



(21)申請案號：109141865

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 27 日

(51)Int. Cl. :

C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

C08K5/13 (2006.01)

C08K5/20 (2006.01)

C08K5/25 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C09D179/08 (2006.01)

C09D7/40 (2018.01)

C09D5/25 (2006.01)

H01L21/312 (2006.01)

H01L21/768 (2006.01)

H01L23/522 (2006.01)

(30)優先權：2019/11/29 日本 2019-216359

(71)申請人：日商艾曲迪微系統股份有限公司 (日本) HD MICROSYSTEMS, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：吉澤篤太郎 YOSHIZAWA, ATSUTARO (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：
TW 201809076A

審查人員：王嘉薇

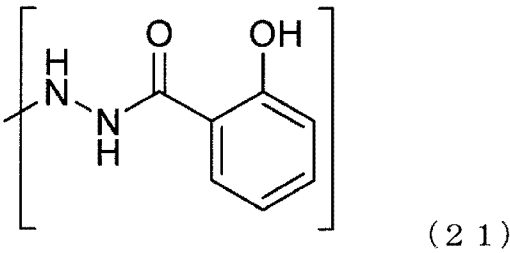
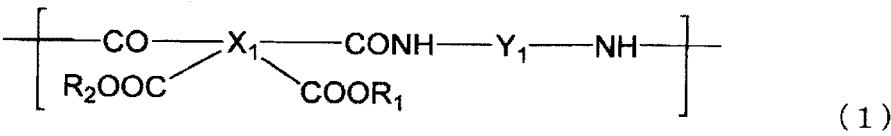
申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

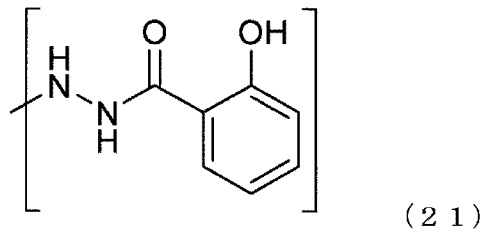
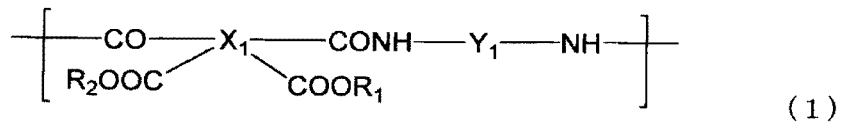
樹脂組成物、硬化物的製造方法、硬化物、覆蓋塗層、表面保護膜和電子零件

(57)摘要

一種樹脂組成物，含有：(A)具有下述式(1)所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅物；以及
(C)選自由抗氧化劑和具有下述式(21)所表示的結構的化合物所組成的群組中的一種以上。



特徵化學式：





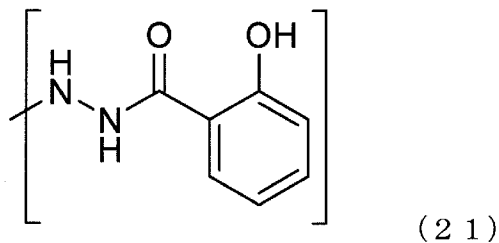
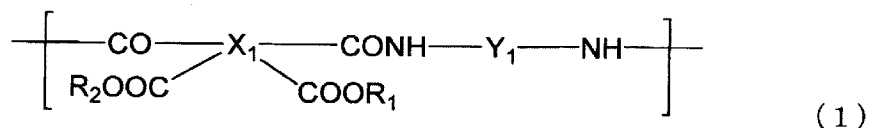
I856214

【發明摘要】

【中文發明名稱】樹脂組成物、硬化物的製造方法、硬化物、覆蓋塗層、表面保護膜和電子零件

【中文】

一種樹脂組成物，含有：(A)具有下述式(1)所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅物；以及(C)選自由抗氧化劑和具有下述式(21)所表示的結構的化合物所組成的群組中的一種以上。

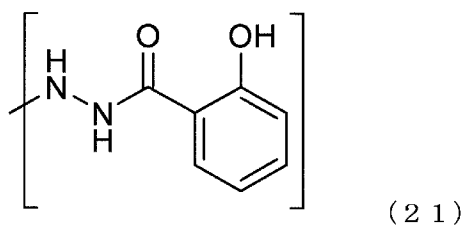
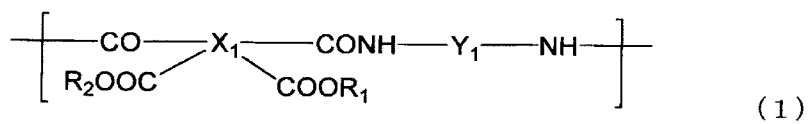


【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】樹脂組成物、硬化物的製造方法、硬化物、覆蓋塗層、表面保護膜和電子零件

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種樹脂組成物、硬化物的製造方法、硬化物、覆蓋塗層、表面保護膜和電子零件。

【先前技術】

【0002】 聚醯亞胺樹脂由於其耐熱性而主要用作半導體元件的絕緣體，且現在已成為電腦、智慧型手機、汽車、電視等的電子設備中不可缺少的化學材料。

近年來，期待聚醯亞胺樹脂應用於電源模組(power module)。

電源模組被應用於民用設備用途的直流-直流(direct current-direct current, DC-DC)轉換器、車載用途或空調用途等的逆變器、電車或新幹線等交通工具及其輸配電等多種產品，其應用範圍與市場規模在增加。

【0003】 於專利文獻 1 中記載了一種包含聚醯亞胺前驅物或聚苯並噁唑前驅物、感光劑和酚化合物的樹脂組成物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：日本專利特開 2009-230098 號公報

