聚醯亞胺樹脂與基板的熱膨脹係數差，導致樹脂覆膜發生膜厚減少與龜裂、基板發生翹曲與破壞的感光性聚醯亞胺樹脂組成物。

【0017】本發明目的在於提供：具備顯影時的顯影液可溶性與光交聯後的顯影液不溶性，可達成良好膜物性與高感度，且不會發生樹脂覆膜的膜厚減少或龜裂、基板翹曲或破壞的感光性聚醯亞胺樹脂組成物。  
(解決問題之技術手段)

【0018】本發明者等為解決上述課題進行深入鑽研，結果發現閉環的溶劑可溶性聚醯亞胺係使用具有：(a)脂環式酸二酐殘基、以及(b)胺基鄰位上具烷基之芳香族二胺或具茛烷結構之芳香族二胺之殘基之同一重複單元的嵌段共聚合體，藉由使用含有此溶劑可溶性聚醯亞胺與二疊氮化合物的樹脂組成物，便可獲得熱膨脹係數顯著降低的樹脂組成物。然後，發現藉由使用此種樹脂組成物，便可解決上述課題，可提供：具備顯影時的顯影液可溶性與光交聯後的顯影液不溶性，能達成良好膜物性

與高感度，且樹脂覆膜不會發生膜厚減少與龜裂、基板不會發生翹曲與破壞的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，遂完成本發明。

**【0019】** 即，本發明所提供的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，係含有溶劑可溶性聚醯亞胺與二疊氮化合物作為必要成分的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，其中，上述溶劑可溶性聚醯亞胺係於同一重複單元中具有：**(a)**脂環式酸二酐殘基、以及**(b)**從胺基鄰位上具烷基之芳香族二胺、及具茛烷結構之芳香族二胺所構成群組中選擇至少1種二胺之殘基的嵌段共聚合體。

再者，本發明所提供的圖案形成方法之特徵係將經上述本發明樹脂組成物被覆的基板利用紫外線照射而曝光，再將未曝光部施行顯影除去。

再者，本發明所提供的半導體封裝、磁性元件、顯示元件或有機多層佈線基板，係具有：由使用上述本發明樹脂組成物所形成的層間絕緣膜、鈍化膜或表面保護膜。

(對照先前技術之功效)

**【0020】** 藉由本發明可提供：即使不使用需要在高溫下施行醯亞胺化的聚醯胺酸，仍可具備顯影時的顯影液可溶性與光交聯後的顯影液不溶性，可達成良好膜物性與高感度，且樹脂覆膜不會發生膜厚減少與龜裂、基板不會發生翹曲與破壞、熱膨脹係數較低的感光性聚醯亞胺樹脂組成物。

再者，當使用聚醯亞胺樹脂組成物所形成膜的厚度較大時(例如10 $\mu\text{m}$ 以上的情況)，藉由使本發明感光性聚醯亞胺樹脂組成物更進一步

含有光鹼產生劑與環氧樹脂，利用光鹼產生劑使環氧樹脂產生光交聯，可實現充分的交聯結構。

### 【實施方式】

【0021】 本發明感光性聚醯亞胺樹脂組成物係以(A)溶劑可溶性聚醯亞胺、及(B)二疊氮化合物為必要成分含有的樹脂組成物。

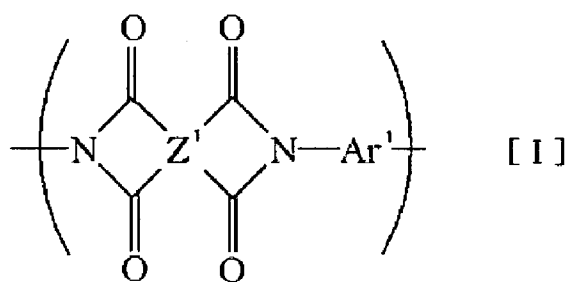
### 【0022】

#### (A)溶劑可溶性聚醯亞胺

本發明的(A)溶劑可溶性聚醯亞胺係於同一重複單元中具有：(a)脂環式酸二酐殘基、與(b)具特定結構二胺殘基的嵌段共聚合體。(b)具特定結構二胺殘基係從(b-1)胺基鄰位上具烷基之芳香族二胺、及(b-2)具蒎烷結構之芳香族二胺所構成群組中選擇至少1種二胺的殘基。

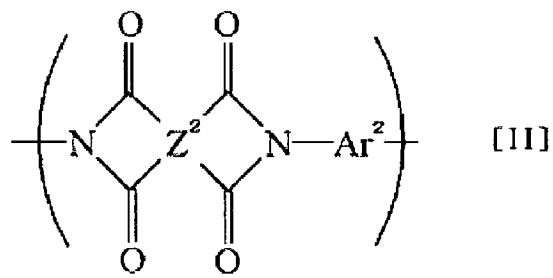
【0023】 具體而言，本發明的(A)溶劑可溶性聚醯亞胺係具有下述一般式[I]與[II]所示重複單元中至少1者的嵌段共聚合體。

### 【0024】 [化1]



【0025】 (式中，Z<sup>1</sup>係脂環式酸二酐殘基，Ar<sup>1</sup>係胺基鄰位上具烷基的芳香族二胺殘基)

### 【0026】 [化2]



【0027】 (式中， $Z^2$ 係脂環式酸二酐殘基， $Ar^2$ 係具茛烷結構的芳香族二胺殘基)

【0028】

(a)脂環式酸二酐殘基

(a)提供脂環式酸二酐殘基的脂環式酸二酐係可舉例如：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、環己烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、環己烷-1,2,4,5-四羧酸二酐、3,3',4,4'-雙環己基四羧酸二酐、羰基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、亞甲基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、1,2-伸乙基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、1,1-亞乙基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、2,2-亞丙基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-亞丙基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、氧基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、硫基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、磺醯基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、雙環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、1-羧甲基-2,3,5-環戊烷三羧酸-2,6:3,5-二酐、3-羧甲基-1,2,4-環戊烷三羧酸1,4:2,3-二酐。該等係可單獨使用1種、亦可使用2種以上的混合物。其中，為達成低熱膨脹率化，較佳係碳數4~7之環烷烴的四羧酸二酐，更佳係1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、或1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐。

【0029】 屬於脂環式酸二酐的1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(CBDA)系之聚醯亞胺，係在300nm至800nm可見光區域中幾乎沒有吸收，g-線(436nm)、i-線(365nm)等曝光波長幾乎均穿透。若將如該CBDA系聚醯亞胺的感光性聚醯亞胺使用為基質聚合物，便可有效利用曝光波長，可獲得高感度與高解析度的感光性聚醯亞胺。

【0030】 本發明中，對能達成增加可見光區域的穿透性，高感度與高解析度，以及兼顧低熱膨脹率與溶劑可溶性，(a)脂環式酸二酐殘基( $Z^1$ 與 $Z^2$ )，係佔(A)構成溶劑可溶性聚醯亞胺的所有酸二酐殘基中，較佳係含有5mol%以上、10mol%以上、15mol%以上，更佳係20mol%以上，又較佳係65mol%以下、60mol%以下，更佳係55mol%以下。

