

發明專利說明書

FP14210C

(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：94122950

※申請日期：94.7.7

※IPC 分類：G03 F 7/004 (2006.01)

C08 G 61/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光敏介電樹脂組成物，由其形成之薄膜，及包括此薄膜之半導體及顯示裝置

PHOTOSENSITIVE DIELECTRIC RESIN COMPOSITIONS, FILMS FORMED THEREFROM AND SEMICONDUCTOR AND DISPLAY DEVICES ENCOMPASSING SUCH FILMS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

普羅梅勒斯有限公司
PROMERUS LLC

代表人：(中文/英文)

羅伯特 A. 賽克 / SHICK, Robert A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州 44141 布萊克斯村布萊克斯路 9921 號
9921 Brecksville Road, Brecksville, Ohio 44141-3289, USA

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 13 人)

姓名：(中文/英文)

1. 狄諾阿默羅所 / AMOROSO, DINO
2. 布萊恩貝德威 / BEDWELL, BRIAN
3. 安德魯貝爾 / BELL, ANDREW
4. 愛蒙德艾契 / ELCE, EDMUND

5. 甘道吉 /GAN, DAOJI
6. 姜守和 /KANG, SEOK HO
7. 真壁広明 /MAKABE, HIROAKI
8. 瑞哲拉加普森寇威拉孔 /PUTHENKOVILAKOM, RAJESH RAJA
9. 瑞瑪里契納拉威克朗 /RAVIKIRAN, RAMAKRISHNA
10. 羅伯特席克 /SHICK, ROBERT
11. 高橋安德 /TAKAHASHI, YASUNORI
12. 竹内越 /TAKEUCHI, ETSU
13. 吳紹敏 /WU, XIAOMING

國 籍：(中文/英文)

1. 加拿大 /CANADA
2. 美國 /USA
3. 英國 /UNITED KINGDOM
4. 加拿大 /CANADA
5. 中國 /CHINA
6. 南韓 /S. KOREA
7. 日本 /JAPAN
8. 印度 /INDIA
9. 印度 /INDIA
10. 美國 /USA
11. 日本 /JAPAN
12. 日本 /JAPAN
13. 中國 /CHINA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 2004.07.07 60/586,070
2. 美國 2005.07.01 11/171,391

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

依照本發明之一些具體實施例關於降萜烯型聚合物及其形成之光敏介電樹脂組成物。其他之具體實施例關於由此組成物形成之薄膜及裝置，如包括此薄膜之電、電子及光電子裝置。

六、英文發明摘要：

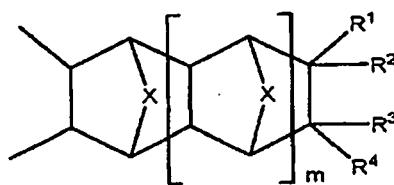
Some embodiments in accordance with the present invention relate to norbornene-type polymers and to photosensitive dielectric resin compositions formed therefrom. Other embodiments relate to films formed from such compositions and to devices, such as electrical, electronic and optoelectronic devices, that encompass such films.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明請求 2004 年 7 月 7 日提出之美國臨時申請案序號 60/586,070 之優先權。此先行申請案在此全部併入作為參考。

本發明大致關於一種光敏介電性樹脂組成物，而且更特別是由此組成物形成之薄膜及包括此薄膜之半導體及顯示裝置。

【先前技術】

顯示裝置，如薄膜電晶體型液晶顯示器(TFT LCD)或有機電發光(OEL)裝置，通常具有配置於元件或電路上之保護膜或塗層。此保護膜用以將元件或電路絕緣及/或使裝置表面平坦，而且在某些情形用作為多層電路之層間絕緣膜。此薄膜亦可用以在電極表面上形成用於 LCD 裝置中液晶分子定向控制之凸起，或作為 OEL 與 LCD 裝置中電極間之間隔體。保護膜亦可用於將半導體裝置安裝在印刷電路板上，其中此薄膜用以將半導體裝置與電路板之電路間絕緣。

為了有效，此保護性/絕緣性薄膜之材料必須可承受後續處理，同時在其所併入之裝置之使用壽命期間維持其保護性/絕緣性性質。在將此材料用於光學應用之處，如顯示器及/或光學半導體裝置，此材料必須亦在適當之光波長處為高透明性。此外，對於某些應用，此材料必須亦為光敏性。即其必須不用將特定圖案層塗佈於其上即可藉照相圖案化。

雖然過去已發現各種可用於某些上述應用之材料，顯示

器、半導體裝置及印刷電路板之高度整合及/或縮小化已顯示，持續使用此種過去得知之材料將成問題及/或有所限制。例如，雖然目前已知之聚醯亞胺樹脂通常具有適當之高溫性能，其在電路密度增加及信號速度高之高度整合及/或縮小化裝置中，不具有足夠低之有效介電係數。此外，聚醯亞胺樹脂對於某些光學應用不夠透明。一種此種已知之聚醯亞胺材料為日本專利第 3,262,108 號所揭示之包括聚醯亞胺先質與重氮醌型化合物之正型光敏樹脂。

據信成問題或有所限制之目前已知材料之其他實例為公開日本專利申請案第 Hei 5-165214 號所揭示之丙烯酸樹脂為主放射線敏感性組成物、及公開日本專利申請案第 2003-162054 號所揭示之包括脂環烯烴樹脂之放射線敏感性樹脂組成物。兩種材料雖呈現適當之透明性，但均不具有適當之耐熱性。

【發明內容】

因此，獲得一種可用於形成高透明性、具低介電係數、易於照相圖案化、而且具有高耐熱性之薄膜之光敏樹脂組成物為有利的。此外，此光敏樹脂組成物可使用水系顯影劑（如鹼水溶液）照相圖案化為有利的。

【實施方式】

以下敘述依照本發明之例示具體實施例。在此所述例示具體實施例之各種修改、改編或變化對熟悉此技藝者為顯而易知的，如同亦已揭示。應了解，依附於本發明之教示且這些教示經其使此技藝更加進步所有此種修改、改編或變化，

係視為在本發明之範圍及精神內。

應了解，除非另有指示，關於在此所用成分之量、反應條件等之所有數字、值及/或表現式在所有之情形均以名詞「約」修飾。此外，在本專利申請案中揭示各種數字範圍。在這些範圍為連續性時，其包括此範圍之最小與最大值及最小與最大值間之各值；在此範圍指整數時，此範圍包括此最小與最大值及此最小與最大值間之各整數。除非明確地另有指示，本說明書中及申請專利範圍中指定之各數值範圍為反映得到此值所遭遇之各種測量不確定性之趨近值。

在此交換地使用名詞「聚合物」及「樹脂」，而且其表示包括合成聚合物及得自參與聚合物合成之引發劑、觸媒與其他元素之殘基，其中應了解此殘基並非共價地併入。此殘基及其他元素（視為聚合物之一部份）一般係與聚合物混合或互混，使得在將其於容器間或溶劑或分散媒介間轉移時，其趨於保留在聚合物內。在本發明之具體實施例中，此樹脂為鹼性水溶性，而且包括具有用以提供此鹼性水溶力之側接酸性基之重複單元。此重複單元係以下示之結構式(1)表示。

在此交換地使用名詞「光敏樹脂組成物」、「光敏聚合物組成物」、「鹼溶性光敏樹脂組成物」、或「可光界定介電組成物」，而且其包括依照本發明具體實施例之聚合物樹脂及在合成此聚合物樹脂後加入之材料。此組成物可形成可用於廣泛種類之電、電子及光電子裝置之絕緣性或介電層。至於非限制實例，此用途包括廣泛種類之半導體、裝置封裝、顯示裝置、印刷電路板等中之應力緩衝層、緩衝塗層、

層間介電層、鈍化或保護層、調平或平坦層、及重新分布層。

此添加材料包括但不限於可與樹脂之側接酸性基鍵結之光敏材料。例示光敏材料包括但不限於包括各由結構式 (Ia) 及 (Ib) 表示之二疊氮 1,2-萘醌-5-磺醯基結構及/或二疊氮 1,2-萘醌-4-磺醯基結構，及由結構式 (Ic) 表示之二疊氮苯醌結構之材料，其在以下顯示及討論。應了解，此添加光敏材料提供將各種型式之電磁放射線（包括但不限於紫外線 (UV)、深紫外線 (DUV)、X 射線或電子束放射線）對其曝光時可交互作用之光敏聚合物組成物。

有利之添加材料亦可包括可誘發消光未反應酸性基之交聯及將樹脂硬化之非光敏材料。例示非光敏材料包括但不限於包括環氧基，如環氧丙基等、環氧基環己基等；噁唑啉基，如 2-噁唑啉-2-基等；羥甲基，如 N-羥基甲胺基羰基等；或烷氧基甲基，如 N-甲氧基甲胺基羰基等之材料。上述交聯反應通常藉由加熱至約 130℃ 至約 300℃ 間之溫度範圍而引發。

在此使用之名詞「硬化(cure)」(或「硬化 curing」) 意圖指依照本發明之組成物成分之最終反應。此硬化造成樹脂組成物在基板上形成薄膜或層且經光界定後，得到所需之最終物理及化學性質。應了解，硬化可包括單一步驟或多個步驟。在處理經光界定樹脂(聚合物)組成物時，包括多個步驟之硬化可在第一處理步驟中部份地硬化材料，然後在第二處理步驟中「完成」硬化。如以下所更完整地敘述，單一步驟或多步驟硬化可包括另外對電磁放射線曝光及/或加

熱。此性質之非限制實例包括低介電常數、低吸水性質、適當之模數、熱膨脹係數(CTE)、及化學抗性。

在此使用之名詞「低介電常數」或「低介電係數」指低於熱形成二氧化矽，而且特別是介電常數或介電係數值小於約 3.9 之材料之介電常數或介電係數值。名詞「低介電常數組成物」或「低 K 組成物」指具有低介電常數或介電係數之組成物。

應了解，在此使用之名詞「模數」表示應力對應變之比例，而且除非另有指示，其指在應力-應變曲線之線性彈性區域測量之楊氏模數或拉伸模數。模數值係依照 ASTM 方法 D1708-95 測量。

在此使用之「吸水性」係藉由依照 ASTM D570-98 測量完全硬化光敏聚合物組成物之重量增加而測定。

聚合物

在此使用之「烴基」指僅含碳原子與氫之基團，非限制實例為烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、與烯基。名詞「鹵烴基」指其中至少一個氫原子經鹵素取代之烴基。名詞全鹵烴基指其中所有之氫原子經鹵素取代之烴基。

在此使用之「烷基」指碳鏈長度為，例如， C_1 至 C_{25} 之線形或分支非環形或環形、飽和烴基。適當烷基之非限制實例包括但不限於 $-(CH_2)_3CH_3$ 、 $-(CH_2)_4CH_3$ 、 $-(CH_2)_5CH_3$ 、 $-(CH_2)_{10}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{23}CH_3$ 、與環己基。名詞「羥烷基」指包括一或多個羥基之烷基。

在此使用之名詞「芳基」指芳族基，其包括但不限於如

苯基、聯苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等之基，及包括但不限於如吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基等之雜環芳族基。

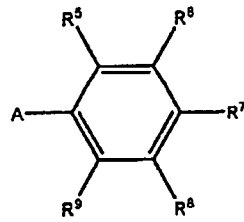
在此使用之名詞「烷芳基」指經至少一個芳基（例如，苯基）取代且烷基碳鏈長度為 C_2 至 C_{25} 之線形或分支非環形烷基。如果需要，芳基可進一步經取代。芳基之適當取代基之非限制實例包括羥基、苄基、羧酸基、與脂族烴基。

在此使用之「芳烷基」指經至少一個線形或分支非環形烷基取代之芳基，例如，具有碳鏈長度為 C_2 至 C_{25} 之烷基取代基之苯基。如果需要，芳基可進一步經取代。芳基之適當取代基之非限制實例包括羥基、苄基、羧酸基、與脂族烴基。烷基可經鹵素取代。

在此使用之「烯基」指具有一或多個雙鍵且烯基碳鏈長度為 C_2 至 C_{25} 之線形或分支非環形或環形烴基。例示烯基包括但不限於 $-(CR^{10})=C(R^{11})-R^{12}$ ，其中 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 獨立地表示氫、線形或分支（ C_1 至 C_{23} ）烷基、線形或分支（ C_1 至 C_{23} ）鹵烴基、及線形或分支（ C_1 至 C_{23} ）烴基。

在此使用之「炔基」指具有一或多個參鍵且烯基碳鏈長度為 C_2 至 C_{25} 之線形或分支非環形或環形烴基。例示炔基包括但不限於 $-C\equiv C-R^{13}$ ，其中 R^{13} 獨立地表示氫、線形或分支（ C_1 至 C_{23} ）烷基、線形或分支（ C_1 至 C_{23} ）鹵烴基、及線形或分支（ C_1 至 C_{23} ）烴基。

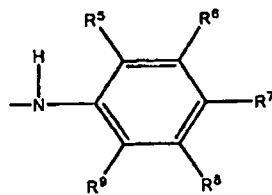
在此及在全部說明書中使用之單及多官能基酚係指以下：



AA

其中在式 AA 中，A 為選用且如果存在則為氧， R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、與 R^9 獨立地表示氫、線形或分支（ C_1 至 C_{25} ）烷基、線形或分支（ C_1 至 C_{25} ）鹵烴基、線形或分支（ C_1 至 C_{25} ）烴基；及 $-(CH_2)_n-O-R^*$ ，其中 n 為 0 至 25 之整數， R^* 為 H 或線形或分支烴基或鹵烴基，其條件為單官能基酚之 R^5 至 R^9 中僅一個為 $-OH$ ，及多官能基酚之 R^5 至 R^9 中超過一個為 $-OH$ 。

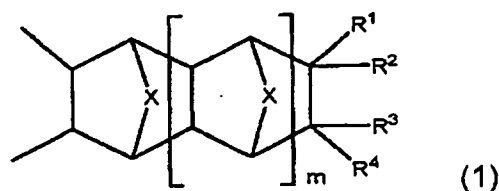
在此及在全部說明書中使用之胺基-酚係指以下：



BB

其中在式 BB 中， R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、與 R^9 如式 AA 所定義。對於依照本發明之某些胺基-酚具體實施例， R^5 或 R^9 至少之一為 $-OH$ ，而其他具體實施例則為 R^5 至 R^9 至少之一為 $-OH$ 。

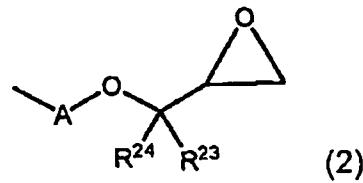
依照本發明具體實施例之合成聚合物或樹脂包括一種具有依照結構式(1)之重複單元之聚合物主幹：



其中 X 係選自 $(\text{CH}_2)_p$ 、氧、硫、或 NR'' ，p 等於 1 或 2， R'' 為 C_1 至 C_3 烷基；m 為 0 至 5 之整數，及 R^1 、 R^2 、 R^3 、與 R^4 各獨立地為氫、線形或分支 (C_1 至 C_{25}) 烴基、線形或分支 (C_1 至 C_{25}) 鹵烴基、線形或分支 (C_1 至 C_{25}) 全鹵烴基，或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{OH})-(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{H})-\text{S}(\text{O})_2-\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{31}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{32}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^{32}$ 、與 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CHR}^{33}-\text{CHR}^{33}-\text{R}^{41}$ 之一，其中 n 為 0 至 8 之整數， R^{31} 為其中 A 為氧之式 AA 單或多官能基酚、式 BB 之胺基-酚、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (其中 m 為 1 至 5 之整數)、 $-\text{O}-\text{R}^{33}-\text{C}(\text{OH})-(\text{CF}_3)_2$ (其中 R^{33} 為線形或分支 C_1 至 C_6 烷基)、或 $-\text{O}-(\text{CHR}^{40}-\text{CHR}^{41}-\text{O})_m-\text{R}^{42}$ (其中 R^{40} 與 R^{41} 之一為 H 且另一為 C_1 至 C_6 烷基，或 R^{40} 與 R^{41} 均為 H；及 R^{42} 為以下定義之 R^{32} 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{32}$) 之一； R^{32} 為其中無 A 之式 AA 單或多官能基酚、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{R}^{33}-\text{C}(\text{OH})-(\text{CF}_3)_2$ 之一；其條件為至少一型包括於聚合物主幹內之重複單元中， R^1 至 R^4 至少之一為包括 $-\text{C}(\text{OH})-(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{N}(\text{H})-\text{S}(\text{O})_2-\text{CF}_3$ 、單或多官能基酚、胺基-酚、或羧酸之一之側接基。

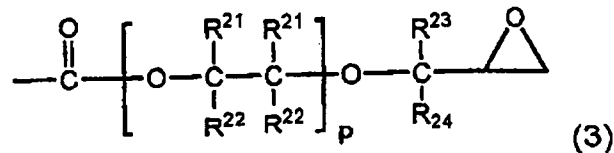
對於依照本發明之某些聚合物具體實施例，其包括其中 R^1 至 R^4 至少之一為下示環氧基或噁唑官能基之重複單元：