【發明內容】

【0005】 本發明的目的在於提供一種能夠形成抑制了硬化後及加壓蒸煮器（pressure cooker）試驗後外觀的變色的硬化物的樹脂組成物、硬化物的製造方法、硬化物、覆蓋塗層、表面保護膜和電子零件。

【0006】 於電源模組中，為了達成小型化、低熱阻和高可靠性，正在研究利用銅接腳（pin）來連接半導體晶片與直接銅接合（Direct Copper Bonding，DBC）基板並利用環氧樹脂等進行密封的結構。

於該結構中，利用 DCB 基板上所形成的銅配線、包含硬化物的半導體晶片和銅接腳形成了配線路徑。因此，本發明者等人發現，於其周邊材料中，於暴露於電源模組的高電壓、高溫條件時，會發生銅上的硬化物的變色和銅的變色中的至少一者。

本發明者等人進行了努力研究，結果發明出了一種藉由特定的成分的組合來抑制銅上的硬化物或銅的變色的樹脂組成物。

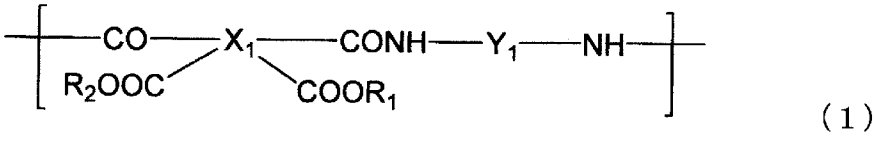
【0007】 根據本發明，提供以下的樹脂組成物等。

1.一種樹脂組成物，含有：

（A）具有下述式（1）所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅物；
以及

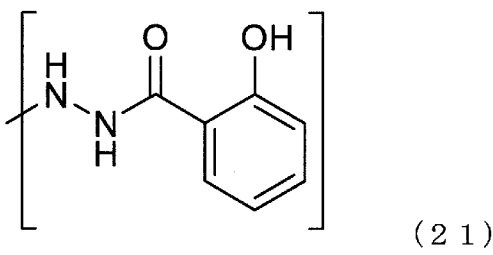
（C）選自由抗氧化劑和具有下述式（21）所表示的結構的化合物所組成的群組中的一種以上。

[化 1]



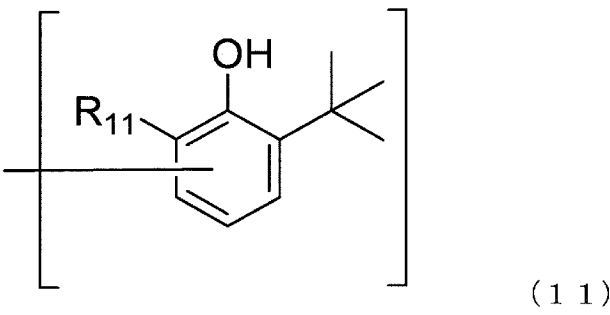
(式(1)中，X₁ 為具有一個以上的芳香族基的四價基，-COOR₁ 基與 -CONH-基相互處於鄰位，-COOR₂ 基與 -CO-基相互處於鄰位。Y₁ 為二價有機基。R₁ 和 R₂ 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的脂肪族烴基。)

[化 2]



- 2.如 1 所述的樹脂組成物，其中，R₁ 和 R₂ 為氫原子。
- 3.如 1 或 2 所述的樹脂組成物，其中，所述抗氧化劑為具有下述式（11）所表示的結構的化合物。

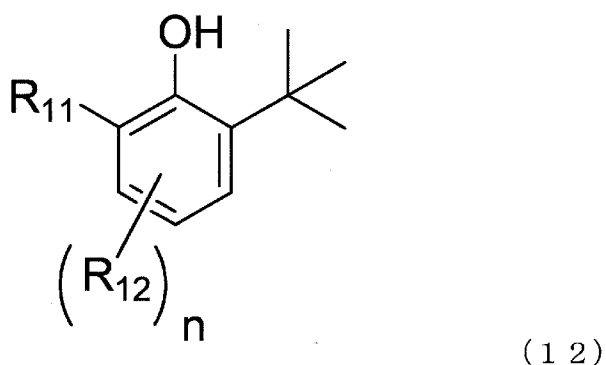
[化 3]



(式(11)中， R_{11} 為氫原子、碳數 1~10 的脂肪族烴基或碳數 6~30 的芳香族烴基。)

4.如 1 至 3 中任一項所述的樹脂組成物，其中，所述抗氧化劑為下述式(12)所表示的化合物。

[化 4]



(式(12)中， R_{11} 為氫原子、碳數 1~10 的脂肪族烴基或碳數 6~30 的芳香族烴基。 R_{12} 為碳數 1~10 的脂肪族烴基或碳數 6~30 的芳香族烴基。於存在兩個以上的 R_{12} 的情況下，兩個以上的 R_{12} 可相同，亦可不同。 n 為 0~3 的整數。)

5.如 3 或 4 所述的樹脂組成物，其中， R_{11} 為氫原子。

6.如 3 所述的樹脂組成物，其中，所述具有式(11)所表示的結構的化合物是具有兩個以上的式(11)所表示的結構的化合物。

7.如 1 至 6 中任一項所述的樹脂組成物，更包含溶劑。

8.一種硬化物的製造方法，包括：將如 1 至 7 中任一項所述

的樹脂組成物塗佈於基板上並進行乾燥而形成樹脂膜的步驟；以及

對所述樹脂膜進行加熱處理的步驟。

9.一種硬化物，將如 1 至 7 中任一項所述的樹脂組成物硬化而成。

10.一種覆蓋塗層或表面保護膜，使用如 9 所述的硬化物製作而成。

11.一種電子零件，包括如 10 所述的覆蓋塗層或表面保護膜。

12.如 11 所述的電子零件，其為電源模組。

【0008】 根據本發明，可提供一種能夠形成抑制了硬化後及加壓蒸煮器試驗後外觀的變色的硬化物的樹脂組成物、硬化物的製造方法、硬化物、覆蓋塗層、表面保護膜和電子零件。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0009】 以下，對本發明的樹脂組成物、硬化物的製造方法、硬化物、覆蓋塗層、表面保護膜和電子零件的實施形態進行詳細說明。再者，本發明並不受以下的實施形態限定。