【0031】 再者，為兼顧低熱膨脹率化與溶劑可溶性，可併用其他芳香族酸二酐。其他芳香族酸二酐係可舉例如：3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、4,4'-[丙烷-2,2-二基雙(1,4-伸苯氧基)]二酐酸二酐、4,4'-氧基二酐酸酐、及均苯四甲酸二酐等。

【0032】 再者，為能更增加可見光區域之穿透性，且維持聚醯亞胺之溶劑可溶性，亦可併用氟系酸二酐。氟系酸二酐係具氟原子(或含氟原子之取代基)的芳香族酸二酐，代表例係可舉例如：4,4'-(六氟亞異丙基)二酐酸酐、及2,2'-雙(三氟甲基)-3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐等。

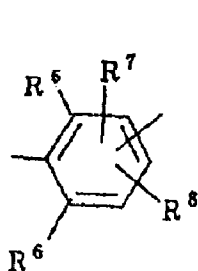
### 【0033】

(b)具特定結構二胺殘基

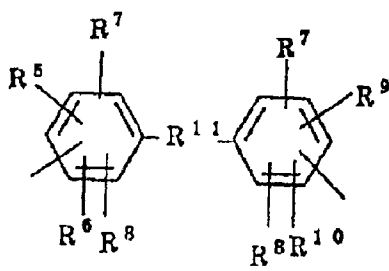
(b-1)胺基鄰位上具有烷基的芳香族二胺殘基

胺基鄰位上具有烷基的芳香族二胺殘基(一般式[I]中的Ar<sup>1</sup>)，係可舉例如：胺基鄰位上具有碳數1~12、較佳碳數1~5、更佳碳數1~3之直鏈或分支烷基的芳香族二胺之殘基，具體係可舉例如：下述式(1)~(3)所示結構的芳香族二胺、具二苯并噻吩磺結構等雜環式二胺的殘基。

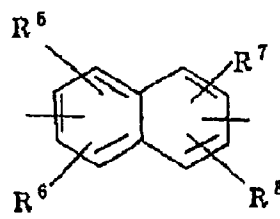
【0034】 [化3]



式(1)



式(2)



式(3)

【0035】 上述式(1)中，游離鍵(鍵結胺基的2個鍵結位置)係存在於互相相對的間位或對位，尤其從為達低熱膨脹係數化，獲得主鏈骨架直線性較高之聚醯亞胺的觀點，較佳係存在於對位。R<sup>5</sup>與R<sup>6</sup>係鍵結於游離鍵的2個鄰位。

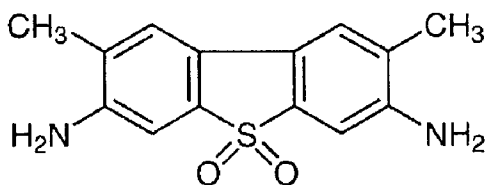
上述式(2)中，游離鍵(鍵結胺基的2個鍵結位置)較佳係存在於相對R<sup>11</sup>(連接基)的間位或對位，尤其從為達低熱膨脹係數化，獲得主鏈骨架直線性較高之聚醯亞胺的觀點，較佳係存在於對位。R<sup>5</sup>與R<sup>6</sup>係鍵結於游離鍵的2個鄰位。R<sup>11</sup>係表示從單鍵、-烷基(烷基碳數n係1~6)-、-萸基-、-O-、-S-、-SS-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-、-NH-、-CONH-、-CON-烷基-(烷基碳數n係1~6)、及-CON-苄基-中選擇的基。

上述式(3)中，游離鍵(鍵結胺基的2個鍵結位置)係存在於2-,3-,6-或7-位，R<sup>5</sup>與R<sup>6</sup>係鍵結於游離鍵的2個鄰位。

上述式(1)~(3)中， $R^7 \sim R^{10}$ 係碳數1~12之直鏈或分支烷基、烷氧基(C係 $n=1 \sim 12$ )或烷氧基烷基(C係 $n=2 \sim 12$ )，較佳係碳數1~5之烷基，更佳係碳數1~3之烷基。

【0036】 具二苯并噻吩磺結構的二胺係可例如：胺基鄰位上具碳數1~5(較佳碳數1~3)之烷基的二胺，尤其較佳係下述式(4)所示結構的二胺。

【0037】 [化4]



式(4)

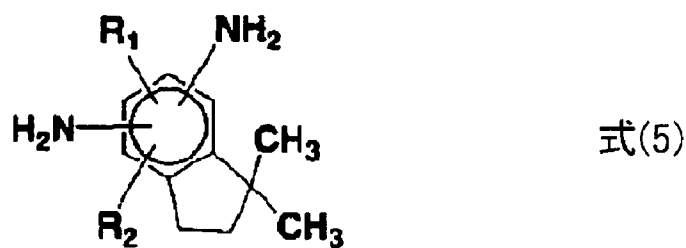
【0038】 本發明中，(b-1)胺基鄰位上具有烷基的芳香族二胺殘基( $Ar^1$ )，為能提升交聯密度、與達成低熱膨脹率，佔(A)構成溶劑可溶性聚醯亞胺的所有二胺中，較佳係含有20mol%以上、25mol%以上、30mol%以上、35mol%以上，更佳係40mol%以上，又，較佳係90mol%以下、85mol%以下，更佳係80mol%以下。若(b-1)胺基鄰位上具有烷基的芳香族二胺殘基( $Ar^1$ )佔所有二胺未滿20mol%，會有交聯密度降低的情況。

【0039】

(b-2)具茛烷結構的芳香族二胺殘基

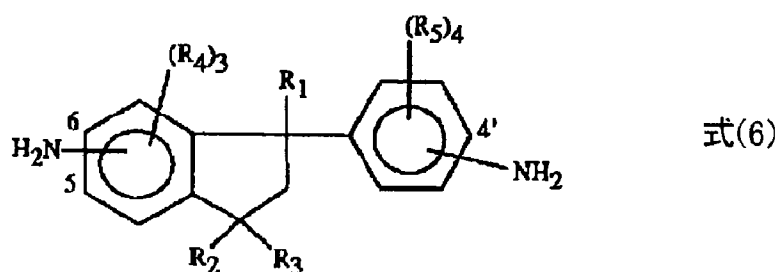
本發明中，具茛烷結構的芳香族二胺殘基(一般式[II]中的 $Ar^2$ )，係可例如具有下述式(5)或(6)所示結構之胺的殘基。

【0040】 [化5]



【0041】 上述式(5)中， $R_1$ 與 $R_2$ 係表示碳數1~12之烷基、碳數1~12之烷氧基、或碳數2~12之烷氧基烷基； $R_1$ 與 $R_2$ 較佳係鍵結於游離鍵(胺基的鍵結位置)之2個鄰位。

【0042】 [化6]



【0043】 上述式(6)中， $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ 係表示獨立的氫原子或碳數1~5之烷基，其中較佳係碳數1~3之烷基。各 $R_4$ 及各 $R_5$ 分別係表示獨立的氫原子或碳數1~5之烷基，其中較佳係氫原子或甲基。式(6)的二胺之具體例係可舉例如：5-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛烷、6-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛烷。