(a) 結構式 2 之含環氧基之基：



其中 A 為選自 C₁ 至 C₆ 線形、分支與環形伸烷基之鍵聯基，
 及 R²³ 與 R²⁴ 係獨立地選自 H、甲基與乙基；

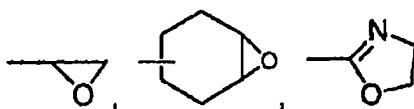
(b) 結構式 3 之含環氧基之基：



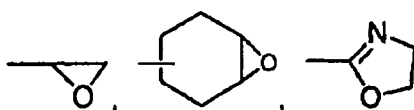
其中 p 為 0 至 6 之整數，R²³ 與 R²⁴ 如以上所定義，及各 R²¹
 與 R²² 係獨立地選自 H、甲基與乙基；

(c) R¹、R²、R³、與 R⁴ 之二經選自 C₁ 至 C₂₅ 線形、分支與環
 形伸烷基與伸烷基芳基（其中 n 為 1 至 25 之整數）、以上
 定義之結構式 2 之含環氧基之基之鍵聯基鍵聯在一起之任何
 組合。在本發明共聚物中，具有結構式 1 之重複單元之一部
 份含至少一個環氧基官能基側接基；及

(d) 經



與 -R²⁵-CH₂-O-R²⁶ 之一封端之芳族、線形或分支烴基、鹵烴
 基或全鹵烴基部份，其中為伸芳基或 -N(R²⁷)，其中 R²⁷ 為
 氫、線形或分支（C₁ 至 C₄）烴基，及 R²⁶ 為氫、線形或分
 支（C₁ 至 C₄）烴基，其條件為 R¹、R²、R³、與 R⁴ 至少之一
 經



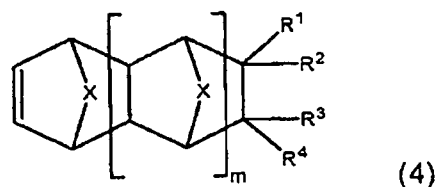
與 -R²⁵-CH₂-O-R²⁶ 之一封端；其中不選自 (a)、(b)、(c)、或

(d)之基之 R^1 、 R^2 、 R^3 、與 R^4 獨立地為氫或線形或分支 (C_1 至 C_{25}) 烴基，其條件為其中聚合物僅具有第一與第二型重複單元，及其中此種重複單元之一為環氧基，其他之此種重複單元不具有包括羧酸基之側接基。

依照本發明之某些鹼溶性樹脂例示具體實施例可包括一種含 5-95 莫耳 % 結構式 1 (其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、與 R^4 之一為 $-(CH_2)_m-C(OH)-(CF_3)_2$ 或 $-(CH_2)_n-N(H)-S(O)_2-CF_3$ 之一，其他為 H) 之第一重複單元、及 95-5 莫耳 % 結構式 1 (其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、與 R^4 之一係選自包括單或多官能基酚、胺基-酚或 $-(CH_2)_n-C(O)OH$ 之側接基) 之第二重複單元之聚合物。其他之例示具體實施例可包括三型以上之重複單元，其中第一與第二重複單元如以上所定義；此種其他具體實施例可包括一種具有如以上定義之環氧基或 唑側接基之重複單元。

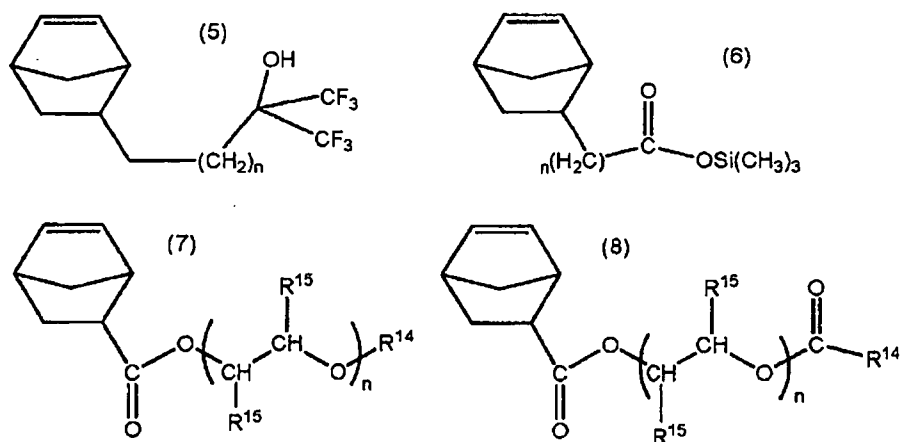
單體

包括依照式 1 之重複單元之聚合物通常稱為「降萜烯型」或「NB 型」聚合物，其中使用簡寫「NB」表示降萜烯。此合成聚合物或樹脂通常藉一或多種如結構式 (4) 所表示之適當多環烯烴單體之乙烯基加成聚合形成：

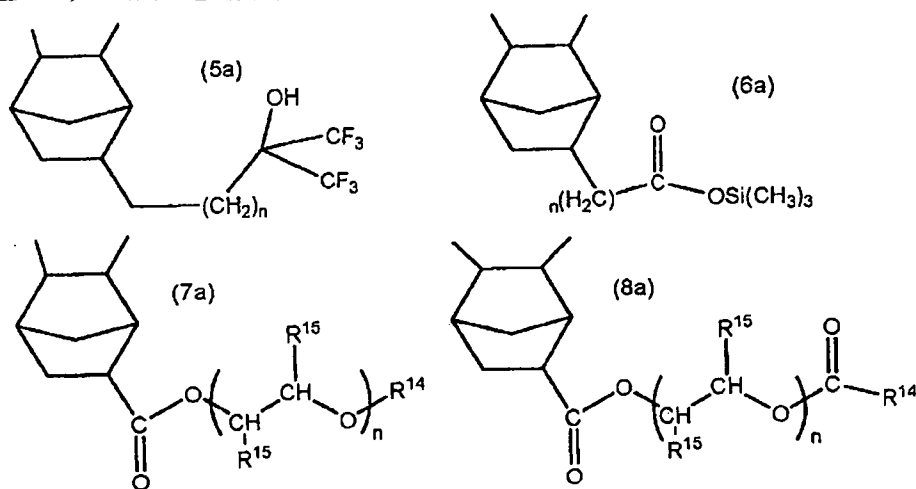


其中 X、p、m、及各 R^1 、 R^2 、 R^3 、與 R^4 係如式 (1) 所定義。

在本發明之某些有利具體實施例中，合成樹脂為衍生自由式(5)表示之單體與選自一或多種下示(6)、(7)或(8)之單體之乙烯基加成聚合物：



其中 n 各為 0 至 10 之整數； R^{15} 為選用且存在時係選自線形或分支 C_1 至 C_{25} 烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、或芳烷基，其條件為僅可存在一個 R^{15} ，及 R^{14} 係選自氫、線形或分支 C_1 至 C_{25} 烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、或芳烷基、及其中具有酸性基之 C_2 至 C_{12} 單價有機部份。應了解，在使用此單體形成依照本發明具體實施例之聚合物時，此單體經 2,3-鍵連機構變成聚合物之重複單元(式 5a-8a)。



亦應指出，不提供酸性氫之保護或封阻基即可聚合由式 4 表示之各種羧酸降萜烯單體。然而，使用一種具有封阻基

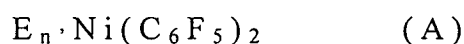
取代此可解離氫原子以改良聚合物產率之單體通常為有利的。此經保護酸通常在聚合完成後易於水解而將可解離氫再引入。在某些具體實施例中，此重新引入係在加工步驟期間發生。例示之封阻或保護基通常為第三丁基、第三丁氧基羰基、四氫呋喃-2-基、如三甲基矽烷基等之三烷基矽烷基（參見式 6 及 6a）、甲氧基甲基等之一。

觸媒

適當之本發明單體之乙烯基加成聚合用觸媒為配位聚合觸媒，如鎳或鈰化合物，或自由基聚合引發劑，如 2,2'-偶氮貳異丁腈 (AIBN)、過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯基、偶氮貳異己腈、偶氮貳異己腈、過氧化第三丁基等。有利之鎳與鈰觸媒揭示於美國專利第 6790579 B1 號及美國專利第 6903171 B2 號。有利之自由基聚合引發劑及此聚合技術揭示於 *Encyclopedia of Polymer Science*, John Wiley & Sons, 13, 708(1988)。

通常在使用自由基引發聚合之處，將單體與引發劑溶於溶劑中且將單體溶液之溫度由約 50℃ 提高至約 150℃，而且維持直到完成聚合。

在使用鎳化合物作為乙烯基加成聚合觸媒之處，此化合物通常由式 (A) 表示：

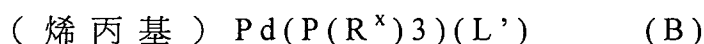


其中 n' 為 1 或 2，及 E 為供應兩個電子之配位子。如果 n' 為 1，則 E 通常為 π 芳烴配位子，如甲苯、苯、茈等。如果 n' 為 2，則 E 選自 THF（四氫呋喃）、乙酸乙酯 (EtOAc)、或

二噁烷。可使用之例示鎳化合物包括但不限於(甲苯)貳(全氟苯基)鎳、(茛)貳(全氟苯基)鎳、(苯)貳(全氟苯基)鎳、貳(四氫)貳(全氟苯基)鎳、貳(乙酸乙酯)貳(全氟苯基)鎳、貳(二噁烷)貳(全氟苯基)鎳等。

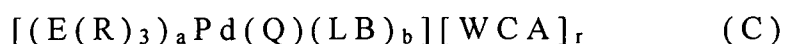
依照本發明之單體之乙烯基加成聚合通常藉由在第一溫度形成此單體於烴或芳族溶劑中之溶液，然後加入適量所需鎳或鈀系觸媒而進行。視情況地，然後可將溶液提高至高於第一溫度之第二溫度，以造成開始聚合。對於鈀系觸媒，通常第一溫度範圍為約 0℃ 至 120℃，及第二溫度範圍為 60℃ 至 120℃，而且一般為 70℃ 至 90℃。對於鎳系觸媒，同樣之第一及第二溫度範圍各為 -25℃ 至 70℃、0℃ 至 60℃、及 20℃ 至 50℃。

適合用於本發明單體之聚合之鈀前觸媒可由下式(B)表示：



其中 R^x 係選自異丙基與環己基；及 L' 係選自三氟乙酸與三氟甲磺酸(triflate)。依照此式之代表性前觸媒化合物包括但不限於三氟甲磺酸(烯丙基)鈀-(三環己膦)、三氟甲磺酸(烯丙基)鈀-(三異丙膦)、三氟乙酸(烯丙基)鈀-(三環己膦)、與三氟乙酸(烯丙基)鈀-(三異丙膦)。

其他之適當前觸媒敘述於上述'171 號專利，而且其他則包括鈀金屬陽離子與弱配位陰離子，如由下式 C 表示：



其中 $\text{E}(\text{R})_3$ 表示第 15 族中性電子予體配位子，其中 E 係選

自元素週期表第 15 族之元素，而且 R 獨立地表示氫（或其同位素之一）、或含陰離子性烴基（及其氘版本）之部份；Q 為選自羧酸基、硫羧酸基、與二硫羧酸基之陰離子性配位子；LB 為路易士鹼；WCA 表示弱配位陰離子；a 表示 1 或 2 之整數；及 b 表示 1 或 2 之整數，其中 $a+b$ 為 3。

代表性共觸媒化合物包括肆（五氟苯基）硼酸鋰 (LiFABA) 與肆（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基苯胺烴 (DANFABA)。其他適當之活化劑化合物亦敘述於上述 '171 號專利。

依照本發明之某些具體實施例，前觸媒對共觸媒莫耳比例可為約 1:1 至約 1:10 之範圍。在某些具體實施例中，此莫耳比例為約 1:1 至約 1:7，而且在其他具體實施例中為約 1:2 至約 1:4。應了解，適當之莫耳比例係視特定觸媒系統之活性、所選擇單體之反應性、所需所得聚合物之分子量、及所使用觸媒系統之本性而不同。因此，雖然提供前觸媒對共觸媒之例示範圍，在固定實驗後可發現其他有利之範圍，因此此種其他範圍亦在本發明具體實施例之範圍及精神內。例如，在使用單成分觸媒系統之處，本發明之某些具體實施例可不使用另外之共觸媒。

溶劑通常表示約 50 至約 90% 之聚合反應媒介，雖然其他量亦可為適當的。適當之加成聚合反應用聚合溶劑包括烴與芳族溶劑。例示烴溶劑包括但不限於烷屬烴及 / 或環烷屬烴，如戊烷、己烷、庚烷、與環己烷。例示芳族溶劑包括但不限於苯、己烯、甲苯、二甲苯、與萘。其他適當之溶劑包

括鹵化烷屬烴溶劑，如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲基丙烷、與1-氯戊烷；酯類，如乙酸乙酯、乙酸異戊酯；醚類，如THF、1,4-二氧六環、與二乙醚；芳族溶劑，如苯、二甲苯、甲苯、氯苯、與鄰二氯苯、Freon® 112烴溶劑。亦可使用一或多種上述溶劑之混合物。

有利之單體對鎳或鈀觸媒莫耳比例為約 50000:1 至約 10:1，而一般使用約 20000:1 至 20:1 之比例。更特別地，鈀觸媒莫耳比例範圍為 10000:1 至 500:1，一般為 3000:1 至 1000:1，及鎳觸媒莫耳比例範圍為 5000:1 至 10:1，一般為 100:1 至 20:1。

在此所述依照本發明之具體實施例之聚合物組成物係藉由在單或多成分第 VIII 族過渡金屬觸媒存在下之加成聚合製備。此多成分觸媒通常藉由在欲聚合單體存在下，組合前觸媒與共觸媒（或活化劑）而原位製備。應了解，名詞前觸媒表示含第 VIII 族過渡金屬（通常為鈀）之化合物，其因與共觸媒或活化劑化合物反應而轉化成活性觸媒。另一方面，單成分觸媒通常藉由在適當溶劑中混合適當之觸媒先質，使反應在適當溫度條件下進行，及隔離觸媒產物而製備。例如，可在適當溶劑中混合第 10 族金屬前觸媒與第 15 族電子予體化合物及 / 或不穩定中性電子予體化合物、及弱配位陰離子之鹽，而產生預形成觸媒錯合物。在依照本發明之某些具體實施例中已發現，使用單成分觸媒且加入過量共

觸媒以增強反應性及產率為有利的。代表性前觸媒與共觸媒、及使用其形成之陽離子性 Pd(II)觸媒之敘述及合成，至少可由上述美國專利第 6903171 B2 號得知。

聚合

依照本發明具體實施例之聚合物組成物係使用其中將反應引發劑加入含單體之溶液之分批聚合法，或其中將一或多種單體按預定速率加入反應引發劑之計量聚合法（亦稱為半分批）進行。

在使用鎳系觸媒系統之處，分批聚合具體實施例具有預混於溶液中之單體，而且其係藉由將預形成觸媒或個別觸媒成分之溶液加入降伯烯型單體與鏈轉移劑之溶液、或欲聚合單體與鏈轉移劑(CTA)之混合物而進行。在一個具體實施例中，將前觸媒溶液加入包括單體、CTA 與共觸媒或活化劑之溶液中。在另一個具體實施例中，將前觸媒溶液在引入單體與 CTA 之溶液中之前預混共觸媒或活化劑溶液。在某些具體實施例中，溶於溶劑中之單體量範圍為約 5 至約 50 重量 % (wt%)，而且在其他具體實施例中為約 10 至約 30 wt%，而且在又其他具體實施例中為約 10 至約 20 wt%。在將預形成觸媒或觸媒成分加入單體溶液後，將反應媒介攪動（例如，攪拌）以確保觸媒與單體成分完全混合，而且通常加熱適合聚合之時間。

在分批型溶液聚合中，將所選單體、CTA 與溶劑之混合物在單槽中組合在一起。將活化劑與前觸媒溶液一起或分別地加入此混合物。

或者，溶液聚合法可如半分批法而進行。在此方法中，單體之一或單體之部份混合物在此溫度與 CTA、前觸媒與活化劑溶液存在於反應槽中。然後將其餘之單體混合物經一段時間引入反應槽（使用針筒泵）。在另一個具體實施例中，可將一部份之 CTA 或全部 CTA 經一段時間與單體或單體混合物引入反應槽中。

在某些具體實施例中，引入時間範圍為 1 分鐘至超過 24 小時，而且在其他具體實施例中為約 1 小時至 16 小時，而且在又其他具體實施例中為約 4 小時至 9 小時。

有利地，依照本發明具體實施例形成之樹脂之分子量易受控制。在使用鎳或鈀化合物之處已發現，改變觸媒對單體之比例亦可用以控制所得樹脂之分子量。此外，在使用鎳觸媒時已發現，使用鏈轉移劑，如美國專利第 6,136,499 號所揭示，其在此併入作為參考，可有效地控制所得樹脂之分子量。例示鏈轉移劑通常包括簡單 α -烯烴，如 1-己烯等，及非烯烴材料，氫，烷基矽烷，如三乙基矽烷、烷基烷氧基矽烷等，如美國公開專利申請案第 20040229157 號所揭示，此專利在此併入作為參考。