【0010】 於本說明書中，所謂「A 或 B」，只要包含 A 與 B 的任一者即可，亦可包含兩者。另外，於本說明書中，「步驟」這一用語不僅包含獨立的步驟，即便於無法與其他步驟明確區別的情況下，只要達成該步驟的所期望的作用，則亦包含於本用語中。

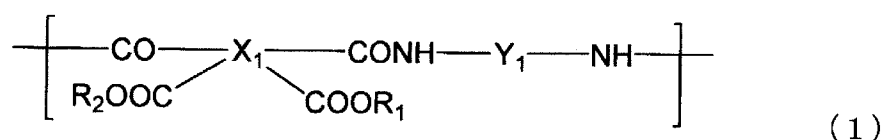
使用「 $\sim$ 」所表示的數值範圍是表示包含「 $\sim$ 」的前後所記載的數值分別作為最小值和最大值的範圍。另外，於本說明書中，關於組成物中的各成分的含量，於在組成物中存在多種相當於各成分的物質的情況下，只要無特別說明，則是指存在於組成物中的該多種物質的合計量。進而，關於例示材料，只要無特別說明，則可單獨使用，亦可組合使用兩種以上。

【0011】 本發明的樹脂組成物含有：

(A) 具有下述式(1)所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅物(以下，亦稱為「(A)成分」。)；以及

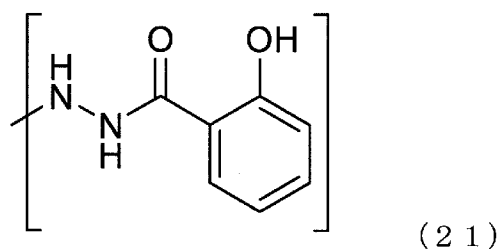
(C) 選自由抗氧化劑和具有下述式(21)所表示的結構的化合物所組成的群組中的一種以上(以下，亦稱為「(C)成分」。)

[化 5]



(式(1)中， X_1 為具有一個以上的芳香族基的四價基， $-\text{COOR}_1$ 基與 $-\text{CONH}-$ 基相互處於鄰位， $-\text{COOR}_2$ 基與 $-\text{CO}-$ 基相互處於鄰位。 Y_1 為二價有機基。 R_1 和 R_2 分別獨立地為氫原子或碳數 1 $\sim$ 4 的脂肪族烴基。)

[化 6]



【0012】 藉此，能夠形成抑制了硬化後及加壓蒸煮器試驗後外觀的變色的硬化物。

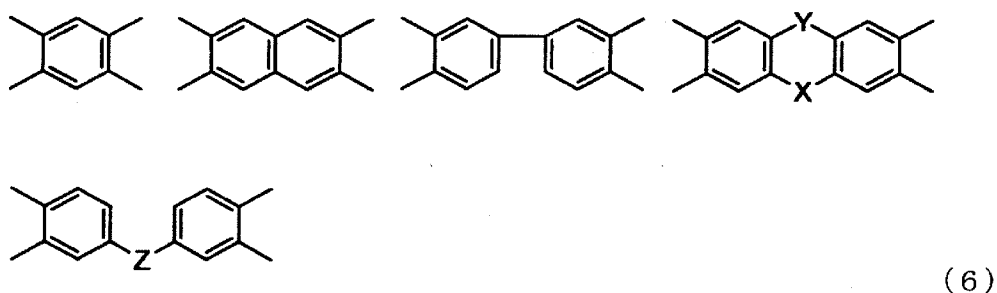
作為任意的效果，能夠形成黏接性（例如與 Cu 的黏接性）優異的硬化物。

【0013】 於式（1）的 X_1 的具有一個以上（較佳為一個～三個，更佳為一個或兩個）的芳香族基的四價基中，芳香族基可為芳香族烴基，亦可為芳香族雜環式基。較佳為芳香族烴基。

【0014】 作為式（1）的 X_1 的芳香族烴基，可列舉：由苯環形成的二價～四價（二價、三價或四價）的基、由萘形成的二價～四價的基、由蒽形成的二價～四價的基等。

【0015】 作為式（1）的 X_1 的具有一個以上的芳香族基的四價基，例如可列舉以下的式（6）的四價基，但並不限定於該些。

[化 7]



(式(6)中，X 和 Y 分別獨立地表示不與各自所鍵結的苯環共軛的二價基或單鍵。Z 為羰基 ($-\text{C}(=\text{O})-$)、醚基 ($-\text{O}-$) 或硫醚基 ($-\text{S}-$) (較佳為 $-\text{C}(=\text{O})-$)。)

【0016】 於式(6)中，X 和 Y 的不與各自所鍵結的苯環共軛的二價基較佳為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、亞甲基、雙(三氟甲基)亞甲基、或二氟亞甲基，更佳為 $-\text{O}-$ 。