(b-2)具茛烷結構的芳香族二胺之殘基，較佳係具有上述式(6)所示苯基茛烷結構的芳香族二胺之殘基。

【0044】 本發明中，(b-2)具茛烷結構的芳香族二胺殘基( $Ar^2$ )，為能提升交聯密度、與達成低熱膨脹率，佔(A)構成溶劑可溶性聚醯亞胺的所有二胺中，較佳係含有10mol%以上、15mol%以上、20mol%以上、

25mol%以上，更佳係30mol%以上，又，較佳係95mol%以下、90mol%以下，更佳係85mol%以下。若未滿10mol%，會有交聯密度降低的傾向。

**【0045】** 含有上述(b-1)胺基鄰位上具有烷基的芳香族二胺、及(b-2)具茛烷結構的芳香族二胺的總二胺，為達低熱膨脹率化，在芳香環上取代的2個胺基較佳係取代於互相相對之對位處。2個胺基取代於互相相對之對位處的芳香族二胺，佔總芳香族二胺中，較佳係含有30mol%以上、40mol%以上，更佳係50mol%以上，又，較佳係90mol%以下、80mol%以下，更佳係70mol%以下。

**【0046】** 為增加可見光區域之穿透性、以及兼顧低熱膨脹率化與溶劑可溶化，可併用其他的二胺。此種芳香族二胺係可舉例如：具氟原子、或含氟原子取代基的芳香族二胺。代表例係可舉例如：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、2,2-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷等。

**【0047】** (A)溶劑可溶性聚醯亞胺係亦可具有上述一般式[I]及[II]以外，由芳香族四羧酸二酐殘基與二胺殘基構成的重複單元。

#### **【0048】**

##### (A)溶劑可溶性聚醯亞胺之合成方法

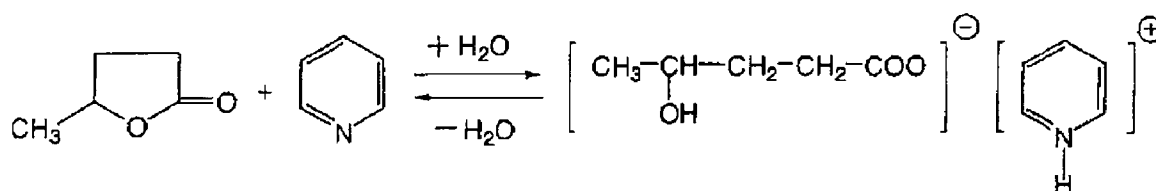
溶劑可溶性聚醯亞胺之合成方法係可使用公知方法，並無特別的限制，藉由使用大致等量的上述(a)脂環式酸二酐與(b)二胺，在有機極性溶媒中，於觸媒及脫水劑存在下，依160~200°C進行數小時反應，便可合成溶劑可溶性的聚醯亞胺。有機極性溶媒係可使用例如：N-甲基吡咯啉

酮(NMP)、 $\gamma$ -丁內酯、N,N'-二甲基乙醯胺、N,N'-二甲基甲醯胺、二甲亞砷、四甲脲、四氫噻吩-1,1-氧化物等。

【0049】本發明的(A)溶劑可溶性聚醯亞胺係嵌段共聚合體，視需要藉由施行嵌段共聚合反應便可合成。例如利用二階段的批次添加反應便可製造，在第一階段中先由上述(a)脂環式酸二酐與(b)二胺合成聚醯亞胺寡聚物，接著再於第二階段中更進一步添加四羧酸二酐及/或芳香族二胺，使進行縮聚便可形成嵌段共聚合聚醯亞胺。

【0050】嵌段共聚合反應的觸媒係藉由使用利用內酯平衡反應的二成分系酸-鹼觸媒，便可促進脫水醯亞胺化反應。具體係可使用 $\gamma$ -戊內酯、與吡啶或N-甲基咪啉的二成分系觸媒。如下式所示，隨醯亞胺化的進行會生成水，所生成的水會參予內酯的平衡，成為酸-鹼觸媒而呈現觸媒作用。

【0051】 [化7]

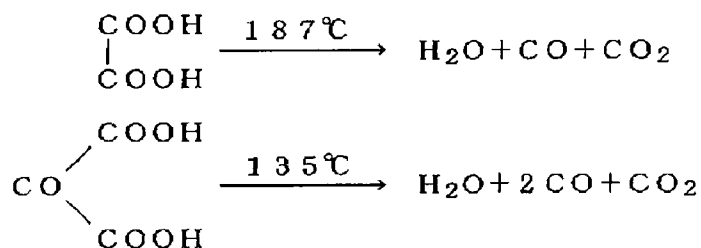


【0052】利用醯亞胺化反應生成的水，會利用與極性溶劑中共存的甲苯或二甲苯等脫水劑進行共沸，而被排除於系統外。若反應結束，溶液中的水會被除去，酸-鹼觸媒會成為 $\gamma$ -戊內酯、與吡啶或N-甲基咪啉並被排除於系統外。依此可獲得高純度的聚醯亞胺溶液。

【0053】其他的二成分系觸媒係可使用草酸或丙二酸、與吡啶或N-甲基咪啉。在160~200°C反應溶液中，草酸鹽或丙二酸鹽成為酸觸媒，

促進醯亞胺化反應。所生成的聚醯亞胺溶劑中會殘留觸媒量的草酸或丙二酸。當該聚醯亞胺溶液塗佈於基材後，加熱至200°C以上施行脫溶劑而製膜時，在聚醯亞胺中殘存的草酸或丙二酸，會依如下述式般進行熱分解形成氣體並被排除於系統外。

【0054】 [化8]



【0055】 藉由以上方法，便可獲得高純度的(A)溶劑可溶性聚醯亞胺。草酸-吡啶系觸媒的活性較強於戊內酯-吡啶系觸媒，可依短時間生成高分子量的聚醯亞胺。

【0056】 本發明的「溶劑可溶性」用詞，係對聚醯亞胺合成時所使用有機極性溶媒、與後述膜所使用溶劑的用詞，指100g溶劑中可溶解達5g以上的聚醯亞胺。此處的溶劑係可舉例如：N-甲基-2-吡咯啉酮、 $\gamma$ -丁內酯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞砜、環丁砜、四甲脲等極性溶媒。

【0057】 依如上述合成的(A)溶劑可溶性聚醯亞胺，係可依在上述有機極性溶媒、或後述使用於膜的溶劑中，溶解為例如固形份10~30重量%的溶液狀態使用。(A)溶劑可溶性聚醯亞胺的分子量，依聚苯乙烯換算重量平均分子量較佳係1萬~40萬。若在此範圍內便達成良好的溶劑可溶性、膜物性及絕緣性。(A)溶劑可溶性聚醯亞胺的適當黏度，當固形份20~40重量%的情況，較佳係2~10Pa·s/25°C。又，溶劑可溶性聚醯亞胺