依照本發明之聚合物（樹脂）之分子量通常為約 5,000 至約 100,000 為有利的，雖然其他範圍亦為有利的，如約 6,000 至約 80,000，及約 8,000 至約 60,000。應了解，雖然已藉實驗決定這些分子量範圍為有利的，而且已發現依照本發明之樹脂具有可接受之光學處理平衡及形成具所需物理及機械性質之薄膜，亦可藉進一步實驗發現其他之分子量範

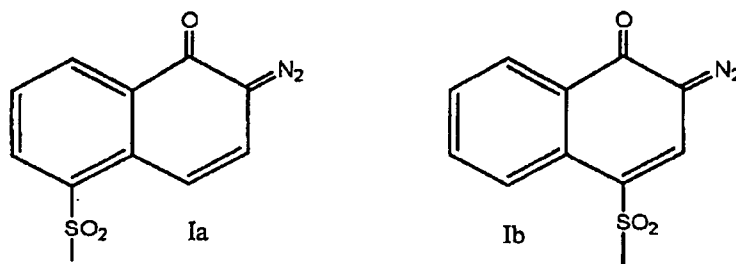
圍為有利的。因此，此其他範圍在本發明之範圍及精神內。聚合物之重量平均及數量平均分子量（道爾頓）係使用凝膠穿透層析術（GPC）基於聚苯乙烯標準品測量（按ASTM D3536-91實施）。依照本發明之聚合物之多分散指數（ M_w/M_n ），亦稱為PDI，通常為5或以下，經常為3或以下，而且在某些具體實施例為2或以下。

聚合反應完成後，聚合物產物之隔離可藉許多種方法之一完成。在某些依照本發明之具體實施例中，過乙酸溶液係藉由將冰醋酸、過氧化氫與DI水加入冷卻之聚合反應混合物而原位製備。然後將此混合物攪動數小時，去除水層且以過量去離子水（DI水）清洗含聚合物之溶劑層，直到洗液之pH為約7。然後藉由將溶劑相加入過量己烷而將聚合產物沈澱，藉過濾隔離及乾燥。在其他具體實施例中，在原地過乙酸處理及水洗後，將過量己烷及特定量甲醇與水引入甲苯聚合物溶液中。聚合物現於甲醇/水相。藉由將聚合物溶液逐滴加入攪動DI水中而將聚合物沈澱，過濾，及在真空烤箱中乾燥。

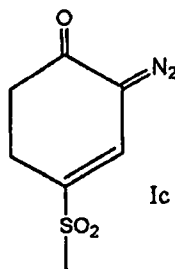
在某些其中實行Pd引發聚合之具體實施例中使用選用之驟冷步驟。因此，在預定反應時間結束時，將大為過量之膦錯合劑通常在反應溫度引入反應混合物中，其非限制實例包括貳（2-二苯膦基乙基）苯基膦（TRIPHOS）與三辛膦，以將觸媒驟冷。在膦加成後，通常在進行隔離聚合物產物（如上述方法）之步驟前，藉由攪動約30分鐘至約4小時而將反應混合物維持在反應溫度，雖然可使用其他適當之時間。

應了解，有許多種隔離依照本發明具體實施例之聚合物產物之可行方法，而且在此提供之例示方法並非限制。其係另外提供作為熟悉此技藝者決定指定聚合產物之適當隔離方法之「起」點。一種有利、選用之加工方法，通常稱為「CO處理」，包括在一氧化碳大氣下以預定之時間及於預定之溫度處理聚合物溶液，例如，甲苯與 THF 溶液，進一步之選項包括以此處理混合乙酸與過氧化氫。例示之時間及溫度為約 1 小時及約 80℃；其他之時間及溫度亦為適當的，而且易於藉固定實驗而決定。在此處理後，使液相分離且將聚合物相過濾，及如上所述進一步將濾液以己烷、甲醇與水處理。

如前所述，將光敏材料併入本發明之光敏樹脂成分中。此材料通常包括各由結構式 (Ia) 與 (Ib) 表示之二疊氮 1,2-萘醌-5-磺醯基結構及 / 或二疊氮 1,2-萘醌-4-磺醯基結構：

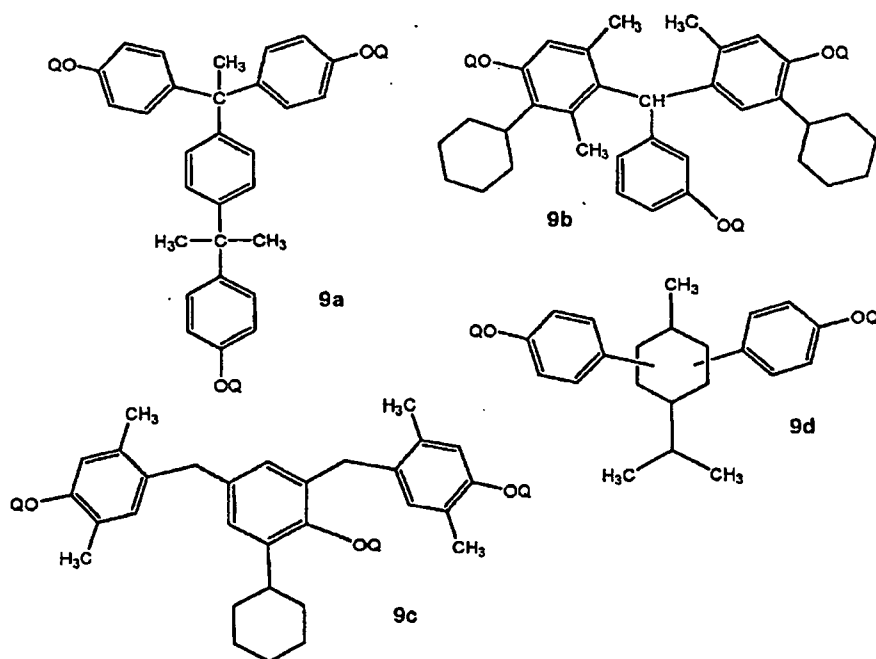


及由結構式 (Ic) 表示之二疊氮苯醌材料：

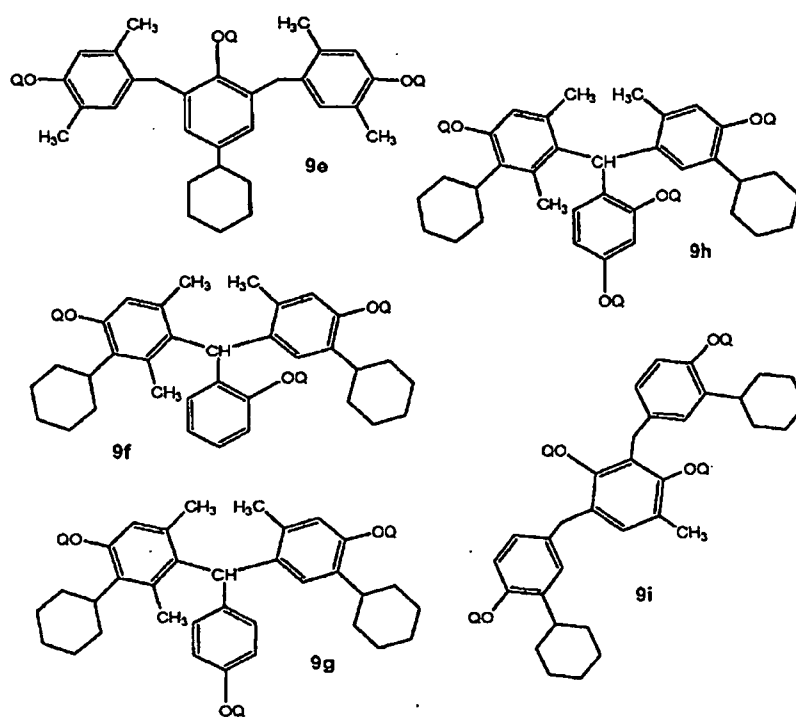


式 (Ia)、(Ib) 及 / 或 (Ic) 之結構通常如各氯化磺醯基（或其他反應性部份）與酚系化合物之酯化產物而併入光敏組成物中，如一或多種以下表示之例示化合物。因此，在形成本

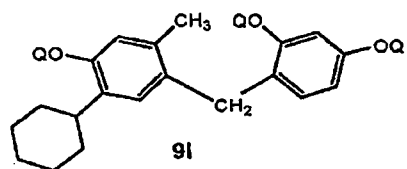
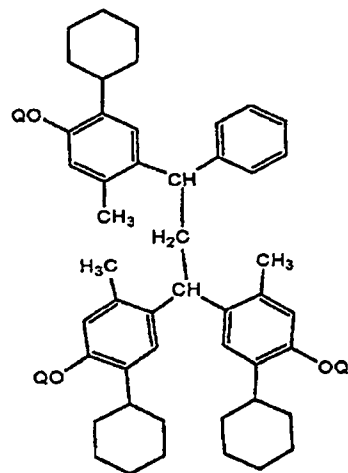
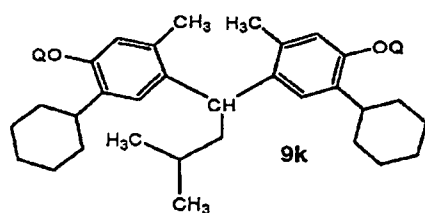
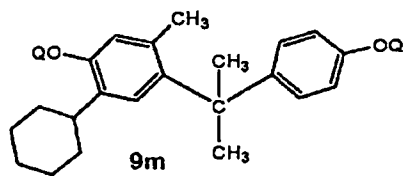
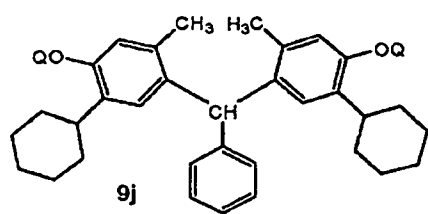
發明之光敏樹脂組成物時，將二或更多種此酯化產物之任一或任何混合物與樹脂組合。在各式(9)中，Q表示任何式 Ia、Ib 或 Ic 之結構。有利地，在將一部份薄膜或一層光敏組成物對適當電磁放射線曝光時，這些酯化產物產生羧酸，相較於此薄膜之任何未曝光部份，其增加此曝光部份於鹼水溶液中之溶解度。此光敏材料通常以對 100 重量份樹脂為 1 至 50 重量份之量併入組成物中。其中指定之光敏材料對樹脂比例為曝光部份溶解速率相較於未曝光部份、及達成所需溶解速率差所需之放射線量之函數。可用於依照本發明之某些具體實施例之有利光敏材料示於下式 9a-9d；另外之可用光敏材料示於下式 9e-9n；及又其他之可用光敏材料概略地示為式 9x、9y 與 9z：