【0017】 作為式(1)的 Y_1 的二價有機基，可列舉具有二矽氧烷結構的二價基、二價脂肪族烴基和二價芳香族基等。

【0018】 較佳為具有二矽氧烷結構的二價基更包含(較佳為兩個以上的、更佳為兩個)二價脂肪族烴基。

具有二矽氧烷結構的二價基可具有取代基。作為具有二矽氧烷結構的二價基的取代基，可列舉甲基、乙基等。

【0019】 式(1)的 Y_1 的二價芳香族基可為二價芳香族烴基，亦可為二價芳香族雜環式基。較佳為二價芳香族烴基。

【0020】 另外，式(1)的 Y_1 的二價有機基亦可為兩個二價芳香族烴基利用

單鍵；

氧原子、硫原子、氮原子和矽原子等雜原子；

二價脂肪族烴基；或

酮基、酯基和醯胺基等有機基鍵結而成的二價基。

【0021】 關於式(1)的 Y_1 的二價有機基，二價脂肪族烴基和二

價芳香族烴基可具有取代基。作為二價脂肪族烴基和二價芳香族烴基的取代基，可列舉：甲基、乙基、醯胺基（例如， $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ ）等。

【0022】關於式（1）的 Y_1 的二價有機基，二價脂肪族烴基（較佳為碳數 1~30，更佳為 1~5 或 5~18）例如可列舉：伸烷基（例如，亞甲基、伸乙基、伸丙基、癸烯基、十二烯基）、伸環戊基、伸環己基、伸環辛基和二價雙環環等。

【0023】另外，關於式（1）的 Y_1 的二價有機基，作為所述二價芳香族烴基（較佳為碳數 6~30），例如可列舉伸苯基（例如，間伸苯基、對伸苯基）、伸萘基等。

【0024】式（1）的 R_1 和 R_2 較佳為氫原子。

【0025】作為式（1）的 R_1 和 R_2 的碳數 1~4（較佳為 1 或 2）的脂肪族烴基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基等。

【0026】關於（A）成分的分子量，以聚苯乙烯換算的重量平均分子量較佳為 10,000~200,000，更佳為 15,000~150,000，進而較佳為 17,000~120,000。

於所述範圍的情況下，可使樹脂組成物的黏度適當。

重量平均分子量藉由利用凝膠滲透層析法進行測定，並使用標準聚苯乙烯校準曲線進行換算來求出。

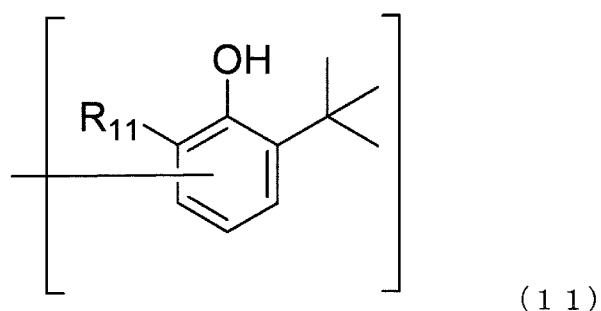
另外，重量平均分子量除以數量平均分子量而得的分散度較佳為 1.0~4.0，更佳為 1.0~3.5。

【0027】本發明的樹脂組成物含有（C）成分。藉此，可抑制銅的

氧化。

【0028】就抑制銅的氧化的觀點而言，抗氧化劑較佳為具有下述式（11）所表示的結構的化合物。

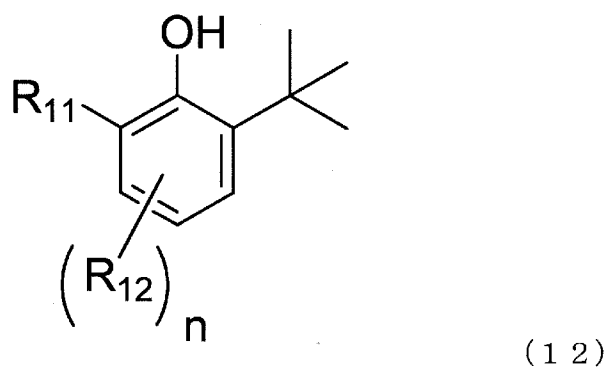
[化 8]



（式（11）中， R_{11} 為氫原子、碳數 1～10 的脂肪族烴基或碳數 6～30 的芳香族烴基。）

【0029】就對銅的黏接性的觀點而言，抗氧化劑較佳為下述式（12）所表示的化合物。

[化 9]



（式（12）中， R_{11} 為氫原子、碳數 1～10 的脂肪族烴基或碳

數 6~30 的芳香族烴基。 R_{12} 為碳數 1~10 的脂肪族烴基或碳數 6~30 的芳香族烴基。於存在兩個以上的 R_{12} 的情況下，兩個以上的 R_{12} 可相同，亦可不同。 n 為 0~3（較佳為 1 或 2）的整數。）

【0030】就提高對銅的黏接性的觀點而言， R_{11} 較佳為氫原子。

【0031】關於式（11）和式（12）的 R_{11} ，另外，關於式（12）的 R_{12} ，作為碳數 1~10（較佳為 1 或 2，另外較佳為 3 或 4）的脂肪族烴基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、第三丁基等。

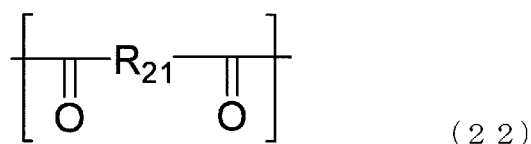
【0032】關於式（11）和式（12）的 R_{11} ，另外，關於式（12）的 R_{12} ，作為碳數 6~30（較佳為 6~10）的芳香族烴基，可列舉苯基、萘基等。

