



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I694098 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：105123570

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08G81/02 (2006.01)

C08L25/08 (2006.01)

C08L35/00 (2006.01)

C08L61/06 (2006.01)

G03F7/023 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

(30)優先權：2015/08/21 日本

JP2015-163438

(71)申請人：日商住友電木股份有限公司 (日本) SUMITOMO BAKELITE CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：穴田亘平 ANADA, KOHEI (JP)；大西治 ONISHI, OSAMU (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 1717630A

JP 2000-122278A

JP 2005-105209A

審查人員：王宗偉

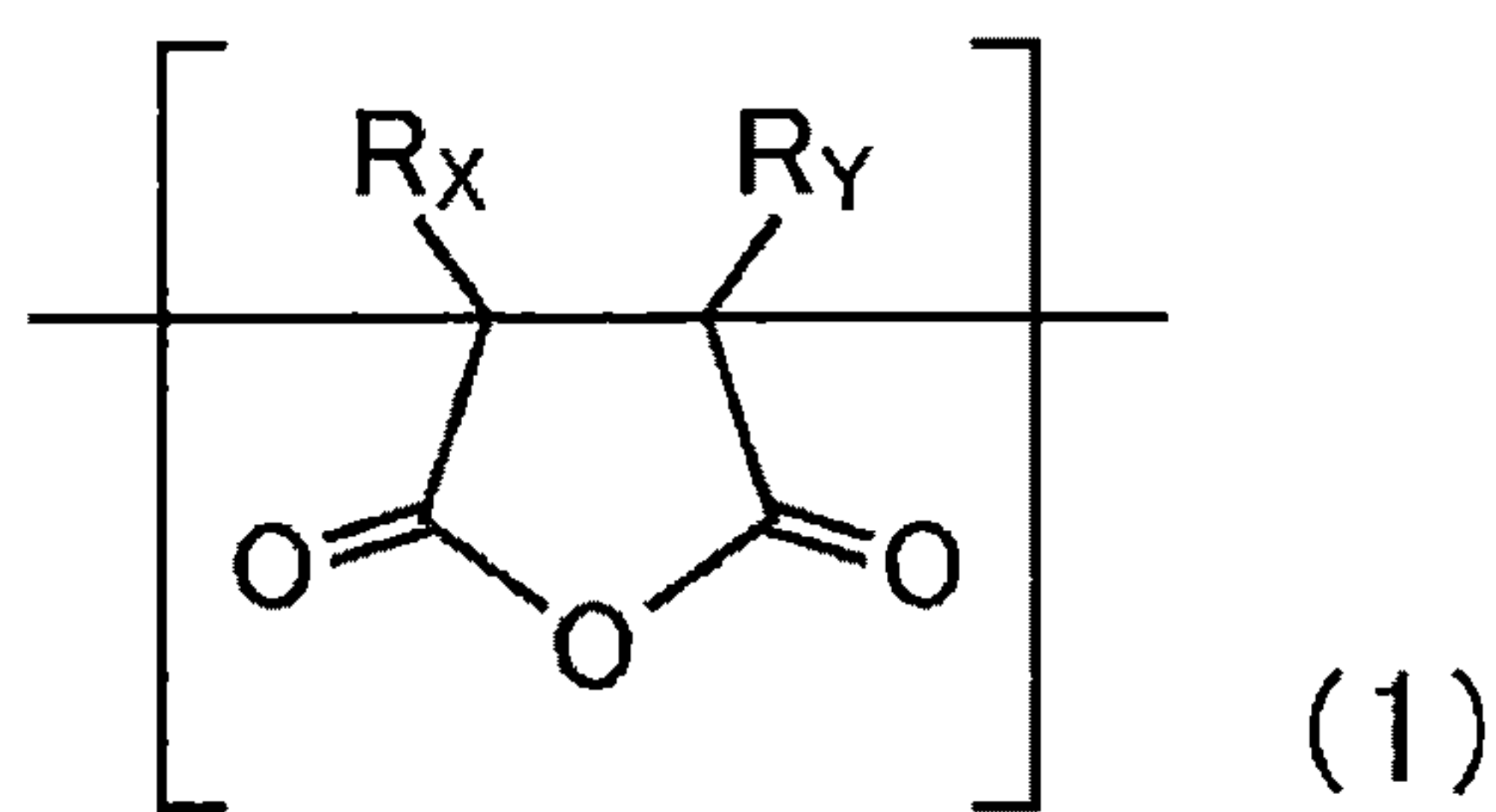
申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 49 頁

(54)名稱

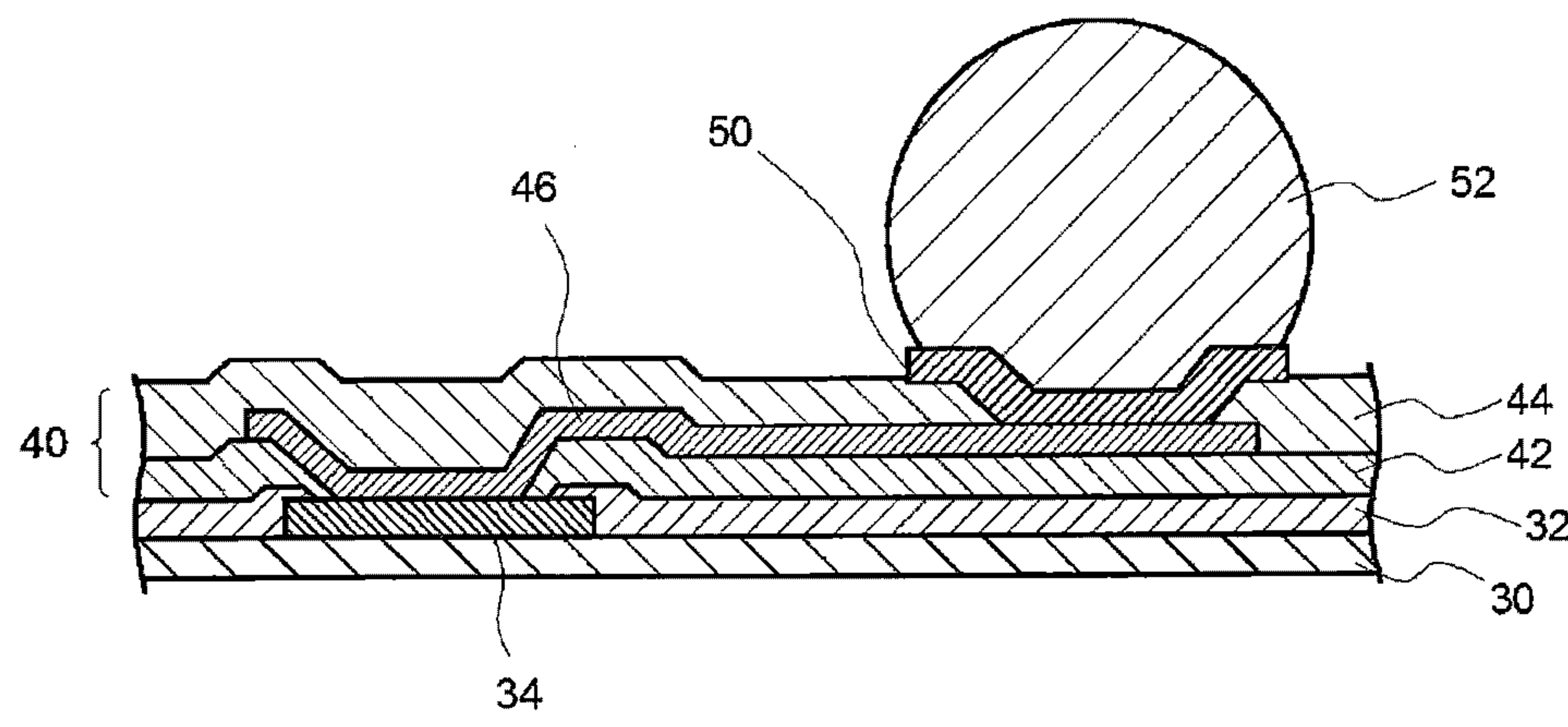
樹脂組成物、感光性樹脂組成物、樹脂膜及電子裝置

(57)摘要

本發明之樹脂組成物含有酚樹脂及含有以下之式(1)所表示之重複單位之聚合物。

(式(1)中，R_X、R_Y 分別獨立地為氫或碳數 1~3 之有機基)

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 30 . . . 層間絕緣膜
 - 32 . . . 鈍化膜
 - 34 . . . 最上層配線
 - 40 . . . 再配線層
 - 42、44 . . . 絕緣層
 - 46 . . . 再配線
 - 50 . . . UBM 層
 - 52 . . . 凸塊
 - 100 . . . 電子裝置

圖1

100

I694098

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：



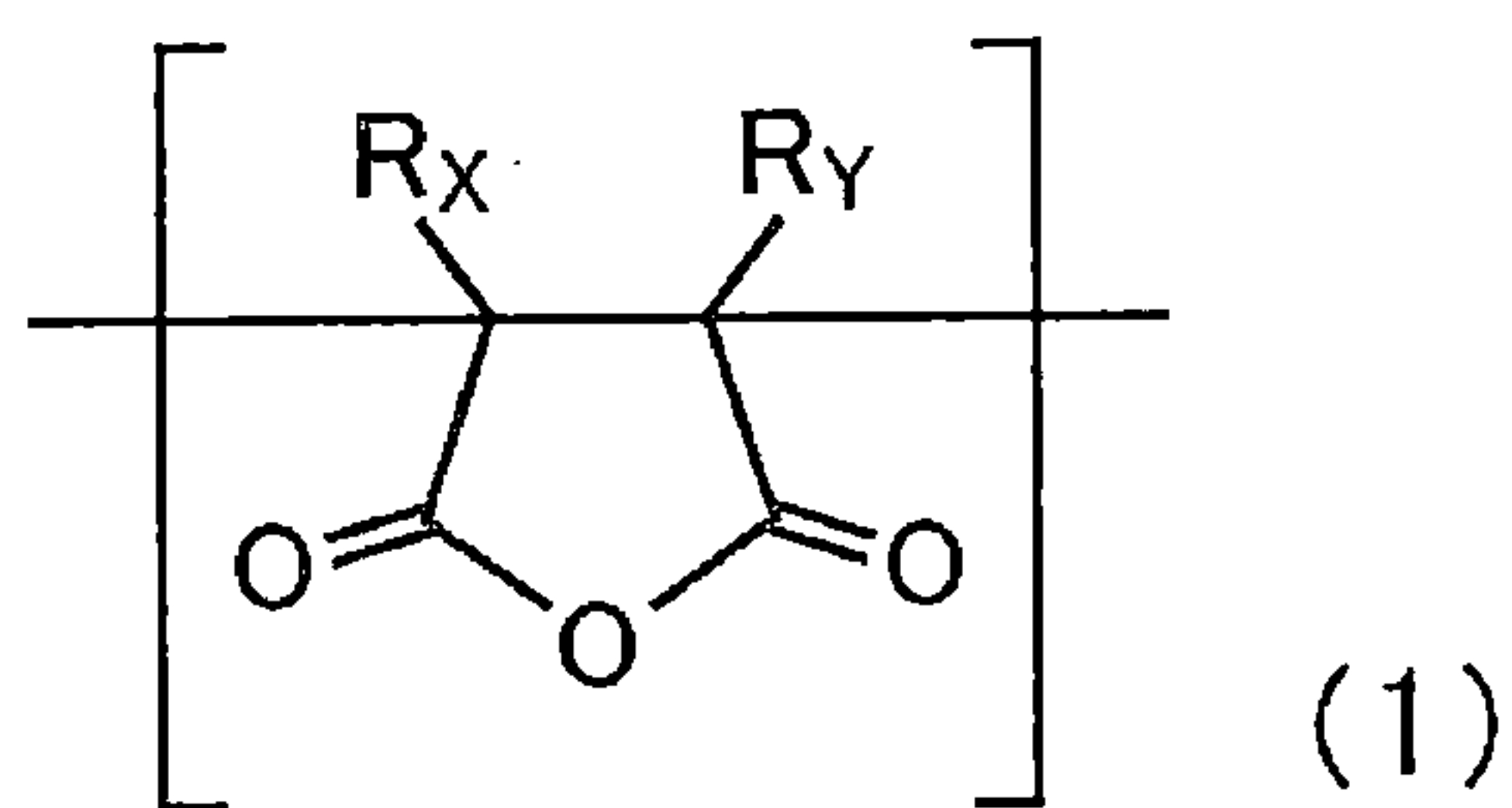
【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物、感光性樹脂組成物、樹脂膜及電子裝置

RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIN
FILM, AND ELECTRONIC DEVICE

【中文】

本發明之樹脂組成物含有酚樹脂及含有以下之式(1)所表示之重複單位之聚合物。



(式(1)中， R_X 、 R_Y 分別獨立地為氫或碳數1~3之有機基)

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

30：層間絕緣膜

32：鈍化膜

34：最上層配線

40：再配線層

42、44：絕緣層

46：再配線

50：UBM 層

52：凸塊

100：電子裝置

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物、感光性樹脂組成物、樹脂膜及電子裝置

RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIN FILM, AND ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

● 【0001】 本發明係關於一種樹脂組成物、感光性樹脂組成物、樹脂膜及電子裝置。

【先前技術】

● 【0002】 酚樹脂由於解像性優異，且具有高耐熱性及機械強度，故而進行有對構成各種電子裝置之樹脂膜之應用之研究。

● 【0003】 例如，於專利文獻 1 中揭示有可用作 IC、LSI 等元件之製造所使用之超微細加工用抗蝕劑之正型光阻。更具體而言，揭示有由間甲酚酚醛清漆樹脂與鄰甲酚酚醛清漆樹脂所構成之樹脂混合物、及由 1,2-醌二疊氮化合物所構成之組成物。

又，根據該文獻，藉由採用該構成，可提供一種感度、殘膜率及與支持體之密接性優異之正型光阻。

● 【0004】 又，近年來，提出有含有使具有特定結構之酚化合物與脂肪族醛化合物進行縮合而獲得之酚醛清漆型酚樹脂作為必需成分之正型光阻組成物（例如參照專利文獻 2）。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻 1：日本特開平 2－55359 號公報

專利文獻 2：日本特開 2013－174702 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 然而，作為對構成電子裝置之樹脂膜所要求之耐熱性，要求成為更高之水準，習知存在之含有酚樹脂之樹脂組成物無法滿足該要求。

又，存在此種背景，亦存在關於含有酚樹脂之感光性樹脂組成物之開發滯後之實情。

【0007】 鑒於此種情況，本發明提供一種耐熱性優異，例如於製成感光性樹脂組成物時能夠平衡性良好地表現優異之感度與高耐熱性之樹脂組成物。

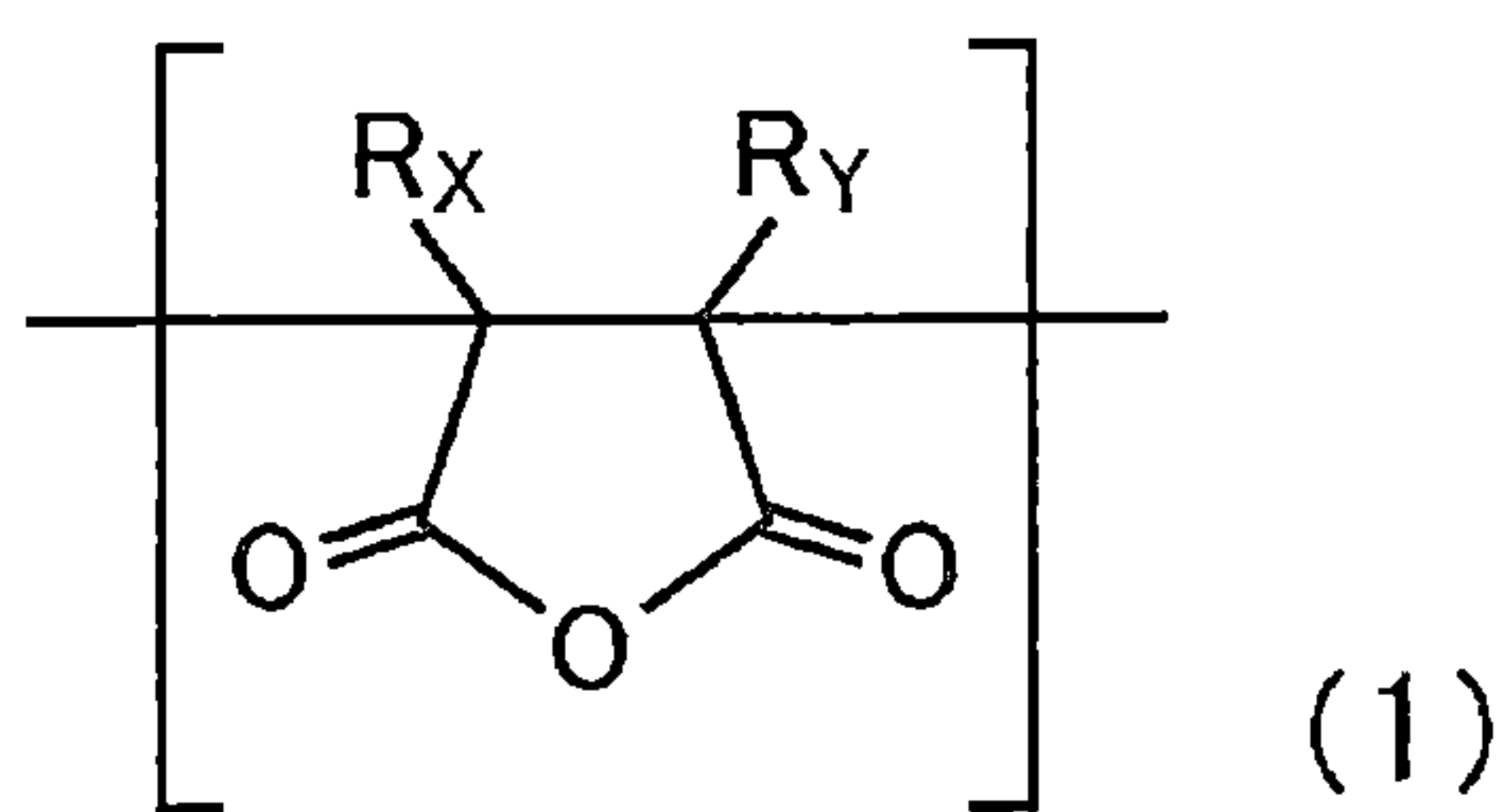
[解決課題之技術手段]

【0008】 根據本發明，

提供一種樹脂組成物，其含有

酚樹脂、及

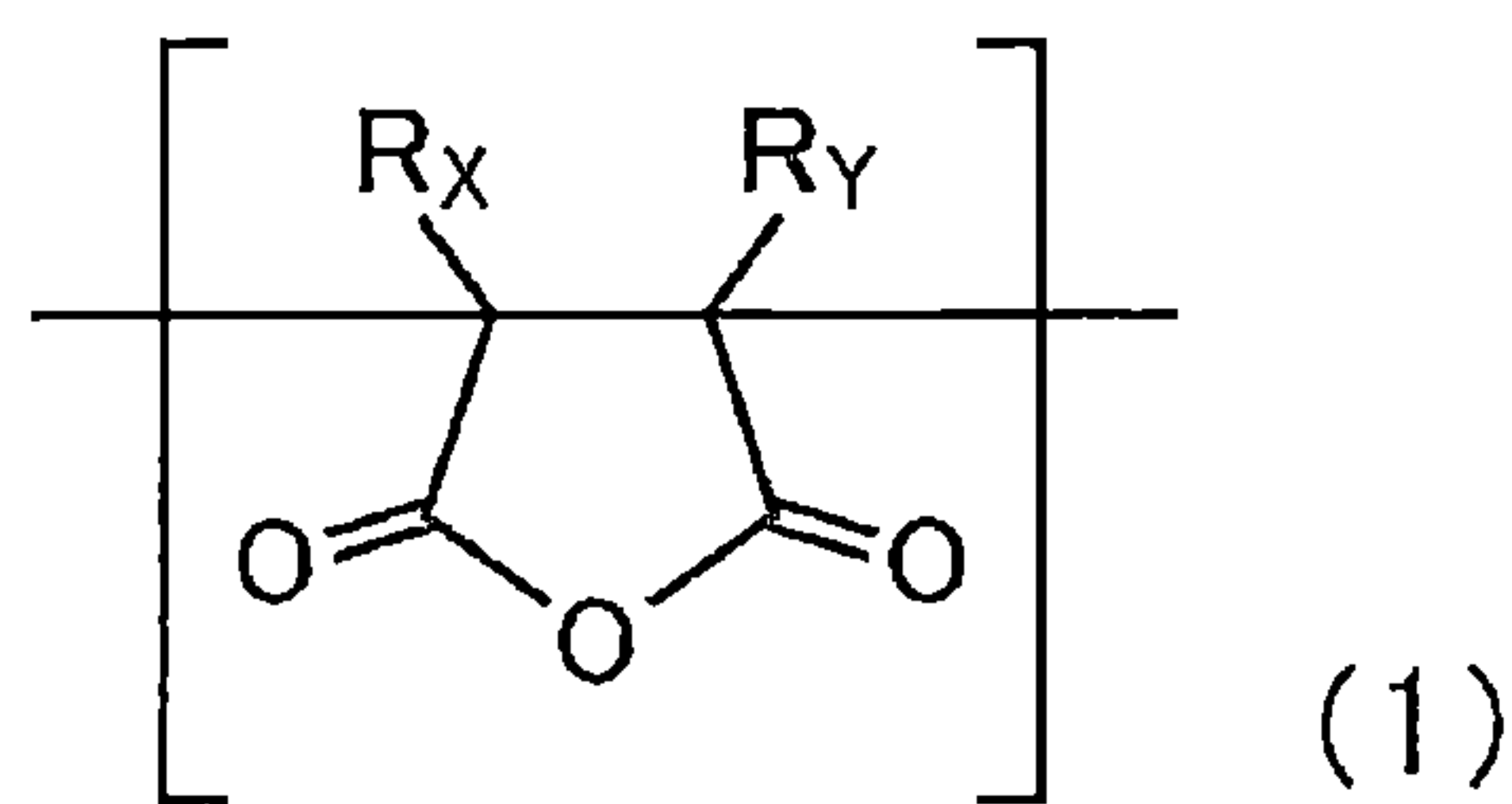
含有以下之式（1）所表示之重複單位之聚合物。



(式(1)中， R_X 、 R_Y 分別獨立地為氫或碳數1~3之有機基)

【0009】 又，根據本發明，

提供一種樹脂組成物，其包含含有下述式(1)所表示之重複單位之聚合物之酸酐部位與酚樹脂所具備之酚性羥基構成酯鍵之酯化合物。



(式(1)中， R_X 、 R_Y 分別獨立地表示氫或碳數1~3之有機基)

【0010】 又，根據本發明，

提供一種感光性樹脂組成物，其含有

上述樹脂組成物、及

感光劑。

【0011】 又，根據本發明，提供一種由上述樹脂組成物所構成之樹脂膜。

【0012】 又，根據本發明，提供一種由上述感光性樹脂組成物所構成之樹脂膜。

【0013】 又，根據本發明，提供一種具備上述樹脂膜之電子裝置。

[發明之效果]

【0014】 根據本發明，可提供一種耐熱性優異，例如於製成感光性樹脂組成物時能夠平衡性良好地表現優異之感度與高耐熱性之樹脂組成物、使用其之樹脂膜及電子裝置。

【圖式簡單說明】

【0015】 上述目的、及其他目的、特徵及優點藉由以下所述之較佳實施形態、及隨附於其之以下之圖式而進一步明瞭。

【0016】 圖 1 係表示本實施形態之電子裝置之一例之剖面圖。

圖 2 係實施例所使用之聚合物 2 與使其改質而成之組成物之紅外吸收光譜圖。

【實施方式】

【0017】 以下，適當使用圖式對實施形態進行說明。再者，於所有圖式中，對同樣之構成要素標註同樣之符號，適當省略說明。又，「～」若無特別說明，則表示以上至以下。

【0018】 [樹脂組成物]

首先，對本實施形態之樹脂組成物進行說明。

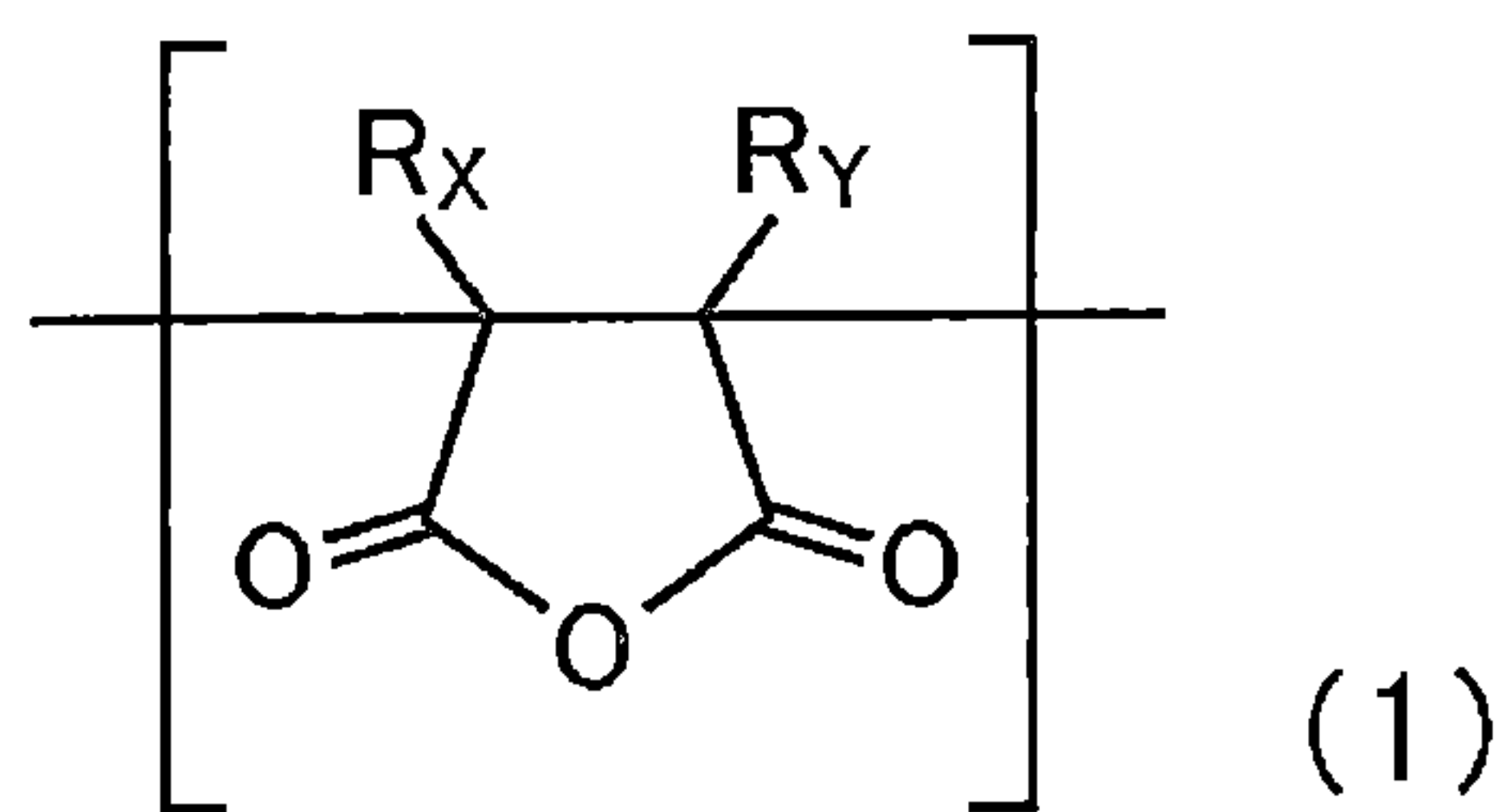
本實施形態之樹脂組成物係以下所示者。

一種樹脂組成物，其含有

酚樹脂、及

含有以下之式（1）所表示之重複單位之聚合物。

【0019】



(式(1)中， R_X 、 R_Y 分別獨立地為氫或碳數1~3之有機基)

