

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02813324.2

G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01)
C08G 73/14 (2006.01)
C08G 69/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347611C

[22] 申请日 2002.7.3 [21] 申请号 02813324.2

[30] 优先权

[32] 2001.7.3 [33] JP [31] 202458/2001

[32] 2001.7.3 [33] JP [31] 202459/2001

[32] 2002.3.26 [33] JP [31] 085768/2002

[32] 2002.3.26 [33] JP [31] 085769/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/006733 2002.7.3

[87] 国际公布 WO2003/005127 日 2003.1.16

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.30

[73] 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 名儿耶友宏 松浦秀一 清水健博

[56] 参考文献

JP-11-52572A 1999.2.26

JP-2001-60005A 2001.3.6

CN-1227638A 1999.9.1

JP9-146274A 1997.6.6

审查员 俞可嘉

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

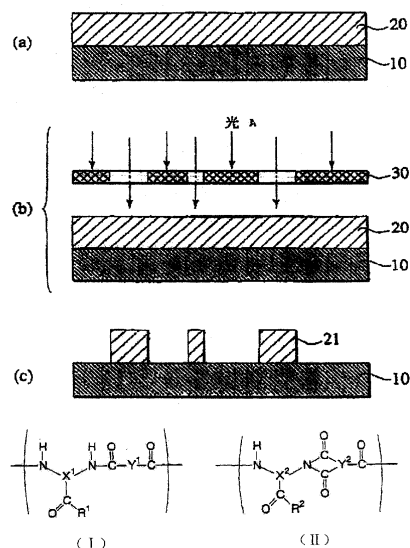
权利要求书 4 页 说明书 45 页 附图 2 页

[54] 发明名称

感光树脂组合物以及利用该组合物制作图案的方法和电子元件

[57] 摘要

本发明公开一种感光树脂组合物，其包括：在具有通式(I)表示的重复单元(U1)的聚酰胺树脂(A)和具有通式(II)表示的重复单元(U2)的聚酰胺-酰亚胺树脂(B)中至少其中之一的光感树脂；以及在具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂(C)和含有每分子至少5个光聚不饱和键的单体(d1)的光聚不饱和单体(D)中至少其中之一的光聚化合物；通式(I)：(通式中，X¹代表具有芳香环的三价有机基团，Y¹代表具有芳香环的二价有机基团，R¹代表具有感光基的单价有机基团)通式(II)：(通式中，X²和Y²代表具有芳香环的三价有机基团，R²代表具有感光基的单价有机基团)，使用该感光树脂组合物制备图案的方法，以及一种电子元件。

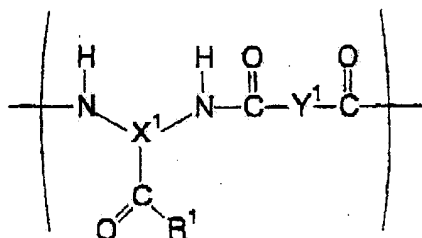


1、一种感光树脂组合物包括：

在具有下列通式（I）表示的重复单元 U1 的聚酰胺树脂 A 和具有通式（II）表示的重复单元 U2 的聚酰胺-酰亚胺树脂 B 中至少其中之一感光树脂；以及

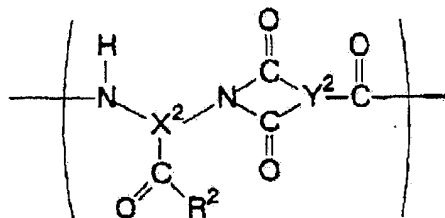
在具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂 C 和具有每分子至少含 5 个光聚不饱和键的单体 d1 的光聚不饱和单体 D 中至少其中之一的光聚化合物；

通式（I）：



该通式中，X¹ 代表具有芳香环的三价有机基团，Y¹ 代表具有芳香环的二价有机基团，R¹ 代表具有感光基的单价有机基团；

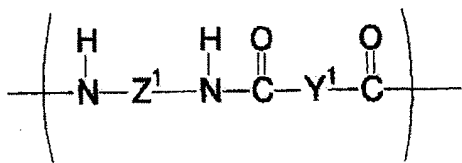
通式（II）：



该通式中，X² 和 Y² 代表具有芳香环的三价有机基团，R² 代表具有感光基的单价有机基团。

2、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物，其中，聚酰胺树脂 A 另外还有通式（III）表示的重复单元 U3，

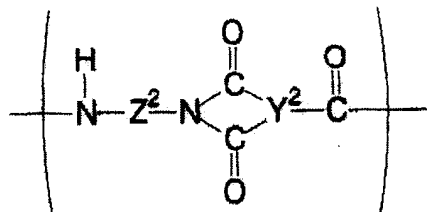
通式 (III):



该通式中, Y^1 和 Z^1 代表具有芳香环的二价有机基团。

3、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物, 其中, 聚酰胺-酰亚胺树脂 B 另外还有通式 (IV) 表示的重复单元 U4,

通式 (IV):



该通式中, Y^2 代表具有芳香环的三价有机基团, Z^2 代表具有芳香环的二价有机基团。

4、根据权利要求 2 所述的感光树脂组合物, 其中, 含有的重复单元 U1 与 U3 的摩尔比 U1: U3 为 2: 8~9: 1。

5、根据权利要求 3 所述的感光树脂组合物, 其中, 含有的重复单元 U2 与 U4 的摩尔比 U2: U4 为 2: 8~9: 1。

6、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物, 其中, 聚酰胺树脂 A 具有重均分子量 8, 000~200, 000。

7、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物, 其中, 聚酰胺-酰亚胺树脂 B 具有重均分子量 8, 000~200, 000。

8、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物, 其中, 当组合物包括硅烷偶联剂 C 时, 其加入量相对于感光树脂总量 100 重量份为 1~20 重量份。

9、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物, 其中, 单体 d1 在光聚不饱和单体 D 中的比例为 30~100 重量%。

10、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物, 其中, 组合物还包

括每分子具有 2 到 4 个光聚不饱和键的单体 d2。

11、根据权利要求 10 所述的感光树脂组合物，其中，当组合物只包括硅烷偶联剂 C 作为光聚化合物时，组合物包括单体 d2。

12、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物，其中，当组合物包括光聚不饱和单体 D 时，其加入量相对于感光树脂总量 100 重量份为 1~500 重量份。

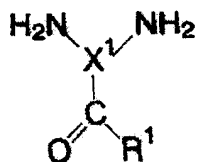
13、根据权利要求 11 所述的感光树脂组合物，其中，单体 d2 加入量相对于感光树脂总量 100 重量份为 1~500 重量份。

14、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物，其中，组合物还包括光聚引发剂 E。

15、根据权利要求 14 所述的感光树脂组合物，其中，光聚引发剂 E 的含量相对于感光树脂总量 100 重量份为 1~80 重量份。

16、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物，其中，聚酰胺树脂 A 是通过由含有芳香族二羧酸或其反应衍生物的酸性组分与含有通式 (V) 表示的芳香族二胺的碱性组分进行反应而得到的，

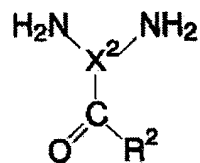
通式 (V)：



该通式中，X¹ 代表具有芳香环的三价有机基团，R¹ 代表具有感光基的单价有机基团。

17、根据权利要求 1 所述的感光树脂组合物，其中，聚酰胺-酰亚胺树脂 B 是通过含有芳香族三羧酸酐或其反应衍生物的酸性组分与含有通式 (VI) 表示的芳香族二胺的碱性组分进行反应而得到的：

通式 (VI):



该通式中, X^2 代表具有芳香环的三价有机基团, R^2 代表具有感光基的单价有机基团。

18、一种图案制作方法, 包括如下步骤:

i) 将含有权利要求 1 所述感光树脂组合物的感光层附于基片上;

ii) 以光化学射线进行显影照射, 从而对感光层暴露区域进行光固化; 然后

iii) 通过显影选择性去除感光层未曝光区域, 从而形成图案。

19、具有权利要求 1—17 任一项所述感光树脂组合物的感光层的电子元件。

感光树脂组合物以及利用该组合物制作图案的方法和电子元件

技术领域

本发明涉及一种感光树脂组合物，其具有良好的抗热性和抗碱性，一种使用该感光树脂组合物制作图案的方法，以及一种电子元件。

背景技术

近几年，聚酰胺树脂和聚酰亚胺树脂应用于电子元件作为保护膜或绝缘膜。然而，在这些薄膜上形成图案的过程包括复杂的操作，例如在薄膜表面形成耐蚀材料薄膜，曝光预定部位，显影、通过蚀刻去除多余部分，等等，剥离耐蚀材料以及冲洗基片表面。因此，希望可以研究一种感光材料，可以通过曝光和显影在其上形成图案的耐蚀膜，可以用作无需进一步处理的保护膜或绝缘膜。

目前，已开发了各种不同的感光聚酰亚胺树脂，并将其广泛应用于半导体装置中作为保护膜和绝缘膜。但是，由于许多感光聚酰亚胺树脂在图案形成后，需要在 300℃ 左右进行亚胺化，所以，它们就不可能应用于不能承受高温处理的电子元件。而且，感光聚酰亚胺树脂用作需要具有抗碱性特殊电子元件的保护膜或绝缘膜时，其抗碱性远远不够。

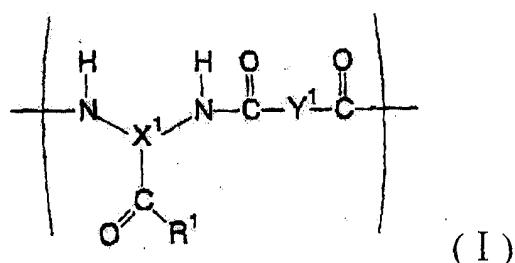
发明内容

本发明的目的在于提供一种感光树脂组合物，其可以形成图案，并且是一种适合作为不能进行高温处理的电子元件和需要具有抗碱性的电子元件的保护膜或绝缘膜的材料；一种使用该感光树脂组合物制作图案的方法；以及一种电子元件。

本发明的第一方面是提供一种感光树脂组合物，其包括下列通式（I）表示的具有重复单元（U1）的聚酰胺树脂（A）和通式（II）表示的具有重复单元（U2）的聚酰胺-酰亚胺树脂（B）中至少一种的感光树脂，以及具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂（C）和具有

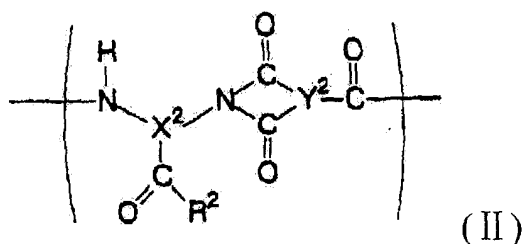
每分子至少 5 个光聚不饱和键的单体 (d1) 的光聚不饱和单体 (D) 中至少一种光聚化合物。

通式 (I):



(通式中, X^1 代表具有芳香环的三价有机基团, Y^1 代表具有芳香环的二价有机基团, R^1 代表具有感光基的单价有机基团)

通式 (II):



(通式中, X^2 和 Y^2 代表具有芳香环的三价有机基团, R^2 代表具有感光基的单价有机基团)。

本发明的第二方面在于提供一种制作图案的方法，包括以下步骤：

- i) 将含有本发明所述的感光树脂组合物的感光层附于基片上;
- ii) 以光化学射线进行显影照射, 从而对感光层暴露的部分进行光固化; 以及
- iii) 通过显影选择性去除感光层未曝光部分, 从而形成图案。

本发明的第三方面在于提供一种具有本发明感光树脂组合物感光层的电子元件。

附图简要说明

图1是本发明制作图案的方法各步骤的一个实施例的示意图

图2是多层线路结构半导体装置的制备过程示意图,其为本发明电子元件的一个实施例

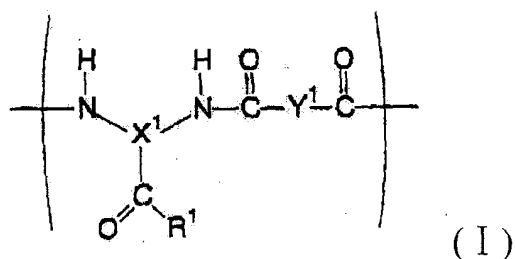
具体实施方式

下面对实现本发明的具体实施方式进行详细描述。

本发明的感光树脂组合物含有上述的感光树脂(A)和/或(B),以及上述的光聚化合物(C)和/或(D)。只要包括至少(A)和(B)中的一种作为感光树脂,以及至少(C)和(D)中的一种作为光聚化合物,其任何组合都可以应用,例如,可以含有(A)到(D)所有组分,或者(A)和(B)两者和(C)或(D)中任一个,或者(C)和(D)两者和(A)或(B)中任一个。

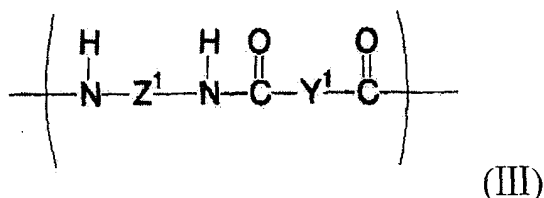
首先说明本发明中使用的感光树脂。在本发明中,作为感光树脂,使用包括如下所述的聚酰胺树脂(A)和聚酰胺-酰亚胺树脂(B)至少其中之一,或者两者。

