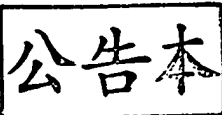


發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94134982

※申請日期：94 年 10 月 06 日

※IPC 分類：C08G 73/10, 61/02, G03F 7/004,

一、發明名稱：

H01L21/027

(中) 聚醯亞胺系光硬化性樹脂組成物及圖型之形成方法，以及基板保護用被膜
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 加藤英人

(英) KATO, HIDETO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 菅生道博

(英) SUGO, MICHIIRO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 後藤智幸

(英) GOTO, TOMOYUKI

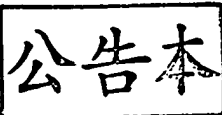
國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94134982

※申請日期：94 年 10 月 06 日

※IPC 分類：C08G 73/10, 61/02, G03F 7/004,

一、發明名稱：

H01L21/027

(中) 聚醯亞胺系光硬化性樹脂組成物及圖型之形成方法，以及基板保護用被膜
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 加藤英人

(英) KATO, HIDETO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 菅生道博

(英) SUGO, MICHIIRO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 後藤智幸

(英) GOTO, TOMOYUKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2004/10/07 ; 2004-294470 ☒有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關含有聚醯亞胺系高分子化合物之光硬化性樹脂組成物、及其圖型之形成方法、以及使用該組成物之配線等的保護用被膜者，特別是有關其耐熱性或耐藥品性、絕緣性及可撓性、以及半導體元件用保護絕緣膜、多層印刷電路板用絕緣膜、鍍劑保護膜、蓋層薄膜（cover lay film）等。

【先前技術】

在來，作為感光性的聚醯亞胺系材料而言，利用屬於聚醯亞胺的先驅物之多醯胺酸（polyamic acid）之材料，例如，提案有：經藉由酯鍵聯（ester linkage）而將光敏基導入於多醯胺酸的羧基中者（日本專利特開昭 49-115541 號公報及特開昭 55-45746 號公報）、由具有多醯胺酸及光敏基所成材料（日本專利特開昭 54-145794 號公報）等。然而，在此等發明中，在形成經圖型化之被膜後，為製得作為目的物之聚醯亞胺被膜起見，需要實施 300℃ 以上的高溫下的醯亞胺化處理，為能耐此種高溫，而有底子基材受限制、或使配線的銅氧化的問題。

為改善此種問題，後來亦有以使硬化溫度的低溫化為目的，而使用經醯亞胺化之可溶於溶劑的樹脂之光敏性聚醯亞胺之提案（日本專利特開平 10-274850 號公報、特開平 10-265571 號公報、特開平 13-335619 號公報等）均係

(2)

利用（甲基）丙烯基以賦與光敏性者，而由於光硬化之機構上，容易遭受氧氣阻礙（oxygen hindrance），並容易發生顯像時的膜減褪等理由，難於改善析像度，以致未能製得符合所有特性之要求之材料。

另一方面，亦有：經組合具有苯酚性羥基之聚醯亞胺骨架（日本專利特開平 3-209478 號公報）或聚醯胺骨架（日本專利特公平 1-46862 號公報，特開平 11-65107 號公報）與重氮基萘醌之正型形態的提案。惟此等作法，從其組成物的光穿性來看，係難於形成 20 微米以上之厚膜者，且為確保顯像性，其樹脂分子量係屬於低分子量者，或作為光敏劑之重氮基萘醌的添加量對樹脂成為過量者，故有難於獲得樹脂本來的硬化特性等問題。