【0033】就抑制銅的氧化的觀點而言，具有式（11）所表示的結構的化合物較佳為具有兩個以上（較佳為兩個~四個，更佳為兩個）的式（11）所表示的結構的化合物。

【0034】具有式（21）所表示的結構的化合物較佳為具有兩個以上（較佳為兩個~四個，更佳為兩個）的式（21）所表示的結構的化合物。

具有式（21）所表示的結構的化合物較佳為更具有下述式（22）所表示的結構。

[化 10]



(式(22)中， R_{21} 為二價脂肪族烴基。)

【0035】作為式(22)的 R_{21} 的二價脂肪族烴基，可列舉與式(1)的 Y_1 的二價有機基的二價脂肪族烴基相同的基。

【0036】作為具有式(21)所表示的結構的化合物，可列舉十二烷二酸雙[N2-(2-羟基苯甲酰基)肼]等。

【0037】(C)成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0038】(C)成分的含量相對於(A)成分100質量份而較佳為0.01質量份～20質量份，更佳為0.1質量份～15質量份，進而較佳為0.3質量份～11質量份。

【0039】本發明的樹脂組成物亦可含有(B)選自由包含三唑結構的化合物和包含四唑結構的化合物所組成的群組中的一種以上(以下，亦稱為「(B)成分」)。藉此，可進一步抑制銅的氧化。

【0040】就於低溫下與銅的表面反應而抑制氧化的觀點而言，(B)成分較佳為含有包含四唑結構(含有一個碳原子和四個氮原子的5員環的芳香族雜環結構)的化合物。

作為包含四唑結構的化合物，可列舉：5-胺基-1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、1H-四唑、5-(甲硫基)-1H-四唑、5-(乙硫基)-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、5-硝基-1H-四唑、1-甲基-1H-四唑、5,5'-雙-1H-四唑等。

就保存穩定性的（例如，於室溫下抑制（A）成分的反應）觀點而言，包含四唑結構的化合物較佳為選自由 5-胺基-1H-四唑和 5-甲基-1H-四唑所組成的群組中的一種以上。

【0041】（B）成分較佳為含有包含三唑結構（含有兩個碳原子和三個氮原子的 5 員環的芳香族雜環結構）的化合物和包含四唑結構的化合物。

【0042】作為包含三唑結構的化合物，可列舉：苯並三唑（例如，1,2,3-苯並三唑）、1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、1,2,5-三唑、3-巰基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑、4-胺基-3,5-二甲基-4H-1,2,4-三唑、4-胺基-3,5-二丙基-4H-1,2,4-三唑、3-胺基-5-異丙基-1,2,4-三唑、4-胺基-3-巰基-5-甲基-4H-1,2,4-三唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑、3-胺基-5-甲基-4H-1,2,4-三唑、4-胺基-1,2,4-三唑、4-胺基-3,5-二甲基-1,2,4-三唑、4-胺基-5-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、3,5-二胺基-1H-1,2,4-三唑、5-甲基-1H-苯並三唑、5,6-二甲基苯並三唑、5-胺基-1H-苯並三唑、苯並三唑-4-磺酸等。

就於高溫下加熱時不易發生分解和揮發的觀點而言，包含三唑結構的化合物較佳為苯並三唑。

【0043】（B）成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0044】（B）成分的含量相對於（A）成分 100 質量份而較佳為 0.01 質量份～10 質量份，更佳為 0.1 質量份～5 質量份，進而較佳為 0.3 質量份～4 質量份。

【0045】本發明的樹脂組成物可更含有溶劑。

【0046】 作為溶劑，通常只要可充分溶解其他成分，則並無特別限制，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸苄酯、乙酸正丁酯、丙酸乙氧基乙酯、3-甲基甲氧基丙酸酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、六甲基磷醯胺、四亞甲基砒、環己酮、環戊酮、二乙基酮、二異丁基酮、甲基戊基酮等。

其中，就各成分的溶解性的觀點和塗佈性的觀點而言，較佳為 N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺。

【0047】 溶劑可為單獨一種，亦可組合兩種以上。

【0048】 溶劑的含量並無特別限制，相對於(A)成分 100 質量份，通常為 1 質量份～1000 質量份，較佳為 50 質量份～600 質量份，更佳為 100 質量份～500 質量份。

【0049】 本發明的樹脂組成物亦可含有具有丙烯醯基或甲基丙烯醯基的胺化合物作為交聯劑。

【0050】 作為具有丙烯醯基或甲基丙烯醯基的胺化合物，例如可列舉 N,N-二乙基胺基丙基甲基丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基丙基甲基丙烯酸酯、N,N-二乙基胺基丙基丙烯酸酯、N,N-二乙基胺基乙基甲基丙烯酸酯等，但並不限於該些。

【0051】 於對本發明的樹脂組成物賦予負型的感光性的情況下，通常較佳為更含有自由基聚合起始劑等光聚合起始劑。

藉此，可對樹脂組成物賦予負型的感光性。

光聚合起始劑相對於(A)成分 100 質量份而較佳為 0.1 質量份～20 質量份，更佳為 0.1 質量份～15 質量份，進而較佳為 0.2 質量份～10 質量份。

【0052】 另外，本發明的樹脂組成物亦可視需要而於不損害耐熱性與機械特性的範圍內含有密接助劑、酸產生劑等其他成分。

【0053】 本發明的樹脂組成物除了溶劑以外，本質上由(A)成分和(C)成分、以及任意的(B)成分、交聯劑、光聚合起始劑、密接助劑和酸產生劑構成，且於不損害本發明的效果的範圍內，可包含其他不可避免的雜質。