聚酰胺树脂(A)是一种由下列通式(I)表示的具有重复单元(U1)的聚合物。



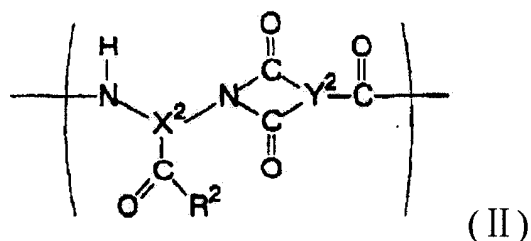
(通式中, X^1 代表具有芳香环的三价有机基团, Y^1 代表具有芳香环的二价有机基团, R^1 代表具有感光基的单价有机基团)

在优选的实施例中,从抗碱性考虑,聚酰胺树脂(A)另外具有由下列通式(III)表示的重复单元(U3)。



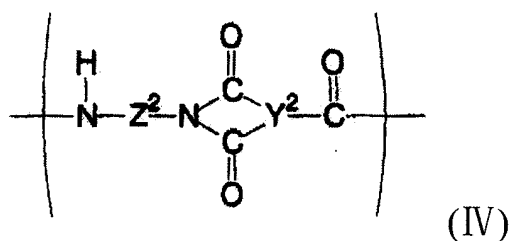
(通式中, Y^1 和 Z^1 代表具有芳香环的二价有机基团)。

聚酰胺-酰亚胺树脂(B)是一种由下列通式(II)所表示的具有重复单元(U2)的聚合物。



(通式中, X^2 和 Y^2 代表具有芳香环的三价有机基团, R^2 代表具有感光基的单价有机基团)。

在优选的实施例中, 从抗碱性考虑, 聚酰胺-酰亚胺树脂 (B) 另外还包括由下列通式 (IV) 表示的重复单元 (U4)。



(通式中, Y^2 代表具有芳香环的三价有机基团, Z^2 代表具有芳香环的二价有机基团)。

在聚酰胺树脂 (A) 中, 上述重复单元 (U1) 是树脂产生感光特性的一个基本组分, 在聚酰胺-酰亚胺树脂 (B) 中, 上述重复单元 (U2) 是树脂产生感光特性的一个基本组分; 相对于重复单元总量 100mol%, 其每一重复单元的数量, 优选为 20 到 90 mol%, 更优选为 30 到 85 mol%。当重复单元 (U1) 或 (U2) 的任何一个数量少于 20 mol% 时, 由于树脂中感光基团比例减少, 敏感性下降而且感光特性就会受到损害; 另一方面, 如果其含量超过 90mol%, 反应溶液容易凝胶, 很难合成树脂。因此, 在聚酰胺树脂 (A) 和聚酰胺-酰亚胺树脂 (B) 的合成 (将在以后进行描述) 中, 通式 (V) 或通式 (VI) (将在以后进行描述) 表示的芳香族二胺用量相对于所用的二胺总量 100 mol%, 优选为 20 到 90 mol%, 更优选为 30 到 85 mol%。

在聚酰胺树脂 (A) 包括上述的重复单元 (U3) 的情况下, 所含有的 (U1) 与 (U3) 的摩尔比优选为 (U1): (U3) = 2:8 到 9:1, 更优选为 3:7 到 8.5:1.5。在聚酰胺-酰亚胺树脂 (B) 包括上述重复单

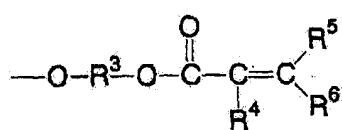
元(U4)的情况下,所含有的(U2)与(U4)的摩尔比优选为(U2):

(U4)=2:8 到 9:1,更优选为 3:7 到 8.5:1.5。当(U1)在(U1)+(U3)中的比例以及(U2)在(U2)+(U4)中的比例小于2时,由于树脂中感光基团比例很低,敏感性就会下降,如果超过9,容易发生凝胶,很难合成树脂。因此,在聚酰胺树脂(A)和聚酰胺-酰亚胺树脂(B)的合成(将在以后进行描述)中,所使用的通式(V)或通式(VI)表示的芳香族二胺与通式(XI)或通式(XII)(将在以后进行描述)表示的芳香族二胺的摩尔比优选为2:8 到 9:1,更优选为 3:7 到 8.5:1.5。

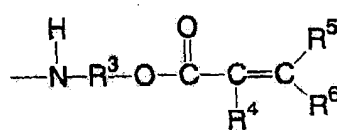
上述通式(I)中的 X^1 是具有芳香环的三价有机基团,并且通常是芳族二胺残基,可以与二羧酸或其衍生物反应生成酰胺。上述通式(II)中的 X^2 是具有芳香环的三价有机基团,并且通常是芳香族二胺残基,可以与三羧酸或其衍生物反应生成酰胺-酰亚胺。

X^1 和 X^2 中的芳香环的例子包括苯环和萘环,为了便于应用,在每一个 X^1 和 X^2 中所包括的碳原子总数优选为6到40。而且,优选在每一个芳香环上有三个结合位置。特殊实例包括苯环,萘环,蒽环和一个基团,其中2到6个芳香环是由单键,氧原子,硫原子,硫酰基,亚硫酰基,亚甲基,2,2-丙稀基,羧基,二甲基甲硅烷基,硅氧烷结构等等联结而成的。这些芳香环可以具有含1到4个碳原子的烷基作为取代基。

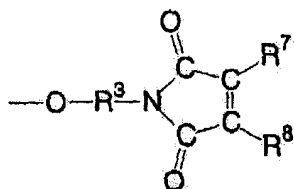
上述通式(I)中的 R^1 和上述通式(II)中的 R^2 是具有感光基的单价有机基团,而作为感光基可以列举具有碳-碳双键可以通过光发生光聚作用的基团。其中,特殊实例包括烯丙氧基,丙稀酰烷氧基,异丁烯酰烷氧基,顺丁烯二酰亚胺烷氧基,丙稀酰烷氧酰胺基,异丁烯酰烷氧胺基,顺丁烯二酰亚胺烷氧胺基,烯丙基,丙稀酰氧烷基,异丁烯酰烷基以及乙炔基。优选实施例是由下面通式(VII)到(X)表示的单价有机基团。



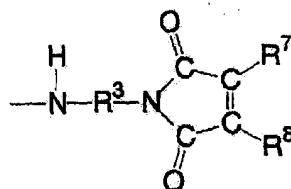
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

(通式中, R^3 代表二价有机基团, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 和 R^8 各自代表氢原子, 具有 1 到 4 个碳原子的烷基基团, 苯基基团, 乙烯基基团, 或丙稀基基团。)

从抗热性考虑, R^3 代表的二价有机基团优选具有 1 到 4 个碳原子的亚烷基, 例如亚甲基, 乙烯基或丙烯基。

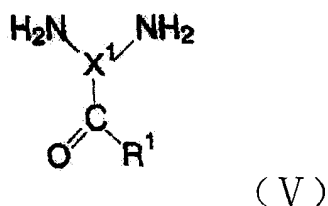
特别地, 在通式 (VII) 或通式 (VIII) 表示的单价有机基团中, 具有高敏感性并适合使用的是那些有机基团, 其中 R^3 是具有 1 到 4 个碳原子的亚烷基、 R^4 是氢原子或甲基, R^5 和 R^6 是氢原子。特别地, 在通式 (IX) 或通式 (X) 表示的单价有机基团中, 具有高敏感性并适合使用的是那些有机基团, 其中 R^3 是具有 1 到 4 个碳原子的亚烷基, R^7 和 R^8 是氢原子。

通式 (I) 中的 Y^1 , 通式 (III) 中的 Y^1 和 Z^1 , 通式 (IV) 中的 Z^2 分别是具有芳香环的二价有机基团; 芳族环的实例包括苯环和萘环, 为了便于应用, 在 Y^1 , Z^1 和 Z^2 中各自所包括的碳原子总数优选 6 到 40。关于聚酰胺树脂 (A), 通式 (I) 中的 Y^1 和通式 (III) 中的 Y^1 可以相同也可以不同。 Y^1 , Z^1 和 Z^2 上的两个结合点优选在芳香环上。特殊的例子包括苯环, 萘环, 蒽环以及一个基团, 其中基团中的 2 到 6 个芳族环是由单键, 氧原子, 硫原子, 硫酰基, 亚硫酰基, 亚甲基, 2, 2-丙稀基, 羧基, 二甲基甲硅烷基, 硅氧烷结构, 酰胺键等等联结而成的。这些芳香环可以有含有 1 到 4 个碳原子的烷基作为取代基。

通式 (II) 和 (IV) 中的 Y^2 是具有芳香环的三价有机基团；芳香环的实例可以包括苯环和萘环，为了便于应用， Y^2 中所包括的碳原子总数优选 6 到 40。关于聚酰胺-酰亚胺树脂 (B)，通式 (II) 中的 Y^2 和通式 (IV) 中的 Y^2 可以相同也可以不同。 Y^2 中的所有三个结合位点优选在芳香环上。 Y^2 所表示的芳香环的特殊例子与上述 Y^1 ， Z^1 和 Z^2 所列举的例子相同。

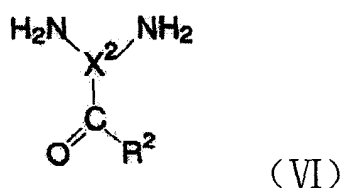
具有上述重复单元 (U1)，并且优选附加 (U3) 的聚酰胺树脂 (A)，优选通过例如芳香族二胺与芳香族二羧基或其反应衍生物相互反应生成酰胺的方法合成。芳香族二羧酸的反应衍生物即为二卤化物，例如芳香族二羧酸的二氯化物或二溴化物，或其二酯等。相对于芳香族二羧酸或其反应衍生物总量 100 mol%，所用芳香族二胺的总量优选为 80 到 120 mol%，更优选为 95 到 105 mol%。如果二胺总量小于 80 mol%，或者大于 120 mol%，那么所得到的聚酰胺树脂 (A) 分子量很小，其抗碱性和耐化学性就会较差。

特别地，聚酰胺树脂 (A) 可以通过含有芳香族二羧酸或其反应衍生物的酸性组分与通式 (V) 表示的含有芳香族二胺碱性组分反应来合成



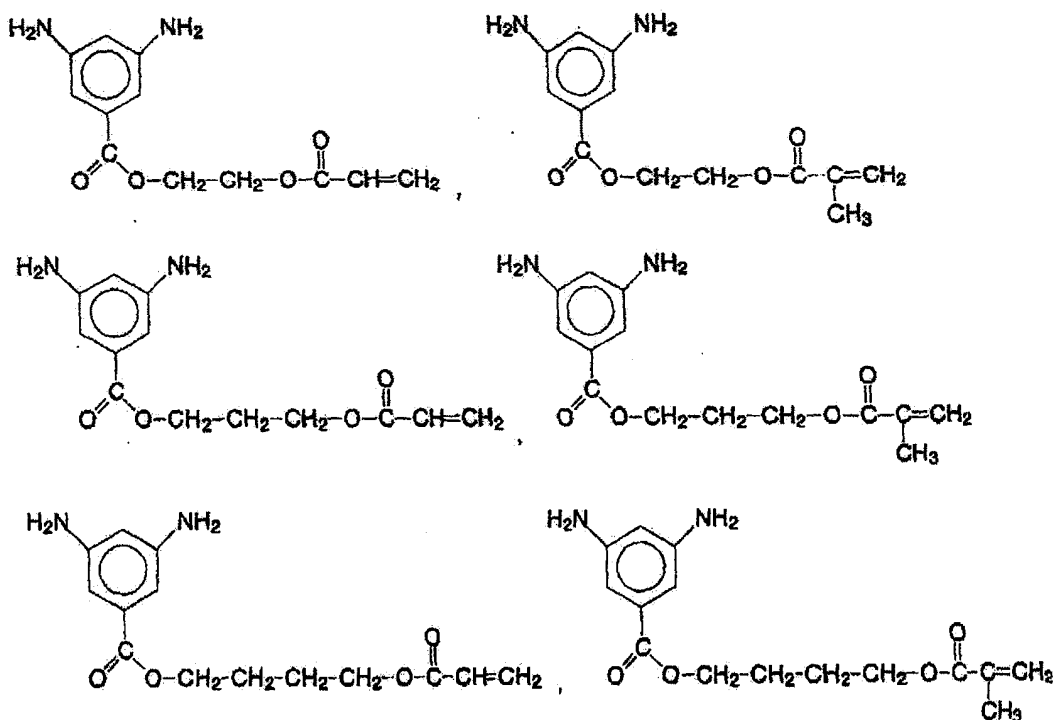
(通式中， X^1 和 R^1 与上述通式 (I) 中的 X^1 和 R^1 是相同的。)

具有上述重复单元 (U2) 并且优选附加 (U4) 的聚酰胺-酰亚胺树脂 (B) 的获得，可以优选通过例如含有芳香族三羧酸酐或其反应衍生物的酸性组分与含有下列通式 (VI) 表示的芳香族二胺的碱性组分反应，形成酰胺-酰亚胺。