〔專利文獻 1〕日本專利特開昭 49-115541 號公報

〔專利文獻 2〕日本專利特開昭 55-45746 號公報

〔專利文獻 3〕日本專利特開昭 54-145794 號公報

〔專利文獻 4〕日本專利特開平 10-274850 號公報

〔專利文獻 5〕日本專利特開平 10-265571 號公報

〔專利文獻 6〕日本專利特開平 13-335619 號公報

〔專利文獻 7〕日本專利特開平 3-209478 號公報

〔專利文獻 8〕日本專利特公平 1-46862 號公報

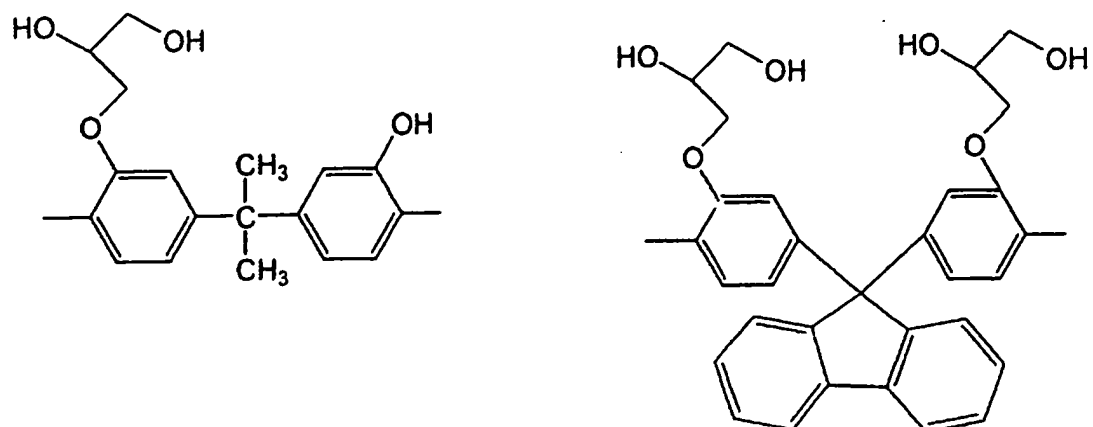
〔專利文獻 9〕日本專利特開平 11-65107 號公報

【發明內容】

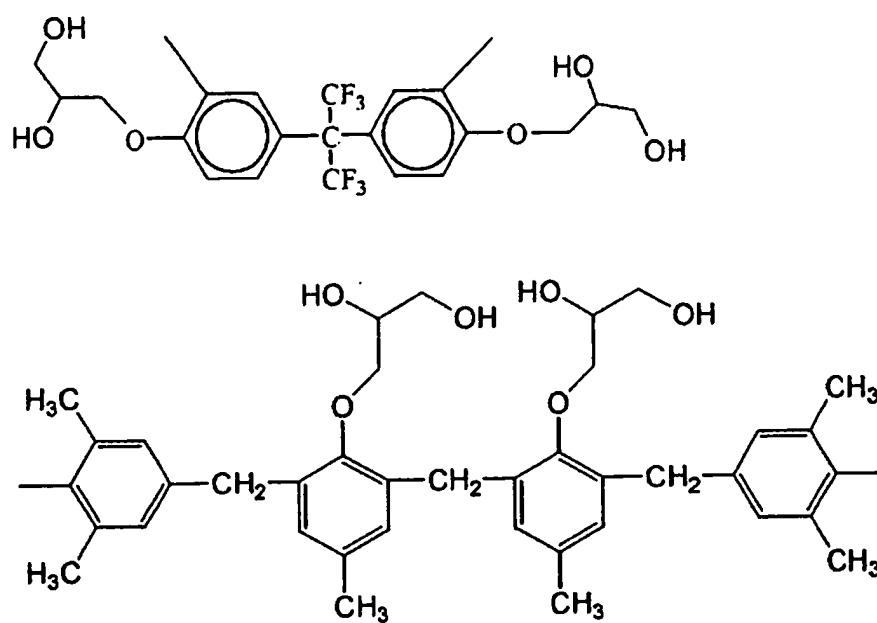
〔發明所欲解決之課題〕

(9)

[化 10]



[化 11]