除了溶劑以外，本發明的樹脂組成物的例如 80 質量%以上、90 質量%以上、95 質量%以上、98 質量%以上或 100 質量%可由(A)成分和(C)成分；或

(A)成分和(C)成分、以及任意的(B)成分、交聯劑、光聚合起始劑、密接助劑和酸產生劑構成。

【0054】 本發明的硬化物可藉由所述樹脂組成物的硬化而獲得。

本發明的硬化物的膜厚較佳為 5 μm ～30 μm 。

【0055】 於本發明的硬化物的製造方法中，可包括：將所述樹脂組成物塗佈於基板上並進行乾燥而形成樹脂膜的步驟；以及對樹脂膜進行加熱處理的步驟。進而，亦可包括曝光（例如，無圖案方式）步驟。

藉此，可獲得本發明的硬化物。

【0056】 作為基板，可列舉：

玻璃基板；

碳化矽基板、鉍酸鋰基板、鋇酸鋰基板、Si 基板（矽晶圓）
等半導體基板；

TiO₂ 基板、SiO₂ 基板等金屬氧化物絕緣體基板；

鍍 Cu 晶圓、氮化矽基板（例如，SiN 層形成晶圓）、鋁基板、
銅基板、銅合金基板等。

【0057】塗佈方法並無特別限制，可使用旋轉器等來進行。

【0058】乾燥可使用加熱板、烘箱等來進行。

乾燥溫度較佳為 90℃～150℃，就塗佈膜的平坦性的觀點而言，更佳為 90℃～120℃。乾燥時間較佳為 30 秒～5 分鐘。

乾燥亦可進行兩次以上。藉此，可獲得將所述樹脂組成物形成為膜狀而得的樹脂膜。

【0059】樹脂膜的膜厚較佳為 5 μm～100 μm，更佳為 8 μm～50 μm，進而較佳為 10 μm～30 μm。

【0060】於曝光步驟中，所照射的光化射線可列舉寬頻光（波長 350 nm～450 nm）、i 射線等紫外線、可見光線、放射線等，較佳為 i 射線。

作為曝光裝置，可使用平行曝光機、投影曝光機、步進機、掃描曝光機、接近式曝光機（proximity exposure）等。

【0061】藉由對樹脂膜進行加熱處理，可獲得硬化物。

（A）成分的聚醯亞胺前驅物可藉由加熱處理步驟而發生脫水閉環反應，從而成為相對應的聚醯亞胺。

【0062】 加熱處理的溫度較佳為 400℃ 以下，更佳為 180℃ ～ 370℃。

藉由為所述範圍內，可將對於基板或器件的損傷抑制得小，且可良率良好地生產器件，並可達成製程的省能量化。

【0063】 加熱處理的時間較佳為 5 小時以下，更佳為 30 分鐘～3 小時。

藉由為所述範圍內，可充分進行交聯反應或脫水閉環反應。

加熱處理的環境可為大氣中，亦可為氮氣等惰性環境中，但就可防止樹脂膜氧化的觀點而言，較佳為氮氣環境下。

【0064】 作為加熱處理中所使用的裝置，可列舉：石英管爐、加熱板、快速退火爐、垂直式擴散爐、紅外線硬化爐、電子束硬化爐、微波硬化爐等。

【0065】 本發明的硬化物可用作鈍化膜、緩衝塗膜、覆蓋塗層或表面保護膜等。

使用選自由所述鈍化膜、緩衝塗膜、覆蓋塗層和表面保護膜等所組成的群組中的一種以上，可製造可靠性高的半導體裝置、多層配線板、各種電子器件、電源模組等電子零件等。

[實施例]

【0066】 以下，基於實施例及比較例來對本發明進行更具體說明。再者，本發明並不限定於下述實施例。

【0067】 合成例 1（A1 的合成）

於氮氣環境下的 200 ml 燒瓶中，放入 4,4'-氧二苯胺 13.0 g、

1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷 0.9 g、N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 140 g，於室溫下攪拌 15 分鐘以使單體溶解。然後，加入均苯四酸二酐 (PMDA) 7.8 g 與 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐 11.5 g，進一步攪拌 60 分鐘，獲得聚醯亞胺前驅物 A1。

於以下條件下，使用凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatograph, GPC) 法，並藉由標準聚苯乙烯換算而求出重量平均分子量。A1 的重量平均分子量為 106,000。

【0068】 使用相對於 0.5 mg 的 A1 而溶劑[四氫呋喃 (THF) / 二甲基甲醯胺 (DMF) = 1/1 (容積比)] 為 1 mL 的溶液來進行測定。

【0069】 測定裝置：檢測器 日立製作所股份有限公司製造的 L4000UV

泵：日立製作所股份有限公司製造的 L6000

島津製作所股份有限公司製造的 C-R4A 層析儀組件 (Chromatopac)

測定條件：管柱 Gelpack GL-S300MDT-5×2 根

洗脫液：THF/DMF=1/1 (容積比)

LiBr (0.03 mol/L)、H₃PO₄ (0.06 mol/L)

流速：1.0 mL/min，檢測器：UV 270 nm

【0070】 合成例 2 (A2 的合成)

於氮氣環境下的 200 ml 燒瓶中，放入 4,4'-氧二苯胺 4.0 g、間苯二胺 2.2 g、NMP 164 g，於 40℃ 下加熱攪拌 15 分鐘以使單體溶解。然後，加入 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐 13.0 g，進一步攪

拌 30 分鐘，獲得聚醯亞胺前驅物 A2。

於與合成例 1 相同的條件下，使用 GPC 法求出重量平均分子量。A2 的重量平均分子量為 50,000。

【0071】 實施例 1～實施例 8 及比較例 1～比較例 2

（樹脂組成物的製備）

按照表 1 和表 2 所示的成分和調配量製備實施例 1～實施例 8 和比較例 1～比較例 2 的樹脂組成物。表 1 和表 2 的調配量是各成分相對於 100 質量份的 A1 的質量份。