【0020】 本實施形態之樹脂組成物可較習知存在之含有酚樹脂之樹脂組成物表現高耐熱性。

詳細機制並不明確，例如為含有酚樹脂、及含有上述式(1)所表示之重複單位之聚合物者，但認為酚樹脂具備之酚性羥基作用於式(1)所表示之結構單位，其結果，聚合物與酚樹脂成為緊密之連結結構。

此種本實施形態之樹脂組成物可較佳地用於感光性樹脂組成物。該感光性樹脂組成物可含有樹脂組成物及感光劑。

【0021】 以下，對構成本實施形態之樹脂組成物之各成分進行說明。

【0022】 (酚樹脂)

首先，對本實施形態之樹脂組成物所包含之酚樹脂進行說明。

本實施形態之酚樹脂可使用習知公知者。作為上述酚樹脂，並無特別限定，例如可列舉酚醛清漆型酚樹脂、可溶酚醛型酚樹脂、芳基仲烷基型酚樹脂等。作為酚樹脂，可單獨使用該等中之1種，可併用具有不同重量平均分子量之2種以上，亦可將1種或2種以上及其等之預聚物併用。其中，較佳為使用酚醛清漆型酚樹脂。

【0023】 酚醛清漆型酚樹脂只要為使酚類與醛類於無觸媒或酸性觸媒之存在下進行反應而獲得之樹脂，則可根據用途適當選擇。例如，亦可使用無規酚醛清漆型或高鄰位酚醛清漆型之酚樹脂。

再者，該酚醛清漆型酚樹脂通常可於將醛類相對於酚類之莫耳比（醛類／酚類）控制為 0.5～1.0 後進行反應而獲得。

【0024】 作為製備該酚醛清漆型酚樹脂時所使用之酚類之具體例，例如可列舉：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、二甲苯酚、烷基酚類、鄰苯二酚、間苯二酚等。再者，該等酚類可單獨使用或混合 2 種以上而使用。

【0025】 又，作為製備酚醛清漆型酚樹脂時所使用之醛類，例如可使用甲醛、多聚甲醛、苯甲醛等醛化合物、及成為該等醛化合物之產生源的物質、或該等醛化合物之溶液等。再者，該等醛類可單獨使用或混合 2 種以上而使用。

【0026】 作為本實施形態之酚樹脂之分子量，例如以重量平均分子量（Mw）計較佳為 300 以上，更佳為 1000 以上，進而較佳為 2000 以上，尤佳為 3000 以上。藉由使重量平均分子量（Mw）為上述下限值以上，可使樹脂組成物與由樹脂組成物獲得之樹脂膜之機械強度及耐熱性提高。

作為該酚樹脂之分子量，例如以重量平均分子量（Mw）計較佳為 20000 以下，更佳為 18000 以下，進而較佳為 15000 以下。藉由使重量平均分子量（Mw）為上述上限值以下，可實現製造樹脂組成物時之作業性之提高、由樹脂組成物獲得樹脂膜時之成形性之提高。

進而，可實現樹脂組成物與由樹脂組成物獲得之樹脂膜之感度之提高及不溶解成分之析出量減少。

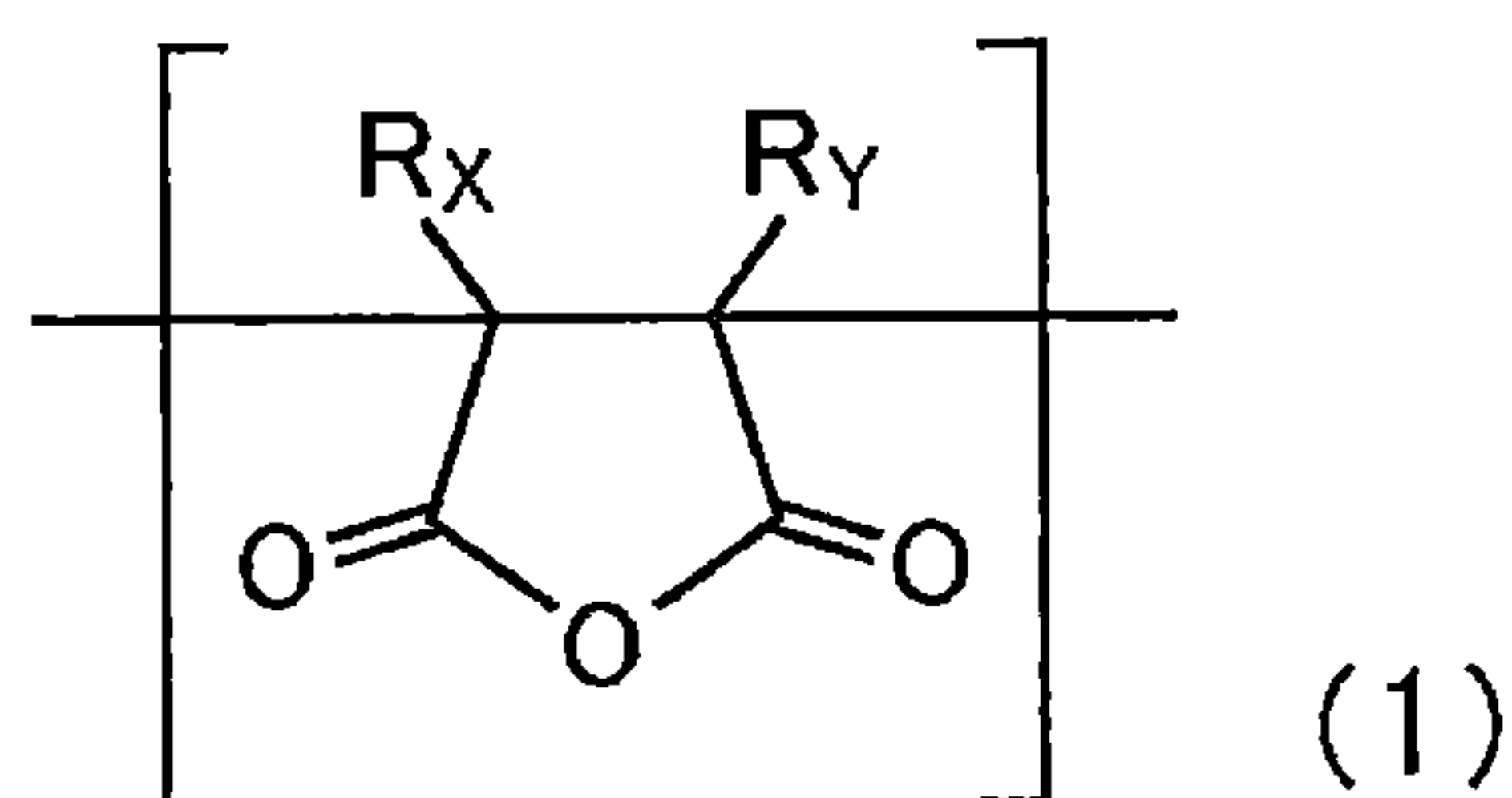
又，該重量平均分子量可與下述聚合物同樣地，藉由凝膠滲透層析儀（GPC），基於使用聚苯乙烯標準物質作成之校準曲線而算出。

【0027】 （聚合物）

本實施形態之聚合物包含上述式(1)所表示之重複單位。即，本實施形態之聚合物係包含源自分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐之單位之聚合物，例如為不飽和羧酸酐與其他單體之共聚物。於本實施形態中，於分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐可選自包含順丁烯二酸酐、檸康酸酐、二甲基順丁烯二酸酐或該等之衍生物之群，亦可選自由順丁烯二酸酐、檸康酸酐、二甲基順丁烯二酸酐所組成之群。可將該等單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

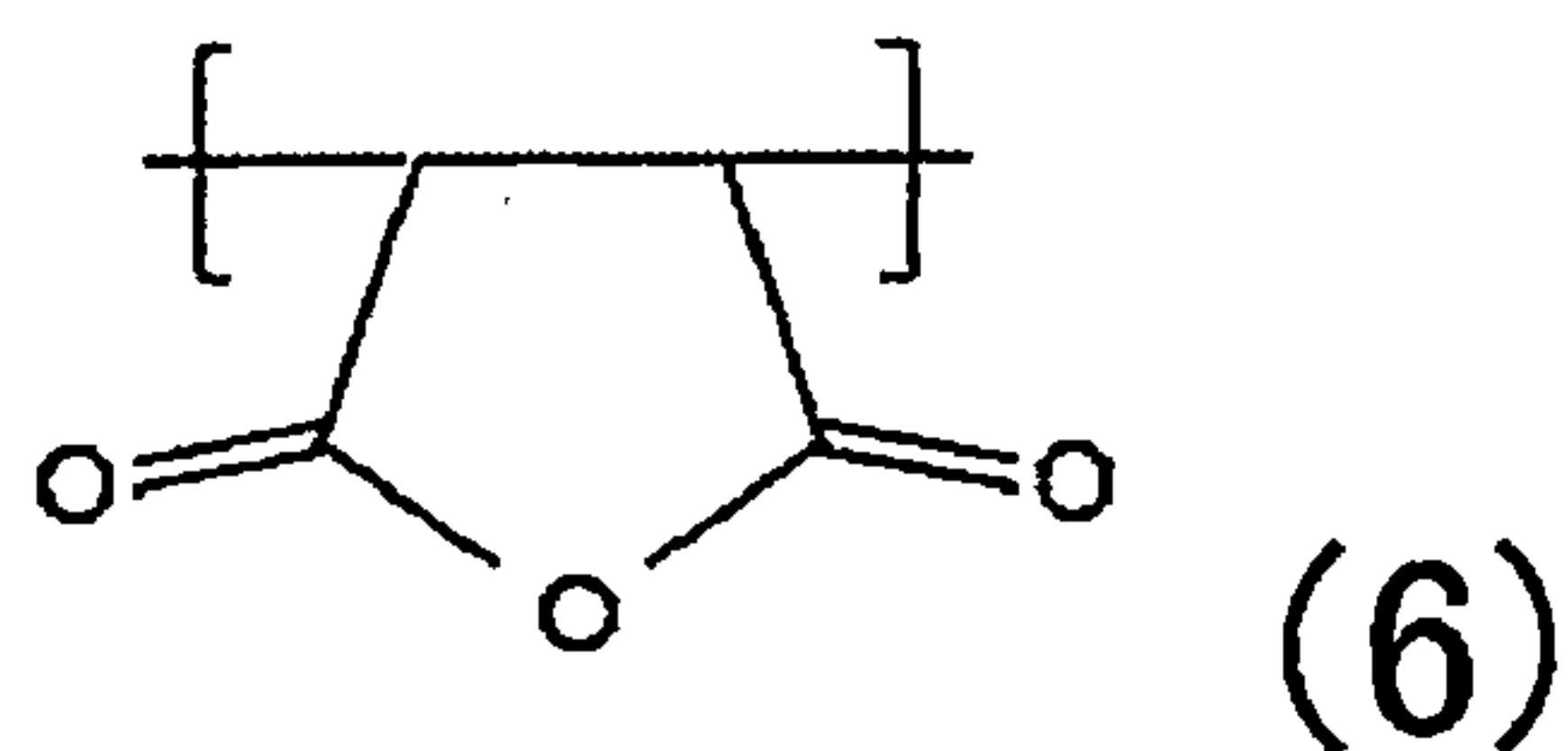
● 【0028】 作為本實施形態之聚合物所具有之源自分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐之單位，例如可使用源自下述式(1)所表示之分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐之單位，亦可使用源自下述式(6)所表示之順丁烯二酸酐之單位。

● 【0029】



(式(1)中， R_X 、 R_Y 分別獨立地為氫或碳數1~3之有機基)

● 【0030】



● 【0031】 於本實施形態中，上述式(1)中， R_X 及 R_Y 例如較佳為分別獨立地為氫或碳數1~3之有機基，更佳為分別獨立地為氫或碳數1之有機

基，進而較佳為 R_x 為氫且 R_y 為氫或碳數 1 之有機基，進一步較佳為 R_x 與 R_y 為氫。

【0032】 於本實施形態中，上述式 (1) 中，作為構成 R_x 及 R_y 之有機基，例如可列舉：烷基、烯基、炔基、亞烷基、環烷基、及雜環基。

作為烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基。作為烯基，例如可列舉：烯丙基及乙烯基。作為炔基，可列舉乙炔基。作為亞烷基，例如可列舉亞甲基及亞乙基。作為環烷基，例如可列舉環丙基。作為雜環基，例如可列舉環氧基、及氧雜環丁基。

【0033】 與於該分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐共聚之其他單體可根據應用樹脂組成物之用途而適當選擇。

作為更具體之例，可列舉：降莧烯、降莧二烯、二環[2.2.1]—庚—2—烯（慣用名：2—降莧烯）、5—甲基—2—降莧烯、5—乙基—2—降莧烯、5—丁基—2—降莧烯、5—己基—2—降莧烯、5—癸基—2—降莧烯、5—烯丙基—2—降莧烯、5—（2—丙烯基）—2—降莧烯、5—（1—甲基—4—戊烯基）—2—降莧烯、5—乙炔基—2—降莧烯、5—苄基—2—降莧烯、5—苯乙基—2—降莧烯等降莧烯系單體；茚、2—甲基茚、3—甲基茚等茚系單體；1,5,9—環十二碳三烯、順—反—反—1,5,9—環十二碳三烯、反—反—反—1,5,9—環十二碳三烯、反—順—順—1,5,9—環十二碳三烯、順—順—順—1,5,9—環十二碳三烯等脂環系單體；苯乙烯、乙烯基甲苯、 α —甲基苯乙烯等苯乙烯系單體；氯乙烯、偏二氯乙烯等乙烯系單體；全氟乙烯、全氟丙烯、偏二氟乙烯等含氟乙烯系單體；乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷等含矽乙烯系單體；丙烯腈、甲基丙烯腈等含腈基乙烯系單體；丙

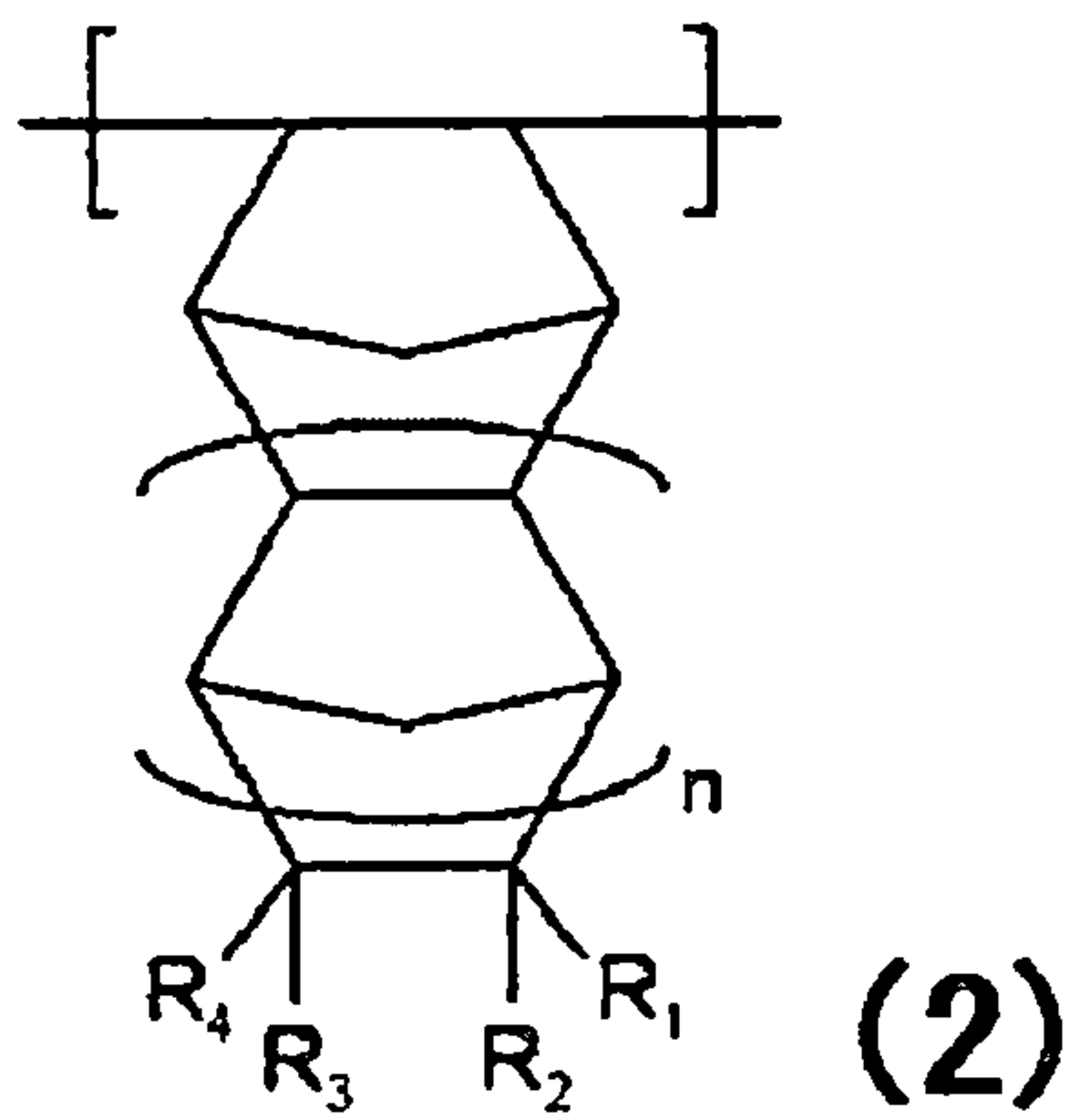
烯醯胺、甲基丙烯醯胺等含醯胺基乙烯系單體；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯等乙烯酯類；乙烯、丙烯等烯烴類；丁二烯、異戊二烯等共軛二烯類；氯化烯丙基、烯丙醇等烯丙基系單體；順丁烯二醯亞胺、N-甲基順丁烯二醯亞胺、N-乙基順丁烯二醯亞胺、N-丙基順丁烯二醯亞胺、N-異丙基順丁烯二醯亞胺、N-丁基順丁烯二醯亞胺、N-異丁基順丁烯二醯亞胺、N-第三丁基順丁烯二醯亞胺等 N-烷基順丁烯二醯亞胺；N-環己基順丁烯二醯亞胺、N-環戊基順丁烯二醯亞胺、N-降莖基順丁烯二醯亞胺、N-環己基甲基順丁烯二醯亞胺、N-環戊基甲基順丁烯二醯亞胺等 N-環烷基順丁烯二醯亞胺；N-苯基順丁烯二醯亞胺、N-氯苯基順丁烯二醯亞胺、N-甲基苯基順丁烯二醯亞胺、N-萘基順丁烯二醯亞胺、N-羥基苯基順丁烯二醯亞胺、N-甲氧基苯基順丁烯二醯亞胺、N-羧基苯基順丁烯二醯亞胺、N-硝基苯基順丁烯二醯亞胺等 N-芳基順丁烯二醯亞胺；除 N-烷基順丁烯二醯亞胺、N-環烷基順丁烯二醯亞胺、N-芳基順丁烯二醯亞胺以外，可列舉 N-羥基順丁烯二醯亞胺等順丁烯二醯亞胺系單體等。該等可單獨使用 1 種，亦可併用不同之 2 種以上。

【0034】 作為上述其他單體，較佳為可使用脂環系單體中之降莖烯型單體、苯乙烯系單體、茚系單體、順丁烯二醯亞胺系單體。即，本實施形態之聚合物較佳為進而包含選自由源自式（2）所表示之降莖烯型單體之單位、源自式（3）所表示之苯乙烯系單體之單位、源自式（7）所表示之茚系單體之單位、及源自式（8）所表示之順丁烯二醯亞胺系單體之單位所組成之群中之至少一種單位。該等可單獨包含 1 種，亦可包含不同之 2 種以

上之單位。

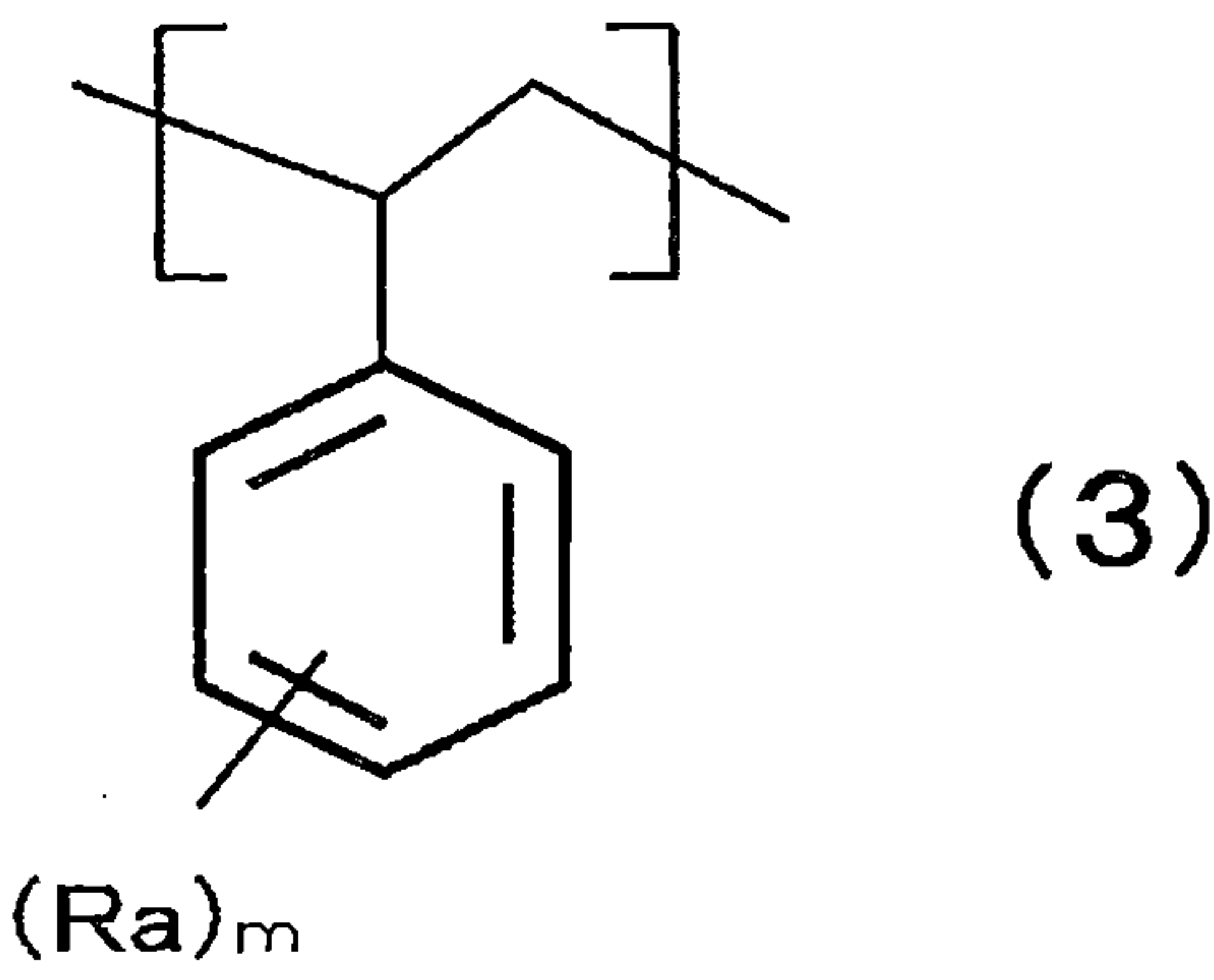
藉由聚合物包含該等單位，可使本實施形態之樹脂組成物及由樹脂組成物獲得之樹脂膜之耐熱性提高。

【0035】



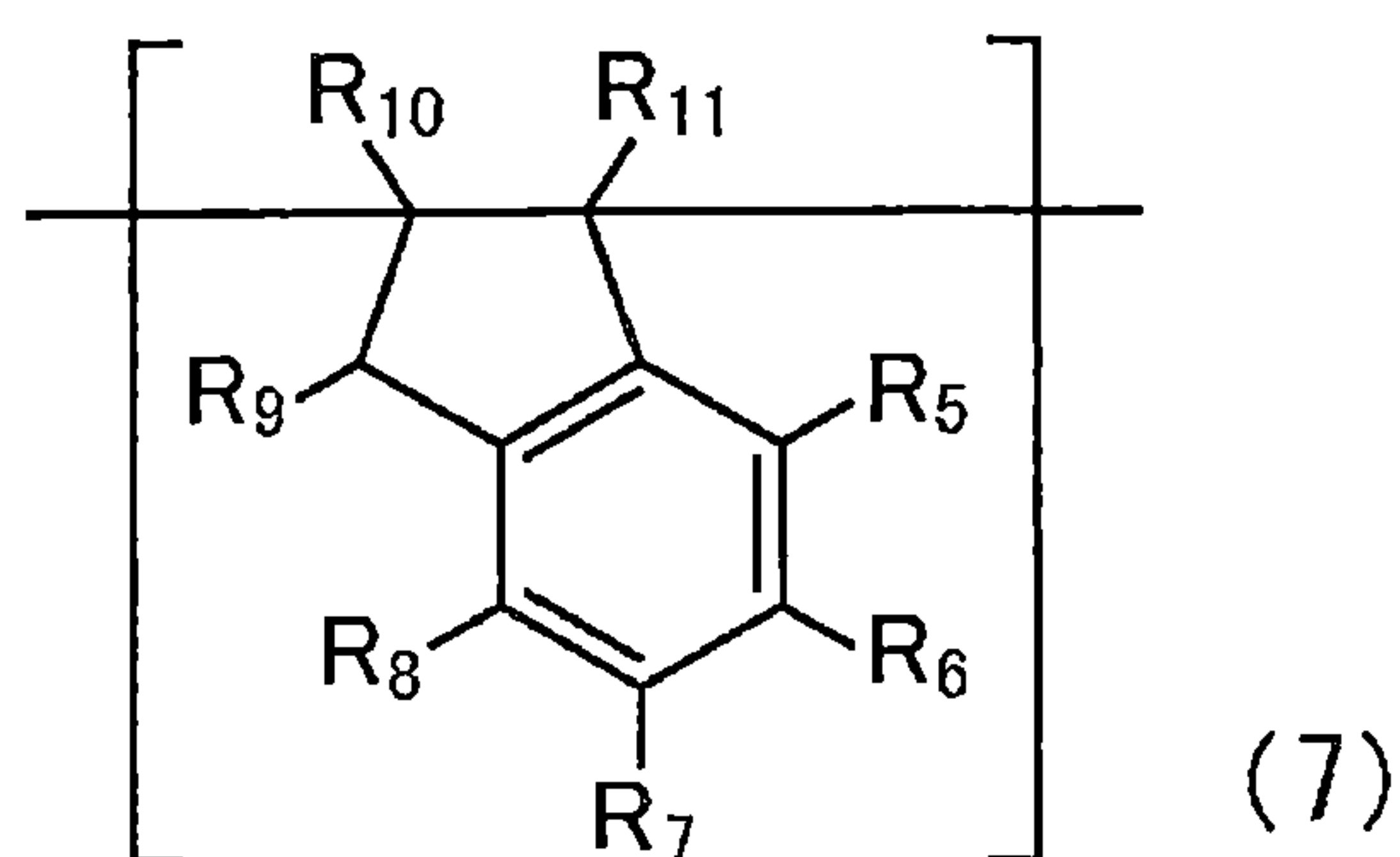
(式(2)中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 分別獨立地為氫或碳數 1~30 之有機基；
 n 為 0、1 或 2)