的玻璃轉移溫度(Tg)(依TMA測定法)較佳係200°C以上、更佳係250°C以上。

【0058】 溶液中的(A)溶劑可溶性聚醯亞胺濃度較佳係5~50重量%、更佳係10~40重量%。另外，使用由上述內酯與鹼所形成觸媒系，利用直接醯亞胺化反應獲得的聚醯亞胺，可依溶解於極性溶媒中的溶液形態獲得，且聚醯亞胺濃度亦可在上述較佳範圍內，所製造的聚醯亞胺溶液較佳係直接依此狀態使用。

【0059】 所製造的聚醯亞胺溶液視所需，亦可使用稀釋劑更進一步稀釋。稀釋劑係不會明顯損及溶解性的溶劑，例如：二噁烷、二氧雜戊環烷、N-甲基-2-吡咯啉酮、 $\gamma$ -丁內酯、環己酮、環戊酮、丙二醇單甲醚醋酸酯、乳酸甲酯、茴香醚、苯甲酸甲酯、醋酸乙酯等，惟並不限定於該等。

#### 【0060】

#### (B)二疊氮化合物

本發明中，感光性聚醯亞胺樹脂組成物的另一必要成分係添加(B)二疊氮化合物。(B)二疊氮化合物係為使(A)溶劑可溶性聚醯亞胺進行聚合物間交聯的光交聯劑，藉由(B)二疊氮化合物、與具本發明特定結構的(A)溶劑可溶性聚醯亞胺組合使用，便具有顯著提升曝光・顯影性的效果。

【0061】 (B)二疊氮化合物係可舉例如：4,4'-二疊氮亞苄基苯乙酮、2,6-二(4'-疊氮亞苄基)環己酮、2,6-二(4'-疊氮亞苄基)-4-甲基環己酮、2,6-二(4'-疊氮亞苄基)-4-乙基環己酮、2,6-二(4'-疊氮亞苄基)-4-第三戊基環己酮、4,4'-二疊氮二苯砜、4,4'-二疊氮二苯醚、4,4'-二疊氮苯

硫醚、4,4'-二疊氮二苯甲烷等。該等之中，較佳係具有二疊氮亞苄基環己酮結構者，從交聯性及保存安定性的觀點，更佳係2,6-二(4'-疊氮亞苄基)-4-乙基環己酮。

**【0062】** (B)二疊氮化合物佔感光性聚醯亞胺樹脂組成物中，相對於(A)溶劑可溶性聚醯亞胺100重量份，較佳係含有2.0~150重量份、更佳係5.0~100重量份、特佳係10.0~80重量份。若未滿2.0重量份則會有交聯密度降低的傾向，又，若超過150重量份會有膜物性降低的傾向。為補足交聯性，亦可併用二氮環丙烯化合物、順丁烯二醯亞胺或雙順丁烯二醯亞胺化合物。

**【0063】** 含有上述(A)溶劑可溶性聚醯亞胺與上述(B)二疊氮化合物的本發明感光性聚醯亞胺樹脂組成物，藉由曝光使曝光部分的(A)溶劑可溶性聚醯亞胺會引發光交聯反應，即使施行顯影處理但仍會殘存曝光部分，可作為負型感光性聚醯亞胺樹脂組成物使用。

**【0064】** 本發明的感光性聚醯亞胺樹脂組成物若在低波長端則光穿透性差，特別當厚膜規格的情況，圖案形狀容易呈現負型溶劑顯影常見的反推拔。為改善此現象，發現併用不同感光交聯式感光性單體或聚合物亦具有效果。尤其發現成為本發明感光性聚醯亞胺樹脂組成物的成分時能特別具效果者，係與感光性聚醯亞胺樹脂組成物相溶性優異的(C)環氧樹脂與(D)光鹼產生劑之組合。

### **【0065】**

(C)環氧樹脂

(C)環氧樹脂並無特別的限定，可依照與光鹼產生劑的反應性、或與感光性聚醯亞胺樹脂組成物的相溶性進行選擇，環氧樹脂係可使用例如：酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、雙酚A酚醛型環氧樹脂、含三吡啶骨架環氧樹脂、含茚骨架環氧樹脂、萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、結晶性環氧樹脂、雙酚A型環氧樹脂等，亦可使用該等的高分子環氧樹脂。感光性聚醯亞胺樹脂組成物中的(C)環氧樹脂含量，相對於(A)溶劑可溶性聚醯亞胺100重量份，較佳係2~50重量份、更佳係2~20重量份。

### 【0066】

#### (D)光鹼產生劑

(D)光鹼產生劑係利用紫外線照射會生成陰離子(鹼)的成分，大致區分為非離子型與離子型。非離子型係光吸收會生成一級胺、二級胺、咪唑等者，而離子型係會生成脛、胍、磷腈等有機強鹼者。

(D)光鹼產生劑在與(C)環氧樹脂的反應中會生成一級胺、二級胺，而不易引發連鎖反應，故非離子型較佳係會生成咪唑者，離子型較佳係會生成脛、胍等者。

【0067】 本發明的(D)光鹼產生劑係可使用市售物。例如：WPBG-018、WPBG-140、WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345、WPBG-027、WPBG-165(以上均為FUJIFILM和光純藥公司製)等。

感光性聚醯亞胺樹脂組成物中的(D)光鹼產生劑含量，相對於(C)環氧樹脂較佳係0.1~3重量%。

### 【0068】

#### (光敏化劑)

本發明的感光性聚醯亞胺樹脂組成物中，配合各自之最終用途可使含有光敏化劑俾提高圖案解析的感度。光敏化劑由佳係作用於長波長(>350nm)側者。光敏化劑係可舉例如：蔥系敏化劑、氧硫吡啶系敏化劑等。光敏化劑含量相對於感光性聚醯亞胺樹脂組成物，較佳係0.05~2重量%左右。

【0069】 蔥系敏化劑具體例係可舉例如：9,10-二甲氧基蔥、9,10-二乙氧基蔥、9,10-二丙氧基蔥、9,10-二異丙氧基蔥、9,10-二丁氧基蔥、9,10-二戊氧基蔥、9,10-二己氧基蔥、9,10-雙(2-甲氧基乙氧基)蔥、9,10-雙(2-乙氧基乙氧基)蔥、9,10-雙(2-丁氧基乙氧基)蔥、9,10-雙(3-丁氧基丙氧基)蔥、2-甲基-或2-乙基-9,10-二甲氧基蔥、2-甲基-或2-乙基-9,10-二乙氧基蔥、2-甲基-或2-乙基-9,10-二丙氧基蔥、2-甲基-或2-乙基-9,10-二異丙氧基蔥、2-甲基-或2-乙基-9,10-二丁氧基蔥、2-甲基-或2-乙基-9,10-二戊氧基蔥、2-甲基-或2-乙基-9,10-二己氧基蔥等。

蔥系敏化劑係可使用市售物。市售物係可舉例如：「ANTHRACURE UVS-1331」、「ANTHRACURE UVS-1101」、「ANTHRACURE UVS-1221」(以上均為川崎化成工業公司製)等。