【0072】 所使用的各成分如下所述。

【0073】 （A）成分

A1：合成例 1 中所獲得的 A1

A2：合成例 2 中所獲得的 A2

【0074】 （C）成分

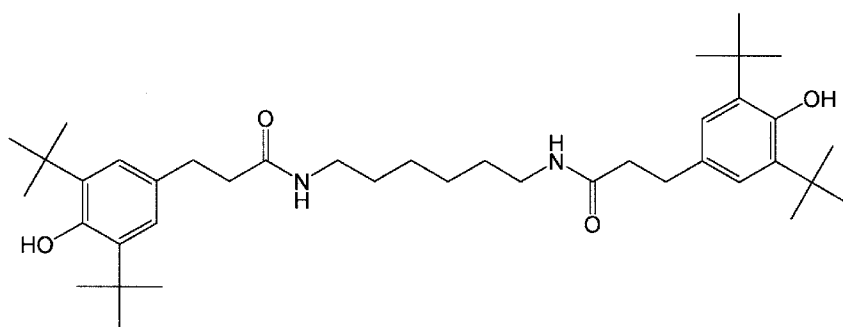
C1：4-甲基-2-第三丁基苯酚（本州化學工業股份有限公司製造）

C2：3-甲基-6-第三丁基苯酚（本州化學工業股份有限公司製造）

C3：3,5-二-第三丁基-4-羥基甲苯（富士膠片和光純藥股份有限公司製造）

C4：安塔基（ANTAGE）HP-300（川口化學工業股份有限公司製造，N,N'-雙-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙醯基六亞甲基二胺，下述式 C4 所表示的化合物）

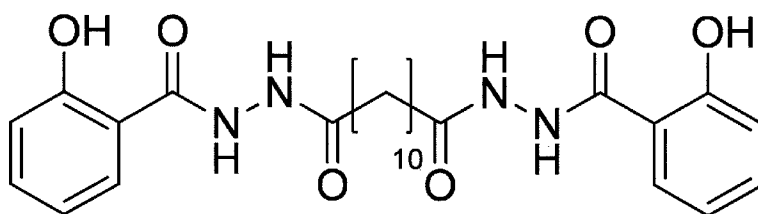
[化 11]



C 4

C5：CDA-6（艾迪科（ADEKA）股份有限公司製造，十二烷二酸雙[N2-(2-羥基苯甲醯基)醯肼]，下述式 C5 所表示的化合物）

[化 12]



C 5

【0075】 溶劑

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

【0076】 （硬化物的製造）

使用塗佈裝置 Act8（東京電子股份有限公司製造），以硬化後的膜厚成為 10 μm 的方式將所獲得的樹脂組成物旋塗於鍍 Cu 晶圓（形成有厚度 0.5 μm 的 Cu 鍍層的 Si 晶圓）上，於 100℃ 下乾

燥兩分鐘後，於 110℃ 下乾燥兩分鐘而形成樹脂膜。

繼而，對於所獲得的樹脂膜，使用垂直式擴散爐 μ -TF（光洋熱系統（Koyo Thermo Systems）股份有限公司製造）於氮氣環境下以 250℃ 加熱 2 小時，獲得硬化物（硬化後膜厚為 10 μm ）。

【0077】（PCT）

對於所述硬化物的製造中所獲得的硬化物，使用加壓蒸煮器試驗（pressure cooker test，PCT）試驗裝置海泰斯特（HASTEST）（平山製作所股份有限公司製造，PC-R8D）以 121℃、100% 相對濕度（Relative Humidity，RH）、2 atm 進行 168 小時處理。

自 PCT 試驗裝置取出硬化物，獲得 PCT 後的硬化物。

【0078】（外觀評價）

關於所述硬化物和 PCT 後的硬化物，藉由目視對外觀進行評價。將與硬化物的製造中進行旋塗、並以 110℃ 乾燥 2 分鐘後的鍍 Cu 晶圓上的樹脂膜的顏色相比而未發生變化者評價為○。將變為黃綠色者評價為△。將變為黑色者評價為×。

將結果示於表 1 和表 2。表中，「-」表示未測定。

【0079】（Cu 黏接性評價）

關於所述硬化物和 PCT 後的硬化物，分別依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K 5600-5-6 規格的網格（crosscut）法，並基於以下的基準評價該些硬化物對鍍 Cu 晶圓的黏接性。具體而言，對 10×10 的格子中黏接於鍍 Cu 晶圓的硬化物的格子數進行評價。將結果示於表 1 和表 2。表中，「-」表示未

測定。

- 「◎」：黏接於鍍 Cu 晶圓的硬化物的格子數為 100
- 「○」：黏接於鍍 Cu 晶圓的硬化物的格子數為 80～99
- 「△」：黏接於鍍 Cu 晶圓的硬化物的格子數為 50～79
- 「×」：黏接於鍍 Cu 晶圓的硬化物的格子數為 20～49
- 「××」：黏接於鍍 Cu 晶圓的硬化物的格子數小於 20

【0080】 [表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1
(A) 成分	A1	100	100	100	100	100	100	100
	A2	-	-	-	-	-	-	-
(C) 成分	C1	5	-	-	-	-	-	-
	C2	-	5	-	-	-	-	-
	C3	-	-	10	-	-	-	-
	C4	-	-	-	5	10	-	-
	C5	-	-	-	-	-	0.25	-
溶劑	NMP	430	430	430	430	430	430	430
外觀評價	硬化後	○	○	○	△	○	△	×
	PCT 後	○	○	○	△	○	△	×
Cu 黏接性評價	硬化後	△	○	△	○	○	△	××
	PCT 後	◎	◎	×	△	○	×	××