【0036】



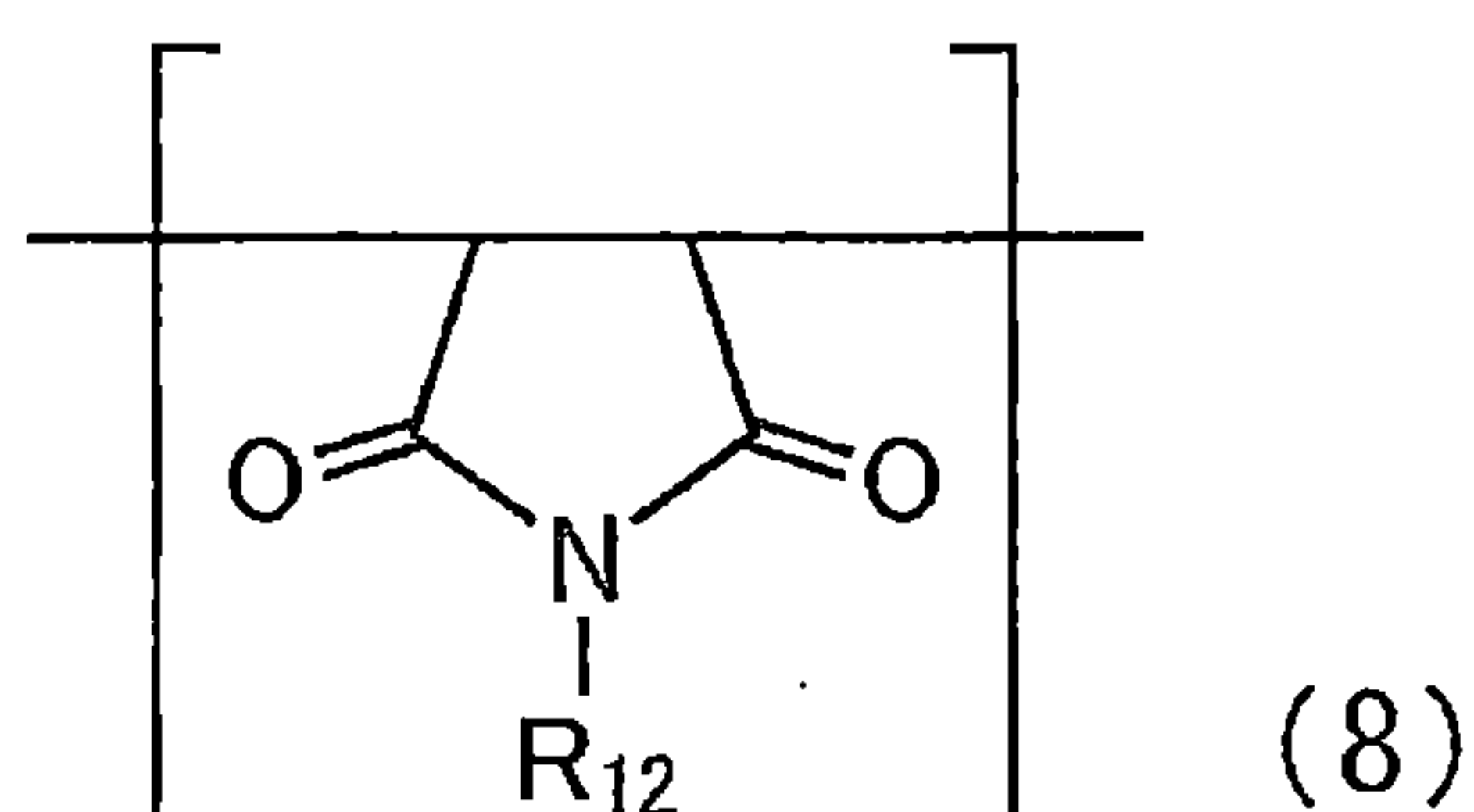
(式(3)中， R_a 分別獨立地為碳數 1~30 之有機基； m 為 0 以上且 5 以下之整數)

【0037】



(式(7)中， R_5 至 R_{11} 分別獨立地為氫或碳數1~3之有機基)

【0038】



(式(8)中， R_{12} 獨立為氫或碳數1~10之有機基)

【0039】 於本實施形態中，上述式(2)中， $R_1 \sim R_4$ 例如分別獨立地為氫或碳數1~30之有機基，較佳為分別獨立地為氫或碳數1~10之有機基，更佳為分別獨立地為氫或碳數1~3之有機基，進而較佳為分別獨立地為氫或碳數1之有機基。又，上述式(2)中， n 例如為0、1或2，較佳為0或1，更佳為0。

【0040】 於本實施形態中，上述式(3)中， R_a 例如分別獨立地為氫或碳數1~30之有機基，較佳為分別獨立地為氫或碳數1~10之有機基，更佳為分別獨立地為氫或碳數1~3之有機基，進而較佳為分別獨立地為氫或碳數1之有機基。又，上述式(3)中， m 例如為0以上且5以下之整數，較佳為0以上且3以下之整數，更佳為0以上且1以下之整數。

【0041】 於本實施形態中，上述式(7)中， $R_5 \sim R_{11}$ 例如分別獨立地為氫或碳數1~3之有機基，較佳為分別獨立地為氫或碳數1之有機基，進

而較佳為分別獨立地為氫。

【0042】 於本實施形態中，上述式（8）中， R_{12} 例如獨立地為氫或碳數 1~10 之有機基，較佳為獨立地為氫或碳數 1~5 之有機基，更佳為獨立地為氫或碳數 1~3 之有機基，進而較佳為獨立地為氫或碳數 1 之有機基。

【0043】 構成 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 之碳數 1~30 之有機基亦可於其結構中含有選自 O、N、S、P 及 Si 中之 1 種以上之原子。又，構成 $R_5 \sim R_{11}$ 之碳數 1~3 之有機基亦可於其結構中含有選自 O、N、S、P 及 Si 中之 1 種以上之原子。又，構成 R_{12} 之碳數 1~10 之有機基亦可於其結構中含有選自 O、N、S、P 及 Si 中之 1 種以上之原子。又，構成 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 及 R_{12} 之有機基可設為均不具有酸性官能基者。藉此，可容易控制聚合物中之酸值。

【0044】 於本實施形態中，作為構成 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 之有機基，例如可列舉：烷基、烯基、炔基、亞烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、環烷基、及雜環基。

作為烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、及癸基。作為烯基，例如可列舉：烯丙基、戊烯基、及乙烯基。作為炔基，可列舉乙炔基。作為亞烷基，例如可列舉亞甲基、及亞乙基。作為芳基，例如可列舉：甲苯基、二甲苯基、苯基、萘基、及蒽基。作為芳烷基，例如可列舉苄基、及苯乙基。作為環烷基，例如可列舉金剛烷基、環戊基、環己基、及環辛基。作為雜環基，例如可列舉環氧基、及氧雜環丁基。

【0045】 於本實施形態中，作為構成 $R_5 \sim R_{11}$ 之有機基，例如可列舉：烷基、烯基、炔基、亞烷基、環烷基、及雜環基。

作為烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基。作為烯基，例如可列舉烯丙基及乙烯基。作為炔基，可列舉乙炔基。作為亞烷基，例如可列舉亞甲基及亞乙基。作為環烷基，例如可列舉環丙基。作為雜環基，例如可列舉環氧基及氧雜環丁基。

【0046】 於本實施形態中，作為構成 R_{12} 之有機基，例如可使用氫、或上述 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 所例示之有機基中之碳數 1~10 之有機基。

【0047】 進而，構成 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 及 R_{12} 之烷基、烯基、炔基、亞烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、環烷基、及雜環基之 1 個以上之氫原子可被取代為鹵素原子。作為鹵素原子，可列舉氟、氯、溴、及碘。其中，較佳為烷基之 1 個以上之氫原子被取代為鹵素原子之鹵烷基。藉由將 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 、 R_{12} 中之至少任一個設為鹵烷基，可於使用聚合物構成硬化膜時降低該硬化膜之介電常數。又，藉由設為鹵烷基醇基，不僅可適度地調整對於鹼性顯影液之溶解性，而且可提高耐熱變色性。

再者，就提高包含聚合物而構成之膜之透光性之觀點而言，較佳為 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 及 R_{12} 之任一者為氫，例如於採用式 (2) 之結構單位之情形時，較佳為 $R_1 \sim R_4$ 均為氫。例如於採用式 (3) 之結構單位之情形時，較佳為 R_a 為氫。例如於採用式 (7) 之結構單位之情形時，較佳為 $R_5 \sim R_{11}$ 為氫。例如於採用式 (8) 之結構單位之情形時，較佳為 R_{12} 為氫。

【0048】 為了調節聚合物之分子量，可適當使用鏈轉移劑。作為鏈轉移劑，例如可列舉：3-巰基丙酸硬脂酯、新戊四醇四 (3-巰基丙酸酯)、 β -巰基丙酸、3-巰基丙酸甲氧基丁酯、3-巰基丙酸硬脂酯、三羥甲基丙烷三 (3-巰基丙酸酯)、異氰尿酸三-[(3-巰基丙酰氧基)-乙基]酯

等 β -巰基丙酸類；2-羥基-1,4-萘醌、1,4-萘醌等萘醌類；正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、第三-十二烷基硫醇、硫代乙醇酸、巰基丙酸等硫醇類；二硫化二甲基黃原酸酯、二硫化二異丙基黃原酸酯等黃原酸酯類；此外，可列舉三乙氧基矽烷、異松油烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

【0049】 與本實施形態中之酚樹脂進行反應之前之聚合物於藉由例如 GPC (Gel Permeation Chromatography, 凝膠滲透層析法) 而獲得之分子量分佈曲線中，分子量 1000 以下時之峰面積可為整體之 3% 以下，亦可為 2% 以下。

如此，藉由將利用 GPC 獲得之分子量分佈曲線之分子量 1000 以下時之峰面積之比率設為上述範圍，可使由包含聚合物之樹脂組成物所構成之膜之圖案形狀變得良好。因此，關於具備該膜作為永久膜之液晶顯示裝置、固體攝像元件等電子裝置，可提高其動作可靠性。

再者，聚合物中之低分子量成分之量之下限並無特別限定。然而，本實施形態中之聚合物係容許如下情形者，即，於藉由 GPC 獲得之分子量分佈曲線中，分子量 1000 以下之峰面積為整體之 0.01% 以上。

【0050】 與本實施形態中之酚樹脂進行反應之前之聚合物例如 M_w (重量平均分子量) / M_n (數量平均分子量) 為 1.5 以上且 2.5 以下。再者， M_w / M_n 係表示分子量分佈寬度之分散度。

本發明者發現，藉由將聚合物之分子量分佈控制為固定範圍，關於由該聚合物形成之膜，可抑制硬化時之圖案之變形。因此，藉由將聚合物之 M_w / M_n 設為上述範圍，可使由含有聚合物之樹脂組成物所構成之膜之形

狀變得良好。再者，此種效果於同時如上所述降低聚合物之低分子量成分之情形時表現得尤為明顯。

又，聚合物之 M_w （重量平均分子量）例如為 1,500 以上且 30,000 以下。

【0051】 再者，重量平均分子量（ M_w ）、數量平均分子量（ M_n ）、及分子量分佈（ M_w/M_n ）係使用根據由例如 GPC 測定獲得之標準聚苯乙烯（PS）之校準曲線所求出之聚苯乙烯換算值。測定條件例如為以下所述。

Tosoh 公司製造之凝膠滲透層析儀裝置 HLC-8320 GPC

管柱：Tosoh 公司製造之 TSK-GEL Supermultipore HZ-M

檢測器：液體層析圖用 RI 檢測器

測定溫度：40°C

溶劑：THF

試樣濃度：2.0 mg/mL

又，聚合物中之低分子量成分量係基於由例如 GPC 測定獲得之分子量相關之資料，根據屬於分子量 1000 以下之成分之面積總和在分子量分佈整體面積所占之比率而算出。

【0052】 （聚合物之製造方法）

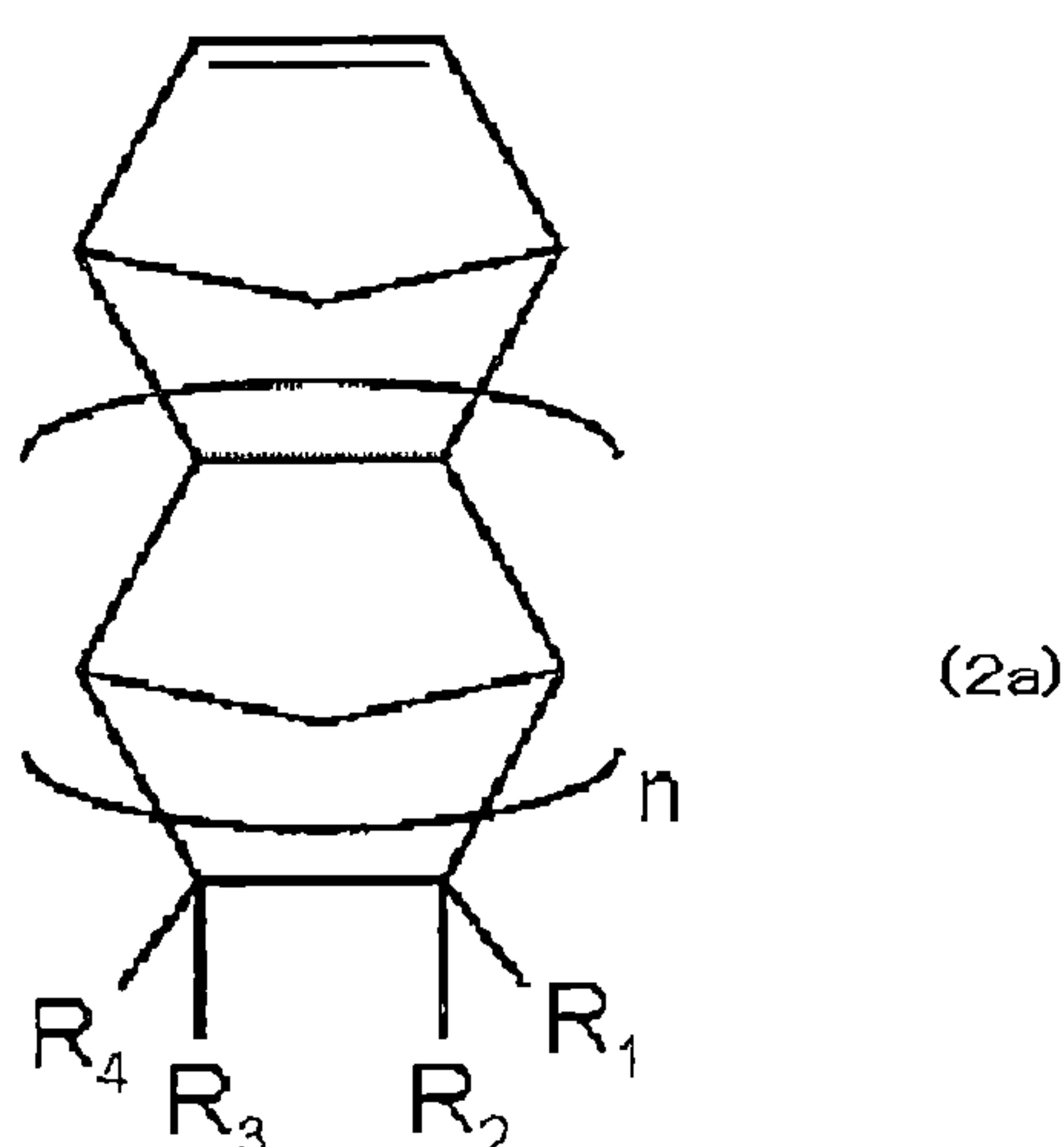
本實施形態之聚合物可藉由使分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐與其他單體進行共聚而獲得。該製造方法使用習知公知之方法即可。以下，列舉包含上述式（2）所表示之重複單位之聚合物之製造方法為例，以下進行說明。

【0053】 （聚合步驟（處理 S1））

首先，準備以下之式（2a）所表示之降莖烯型單體與成為單體之順丁烯

二酸酐。於式(2a)所表示之降莖烯型單體中， n 、 $R_1 \sim R_4$ 可設為與上述式(2)者同樣。

【0054】



【0055】 作為式(2a)所表示之降莖烯型單體，具體而言，可列舉二環[2.2.1]—庚—2—烯（慣用名：2—降莖烯），進而，作為具有烷基者，可列舉：5—甲基—2—降莖烯、5—乙基—2—降莖烯、5—丁基—2—降莖烯、5—己基—2—降莖烯、5—癸基—2—降莖烯等，作為具有烯基者，可列舉：5—烯丙基—2—降莖烯、5—（2—丙烯基）—2—降莖烯、5—（1—甲基—4—戊烯基）—2—降莖烯等，作為具有炔基者，可列舉5—乙炔基—2—降莖烯等，作為具有芳烷基者，可列舉：5—苄基—2—降莖烯、5—苯乙基—2—降莖烯等。

此外，作為降莖烯型單體，可採用於式(2a)之 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 之基之結構中包含具有交聯性之基、或含有氟等鹵素原子之基等官能基者。

作為降莖烯型單體，可使用該等中之任一種以上。其中，就聚合物之耐熱性與透光性之平衡性之觀點而言，較佳為使用二環[2.2.1]—庚—2—烯（慣用名：2—降莖烯）。

【0056】 繼而，使式(2a)所表示之降莰烯型單體與順丁烯二酸酐進行加成聚合。此處，藉由自由基聚合，形成式(2a)所表示之降莰烯型單體與順丁烯二酸酐之共聚物(共聚物1)。

式(2a)所表示之降莰烯型單體與順丁烯二酸酐之莫耳比(式(2a)所表示之化合物之莫耳數：順丁烯二酸酐之莫耳數)較佳為0.5：1~1：0.5。其中，就分子結構控制之觀點而言，較佳為式(2a)所表示之降莰烯型單體之莫耳數：順丁烯二酸酐之莫耳數=0.8：1~1：0.8。

再者，於該加成聚合時，除上述降莰烯型單體、順丁烯二酸酐以外，亦可添加能夠進行共聚之單體。作為此種單體，可列舉包含分子內具有乙烯性雙鍵之基之化合物。此處，作為具有乙烯性雙鍵之基之具體例，可列舉如烯丙基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、順丁烯二醯亞胺基、或苯乙烯基或茚基之類的芳香族乙烯基等。

再者，亦可使用其他於分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐代替上述順丁烯二酸酐。

【0057】 作為聚合方法，例如較佳為使用自由基聚合起始劑及視需要之鏈轉移劑進行聚合之方法。於此情形時，可採用懸濁聚合、溶液聚合、分散聚合、乳化聚合等方法。其中，較佳為溶液聚合。於溶液聚合時，可將各單體以全部量一次添加之方式進行，亦可將一部分添加至反應容器，將剩餘之單體以滴加之方式進行。

【0058】 例如，將式(2a)所表示之降莰烯型單體、順丁烯二酸酐、及聚合起始劑溶解於溶劑中，其後加熱特定時間，藉此，使式(2a)所示之降莰烯型單體與順丁烯二酸酐進行溶液聚合。加熱溫度例如為50~80℃，

加熱時間為 10～20 小時。

【0059】 作為用於聚合之溶劑，例如可使用二乙醚、四氫呋喃、甲苯、甲基乙基酮、乙酸乙酯等中之任一種以上。

【0060】 作為自由基聚合起始劑，可使用偶氮化合物及有機過氧化物中之任一種以上。

作為偶氮化合物，例如可列舉偶氮雙異丁腈（AIBN）、2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸）二甲酯、1,1'-偶氮雙（環己腈）（ABCN），可使用該等中之任一種以上。

又，作為有機過氧化物，例如可列舉過氧化氫、過氧化二第三丁基（DTBP）、過氧化苯甲醯（benzoylperoxide，BPO）及過氧化甲基乙基酮（MEKP），可使用該等中之任一種以上。

【0061】 自由基聚合起始劑之量（莫耳數）較佳為設為式（2a）所表示之降莖烯型單體與順丁烯二酸酐之合計莫耳數之 1%～10%。藉由於上述範圍內適當設定聚合起始劑之量，且適當設定反應溫度、反應時間、鏈轉移劑之量，可將所獲得之聚合物之重量平均分子量（Mw）調整為適當之範圍。

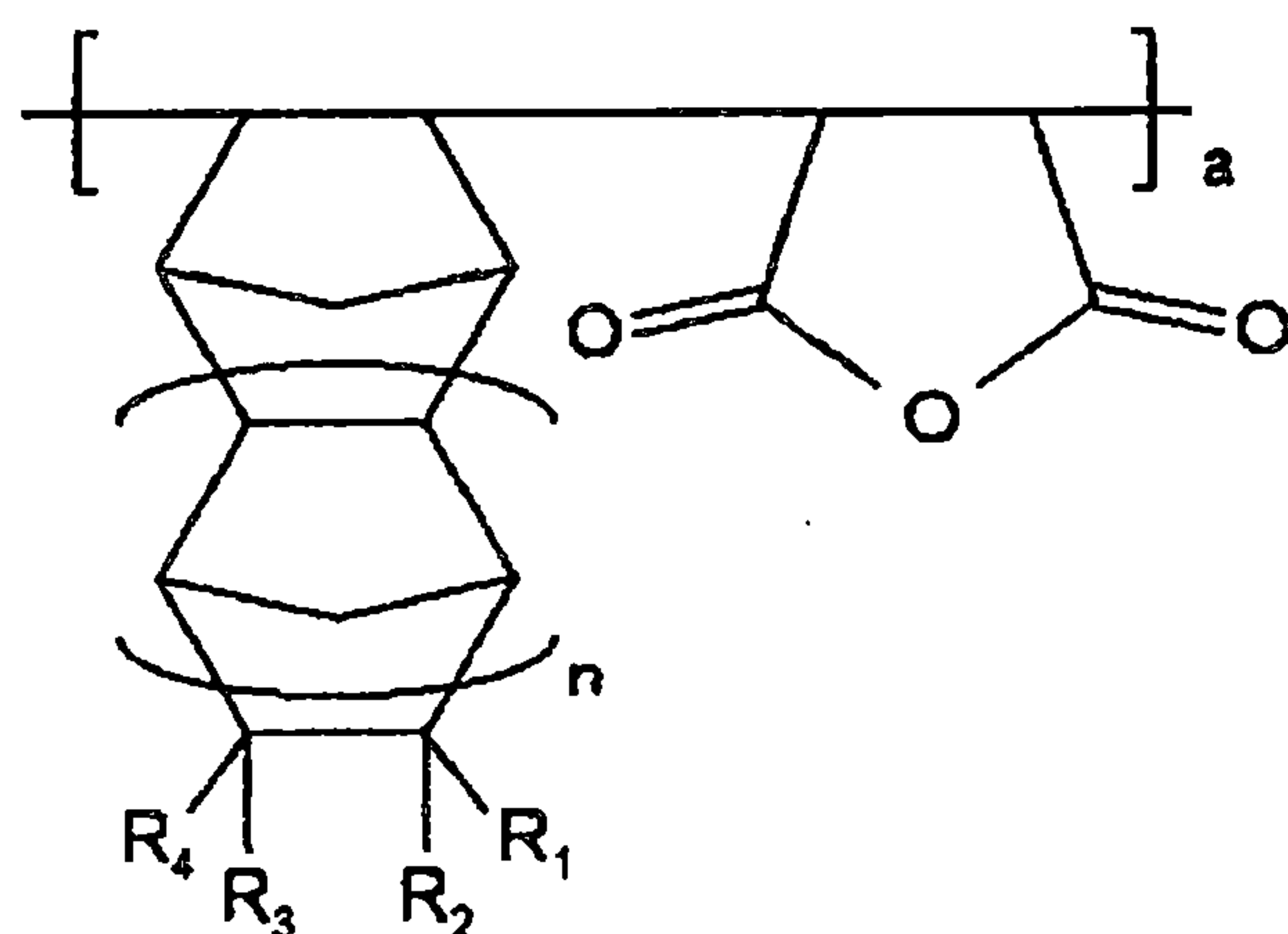
【0062】 藉由該聚合步驟（處理 S1），可使具有上述式（1）所表示之重複單位與式（2）所表示之重複單位之共聚物 1 進行聚合。

其中，於共聚物 1 中，式（2）之結構之 R_1 較佳為於各重複單位中共通，亦可於各重複單位之每一者不同。 $R_2 \sim R_4$ 亦同樣。

【0063】 共聚物 1 可為式（1）所表示之重複單位與式（2）所表示之重複單位無規地配置而成者，又，亦可為交替地配置而成者。又，亦可為

式(2a)所表示之降莖烯型單體與順丁烯二酸酐進行嵌段共聚而成者。其中，就確保使用本實施形態所製造之聚合物之樹脂組成物之溶解性之均勻性之觀點而言，較佳為式(1)所表示之重複單位與式(2)所表示之重複單位交替地配置而成之結構。即，共聚物 1 較佳為於例如使降莖烯型單體與順丁烯二酸酐共聚之情形時，具有以下之式(4)所表示之重複單位者。

【0064】



(4)

(式(4)中， n 、 $R_1 \sim R_4$ 與上述式(2)相同；即， n 為0、1、2之任一者； $R_1 \sim R_4$ 為氫或碳數1~30之有機基； $R_1 \sim R_4$ 可相同，亦可不同；又， a 為10以上且200以下之整數)

【0065】 此處，式(4)之結構之 R_1 較佳為於各重複單位中共通，但亦可於各重複單位之每一者不同。 $R_2 \sim R_4$ 亦同樣。

【0066】 (低分子量成分去除步驟(處理S2))

其次，視需要於含有共聚物 1 與殘留單體及低聚物等低分子量成分之有機層中，使大量不良溶劑、例如包含己烷或甲醇且包含共聚物 1 之聚合物凝固沈澱。此處，作為低分子量成分，包含殘留單體、低聚物，進而包含聚合起始劑等。繼而，進行過濾，並使所獲得之凝固物乾燥。藉此，可獲得以低分子量成分被去除之共聚物 1 作為主成分(主生成物)之聚合物。