【0070】 再者，氧硫吡啶系敏化劑係可舉例如：2-異丙基氧硫吡啶、4-異丙基氧硫吡啶、2,4-二乙基氧硫吡啶、氯丙氧基氧硫吡啶等。氧硫吡啶系敏化劑係可使用市售物。市售物係可舉例如：「KAYACURE DETX-S」(日本化藥公司製)、「Speedcure ITX」、「Speedcure DETX」、「Speedcure CPTX」(以上均為LAMBSON公司製)等。

【0071】

(其他添加劑)

本發明的感光性聚醯亞胺樹脂組成物中，亦可添加通常在感光性聚醯亞胺樹脂組成物中添加的改質劑，例如：偶合劑、可塑劑、膜形成樹脂、界面活性劑、安定劑、光譜感度調節劑等。特別當聚醯亞胺對基板的密黏性不佳之情況，藉由添加偶合劑，特別係例如：乙稀三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、對苯乙炔基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、異三聚氰酸三(三甲氧基矽烷基丙酯)、3-脲丙基三烷氧基矽烷、3-巯丙基甲基二甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸酐、六甲基二矽氧烷、六甲基二矽氮烷、1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、N-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]酞醯胺酸、7-辛烯基三甲氧基矽烷、8-環氧丙氧基辛基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-8-胺基辛基三甲氧基矽烷、8-甲基丙烯醯氧辛基三甲氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、3-三甲氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、N-(1-苯基亞乙基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙胺、N-(1-苯基亞乙基)-3-(三甲氧基矽烷基)-1-丙胺等矽烷偶合劑，便可使對基板的密黏性良好。此情況，矽烷偶合劑添加量較佳係感光性聚醯亞胺樹脂組成物的0.1~5重量%。當即使添加矽烷偶合劑但密黏性仍不佳的情況，使用該等偶合劑施行基板表面處理便具有效果。

**【0072】** 再者，使用由銅或銅合金構成的基板時，為抑制基板變色，可在感光性聚醯亞胺樹脂組成物中摻合唑化合物。唑化合物係可舉例如：1H-苯并三唑、甲苯三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、4-甲基-1H-苯并三唑、

5-羧-1H-苯并三唑、及4-羧-1H-苯并三唑等。此情況，唑化合物的添加量較佳係感光性聚醯亞胺樹脂組成物的0.1~1重量%。

**【0073】** 再者，為抑制銅上變色，可在感光性聚醯亞胺樹脂組成物中摻合受阻酚化合物。

受阻酚化合物係可舉例如：1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥-2,6-二甲苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-5-乙基-3-羥-2,6-二甲苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、及1,3,5-三(4-三乙基甲基-3-羥-2,6-二甲苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等。

此情況，受阻酚化合物添加量較佳係感光性聚醯亞胺樹脂組成物的0.1~2重量%。又，其他可併用的樹脂係可例如：聚芳酯樹脂、聚醚砜樹脂等。

**【0074】** 本發明的感光性聚醯亞胺樹脂組成物係可形成適用於基材上的溶液形態。此情況，溶劑係可使用能用於醯亞胺化反應的溶媒，例如：N-甲基-2-吡咯啉酮、 $\gamma$ -丁內酯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞砜、環丁砜、四甲脲等極性溶媒。

### **【0075】**

#### [感光性聚醯亞胺圖案之製造方法]

使用含有上述成分的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，便可在基板上製造感光性聚醯亞胺圖案。具體係藉由包括有：(1)將上述本發明感光性聚醯亞胺樹脂組成物塗佈於基板上，而在該基板上形成樹脂層的步驟；(2)對該樹脂層施行曝光的步驟；(3)將經該曝光後的樹脂層施行顯影，而形

成電子零件的絕緣材料、以及半導體封裝的鈍化膜、緩衝塗膜及層間絕緣膜等感光性聚醯亞胺圖案的步驟；以及(4)藉由對該感光性聚醯亞胺圖案施行加熱處理，而形成永久絕緣膜的步驟；之方法，便可製造感光性聚醯亞胺圖案。

**【0076】** 以下，針對各步驟的典型態樣進行說明。

(1)藉由將感光性樹脂組成物塗佈於基板上，而在該基板上形成樹脂層的步驟：

本步驟中，將本發明的感光性樹脂組成物塗佈於例如：矽晶圓、金屬基板、陶瓷基板、有機基板等基材上，視需要之後再施行乾燥便形成樹脂層。塗佈方法係可採用習知使用於感光性樹脂組成物塗佈的方法，可使用例如：旋塗機、棒塗機、刮刀塗佈機、淋幕塗佈機、網版印刷機等施行塗佈的方法，以及利用噴霧塗佈機施行噴霧塗佈的方法等。

**【0077】** 視需要可使由感光性樹脂組成物形成的塗膜進行乾燥。乾燥方法係可使用利用風乾、烤箱或加熱板施行加熱乾燥、真空乾燥等方法。具體而言，當施行風乾或加熱乾燥的情況，可依20~140°C、1~30分鐘的條件施行乾燥。在不致阻礙本發明感光性樹脂組成物諸項特性的前提下，並不限定於該範圍。

**【0078】**

(2)對樹脂層施行曝光的步驟：

本步驟中，對上述步驟(1)所形成的樹脂層，使用例如：接觸對準器、投影式曝光設備、步進機等曝光裝置，隔著設有圖案的光罩或光柵、或者直接利用紫外線光源等施行曝光。然後，在提升光感度等目的下，視

需要亦依任意溫度與時間的組合施行曝光後烘烤及/或顯影前烘烤。烘烤條件的範圍較佳係溫度40~120°C、時間10~240秒鐘，但在不致阻礙本發明感光性樹脂組成物諸項特性前提下，並不限定於該範圍。

### 【0079】

(3)對經曝光後的樹脂層施行顯影，而形成感光性聚醯亞胺圖案의 步驟：

本步驟中，將經曝光後感光性樹脂層的未曝光部施行顯影除去。顯影方法係可使用習知週知的光阻顯影方法，例如從旋轉噴塗法、平槳法、利用超音波處理進行的浸漬法等之中選擇任意方法。又，經顯影後，在調整感光性聚醯亞胺圖案的形狀等目的下，視需要亦可依任意溫度與時間的組合施行顯影後烘烤。

【0080】 顯影時所使用的顯影液，最好係對感光性樹脂組成物呈良溶媒、或該良溶媒與貧溶媒的組合。例如良溶媒較佳係N-甲基吡咯啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、環戊酮、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -乙醯基- $\gamma$ -丁內酯等。貧溶媒較佳係甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、乳酸乙酯及丙二醇甲醚醋酸酯等。當混合使用良溶媒與貧溶媒的情況，較佳係利用感光性樹脂組成物中的聚合物溶解性，調整貧溶媒對良溶媒的比例。又，相關良溶媒與貧溶媒分別亦可使用2種以上的溶媒，例如組合使用數種。