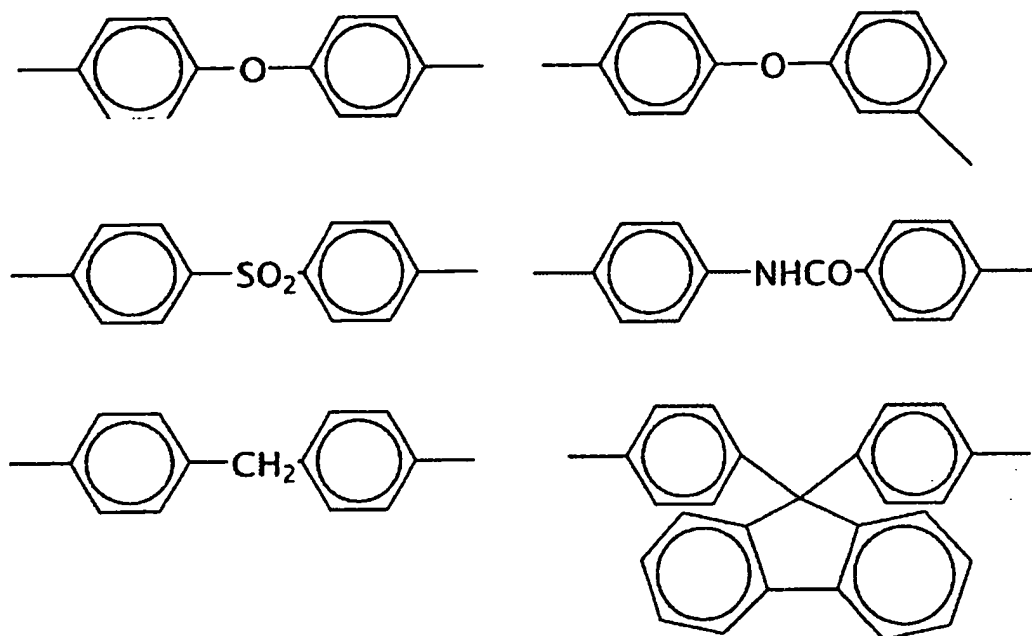


(11)

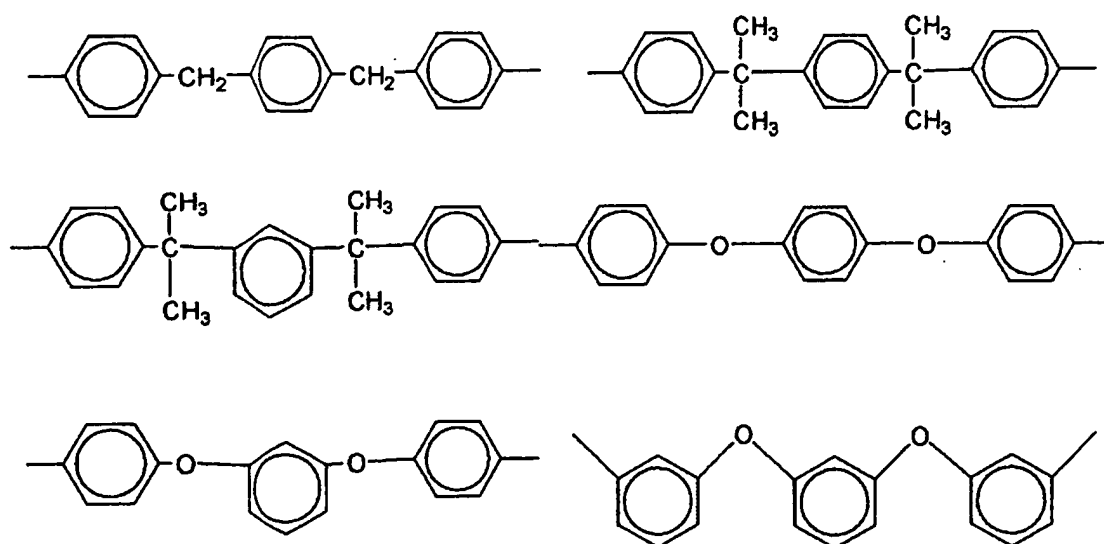
及 f 為 0 或 1。又， D 可互為相同或不相同。

Z 而言，具體可例舉如下述構造

[化 15]



[化 16]



(13)