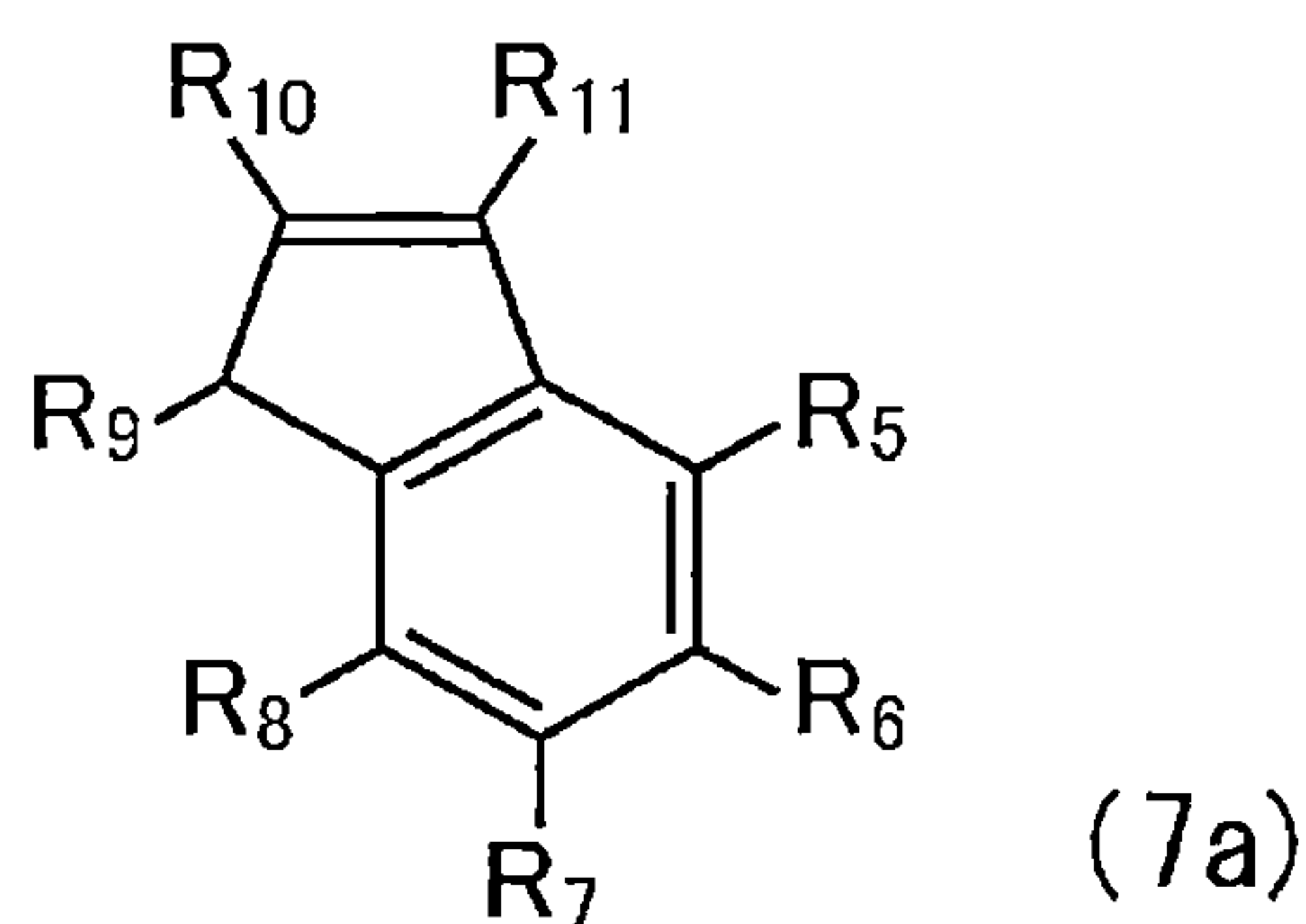
【0067】 於本實施形態之樹脂組成物中，聚合物之含量相對於上述酚樹脂 100 質量份較佳為 5 質量份以上，更佳為 10 質量份以上，進而較佳為 15 質量份以上，尤佳為 20 質量份以上。

又，於本實施形態之樹脂組成物中，聚合物之含量相對於上述酚樹脂 100 質量份較佳為 100 質量份以下，更佳為 70 質量份以下，進而較佳為 50 質量份以下，尤佳為 35 質量份以下。

藉由設定為此種範圍，可產生與上述酚樹脂之適度之相互作用，更有助於提高耐熱性。

【0068】 例如，即便於上述聚合物包含上述式（7）所表示之重複單位之情形時，亦可藉由使用下述式（7a）所表示之茚系單體，利用與包含式（2）之重複單位之單體及聚合物同樣之方法進行製造。

【0069】



（式（7a）中， R_5 至 R_{11} 與式（7）相同）

【0070】 本實施形態之樹脂組成物含有上述酚樹脂及聚合物，較佳為包含聚合物中之式（6）所表示之結構單位（即順丁烯二酸酐單位）與酚樹脂所具備之酚性羥基經由酯鍵而鍵結之化合物（酯化合物）。

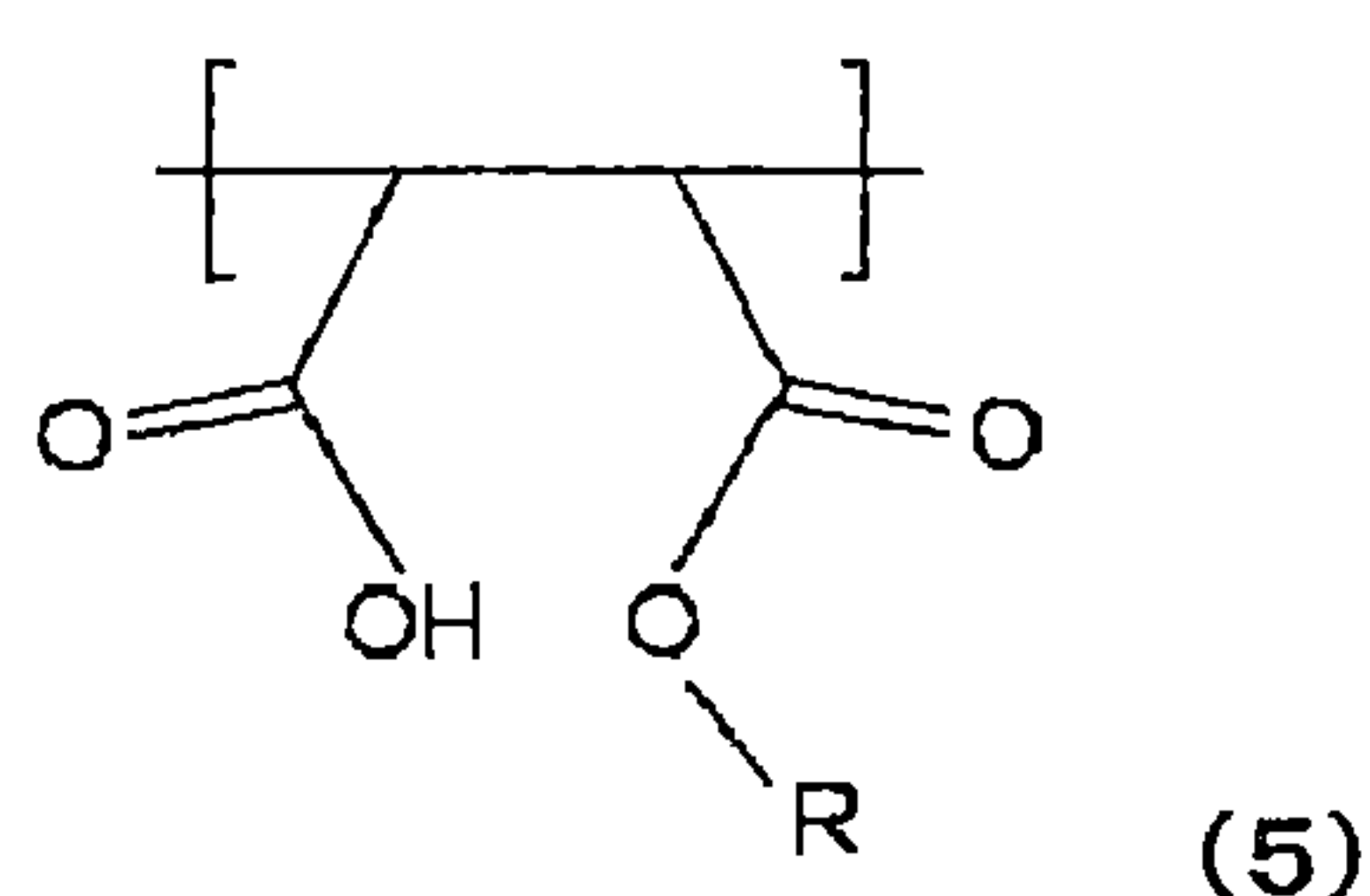
認為於本實施形態之樹脂組成物中，藉由該酚性羥基加成於順丁烯二酸酐，提供如以下之式（5）所表示之半酯。藉由該式（5）中之酯鍵，本

實施形態之樹脂組成物、樹脂膜可表現出高耐熱性。

進而，認為式(5)中之半酯含有羧基，藉此可實現製備感光性樹脂組成物時之感度之提高。

再者，亦可使用其他於分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐代替上述順丁烯二酸酐。

【0071】



(式(5)中，R 為源自酚樹脂之原子團)

【0072】 再者，認為本實施形態之樹脂組成物如上所述提供如式(5)所表示之半酯。藉此表現出耐熱性等效果，因此亦可於供於各種用途之前，藉由對樹脂組成物進行加熱等而增加上述半酯之含有比率。

作為該加熱條件，例如為 50~100℃ 之範圍。

又，例如於在製程中用於如經過加熱步驟之用途之情形時，將上述酚樹脂與聚合物於常溫下混合，不供於加熱便亦可使用。

於該加熱過程中，就促進反應之觀點而言，可適當添加觸媒，例如可添加鹼觸媒或酸觸媒。

作為鹼觸媒，可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼基化合物、吡啶、或三乙胺等烷基胺、二甲基苯胺、優洛托品(urotropine)、二甲基胺基吡啶等胺化合物、乙酸鈉等金屬鹽、氨等。該等可單獨使用一種，亦可為了進一步提高反應性而組合兩種以上之鹼觸媒。

又，作為酸觸媒，可使用硫酸或鹽酸等無機酸、對甲苯磺酸等有機酸、氟化硼乙醚等路易斯酸等。

再者，亦可使用其他於分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐代替上述順丁烯二酸酐。

【0073】 又，本實施形態之樹脂組成物亦可包含下述酯化合物，該酯化合物係包含上述式（1）所表示之重複單位之聚合物之酸酐部位與酚樹脂所具備之酚性羥基構成酯鍵者。於此情形時，本實施形態之樹脂組成物中，可為該聚合物之酸酐（例如順丁烯二酸酐）均開環，及／或亦可為酚樹脂所具備之酚性羥基均具有酯鍵。藉此，可進一步提高耐熱性。

【0074】 [感光性樹脂組成物]

作為關於上述樹脂組成物之更具體之用途，可列舉作為以下所示之感光性樹脂組成物之用途。

本實施形態之感光性樹脂組成物可含有上述酚樹脂、含有上述式（1）所表示之重複單位之聚合物、及感光劑。即，本實施形態之感光性樹脂組成物亦可含有上述樹脂組成物及感光劑。

此處，關於本實施形態之感光性樹脂組成物所使用之酚樹脂及聚合物，可採用與上述者相同之酚樹脂及聚合物。以下，對該等以外之成分進行說明。

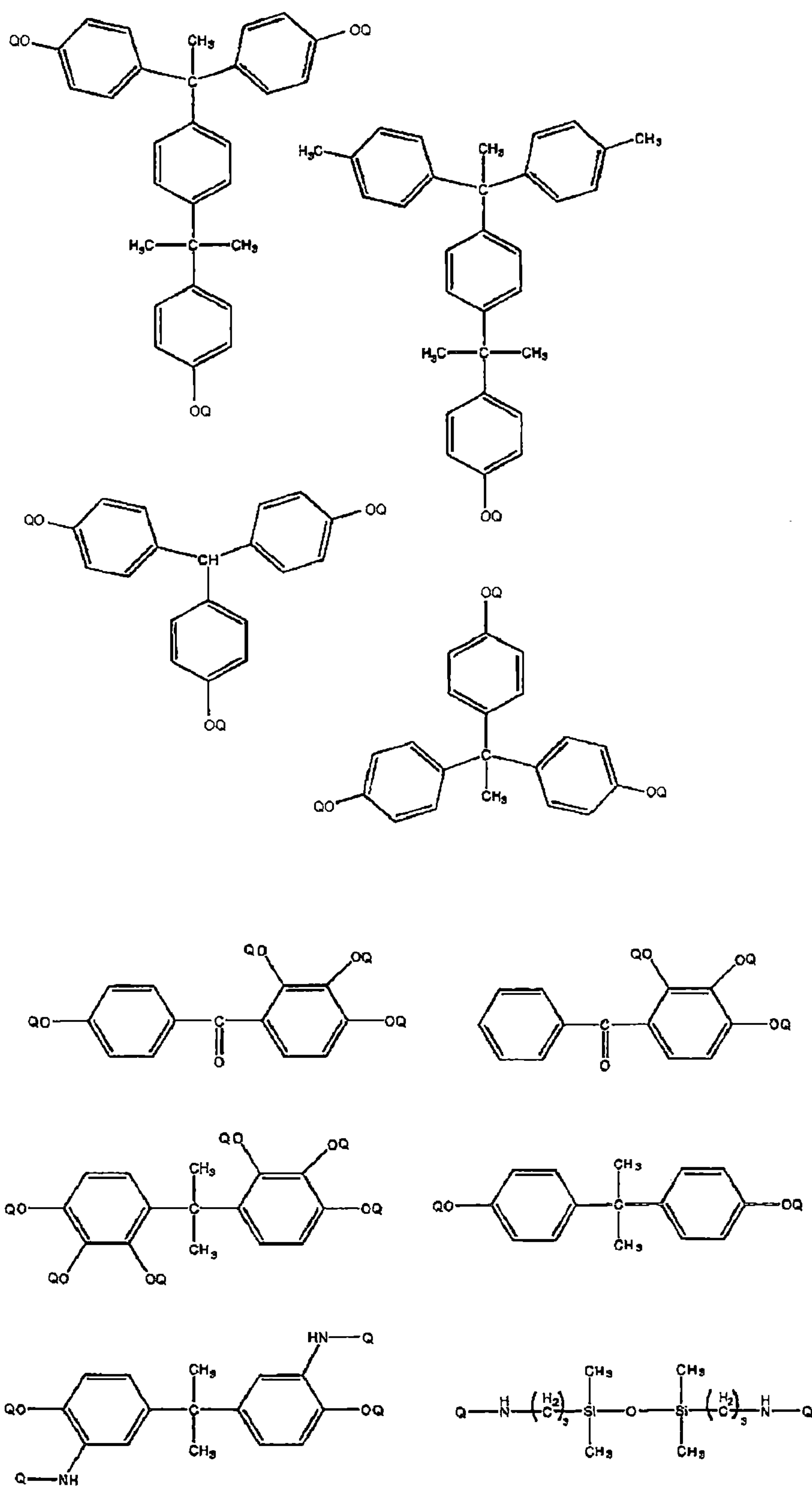
【0075】 （感光劑）

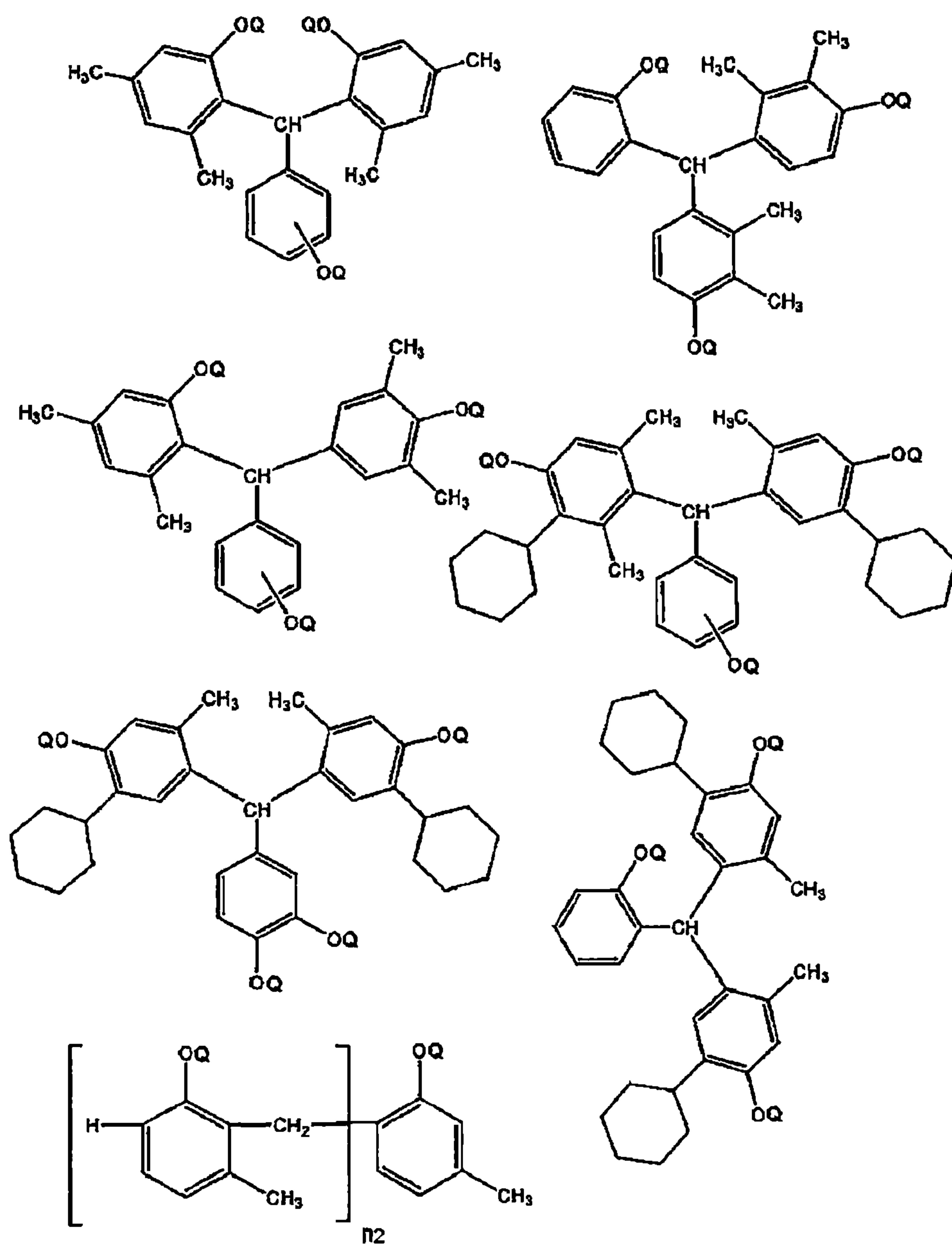
本實施形態之感光性樹脂組成物包含感光劑。

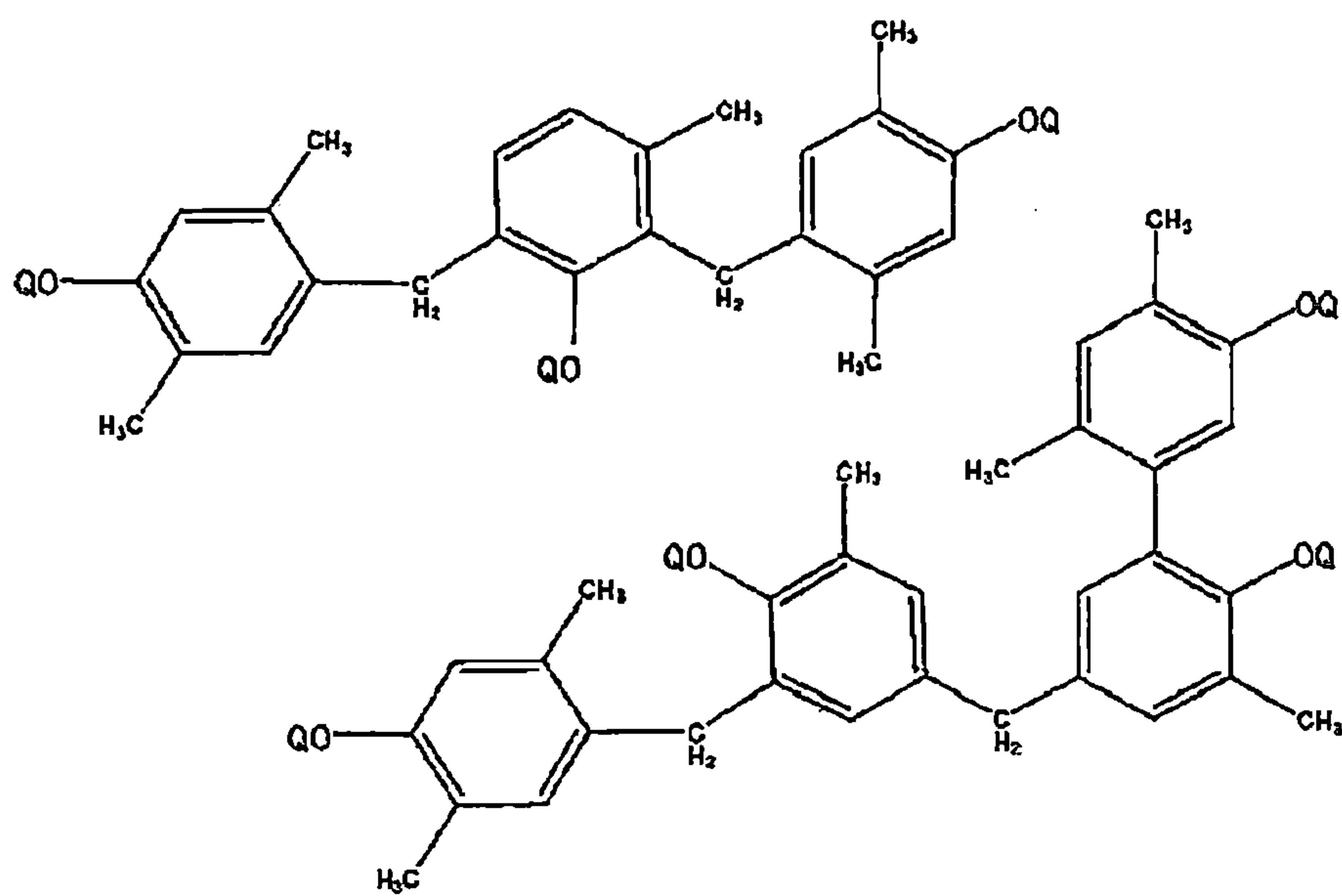
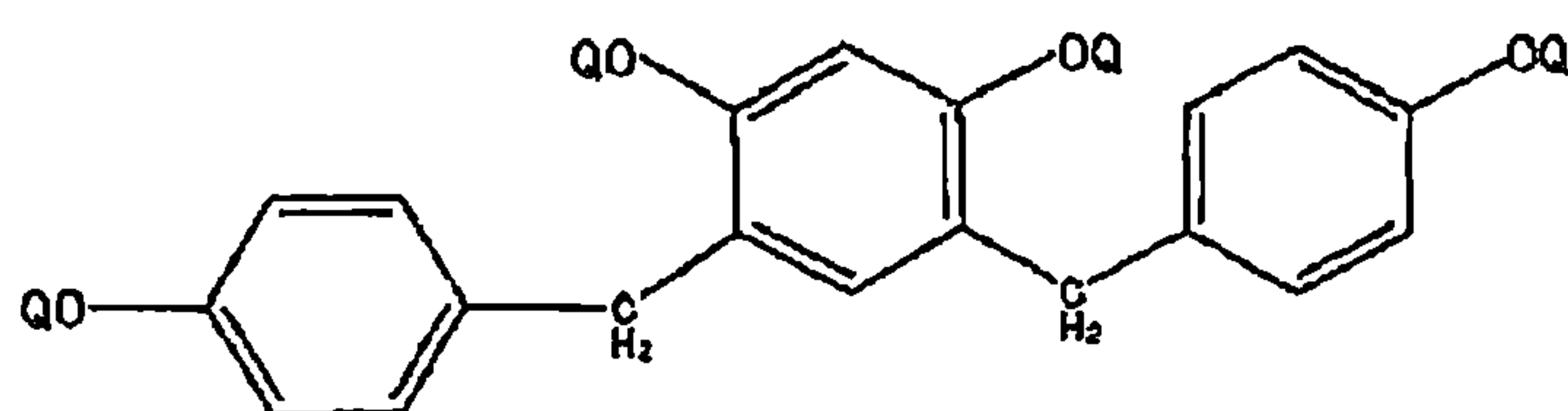
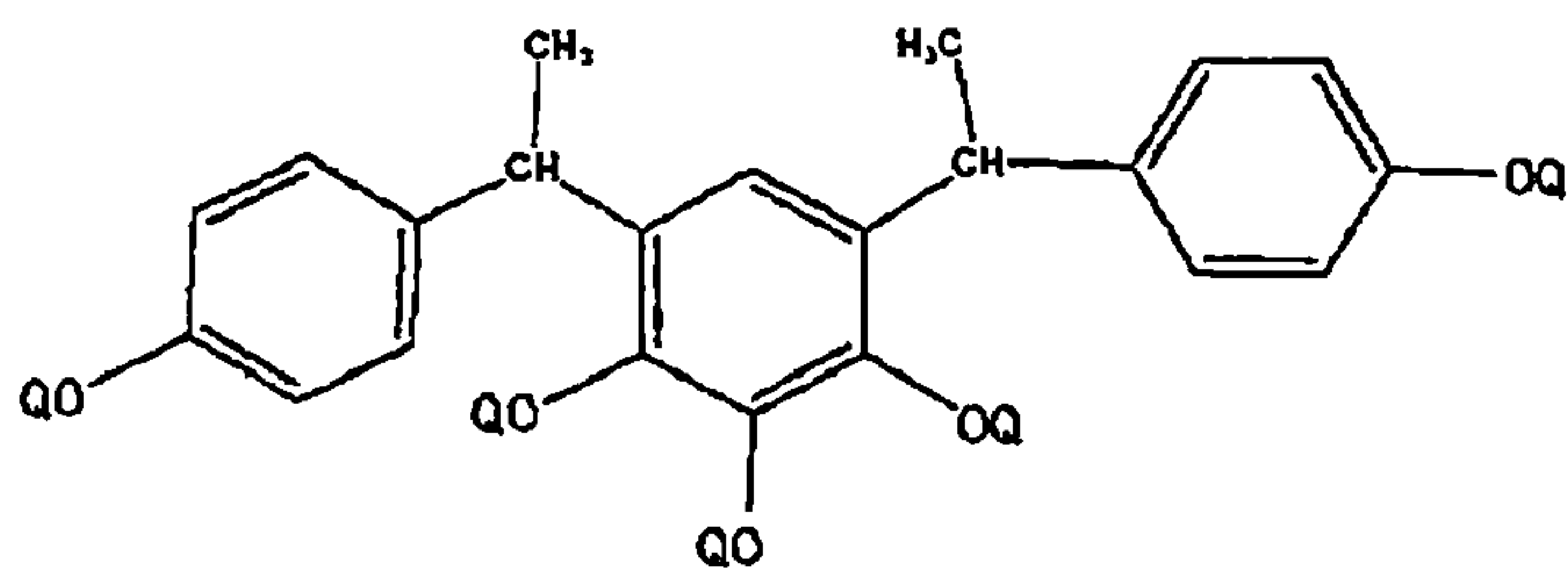
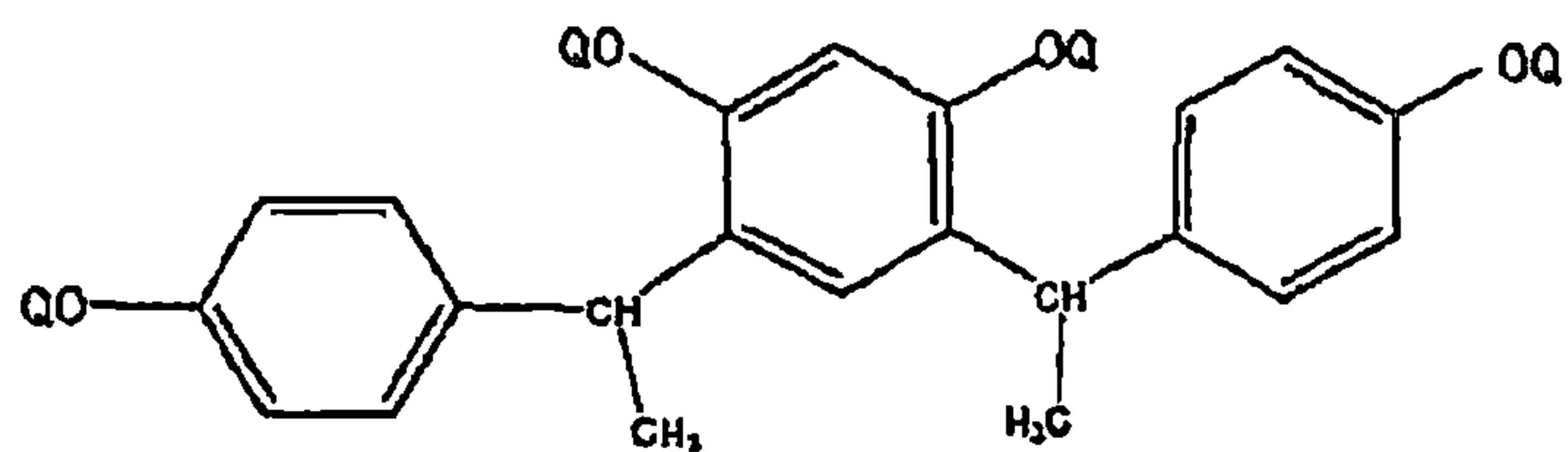
作為該感光劑，例如可使用重氮醌化合物、二芳基鎂鹽、三芳基鎂鹽或鎂－硼酸鹽等鎂鹽、2－硝基苄基酯化合物、N－亞胺基磺酸鹽化合物、