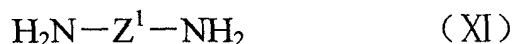
(通式中, X^2 和 R^2 与上述通式 (II) 中的 X^2 和 R^2 是相同的。)
 所述芳香族三羧酸酐的反应衍生物即为卤化物, 例如可以是芳香族三羧酸酐的氯化物或溴化物, 或其酯等, 以及氯化偏苯三酸酐等, 都可以优选使用。从获得的树脂的分子量及其抗碱性和耐化学性考虑, 使用的碱性组分总量相对于酸性组分 100mol%, 优选为 80 到 120 mol%, 更优选为 95 到 105 mol%。

关于通式 (V) 和 (VI) 的二胺, 如下列出一些特殊的例子:



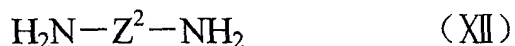
这些可以合适地应用。重复单元 (U1) 或 (U3) 可以使用两种或更多的这类二胺合成。

除了上述通式 (V) 表示的二胺, 关于优选用作聚酰胺树脂 (A) 合成起始物质碱性组分的芳香族二胺, 在此可以列举以下由通式 (XI) 表示的二胺。



(通式中, Z^1 同上述通式 (III) 中的 Z^1 相同。) 具有上述重复单元 (U3) 的聚酰胺树脂 (A), 可以优选通过结合使用通式 (XI) 的二胺进行合成。

除了上述通式 (VI) 中表示的二胺, 关于优选用于聚酰胺-酰亚胺树脂 (B) 合成起始物质碱性组分的芳香族二胺, 可以列举由以下通式 (XII) 表示的二胺。



(通式中, Z^2 与上述通式 (IV) 中的 Z^2 相同。) 具有上述重复单元 (U4) 的聚酰胺-酰亚胺树脂 (B) 可以优选通过结合使用通式 (XII) 的二胺进行合成。

通式 (XI) 和 (XII) 中的二胺的例子包括苯二胺, 甲苯二胺, 二甲苯二胺, 萘二胺, 4, 4'-二氨基二苯甲烷, 4, 4'-二氨基二苯砜, 4, 4'-二氨基二苯醚, 4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺, 4, 4'-二氨基二苯甲酮, 3, 3'-二氨基二苯砜, 3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷, 3, 3', 5, 5'-四异丙基-4, 4'-二氨基二苯甲烷, 1, 4-双(4-氨基异丙苯基)苯, 1, 3-双(4-氨基异丙苯基)苯, 1, 4-双(4-氨基苯氧基)苯, 1, 4-双(3-氨基苯氧基)苯, 1, 3-双(3-氨基苯氧基)苯, 2, 2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷, 2, 2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷, 双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜, 双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜, 双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚, 以及双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]联苯。重复单元 (U3) 或 (U4) 可以用这些二胺的两种或多种合成。

涉及到聚酰胺树脂 (A) 合成中与上述芳香族二胺反应的芳香族二羧酸, 可以使用以下通式 (XIII) 表示的二羧酸。

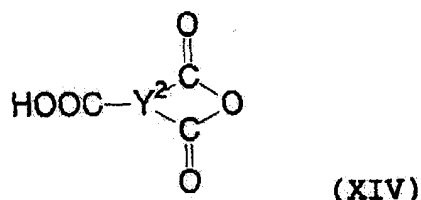


(通式中, Y^1 与上述通式 (I) 和 (III) 中的 Y^1 相同。)

通式 (XIII) 中二羧酸的例子包括对苯二酸, 间苯二酸, 双(4-羧苯基)醚, 双(4-羧苯基)砜, 4, 4'-间苯二羧酸, 以及 1, 5-萘二羧酸, 它们可以两种或多种结合使用。其中, 从应用便利性以及成本低

廉考虑, 优选使用对苯二酸和间苯二酸。特别地, 从形成的聚酰胺树脂的溶解性考虑, 可以优选使用对苯二酸和间苯二酸的混合物。

在聚酰胺-酰亚胺树脂(B)合成中, 与上述芳香族二胺反应的芳香族三羧酸, 优选使用下列通式(XIV)表示的具有可以与酰胺基反应形成二酰亚胺基的酸酐基的基团。



(通式中, Y^2 与上述通式(II)和(IV)中的 Y^2 相同。)

从抗热性和经济性考虑, 优选使用偏苯三酸酐。也可以选用两种或多种的芳香族三羧酸酐。

上述酸性组分除了上述芳香族三羧酸酐外, 还可以包括芳香族二羧酸或芳族四羧酸二酐。芳族二羧酸可以包括例如对苯二酸, 间苯二酸, 双(4-羧苯基)醚, 双(4-羧苯基)砜, 4,4'-间苯二羧酸, 以及1,5-萘二羧酸, 它们可以两种或多种结合使用。这些二羧酸还可以做为反应衍生物使用, 例如酯或卤化物。

芳香族四羧酸二酐可以包括例如苯均四酸二酐, 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐, 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐, 六氟异亚丙基-2,2-双苯甲酸二酐, 双(3,4-二羧苯基)砜二酐, 4,4-双(3,4-二羧苯氧基)二苯基砜二酐, 2,2-双[4-(3,4-二羧苯氧基)苯基]丙烷二酐, 乙烯乙二醇二偏苯三酸二酐, 十亚甲基乙二醇二偏苯三酸二酐, 双酚A二偏苯三酸二酐, 2,2-双[4-(3,4-二羧基苯基)苯基]六氟丙基二酐, 以及4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]二苯基二偏苯三酸二酐, 可以将它们中的两种或多种结合使用。这些四羧酸二酐可以以游离酸的形式(四羧酸)使用或者以衍生物(例如酯或卤化物)的形式使用。聚酰胺树脂(A)和聚酰胺-酰亚胺树脂(B)的合成方法以及反应条件没有特别限定, 可以应用常规的方法。对于聚酰胺树脂(A), 通过上述酸性组分与碱性组分在极性溶剂中, 在80℃或以下进行反

应,即可得到聚酰胺树脂。酸性组分是二羧酸时,优选使用酸酐作为脱水剂,例如乙酸酐,丙酸酐,或苯甲酸酐,或者碳亚胺化合物例如二环己基碳二亚胺。在这个过程中,可以在必要时加入脱水催化剂,例如吡啶,异喹啉,三甲胺,氨基吡啶,或者咪唑。每摩尔二羧酸的脱水剂和脱水催化剂的使用量各自优选为1到8摩尔。酸性组分是卤化物时,优选加入除酸剂,例如三乙胺或氧化丙烯。每摩尔酸性组分,除酸剂的使用量优选为1到8摩尔。对于聚酰胺-酰亚胺树脂(B),上述酸性组分和碱性组分在极性溶剂中,在80℃或以下进行反应,这样形成的酰胺酸易于进行环合脱水作用,生成聚酰胺-酰亚胺树脂。环合脱水的实现,可以通过120℃到250℃温度范围热处理的方法(例如热亚胺化)或者使用脱水剂的方法(化学亚胺化)。应用120℃到250℃热处理的方式时,优选使用把脱水反应中生成的水从系统中去除的处理方式。在该过程中,水通过使用苯、甲苯、二甲苯等共沸除去。在使用脱水剂进行环合脱水的方法中,,优选应用酸酐作为脱水剂,例如乙酸酐,丙酸酐,或苯甲酸酐,或者碳亚胺化合物(例如二环己基碳二亚胺)。在这个过程中,需要时可以加入脱水催化剂,例如吡啶,异喹啉,三甲胺,氨基吡啶,或者咪唑。每摩尔的有一个酸酐基团的三羧酸,所使用的脱水剂和脱水催化剂各自优选为1到8摩尔。

为了防止感光基的暗室反应,当聚酰胺树脂(A)或者聚酰胺-酰亚胺树脂(B)合成时,可以加入自由基聚合阻聚剂或自由基聚合缓聚剂。自由基聚合阻聚剂或自由基聚合缓聚剂包括例如对甲氧基苯酚,二苯基对苯醌,苯醌,2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚),6-叔丁基-2,3-二甲苯酚,连苯三酚,吩噻嗪,间苯二酚,邻二硝基苯,对二硝基苯,间二硝基苯,菲醌,N-苯基-1-萘胺,N-苯基-2-萘胺,铜铁试剂,丹宁酸,对苄胺苯酚,维生素E以及亚硝胺。它们可以单独使用,或两种或多种结合使用。相对于通式(V)或(VI)表示的二胺的总量100mol%,自由基聚合阻聚剂或自由基聚合缓聚剂的用量优选为0.01到20 mol%,更优选为0.05到10mol%。当小于0.01 mol%

时，反应溶液易于形成凝胶，而当大于 20 mol%时，可能降低敏感性。

关于合成聚酰胺树脂(A)和聚酰胺-酰亚胺树脂(B)时所使用的有机溶剂，优选一种可以完全溶解所形成树脂的极性溶剂，其可以包括例如 N-甲基-2-吡咯烷酮，N,N-二甲基乙酰胺，N,N-二甲基甲酰胺，二甲亚砜， γ -丁内酯以及环丁砜。除了这些极性溶剂，也可以使用酮，酯，醚，脂肪族化合物，芳香族化合物，或其卤化物等，其例子包括例如丙酮，二乙基酮，甲基乙基酮，甲基异丁基酮，环己酮，甲基乙酸，丁基乙酸，二乙基醚，乙烯乙二醇二甲基醚，二乙烯乙二醇二甲基醚，四氢呋喃，二氯代甲烷，1,2-二氯代乙烷，氯苯，己烷，庚烷，辛烷，甲苯，和二甲苯。这些有机溶剂可以单独使用，或两种或多种结合使用。

得到的聚酰胺树脂(A)和聚酰胺-酰亚胺树脂(B)无需进一步处理反应溶液，就可以用于形成涂层(感光层)，或者可以通过把反应溶液倾入弱溶剂来沉降树脂进行纯化后使用。从抗热性、耐化学性以及未曝光部分的显影性能考虑，本发明所使用的聚酰胺树脂(A)和聚酰胺-酰亚胺树脂(B)优选具有 8,000 到 200,000 的重均分子量，更优选 10,000 到 180,000。如果重均分子量小于 8,000，抗热性和耐化学性就会降低，而如果超过 200,000，未曝光部分的显影性能就会降低，就很容易形成显影残余。重均分子量可以通过渗透色谱法测量，并以聚苯乙烯为标准计算。

现在说明本发明中使用的光聚化合物。本发明中，作为光聚化合物使用具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂(C)和含有每分子至少 5 个光聚不饱和键的单体(d1)组成的光聚不饱和单体(D)的至少一种或两者皆用。

为了改善感光树脂组合物的抗碱性，使用具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂(C)。当作为光聚化合物来选择硅烷偶联剂(C)时，相对于感光树脂总量(感光树脂的总量包括聚酰胺树脂(A)和/或聚酰胺-酰亚胺树脂(B)，下同)为 100 份(重量)，其所加入量优选 0.1 到 20 份(重量)，更优选 1 到 15 份(重量)。如果重量小于 0.1

份（重量），容易降低基材粘合性以及交联密度，而抗碱性和耐化学性也会降低。另一方面，如果重量大于 20 份（重量），由于暗室反应导致易于发生凝胶，储藏稳定性下降。

硅烷偶联剂（C）可以包括例如乙烯基三乙氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙酰氧基硅烷，乙烯基三（2-甲氧基乙氧基）硅烷，乙烯基三氯代硅烷，乙烯基甲硅烷基三异氰酸盐，3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷，3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，以及三（甲基丙烯酰氧基乙氧基）甲基硅烷。这些硅烷偶联剂（C）可以单独使用，也可以两种或多种联合使用。

在优选实施例中，为了改善对基材的粘合性，还可以与上述硅烷偶联剂（C）一起加入除了上述硅烷偶联剂（C）之外的偶联剂，或者只是加入（C）（对应于只选用（D）作为光聚化合物而不包括（C）的情况）。除了（C）所加入的偶联剂的用量，相对于感光树脂总量为 100 份（重量），优选为 0.1 到 15 份（重量），更优选 0.3 到 10 份（重量）。关于上述除（C）之外的偶联剂，优选偶联剂（即，不具有光聚不饱和键的偶联剂）可以包括例如 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷， γ -氢硫基丙基三甲氧基硅烷， γ -氨基丙基三乙氧基硅烷， γ -脲基丙基三乙氧基硅烷，和 N- β -氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷。

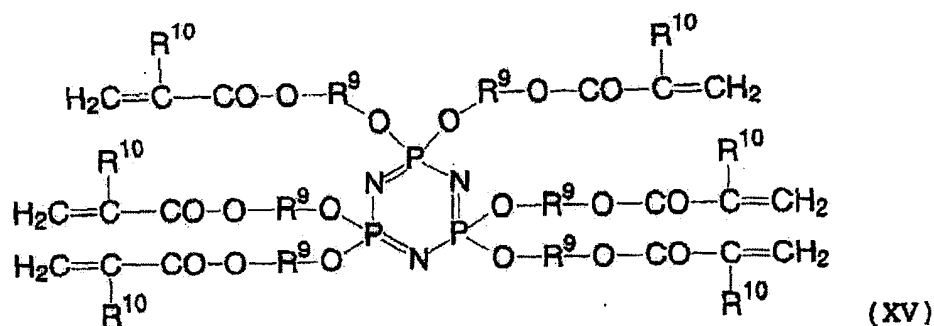
作为光聚不饱和单体（D），使用每分子至少 5 个光聚不饱和键的单体（d1）。其可以增强感光树脂组合物的感光性能，并且可以极大地改善溶剂的抗性，尤其是抗碱性。从交联密度和抗碱性考虑，相对于光聚不饱和单体（D）的 100wt%，所含单体（d1）的量，优选为 30 wt%或更多，即 30 到 100 wt%，更优选 50 到 100 wt%。