9a-9d

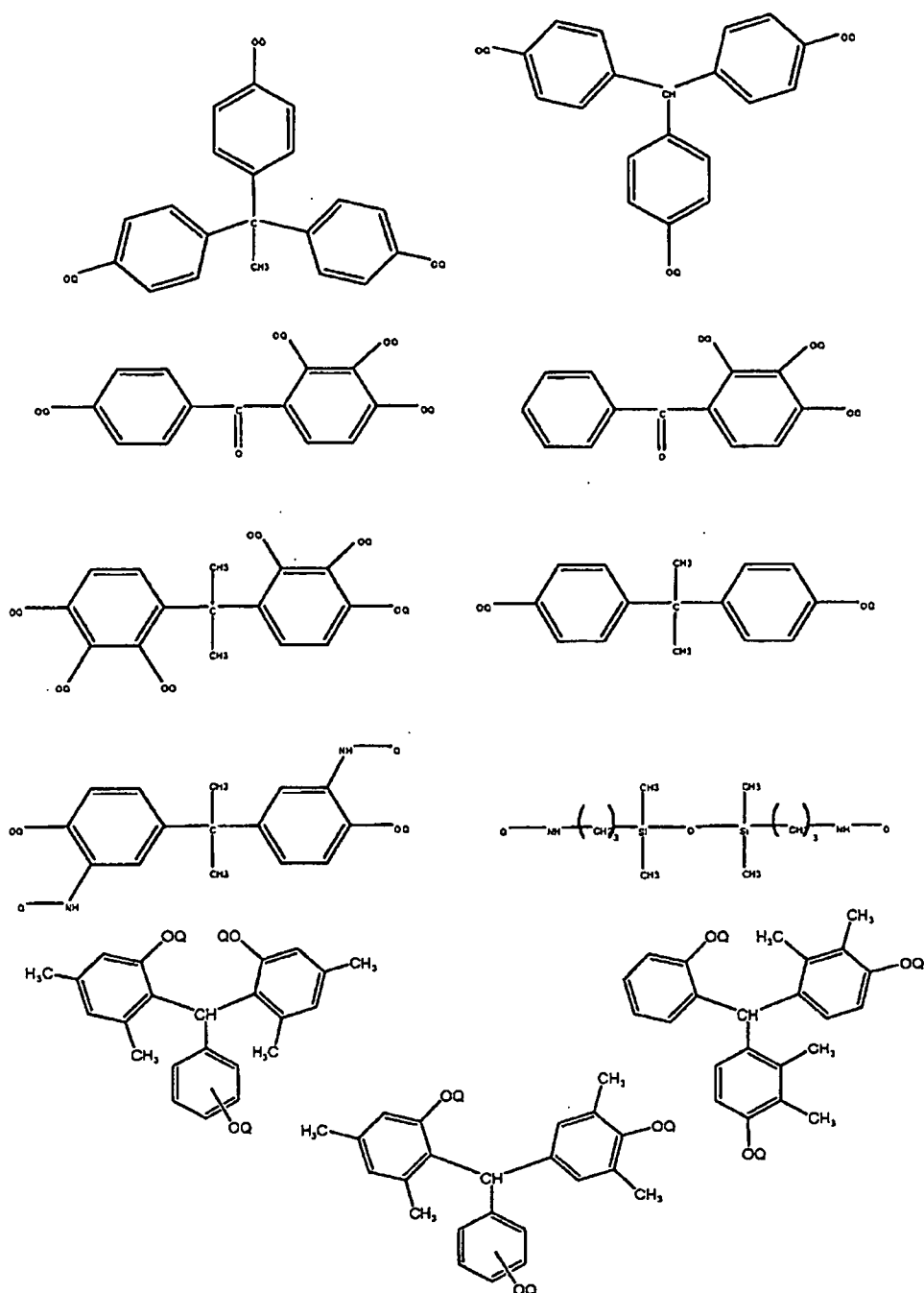


9e-9i

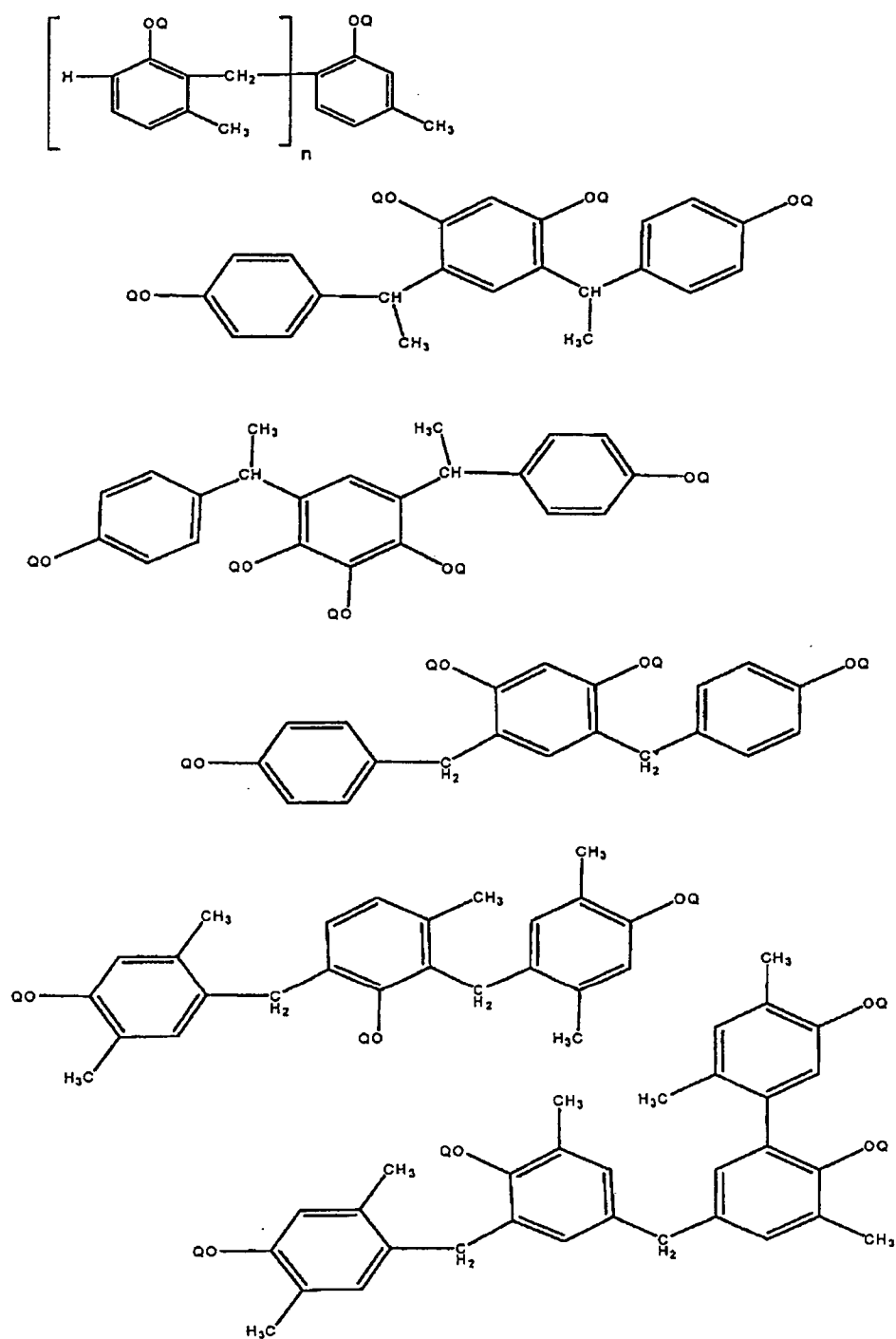


9j-9n

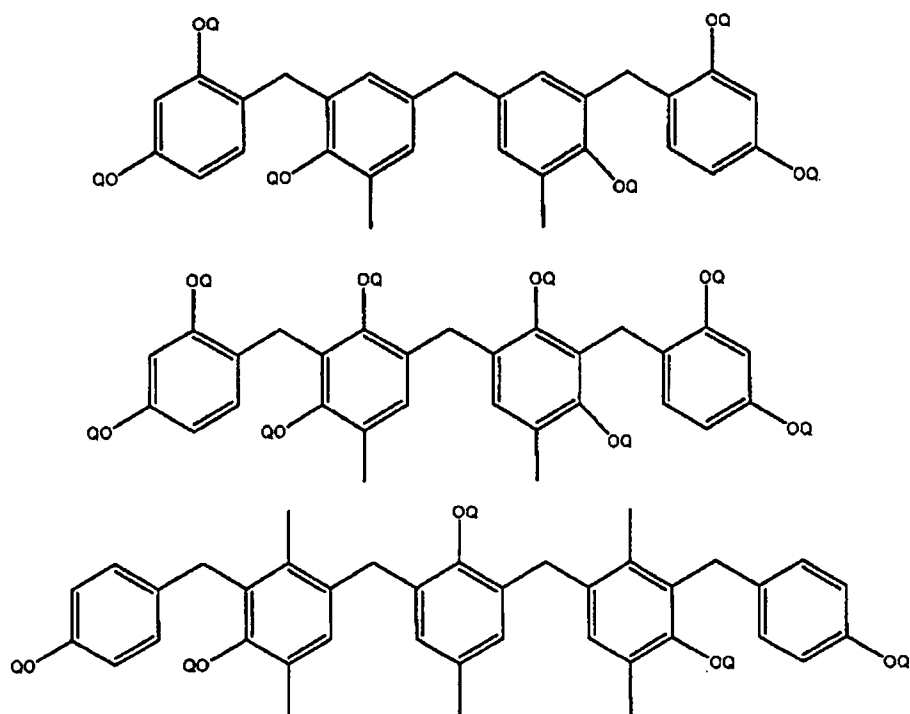
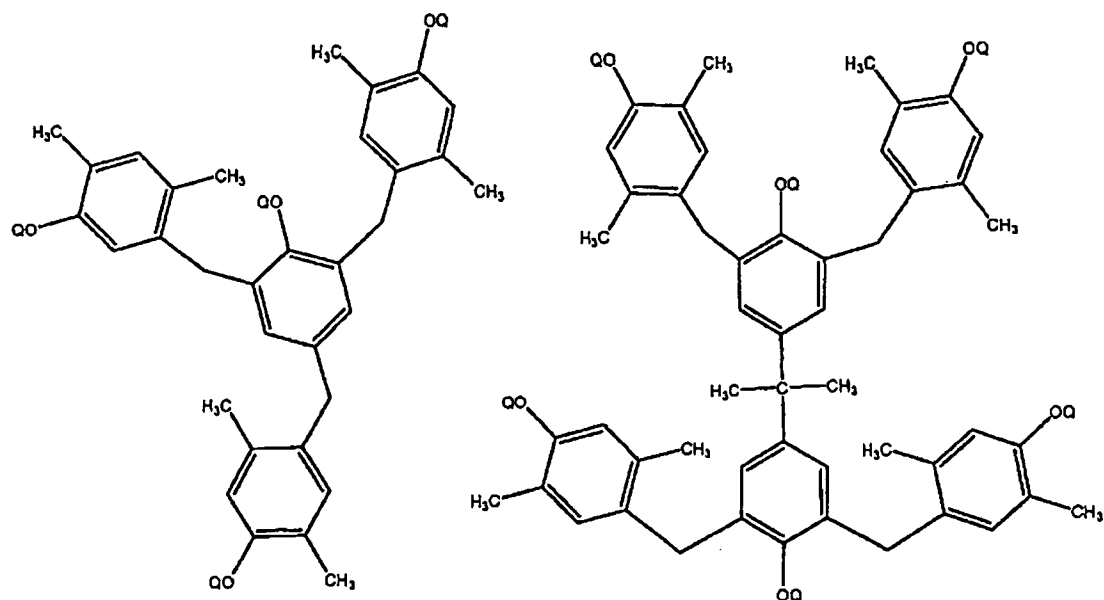
式 9x 之集合



式 9y 之集合



式 9z 之集合



本發明之組成物亦包括有利地可鍵結樹脂之側接酸性基之材料。此材料包括但不限於環氧基，如環氧丙基等、環氧基環己基等；噁唑啉基，如 2-噁唑啉-2-基等；羥甲基，如 N-羥基甲胺基羰基等；或烷氧基甲基，如 N-甲氧基甲胺

基羰基等。上述與樹脂之側接酸基鍵結為交聯反應，其係藉由加熱至高於 130℃，但是通常低於 300℃ 之溫度而引發。

可與側接酸性基交聯（可交聯）之其他例示材料包括聯酚 A 環氧樹脂、聯酚 F 環氧樹脂、含聚矽氧環氧樹脂等、丙二醇二環氧丙醚、聚丙二醇二環氧丙醚、環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、聚甲基（環氧丙氧基丙基）環己烷等；含噁唑啉環之聚合物，如 2-甲基-2-噁唑啉、2-乙基-2-噁唑啉、1,3-貳（2-噁唑啉-2-基）苯、1,4-貳（2-噁唑啉-2-基）苯、2,2'-貳（2-噁唑啉）、2,6-貳（4-異丙基-2-噁唑啉-2-基）吡啶、2,6-貳（4-苯基-2-噁唑啉-2-基）吡啶、2,2'-亞異丙基貳（4-苯基-2-噁唑啉）、(S,S)-(-)-2,2'-亞異丙基貳（4-第三丁基-2-噁唑啉）、聚（2-丙烯基-2-噁唑啉）等；N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥甲基甲基丙烯醯胺、糠醇、苕醇、柳醇、1,2-苯二甲醇、1,3-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇、可溶酚醛樹脂型酚樹脂等。此外，此材料可單獨地或以化學相容材料之混合物使用。

此可交聯化合物併入依照本發明之組成物中之量通常為鹼溶性環形烯烴為主樹脂之 1 至 50 重量份，而且一般為 5 至 35 重量份，雖然其他有利量之此材料亦為適當的且在本發明之範圍內。

依照本發明之鹼溶性光敏樹脂組成物可含可用於改良組成物與所得層性質（例如，組成物對所需曝光放射線波長之敏感性）之目的之選用成分。此選用成分之實例包括各種添加劑，如溶解促進劑、界面活性劑、矽烷偶合劑、調平劑、抗氧化劑、阻燃劑、塑性劑、交聯劑等。此添加劑包括但不

限於聯酚 A 與 5-降萘烯-2,3-二羧酸作為溶解促進劑，如 TSF4452 (Toshiba Silicone Co., Ltd)之聚矽氧界面活性劑，如 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷之矽烷偶合劑，如 γ -(甲基丙烯醯氧基丙基)三甲氧基矽烷之調平劑，如 Irganox® 1035 與 1076 (Ciba Specialty Chemicals)之抗氧化劑，如磷酸三烷酯或其他有機磷化合物之阻燃劑，如聚(丙二醇)之塑性劑，及如多官能基環氧化合物之交聯劑。

在本發明之具體實施例中，這些成分通常溶於溶劑中且製備成為清漆形式而使用。至於溶劑，可使用 N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇單甲醚、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、甲乙酮、環己酮、四氫呋喃、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。其可單獨地或視情況地選擇二或更多種混合而使用。

其中，就高聚合物溶解度及硬化後由於揮發造成之溶劑去除力之觀點，較佳為使用丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、 γ -丁內酯、與環己酮。

在本發明之某些具體實施例中，交聯可藉由將具含環氧基側接基之降萘烯重複單元併入聚合物主幹中而達成。此方法可降低及/或排除將環氧化合物加入組成物之需求，如以上所討論。如果使用，此含環氧基重複單元通常包括範圍為聚合物之 5 莫耳%至 50 莫耳%之含量。更特別地，10 莫耳%

至 40 莫耳 % 之含量為有效的，而且在某些具體實施例中，15 莫耳 % 至 25 莫耳 % 之含量為有效的。應了解，含環氧基重複單元之適當含量為聚合物及 / 或可光界定層與由其衍生之硬化層所需物理性質之函數。

此聚合物具體實施例具有優良之物理性質，特別是用於電、電子或光電裝置用可光界定組成物。例示物理性質包括但不限於低吸水性（低於 2 重量 %）、低介電常數（低於 3.9）、及低模數（低於 3 十億巴斯卡 (GPa)）。

首先將依照本發明之光敏聚合物組成物具體實施例塗佈於所需基板以形成薄膜。此基板包括可用於電、電子或光電裝置之任何適當基板，例如，半導體基板、陶瓷基板、玻璃基板等；可使用任何適當之塗覆方法。

其次將經塗覆基板加熱以去除過量溶劑，例如，在 70 °C 至 130 °C 經約 1 至 30 分鐘，雖然可使用其他適當之溫度及時間。在加熱後，通常將薄膜按影像對活性能量光束曝光。對於本發明之具體實施例，名詞「活性能量光束」係用作具有似電磁波性質之能量光束之一般名詞。例示之活性能量光束包括 X 射線、電子束、紫外光或可見光、或游離放射線等。然而，波長通常為 200 至 700 奈米之光束通常最有利。對於某些具體實施例，按影像曝光為經光罩元件曝光之結果。其為具有一些阻擋光束到達薄膜之區域，而且可使光束到達薄膜之其他區域則可在下述之顯影程序後造成在薄膜上形成光罩元件影像之元件。

本發明之曝光具體實施例之顯影程序提供一種液態顯

影劑溶液，其通常為鹼水溶液。此溶液藉由本質上溶解所有阻擋光束之區域同時將曝光區域保持本質上不變而作用。以此方式在基板上形成光罩層之正像。適當之液態顯影劑包括但不限於無機鹼之水溶液，如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、氨水等；及有機鹼之水溶液，如 0.26N 氫氧化四甲銨 (TMAH)、乙胺、三乙胺、三乙醇胺等。在使用有機鹼之處，通常使用本質上與水完全互溶之有機溶劑以對有機鹼提供適當之溶解力。TMAH 水溶液為半導體工業已知之顯影劑溶液。在將影像顯影後，將基板清洗以去除過量之顯影劑溶液，典型清洗劑為水或適當之醇及其混合物。

在清洗後，將基板乾燥且最終將成像薄膜乾燥。即，藉由在成像材料內造成反應而將影像固定。此反應通常為交聯反應，如以上所討論，其可藉由將殘留材料非按影像或覆蓋曝光及加熱而引發。此曝光及加熱可因適合成像薄膜之指定用途而為分別之步驟或組合。覆蓋曝光通常使用如用於按影像曝光之相同能量來源實行，雖然可使用任何適當之能量來源。加熱通常在約 130℃ 至約 300℃ 之溫度進行數分鐘至一或更多小時。然而，除了所使用之光敏樹脂組成物之組成物，加熱溫度及時間亦可為欲形成裝置型式之函數；其他之溫度及時間亦為適當的。因此，例如，在使用聚合物組成物作為顯示裝置之調平或平坦薄膜之處，或作為半導體裝置之層間絕緣膜，可發現適合此情形之不同溫度及時間。

在本發明之某些具體實施例中，形成一種包括具預定圖案之絕緣及 / 或保護層之半導體裝置。在這些具體實施例

中，此絕緣及/或保護層係由上述依照本發明之光敏樹脂組成物之硬化產物形成。

此半導體裝置係使用本發明鹼溶性光敏樹脂組成物之具體實施例形成層而製造，其特徵為具有高耐熱性、低吸水率等、高透明性、及優良之低介電係數性質。此外，此層通常在硬化後具有有利之彈性係數，其通常為 0.1 公斤/平方毫米至 200 公斤/平方毫米。

在本發明之某些具體實施例中，形成一種包括具預定圖案之絕緣及/或保護層之顯示裝置。在這些具體實施例中，此絕緣及/或保護層係由上述依照本發明之光敏樹脂組成物之硬化產物形成。

此顯示裝置係使用本發明鹼溶性光敏樹脂組成物之具體實施例形成層而製造，其特徵為具有高耐熱性、低吸水率等、高透明性、及優良之低介電係數性質。應了解，形成用於顯示裝置之本發明絕緣及/或保護層通常藉由首先將一層光敏樹脂組成物塗覆於顯示裝置上，將此層圖案化，實行一或多個曝光後程序，及將此層硬化以得到高透明性而完成。雖然半導體裝置之層之最終硬化溫度高達 280℃，為了高透明性，如顯示裝置，通常希望為低於約 200℃ 之最終硬化溫度。

如前所述，依照本發明光敏樹脂組成物之具體實施例之例示應用包括用於各種顯示裝置、半導體裝置、印刷電路板等之絕緣膜（層間介電層）、保護膜（鈍化層）、機械緩衝膜（應力緩衝層）、或平坦化膜。此具體實施例之指定應用包

括形成於半導體裝置上之鈍化膜；形成於鈍化膜上之緩衝塗膜；形成於半導體裝置上之電路上之層間絕緣膜等。

將本發明之光敏樹脂組成物用於這些應用時，樹脂組成物在硬化後之彈性係數通常為 0.1 公斤/平方毫米至 200 公斤/平方毫米，而且經常為 0.1 公斤/平方毫米至 100 公斤/平方毫米，樹脂組成物在硬化後之層厚通常為 0.1 微米至 200 微米，而且經常為 0.1 微米至 100 微米。

至於顯示裝置應用之實例，有 TFT 用層間絕緣膜、TFT 元件平坦膜、彩色濾光平坦膜、MVA 型液晶顯示裝置投射器、有機 EL 元件用負極隔板。

本發明光敏樹脂組成物之具體實施例對顯示裝置之指定應用類似半導體裝置所述，其中在基板上形成聚合物（樹脂）層，而且在此層中形成預定圖案。在基板為顯示裝置或彩色濾光器之一部份時，應了解，其係使用光敏樹脂組成物形成。

在將光敏樹脂組成物應用於顯示裝置，特別是層間絕緣膜與平坦化膜時，需要高透明性。有利地，依照本發明具體實施例之聚合物之透明性特別優良，而且此優良透明性至少因在形成光敏樹脂組成物層時引入上述曝光後程序而維持。

依照本發明之具體實施例因此提供一種光敏樹脂組成物，相較於如聚醯亞胺之替代材料，其對於一或多種機械性質呈現增強之特徵（如低應力），及至少相同之化學抗性與低吸水性。此外，此具體實施例提供通常優良之電絕緣、基板黏附性等。因此提供合併依照本發明具體實施例之半導體

裝置、裝置封裝及顯示裝置。

實例

其次，藉以下合成及樹脂層實例而更詳細地解釋本發明。

對於合成例，除非另有所示，所有之製備均使用適當大小之容器及攪拌裝置實行，其在設定溫度為 120℃ 之強風烤箱中乾燥 12 小時。在乾燥後，將容器及攪拌裝置立即轉移至具氮大氣（公稱 <10 ppm 氧及 <5 ppm H₂O）之手套工作箱冷卻至周溫。在使用前，以無水氮氣將聚合前使用之所有溶劑換氣至少約 30 分鐘。在藉 GPC 針對於 THF 中之聚苯乙烯測定分子量（M_w 與 M_n）及多分散指數（PDI）之前，將所有隔離之固態聚合物在 75℃ 真空下乾燥 24 小時。聚合物組成物係藉 ¹H NMR 分析測定。

合成例 1

HFANB/乙酸 NB

在手套工作箱中，將含磁性攪拌器之 2 公升 Wheaton 瓶裝以 700 毫升之甲苯、羥基六氟異丙基降萘烯（HFANB，169.55 克，0.62 莫耳）、降萘烯乙酸三甲基矽烷酯（NBCH₂COOTMS，30.45 克，0.14 莫耳）、肆（五氟苯基）硼酸二甲基苯銨（DANFABA，0.36 克，0.454 毫莫耳）、與三乙基矽烷（3.16 克，27.2 毫莫耳）且以捲曲瓶蓋密封。亦在手套工作箱中，在 30 毫升捲曲瓶中製備四-五氟苯基硼酸二〔（三異丙膦）鈀（乙腈）乙酸酯〕（Pd-1206，0.61 克，0.506 毫莫耳）於 10 毫升無水甲苯之觸媒溶液。將此捲曲瓶