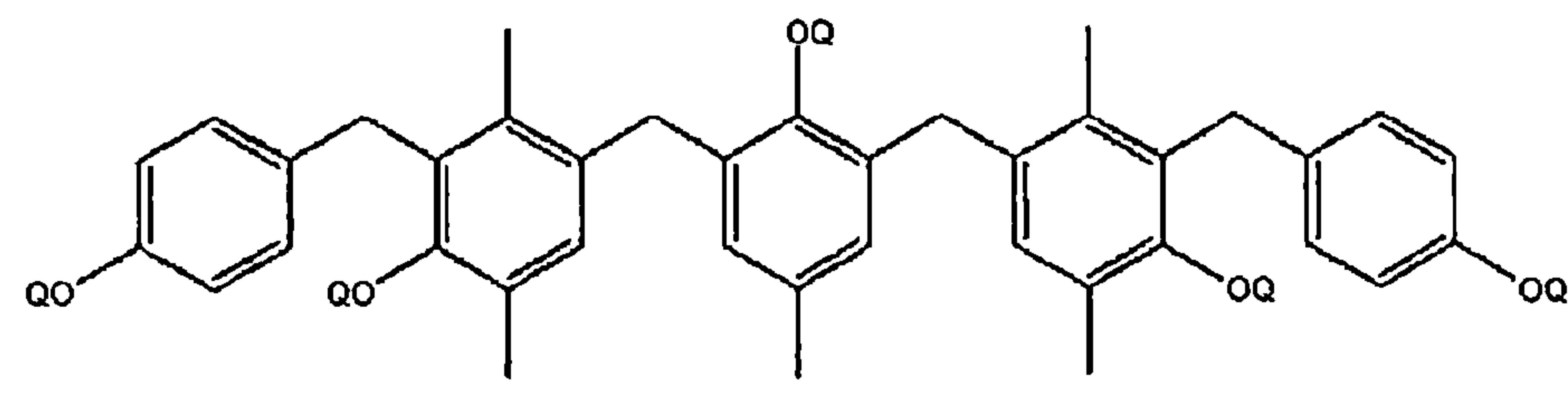
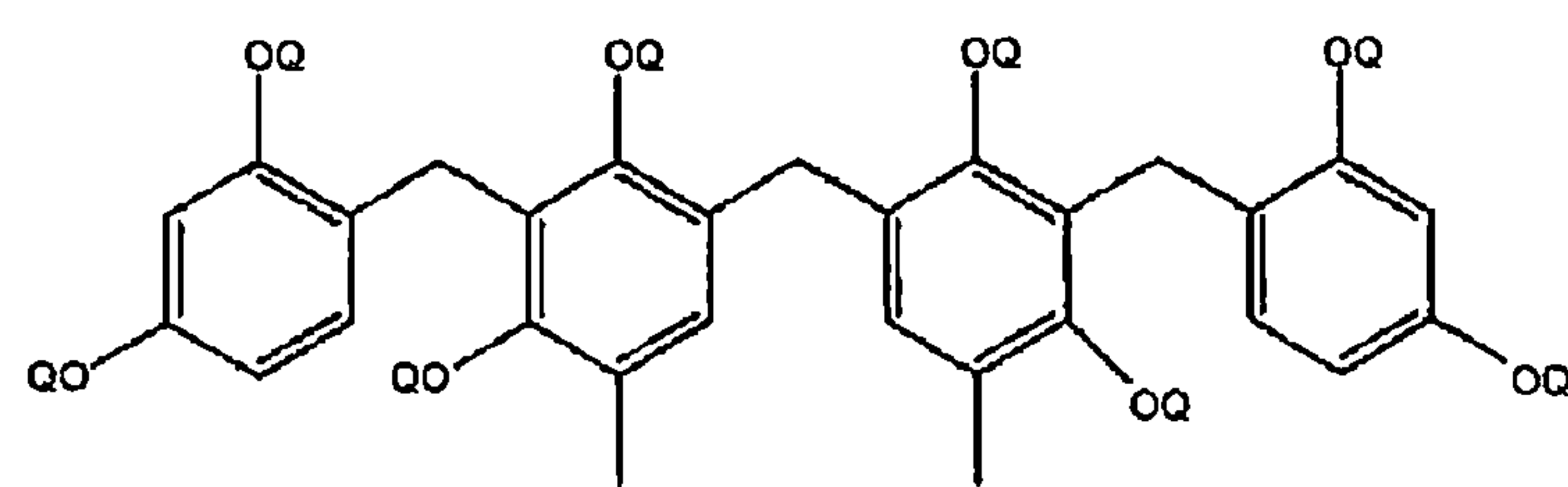
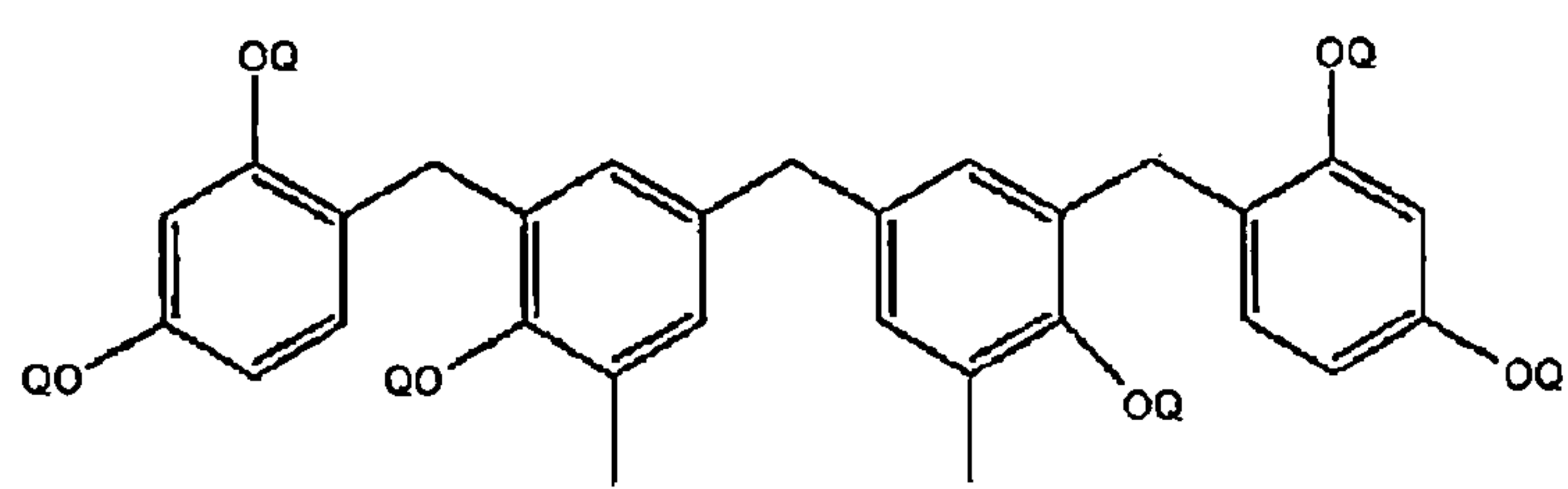
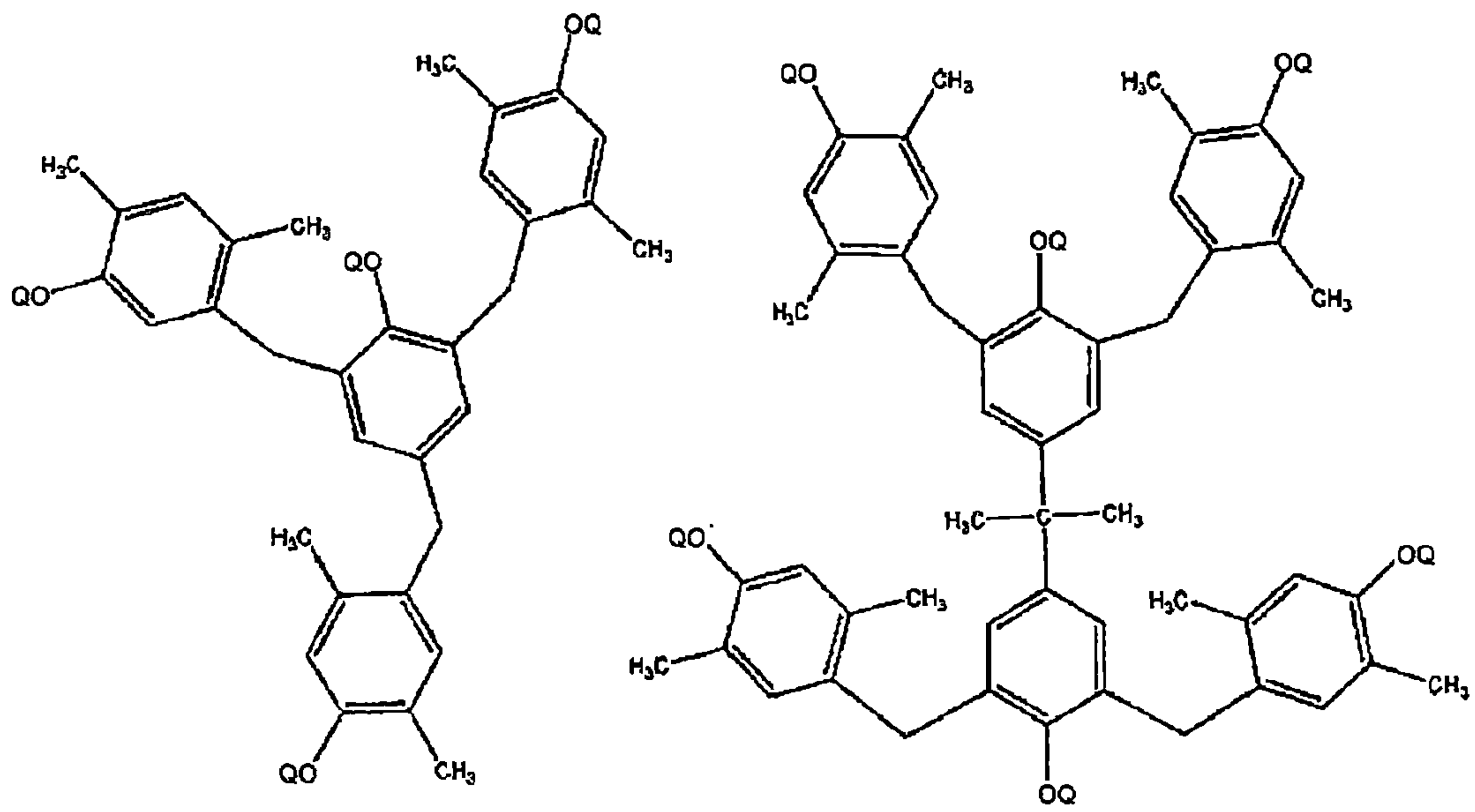
醯亞胺磺酸鹽化合物、2,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡化合物、或二氫吡啶化合物。其中，尤佳為使用感度或溶劑溶解性優異之重氮醯化合物。作為重氮醯化合物，例如可使用以下所示者。

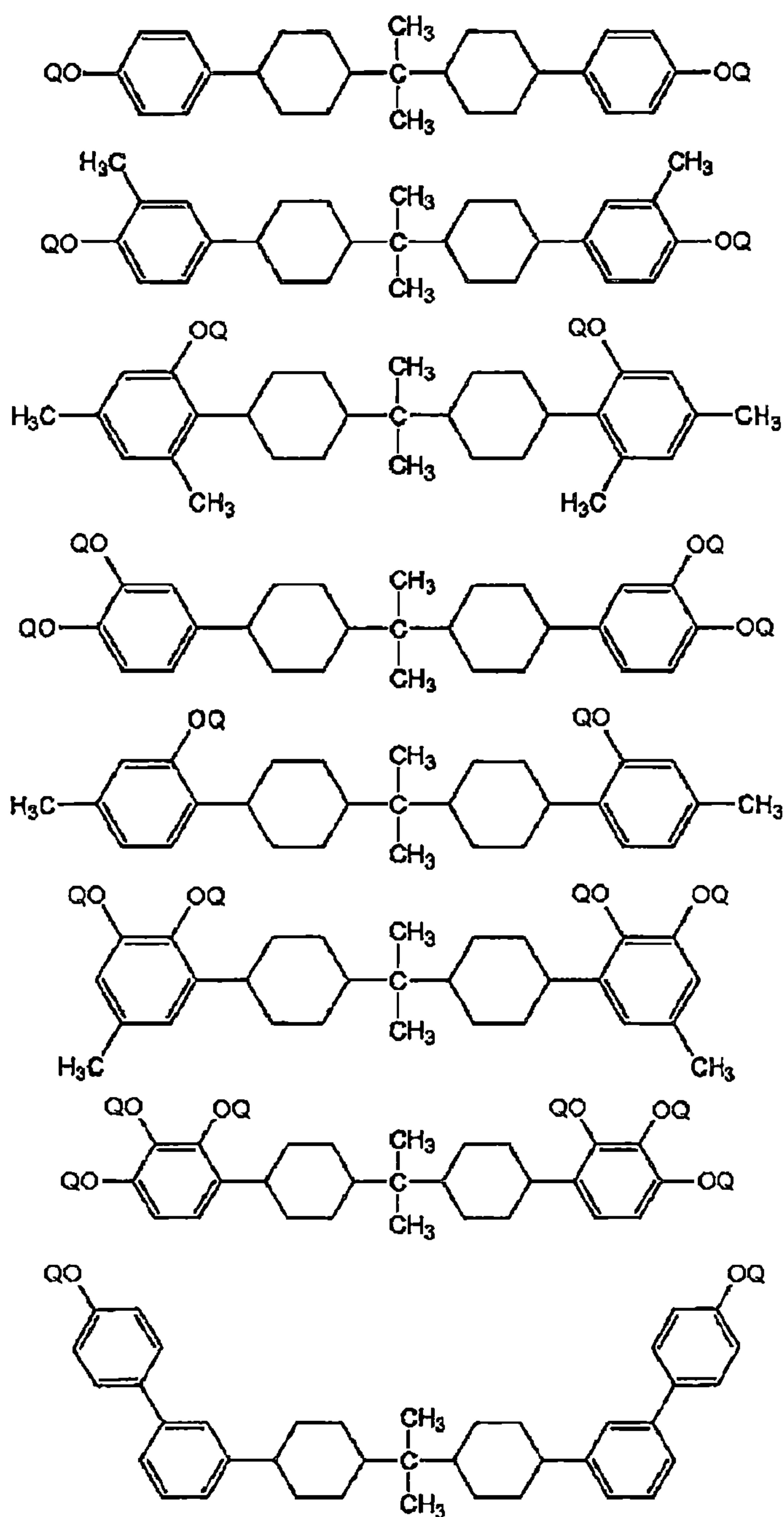
【0076】







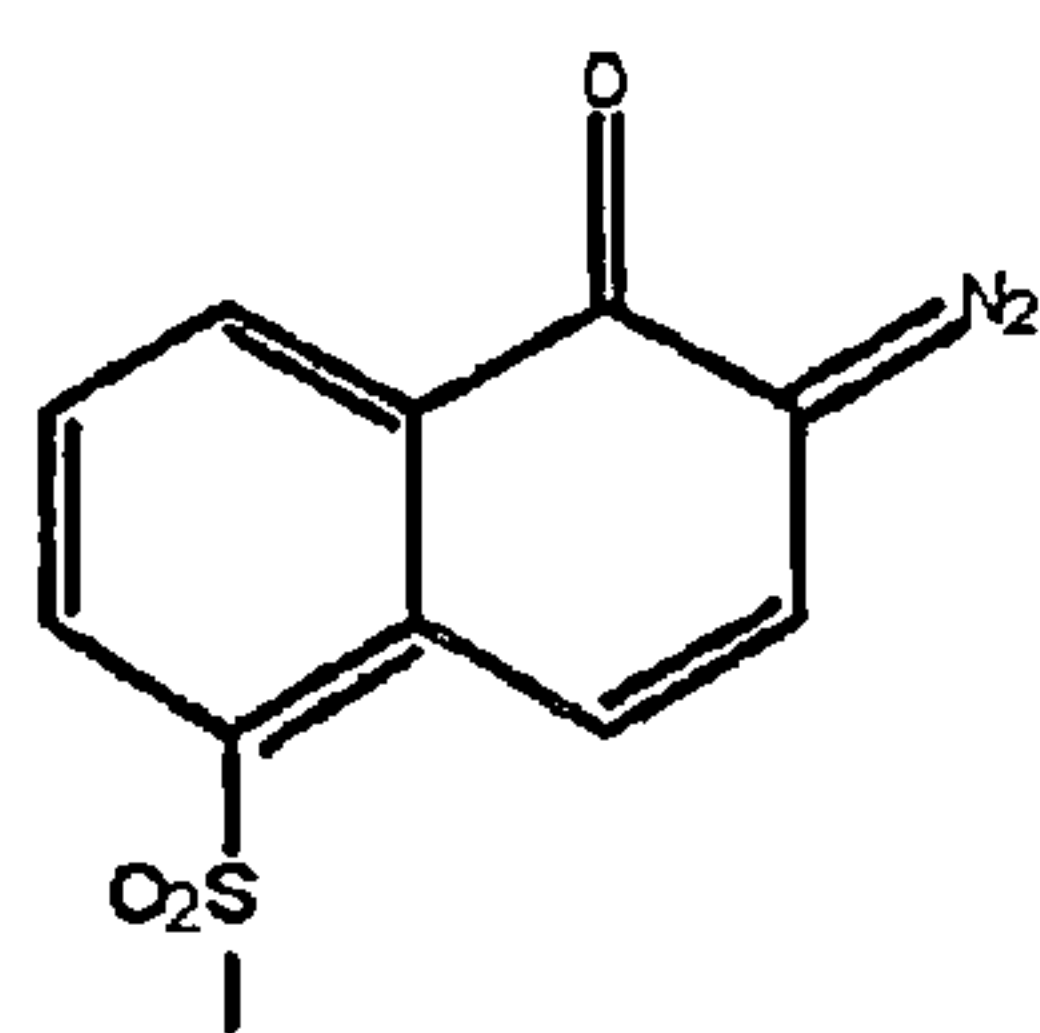




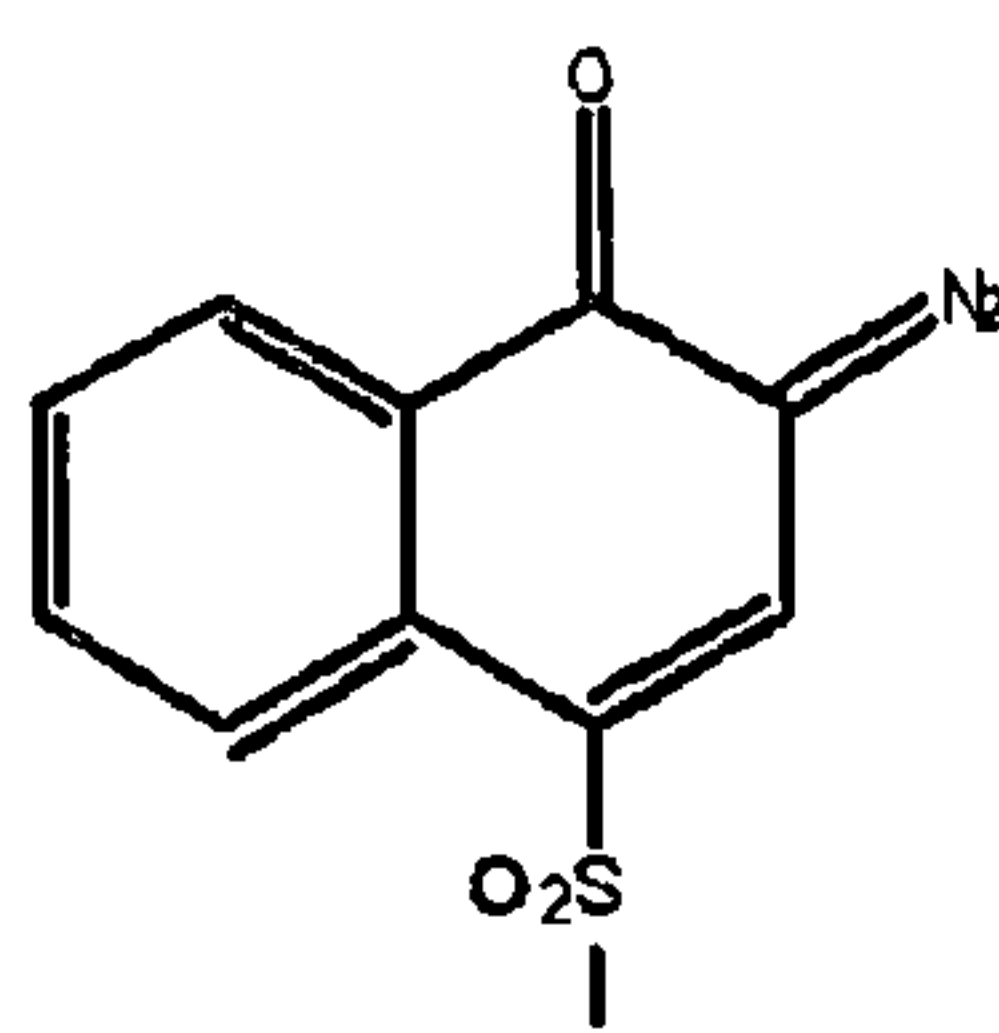
(n_2 為 1 以上且 5 以下之整數)

【0077】 於以上之各化合物中， Q 為下述 (a) ~ (c) 所示之結構中之任一者、或氫原子。其中，各化合物之 Q 中之至少一者為下述 (a) ~ (c) 所示之結構之任一者。

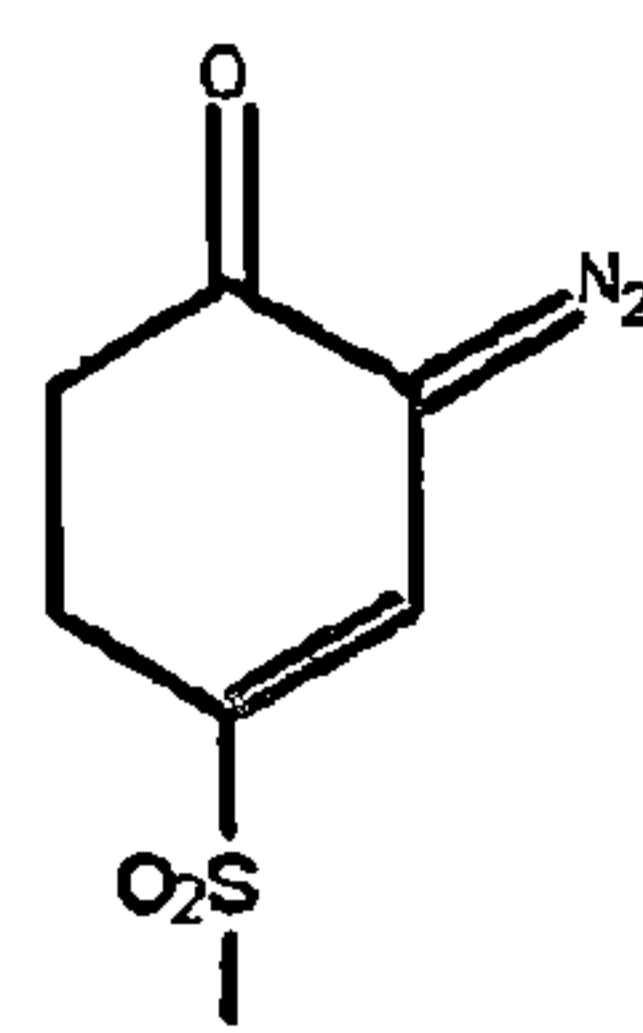
【0078】



(a)



(b)



(c)

【0079】 於本實施形態中，作為重氮醌化合物，例如更佳為使用酚化合物與 1,2-萘醌-2-二疊氮-5-磺酸或 1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺酸之酯。

本實施形態之感光性樹脂組成物可設為所謂之正型，認為殘留於未曝光部之凸紋圖案中之感光劑因硬化時之熱進行分解而產生酸，該感光劑亦作為反應促進劑發揮重要作用。作為具有此種作用之重氮醌化合物，尤佳為使用更容易受熱分解之 1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺酸之酯。

【0080】 本實施形態之感光性樹脂組成物中之感光劑之含量並無特別限定，相對於酚樹脂 100 質量份較佳為 5 質量份以上，更佳為 8 質量份以上。又，感光性樹脂組成物中之感光劑之含量相對於酚樹脂 100 質量份較佳為 80 質量份以下，更佳為 60 質量份以下。藉由感光劑之含量為上述範圍內，可發揮良好之圖案化性能。

【0081】 (溶劑)

本實施形態所記載之樹脂組成物及感光性樹脂組成物可藉由將上述各成分溶解於溶劑中而以清漆狀使用。

作為此種溶劑之例，可列舉：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、甲基—1,3—丁二醇乙酸酯、1,3—丁二醇—3—單甲醚、丙酮酸甲酯、及丙酮酸乙酯及 3—甲氧基丙酸甲酯等。

再者，就顯著抑制樹脂膜之龜裂產生之觀點而言，於該等化合物中，較佳態樣係使用選自由 γ —丁內酯、二甲基亞碲、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所組成之群中之化合物。

【0082】 本實施形態之樹脂組成物及感光性樹脂組成物中之溶劑之含量並無特別限定，相對於酚樹脂 100 質量份，較佳為 100 質量份以上，更佳為 150 質量份以上。

又，本實施形態之樹脂組成物及感光性樹脂組成物中之溶劑之含量較佳為相對於酚樹脂 100 質量份為 1000 質量份以下，更佳為 800 質量份以下。若溶劑之含量為上述範圍內，則可賦予適度之操作性。

【0083】 （其他成分）

本實施形態之樹脂組成物及感光性樹脂組成物除上述成分以外，亦可視用途而摻合各種成分。

例如，作為鹼可溶性樹脂，可另外摻合酚樹脂、苯酚芳烷基樹脂、羥基苯乙烯樹脂、甲基丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸酯樹脂等丙烯酸系樹脂、環狀烯烴系樹脂等。

此外，亦可視需要添加抗氧化劑、填料、矽烷偶合劑、界面活性劑、密接助劑、末端密封劑及增感劑等添加物。

再者，可添加該等之量為任意。

【0084】 （用途）

本實施形態之樹脂組成物及感光性樹脂組成物係用於形成抗蝕劑或永久膜等樹脂膜。此種用途就耐熱性之觀點而言較佳。

又，上述抗蝕劑例如由如下樹脂膜構成，該樹脂膜係藉由利用旋轉塗佈、輥式塗佈、流塗、浸漬塗佈、噴霧塗佈、刮刀塗佈等方法塗佈感光性樹脂組成物並將溶劑去除而獲得。

上述永久膜係由如下硬化膜構成，該硬化膜係藉由對上述樹脂膜進行曝光及顯影，圖案化為所需形狀後，藉由熱處理等使其硬化而獲得。永久膜例如可用於保護膜、層間膜、或膠材料等。