### 【0081】

(4)藉由對感光性聚醯亞胺圖案施行加熱處理，而形成永久絕緣膜的步驟：

本步驟中，藉由對利用上述顯影所獲得感光性聚醯亞胺圖案施行加熱，便可形成永久絕緣膜。即，不同於聚醯胺酸式，因為已完成醯亞胺化，利用去除溶劑等殘留物便可完成永久絕緣膜。加熱硬化的方法係可選擇例如：利用加熱板、使用烤箱、使用可設定溫度程式的升溫式烤箱等各種方法。加熱係可依能使所含有溶劑等蒸發的充分條件實施，例如150~300°C、30分鐘~2小時程度的條件。加熱時的環境氣體係可使用空氣，亦可使用氮、氬等惰性氣體。

**【0082】** 依如上述形成的感光性聚醯亞胺圖案，係可使用為半導體封裝、電子元件、顯示元件或有機多層佈線基板的層間絕緣膜、鈍化膜或表面保護膜。

[實施例]

**【0083】** 以下，針對本發明使用實施例進行詳細說明，惟本發明並不限定於該等。

**【0084】**

(嵌段共聚合聚醯亞胺之合成)

合成實施例1

在玻璃製可分離三口燒瓶中，安裝具備有攪拌機、氮導入管及水分承接器的冷卻管。裝填入：4,4-氧基二酞酸酐(以下稱「ODPA」)14.39g(0.046莫耳)、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(以下稱「CBDA」)9.10g(0.046莫耳)、3,7-二胺基-2,8-二甲基二苯并噻吩磺(以下稱「TSN」)(胺基鄰位上具有烷基的芳香族二胺)21.64g(0.079莫耳)、戊內酯1.9g(0.019莫耳)、吡啶3.0g(0.04莫耳)、NMP：125g、以及甲苯

50g，於室溫、氮環境下，依180rpm攪拌30分鐘後，升溫至180°C再加熱攪拌1.5小時。反應中除去甲苯-水的共沸份。

冷卻至室溫，添加：均苯四甲酸酐(以下稱「PMDA」)21.32g(0.098莫耳)、2,2-雙(三氟甲基)聯苯胺(以下稱「TFMB」)34.17g(0.107莫耳)、以及NMP：400g，在室溫下攪拌30分鐘後，升溫至180°C並加熱攪拌1小時。一邊將水-甲苯的共沸迴流物排除於系統外，一邊依180°C加熱攪拌5小時，而結束反應。獲得固形份15重量%的嵌段共聚合聚醯亞胺溶液。

### 【0085】

#### 合成實施例2

在玻璃製可分離三口燒瓶中，安裝具備有攪拌機、氮導入管及水分承接器的冷卻管。裝填入：4,4-氧基二酞酸酐(以下稱「ODPA」)14.39g(0.046莫耳)、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(以下稱「CBDA」)9.10g(0.046莫耳)、3,7-二胺基-2,8-二甲基二苯并噻吩砜(以下稱「TSN」)(胺基鄰位上具有烷基的芳香族二胺)21.64g(0.079莫耳)、戊內酯1.9g(0.019莫耳)、吡啶3.0g(0.04莫耳)、NMP：125g、以及甲苯50g，於室溫、氮環境下，依180rpm攪拌30分鐘後，升溫至180°C再加熱攪拌1.5小時。反應中除去甲苯-水的共沸份。

冷卻至室溫，添加：ODPA：15.33g(0.049莫耳)、CBDA：9.69g(0.049莫耳)、2,2-雙(三氟甲基)聯苯胺(以下稱「TFMB」)34.17g(0.107莫耳)、以及NMP：420g，在室溫下攪拌30分鐘後，升溫至180°C並加熱攪拌1小時。一邊將水-甲苯的共沸迴流物排除於系統外，一邊依180°C加熱攪拌5小時，而結束反應。獲得固形份15重量%的嵌段共聚合聚醯亞胺溶液。

**【0086】**

## 合成實施例3

在玻璃製可分離三口燒瓶中，安裝具備有攪拌機、氮導入管及水分承接器的冷卻管。裝填入：4,4-氧基二酞酸酐(以下稱「ODPA」)14.39g(0.046莫耳)、trans-1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐9.75g(0.046莫耳)、3,7-二胺基-2,8-二甲基二苯并噻吩砒(以下稱「TSN」)(胺基鄰位上具有烷基的芳香族二胺)21.64g(0.079莫耳)、戊內酯1.9g(0.019莫耳)、吡啶3.0g(0.04莫耳)、NMP：130g、以及甲苯50g，於室溫、氮環境下，依180rpm攪拌30分鐘後，升溫至180°C再加熱攪拌1.5小時。反應中除去甲苯-水的共沸份。

冷卻至室溫，添加：均苯四甲酸酐(以下稱「PMDA」)21.32g(0.098莫耳)、2,2-雙(三氟甲基)聯苯胺(以下稱「TFMB」)34.17g(0.107莫耳)、以及NMP：400g，在室溫下攪拌30分鐘後，升溫至180°C並加熱攪拌1小時。一邊將水-甲苯的共沸迴流物排除於系統外，一邊依180°C加熱攪拌5小時，而結束反應。獲得固形份15重量%的嵌段共聚合聚醯亞胺溶液。

**【0087】**

## 合成實施例4

在玻璃製可分離三口燒瓶中，安裝具備有攪拌機、氮導入管及水分承接器的冷卻管。裝填入：4,4-氧基二酞酸酐(以下稱「ODPA」)14.39g(0.046莫耳)、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(以下稱「CBDA」)9.10g(0.046莫耳)、5-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛烷21.04g(0.079莫耳)(含苯基茛烷結構的芳香族二胺)、戊內酯

1.9g(0.019莫耳)、吡啶3.0g(0.04莫耳)、NMP：125g、以及甲苯50g，於室溫、氮環境下，依180rpm攪拌30分鐘後，升溫至180°C再加熱攪拌1.5小時。反應中除去甲苯-水的共沸份。

冷卻至室溫，添加：均苯四甲酸酐(以下稱「PMDA」)21.32g(0.098莫耳)、2,2-雙(三氟甲基)聯苯胺(以下稱「TFMB」)34.17g(0.107莫耳)、以及NMP：400g，在室溫下攪拌30分鐘後，升溫至180°C並加熱攪拌1小時。一邊將水-甲苯的共沸迴流物排除於系統外，一邊依180°C加熱攪拌5小時，而結束反應。獲得固形份15重量%的嵌段共聚合聚醯亞胺溶液。

### 【0088】

#### 合成比較例1

在玻璃製可分離三口燒瓶中，安裝具備有攪拌機、氮導入管及水分承接器的冷卻管。裝填入：3,4,3',4'-二苯基酮四羧酸二酐(以下稱「BTDA」)64.45g(0.2莫耳)、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯29.23g(0.1莫耳)、戊內酯1.5g(0.015莫耳)、吡啶2.4g(0.03莫耳)、NMP：200g、以及甲苯30g，於室溫、氮環境下，依200rpm攪拌30分鐘後，升溫至180°C再加熱攪拌1小時。反應中除去甲苯-水的共沸份。