移至通風櫥中。

將 3 毫升之觸媒溶液（0.183 克，0.152 毫莫耳）自捲曲瓶移出且注射至 Wheaton 瓶中。在注射後，將 Wheaton 瓶置於 80℃ 油浴中且在其中維持 18 小時，然後將瓶自油浴移出且使之冷卻至周溫。

在冷卻後，將瓶打開且加入 500 毫升之 THF。其次，將冰醋酸（140 毫升，Fisher）、過氧化氫（280 毫升，於水中之 30 重量 % 溶液，Fisher）、與去離子水（420 毫升）加入瓶中且將所得溶液劇烈地攪拌 18 小時。使混合物分離成水相與有機相，然後將水相移出。將有機相以去離子水（500 毫升）清洗 2 次，然後藉轉動蒸發濃縮。藉由將濃縮溶液倒入過量己烷（4 公升）中而將聚合物沈澱，及藉過濾回收。乾燥後，得到 139 克（產率 70.0%）之白色粉末。M_w=10,528；M_n=5,586；PDI=1.89；71 莫耳 % 之 HFANB 與 29 莫耳 % 之乙酸 NB。

合成例 2-5

HFANB/NBCH₂COOH

依照實例 1 所述之方法，製備一系列莫耳比例不同之 HFANB 與 NBCH₂COOH 之聚合物。單體負載、鏈轉移劑之使用量、回收百分比、及聚合物特徵列於下表。

實例	2	3	4	5
HFANB				
克	32.35	169.55	42.28	43.69
毫莫耳	119.8	618.3	154.2	159.3
NBCH ₂ COOTMS				
克	17.65	30.45	1.82	6.31
毫莫耳	78.7	135.7	8.2	28.1
(三乙基矽烷)Triethylsilane				
克	0.86	3.16	0.48	0.76
毫莫耳	7.4	27.2	4.0	6.5
產率	42%	76%	70%	52%
Mw	11261	10100	10528	11025
Mn	5878	5060	5586	5846
PDI	1.92	2.00	1.80	1.89
NBCH ₂ COOH	55 莫耳%	25 莫耳%	29 莫耳%	25 莫耳%
HFANB	45 莫耳%	75 莫耳%	71 莫耳%	75 莫耳%

合成例 6

HFANB/NBCH₂COOH

在手套工作箱中，將 500 毫升 Wheaton 瓶裝以 HFANB (39.28 克，143.0 毫莫耳)、NBCH₂COOTMS (2.62 克，11.7 毫莫耳)、三乙基矽烷(0.8 克，6.9 毫莫耳)、DANFABA(0.255 克，0.3 毫莫耳)、與 140 毫升之甲苯，然後且以捲曲瓶蓋密封。亦在手套工作箱中，在 10 毫升捲曲瓶中製備 Pd-1206 (0.128 克，0.1 毫莫耳)於 4 毫升無水二氯甲烷之觸媒溶液，而且在 20 毫升捲曲小瓶中調配 NBCH₂COOTMS (9.64 克，43.0 毫莫耳)於甲苯 (7.72 克)之進料溶液。將此進料溶液

轉移至 25 毫升 Hamilton 完全密封針筒中。然後將兩瓶及針筒轉移至通風櫥中。

在通風櫥中，將 Wheaton 瓶中之溶液於油浴中攪拌加熱至 80℃。將 4 毫升之觸媒溶液加入 Wheaton 瓶，然後使用 KDS 針筒泵開始加入進料溶液，其設計成在 12.5 小時完成加入。完成在進料溶液加入後，將反應混合物加熱持續??小時，然後使之冷卻至周溫。

在以類似合成例 1 所述之方式實行加工後(使用適當之體積)，得到 22.3 克(產率 48%)之白色粉末。Mw=9,141; Mn=6,062; PDI=1.51。羧酸滴定顯示聚合物之組成物為 71.6 莫耳%之 HFANB 與 28.4 莫耳%之 NBCH₂COOH。

合成例 7

HFANB/NBCH₂COOH

依照合成例 6 之方法，除了將 78.6 克(286.6 毫莫耳)之 HFANB、4.71 克(毫莫耳)之 NBCH₂COOTMS、三乙基矽烷(0.4 克，毫莫耳)、與 DANFABA(0.51 克，0.64 毫莫耳)溶於 280 克之無水甲苯與 20 克之癸烷；及對於進料溶液係在 60 毫升捲曲瓶中將 1.2 克之三乙胺、16.69 克之 NBCH₂COOTMS 溶於 18.5 克之甲苯，而且轉移至 50 毫升 Hamilton 針筒中。

在以類似合成例 1 所述之方式實行加工後(使用適當之體積)，得到 61.4 克(產率 65.9%)之白色粉末。Mw=13820; Mn=7250; PDI=1.91。羧酸滴定顯示聚合物之組成物為 70.7 莫耳%之 HFANB 與 29.3 莫耳%之 NBCH₂COOH。

合成例 8HFANB/NBCH₂COOH

在手套工作箱中，將 125 毫升 Wheaton 瓶裝以 HFANB (15.71 克，57.31 毫莫耳) 與 NBCH₂COOTMS (4.29 克，19.10 毫莫耳) 與 60 克之無水甲苯。在捲曲小瓶中製備 NiARF (0.74 克，1.5 毫莫耳) 於 5 克無水 EtOAc 之溶液。在將瓶與小瓶密封後，將其均轉移至通風櫥中，在此將瓶於油浴中加熱至 50℃ 經 1 小時。然後將 NiARF 溶液注射至瓶中且將反應混合物攪拌 4 小時，同時將瓶維持在加熱油浴中，然後將瓶移除且使之冷卻至周溫。將反應混合物以 15 毫升之 THF 冷卻且以 7.5 毫升之 AcOH；15 毫升之 H₂O₂ 與 22.5 毫升之 DI 水處理。在使相分離後，將水相去除且將溶劑相以 40 毫升之 DI 水清洗。將 60 毫升之 MeOH 與 250 毫升之己烷加入經清洗溶劑相，而且在相分離後再度保存醇相，以 200 毫升之己烷清洗，然後加入 1.2 公升之攪動 DI 水以造成聚合物沈澱。乾燥後得到 17.2 克 (90%) 之白色粉末。M_w=22477；M_n=12368；及 PDI=1.82。羧酸滴定顯示 75.0% 之 HFANB 與 25.0% 之 NBCH₂COOH。

合成例 9HFANB/NBCOOH

依照合成例 1 之方法，除了將 500 毫升 Wheaton 瓶裝以甲苯 (178 毫升)、HFANB (46.88 克，0.171 莫耳)、NBCOOTMS (3.12 克，14.85 毫莫耳)、DANFABA (0.445 克，0.556 毫莫耳)、與三乙基矽烷 (0.73 克，6.3 毫莫耳)；及使用於

20 克之無水甲苯中之 0.448 克，0.371 毫莫耳之 Pd-1260 製備觸媒溶液。

將 10 毫升之觸媒溶液（0.2245 克，0.186 毫莫耳）加入含單體溶液之 500 毫升 Wheaton 瓶。在以類似合成例 1 所述之方式實行加工後（使用適當之體積），得到 25.04 克（產率 50%）之白色粉末。Mw=10,067；Mn=5,990；PDI=1.68；92 莫耳 % 之 HFANB 與 8 莫耳 % 之 NBCOOH。

合成例 10

HFANB/NBCOOH

依照合成例 6 之方法，除了將 Wheaton 瓶裝以 39.82 克之 HFANB、3.28 克之 NBCOOTMS、0.6 克之三乙基矽烷、0.47 克之 DANFABA、140 克之無水甲苯、與 10 克之癸烷。對於進料溶液係將 6.9 克之 NBCH₂COOTMS 與 10.8 克之甲苯加入 30 毫升瓶中，而且轉移至 50 毫升 Hamilton 針筒中。觸媒溶液係在 10 毫升瓶中使用於 4 毫升之二氯甲烷中之（乙腈）乙酸肆（五氟苯基）硼酸貳（二環己基第三丁膦）鉕（Pd-1394，0.27 克，0.94 毫莫耳）。

在加入觸媒後，將進料溶液經 12 小時排程加入，然後藉由加入二（2-二苯膦基乙基）苯基膦（TRIPHOS，0.44 克於 10 毫升 THF 中）溶液而驟冷。

在以類似合成例 6 所述之方式實行加工後（使用適當之體積），得到 24.7 克（53.7%）之白色粉末。Mw=13460；Mn=8280；PDI=1.63。羧酸滴定顯示聚合物之組成物為 71.4 莫耳 % 之 HFANB 與 28 莫耳 % 之 NBCOOH。

合成例 11HFANB/NBCOOH

依照合成例 6 之方法，除了將 5 加侖之 Teflon 線形反應器裝以 HFANB(2551.3 克，9.30 莫耳)、NBCOOTMS(255.3 克，1.21 莫耳) 於甲苯 (8640 克) 之溶液。然後將三乙基矽烷 (1.7 克，14.6 毫莫耳) 於甲苯 (304 克) 之溶液加入反應器。

在經氮沖洗之手套工作箱中，在壓力容器中調配 DANFABA (31.36 克，39.1 毫莫耳) 於 457 克之二氯甲烷、Pd-1394 (18.112 克，13 毫莫耳) 於 240 克之甲苯之分別溶液、及 NBCOOTMS (685.3 克，3.26 莫耳) 於甲苯 (1570 克) 之進料溶液，而且密封。

將 DANFABA 溶液藉經氮加壓進料加入反應器，而且將所得混合物攪動加熱至 90℃。在到達所需溫度時，將 Pd-1394 溶液藉經氮加壓進料加入反應器，而且開始將 NBCOOTMS 進料溶液計量進料，其係設計為在 8.3 小時內完成。

在計量進料完成後，加入三辛膦 (30.72 克) 於 500 克之甲苯之溶液，而且將混合物在 90℃ 攪拌又 1 小時。在冷卻至周溫後，以類似合成例 6 所述之方式實行加工後 (使用適當之體積)，收集 1.83 公斤 (53.7%) 之淺色粉末。M_w=9111；M_n=5656；PDI=1.61。羧酸滴定顯示聚合物之組成物為 72.43 莫耳 % 之 HFANB 與 27.57 莫耳 % 之 NBCOOH。

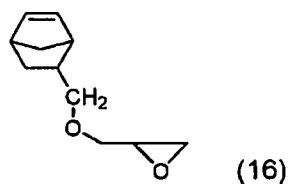
合成例 12HFANB/NBCOOH

在乾燥工作箱中，在 125 毫升捲曲瓶中將 HFANB(15.93 克，58.09 毫莫耳) 與 NBCOOTMS (4.07 克，19.36 毫莫耳) 溶於 60 克之無水甲苯。將 NiARF (0.75 克，1.5 毫莫耳) 溶於 5 克之無水 EtOAc。將單體溶液自乾燥工作箱轉移至抽氣櫥且在油浴中加熱至 50℃ 經 1 小時。將 NiARF 溶液注射至單體溶液中。將溶液在 50℃ 攪拌 4 小時，然後自油浴移除以冷卻至室溫。將聚合物溶液以 15 毫升之 THF 稀釋，及以過乙酸處理：7.5 毫升之 AcOH；15 毫升之 H₂O₂；與 22.5 毫升之 DI 水。形成水相且將其移除。加入 40 毫升之 DI 水以清洗聚合物。加入 60 毫升之 MeOH 與 250 毫升之己烷，及形成含聚合物之醇相。以 200 毫升之己烷清洗聚合物之 MeOH 溶液。將聚合物沈澱於 1.2 公升之攪動 DI 水中且過濾以回收沈澱聚合物。將聚合物在 80℃ 真空乾燥。產率為 17.2 克 (90%)。GPC 顯示聚合物具有 Mw=20338，Mn=10591，及 PDI=1.92。羧酸滴定顯示 HFANB/NBCOOH=75.5/24.5。

合成例 13

HFANB/NBCOOH/AGENB

如下製備 HFANB、NBCOOTMS 與烯丙基環氧丙醚降萜烯 (AGENB) 之聚合物，其係由式 16 表示：



如實例 2 製備 50 毫升 Wheaton 瓶。然後將瓶裝以甲苯 (8 毫升，Aldrich 無水級)、HFANB (1.92 克，7 毫莫耳) NBCOOTMS (0.32 克，1.5 毫莫耳)、與 AGENB (0.27 克，

1.5 毫莫耳) 且以捲曲瓶蓋密封。然後將瓶自手套工作箱移除，而且將溶液以無水氮氣換氣 30 分鐘以去除任何溶解之氧。

在如上製備之分開之 10 毫升 Wheaton 小瓶中，將貳(甲苯) 貳 (全氟苯基) 鎳 (NiARF, 0.097 克, 0.20 毫莫耳) 溶於無水乙酸乙酯 (3 毫升, Aldrich) 且將溶液加入 50 毫升瓶中。將反應混合物在機械攪拌板上於周溫攪拌 18 小時。

然後將瓶打開且加入冰醋酸 (2 毫升, Fisher)、過氧化氫 (4 毫升, 30 重量 % 水溶液, Aldrich) 與去離子水 (2 毫升)。將所得溶液劇烈地攪拌 30 分鐘，然後加入乙醚 (5 毫升, Aldrich)。將有機相以去離子水 (5 毫升) 清洗 3 次以去除任何殘餘酸，然後倒入過量己烷 (50 毫升) 以將聚合物沈澱。將固態聚合物藉過濾回收且在 50℃ 真空乾燥 8 小時而回收 1.88 克 (產率 78%) 之白色粉末。 $M_w=50,550$, $M_n=25,840$, $PDI=1.96$ 。實測聚合物之組成物為 70 莫耳 % 之 HFANB 與 15 莫耳 % 之 NBCOOH 與 15 莫耳 % 之 AGENB。

合成例 14

HFANB/NBCH₂CH₂COOH

如下製備 HFANB 與丙酸降萘烯 (NBCH₂CH₂COOH) 之聚合物。在氮乾燥工作箱中在 100 毫升瓶中將 HFANB (16.79 克, 61.25 毫莫耳)、降萘烯丙酸三甲基矽烷酯 (NBCH₂CH₂COOTMS) (3.21 克, 13.45 毫莫耳)、三乙基矽烷 (0.31 克, 2.69 毫莫耳)、DANFABA (0.18 克, 0.22 毫莫耳)、癸烷 (4.0 克)、與甲苯 (56.0 克) 稱重。在將瓶自乾

燥工作箱移出之前，將瓶以捲曲封蓋以維持惰性大氣。然後將瓶置於維持在 90℃ 之油浴中。30 分鐘後，一旦反應混合物已到達平衡溫度，則將觸媒溶液注射至反應燒瓶中。觸媒溶液包括溶於 1 毫升之二氯甲烷中之 Pd-1206(0.09 克，0.07 毫莫耳)。使反應在此溫度進行 15 分鐘，繼而使用 0.2 克之三辛膦(TOP)終止反應。

將上述聚合物溶液混合 48 毫升之甲醇、180 毫升之己烷與 2.4 毫升之蒸餾水。將混合物在分液漏斗中搖動。聚合物-甲醇層自己烷-甲苯層分離。收集聚合物-甲醇層且以 300 毫升之己烷清洗又 2 次。然後將聚合物-甲醇溶液沈澱於 700 毫升之去離水中。將沈澱藉過濾收集，在室溫風乾 1 小時，然後再溶於甲苯/THF(90 毫升/12 毫升)之混合物。將此溶液連同 0.9 毫升之乙酸、1.8 毫升之 H₂O₂ 轉移至玻璃反應器。將密封之玻璃反應器裝以一氧化碳(80 psi)且加熱至 80℃ 經 6 小時。

然後將溶液經 0.22 微米 Teflon 過濾器過濾。將所得濾液(淺黃色)以 48 毫升之甲醇與 180 毫升之己烷萃取。將所得聚合物於甲醇之溶液沈澱於去離子水(700 毫升)中。將固體濾出且在 80℃ 真空乾燥 16 小時。

聚合物產率為 13.2 克(66%)。酸數滴定測定之組成物為 HFANB/NBCH₂CH₂COOH 79.2/20.8 莫耳%。M_w 為 11258 及 M_n 為 6804。

合成例 15

TFSNB/NBCH₂CH₂COOH

如下製備 TFSNB 與丙酸 NB 之聚合物。在氮大氣乾燥工作箱中，將 TFSNB (11.44 克，45 毫莫耳)、丙酸 NB ($\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) (3.56 克，15 毫莫耳)、與無水甲苯 (45 克) 組合至裝有攪拌棒之玻璃瓶中。在乾燥工作箱中使用捲曲瓶蓋將瓶密封。在另一瓶中將 NiARF 稱重 (1.12 克，2.4 毫莫耳) 且溶於 10 毫升之無水甲苯中。將含單體之瓶置於攪拌板上。以劇烈攪拌將 NiARF 溶液加入單體溶液。將反應在室溫攪拌 30 分鐘，繼而使用 20 毫升之 THF 終止反應。然後將溶液以 20 克之 IRC-718 樹脂處理過夜。將溶液以 THF 進一步稀釋且將樹脂材料濾除。將聚合物藉過濾隔離至大為過量之己烷中。

藉過濾得到白色聚合物且在 80°C 真空乾燥 12 小時。得到之聚合物為 6 克 (產率 40%)。實測聚合物之組成物為 TFSNB/ $\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 67/33。Mw 為 26,123 及 Mn 為 16,298。