除了上述单体（d1）之外的光聚不饱和单体，从感光特性等方面考虑，优选具有每分子 2 到 4 个光聚不饱和键的单体（d2）。使用单体（d1）作为光聚化合物时，单体（d2）可以与（d1）同时使用，但在没有使用（d1）时（相应于选择上述硅烷偶联剂（C）作为光聚化

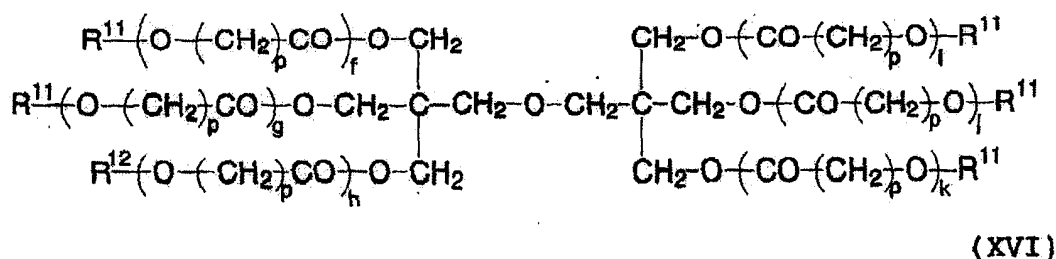
合物的情况), 单体(d2)优选与硅烷偶联剂(C)一同使用。

在含有单体(d1)的光聚不饱和单体(D)选作光聚化合物的情况下, 所加入(D)的用量(即, 含有单体(d1)有时是(d2)的光聚不饱和单体的总量), 相对于感光树脂的总量100份(重量), 从改进感光性能考虑, 优选至少1份(重量), 从存储稳定性考虑, 优选最多500份(重量), 更优选3到300份(重量)。所优选的光聚不饱和单体(D)的加入量也适用于没有使用单体(d1)以及使用除了单体(d1)之外其他光聚不饱和单体(例如单体(d2))的情况。例如, 光聚组合中只包括硅烷偶联剂(C)时, 单体(d2)的加入量, 相对于感光树脂的总量100份(重量), 优选为1到500份(重量), 更优选3到300份(重量)。

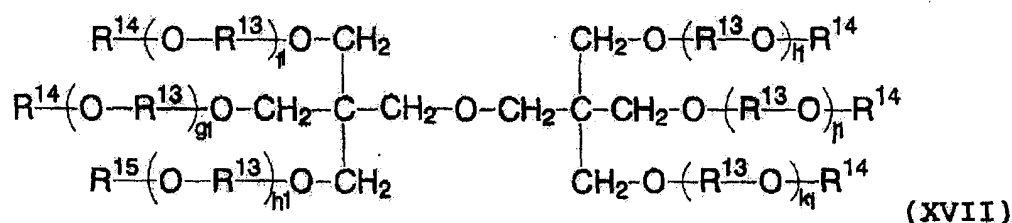
关于单体(d1), 优选每分子至少5个丙烯酰或甲基丙烯酰基的单体, 但是单体(d1)并不仅限于此。特别优选的例子包括二季戊四醇五丙烯酸酯, 二季戊四醇六丙烯酸酯, 具有磷腈结构的六丙烯酸酯和六甲基丙烯酸酯, 由通式(XV)表示:



(通式中, 六个 R^9 各自代表带有1到5个碳原子的亚烷基, 六个 R^{10} 各自代表甲基或氢原子), 二季戊四醇的内酯改性得到的产物的六丙烯酸酯, 六甲基丙烯酸酯, 五丙烯酸酯, 以及五甲基丙烯酸酯由通式(XVI)表示:



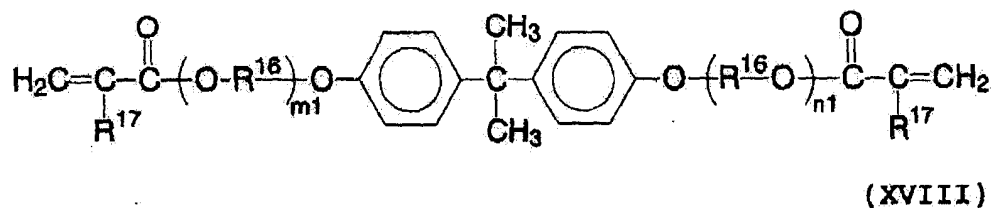
(通式中, 五个 R^{11} 各自代表丙稀酰基或甲基丙稀酰基, R^{12} 代表丙稀酰基, 甲基丙稀酰基, 或氢原子, p 代表 3 到 10 的整数, f, g, h, i, j 和 k 各自代表为 0 到 5 的整数), 二季戊四醇的氧化烯加合产物的六丙烯酸酯, 六甲基丙烯酸酯, 五丙烯酸酯, 五甲基丙烯酸酯由通式 (XVII) 表示:



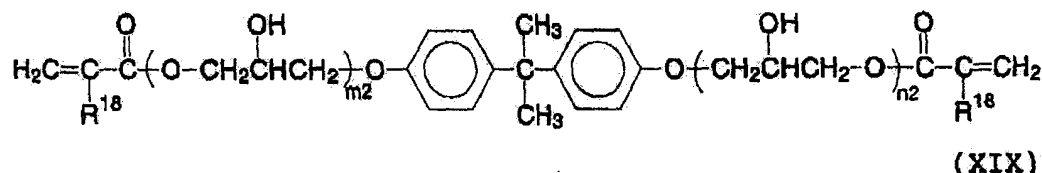
(通式中, 多个 R^{13} 各自代表乙烯基或丙稀基, 5 个 R^{14} 各自代表丙稀酰基或甲基丙稀酰基, R^{15} 代表丙稀酰基, 甲基丙稀酰基, 或氢原子, $f1, g1, h1, i1, j1$, 和 $k1$ 各自代表 0 到 5 的整数)。这些单体可以单独使用, 也可以两个或多个结合使用。

单体 (d2) 没有特殊限定, 其可以包括例如二甘醇二丙烯酸酯, 三甘醇二丙烯酸酯, 四甘醇二丙烯酸酯, 二甘醇二甲基丙烯酸酯, 三甘醇二甲基丙烯酸酯, 四甘醇二甲基丙烯酸酯, 三羟甲基丙基二丙烯酸酯, 三羟甲基丙基三丙烯酸酯, 三羟甲基丙基二甲基丙烯酸酯, 三羟甲基丙基三甲基丙烯酸酯, 1,4-丁二醇二丙烯酸酯, 1,6-己二醇二丙烯酸酯, 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯, 1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯, 季戊四醇三丙烯酸酯, 季戊四醇四丙烯酸酯, 季戊四醇三甲基丙烯酸酯, 季戊四醇四甲基丙烯酸酯, 二乙烯苯, 1,3-丙烯酰氧基-2-羟基丙烷, 1,3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙烷, 亚甲基二丙稀酰胺, 丙三醇二甲基丙烯酸酯, 新戊二醇二丙烯酸酯, 聚乙二醇二丙烯酸酯, 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯, 聚丙二醇二丙烯酸酯, 聚丙二醇二甲基丙烯酸酯,

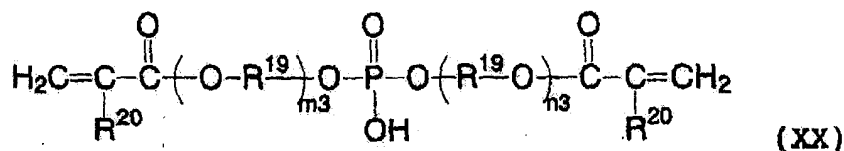
三(甲基丙稀酰氧乙基)异氰脲酸酯,, 以及进行双酚 A 的氧化烯加成得到产物的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 由通式 (XVIII) 表示:



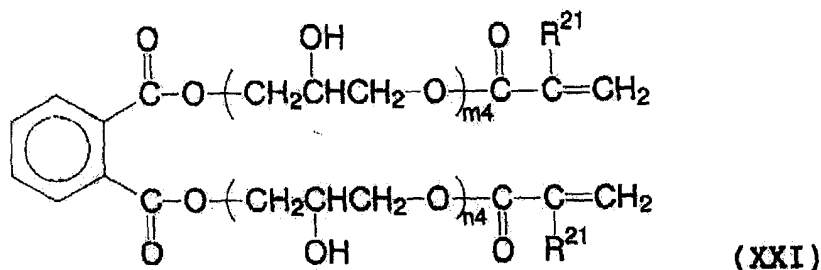
(通式中, 多数 R^{16} 各自代表乙烯基或丙稀基, 两个 R^{17} 各自代表甲基或氢原子, $m1$ 和 $n1$ 各自代表 1 到 20 的整数), 进行双酚 A 的 3-氯-1, 2-环氧丙烷改性产物的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 由通式 (XIX) 表示:



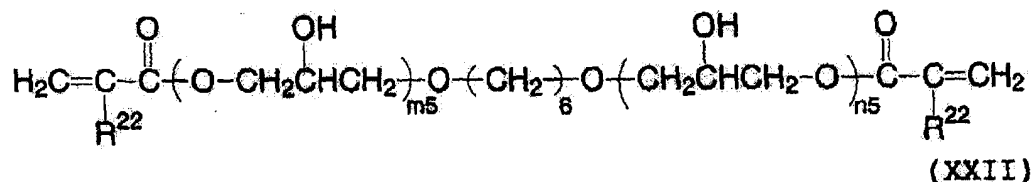
(通式中, 2 个 R^{18} 各自代表甲基或氢原子, $m2$ 和 $n2$ 各自代表 1 到 10 的整数), 双酚 A 二甲基丙烯酸酯, 双酚 A 二丙烯酸酯, 磷酸氧化烯加成得到的产物的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 由通式 (XX) 表示:



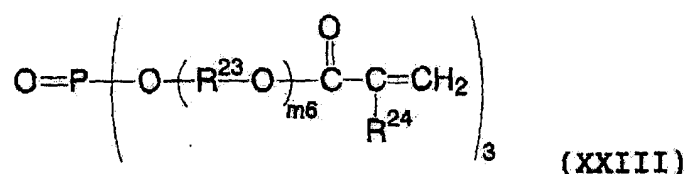
(通式中, 多数 R^{19} 各自代表乙烯基或丙稀基, 2 个 R^{20} 各自代表甲基或氢原子, $m3$ 和 $n3$ 各自代表 1 到 20 的整数), 邻苯二甲酸的 3-氯-1, 2-环氧丙烷改性产物的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 由通式 (XXI) 表示:



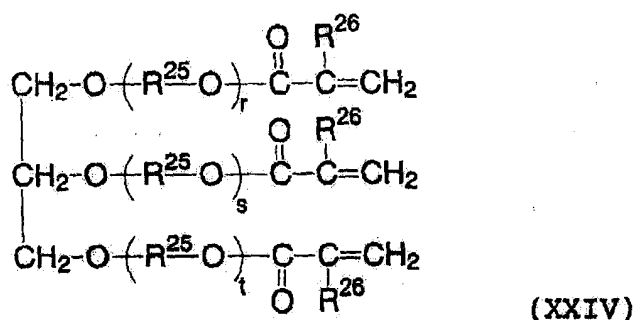
(通式中, 2 个 R^{21} 各自代表甲基或氢原子, m_4 和 n_4 各自代表从 1 到 10 的整数), 1, 6 己二醇的 3-氯-1, 2-环氧丙烷改性产物的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 由通式 (XXII) 表示:



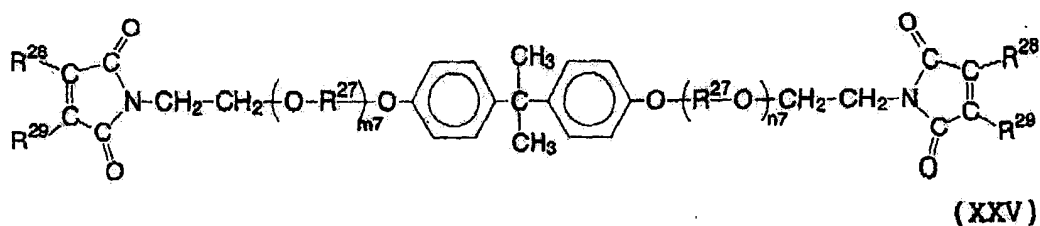
(通式中, 2 个 R^{22} 各自代表甲基或氢原子, m_5 和 n_5 各自代表 1 到 20 的整数), 磷酸烯化氧加成得到的产物的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯, 由通式 (XXIII) 表示:



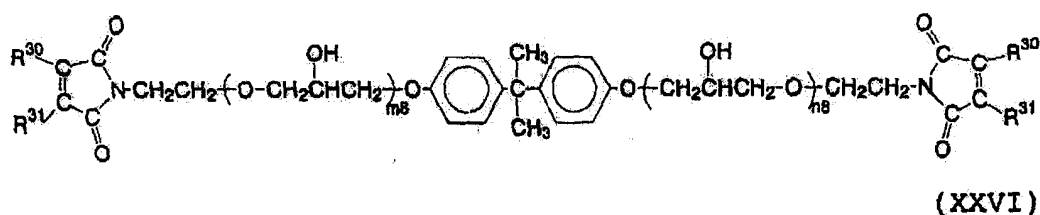
(通式中, 多个 R^{23} 各自代表乙烯基或丙稀基, 3 个 R^{24} 各自代表甲基或氢原子, 3 个 m_6 各自代表 1 到 20 的整数), 三羟甲基丙烷的烯化氧加成得到的产物的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯, 由通式 (XXIV) 表示:



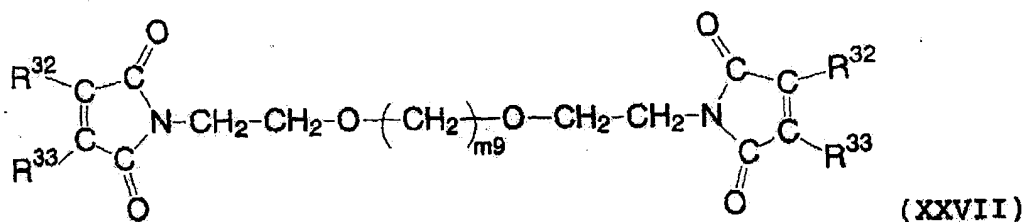
(通式中, 多个 R^{25} 各自代表乙烯基或丙稀基, 3 个 R^{26} 各自代表甲基或氢原子, r , s , 和 t 各自代表 1 到 20 的整数), 双酚 A 的烯化氧加成的产物的二顺丁烯二酰亚胺, 由通式 (XXV) 表示:



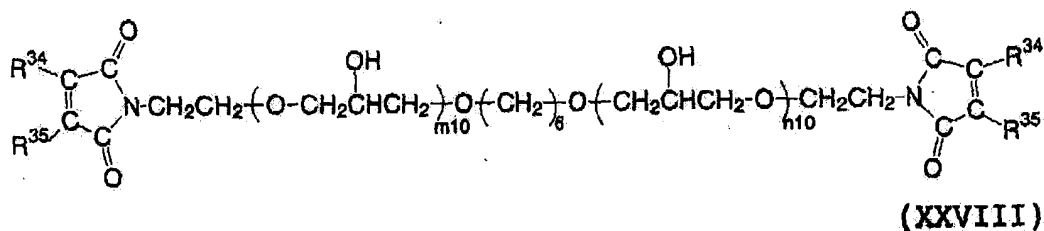
(通式中, 多个 R^{27} 各自代表乙烯基或丙稀基, 2 个 R^{28} 和 2 个 R^{29} 各自代表氢原子, 带有 1 到 4 个碳原子的烷基, 苯基, 乙烯基或丙稀基, m_7 和 n_7 各自代表 1 到 20 的整数), 双酚 A 的 3-氯-1, 2-环氧丙烷改性产物的二顺丁烯二酰亚胺, 由通式 (XXVI) 表示:



(通式中, 2 个 R^{30} 和 2 个 R^{31} 各自代表氢原子, 带有 1 到 4 个碳原子的烷基, 苯基, 乙烯基或丙稀基, m_8 和 n_8 各自代表 1 到 10 的整数), 烷烃二醇的二顺丁烯二酰亚胺, 由通式 (XXVII) 表示:



(通式中, 2 个 R^{32} 和 2 个 R^{33} 各自代表氢原子, 带有 1 到 4 个碳原子的烷基, 苯基, 乙烯基或丙稀基, m_9 和 n_9 各自代表 2 到 20 的整数), 1,6-己二醇的 3-氯-1, 2-环氧丙烷改性产物的二顺丁烯二酰亚胺, 由通式 (XXVIII) 表示:



(通式中, 2 个 R^{34} 和 2 个 R^{35} 各自代表氢原子, 带有 1 到 4 个碳原

子的烷基，苯基，乙烯基或丙稀基，m10和n10各自代表1到20的整数)，以及2,2-二(对顺丁烯二酰亚胺苯氧基苯基)丙烷。这些单体可以单独使用，也可以两种或多种结合使用。

本发明的感光树脂组合物，除了上述说明的组分(A)，(B)，(C)和(D)外，最好还包括光聚引发剂(E)。光聚引发剂(E)的加入量，相对于感光树脂总量100份(重量)，从敏感度和图案制作性能考虑，优选至少1份(重量)，从粘合性考虑，优选至多80份(重量)，更优选3到70份(重量)，特别优选3到50份(重量)。

上述的光聚引发剂(E)没有特殊限定，其可以包括例如苯酮，N,N'-四乙基-4,4'-二氨基苯酮，4-甲氧基-4'-二甲基氨基苯酮，二苯基乙二酮，2,2-二乙氧基乙酰苯，二苯乙醇酮，二苯乙醇酮甲醚，二苯乙醇酮异丁醚，苯甲基二甲基缩酮， α -羟基异丁基苯酮，噻吨酮，2-氯代噻吨酮，1-羟基环己基苯甲酮，2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙烷，叔丁基蒽醌，1-氯代蒽醌，2,3-二氯代蒽醌，3-氯代-2-甲基蒽醌，2-乙基蒽醌，1,4-萘醌，9,10-菲醌，1,2-苯并蒽醌，1,4-二甲基蒽醌，2-苯基蒽醌，和2-(邻氯代苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物。这些光聚引发剂可以单独使用，也可以两种或多种结合使用。

在优选实施例中，本发明的感光树脂组合物还可以包括溶剂。该溶剂没有特殊限定，可以列举有机溶剂的示例，包括酮类化合物，例如丙酮，甲基乙基酮，环戊酮，和环己酮；乙二醇醚类化合物，例如甲基溶纤剂，乙基溶纤剂，丁基溶纤剂，甲基乙酸溶纤剂，乙基乙酸溶纤剂，丁基乙酸溶纤剂，3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸，乙二醇单丙醚，乙二醇单己醚，乙二醇二甲醚，二乙二醇乙醚，二乙二醇二甲醚，丙二醇单甲醚，丙二醇单乙醚，丙二醇单丙醚，丙二醇单丁醚，丙二醇单乙酸甲醚，二乙二醇乙酸甲醚，二乙二醇乙酸乙醚，二乙二醇乙酸丙醚，二乙二醇乙酸异丙醚，二乙二醇乙酸丁醚，二乙二醇乙酸叔丁醚，三乙二醇二甲醚，三乙二醇乙酸甲醚，三乙二醇乙酸乙醚，三乙二醇乙酸丙醚，三乙二醇乙酸异丙醚，三乙二醇乙酸丁醚，三乙二醇

乙酸叔丁醚；醇类化合物，例如甲醇，乙醇，丙醇和丁醇；脂肪族类化合物，例如己烷，庚烷和辛烷；脂肪族/芳族卤化物，例如氯仿，二氯甲烷，1,2-二氯乙烷，和氯苯；酯类化合物，例如乙酸酯，和乙酸丁酯；醚类化合物，例如乙醚，四氢呋喃，二氧杂环乙烷；芳香族化合物，例如苯，甲苯和二甲苯；氨基化合物，例如N,N-二甲基乙酰胺，N,N-二甲基甲酰胺，和N-羟甲基-2-吡咯烷酮；还包括非酸碱极性溶剂，例如 γ -丁内酯，N-甲基-2-吡咯烷酮，环丁砜，和二甲基亚砜。这些有机溶剂可以单独使用，也可以两种或多种结合使用。这些有机溶剂的加入量没有特别限定，相对于感光树脂总量100份（重量），通常优选50到5000份（重量）。

在优选实施例中，为了改善储藏的稳定性，可以向本发明的感光树脂组合物中加入自由基聚合阻聚剂或自由基聚合缓聚剂。自由基聚合阻聚剂或自由基聚合缓聚剂可以包括例如对甲氧基苯酚，二苯基-对苯醌，苯醌，2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚)，6-叔丁基-2,3-二甲苯酚，焦酚，吩噻嗪，间苯二酚，邻二硝基苯，对二硝基苯，间二硝基苯，菲醌，N-苯基-1-萘胺，N-苯基-2-萘胺，铜铁试剂，丹宁酸，对苄胺苯酚，维生素E以及亚硝胺。它们可以单独使用，或两种或多种结合使用。

自由基聚合阻聚剂或自由基聚合缓聚剂的用量，相对于感光树脂（包括组分（A）和/或组分（B）），和光聚组合物（含有组分（C）和/或组分（D））总量100份（重量），从感光树脂组合物的稳定性考虑，优选至少0.01份（重量），从敏感性考虑，优选至多30份（重量），更优选0.05到10份（重量）。

除了上述物质，为了更进一步增强例如粘合性以及涂层硬度等各种性能，本发明感光树脂组合物根据需要还包括至少一种已知无机填料，例如硫酸钡，钛酸钡，硅，滑石，煅烧的陶土，碳酸镁，氧化铝，氢氧化铝，和云母，其所加入的量，相对于感光树脂组合物总量100份（重量），优选0.1到80份（重量），更优选0.5到50份（重量）。而且，可以在需要时使用各种已知的标准添加剂包括已知颜料，例如

酞菁黄，酞菁绿，碘绿，双偶氮黄，结晶紫，氧化钛，碳黑，或萘黑；粘性增强剂，例如膨润土或蒙脱土；还有防沫剂，例如硅树脂类，氟类，或乙烯树脂类。它们可以单独使用，也可以两种或多种结合使用。

本发明感光树脂组合物可以通过下述方式获得，例如，使用滚轴碾磨机或滚珠碾磨机等均匀地揉捏混合上述组分，通过浸渍法、喷雾法、丝网涂覆法或旋转涂覆法，将得到的组合物置于基片（例如硅片，金属基片，或陶器基片）上，并加热去除溶剂，即可形成含有本发明感光树脂组合物不挥发组分的涂层。去除溶剂的加热优选在 60 到 150 °C 进行。涂层的厚度没有特殊限制，但是考虑到显影性能，优选在 1 到 50 μm ，更优选 2 到 40 μm ，特别优选 2 到 30 μm 。

本发明制作图案的方法可以参考图 1 来说明，其用图示说明了本发明生产过程步骤的一种实例。

如图 1 (a) 所示，在步骤 (i) 中含有上述本发明的感光树脂组合物的感光涂层 20，被涂覆在例如柔性印刷线路板的基片 10 上。涂覆可以任何方式实现，但优选浸渍法、喷雾法、丝网印制法或旋转涂覆法等，然后去除溶剂。

感光涂层 20 涂覆完成后，在步骤 (ii) 中，以光化射线对其进行显影照射，从而对感光层暴露区域（即，暴露部分的感光层）进行光固化。这里所述的光化射线是指电磁波和粒子束流，例如紫外线，X 射线，电子束，辐射射线和离子束。作为光化射线的显影照射方法，例如图 1 (b) 所示，光化射线经过上面绘制着所需图案的掩模体 30，显影照射感光层 20，从而光固化暴露区域的感光层 20。掩模体 30 可以具有负极性或正极性，可以使用通常应用的一种。在曝光过程中所需射线强度最好为 100 到 300 mJ/cm^2 。光源没有特别限定，可以使用例如碳棒弧光灯，氙灯，低压汞灯，高压汞灯，超高压汞灯或金属卤化物灯。也可以不使用掩模体，直接激光显影进行曝光。

曝光后，在步骤 (iii) 中，可以通过显影选择去除感光层未曝光区域（即，未曝光部分的感光层）。显影液可以包括强溶剂例如 N, N-二甲基甲酰胺，N, N-二甲基乙酰胺，N-甲基-2-吡咯烷酮， γ -丁内酯，

二甘醇二甲醚，三甘醇二甲醚，二甲基亚砷，以及上述强溶剂与弱溶剂的混合液，弱溶剂可以包括例如低价醇，酮，水，脂肪族化合物，芳香族化合物，以及烷撑二醇醚化合物，如丁基乙酸溶纤剂。显影方式的例子可以包括浸渍法，喷雾法，涂覆法，和拍打法。显影后，必要时用水或弱溶剂进行漂洗，在 180℃ 左右干燥，如图 1 (c) 所示，可以得到具有预期图案并含有本发明感光树脂组合物的涂层（也就是包含本发明感光树脂组合物的图案 21）。作为显影的后期处理，必要时可以采取大约 60℃ 到 250℃ 加热或大约 0.2 到 10 J/cm² 曝光，这样可以进一步固化形成的涂层（图案）21。

所获得的具有预期图案的涂层，其含有本发明感光树脂组合物，可以应用于各种电子元件，例如半导体设备和多层线路板。特别地，可以用于形成表面保护膜或内层绝缘膜，例如应用于半导体装置（例如半导体元件，引线框或基片）上的结点涂层膜，缓冲器涂层膜，或 α 射线屏蔽膜，以及多层线路板的内层绝缘膜等等。