【0085】 其次，對應用本實施形態之樹脂組成物或感光性樹脂組成物之電子裝置 100 之一例進行說明。

本實施形態之電子裝置 100 可具備上述樹脂膜。

圖 1 所示之電子裝置 100 例如為半導體晶片。於此情形時，例如藉由將電子裝置 100 經由凸塊 52 搭載於配線基板上而獲得半導體封裝體。電子裝置 100 具備設置有電晶體等半導體元件之半導體基板及設置於半導體基板上之多層配線層（未圖示）。於多層配線層中之最上層設置有層間絕緣膜 30 及設置於層間絕緣膜 30 上之最上層配線 34。最上層配線 34 例如由 Al 構成。又，於層間絕緣膜 30 上及最上層配線 34 上設置有鈍化膜 32。於鈍化膜 32 之一部分設置有露出最上層配線 34 之開口。

【0086】 於鈍化膜 32 上設置有再配線層 40。再配線層 40 具有：設置於鈍化膜 32 上之絕緣層 42、設置於絕緣層 42 上之再配線 46、及設置於絕緣層 42 上及再配線 46 上之絕緣層 44。於絕緣層 42 形成有連接於最上層配線 34 之開口。再配線 46 形成於絕緣層 42 上及設置於絕緣層 42 之開口內，

連接於最上層配線 34。於絕緣層 44 設置有連接於再配線 46 之開口。

於本實施形態中，可由藉由使上述樹脂組成物或感光性樹脂組成物硬化而形成之樹脂膜構成鈍化膜 32、絕緣層 42 及絕緣層 44 中之一者以上。於此情形時，例如於藉由對由感光性樹脂組成物形成之塗佈膜曝光紫外線並進行顯影而圖案化後，對其進行加熱硬化，藉此形成鈍化膜 32、絕緣層 42 或絕緣層 44。

● 【0087】 於設置於絕緣層 44 之開口內，例如隔著 UBM（Under Bump Metallurgy）層 50 而形成凸塊 52。電子裝置 100 例如經由凸塊 52 而連接於配線基板等。

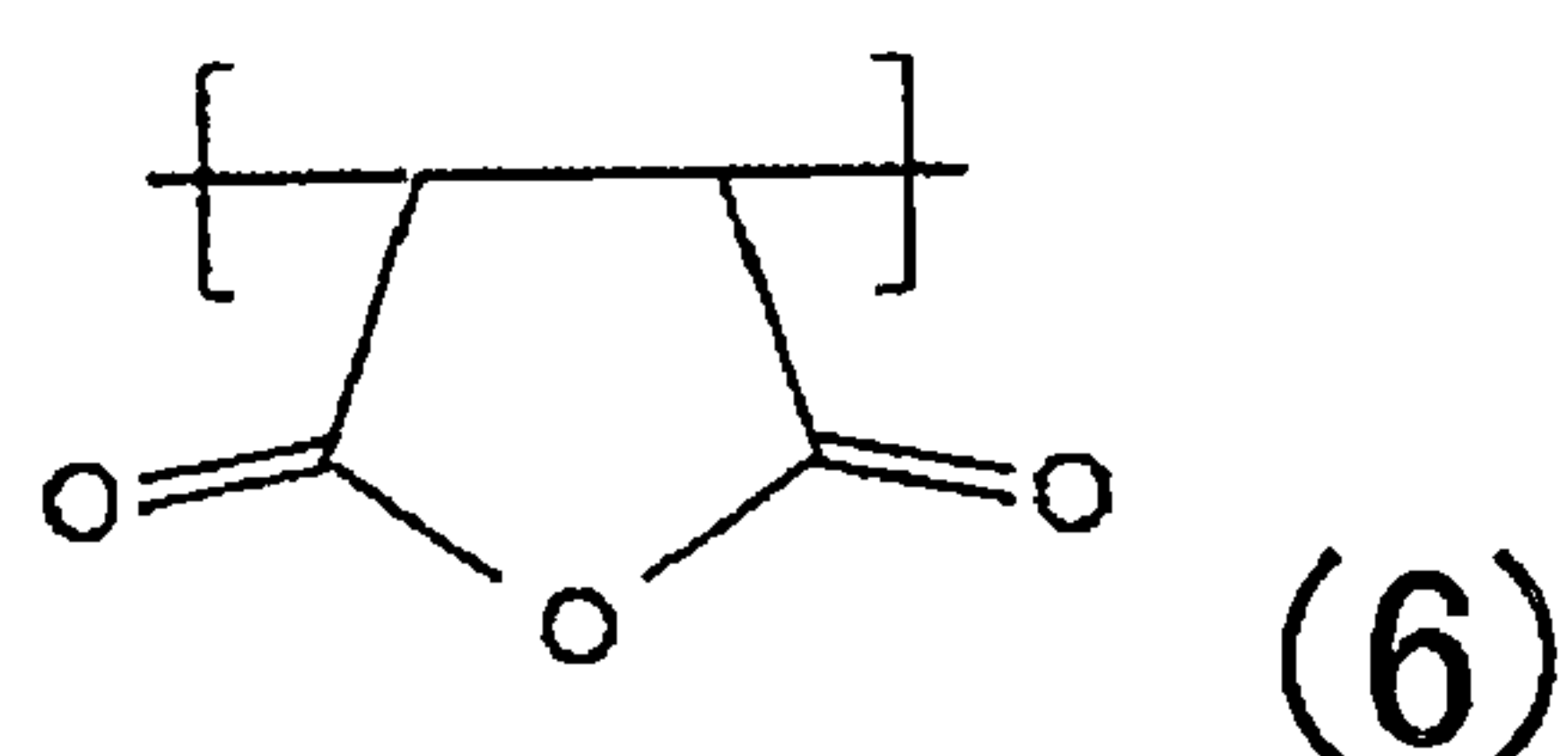
● 【0088】 再者，本發明並不限定於上述實施形態，可達成本發明之目的之範圍內之變形、改良等包含於本發明中。

以下，附記參考形態之例。

1.一種樹脂組成物，其含有

酚醛清漆型酚樹脂、及

● 含有以下之式（6）所表示之重複單位之聚合物。



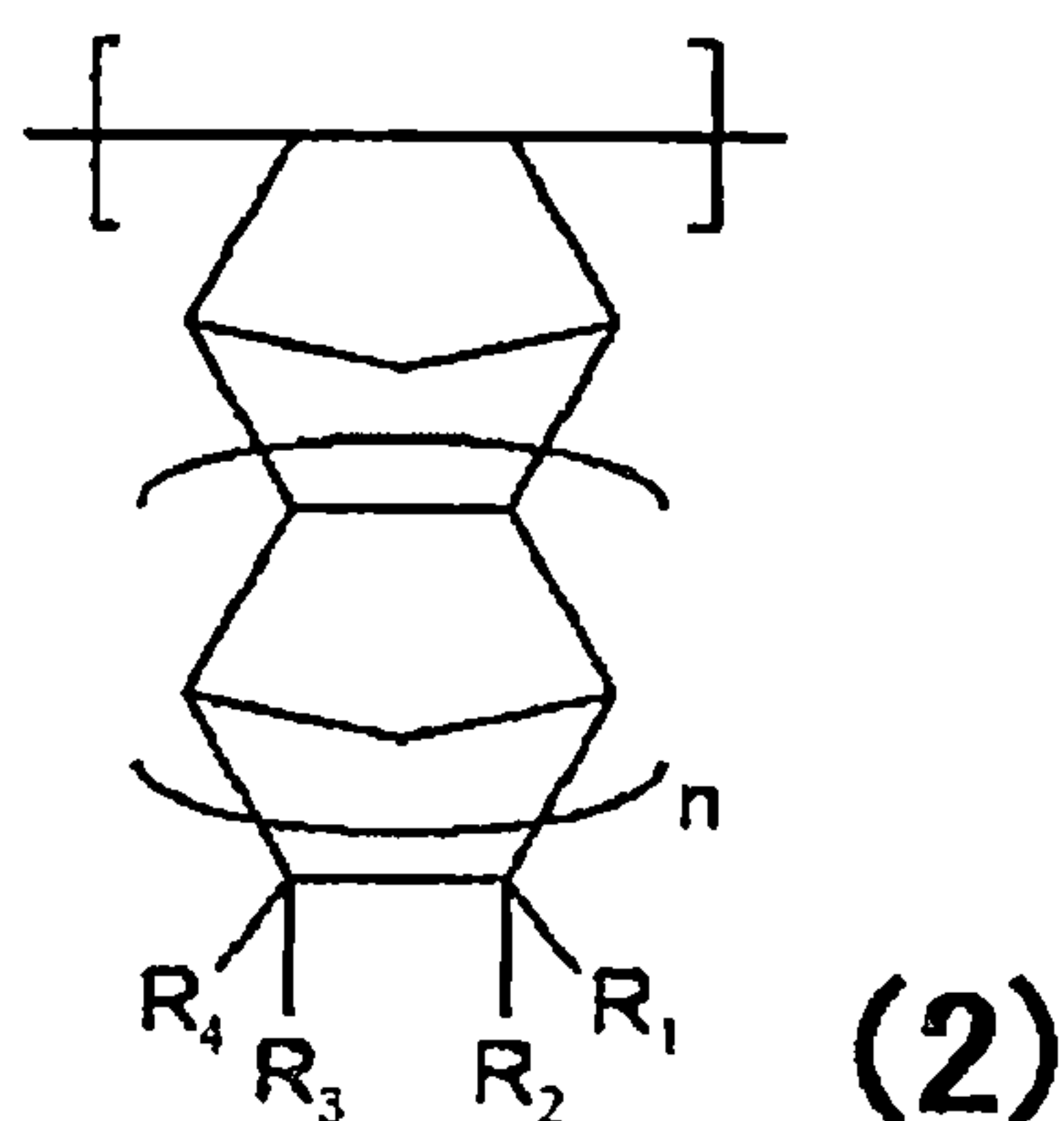
2.如 1.所記載之樹脂組成物，其中，上述酚醛清漆型酚樹脂之重量平均分子量為 300 以上且 20000 以下。

3.如 1.或 2.所記載之樹脂組成物，其含有

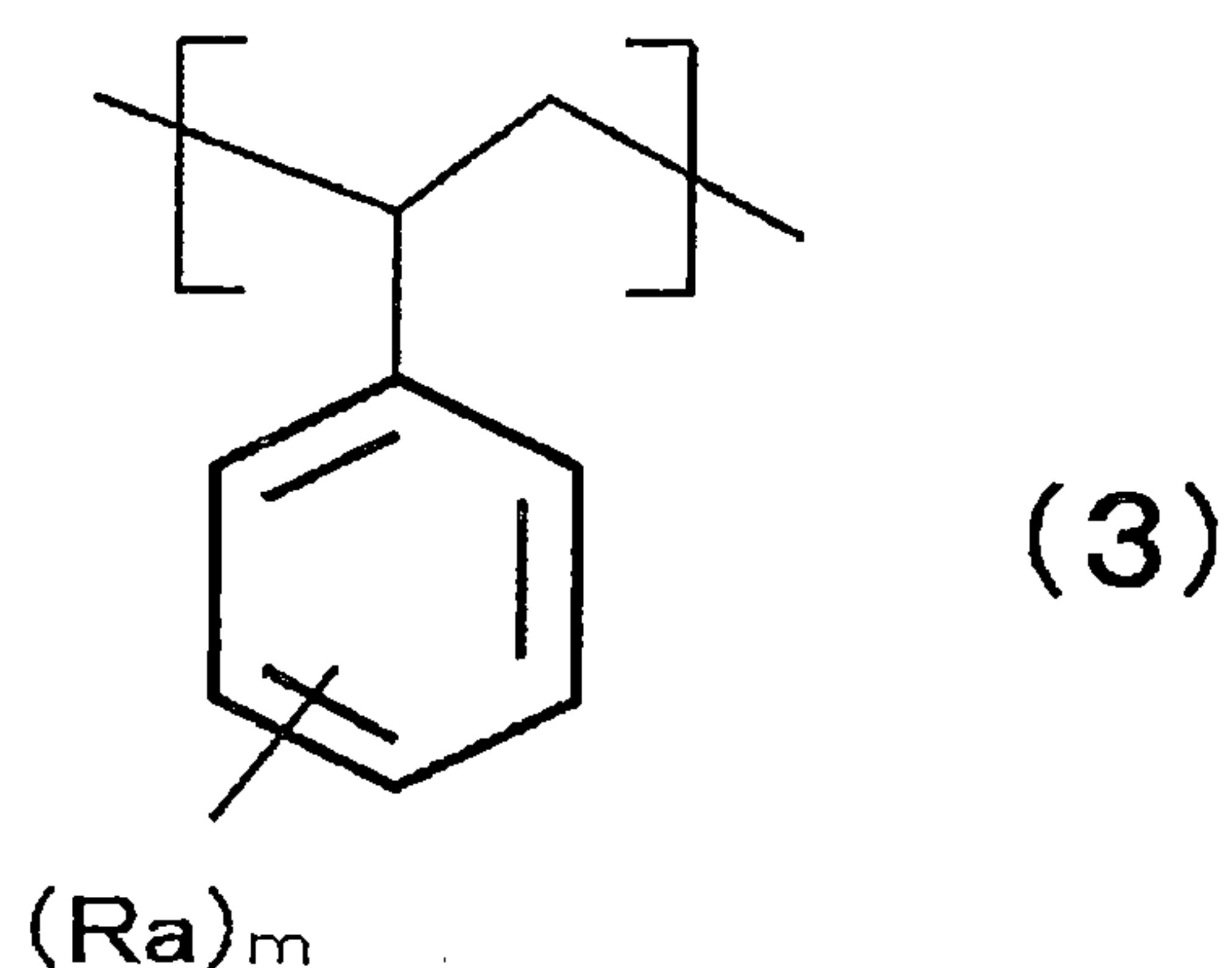
具備上述式(6)所表示之重複單位之酸酐部位與上述酚醛清漆型酚樹脂所具備之酚性羥基經由酯鍵而鍵結之化合物。

4.如 1.至 3.中任一項所記載之樹脂組成物，其中，

上述聚合物還包含以下之式(2)所表示之重複單位、或以下之式(3)所表示之重複單位。



(式(2)中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 分別獨立地為氫或碳數1~30之有機基； n 為0、1或2)



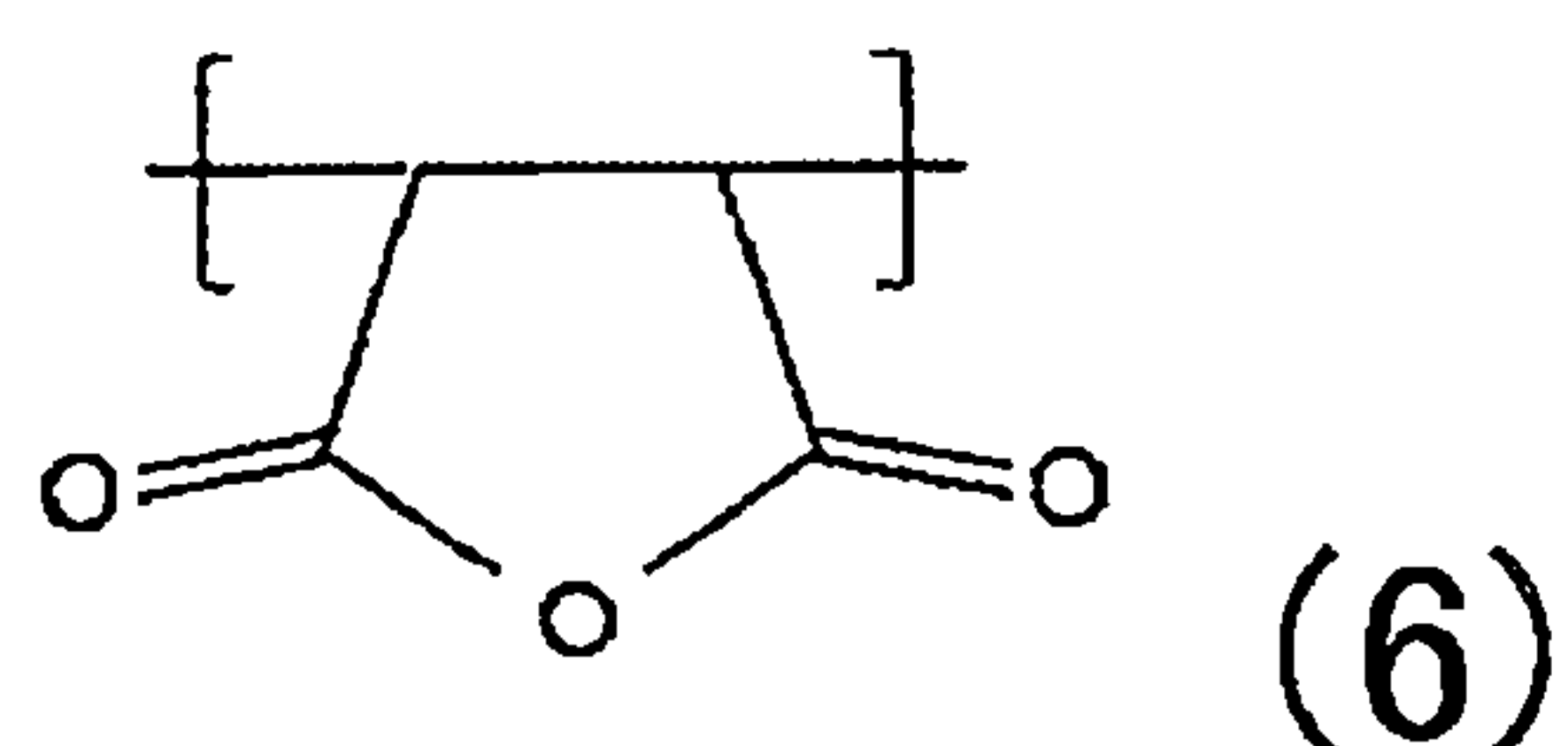
(式(3)中， R_a 分別獨立地為碳數1~30之有機基； m 為0以上且5以下之整數)

5.一種感光性樹脂組成物，其含有

酚醛清漆型酚樹脂、

含有以下之式（6）所表示之重複單位之聚合物、及

感光劑。



6.如 5.所記載之感光性樹脂組成物，其中，

上述感光劑為重氮醌化合物。

7.如 5.或 6.所記載之感光性樹脂組成物，其中，

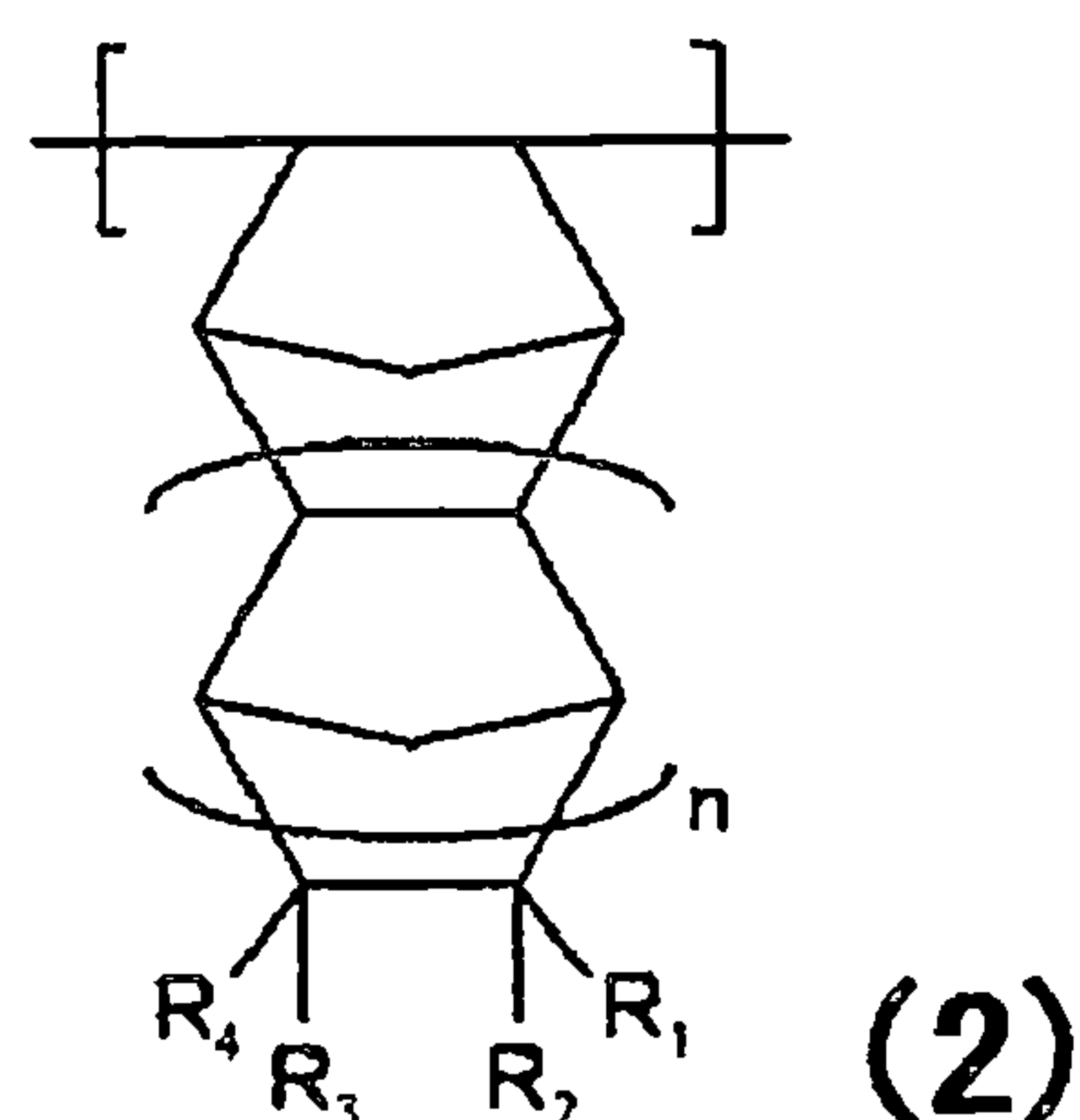
上述酚醛清漆型酚樹脂之重量平均分子量為 300 以上且 20000 以下。

8.如 5.至 7.中任一項所記載之感光性樹脂組成物，其含有

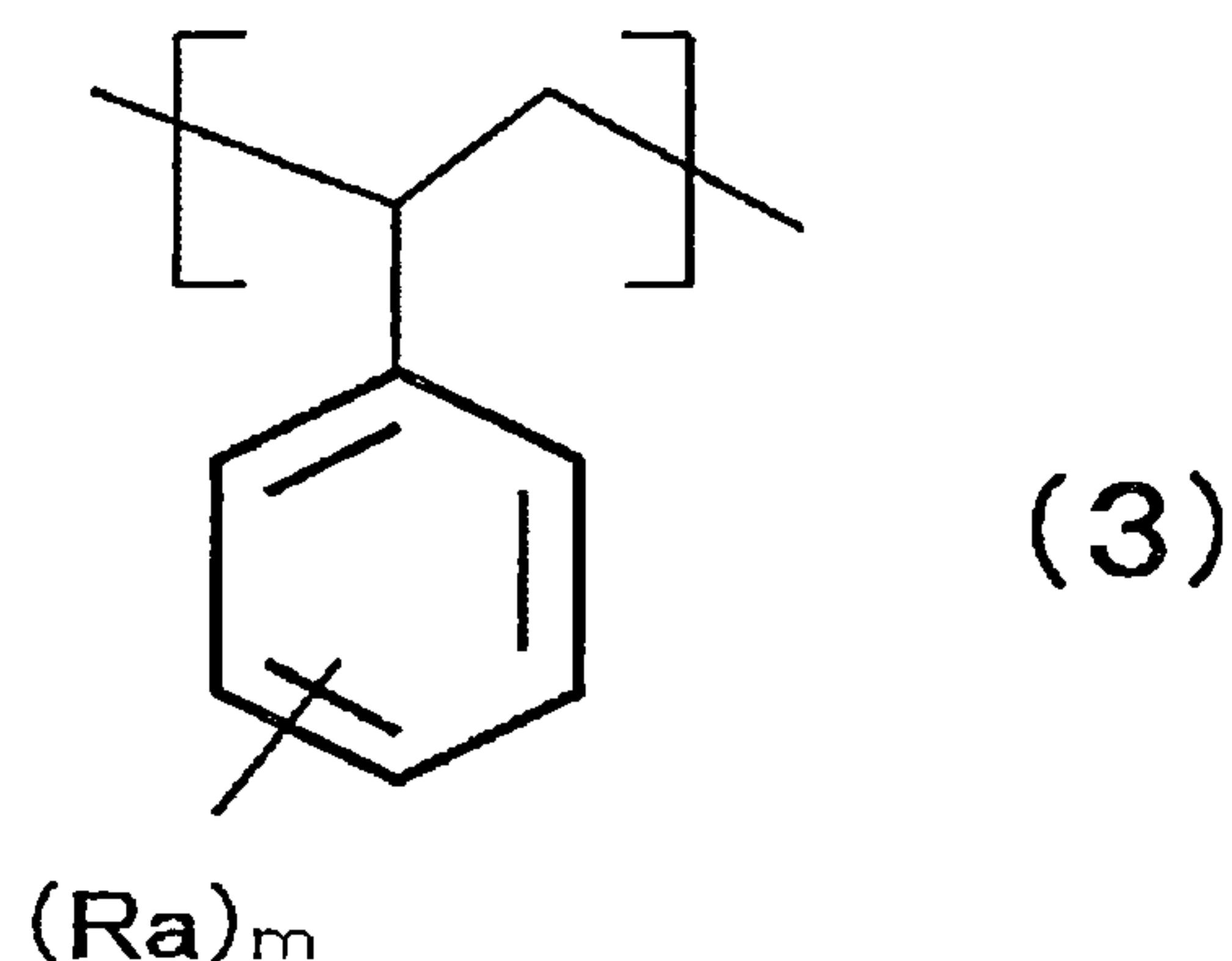
具備上述式（6）所表示之重複單位之酸酐部位與上述酚醛清漆型酚樹脂所具備之酚性羥基經由酯鍵而鍵結之化合物。

9.如 5.至 8.中任一項所記載之感光性樹脂組成物，其中，

上述聚合物還包含以下之式（2）所表示之重複單位、或以下之式（3）所表示之重複單位。



(式(2)中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 分別獨立地為氫或碳數1~30之有機基； n 為0、1或2)



(式(3)中， R_a 分別獨立地為碳數1~30之有機基； m 為0以上且5以下之整數)

10.一種樹脂膜，其係由5.至9.中任一項所記載之感光性樹脂組成物之硬化物所構成。

11.一種電子裝置，其具備10.所記載之樹脂膜。

實施例

【0089】 其次，對本發明之實施例進行說明。

首先，關於實施例所使用之各材料，如以下所示般進行準備。

【0090】 (酚醛清漆型酚樹脂1)

於具備攪拌裝置、溫度計、熱交換器之3L四口燒瓶中，相對於將間甲酚與對甲酚以莫耳比(間甲酚:對甲酚)=5:5之比率混合而成之酚類1000份，添加37%福馬林水溶液526份(甲醛/酚之莫耳比=0.70)、草酸10份，於回流下進行6小時反應。其後，於內溫170℃於常壓下進行脫水，進而，於8.0 kPa之減壓下升溫至230℃而進行減壓脫水，獲得重量平均分子量

11,000、分散度 9.0、未反應酚類 0.5%之酚醛清漆型酚樹脂 1050 份。

【0091】 (聚合物 1)