合成例 16

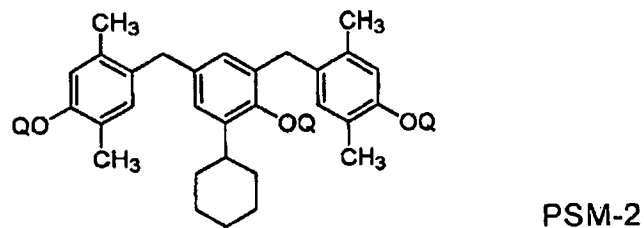
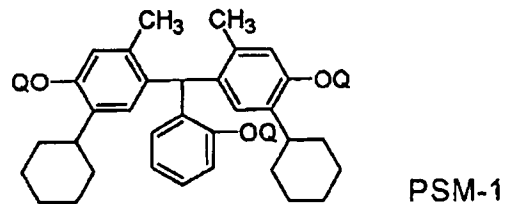
NBCOOH/NB 醯胺基酚

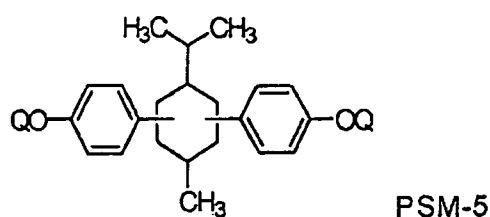
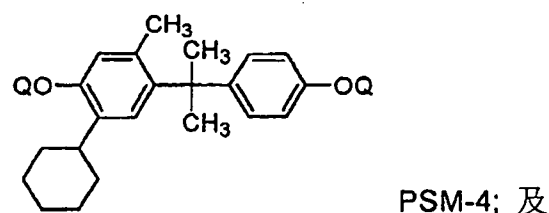
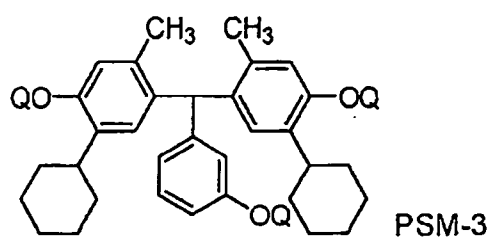
如下製備降萜烯羧酸醯胺基酚與降萜烯羧酸之共聚物。在冰浴中冷卻之 250 毫升燒瓶中，將 9 克之草醯氯經 3 分鐘逐滴加入於 75 克之無水 THF 中之聚降萜烯羧酸 (7.5 克)。在移除冰浴後，將反應混合物在室溫攪拌 3 小時。然後在真空下移除溶劑與過量草醯氯。在將聚降萜烯羧酸氯溶於 100 克之無水 THF 後，將於 47.5 克之 DMF 中之 6.75 克之鄰胺基酚加入聚合物溶液。然後使反應溫度為 60°C 。然後將反應混

合物在此溫度攪拌 2 小時。然後將冷卻之聚合物溶液倒入 1600 毫升之 MeOH 與 200 毫升之 H₂O 之溶劑混合物中，以將聚合物沈澱。在過濾及乾燥後，收集產量為 7.5 克之聚合物。M_w=20525，M_n=9940，PDI=2.07。實測聚合物組成物為 NB 醯胺基酚=69 莫耳%，及 NBCOOH=31 莫耳%。

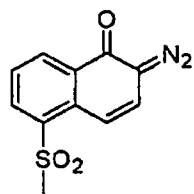
樹脂層實例 1-32

在以下樹脂層實例 1-32 中，使用以下之光敏材料製備光敏樹脂組成物：





其中在各 PSM-1 至 PSM-5 中，Q 為氫原子或



其條件為全部 Q 中不超過 10% 為氫原子。

對於樹脂層實例，除非另有所示，所有之製備及後續對基板之應用係在黃光下實行。

在各樹脂層實例 1-4 中，在調配光敏組成物後，藉旋塗將其各塗佈於玻璃基板。然後將基板置於 100℃ 加熱板上 1 分鐘(min)，而且得到公稱厚 2 微米之所得樹脂層。使用 CANON PLA-600 Mask Aligner 及 25 毫瓦/平方公分之曝光強度，將各基板支撐層經光罩元件按影像曝光 10 秒(sec)。然後將基板支撐層浸於 2.38% 氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液 25 秒，以去除層之曝光部份且形成光罩元件之正像。在乾燥後，以 25 毫瓦/平方公分之曝光強度將圖案化層浸漬曝光 40

秒，最後在設定溫度為 200℃ 之強風對流烤箱中乾燥/硬化 1 小時 (hr)。

在各樹脂層實例 5-33 中，如下製備可光界定樹脂組成物。將固態聚合物置於 25 毫升聚乙烯瓶中且加入 18 克之丙二醇一甲醚乙酸酯。將瓶密封且將聚合物藉適當裝置均勻地分散。在 50 毫升琥珀色聚乙烯瓶中將 20.0 克之聚合物溶液稱重，而且加入以下指定樹脂層實例指定之適當添加劑。在此加入後，將溶液混合 5 小時以將添加劑溶於聚合物溶液中，然後經 0.2 微米 Teflon®過濾器過濾。

除非另有指示，在 1000 級無塵室中如下將樹脂層實例 5-33 之各可光界定組成物成像及硬化：將 2.5 克等份量之組成物塗佈於 4 吋矽晶圓，以 O₂ 電漿預處理，及藉旋塗散佈於其上。將經塗覆晶圓置於設為 110℃ 之加熱板上經 3 分鐘以使殘餘溶劑揮發。在冷卻至周溫後，測量所得薄膜厚度。然後使用曝光強度為 25 毫瓦/平方公分之 CANON PLA-600 Mask Aligner，將各經塗覆晶圓經光罩元件按影像曝光 10 秒。藉由將晶圓浸入氫氧化四甲銨 (TMAH) 水溶液中以去除層之曝光部份而將圖案顯影，及形成光罩元件之正像。在 TMAH 溶液後，藉由浸入去離水中 10 秒而將清洗各晶圓，然後以 3000 rpm 旋轉 15 秒而乾燥。然後使用上述之 Mask Aligner 以 25 毫瓦/平方公分之曝光強度使其餘部份之樹脂層接受浸漬曝光 40 秒。在浸漬曝光後，將晶圓移入設定於 200℃ 之溫度之 Koyo CKO-18CD 無塵烤箱，而且在其中維持 1 小時，以將其上其餘部份之樹脂層最終地乾燥/硬化。

樹脂層實例 1

將 5 克之合成例 1 之聚合物樹脂、15 克之聚丙二醇一乙醚乙酸酯 (PGMEA)、1.5 克之聚矽氧型環氧樹脂 BY16-115 (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.)、0.8 克之 PSM-1、與 0.5 克之矽烷偶合劑 A-1589 (Nippon Unicar Co., Ltd.) 混合而得均質光敏樹脂組成物 (1)。

如上所述將組成物 (1) 塗佈於玻璃基板，曝光，顯影，及硬化，而形成所使用光罩元件之正像。

樹脂層實例 2

以如樹脂例 1 之方式製備光敏樹脂組成物 (2)，除了使用 5 克之合成例 2 之聚合物樹脂。

如上所述將組成物 (2) 塗佈於玻璃基板，曝光，浸漬於 1.19% TMAH 水溶液中 10 秒而顯影，及硬化，而形成所使用光罩元件之正像。

樹脂層實例 3

以如樹脂例 1 之方式製備光敏樹脂組成物 (3)，除了使用 5 克之合成例 9 之聚合物樹脂。

如上所述將組成物 (3) 塗佈於玻璃基板，曝光，浸漬於 1.19% TMAH 水溶液中 35 秒而顯影，及硬化，而形成所使用光罩元件之正像。

樹脂層實例 4

以如樹脂例 1 之方式製備光敏樹脂組成物 (4)，除了使用 5 克之合成例 13 之聚合物樹脂與 0.075 克之 PSM-1 且不加入矽烷偶合劑。

如上所述將組成物(4)塗佈於玻璃基板，曝光，浸漬於 1.19% TMAH 水溶液中 30 秒而顯影，及硬化，而形成所用光罩元件之正像。

性質之測定

對於各樹脂層實例 1、2、3、與 4，如下所述測定樹脂層之穿透率、吸水性、介電常數、及起初熱降解溫度。這些值示於表 1。

穿透率：作為透明性之指標，使用光譜儀（UV-160 型，Shimadzu Corporation 製造）測量波長為 400 奈米之光對上述具有樹脂層之玻璃基板之穿透率（單位，%）。樹脂層顯示之穿透率越大，則其具有越佳之透明性。

吸水性：將自具有樹脂層之玻璃基板剝除之樹脂層浸泡於 23℃ 水中 24 小時，以測量浸泡前後之重量變化率（單位，%）。

介電常數：依照 MIL-P-55617 測量所得樹脂層之介電常數。

起初熱降解溫度：使用熱重計 / 差式熱分析儀（TG/DTA6200 型，Seiko Instruments, Inc. 製造），在氮大氣下以 10℃ / 分鐘之溫度上升速率測量起初熱降解溫度（單位，℃）。

表 1

	實例			
	1	2	3	4
穿透率	94.3	98.6	99.0	96.1
吸水%	0.9	0.7	0.9	0.8
介電常數	3.4	3.0	2.8	2.9
起初熱降解溫度	282	290	284	291

樹脂層實例 5

大致如上所述，由 3 克之合成例 16 所得之聚合物、4.3 克之聯酚 A 型環氧樹脂 YD-816 (Tohto Kasei Co., Ltd.)、1.0 克之 PSM-2、與 0.5 克之矽烷偶合劑 KBM-503 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物。

實測經塗覆晶圓之膜厚為 5.6 微米。藉由浸漬於 1.19% TMAH 水溶液中 35 秒而將圖案顯影。形成線與間隙寬度精細至 1.8 微米之圖案。

樹脂層實例 6

以如樹脂層實例 5 所述之方式製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了使用 4.9 克之聯酚 A 型環氧樹脂 EP-4010S (Asahi Denka Co., Ltd.)。

如樹脂層實例 5 處理經塗覆晶圓，除了浸漬時間為 25 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.5 微米之圖案。

樹脂層實例 7

大致如上所述，由 6 克之合成例 10 所得之聚合物、0.72

克之 YD-816 (Tohto Kasei Co., Ltd.)、0.85 克之聚矽氧型環氧樹脂 BY-16-115 (Dow Corning Toray SiHcone Co., Ltd.)、0.8 克之 PSM-3、與 0.5 克之矽烷偶合劑 A-1589 (General Electric Company)製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物。

如樹脂層實例 5 處理經塗覆晶圓，除了將加熱板設為 100℃ 及加熱時間為 1 分鐘；實測膜厚為 4.4 微米；及浸漬時間為在 2.38% TMAH 溶液中經 65 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.1 微米之圖案及 4.0 微米之最終膜厚。

樹脂層實例 8

如樹脂層實例 7 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了使用 0.52 克之環伸己基貳環氧丙基醚環氧樹脂 ZX-1658 (Tohto Kasei Co., Ltd.)代替 BY-16-115。

如樹脂層實例 7 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 4.0 微米，及浸漬時間為 30 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.9 微米之圖案，而且測量最終膜厚為 3.9 微米。

樹脂層實例 9

如樹脂層實例 7 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了使用 0.74 克之氫化聯酚 F 型環氧樹脂 YL-6753 (Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)代替 BY-16-115。

如樹脂層實例 7 處理經塗覆晶圓，測量膜厚為 4.1 微米。形成線與間隙寬度精細至 3.9 微米之圖案，而且測量最終膜厚為 3.8 微米。

樹脂層實例 10

大致如上所述，由 6 克之合成例 5 所得之聚合物、1.2 克之聚矽氧型環氧樹脂 TSL9906 (GE Toshiba Silicones)、0.8 克之 PSM-3、與 0.5 克之 A-1589 (General Electric Company)矽烷偶合劑製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物。

如樹脂層實例 5 處理經塗覆晶圓，除了將晶圓置於加熱板上 2 分鐘，測量膜厚為 4.0 微米，及浸漬時間為 5 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.9 微米之圖案，而且測量最終膜厚為 2.3 微米。

樹脂層實例 11

如樹脂層實例 10 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了使用 1.4 克之 BY-16-115 代替 TSL9906。

如樹脂層實例 5 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 4.5 微米，及浸漬時間為 35 秒。形成線與間隙寬度精細至 4.4 微米之圖案，而且測量最終膜厚為 3.6 微米。

樹脂層實例 12

如樹脂層實例 10 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了使用 2.2 克之 YD-816 代替 TSL9906。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.5 微米，及浸漬時間為 25 秒。形成線與間隙寬度精細至 4.4 微米之圖案，而且測量最終膜厚為 2.7 微米。

樹脂層實例 13

大致如上所述，由 2.7 克之合成例 1 所得之聚合物與 3.3 克之合成例 3 所得之聚合物；1.5 克之 BY-16-115 環氧樹脂、0.8 克之 PSM-3、與 0.5 克之聚醚系矽烷偶合劑 SIB-0992.0

(Gelest Inc.)製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.8 微米，浸漬時間為 20 秒。形成線與間隙寬度精細至 5.0 微米之圖案及 3.1 微米之最終膜厚。

樹脂層實例 14

如樹脂層實例 13 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了使用 0.5 克之原矽酸四乙酯矽烷偶合劑(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.6 微米。形成線與間隙寬度精細至 5.6 微米之圖案，而且最終膜厚為 3.1 微米。

樹脂層實例 15

如樹脂層實例 13 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了矽烷偶合劑為 0.5 克之 A-1589。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 4.4 微米。形成線與間隙寬度精細至 4.4 微米之圖案，而且最終膜厚為 3.5 微米。

樹脂層實例 16

如樹脂層實例 15 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了環氧樹脂為 1.5 克之氫化聯酚 A 型環氧樹脂 YX-8000 (Japan Epoxy Resins Silicone Co., Ltd.)。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了未測量膜厚且浸漬時間為 25 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.1 微米之圖案，而且最終膜厚為 3.5 微米。

樹脂層實例 17

如樹脂層實例 15 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了環氧樹脂為 1.5 克之聯酚型環氧樹脂 YX-4000 (Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.3 微米，及浸漬時間為 60 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.5 微米之圖案，而且最終膜厚為 3.2 微米。

樹脂層實例 18

如樹脂層實例 15 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了環氧樹脂為 1.5 克之聯酚 A 型環氧樹脂 YD-825 (Tohto Kasei Co., Ltd.)。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 4.0 微米，及浸漬時間為 30 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.1 微米之圖案，而且最終膜厚為 3.7 微米。

樹脂層實例 19

如樹脂層實例 15 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了環氧樹脂為 1.5 克之聯酚 F 型環氧樹脂 YL-6753 (Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.9 微米，及浸漬時間為 25 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.9 微米之圖案，而且最終膜厚為 3.0 微米。

樹脂層實例 20

如樹脂層實例 15 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了環氧樹脂為 1.5 克之 YD-825 及光敏材料為 0.8 克

之 PSM-4。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 4.2 微米，及浸漬時間為 40 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.9 微米之圖案，而且測量最終膜厚為 4.0 微米。

樹脂層實例 21

如樹脂層實例 20 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了光敏材料為 0.8 克之 PSM-5。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 4.3 微米，及浸漬時間為 35 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.5 微米之圖案，而且測量最終膜厚為 4.1 微米。

樹脂層實例 22

如樹脂層實例 19 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了環氧樹脂為 1.3 克之貳氧雜環丁烷化合物 OXT-121 (TOAGOSEI Co., Ltd.)。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 4.0 微米，及浸漬時間為 18 秒。形成線與間隙寬度精細至 4.4 微米之圖案，而且測量最終膜厚為 3.1 微米。

樹脂層實例 23

如樹脂層實例 19 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了環氧樹脂為 1.7 克之貳氧雜環丁烷化合物 OXBP (Ube Industries Ltd.)。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 4.2 微米，及浸漬時間為 35 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.5 微米之圖案，而且測量最終膜厚為 3.4 微米。

樹脂層實例 24

大致如上所述，由 2.7 克之合成例 1 所得之聚合物與 3.3 克之合成例 3 所得之聚合物；0.75 克之 N,N,N',N',N'',N''-(六甲氧基甲基)三聚氰胺(MW-390, Sanwa Chemical Co., Ltd.); 0.8 克之光敏材料 PSM-3; 0.25 克之三氟甲磺酸酯化合物(NAI-105, Midori Kagaku Co., Ltd.)作為熱產酸劑；與 0.2 克之矽烷偶合劑 A-1589 製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了將加熱板設為 90℃ 及將晶圓加熱 2 分鐘，測量膜厚為 3.1 微米，及浸漬時間為 13 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.1 微米之圖案，而且最終膜厚為 2.8 微米。

樹脂層實例 25

如樹脂層實例 24 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了使用 0.8 克之 N,N',N'',N''''-(四甲氧基甲基)葡萄糖尿素(MX-270, Sanwa Chemical Co., Ltd.)。

如樹脂層實例 24 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.3 微米，及浸漬時間為 15 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.9 微米之圖案，而且測量最終膜厚為 3.0 微米。