苯基、乙烯基。又， g 為 1 至 80 的正數、較佳為 3 至 70、更佳為 5 至 50。

又，一般式 (1) 中的 l 、 m 、 n 分別為 $2 \leq l \leq 2000$ 、 $0 \leq m \leq 2000$ 、 $0 \leq n \leq 2000$ 的正數，而能滿足 $0.2 \leq 1/(l+m+n) \leq 1.0$ 、 $0 \leq m/(l+m+n) \leq 0.8$ 、 $0 \leq n/(l+m+n) \leq 0.8$ 之正數。如 $1/(l+m+n)$ 為 0.2 以下時，由於難於顯現一級醇性羥基的效果之故不宜。

加之，其特徵為：按源自 ℓ 的一級醇的醇當量能成為 200 以上 3500 以下、較佳為 300 以上 3000 以下之方式選擇。如源自 ℓ 的一級醇的醇當量在 3500 以上時，由於不能獲得充分的光硬化性之故不宜，而如 200 以下時，則會招致硬化後的薄膜強度等薄膜特性的惡化之故不宜。

另外，此種樹脂 (1) 的合成法而言，係如 1 級醇的導入法中所述者，惟並不限定於此種方法。亦可於樹脂 (1) 的合成中，在不影響目的特性之範圍內，利用一般式 (3)、(4) 以外的芳香族二胺或脂肪族二胺。

本發明之可以一般式 (1) 表示之聚醯亞胺的分子量，通常在 5,000 至 500,000 程度即可，較佳為 10,000 至 300,000。如分子量在 5,000 以下則由於聚醯亞胺樹脂的被膜強度會降低之故不宜。而如在 500,000 以上時，則由於對溶劑的相溶性會降低之故不宜。

其次，本發明之光硬化性樹脂組成物，係含有：(A) 上述聚醯亞胺系高分子化合物、(B) 選自藉由甲醛水或甲醛水-醇所改性之胺基縮合物、三聚氰胺樹脂、脲樹

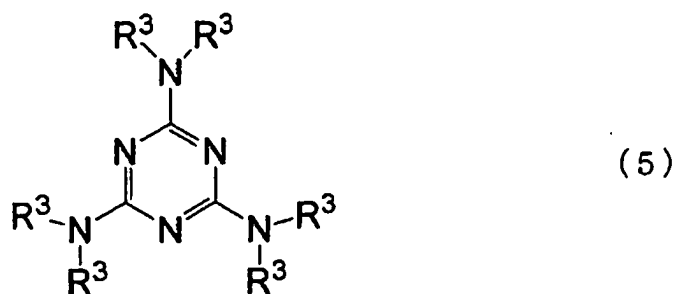
(14)

脂、一分子中平均具有 2 個以上的羥甲基或烷氧羥甲基之苯酚化合物中之任一種以上、(C) 藉由 240nm 至 500nm 的範圍之光照射而產生酸之光引發酸產生劑者。

本發明中所使用之 (B) 成分，係為與上述之 (A) 成分產生硬化反應而使圖型之形成容易進行之用的成分之同時，再提升硬化物的強度之用者。此種 (B) 成分的樹脂而言，重量平均分子量在 150 至 10,000、特佳為在 200 至 3,000 者。如重量平均分子量在 150 以下時，則可能不能獲得充分的光硬化性，而如在 10,000 以上時，則可能會使組成物硬化後的耐熱性惡化。

藉由上述 (B) 成分的甲醛水或甲醛水-醇所改性之胺基縮合物而言，可例舉：經由甲醛水或甲醛水-醇所改性之三聚氰胺縮合物、或經由甲醛水或甲醛水-醇所改性之尿素縮合物。上述改性三聚氰胺縮合物的調製，係例如，首先依周知的方法使用甲醛水使三聚氰胺單體羥甲基化以進行改性，或者將此再使用醇加以烷氧化以進行改性，而作成可以下述式 (5) 表示之改性三聚氰胺。在此，上述醇而言，較佳為低級醇，例如碳數 1 至 4 的醇為宜。

〔化 19〕



(式中， R^3 可為相同或不同之羥甲基，含有碳數 1 至

(15)