於具備攪拌機、冷卻管之適當尺寸之反應容器中，計量順丁烯二酸酐 (735 g, 7.5 mol)、2-降莖烯 (706 g, 7.5 mol) 及 2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙酸) 二甲酯 (69 g, 0.3 mol)，並溶解於甲基乙基酮及甲苯中。對於該溶解液，藉由通入氮氣將系統內之溶存氧去除後，一面攪拌一面於 60°C、15 小時之條件下實施熱處理。藉此，獲得 2-降莖烯與順丁烯二酸酐之共聚物。繼而，使用大量甲醇使冷卻至室溫之上述溶解液再沈澱後，過濾出析出物，利用真空乾燥機使其乾燥，獲得 1100 g 之白色固體。

以此方式獲得之聚合物之重量平均分子量 (M_w) 為 10,000，分散度 (M_w/M_n) 為 2.1。

【0092】 (聚合物 2)

準備苯乙烯／順丁烯二酸酐之共聚物 SMA-1000-P (Cray Valley USA, LLC 公司製造)。聚合物之重量平均分子量 (M_w) 為 3,600，分散度 (M_w/M_n) 為 2.3。

【0093】 (聚合物 3)

於具備攪拌機、冷卻管之適當尺寸之反應容器中，計量茚 (870 g, 7.5 mol)、及 2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙酸) 二甲酯 (11.5 g, 0.05 mol)，並溶解於甲基乙基酮中。對於該溶解液，藉由通入氮氣將系統內之溶存氧去除後，一面攪拌一面於到達 70°C 後，自各口歷時 5 小時逐次添加順丁烯二酸酐 (735 g, 7.5 mol) 甲基乙基酮溶液、正十二烷基硫醇 (20.2 g, 0.10 mol) 甲基乙基酮溶液，其後進而實施 2 小時熱處理。藉此，獲得茚與順丁烯二酸酐之

共聚物。

【0094】 (聚合物 4)

於具備攪拌機、冷卻管之適當尺寸之反應容器中，計量茚（870 g，7.5 mol）、及 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸）二甲酯（23.0 g，0.1 mol），並溶解於甲基乙基酮中。對於該溶解液，藉由通入氮氣將系統內之溶存氧去除後，一面攪拌一面於到達 75°C 後，歷時 6 小時逐次添加檸康酸酐（840 g，7.5 mol）甲基乙基酮溶液，其後進而實施 3 小時熱處理。藉此，獲得茚與檸康酸酐之共聚物。

【0095】 (聚合物 5)

於具備攪拌機、冷卻管之適當尺寸之反應容器中，計量茚（870 g，7.5 mol）、及 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸）二甲酯（11.5 g，0.05 mol），並溶解於甲基乙基酮中。對於該溶解液，藉由通入氮氣將系統內之溶存氧去除後，一面攪拌一面於到達 70°C 後，自各口歷時 5 小時逐次添加混合有順丁烯二酸酐（662 g，6.75 mol）、順丁烯二醯亞胺（72.8 g，0.75 mol）之甲基乙基酮溶液、正十二烷基硫醇（20.2 g，0.10 mol）甲基乙基酮溶液，其後進而實施 2 小時熱處理。藉此，獲得茚與順丁烯二酸酐、順丁烯二醯亞胺之共聚物。

【0096】 (聚合物 6)

於具備攪拌機、冷卻管之適當尺寸之反應容器中，計量茚（696 g，6.0 mol）、2-降莖烯（141 g，1.5 mol）及 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸）二甲酯（11.5 g，0.05 mol），並溶解於甲基乙基酮中。對於該溶解液，藉由通入氮氣將系統內之溶存氧去除後，一面攪拌一面於到達 70°C 後，自各口歷時 7 小時逐次添加順丁烯二酸酐（735 g，7.5 mol）甲基乙基酮溶液、正十二烷

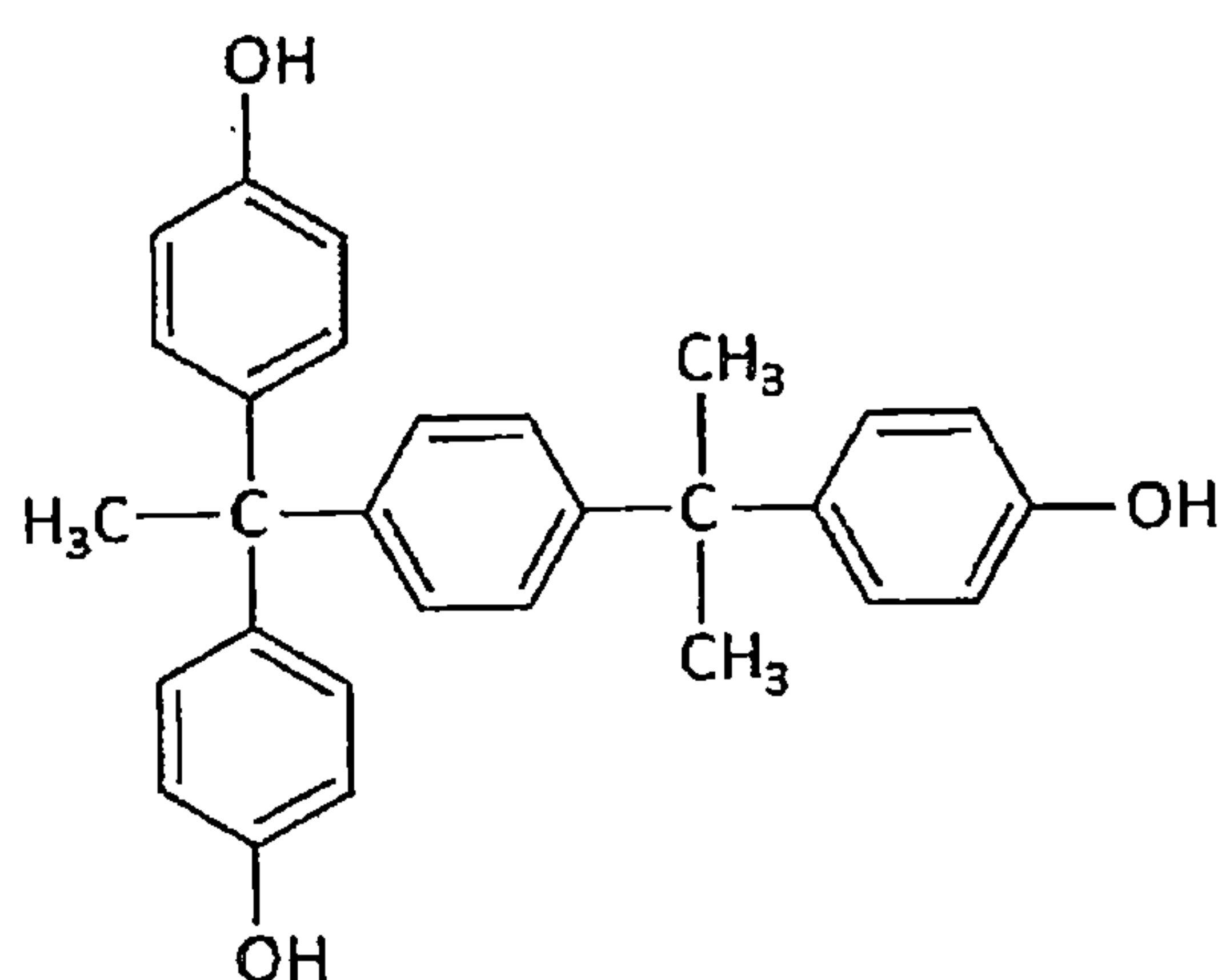
基硫醇 (20.2 g, 0.10 mol) 甲基乙基酮溶液，其後進而實施 5 小時熱處理。

藉此，獲得茛、降莖烯與順丁烯二酸酐之共聚物。

【0097】 (酚化合物 1)

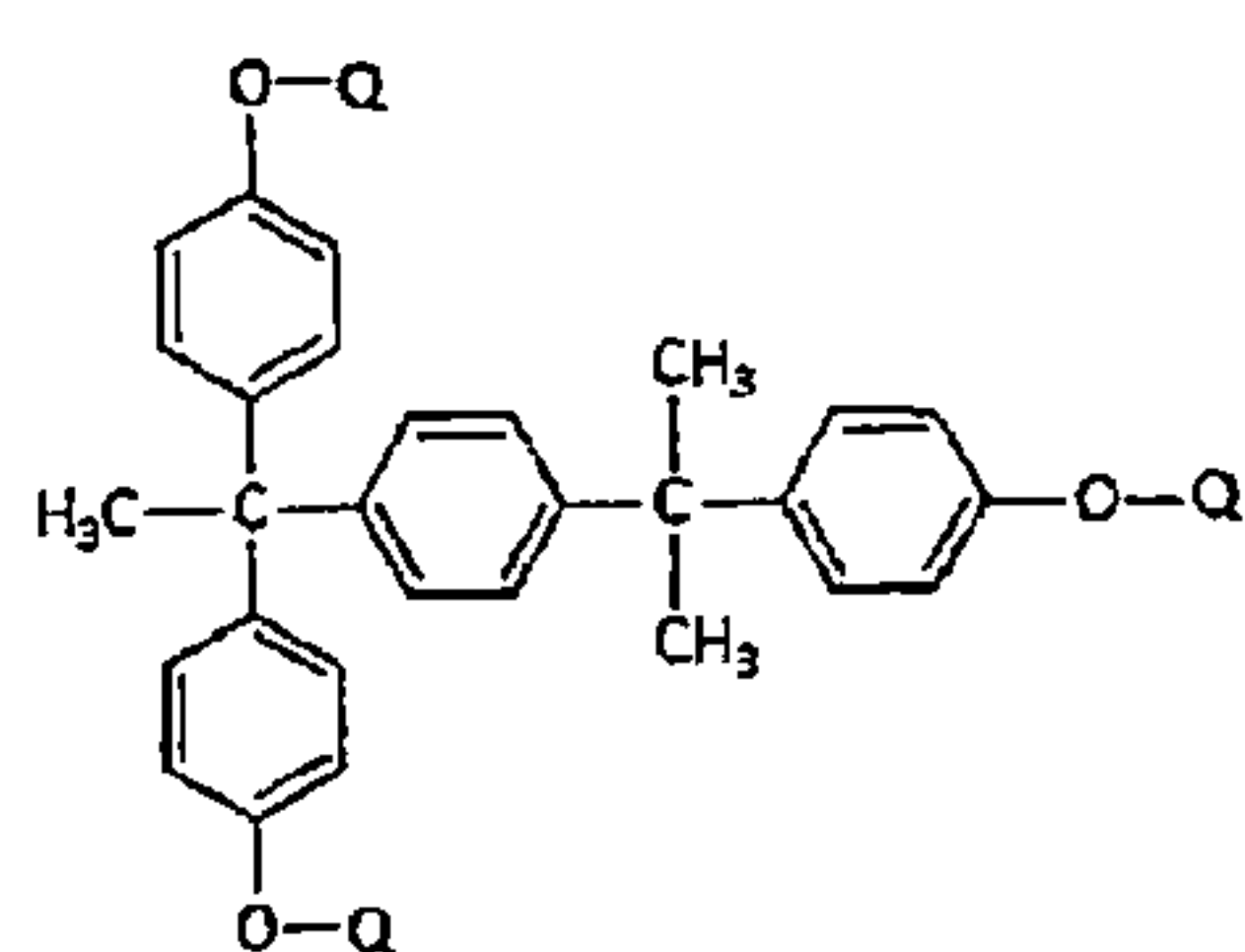
準備以下之式所表示之酚化合物 (本州化學股份有限公司製造，製品名 Tris P-PA)。

【0098】

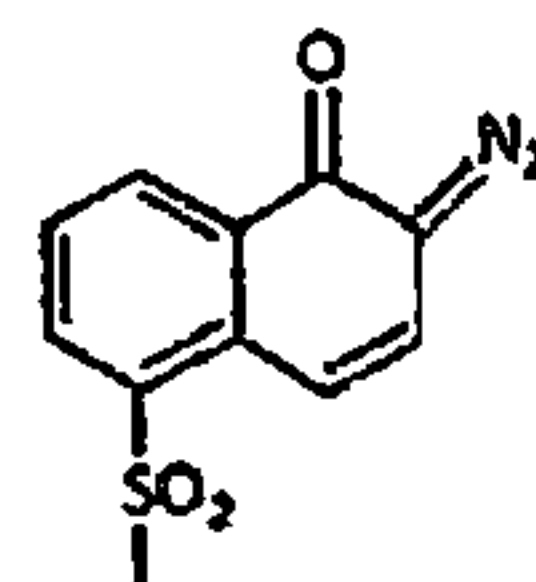


【0099】 (感光劑 1)

準備以下之式 (B-1) 所表示之感光劑 (Daito Chemix 股份有限公司製造，製品名 PA-28)。



(B-1)



(B-2)

【0100】 再者，式 (B-1) 中之 Q 為氫原子或由上述式 (B-2) 所表示，Q 整體內 90% 為上述式 (B-2)。

【0101】 (界面活性劑 1)

準備氟系界面活性劑 MEGAFAC F-556 (DIC 股份有限公司製造)。

【0102】 [感光性樹脂組成物之製備]

關於各實施例及各比較例，準備表 1 及表 2 所示之量之各原料，溶解於 PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯）中，其後，藉由孔徑 0.2 μm 之氟樹脂製過濾器進行過濾，獲得感光性樹脂組成物。

再者，於製備各實施例及各比較例之感光性樹脂組成物時，PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯）係以樹脂成分之含量（酚醛清漆型酚樹脂與聚合物或酚化合物之總和）成為 25% 之方式調整。

再者，關於各實施例中之實施例 1 與 2，於酚醛清漆型酚樹脂與聚合物 1 之甲基乙基酮溶液中進而添加甲基乙基酮，並添加吡啶 5 質量份，於 70℃ 加熱 2 天後，去除溶劑、吡啶，其後利用過濾器過濾，從而進行製備。

又，關於實施例 6～11，於酚醛清漆型酚樹脂與聚合物 3 溶液之甲基乙基酮溶液中進而添加甲基乙基酮、吡啶 5 質量份，於 70℃ 反應 3 天後，去除反應溶劑、吡啶。

關於實施例 13、14、15，於酚醛清漆型酚樹脂及與各實施例對應之聚合物溶液 4、5、6 中，進而添加甲基乙基酮、吡啶 5 質量份，於 70℃ 反應 3 天後，去除反應溶劑、吡啶。

又，關於實施例 3～5、12、比較例 1～2，與上述實施例 1～2、6～11、13～15 不同，於使各原料溶解於 PGMEA 之前，不使酚醛清漆型酚樹脂與聚合物進行反應。

以如上方式獲得之感光性樹脂組成物係依照以下項目進行評價。

【0103】 （感度）

於使用旋轉塗佈機將上述所獲得之感光性樹脂組成物分別塗佈於 4 英

吋矽晶圓上後，利用加熱板於 110°C 預烘烤 2 分鐘，獲得膜厚約 2 μm 之塗膜。對該塗膜，經由凸版印刷股份有限公司製造之遮罩（測試圖表 No.1：描繪有寬度 0.88~50 μm 之殘留圖案及中空圖案），使用 i 射線步進機（Nikon 股份有限公司製・NSR-4425i）使曝光量變化而進行照射。

其次，使用 2.38% 之氫氧化四甲基銨水溶液作為顯影液，以預烘烤後之膜厚與顯影後之膜厚之差成為 1.0 μm 之方式調節顯影時間而進行兩次浸置式顯影，藉此將曝光部溶解去除，其後利用純水沖洗 10 秒鐘。將形成有 100 μm 之正方形導孔圖案之最低曝光量之值設為感度而進行評價。結果示於表 1 及表 2。

【0104】（耐熱性評價）

使用旋轉塗佈機將上述所獲得之感光性樹脂組成物分別塗佈於 4 英吋矽晶圓上後，利用加熱板於 110°C 下預烘烤 2 分鐘，獲得膜厚約 2 μm 之塗膜。對該塗膜，經由凸版印刷股份有限公司製造之遮罩（1 mm $\square$ 之殘留圖案），使用 SUSS 公司製造之遮罩對準曝光機 MA8，將曝光時間固定為 40 秒進行曝光。其次，藉由浸漬於 2.38% 之氫氧化四甲基銨水溶液中而將曝光部溶解去除後，利用純水沖洗 30 秒鐘。此時，未曝光部之膜減少量約為 0.02 μm 。關於上述已進行圖案加工之未曝光部，於 100°C 1 分鐘之條件下進行乾燥，獲得樹脂膜。

關於該樹脂膜，於 140°C、3 分鐘之條件下進行加熱處理，使用金屬顯微鏡，對樹脂膜之形狀是否變化進行觀察。再者，本試驗中之評價基準如下。結果示於表 1 及表 2。

◎：未觀察到圖案之形狀變化。

○：雖然於圖案之角部可觀察到略微之變形但實際應用上毫無問題之水準。

×：觀察到圖案之形狀變化。

【0105】 [表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2
摻合比 [質量份]	酚醛清漆型酚樹脂 1	100	100	100	100	100	100	100
	聚合物 1	33	18	67				
	聚合物 2				33	18		
	酚化合物 1							25
	感光劑 1	27	27	47	27	27	20	25
	界面活性劑 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評價	感度[mJ/cm ²]	112	110	68	65	75	30	68
	耐熱性試驗	◎	◎	◎	◎	○	×	×

【0106】 [表 2]

		實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
摻合比 [質量份]	酚醛清漆型酚樹脂 1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	聚合物 3	7	13	20	33	40	53	13			
	聚合物 4								13		
	聚合物 5									13	
	聚合物 6										13
	感光劑 1	13	17	27	17	27	37	17	17	17	17
	界面活性劑 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評價	感度[mJ/cm ²]	38	50	55	70	90	110	40	50	55	60
	耐熱性試驗	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎

【0107】 如表 1 及表 2 所示，於各實施例中，獲得亦能夠耐受高溫之樹脂膜。又，各實施例中所獲得之各種感光性樹脂組成物被視為感度亦較高且作為光阻之有用性較高者。

再者，關於各實施例中之實施例 1 與實施例 4，確認到即便將耐熱性試驗之條件變更為 150℃、3 分鐘之條件，亦充分地保持圖案形狀。

【0108】 再者，關於本實施例之感光性樹脂組成物顯示出較高之耐熱

性，認為該耐熱性表現之原因之一在於，酚醛清漆型酚樹脂與包含分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐單位的特定之聚合物藉由酯鍵而牢固地交聯。

於圖 2 中表示有上述聚合物 2 之 FT-IR 光譜（圖 2（a））、與如下組成物之 FT-IR 光譜（圖 2（b）），該組成物係將聚合物 2 與酚醛清漆型酚樹脂以 25：75 之比率溶解於甲基乙基酮中，於吡啶存在下，於 70°C 反應 1 天，其後將溶劑、吡啶去除後獲得。由圖 2（a）與圖 2（b）之比較可知，於圖 2（b）中，於酯鍵觀察到特有之 1700 cm^{-1} 附近之吸收波峰。

即，於本發明中，提示此種酚樹脂與分子內具有環狀結構之不飽和羧酸酐單位之鍵結有助於耐熱性。

[產業上之可利用性]

【0109】 本發明之樹脂組成物基於酚樹脂與具有特定之結構單位之聚合物之相互作用，可表現出較高之耐熱性，例如於製成感光性樹脂組成物時，可平衡性良好地表現出優異之感度與高耐熱性。

又，本發明之樹脂組成物即便為此種感光性樹脂組成物以外之用途，亦可適當應用於要求耐熱性之用途。

【0110】 本申請主張基於 2015 年 8 月 21 日提出申請之日本申請特願 2015-163438 號之優先權，並將其揭示之全部內容引用於本文。

【符號說明】

【0111】

30：層間絕緣膜

32：鈍化膜

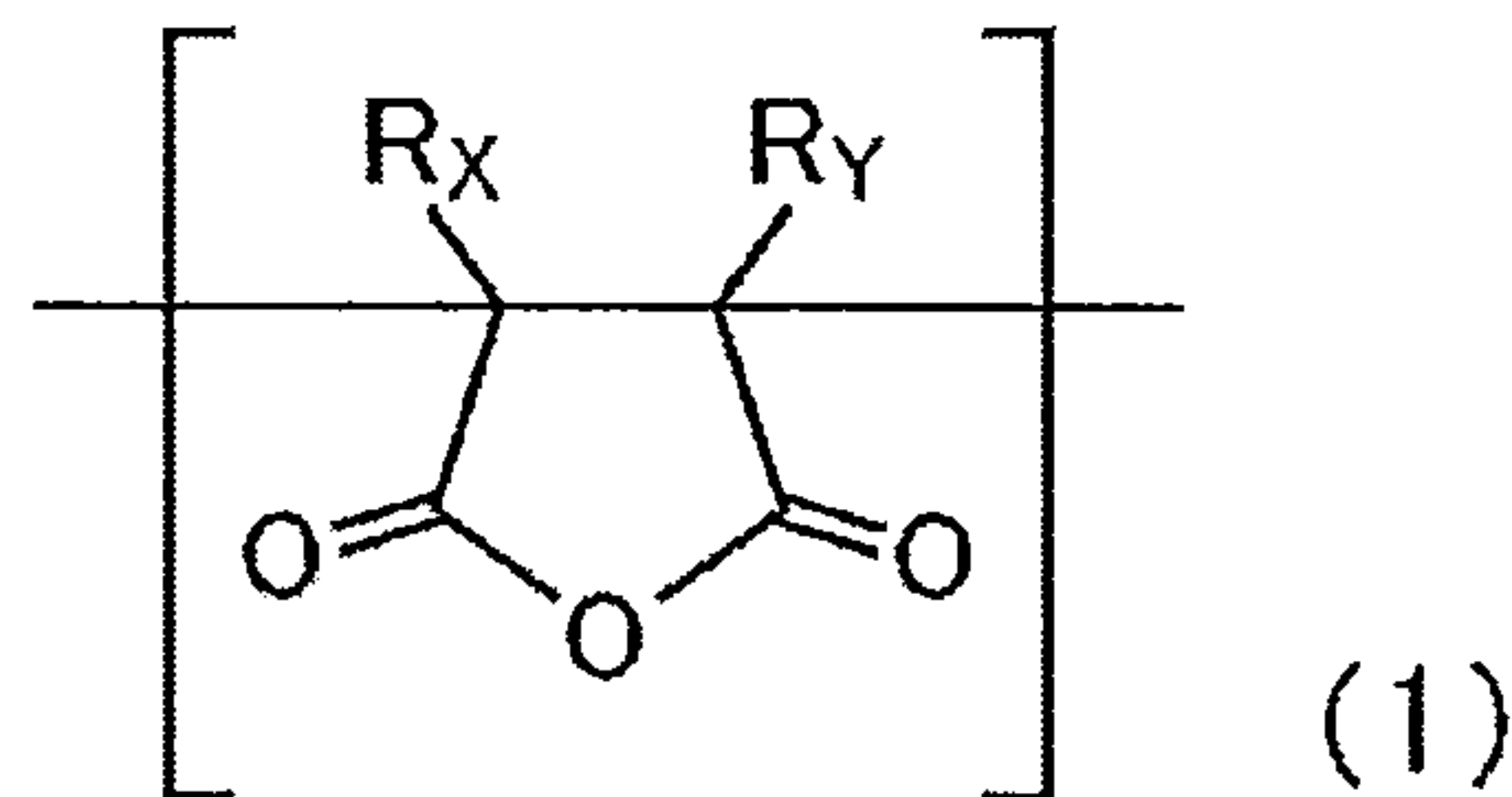
- 34：最上層配線
- 40：再配線層
- 42、44：絶縁層
- 46：再配線
- 50：UBM 層
- 52：凸塊
- 100：電子装置

申請專利範圍

1. 一種樹脂組成物，其含有

酚樹脂、及

含有以下之式（1）所表示之重複單位之聚合物，



（式（1）中， R_X 、 R_Y 分別獨立地表示氫或碳數 1~3 之有機基）；

上述樹脂組成物含有具備上述式（1）所表示之重複單位之酸酐部位與上述酚樹脂所具備之酚性羥基經由酯鍵而鍵結之化合物；

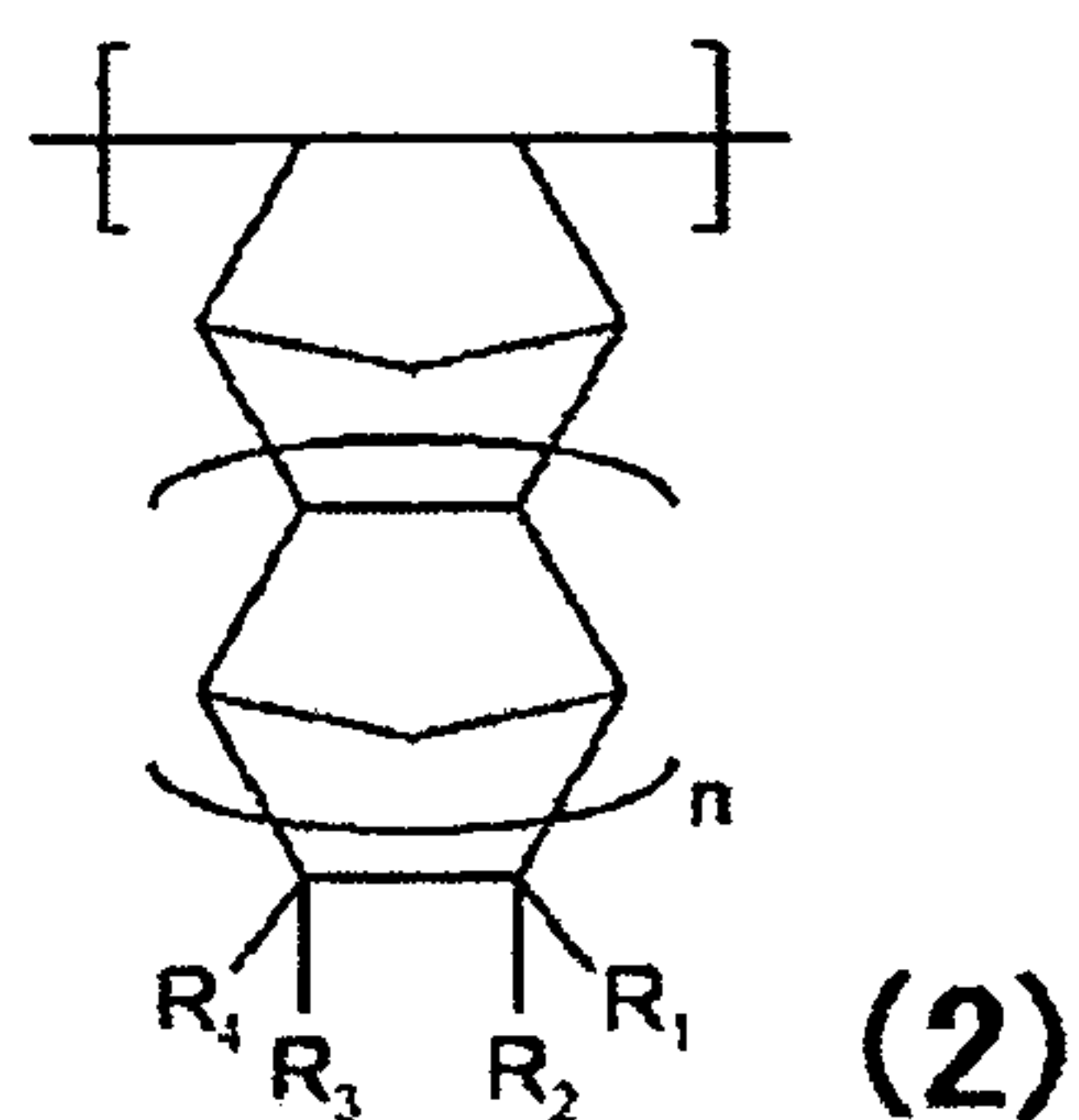
上述樹脂組成物為含有溶劑之清漆狀。

2. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中，

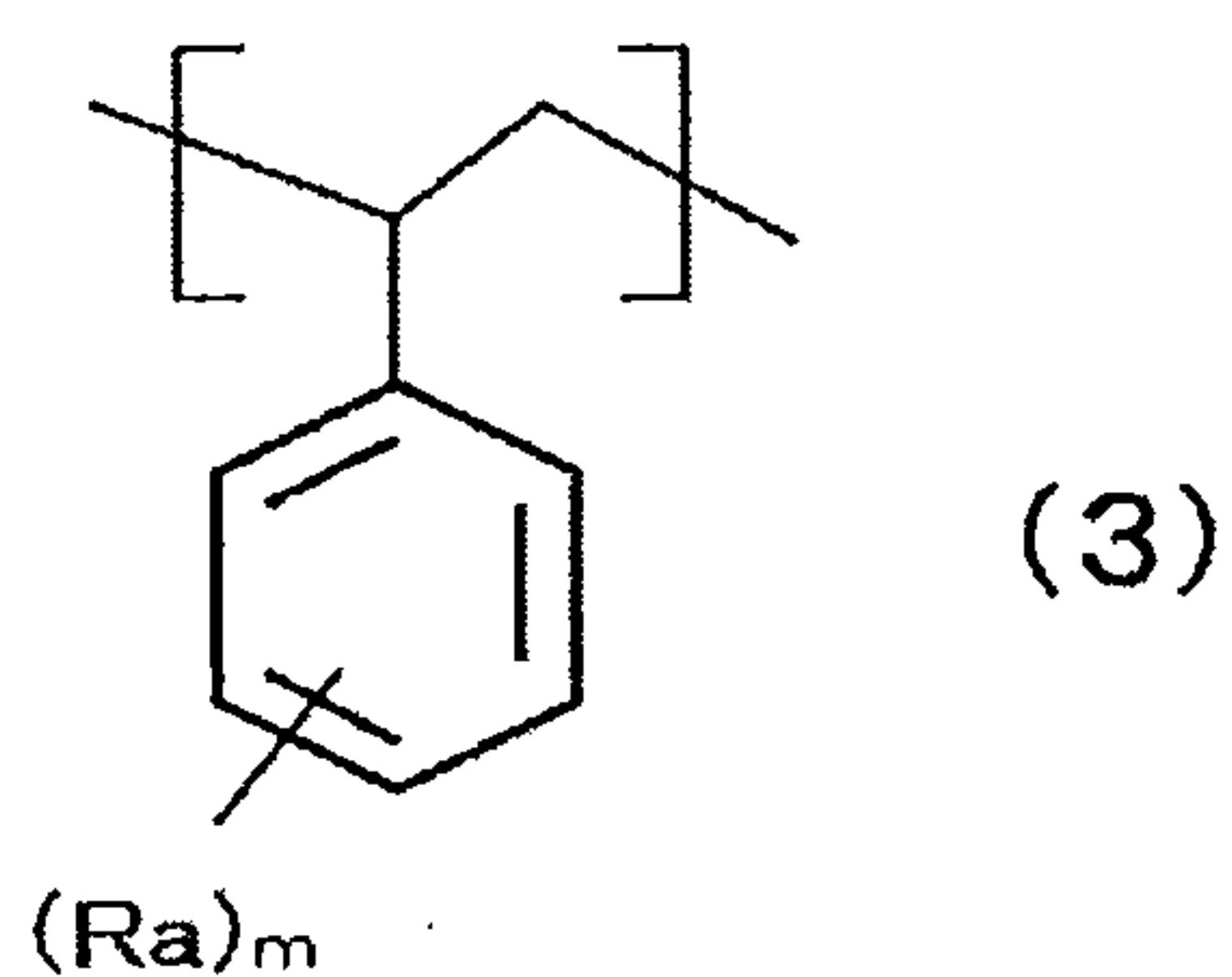
上述酚樹脂之重量平均分子量為 300 以上且 20000 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中，