本发明的电子元件具有含有本发明感光树脂组合物的涂层，即，感光层，作为上述的表面保护膜或内层绝缘膜等。只要其具有该感光层，没有其他特别的限制，可以应用各种不同的结构。

一个用于半导体装置的图案生产过程的实施例，其为电子元件的一个实施例，在下面根据图 2 进行详细说明。

除了电路元件预先设定部分之外，将一个半导体基片 1（例如带有电路元件的硅片）用保护膜 2（如二氧化硅膜）覆盖，在暴露的电路元件上形成第一个传导层 3。在这个半导体基片上，以聚酰亚胺树脂等以旋转涂覆等方式形成内层绝缘层 4。（图 2 (a)，步骤 (a)）。

然后，在上述内层绝缘层 4 上，以环化橡胶树脂，线型酚醛树脂等以旋转涂覆等方式形成感光树脂层 5，窗口 6A 利用已知光蚀刻技术得到，可以使得内层绝缘膜 4 的预定部分暴露出来。（图 2 (b)，步骤 (b)）。

通过窗口 6A 暴露的内层绝缘膜 4，利用气体如氧气或四氟化碳的干燥蚀刻法进行选择性的蚀刻，从而形成窗口 6B。随后，用蚀刻溶

液将感光树脂层 5 完全去除，该溶液通过窗口 6B 只蚀刻感光树脂层 5，不蚀刻暴露的第一传导层 3。（图 2（c），步骤（c））。

进一步，使用已知的光蚀刻技术形成第二传导层 7，从而可以与第一传导层实现完全电子连接。（图 2（d），步骤（d））。

在制备三层或多层线路结构时，可以重复上述步骤制备每一层。

然后，形成表面保护膜层 8。在图 2 所示的实施例中，该表面保护膜层 8 是使用本发明感光树脂组合物所形成的。首先，以旋转涂覆法施加感光树脂组合物，干燥，用光化射线通过掩模体照射后，为在预定区域上形成窗口 6C 的图案已在掩模体上绘制，未曝光部分利用显影溶液显影并被除去，从而形成图案（图 2（e），步骤（e））。

在上述图案产品生产过程实例中，应用本发明感光树脂组合物能够形成内层绝缘膜层 4。

由于本发明感光树脂组合物含有上述感光树脂（A）和/或（B），以及上述光聚化合物（C）和/或（D），其具有优良的抗热性，不需要超过 300℃ 的高温处理，它的应用可以使得形成的图案（具有图案的涂层）具有优良的耐溶剂性，并且尤其具有抗碱性，它适合用于作为不适宜高温处理的电子元件的保护膜或绝缘膜的材料。

由于本发明图案制作过程应用了上述本发明感光树脂组合物，可以获得具有良好抗热性和抗碱性以及可以用于作为保护膜或绝缘膜的图案。而且，应用本发明感光树脂组合物，使得感光层可以作为保护膜或绝缘膜，从而提供了本发明的具有良好加工性和生产率的电子元件。

可以通过以下示例更进一步详细说明本发明。在下面示例中，树脂重均分子量是一个相对值（以聚苯乙烯为标准），其获得是通过利用凝胶渗透色谱法（GPC, Gel Permeation Chromatography），用 0.05mol/L 磷酸 NMP 溶液作为洗脱液，溶液流速为 1ml/min，使用 UV 检测仪（250nm）进行检测。在下表中，（d1）是每分子至少有 5 个光聚不饱和键的单体，（d2）是每分子至少有 2 到 4 个光聚不饱和键的单体，（E）是光聚引发剂，（C）是具有一个光聚不饱和键的硅

烷偶联剂。表中每一种组分的加入量都以相对于感光树脂（聚酰胺树脂和/或聚酰胺-酰亚胺树脂）总量的 100 份（重量）的相对值表达。

（感光树脂的合成）

（1）聚酰胺树脂（A-1）的合成

一个 500ml 四颈瓶，带有搅拌器，温度计，氮气进气管，以及一个氯化钙管，其中装有 30.6 克 2, 2-双[4-(4-氨基苯氧基)]丙烷（下文以 BAPP 表示），1.7 克 4, 4'-二氨基二苯基醚（下文以 DDE 表示），21.9 克 2-甲(基)丙烯酰氧基乙基-3, 5-二氨基苯甲酸，3.3 克 2, 2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)，以及 419.8 克 N-甲基-2-吡咯烷酮（下文以 NMP 表示），它们在氮气中搅拌冷却到 0℃。加入 27.8 克环氧丙烷后，再加入 16.2 克间苯二酰氯和 16.2 克对苯二酰氯，然后在室温下搅拌反应 1 小时。得到反应溶液倒入水中，用搅拌器磨成粉状，以水冲洗，然后干燥，得到具有重复单元分子比 (U1)/(U3) 为 50/50 的聚酰胺树脂（A-1）粉末。树脂（A-1）的重均分子量为 150, 000。

（2）聚酰胺树脂（A-2）的合成

除了加入 12.3 克 BAPP，0.7 克 DDE，35.0 克 2-甲(基)丙烯酰氧基乙基-3, 5-二氨基苯甲酸，5.3 克 2, 2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)，以及 381.5 克 NMP 外，其余与上述聚酰胺树脂（A-1）制备的方法相同，然后可以得到具有重复单元分子比 (U1)/(U3) 为 80/20 的聚酰胺树脂（A-2）粉末。树脂（A-2）的重均分子量为 107, 000。

（3）聚酰胺树脂（A-3）的合成

除了加入 42.9 克 BAPP，2.3 克 DDE，13.1 克 2-甲(基)丙烯酰氧基乙基-3, 5-二氨基苯甲酸，2.0 克 2, 2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)，以及 445.2 克 NMP 外，其余与上述聚酰胺树脂（A-1）制备的方法相同，然后可以得到具有重复单元分子比 (U1)/(U3) 为 30/70 的聚酰胺树脂（A-3）粉末。树脂（A-3）的重均分子量为 98, 000。

（4）聚酰胺树脂（X）的合成

一个 500ml 四颈瓶，带有搅拌器，温度计，氮气进气管，以及一个氯化钙管，其中装有 61.2 克 BAPP，3.3 克 DDE，483.5 克 NMP，

它们在氮气中搅拌冷却到 0℃。加入 27.8 克环氧丙烷后，再加入 16.2 克间苯二酰氯和 16.2 克对苯二酰氯，然后在室温下搅拌反应 1 小时。将得到的反应溶液倒入水中，用搅拌器磨成粉状，以水冲洗，然后干燥，得到具有重复单元分子比 (U1) / (U3) 为 0/100 的聚酰胺树脂 (X) 粉末。所得树脂 (X) 的重均分子量为 102, 000。

(5) 聚酰胺-酰亚胺树脂 (B-1) 的合成

一个 1000ml 四颈瓶，带有搅拌器，温度计，氮气进气管，以及一个冷凝器，其中装有 53.6 克 BAPP，34.5 克 2-甲(基)丙烯酰氧基乙基-3, 5-二氨基苯甲酸，5.2 克 2, 2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)，以及 572.2 克 NMP，它们在氮气中搅拌冷却到 0℃，然后加入 55.0 克氯化苯三酸酐，在室温下搅拌反应 1 小时。在反应溶液中加入 31.7 克三乙胺，室温下搅拌 1 小时后，加入 133.3 克乙酸酐和 41.3 克吡啶，然后在 80℃下搅拌反应 12 小时。将得到的反应溶液倒入水中，用搅拌器磨成粉末，以水冲洗，然后干燥，得到聚酰胺-酰亚胺树脂 (B-1) 粉末。所得到的树脂 (B-1) 的重均分子量为 120, 000。

(6) 聚酰胺-酰亚胺树脂 (B-2) 的合成

除了加入 23.4 克 BAPP，60.2 克 2-甲(基)丙烯酰氧基乙基-3, 5-二氨基苯甲酸，9.1 克 2, 2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)，以及 574.3 克 NMP，60.0 克氯化苯三酸酐，34.6 克三乙胺，145.4 克乙酸酐和 45.0 克吡啶外，其余与上述聚酰胺-酰亚胺树脂 (B-1) 的制备方法相同，得到聚酰胺-酰亚胺树脂 (B-2) 粉末。所得到的树脂 (B-2) 的重均分子量为 100, 000。

(7) 聚酰胺-酰亚胺树脂 (B-3) 的合成

除了加入 75.0 克 BAPP，20.7 克 2-甲(基)丙烯酰氧基乙基-3, 5-二氨基苯甲酸，3.1 克 2, 2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)，以及 602.7 克 NMP，55.0 克氯化苯三酸酐，31.7 克三乙胺，133.3 克乙酸酐和 41.3 克吡啶外，其余与上述聚酰胺-酰亚胺树脂 (B-1) 的制备方法相同，得到聚酰胺-酰亚胺树脂 (B-3) 粉末。所得到的树脂 (B-3) 的重均分子量为 113, 000。

(8) 聚酰胺-酰亚胺树脂(Y)的合成

一个 1000ml 四颈瓶, 带有搅拌器, 温度计, 氮气进气管, 以及冷凝器, 其中装有 77.9 克 BAPP, 和 471.6 克 NMP, 它们在氮气中搅拌冷却到 0℃, 然后加入 40.0 克氯化苯三酸酐, 然后在室温下搅拌反应 1 小时。在反应溶液中加入 23.0 克三乙胺, 室温下搅拌 1 小时后, 加入 96.9 克乙酸酐和 30.0 克吡啶, 然后在 80℃下搅拌反应 12 小时。得到反应溶液倒入水中, 用搅拌器磨成粉末, 以水冲洗, 然后干燥, 得到聚酰胺-酰亚胺树脂(Y)粉末。所得到的树脂(Y)的重均分子量为 125, 000。

(涂层评价方法)

用于评价涂层特性的方法如下所述。

(1) 解析度

通过显微镜观察有图案的涂层, 线段和空间(L/S)图案宽度相同的最小值(μm)定义为解析度。

(2) 抗碱性

其上具有所形成图案涂层的晶片, 在 0.1N 的氯化钠水溶液中, 在 121℃和 0.2Mpa (2 大气压) 下, 进行 10 小时高压容器试验(PCT, Pressure Cooker Test), 随后检查涂层的表面情况。

(3) 抗酸性

其上具有所形成图案涂层的晶片浸入 60℃的 0.1N 盐酸水溶液中, 进一步用超声波振动 2 小时(频率: 42kHz), 然后检查涂层的表面情况。

(4) 耐有机溶剂性

其上具有所形成图案涂层的晶片浸入 60℃的 NMP 溶液中 1 小时, 然后用超声波振动 2 小时(频率: 42kHz), 检查涂层的表面情况。

(5) 5%重量损失温度

使用热重量分析仪/示差热分析仪测量, 在空气中以 10℃/min 的速度升高温度。

(实施例)

实施例 1A

向 2.179 克聚酰胺树脂 (A-1) 粉末中加入 0.218 克乙烯基三甲氧基硅烷 (SZ6300, 由 Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd 公司生产, 下文中以 SZ6300 表示) 作为具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂 (C), 加入 2.688 克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (NK ester TMPT, 由 Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 生产, 下文中以 TMPT 表示) 作为每分子具有 2 到 4 个光聚不饱和键的单体 (d2), 加入 1.016 克苯甲酮和 0.335 克 N, N'-四乙基-4, 4'-二氨基二苯甲酮作为光聚引发剂 (E), 和 12.53 克乙二醇二甲醚 (下文中以 DMDG 表示) 和 12.53 克 NMP 作为有机溶剂, 然后将它们混合, 得到感光树脂组合物。

得到的感光树脂组合物以旋转涂覆法施于 5 英寸硅晶片上 (表面: 硅), 在 90°C 加热 3 分钟进行干燥形成涂层。得到的涂层使用超高压汞灯, 在 1000mj/cm² 通过负极掩模体进行显影曝光, 随后使用三乙二醇二甲醚/丁基乙酸溶纤剂 (60/40, 重量比) 进行显影。用水清洗涂层, 然后在干燥器中 180°C 干燥 1 小时, 得到干燥膜厚度 3.0 μm 的图案涂层。

实施例 2A

除了使用 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (SZ6030, 由 Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd 公司生产, 下文中以 SZ6030 表示) 作为硅烷偶联剂 (C), 感光树脂组合物可以如实施例 1A 中同样的方法通过组分混合得到。

利用这样得到的感光树脂组合物, 按照实施例 1A 中同样的操作方法, 可以得到膜厚度 2.6 μm (干燥后) 的图案涂层。

实施例 3A

除了使用 0.623 克 TMPT, 0.234 克苯甲酮, 0.077 克 N, N'-四乙基-4, 4'-二氨基二苯甲酮, 6.22 克 DMDG, 6.22 克 NMP 外, 按照实施例 1A 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用这样得到的感光树脂组合物, 按照实施例 1A 中同样的方法, 可以得到膜厚度 2.6 μm (干燥后) 的图案涂层。

实施例 4A

除了使用 0.129 克 TMPT, 0.193 克苯甲酮, 0.064 克 N, N'-四乙基-4, 4'-二氨基二苯甲酮, 6.73 克 DMDG, 6.73 克 NMP 外, 按照实施例 1A 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用这样得到的感光树脂组合物, 按照实施例 1A 中同样的方法, 可以得到膜厚度 $3.0\ \mu\text{m}$ (干燥后) 的图案涂层。