【0081】 [表 2]

		實施例 7	實施例 8	比較例 2
(A) 成分	A1	-	-	-
	A2	100	100	100
(C) 成分	C1	5	-	-
	C2	-	-	-
	C3	-	-	-
	C4	-	10	-
	C5	-	-	-
溶劑	NMP	300	300	300
外觀評價	硬化後	○	○	×
	PCT 後	○	○	×
Cu 黏接性評價	硬化後	△	△	○
	PCT 後	◎	◎	××

[產業上之可利用性]

【0082】 本發明的樹脂組成物可用於覆蓋塗層或表面保護膜等，本發明的覆蓋塗層或表面保護膜可用於電子零件等。本發明的電子零件可用作電源模組等。

【0083】 於上述中對本發明的若干實施形態及/或實施例進行了詳細說明，但本領域技術人員容易於實質上不偏離本發明的新穎教示及效果的情況下，對該些作為例示的實施形態及/或實施例加以多種變更。因而，該些多種變更包含於本發明的範圍內。

引用該說明書中記載的文獻及成為本申請案基於巴黎條約的優先權的基礎的申請的全部內容。

【符號說明】

【0084】 無

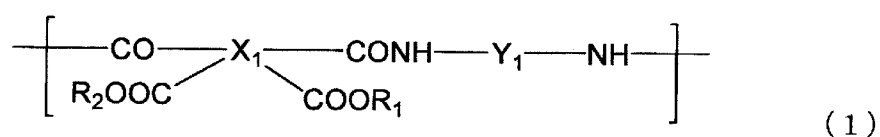
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種樹脂組成物，含有：

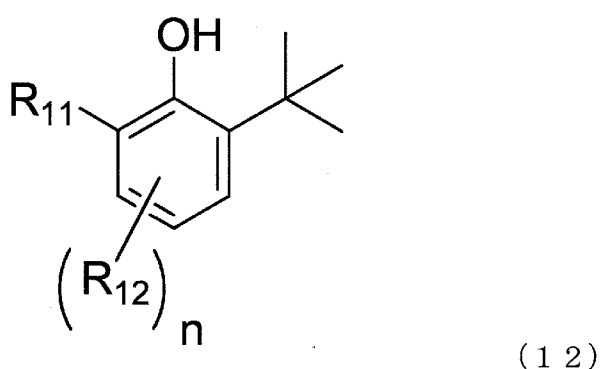
(A) 具有下述式(1)所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅物；

以及

(C) 由下述式(12)所表示的化合物，



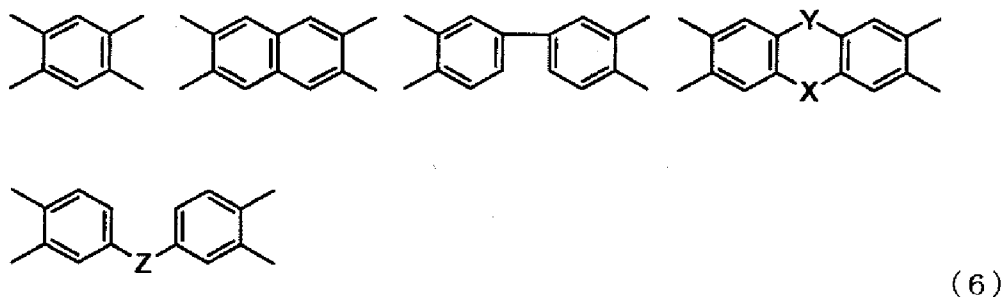
(式(1)中， X_1 為具有一個以上的芳香族基的四價基， $-\text{COOR}_1$ 基與 $-\text{CONH}-$ 基相互處於鄰位， $-\text{COOR}_2$ 基與 $-\text{CO}-$ 基相互處於鄰位； Y_1 為二價有機基； R_1 和 R_2 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的脂肪族烴基)



(式(12)中， R_{11} 為氫原子； R_{12} 為碳數 1~10 的脂肪族烴基；於存在兩個以上的 R_{12} 的情況下，兩個以上的 R_{12} 可相同，亦可不同； n 為 0~3 的整數)。

【請求項2】 如請求項 1 所述的樹脂組成物，其中， R_1 和 R_2 為氫原子。

【請求項3】 如請求項 1 所述的樹脂組成物，其中， X_1 為具有下述式（6）的四價基：



（式（6）中， X 和 Y 分別獨立地表示不與各自所鍵結的苯環共軛的二價基或單鍵； Z 為羰基、醚基或硫醚基）。

【請求項4】 如請求項 1 所述的樹脂組成物，其中 R_{12} 為甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基或第三丁基。

【請求項5】 如請求項 1 所述的樹脂組成物，其中， R_{12} 為甲基。

【請求項6】 如請求項 1 所述的樹脂組成物，其中 n 為 1 或 2。

【請求項7】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的樹脂組成物，更包含溶劑。

【請求項8】 一種硬化物的製造方法，包括：將如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的樹脂組成物塗佈於基板上並進行乾燥而形成樹脂膜的步驟；以及

對所述樹脂膜進行加熱處理的步驟。

【請求項9】 一種硬化物，將如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的樹脂組成物硬化而成。

【請求項10】 一種覆蓋塗層，使用如請求項 9 所述的硬化物製作而成。

【請求項11】 一種表面保護膜，使用如請求項 9 所述的硬化物製作而成。

【請求項12】 一種電子零件，包括如請求項 10 所述的覆蓋塗層或如請求項 11 所述的表面保護膜。

【請求項13】 如請求項 12 所述的電子零件，其為電源模組。