冷卻至室溫，添加：BTDA：48.33g(0.15莫耳)、2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺44.57g(0.25莫耳)(在N-的鄰位具烷基之芳香族二胺)、NMP：360g、以及甲苯90g，在室溫下攪拌30分鐘後，升溫至180°C並加熱攪拌1小時。一邊將水-甲苯的共沸迴流物排除於系統外，一邊依180°C加熱攪拌2小時30分鐘，而結束反應。在所獲得生成物中添加NMP稀釋，獲得固形份20重量%的嵌段共聚合聚醯亞胺溶液。

**【0089】**

(感光性聚醯亞胺樹脂組成物之調製)

以下實施例及比較例中，「份」係指「重量份」。

**【0090】**

實施例1~4

在合成實施例1~4的嵌段共聚合聚醯亞胺溶液(固形份15重量%)500份中，添加：2,6-二(4'-疊氮亞苄基)-4-乙基環己酮40份、以及9,10-二丁氧基蒽0.06份，利用NMP溶解形成固形份20wt%的感光性樹脂組成物。

**【0091】**

實施例5~8

在合成實施例1~4的嵌段共聚合聚醯亞胺溶液(固形份15重量%)500份中，添加：2,6-二(4'-疊氮亞苄基)-4-乙基環己酮40份、9,10-二丁氧基蒽0.06份、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷0.75份、5-甲基-1H-苯并三唑0.075份、以及1,3,5-三(4-三乙基甲基-3-羥-2,6-二甲苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮0.75份，利用NMP溶解形成固形份20%的感光性樹脂組成物。

**【0092】**

實施例9

在合成實施例1的嵌段共聚合聚醯亞胺溶液(固形份15重量%)500份中，添加：2,6-二(4'-疊氮亞苄基)-4-乙基環己酮40份、9,10-二丁氧基蒽0.06份、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷0.75份、5-甲基-1H-苯并三唑0.075份、1,3,5-三(4-三乙基甲基-3-羥-2,6-二甲苄基)-1,3,5-三吡啶-

2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮0.75份、TEPIC-VL(三官能基環氧：日產化學工業公司製)4份、以及WPBG(光鹼產生劑：FUJIFILM和光純藥公司製)0.075份，利用NMP溶解形成固形份20%的感光性樹脂組成物。

### 【0093】

#### 比較例1

在合成比較例1的嵌段共聚合聚醯亞胺溶液(固形份20重量%)500份中，添加：2,6-二(4'-疊氮亞苄基)-4-乙基環己酮20份、9,10-二丁氧基蔥1份、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷1份、5-甲基-1H-苯并三唑0.1份、以及1,3,5-三(4-三乙基甲基-3-羥-2,6-二甲苄基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮1份，溶解於苯甲酸甲酯中形成固形份25%的感光性樹脂組成物。

### 【0094】

(聚醯亞胺樹脂組成物之性能評價)

#### 1.機械強度、熱膨脹係數、及5%熱重量減少溫度

將上述各實施例及比較例的樹脂組成物(實施例1~3係事先施行矽烷偶合劑處理的樹脂組成物)，在6吋矽晶圓上依最終乾燥後的膜厚成為15~17 $\mu\text{m}$ 方式施行旋塗，依90 $^{\circ}\text{C}$ 施行360秒鐘預烘烤後，使用高壓水銀燈，依i線換算施行2,500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 全波長曝光，在NMP溶液(比較例為環戊酮溶液)中浸漬120秒後，依250 $^{\circ}\text{C}$ (或200 $^{\circ}\text{C}$ )施行90分鐘加熱乾燥，製得乾燥樹脂膜。

將該樹脂乾燥膜利用氫氟酸等從晶圓上剝離，使用為機械強度、熱膨脹係數、及5%熱重量減少溫度測定用的試驗樣品。

**【0095】**

## 2. 密黏強度

使用依上述製作在矽晶圓上形成的乾燥樹脂膜。

(1)使用美工刀在試驗面劃刻達基底的11條割痕而製作100個棋盤格。使用刀具導軌，將割痕間隔設為1mm。

(2)在棋盤格部分上強力壓接賽珞膠帶(註冊商標)，再將膠帶端部依45°角度一口氣撕開，然後將棋盤格狀態與標準圖進行比較並評價。判定常態、與在HAST(80°C×85%RH)下經240小時後的密黏強度。

**【0096】**

## 3. 殘膜率

將上述各實施例及比較例所獲得樹脂組成物(實施例1~3係事先施行矽烷偶合劑處理的樹脂組成物)，在6吋矽晶圓上依最終乾燥後的膜厚成為5~7 $\mu\text{m}$ 及10~12 $\mu\text{m}$ 方式施行旋塗，依90°C施行240秒鐘、及90°C施行300秒鐘預烘烤後，利用膜厚計測定厚度( $t_1$ )。接著，使用高壓水銀燈，依i線換算施行1,000(或2,500) $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 全波長曝光，在NMP溶液(比較例為環戊酮溶液)中浸漬120秒後，利用膜厚計測定厚度( $t_2$ )。更依250°C(或200°C)施行90分鐘，然後利用膜厚計測定厚度( $t_3$ )。由該值計算 $t_2/t_1$ 、 $t_3/t_1$ 及 $t_3/t_2$ ，設為殘膜率。

**【0097】**

## 4. 曝光・顯影性

圖案評價係依照以下方法實施。

## (1)解析度

將上述各實施例及比較例所獲得樹脂組成物(實施例1~3係事先施行矽烷偶合劑處理的樹脂組成物)，滴下於6吋矽晶圓上施行30秒鐘旋轉塗佈，接著利用90°C加熱板施行240秒鐘預烘烤。此時，依烘烤後膜厚成為約6~8 $\mu\text{m}$ 方式調整塗佈旋轉。接著，使用高壓水銀燈施行曝光。利用i線測定的曝光量係1,000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。然後，利用NMP溶液(比較例係環戊酮溶液)施行顯影，接著經沖洗後，施行250°C(或200°C)、90分鐘加熱乾燥。將L/S=5/5、10/10、15/15、20/20、30/30、50/50 $\mu\text{m}$ 、正方形貫穿孔圖案10、15、20、30、40、50 $\mu\text{m}$ 中解像最小者，設為解析度。

### 【0098】

#### (2)圖案邊緣殘渣、龜裂

依照與上述(1)同樣方法施行圖案加工，首先目視觀察顯影後的膜表面是否有異常。接著，利用光學顯微鏡觀察15 $\mu\text{m}$ 正方形貫穿孔圖案，當圖案角落有出現龜裂時便評為有龜裂。又，觀察L/S=15/15圖案邊緣，當有發生顯影殘留時便評為有殘渣。

【0099】 上述各實施例及比較例所獲得樹脂組成物的評價結果，如下述表1與表2所示。

【0100】 [表1]