樹脂層實例 26

如樹脂層實例 24 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了使用合成例 7 所得之聚合物。

如樹脂層實例 24 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.5 微米，及浸漬時間為 25 秒。形成精細圖案。

樹脂層實例 27

如樹脂層實例 24 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物，除了使用 MX-270。

如樹脂層實例 24 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.6 微米，及浸漬時間為 15 秒。形成精細圖案。

樹脂層實例 28

大致如上所述，由 6 克之合成例 4 所得之聚合物； 1.4 克之 BY-16-115； 0.8 克之光敏材料 PSM-3； 0.5 克之 5-降萘烯 2,3-二羧酸 (Sigma-Aldrich Co.)； 與 0.4 克之矽烷偶合劑 A-1289 製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.3 微米，及浸漬時間為 40 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.1 微米之圖案，而且最終膜厚為 3.3 微米。

樹脂層實例 29

大致如上所述，由 6 克之合成例 14 所得之聚合物； 1.25 克之 LX-01； 0.25 克之 Epogose EN； 0.8 克之光敏材料 PSM-3； 與 0.5 克之 A-1289 製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成物。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.7 微米，及浸漬時間為 40 秒。形成線與間隙寬度精細至 3.5 微米之圖案，而且最終膜厚為 3.6 微米。

樹脂層實例 30

大致如上所述，由 6 克之合成例 15 所得之聚合物； 1.25 克之聯酚 A 型環氧樹脂 LX-01 (DAISO Co., Ltd.)； 0.25 克之

環氧丙基醚 Epogose EN (Yokkaichi Chemical Co., Ltd.);
0.8 克之光敏材料 PSM-3; 與 0.5 克之 A-1289 製備用於塗覆
矽晶圓之光敏組成物。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 4.5
微米，及浸漬時間為 7 秒。形成線與間隙寬度精細至 18 微
米之圖案。

樹脂層實例 31

如樹脂層實例 30 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成
物，除了使用 6 克之合成例 7 所得之聚合物。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 4.0
微米，及浸漬時間為 22 秒。形成線與間隙寬度精細至 5.6
微米之圖案，而且最終膜厚為 3.8 微米。

樹脂層實例 32

如樹脂層實例 30 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成
物，除了使用 6 克之合成例 12 所得之聚合物。

如樹脂層實例 10 處理經塗覆晶圓，除了測量膜厚為 3.7
微米，及浸漬時間為 41 秒。

樹脂層實例 33

如樹脂層實例 30 而製備用於塗覆矽晶圓之光敏組成
物，除了使用 12 克之合成例 11 所得之聚合物，及將 LX-01、
Epogose EN、PSM-3、與 A-1589 之量各改成 2.5 克、0.5 克、
1.6 克、與 1.0 克。

將經塗覆晶圓置於加熱至 95℃ 之加熱板上經 2 分鐘以
使殘餘溶劑揮發。測量膜厚為 4.4 微米。將晶圓在 NIKON

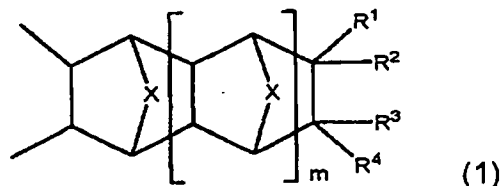
NSR-G3A G-line 步進器上經圖案化鍍鉻玻璃光柵按影像對 G-線 ($\lambda=436$ 奈米) 光曝光。圖案係藉由將晶圓浸漬於 2.38% 氫氧化四甲銨水溶液中 45 秒而顯影。測量最終膜厚為 4.2 微米。

已敘述可用於製造各種電、微電子與光電裝置(如半導體裝置、印刷電路板與顯示裝置)之依照本發明具體實施例。某些此具體實施例為光敏樹脂組成物，其包括具有一或多型由結構式 1 表示之重複單元之鹼溶性聚合物材料，其中至少一型重複單元包括具酸性官能基之側接基；含可與上述具酸性官能基之側接基鍵結之官能基之部份，及光敏材料。這些具體實施例包括一種此部份包括與聚合物不同之可與具酸性官能基之側接基交聯之化合物者，及其中此部份為一型併入聚合物中之重複單元者，其中此其他部份亦可與具酸性官能基之側接基交聯。此外，本發明之具體實施例包括由上述光敏組成物形成之薄膜，其中可將此薄膜圖案化或否；製造此上述薄膜之方法。此外，本發明之具體實施例包括微電子裝置，如半導體裝置或多晶片模組等，合併此薄膜之電-光學裝置，如顯示裝置等，及製造此裝置之方法。

本發明已參考其特定具體實施例之指定細節而敘述。其不意圖將此細節視為本發明範圍之限制，除非其為所附申請專利範圍所涵蓋之程度。

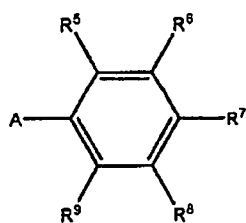
十、申請專利範圍：

1. 一種鹼溶性之聚合物，其包括各由式 1 表示之第一及第二型重複單元：



其中 X 係選自 $(CH_2)_p$ 、氧、硫、或 NR'' ，p 等於 1 或 2， R'' 為 C_1 至 C_3 烷基；m 為 0 至 5 之整數；及 R^1 、 R^2 、 R^3 、與 R^4 各獨立地為氫，線形或分支 (C_1 至 C_{25}) 烴基，線形或分支 (C_1 至 C_{25}) 鹵烴基，線形或分支 (C_1 至 C_{25}) 全鹵烴基，或 $-(CH_2)_n-C(OH)-(CF_3)_2$ 、 $-(CH_2)_n-N(H)-S(O)_2-CF_3$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)-OH$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)-R^{31}$ 、 $-(CH_2)_n-O-C(O)-R^{32}$ 、 $-(CH_2)_n-O-R^{32}$ 、與 $-(CH_2)_n-O-CH(R^{33})-CH(R^{33})-R^{41}$ 之一，其中 n 為 0 至 8 之整數， R^{31} 為以下之一：

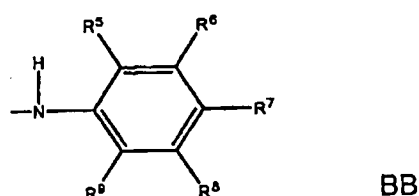
式 AA 單或多官能基酚，其中 A 為選用且若存在則為氧之



AA

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、與 R^9 獨立地表示氫、線形或分支 (C_1 至 C_{25}) 烷基、線形或分支 (C_1 至 C_{25}) 鹵烴基、線形或分支 (C_1 至 C_{25}) 烴基；及 $-(CH_2)_n-O-R^*$ ，其中 n 為 0 至 25 之整數， R^* 為 H 或線形或分支烴基或鹵烴基，其條件為單官能基酚之 R^5 至 R^9 中僅一個為 $-OH$ ，及多官能基酚之 R^5 至 R^9 中超過一個為 $-OH$ ；

式 BB 之胺基-酚，



其中在式 BB 中， R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、與 R^9 如式 AA 所定義，其條件為 R^5 或 R^9 至少之一為 $-OH$ ； $-O-(CH_2)_m-C(O)-OH$ ，其中 m 為 1 至 5 之整數， $-O-R^{33}-C(OH)-(CF_3)_2$ ，其中 R^{33} 為線形或分支 C_1 至 C_3 烷基，或 $-O-(CHR^{40}-CHR^{41}-O)_m-R^{42}$ ，其中 R^{40} 與 R^{41} 之一為 H 且另一為 C_1 至 C_6 烷基，或 R^{40} 與 R^{41} 均為 H ；及 R^{42} 為以下定義之 R^{32} 或 $-C(O)-R^{32}$ 之一； R^{32} 為其中無 A 之式 AA 單或多官能基酚、 $-(CH_2)_m-C(O)-OH$ 、 $R^{33}-C(OH)-(CF_3)_2$ 之一；

其條件為至少一型聚合物主幹內之重複單元中， R^1 至 R^4 至少之一為包括 $-C(OH)-(CF_3)_2$ 、 $-N(H)-S(O)_2-CF_3$ 、單或多官能基酚、胺基-酚、或羧酸之一之側接基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中對於第一型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括 $-C(OH)-(CF_3)_2$ ，及對於第二型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括單或多官能基酚、胺基-酚、或羧酸。
3. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中對於第一型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括 $-N(H)-S(O)_2-CF_3$ ，及對於第二型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括單或多官能基酚、胺基-酚、或羧酸。
4. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中對於第一型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括 $-C(OH)-(CF_3)_2$ ，及對於第二型

重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括羧酸。

5. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中對於第一型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括 $-C(OH)-(CF_3)_2$ ，及對於第二型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括 $-N(H)-S(O)_2-CF_3$ 。
6. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中對於第一型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括 $-C(OH)-(CF_3)_2$ ，及對於第二型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括胺基-酚。
7. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中對於第一型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括 $-N(H)-S(O)_2-CF_3$ ，及對於第二型重複單元， R^1 至 R^4 至少之一包括羧酸。
8. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中 X 為 $-CH_2-$ ， m 為 0，及對於第一型重複單元， R^1 至 R^4 之三為氫且另一為 $-CH_2-C(OH)(CF_3)_2$ 或 $-CH_2-N(H)-S(O)_2-CF_3$ ，及對於第二型重複單元， R^1 至 R^4 之三為氫且另一為含環氧基之基。
9. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中 X 為 $-CH_2-$ ， m 為 0，及對於第一型重複單元， R^1 至 R^4 之三為氫且另一為 $-CH_2-N(H)-S(O)_2-CF_3$ ，及對於第二型重複單元， R^1 至 R^4 之三為氫且另一包括單或多官能基酚、胺基-酚、或羧酸。
10. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中 X 為 $-CH_2-$ ， m 為 0，及對於第一型重複單元， R^1 至 R^4 之三為氫且另一為 $-CH_2-C(OH)(CF_3)_2$ ，及對於第二型重複單元， R^1 至 R^4 之三為氫且另一為羧酸。
11. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中 X 為 $-CH_2-$ ， m 為 0，及對於第一型重複單元， R^1 至 R^4 之三為氫且另一為

-CH₂-C(OH)(CF₃)₂，及對於第二型重複單元，R¹至 R⁴之三為氫且另一包括胺基-酚。

12. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中 X 為 -CH₂-，m 為 0，及對於第一型重複單元，R¹至 R⁴之三為氫且另一為 -CH₂-N(H)-S(O)₂-CF₃，及對於第二型重複單元，R¹至 R⁴之三為氫且另一為羧酸。

13. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中 X 為 -CH₂-，m 為 0，及對於第一型重複單元，R¹至 R⁴之三為氫且另一為 -CH₂-C(OH)(CF₃)₂，及對於第二型重複單元，R¹至 R⁴之三為氫且另一為乙酸。

14. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中 X 為 -CH₂-，m 為 0，及對於第一型重複單元，R¹至 R⁴之三為氫且另一為 -CH₂-C(OH)(CF₃)₂，及對於第二型重複單元，R¹至 R⁴之三為氫且另一為丙酸。

15. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中 X 為 -CH₂-，m 為 0，及對於第一型重複單元，R¹至 R⁴之三為氫且另一為 -CH₂-C(OH)(CF₃)₂，及對於第二型重複單元，R¹至 R⁴之三為氫且另一包括羧酸，第二型重複單元係衍生自降萜烯羧酸三甲基矽烷酯、降萜烯乙酸三甲基矽烷酯、或降萜烯丙酸三甲基矽烷酯。

16. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中第一型及第二型重複單元係各衍生自羥基六氟異丙基降萜烯與降萜烯羧酸三甲基矽烷酯。

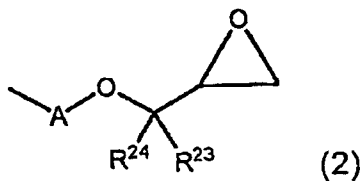
17. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中第一型及第二型重

複單元係各衍生自羥基六氟異丙基降萜烯與降萜烯乙酸三甲基矽烷酯。

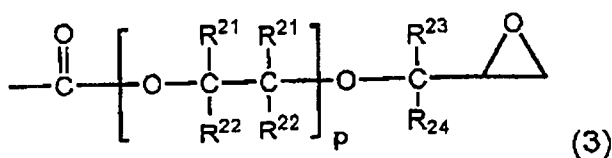
18. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中第一型及第二型重複單元係各衍生自羥基六氟異丙基降萜烯與降萜烯丙酸三甲基矽烷酯。

19. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中第一型及第二型重複單元係各衍生自羥基六氟異丙基降萜烯與降萜烯亞甲基三氟甲磺醯胺。

20. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中此聚合物進一步包括第三型重複單元，此由式 1 表示之第三型重複單元進一步包括：(a) 結構式 2 之含環氧基之基：

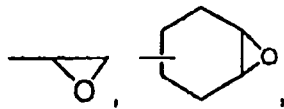


其中 A 為選自 C₁ 至 C₆ 線形、分支與環形伸烷基之鍵聯基，及 R²³ 與 R²⁴ 係獨立地選自 H、甲基與乙基；(b) 結構式 3 之含環氧基之基：

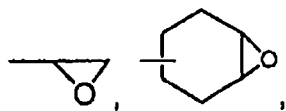


其中 p 為 0 至 6 之整數，及 R²³ 與 R²⁴ 如以上所定義；

(c) R¹、R²、R³、與 R⁴ 之二經選自 C₁ 至 C₂₅ 線形、分支與環形伸烷基與伸烷基芳基鍵聯在一起之任何組合，其條件為 R¹、R²、R³、與 R⁴ 至少之一係以結構式 2 之含環氧基之基封端；及 (d) 經

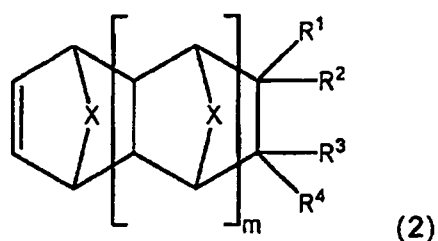


與 $-R^{25}-CH_2-O-R^{26}$ 之一封端之芳族、線形或分支烴基、鹵烴基或全鹵烴基部份，其中 R^{25} 為伸芳基或 $-N(R^{27})$ ，其中 R^{27} 為氫、線形或分支（ C_1 至 C_4 ）烴基，及 R^{26} 為氫、線形或分支（ C_1 至 C_4 ）烴基，其條件為 R^1 、 R^2 、 R^3 、與 R^4 至少之一經



與 $-R^{25}-CH_2-O-R^{26}$ 之一封端；其中不選自 (a)、(b)、(c)、或 (d) 之基之 R^1 、 R^2 、 R^3 、與 R^4 獨立地為氫或線形或分支（ C_1 至 C_{25} ）烴基，其條件為第一與第二型重複單元之一為包括羧酸基側接基。

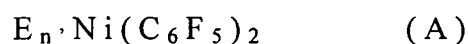
21. 如申請專利範圍第 20 項之聚合物，其中第三型重複單元係衍生自烷基環氧丙醚降萘烯。
22. 如申請專利範圍第 20 項之聚合物，其中第一型重複單元係各衍生自羥基六氟異丙基降萘烯、降萘烯羧酸三甲基矽烷酯、與烷基環氧丙醚降萘烯。
23. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中第一型重複單元對第二型重複單元之莫耳比例為約 5:95 至約 95:5 之範圍。
24. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之聚合物之方法，其包括聚合至少兩種由結構式 (2) 表示之單體：



其中 X、p、m、及各 R^1 、 R^2 、 R^3 、與 R^4 係如式(1)所定義。

25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中單體係在鎳化合物或鈮化合物存在下，以乙烯基加成聚合法聚合。

26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中觸媒係由式(A)表示：



其中 n' 為 1 或 2，及 E 為供應兩個電子之配位子。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中 n' 為 1 且 E 為 π 芳烴配位子。

28. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中 n' 為 2 且 E 為四氫呋喃、乙酸乙酯或二噁烷。

29. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中觸媒為單或多成分第 VIII 族過渡金屬觸媒。

30. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中觸媒為一種在欲聚合之單體存在下，組合前觸媒與共觸媒而原位製備之多成分觸媒。

31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中前觸媒為一種含因與共觸媒反應而轉化成活性觸媒之化合物之第 VIII 族過渡金屬。

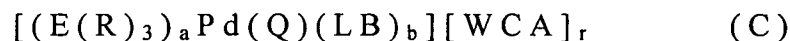
32. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中前觸媒為一種由下式(B)表示之化合物：



其中 R^x 為異丙基或環己基；及 L' 為三氟乙酸基或三氟甲磺酸基。

33. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中前觸媒為三氟甲磺酸（烯丙基）鈀 - （三環己膦）、三氟甲磺酸（烯丙基）鈀 - （三異丙膦）、三氟乙酸（烯丙基）鈀 - （三環己膦）、或三氟乙酸（烯丙基）鈀 - （三異丙膦）。

34. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中前觸媒為一種由下式 (C) 表示之化合物：



其中 $\text{E}(\text{R})_3$ 表示第 15 族中性電子予體配位子，其中 E 為元素週期表第 15 族之元素，而且 R 獨立地表示氫或其同位素之一、或含陰離子性烴基之部份；Q 為選自羧酸基、硫羧酸基、與二硫羧酸基之陰離子性配位子；LB 為路易士鹼；WCA 表示弱配位陰離子；a 表示 1 或 2 之整數；及 b 表示 1 或 2 之整數，其中 $a+b$ 為 3。

35. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中前觸媒包括肆（五氟苯基）硼酸鋰、肆（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基苯銨、或其組合。

36. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中前觸媒對共觸媒莫耳比例為約 1:1 至約 1:10 之範圍。

37. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中聚合係在溶劑存在下進行，此溶劑包括脂族溶劑、芳族溶劑、或其混合物。

38. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中溶劑為烷屬烴、環

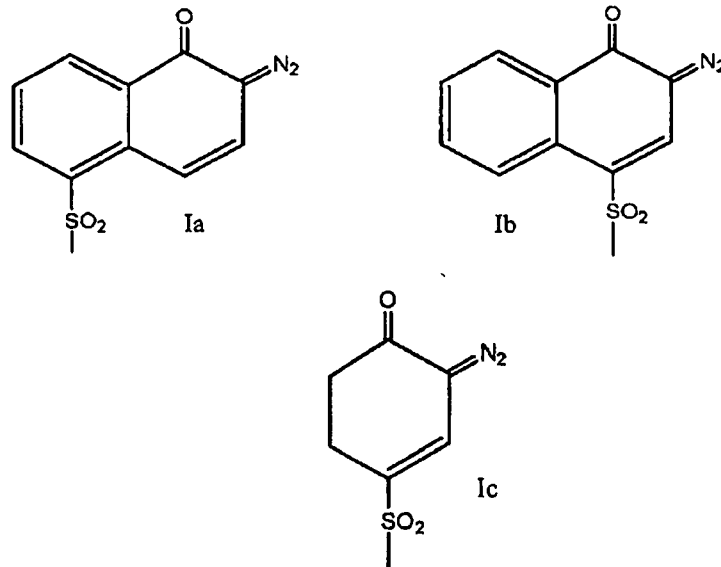
烷屬烴、或其混合物。

39. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中溶劑為戊烷、己烷、庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯、苯、二乙醚、四氫呋喃、乙酸酯、乙酸乙酯、酯、內酯、酮、醯胺、或其二或更多種之混合物。
40. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中聚合物之分子量為約 5,000 至約 100,000 之範圍。
41. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中聚合物之分子量為約 6,000 至約 80,000 之範圍。
42. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中聚合物之分子量為約 8,000 至約 60,000 之範圍。
43. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中聚合物之多分散指數為 5 以下。
44. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中聚合物本質上為無規共聚物。
45. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中聚合物包括本質上無規共聚物與嵌段共聚物之混合物。
46. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中聚合方法為一種溶液聚合法。
47. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中聚合方法係藉由將包括預形成觸媒之溶液或包括觸媒成分之溶液加入包括單體與鏈轉移劑之溶液而進行。
48. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中將包括前觸媒之溶液加入包括單體、鏈轉移劑與共觸媒之溶液。

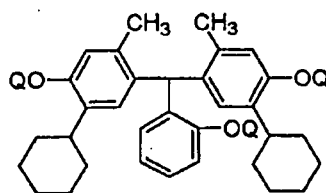
49. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中將包括前觸媒之溶液預先混合包括共觸媒之溶液，然後加入包括單體與鏈轉移劑之溶液。
50. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中此方法為一種分批方法，其中將單體、鏈轉移劑與溶劑之混合物在反應器中組合，及將包括共觸媒之溶液與包括前觸媒之溶液加入反應器。
51. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中此方法為一種半分批方法，其中將包括單體或單體之部份混合物、鏈轉移劑、前觸媒、與共觸媒之溶液置於反應器中，及將其他單體或其餘單體混合物經範圍為 1 分鐘至 24 小時之時間加入反應器。
52. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中此方法為一種半分批方法，其中將反應混合物置於反應器中，及將部份或所有鏈轉移劑與一或多種單體經一段時間加入反應器。
53. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中聚合方法用溶劑包括一或多種脂族烴。
54. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中聚合方法用溶劑包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、環己烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲基丙烷、1-氯戊烷、四氫呋喃、1,4-二噁烷、二乙醚、苯、二甲苯、甲苯、茚、氯苯、鄰二氯苯、鹵烴、或其二或更多種之混合物。

55. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中聚合方法用溶劑包括苯、氟苯、鄰二氟苯、對二氟苯、五氟苯、六氟苯、鄰二氯苯、氯苯、甲苯、鄰-、間-或對-二甲苯、環己烷、苯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、或其二或更多種之混合物。
56. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中至少一種單體為含酸性基單體且此酸性基經保護。
57. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中在完成聚合後，任何經保護酸性基為未保護。
58. 如申請專利範圍第 56 項之方法，其中保護基為第三丁基。
59. 如申請專利範圍第 56 項之方法，其中保護基為第三丁氧基羰基、四氫吡喃-2-基、甲氧基甲基、或其二或更多種之組合。
60. 如申請專利範圍第 56 項之方法，其中保護基為三烷基矽烷基。
61. 如申請專利範圍第 56 項之方法，其中保護基為三甲基矽烷基。
62. 一種光敏樹脂組成物，其包括：如申請專利範圍第 1 項之鹼溶性聚合物，其中第一與第二型重複單元至少之一包括酸性基；光敏材料；及含在 130℃ 至 300℃ 範圍之溫度可與酸性基交聯之官能基之部份。

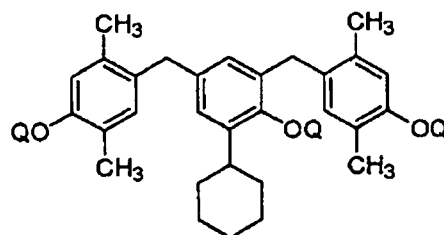
63. 如申請專利範圍第 62 項之組成物，其中光敏材料包括各由式 (Ia)、(Ib) 與 (Ic) 表示之二疊氮 1,2-萘醌-5-磺醯基結構、二疊氮 1,2-萘醌-4-磺醯基結構及 / 或二疊氮苯醌結構：



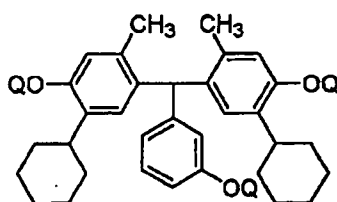
64. 如申請專利範圍第 62 項之組成物，其中光敏材料包括一或多種光敏材料 PSM-1 至 PSM-5，其中：光敏材料 PSM-1 係由下式表示：



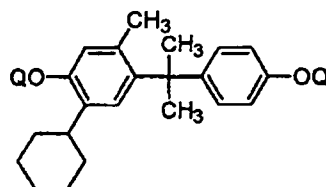
光敏材料 PSM-2 係由下式表示：



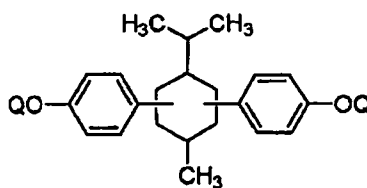
光敏材料 PSM-3 係由下式表示：



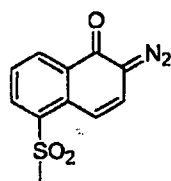
光敏材料 PSM-4 係由下式表示：



光敏材料 PSM-5 係由下式表示：



及其中在各式 PSM-1 至 PSM-5 中，Q 為氫原子或



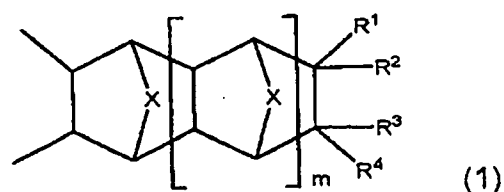
其條件為全部 Q 中不超過 10% 為氫原子。

65. 如申請專利範圍第 62 項之組成物，其中含可與酸性基鍵結之官能基之部份包括鹼溶性聚合物之重複單元。
66. 如申請專利範圍第 62 項之組成物，其中光敏材料與鹼溶性聚合物具有約 1:100 至 1:2 之重量份比例。
67. 如申請專利範圍第 62 項之組成物，其中可與鹼溶性聚合物之酸性基鍵結之基包括環氧基、環氧基環己基、噁唑啉基、羥甲基、烷氧基甲基、或其二或更多種之組合，及其中鍵結為交聯反應。
68. 如申請專利範圍第 62 項之組成物，其中可與鹼溶性聚合物之酸性基鍵結之基包括、環氧丙基、2-噁唑啉-2-基、

N-羥基甲胺基羰基、N-甲氧基甲胺基羰基、或其二或更多種之組合，及其中鍵結為交聯反應。

69. 如申請專利範圍第 62 項之組成物，其中含可與鹼溶性聚合物之酸性基鍵結之官能基之部份包括聯酚 A 環氧樹脂、聯酚 F 環氧樹脂、含聚矽氧環氧樹脂、丙二醇二環氧丙醚、聚丙二醇二環氧丙醚、環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、聚甲基（環氧丙氧基丙基）環己烷、N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥甲基甲基丙烯醯胺、糠醇、苄醇、柳醇、1,2-苯二甲醇、1,3-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇、可溶酚醛樹脂型酚樹脂、或其二或更多種之組合，及其中鍵結為交聯反應。
70. 如申請專利範圍第 62 項之組成物，其中含可與鹼溶性聚合物之酸性基鍵結之官能基之部份包括 2-甲基-2-噁唑啉、2-乙基-2-噁唑啉、1,3-貳（2-噁唑啉-2-基）苯、1,4-貳（2-噁唑啉-2-基）苯、2,2'-貳（2-噁唑啉）、2,6-貳（4-異丙基-2-噁唑啉-2-基）吡啶、2,6-貳（4-苯基-2-噁唑啉-2-基）吡啶、2,2'-亞異丙基貳（4-苯基-2-噁唑啉）、(S,S)-(-)-2,2'-亞異丙基貳（4-第三丁基-2-噁唑啉）、聚（2-丙烯基-2-噁唑啉）、或其二或更多種之組合，及其中鍵結為交聯反應。
71. 如申請專利範圍第 62 項之組成物，其中組成物進一步包括一或多種溶解促進劑、矽烷偶合劑、調平劑、抗氧化劑、阻燃劑、塑性劑、或交聯劑。
72. 一種半導體裝置，其包括如申請專利範圍第 62 項之組成物之硬化層。

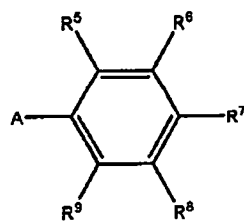
73. 如申請專利範圍第 72 項之半導體裝置，其中硬化層為位於半導體裝置上之絕緣及/或保護層。
74. 如申請專利範圍第 72 項之半導體裝置，其中硬化層係在硬化前圖案化。
75. 如申請專利範圍第 74 項之半導體裝置，其中硬化包括將裝置在圖案化後於 130°C 至 300°C 範圍之溫度加熱。
76. 一種顯示裝置，其包括具有預定圖案且位於形成於基板上之電路上之絕緣及/或保護層，其中絕緣及/或保護層包括如申請專利範圍第 62 項之光敏樹脂組成物之硬化產物。
77. 一種形成半導體裝置之方法，其包括：在其上具有電子電路之基板上提供一層如申請專利範圍第 62 項之光敏樹脂組成物；將光敏樹脂組成物層圖案化；及將光敏樹脂組成物層硬化。
78. 一種形成顯示裝置之方法，其包括：在其上具有顯示元件之顯示基板上提供一層如申請專利範圍第 62 項之光敏樹脂組成物；將光敏樹脂組成物層圖案化；及將光敏樹脂組成物層硬化。
79. 一種光敏樹脂組成物，其包括鹼溶性聚合物、光敏材料、及含在 130°C 至 300°C 之溫度可與鹼溶性聚合物之酸性基交聯之官能基之部份，其中鹼溶性聚合物包括由結構式 1 表示之重複單元，



其中 X 係選自 $(\text{CH}_2)_p$ 、氧、硫、或 NR'' ，p 等於 1 或 2， R''

爲 C_1 至 C_3 烷基； m 爲 0 至 5 之整數；及 R^1 、 R^2 、 R^3 、與 R^4 各獨立地爲氫，線形或分支（ C_1 至 C_{25} ）烴基，線形或分支（ C_1 至 C_{25} ）鹵烴基，線形或分支（ C_1 至 C_{25} ）全鹵烴基，或 $-(CH_2)_n-C(OH)-(CF_3)_2$ 、 $-(CH_2)_n-N(H)-S(O)_2-CF_3$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)-OH$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)-R^{31}$ 、 $-(CH_2)_n-O-C(O)-R^{32}$ 、 $-(CH_2)_n-O-R^{32}$ 、與 $-(CH_2)_n-O-CH(R^{33})-CH(R^{33})-R^{41}$ 之一，其中 n 爲 0 至 8 之整數， R^{31} 爲以下之一：

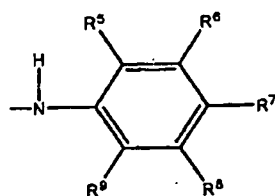
式 AA 單或多官能基酚，其中 A 爲氧之



AA

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、與 R^9 獨立地表示氫、線形或分支（ C_1 至 C_{25} ）烷基、線形或分支（ C_1 至 C_{25} ）鹵烴基、線形或分支（ C_1 至 C_{25} ）烴基；及 $-(CH_2)_n-O-R^*$ ，其中 n 爲 0 至 25 之整數， R^* 爲 H 或線形或分支烴基或鹵烴基，其條件爲單官能基酚之 R^5 至 R^9 中僅一個爲 $-OH$ ，及多官能基酚之 R^5 至 R^9 中超過一個爲 $-OH$ ；

式 BB 之胺基-酚，

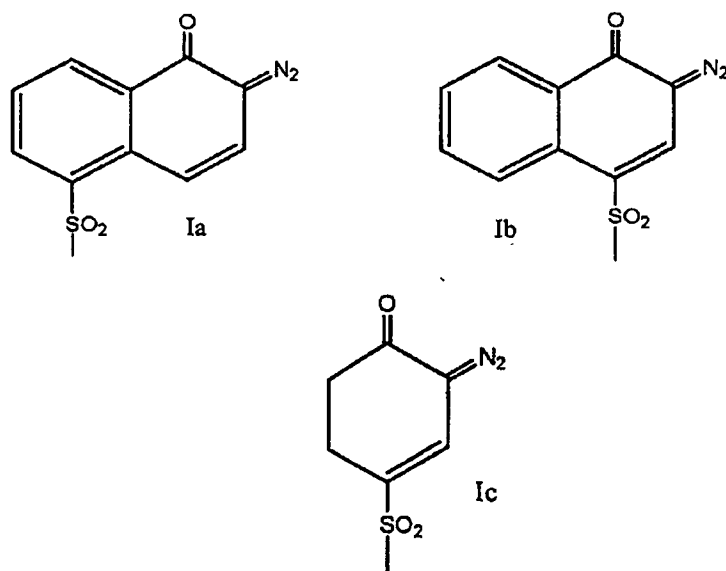


BB

其中在式 BB 中， R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、與 R^9 如式 AA 所定義，其條件爲 R^5 或 R^9 至少之一爲 $-OH$ ； $-O-(CH_2)_m-C(O)-OH$ ，其中 m 爲 1 至 5 之整數， $-O-R^{33}-C(OH)-(CF_3)_2$ ，其中 R^{33}

為線形或分支 C_1 至 C_6 烷基，或 $-O-(CHR^{40}-CHR^{41}-O)_m-R^{42}$ ，其中 R^{40} 與 R^{41} 之一為 H 且另一為 C_1 至 C_3 烷基，或 R^{40} 與 R^{41} 均為 H ；及 R^{42} 為以下定義之 R^{32} 或 $-C(O)-R^{32}$ 之一； R^{32} 為其中無 A 之式 AA 單或多官能基酚、 $-(CH_2)_m-C(O)-OH$ 、 $R^{33}-C(OH)-(CF_3)_2$ 之一；其條件為至少一型聚合物主幹內之重複單元中， R^1 至 R^4 至少之一為包括 $-C(OH)-(CF_3)_2$ 、 $-N(H)-S(O)_2-CF_3$ 、單或多官能基酚、胺基-酚、或羧酸之一之側接基；及

其中光敏材料包括各由式 Ia 、 Ib 與 Ic 表示之二疊氮 1,2-萘醌-5-磺醯基結構、二疊氮 1,2-萘醌-4-磺醯基結構及/或二疊氮苯醌結構：



80. 如申請專利範圍第 79 項之光敏樹脂組成物，其中含可與鹼溶性聚合物之酸性基鍵結之官能基之部份包括鹼溶性聚合物之重複單元。

81. 如申請專利範圍第 79 項之光敏樹脂組成物，其中鹼溶性聚合物包括其中 R^1 至 R^4 至少之一包括 $-C(OH)-(CF_3)_2$ 或 $-N(H)-S(O)_2-CF_3$ 之第一型重複單元，及其中 R^1 至 R^4 至少

之一包括羧基之第二型重複單元。

82. 如申請專利範圍第 81 項之光敏樹脂組成物，其中第一型重複單元為鹼溶性聚合物之 50 莫耳%以上。

83. 如申請專利範圍第 79 項之光敏樹脂組成物，其中光敏材料與鹼溶性聚合物具有約 1:100 至 1:2 之重量份比例。