实施例 5A

除了使用聚酰胺树脂 (A-2) 外, 按照实施例 3A 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用这样得到的感光树脂组合物, 按照实施例 1A 中同样的方法, 可以得到膜厚度 $2.0\ \mu\text{m}$ (干燥后) 的图案涂层。

实施例 6A

除了使用聚酰胺树脂 (A-3) 外, 按照实施例 3A 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用这样得到的感光树脂组合物, 按照实施例 1A 中同样的操作方法, 可以得到膜厚度 $2.5\ \mu\text{m}$ (干燥后) 的图案涂层。

对照例 1A

除了使用聚酰胺树脂 (X) 粉末, 按照实施例 1A 同样的操作方法制备感光树脂组合物。使用该感光树脂组合物, 按照实施例 1A 中同样的方法形成涂层, 曝光和显影, 但是, 没有得到有图案的涂层。

对照例 2A

除了不使用具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂 (C), 按照实施例 1A 中同样的方法得到感光树脂组合物。使用该感光树脂组合物, 按照实施例 1A 中同样的操作方法, 可以得到膜厚度 $2.5\ \mu\text{m}$ (干燥后) 的图案涂层。

对照例 3A

除了使用 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (SZ6040, 由 Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd 公司生产, 下文中以 SZ6040 表示) 替代具有光聚不饱和键的硅烷偶联剂 (C) 外, 按照实施例 1A 中同样

的方法得到感光树脂组合物。

利用得到的感光树脂组合物，按照实施例 1A 中同样的方法，可以得到膜厚度 3.0 μm（干燥后）的图案涂层。

表 1 总结了在实施例 1A 到 6A 和对照例 1A 到 3A 中，为制备感光树脂组合物，各物质的加入量，以及聚酰胺树脂的重量重均分子量（Mw）。表 2 总结了得到的涂层的评价结果。

表 1

	聚酰胺树脂		加入量（重量份数）			
	(U1)/(U3)	Mw	(d2)	(E)	(C)	其他偶联剂
实施例 1A	50/50	150,000	123	62	10	0
实施例 2A	50/50	150,000	123	62	10	0
实施例 3A	50/50	150,000	29	14	10	0
实施例 4A	50/50	150,000	6	12	10	0
实施例 5A	80/20	107,000	29	14	10	0
实施例 6A	30/70	98,000	29	14	10	0
对照例 1A	0/100	102,000	123	62	10	0
对照例 2A	50/50	150,000	123	62	0	0
对照例 3A	50/50	150,000	123	62	0	10

表 2

	解析度 (μ m)	涂层表面情况			5%重量损失 温度
		抗碱性	抗酸性	耐有机 溶剂性	
实施例 1A	42	无变化	无变化	无变化	295℃
实施例 2A	45	无变化	无变化	无变化	286℃

实施例 3A	25	无变化	无变化	无变化	277℃
实施例 4A	22	无变化	无变化	无变化	290℃
实施例 5A	28	无变化	无变化	无变化	282℃
实施例 6A	36	无变化	无变化	无变化	303℃
对照例 1A	—*1	—	—	—	—
对照例 2A	32	被剥离	无变化	无变化	302℃
对照例 3A	28	表面粗糙	无变化	无变化	292℃

*1 没有图案

在实施例 1A 到 6A 中，可以得到具有良好耐溶剂性，尤其是抗碱性和优良抗热性的图案涂层。在对照例 1A 中，由于使用了不含有重复单元（U1）的聚酰胺树脂，感光性能很差，没有得到有图案的涂层。在对照例 2A 和 3A 中，由于没有使用具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂（C），涂层的抗碱性很弱，因而在 PCT 实验后，涂层被剥离下来，或者可以观察到粗糙表面。

实施例 1B

在 2.179 克聚酰胺树脂（A-1）粉末中，加入 2.688 克二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物（Kayarad DPHA，由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 公司生产，下文中以 DPHA 表示）作为每分子至少 5 个光聚不饱和键的单体（d1），1.016 克苯甲酮和 0.335 克 N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮作为光聚引发剂（E），和 12.53 克 DMDG 以及 12.53 克 NMP 作为有机溶剂，它们混合后得到感光树脂组合物。

这样得到的感光树脂组合物通过旋转涂覆法施于 5 英寸的硅晶片上（表面：硅），在 90℃加热 3 分钟进行干燥，形成涂层。将这样得到的涂层，用超高压汞灯，在 1000mj/cm² 通过负性掩模体进行显影曝光，随后使用三乙二醇二甲醚/丁基乙酸溶纤剂（60/40，重量比）进行显影。用水清洗涂层，然后在干燥器中 180℃干燥 1 小时，得到干燥膜厚度 3.2 μm 的图案涂层。

实施例 2B

除了使用 0.538 克 TMPT，其为每分子 2 到 4 个光聚不饱和键的单体（d2），和 2.150 克 DPHA，其为每分子至少 5 个光聚不饱和键的单体（d1），作为光聚不饱和单体，其他按照实施例 1B 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用得到的感光树脂组合物，按照实施例 1B 中同样的方法，可以得到膜厚度 3.0 μm（干燥后）的图案涂层。

实施例 3B

除了使用 1.344 克 TMPT 和 1.344 克 DPHA 作为光聚不饱和单体，其他按照实施例 1B 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用得到的感光树脂组合物，按照实施例 1B 中同样的方法，可以得到膜厚度 2.8 μm（干燥后）的图案涂层。

实施例 4B

除了使用 0.623 克 DPHA，0.234 克苯甲酮，0.077 克 N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮，6.22 克 DMDG 以及 6.22 克 NMP，其他按照实施例 1B 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用得到的感光树脂组合物，按照实施例 1B 中同样的方法，可以得到膜厚度 $3.0\ \mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

实施例 5B

除了使用 0.129 克 DPHA，0.193 克苯甲酮，0.064 克 N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮，6.73 克 DMDG 以及 6.73 克 NMP，其他按照实施例 1B 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用得到的感光树脂组合物，按照实施例 1B 中同样的方法，可以得到膜厚度 $2.5\ \mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

实施例 6B

除了使用聚酰胺树脂（A-2）粉末，其他按照实施例 4B 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用得到的感光树脂组合物，按照实施例 1B 中同样的方法，可以得到膜厚度 $2.6\ \mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

实施例 7B

除了使用聚酰胺树脂（A-3）粉末，其他按照实施例 4B 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用得到的感光树脂组合物，按照实施例 1B 中同样的方法，可以得到膜厚度 $3.0\ \mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

对照例 1B

除了使用聚酰胺树脂（X）粉末，其他按照实施例 1B 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用得到的感光树脂组合物，按照实施例 1B 中同样的方法制备

涂层，曝光和显影，但是，没有得到有图案的涂层。

对照例 2B

除了使用 2.688 克 TMPT 作为光聚不饱和单体，其他按照实施例 1B 中同样的方法得到感光树脂组合物。

利用得到的感光树脂组合物，按照实施例 1B 中同样的方法，可以得到膜厚度 3.0 μ m（干燥后）的图案涂层。

表 3 总结了在实施例 1B 到 7B 和对照例 1B 到 2B 中，为制备感光树脂组合物，各物质的加入量，以及聚酰胺树脂的重量重均分子量（Mw）。表 4 总结了得到的涂层的评价结果。

表 3

	聚酰胺树脂		加入量（重量份数）		
	(U1)/(U3)	Mw	(d2)	(d2)	(E)
实施例 1B	50/50	150,000	0	123	62
实施例 2B	50/50	150,000	24.6	98.4	62
实施例 3B	50/50	150,000	61.5	61.5	62
实施例 4B	50/50	150,000	0	29	14
实施例 5B	50/50	150,000	0	6	12
实施例 6B	80/20	107,000	0	29	14
实施例 7B	30/70	98,000	0	29	14
对照例 1B	0/100	102,000	0	123	62
对照例 2B	50/50	150,000	123	0	62

表 4

	解析度	涂层表面情况	5%重量损失
--	-----	--------	--------

	(μm)	抗碱性	抗酸性	耐有机溶剂性	温度
实施例 1B	48	无变化	无变化	无变化	295℃
实施例 2B	46	无变化	无变化	无变化	286℃
实施例 3B	45	无变化	无变化	无变化	277℃
实施例 4B	20	无变化	无变化	无变化	290℃
实施例 5B	26	无变化	无变化	无变化	282℃
实施例 6B	35	无变化	无变化	无变化	303℃
实施例 7B	40	无变化	无变化	无变化	288℃
对照例 1B	—*1	—	—	—	—
对照例 2B	40	被剥离	无变化	无变化	292℃

*1 没有图案

在实施例 1B 到 7B 中,可以得到具有优良抗碱性和良好抗热性的图案涂层。在对照例 1B 中,由于使用不含有重复单元(U1)的聚酰胺树脂,感光性能很差,没有得到有图案的涂层。在对照例 2B 中,由于没有使用单体(d1)作为光聚不饱和单体,涂层的抗碱性很弱,在 PCT 实验后,涂层被剥离下来。

实施例 1C

向 2.179 克聚酰胺—亚酰胺树脂(B-1)粉末中加入 2.688 克 DPHA 作为单体(d1), 1.016 克苯甲酮和 0.335 克 N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮作为光聚引发剂(E),和 12.53 克 DMDG 以及 12.53 克 NMP 作为有机溶剂,它们混合后得到感光树脂组合物。

得到的感光树脂组合物通过旋转涂覆法施于 5 英寸的硅晶片上

(表面: 硅), 90℃加热 3 分钟进行干燥, 形成膜厚度 4.0 μm 的涂层。得到的涂层使用超高压汞灯, 在 1000mj/cm² 经过负性掩模进行显影曝光, 随后使用三乙二醇二甲醚/丁基乙酸溶纤剂 (60/40, 重量比) 进行显影。用异丙醇清洗涂层, 然后在干燥器中 180℃干燥 1 小时, 得到膜厚度 3.2 μm 的图案涂层。

实施例 2C

除了使用 0.538 克 TMPT 和 2.150 克 DPHA 作为光聚不饱和单体, 其他按照实施例 1C 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物, 按照实施例 1C 中同样的方法, 可以得到膜厚度 3.0 μm (干燥后) 的图案涂层。

实施例 3C

除了使用 1.344 克 TMPT 和 1.344 克 DPHA 作为光聚不饱和单体, 其他按照实施例 1C 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物, 按照实施例 1C 中同样的方法, 可以得到膜厚度 2.8 μm (干燥后) 的图案涂层。

实施例 4C

除了使用 0.623 克 DPHA, 0.234 克苯甲酮, 0.077 克 N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮, 6.22 克 DMDG 以及 6.22 克 NMP, 其他按照实施例 1C 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物, 按照实施例 1C 中同样的方法, 可以得到膜厚度 3.0 μm (干燥后) 的图案涂层。

实施例 5C

除了使用 0.129 克 DPHA, 0.193 克苯甲酮, 0.064 克 N, N'-四乙基-4, 4'-二氨基二苯甲酮, 6.73 克 DMDG 以及 6.73 克 NMP, 其他按照实施例 1C 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物, 按照实施例 1C 中同样的方法, 可以得到膜厚度 $2.5\ \mu\text{m}$ (干燥后) 的图案涂层。

实施例 6C

除了使用聚酰胺一酰亚胺树脂 (B-2) 粉末, 其他按照实施例 4C 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物, 按照实施例 1C 中同样的方法, 可以得到膜厚度 $2.9\ \mu\text{m}$ (干燥后) 的图案涂层。

实施例 7C

除了使用聚酰胺一酰亚胺树脂 (B-3) 粉末, 其他按照实施例 4C 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物, 按照实施例 1C 中同样的方法, 可以得到膜厚度 $2.7\ \mu\text{m}$ (干燥后) 的图案涂层。

对照例 1C

除了使用聚酰胺一酰亚胺树脂 (Y) 粉末, 其他按照实施例 1C 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物, 按照实施例 1C 中同样的方法制备涂层, 曝光和显影, 但是, 没有得到有图案的涂层。

对照例 2C

除了使用 2.688 克 TMPT 作为光聚不饱和单体, 其他按照实施例

1C 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物，按照实施例 1C 中同样的方法，可以得到膜厚度 3.0 μ m（干燥后）的图案涂层。

表 5 总结了在实施例 1C 到 7C 和对照例 1C 到 2C 中，为制备感光树脂组合物，各物质的加入量，以及聚酰胺—酰亚胺树脂的重量平均分子量（Mw）。表 6 总结了得到的涂层的评价结果。

表 5

	聚酰胺—酰亚胺树脂		加入量（重量份数）		
	(U2)/(U4)	Mw	(d2)	(d2)	(E)
实施例 1C	50/50	120,000	0	123	62
实施例 2C	50/50	120,000	24.6	98.4	62
实施例 3C	50/50	120,000	61.5	61.5	62
实施例 4C	50/50	120,000	0	29	14
实施例 5C	50/50	120,000	0	6	12
实施例 6C	80/20	100,000	0	29	14
实施例 7C	30/70	113,000	0	29	14
对照例 1C	0/100	125,000	0	123	62
对照例 2C	50/50	120,000	123	0	62