4 的烷氧基之烷氧甲基或氫子，惟其中至少 1 個為羥甲基或上述烷氧甲基。）

上述 R^3 而言，可例舉：羥甲基、甲氧甲基、乙氧甲基等烷氧甲基及氫原子等。上述一般式 (5) 的變性三聚氰胺而言，具體可例舉：三甲氧甲基單羥甲基三聚氰胺、二甲氧甲基單羥甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺、六甲氧羥甲基三聚氰胺等。

其次，使可以一般式 (5) 表示的改性三聚氰胺或此多聚物（例如，二聚物、三聚物等低聚物）依常法與甲醛進行加成聚縮合至所需分子量為止，即可得 (B) 成分之藉由甲醛水或甲醛水-醇所改性之三聚氰胺縮合物。在此，可將一般式 (5) 的單體及其縮合物的 1 種以上的改性三聚氰胺縮合物作為 (B) 成分使用。

又，藉由甲醛水或甲醛水-醇所改性之尿素縮合物的調製，係例如依周知的方法，使所需分子量的尿素縮合物使用甲醛水羥甲基化以進行改性，或者將此再使用醇加以烷氧化以進行改性。

上述改性尿素縮合物之具體例而言，可例舉：甲氧甲基化尿素縮合物、乙氧甲基化尿素縮合物、丙氧甲基化尿素縮合物等。在此，此等 1 種以上的改性尿素縮合物，可作為 (B) 成分使用。

再者，(B) 成分的一分子中平均具有 2 個以上的羥甲基或烷氧甲基之苯酚化合物而言，可例舉：(2-羥基-5-甲基)-1,3-苯二甲醇、2,2',6,6'-四甲氧甲基雙酚 A 等。

(16)

此等 (B) 成分的胺基縮合物、苯酚化合物，可以單獨 1 種或混合 2 種以上方式使用。

本發明之 (B) 成分之胺基縮合物或苯酚化合物，係對上述 (A) 成分的聚醯亞胺系高分子化合物 100 質量份為 0.5 至 50 質量份，特佳為 1 至 30 質量份。如在 0.5 質量份以下，則可能在光照射時不能獲得充分的硬化性，相反地，如在 50 質量份以上時，則光硬化性樹脂組成物的聚醯亞胺鍵聯的比例會降低而可能硬化物不能顯現充分的本發明效果。

(C) 成分的光引發酸產生劑而言，可例舉：因 240 至 500nm 的波長之光照射而產生酸，而此酸即成為硬化觸媒者。由於本發明之樹脂組成物係與酸產生劑間的相溶性優異之故，可使用廣範圍的酸產生劑。此種酸產生劑而言，可例舉：鎘鹽、重氮基甲烷衍生物、乙二醛二肟 (glyoxime) 衍生物、 β -氧化砒衍生物、二砒衍生物、硝苄基磺酸酯衍生物、磺酸酯衍生物、醯亞胺基磺酸酯衍生物、肟磺酸酯衍生物、亞胺基磺酸酯衍生物、三吡衍生物等。

上述鎘鹽而言，可例舉：可以下述一般式 (6) 表示之化合物



(式中， R^4 表示可具有取代基之碳數 1 至 12 的直鏈

(17)

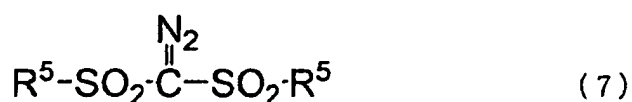
狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6 至 12 的芳基或碳數 7 至 12 的芳烷基、M⁺表示碘鎰或銻、K⁻表示非親核性雙向離子 (non-nucleophilic two way ion)，而 h 表示 2 或 3。

上述 R⁴ 中，烷基而言，可例舉：甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、2-氧基環己基、降冰片基、金剛烷基等。又，芳基而言，可例舉：苯基；鄰、間或對甲氧苯基、乙氧苯基、間或對第三丁氧苯基等烷氧苯基；2-、3-、或 4-甲苯基、乙苯基、4-第三丁苯基、4-丁苯基、二甲苯基等烷基苯基等。又，芳烷基而言，可例舉：苄基、苯乙基等各基。