項目		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5				
聚醯亞胺		合成實施例1	合成實施例2	合成實施例3	合成實施例4	合成實施例1				
(a)酸二酐/全酸	mol%	24	50	24	24	24				
(b)二胺/全胺	mol%	42	42	42	42	42				
P位(b)二胺/全胺	mol%	58	58	58	58	58				
(d)二疊氮化合物/聚醯亞胺	份	53	53	53	53	53				
乾燥溫度	°C	250	250	250	250	250				
Tg (TMA)	°C	280	260	270	290	280				
熱膨脹係數(TMA)	ppm/°C	18	30	19	30	18				
5%熱重量減少溫度	°C	361	350	355	370	361				
機械強度	彈性模數	GPa	4.7	4.0	4.6	4.7	4.7			
	延伸	%	5.2	8.1	5.3	5.0	5.2			
	破斷強度	MPa	173	140	170	165	173			
密接強度	A	-	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100			
	HAST	-	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100			
殘膜率	t <sub>2</sub> /t <sub>1</sub> (6μm)(11μm)	%	99	99	99	99	99	99	99	
	t <sub>3</sub> /t <sub>1</sub> (6μm)(11μm)	%	90	81	90	81	90	81	91	82
	t <sub>3</sub> /t <sub>2</sub> (6μm)(11μm)	%	93	84	93	84	93	84	94	85
曝光顯影性	解析度	-	L/S=10/10	L/S=10/10	L/S=10/10	L/S=10/10	L/S=10/10	L/S=10/10		
			15μm	15μm	15μm	15μm	10μm			
	圖案邊緣殘差	-	無	無	無	無	無			
	龜裂	-	無	無	無	無	無			

【0101】 [表2]

項目		實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	比較例1						
聚醯亞胺		合成實施例2	合成實施例3	合成實施例4	合成實施例1	合成比較例1						
(a)酸二酐/全酸	mol%	50	24	24	24	0						
(b)二胺/全胺	mol%	42	42	42	42	71						
P位(b)二胺/全胺	mol%	58	58	58	58	0						
(d)二疊氮化合物/聚醯亞胺	份	53	53	53	53	20						
乾燥溫度	°C	250	250	250	250	200						
Tg (TMA)	°C	260	270	290	270	287						
熱膨脹係數(TMA)	ppm/°C	30	19	30	19	56						
5%熱重量減少溫度	°C	350	355	370	355	390						
機械強度	彈性模數	GPa	4.0	4.6	4.7	4.5	2.5					
	延伸	%	8.1	5.3	5.0	5.0	12.0					
	斷裂強度	MPa	140	170	165	170	115					
密接強度	A	-	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100					
	HAST	-	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100					
殘膜率	t <sub>2</sub> /t <sub>1</sub> (6μm)(11μm)	%	99	99	99	99	99	99	99	99		
	t <sub>3</sub> /t <sub>1</sub> (6μm)(11μm)	%	91	82	91	82	91	82	90	89	92	83
	t <sub>3</sub> /t <sub>2</sub> (6μm)(11μm)	%	94	85	94	85	94	85	93	91	95	85
曝光顯影性	解析度	-	L/S=10/10		L/S=10/10		L/S=10/10		L/S=10/10		L/S=10/10	
			10μm		10μm		10μm		10μm		15μm	
	圖案邊緣殘差	-	無		無		無		無		無	
	龜裂	-	無		無		無		無		無	

【0102】 由上述表1與表2的結果得知，使用酸二酐殘基並未含有(a)脂環式酸二酐殘基，僅含芳香族酸二酐殘基的聚醯亞胺之比較例1的組成物，熱膨脹係數56ppm/°C、彈性模數2.5GPa、斷裂強度115MPa，相對於此，使用具有(a)脂環式酸二酐殘基的聚醯亞胺之實施例1~9的組成物，可達成熱膨脹係數18~30ppm/°C、彈性模數4.0~4.7GPa、斷裂強度140~173MPa。又，得知實施例1~9的組成物係維持高密黏強度、高殘膜率及良好曝光顯影性。由此結果得知，含有：同一重複單元中具有(a)脂環式酸二酐殘基與(b)特定二胺殘基的溶劑可溶性聚醯亞胺、以及二疊氮化合物的組成物，具備有顯影時的顯影液可溶性、與光交聯後的顯影液不溶性，能達成良好膜物性與高感度，且熱膨脹係數低、機械強度亦優異。

(產業上之可利用性)

【0103】 本發明的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，係具備有顯影時的顯影液可溶性、與光交聯後的顯影液不溶性，能達成良好膜物性與高感度，且熱膨脹係數低、機械強度亦優異，因而能有效使用於例如：FO-WLP、FO-PLP、WLP等半導體封裝、薄膜磁頭、薄膜電感器、共模扼流線圈等薄膜磁元件等電子元件、TFT液晶元件、彩色濾光元件、有機EL元件等顯示元件及有機多層佈線基板等的製造，頗適用於感光性材料領域。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感光性聚醯亞胺樹脂組成物，係含有溶劑可溶性聚醯亞胺與二疊氮化合物作為必要成分的感光性聚醯亞胺樹脂組成物，其中，上述溶劑可溶性聚醯亞胺係於同一重複單元中具有：(a)脂環式酸二酐殘基、以及(b)從胺基鄰位上具烷基之芳香族二胺、及具茛烷結構之芳香族二胺所構成群組中選擇至少1種二胺之殘基的嵌段共聚合體。

【請求項2】 如請求項1之樹脂組成物，其中，上述溶劑可溶性聚醯亞胺係具有(b)胺基鄰位上具有烷基的芳香族二胺之殘基，該芳香族二胺的2個胺基係相互存在於苯環的對位上。

【請求項3】 如請求項1之樹脂組成物，其中，上述溶劑可溶性聚醯亞胺係具有(b)胺基鄰位上具有烷基的芳香族二胺之殘基，該芳香族二胺係具有利用連接基連結的2個苯環，芳香族二胺的2個胺基係相對於該連接基存在於對位上。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項之樹脂組成物，其中，上述(a)脂環式酸二酐殘基係1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐的殘基。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項之樹脂組成物，其中，上述(b)至少1種二胺的殘基係3,7-二胺基-2,8-二甲基二苯并噻吩磺的殘基。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之樹脂組成物，其中，上述二疊氮化合物係2,6-二(4'-疊氮亞苄基)-4-乙基環己酮。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項之樹脂組成物，其中，上述二疊氮化合物的含量，係相對於上述溶劑可溶性聚醯亞胺100重量份為5.0~100重量份。

【請求項8】 如請求項1至7中任一項之樹脂組成物，其中，上述感光性聚醯亞胺樹脂組成物的熱膨脹係數係 $20\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

【請求項9】 如請求項1至8中任一項之樹脂組成物，其中，上述感光性聚醯亞胺樹脂組成物係更進一步含有環氧樹脂及光鹼產生劑。

【請求項10】 如請求項1至9中任一項之樹脂組成物，其中，上述感光性聚醯亞胺樹脂組成物係負型溶劑顯影組成物。

【請求項11】 一種圖案形成方法，係將經請求項1至10中任一項之樹脂組成物被覆的基板，利用紫外線照射施行曝光，再將未曝光部施行顯影除去。

【請求項12】 一種半導體封裝、磁性元件、顯示元件或有機多層佈線基板，係具有使用請求項1至10中任一項之樹脂組成物所形成的層間絕緣膜、鈍化膜或表面保護膜。