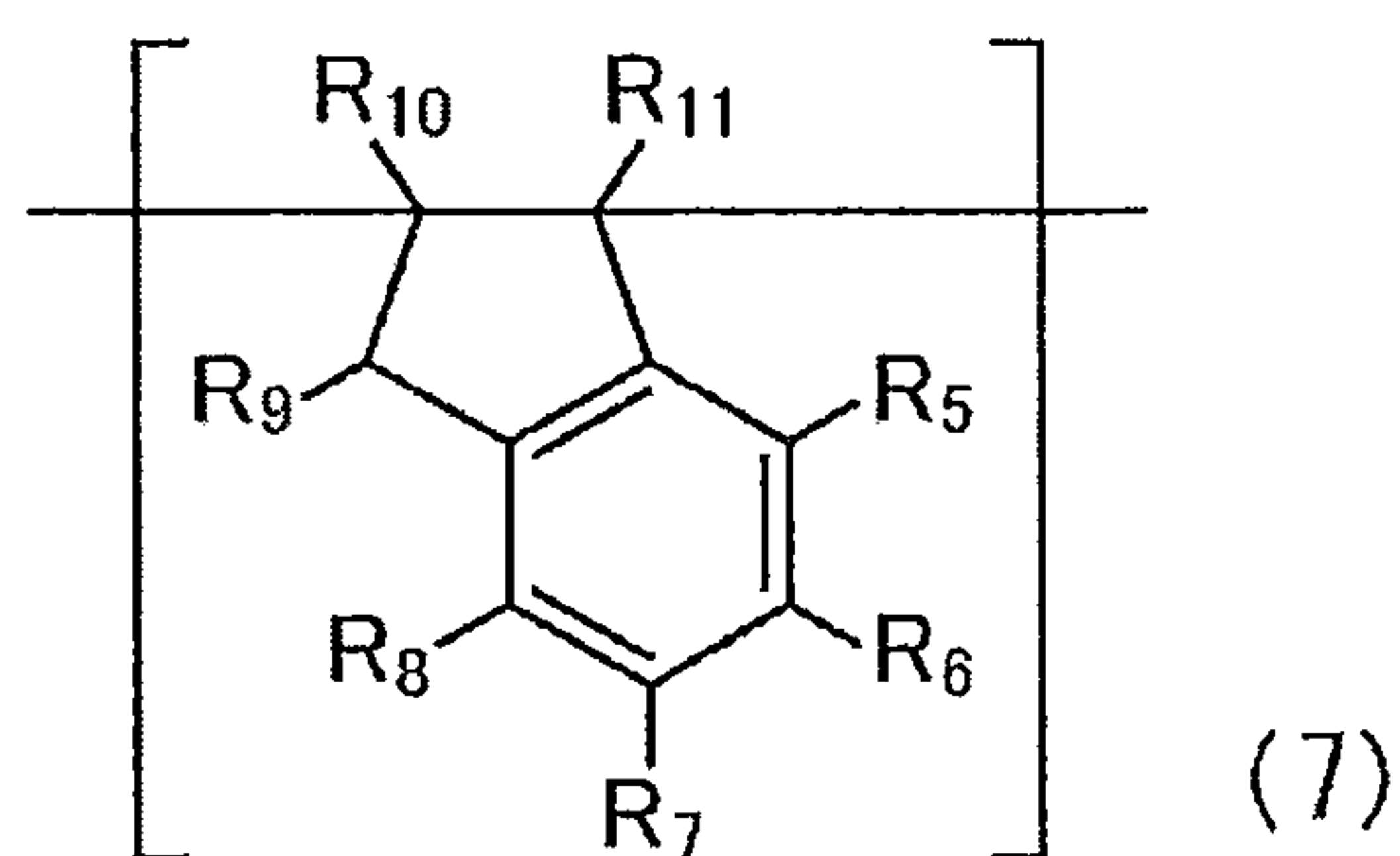
上述聚合物進而包含選自由源自以下之式（2）所表示之降莖烯型單體之單位、源自式（3）所表示之苯乙烯系單體之單位、源自式（7）所表示之茚系單體之單位、及源自式（8）所表示之順丁烯二醯亞胺系單體之單位所組成之群中之至少一種單位，



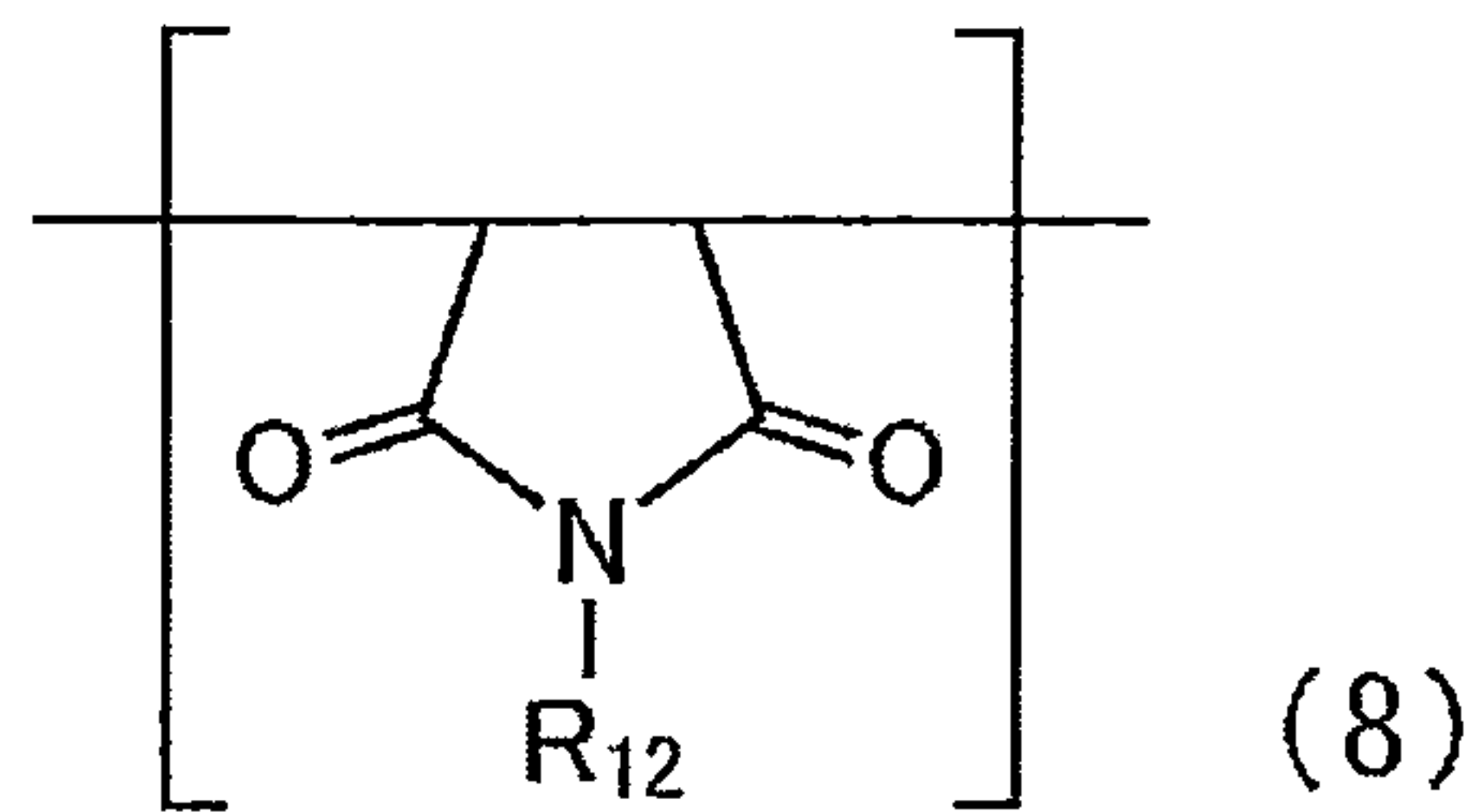
(式 (2) 中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 分別獨立地為氫或碳數 1~30 之有機基； n 為 0、1 或 2)



(式 (3) 中， R_a 分別獨立地為碳數 1~30 之有機基； m 為 0 以上且 5 以下之整數)

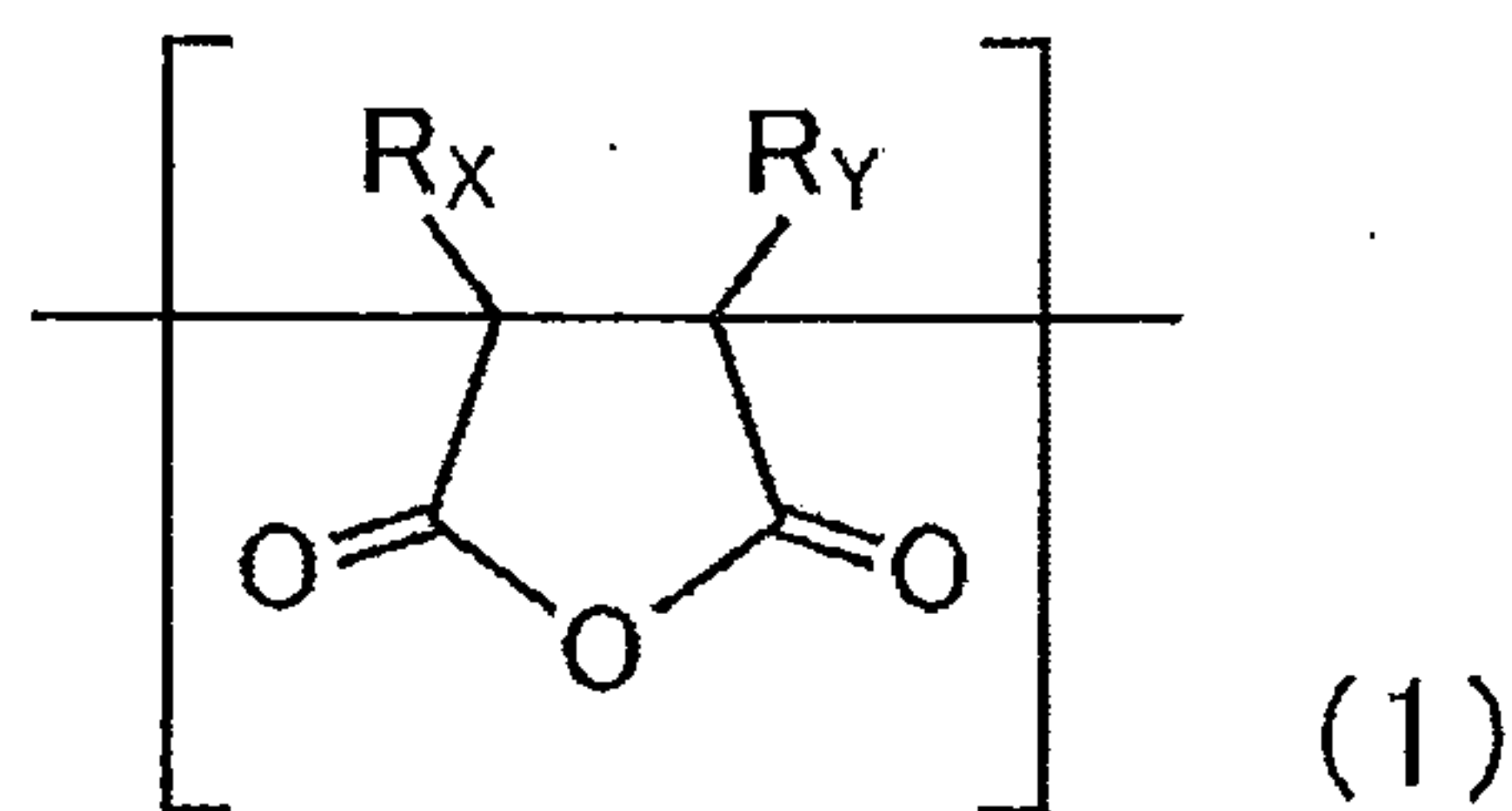


(式 (7) 中， R_5 至 R_{11} 分別獨立地為氫或碳數 1~3 之有機基)



(式(8)中， R_{12} 獨立地為氫或碳數 1~10 之有機基)。

4. 一種樹脂組成物，其包含含有下述式(1)所表示之重複單位之聚合物之酸酐部位與酚樹脂所具備之酚性羥基構成酯鍵之酯化合物，



(式(1)中， R_X 、 R_Y 分別獨立地表示氫或碳數 1~3 之有機基)；

上述樹脂組成物為含有溶劑之清漆狀。

5. 一種感光性樹脂組成物，其含有
申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之樹脂組成物、及
感光劑。
6. 如申請專利範圍第 5 項之感光性樹脂組成物，其中，上述感光劑為重氮醌化合物。
7. 一種樹脂膜，其由申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之樹脂組成物所構成。
8. 一種樹脂膜，其由申請專利範圍第 5 或 6 項之感光性樹脂組成物所構成。
9. 一種電子裝置，其具備申請專利範圍第 7 或 8 項之樹脂膜。

圖式

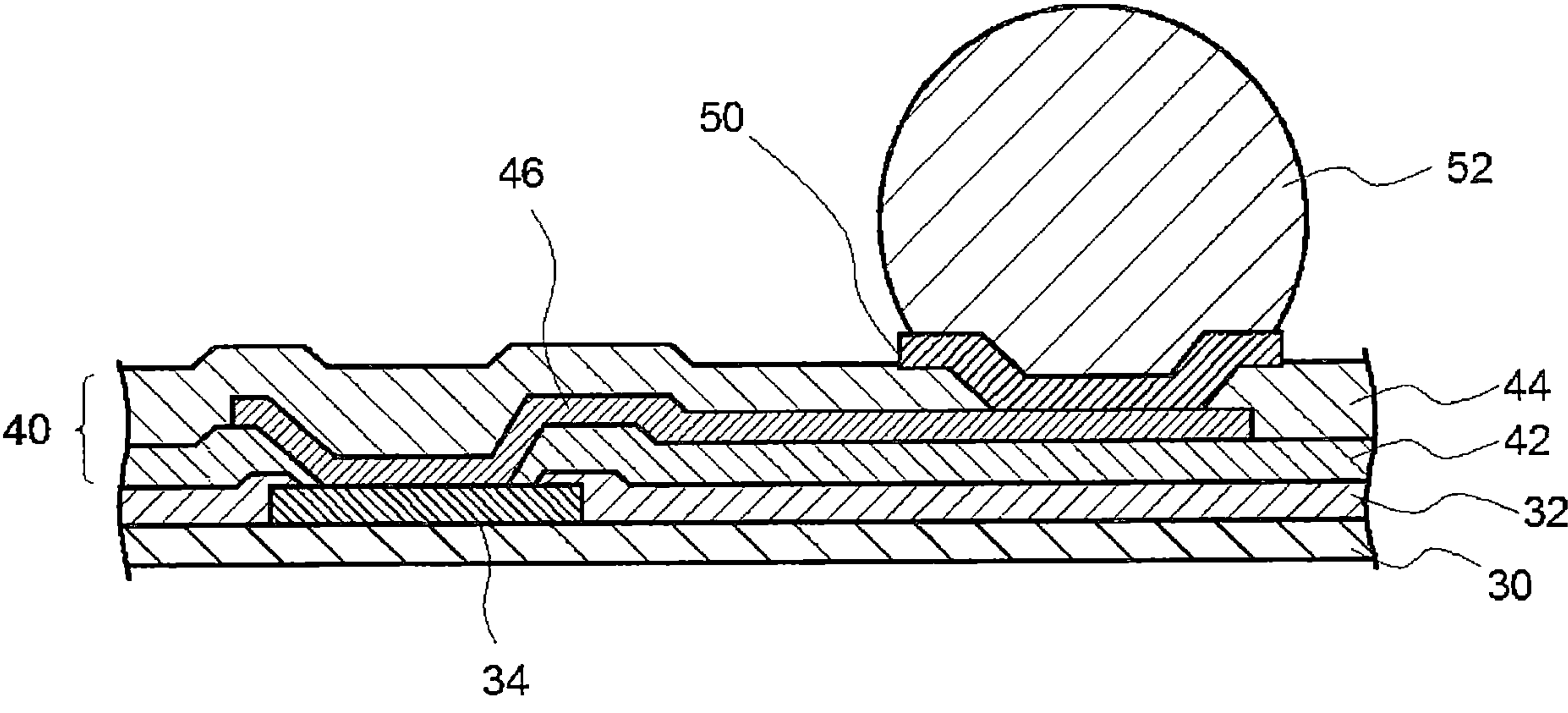
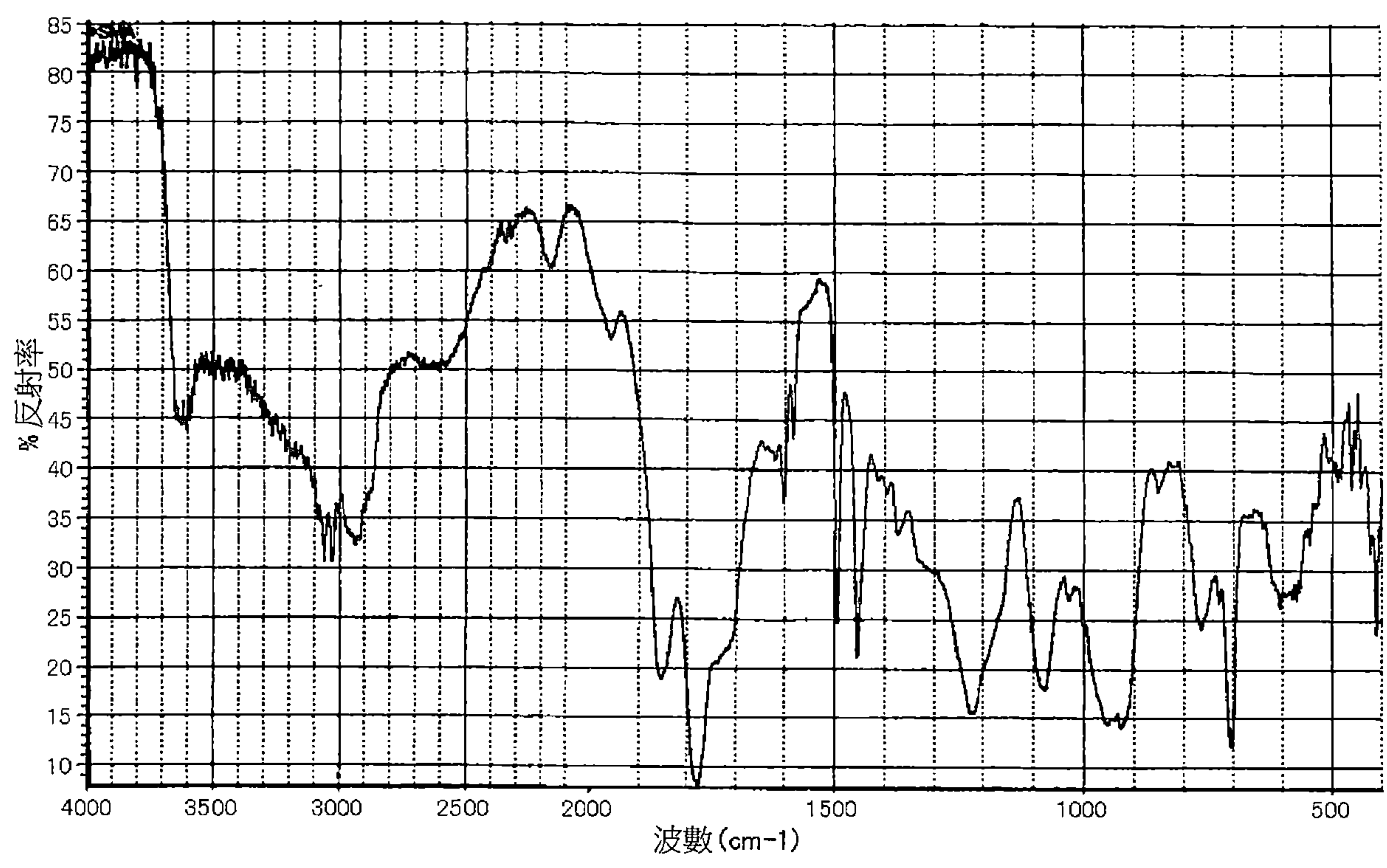


圖1

(a)



(b)

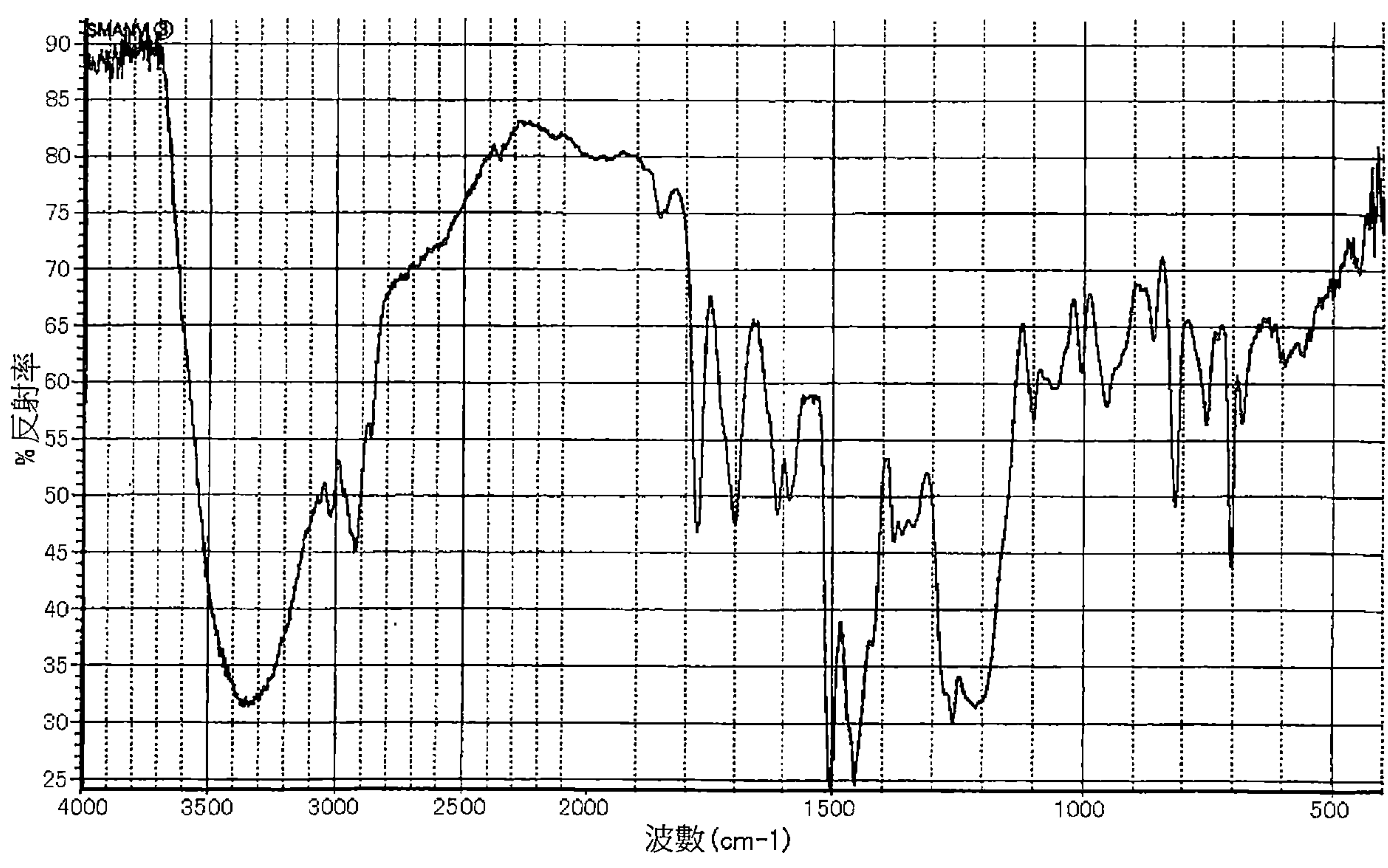


圖2