表 6

	解析度 (μ m)	涂层表面情况			5%重量损失温度
		抗碱性	抗酸性	耐有机溶剂性	
实施例 1C	80	无变化	无变化	无变化	310℃

实施例 2C	60	无变化	无变化	无变化	307℃
实施例 3C	55	无变化	无变化	无变化	305℃
实施例 4C	40	无变化	无变化	无变化	301℃
实施例 5C	35	无变化	无变化	无变化	302℃
实施例 6C	50	无变化	无变化	无变化	309℃
实施例 7C	50	无变化	无变化	无变化	297℃
对照例 1C	—*1	—	—	—	—
对照例 2C	50	被剥离	无变化	无变化	303℃

*1 没有图案

在实施例 1C 到 7C 中,可以得到具有优良抗碱性和良好抗热性的图案涂层。在对照例 1C 中,由于使用不含有重复单元(U2)的聚酰胺—酰亚胺树脂,感光性能很差,没有得到有图案的涂层。在对照例 2C 中,由于没有使用单体(d1)作为光聚不饱和单体,涂层的抗碱性很弱,在 PCT 实验后,涂层被剥离下来。

实施例 1D

向 2.179 克聚酰胺—亚酰胺树脂(B-1)粉末中加入 0.218 克 SZ6300 作为具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂(C),2.688 克 TMPT 作为单体(d2),1.016 克苯甲酮和 0.335 克 N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮作为光聚引发剂(E),和 12.53 克 DMDG 以及 12.53 克 NMP 作为有机溶剂,将它们混合后得到感光树脂组合物。

该感光树脂组合物通过旋转涂覆法施于 5 英寸的硅晶片上(表面:硅),90℃加热 3 分钟进行干燥,形成膜厚度 3.8 μm 的涂层。得

到的涂层使用超高压汞灯，在 $1000\text{mj}/\text{cm}^2$ 经过负性掩模进行显影曝光，随后使用三乙二醇二甲醚/丁基乙酸溶纤剂（60/40，重量比）进行显影。用异丙醇清洗涂层，然后在干燥器中 180°C 干燥 1 小时，得到膜厚度 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 的图案涂层。

实施例 2D

除了使用 SZ6030 作为硅烷偶联剂（C），其他按照实施例 1D 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物，按照实施例 1D 中同样的方法，可以得到膜厚度 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

实施例 3D

除了使用 0.623 克 TMPT，0.234 克苯甲酮，0.077 克 N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮，6.22 克 DMDG 以及 6.22 克 NMP，其他按照实施例 1D 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物，按照实施例 1D 中同样的方法，可以得到膜厚度 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

实施例 4D

除了使用 0.129 克 TMPT，0.193 克苯甲酮，0.064 克 N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮，6.73 克 DMDG 以及 6.73 克 NMP，其他按照实施例 1D 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物，按照实施例 1D 中同样的方法，可以得到膜厚度 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

实施例 5D

除了使用聚酰胺-酰亚胺树脂(B-2)粉末,其他按照实施例3D中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物,按照实施例1D中同样的方法,可以得到膜厚度 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ (干燥后)的图案涂层。

实施例6D

除了使用聚酰胺-酰亚胺树脂(B-3)粉末,其他按照实施例3D中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物,按照实施例1D中同样的方法,可以得到膜厚度 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ (干燥后)的图案涂层。

对照例1D

除了使用聚酰胺-酰亚胺树脂(Y)粉末,其他按照实施例1D中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物,按照实施例1D中同样的方法制备涂层,曝光和显影,但是,没有得到有图案的涂层。

对照例2D

除了没有使用具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂(C),其他按照实施例1D中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物,按照实施例1D中同样的方法,可以得到膜厚度 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ (干燥后)的图案涂层。

对照例3D

除了使用SH6040替代具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂(C),其他按照实施例1D中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物，按照实施例 1D 中同样的方法，可以得到膜厚度 3.0 μ m（干燥后）的图案涂层。

表 7 总结了在实施例 1D 到 6D 和对照例 1D 到 3D 中，为制备感光树脂组合物，各物质的加入量，以及聚酰胺—酰亚胺树脂的重量平均分子量（Mw）。表 8 总结了得到的涂层的评价结果。

表 7

	聚酰胺—酰亚胺树脂		加入量（重量份数）			
	(U2)/(U4)	Mw	(d2)	(E)	(C)	其它偶联剂
实施例 1D	50/50	120,000	123	62	10	0
实施例 2D	50/50	120,000	123	62	10	0
实施例 3D	50/50	120,000	29	14	10	0
实施例 4D	50/50	120,000	6	12	10	0
实施例 5D	80/20	100,000	29	14	10	0
实施例 6D	30/70	113,000	29	14	10	0
对照例 1D	0/100	125,000	123	62	10	0
对照例 2D	50/50	120,000	123	62	0	0
对照例 3D	50/50	120,000	123	62	0	10

表 8

	解析度 (μ m)	涂层表面情况			5%重量损失 温度
		抗碱性	抗酸性	耐有机溶剂 性	
实施例 1D	55	无变化	无变化	无变化	305℃

实施例 2D	50	无变化	无变化	无变化	302℃
实施例 3D	35	无变化	无变化	无变化	301℃
实施例 4D	30	无变化	无变化	无变化	301℃
实施例 5D	30	无变化	无变化	无变化	309℃
实施例 6D	40	无变化	无变化	无变化	302℃
对照例 1D	—*1	—	—	—	—
对照例 2D	50	被剥离	无变化	无变化	303℃
对照例 3D	50	表面粗糙	无变化	无变化	302℃

*1 没有图案

在实施例 1D 到 6D 中,可以得到具有优良的耐溶剂性,尤其是抗碱性和良好抗热性的图案涂层。在对照例 1D 中,由于使用不含有重复单元(U2)的聚酰胺-酰亚胺树脂,感光性能很差,没有得到有图案的涂层。在对照例 2D 和 3D 中,由于没有使用具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂(C),涂层的抗碱性很弱,在 PCT 实验后,涂层被剥离下来,或者观察到粗糙表面。

实施例 1E

向 1.090 克聚酰胺树脂(A-1)粉末和 1.090 克聚酰胺-酰亚胺树脂(B-1)粉末中加入 0.218 克 SZ6030 作为硅烷偶联剂(C), 0.623 克 DPHA 作为每分子至少 5 个光聚不饱和键的单体(d1), 0.234 克苯甲酮和 0.077 克 N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮作为光聚引发剂, 6.22 克 DMDG 和 6.22 克 NMP 作为有机溶剂,它们混合后得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物，按照实施例 1A 中同样的方法，可以得到膜厚度 $2.8\ \mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

实施例 2E

除了使用 0.623 克 TMPT 作为具有每分子 2 到 4 个光聚不饱和键的单体 (d2) 替代单体 (d1)，其他按照实施例 1E 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物，按照实施例 1A 中同样的方法，可以得到膜厚度 $2.7\ \mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

实施例 3E

除了不使用具有一个光聚不饱和键的硅烷偶联剂 (C)，其他按照实施例 1E 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物，按照实施例 1A 中同样的方法，可以得到膜厚度 $3.0\ \mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

实施例 4E

除了使用 2.179 克聚酰胺树脂 (A-1) 粉末作为感光树脂，其他按照实施例 1E 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物，按照实施例 1A 中同样的方法，可以得到膜厚度 $2.8\ \mu\text{m}$ （干燥后）的图案涂层。

实施例 5E

除了使用 2.179 克聚酰胺一酰亚胺树脂 (B-1) 粉末作为感光树脂，其他按照实施例 1E 中同样的方法得到感光树脂组合物。

使用该感光树脂组合物，按照实施例 1A 中同样的方法，可以得

到膜厚度 $3.0\ \mu\text{m}$ (干燥后) 的图案涂层。

表 9 总结了在实施例 1E 到 5E 中, 为制备感光树脂组合物, 各物质的加入量。表 10 总结了得到的涂层的评价结果。

表 9

实施例	(A-1)/(B-1)	(d1)	(d2)	(E)	(C)
1E	50/50	29	0	14	10
2E	50/50	0	29	14	10
3E	50/50	29	0	14	0
4E	100/0	29	0	14	10
5E	0/100	29	0	14	10

表 10

	解析度 (μm)	涂层表面情况			5%重量损 失温度
		抗碱性	抗酸性	耐有机溶剂 性	
实施例 1E	30	无变化	无变化	无变化	285℃
实施例 2E	28	无变化	无变化	无变化	282℃
实施例 3E	30	无变化	无变化	无变化	286℃
实施例 4E	20	无变化	无变化	无变化	292℃
实施例 5E	36	无变化	无变化	无变化	303℃

在实施例 1E 到 5E 中, 可以得到具有优良的耐溶剂性, 尤其是抗碱性和良好抗热性的图案涂层。

本申请揭示的内容涉及到 2001 年 7 月 3 日提交的日本专利申请

No.2001-202458, 2001 年 7 月 3 日提交的日本专利申请

No.2001-202459, 2002 年 3 月 26 日提交的日本专利申请

No.2002-85768, 2002 年 3 月 26 日提交的日本专利申请

No.2002-85769, 其所揭示的内容在此合并作为参考。

值得注意的是,除了上述已经提到的以外,可以对上述实施例进行各种变化和修改,但都不会脱离本发明的新颖性和进步性的特征。因此,所有变化和修改都包括在本发明所附的权利要求范围内。

图 1

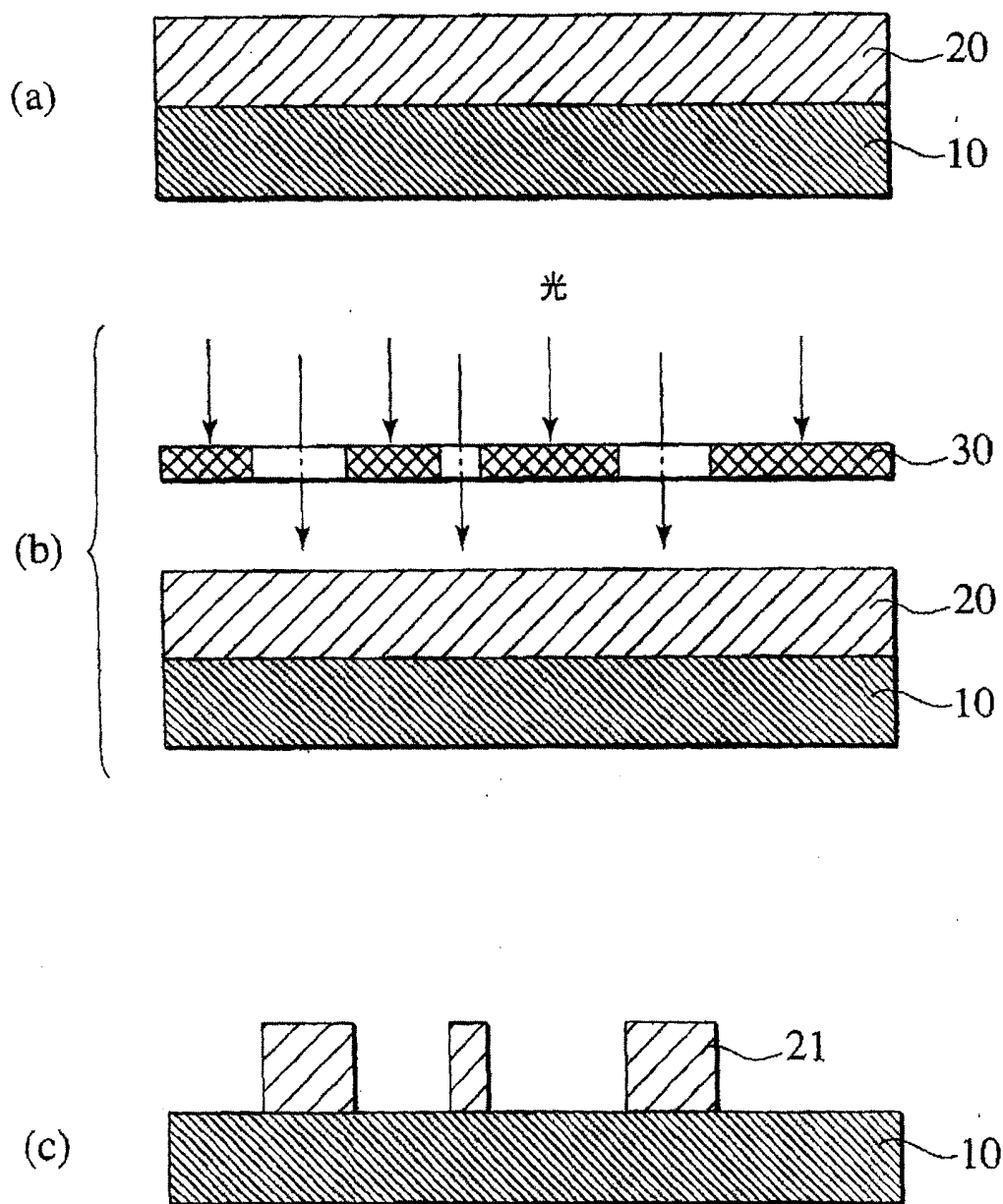


图 2