K⁻的非親核性雙向離子而言，可例舉：氯化物離子、溴化離子等鹵化物離子；三氟甲磺酸酯 (triflate)、1,1,1-三氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯等氟烷基磺酸酯；對甲苯磺酸酯 (tosylate)、苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸酯等芳基磺酸酯；甲磺酸酯 (mesylate)、丁基磺酸酯等烷基磺酸酯等。

重氮基甲烷衍生物而言，可例舉：可以下述一般式 (7) 表示之化合物。

〔化 20〕



(式中，R⁵ 表示可為相同或不相同之碳數 1 至 12 的直鏈狀、分枝狀或者環狀烷基或鹵化烷基、碳數 6 至 12

(18)

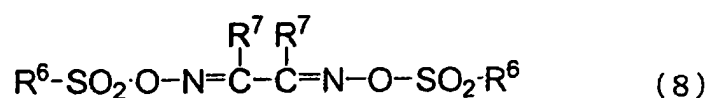
的芳基或者鹵化芳基、或碳數 7 至 12 的芳烷基。)

上述 R^5 中，烷基而言，可例舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、環戊基、環己基、降冰片基、金剛烷基等。

又，鹵化烷基而言，可例舉：三氟甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基、九氟丁基等。芳基而言，可例舉：苯基；鄰、間、或對甲氧苯基、乙氧苯基、間、或對第三丁氧苯基等烷氧苯基；2-、3-或 4-甲苯基、乙苯基、4-第三丁苯基、4-丁苯基、二甲苯基等烷基苯基等。鹵化芳基而言，可例舉：氟苯、氯苯、1,2,3,4,5-五氟苯等。芳烷基而言，可例舉：苄基、苯乙基等。

乙二醛二肟衍生物而言，可例舉：可以下述一般式 (8) 表示之化合物。

[化 21]



(式中， R^6 、 R^7 表示可為相同不相同之碳數 1 至 12 的直鏈狀、分枝狀或者環狀烷基或鹵化烷基、碳數 6 至 12 的芳基或者鹵化芳基、或碳數 7 至 12 的芳烷基。又， R^7 可互相結合以形成環狀構造，如形成環狀構造時，則 R^7 表示可為相同或不相同之碳數 1 至 6 的直鏈狀或分枝狀伸烷基。)

上述 R^6 、 R^7 的烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基以及芳烷基而言，可例舉：於上述 R^5 所例示者。上述 R^7 的

(19)

伸烷基而言，亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。

(C) 成分的光引發酸產生劑之具體例而言，可例舉：
三氟甲烷磺酸二苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸（對第三丁氧苯基）苯基碘鎗、對甲苯磺酸二苯基碘鎗、對甲苯磺酸（對第三丁氧苯基）苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸三苯基鎗、三氟甲烷磺酸（對第三丁氧苯基）二苯基鎗、三氟甲烷磺酸雙（對第三丁氧苯基）苯基鎗、三氟甲烷磺酸參（對第三丁氧苯基）鎗、對甲苯磺酸三苯基鎗、對甲苯磺酸（對第三丁氧苯基）二苯基鎗、對甲苯磺酸雙（對第三丁氧苯基）苯基鎗、對甲苯磺酸參（對第三丁氧苯基）鎗、九氟丁烷磺酸三苯基鎗、丁烷磺酸三苯基鎗、三氟甲烷磺酸三甲基鎗、對甲苯磺酸三甲基鎗、三氟甲烷磺酸環己基甲基（2-氧基環己基）鎗、對甲苯磺酸環己基甲基（2-氧基環己基）鎗、三氟甲烷磺酸二甲基苯基鎗、對甲苯磺酸二甲基苯基鎗、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎗、對甲苯磺酸二環己基苯基鎗、雙（4-第三丁基苯基）碘鎗六氟磷酸酯、二苯基（4-硫苯氧苯基）鎗六氟鎢酸酯等鎗鹽；

雙（苯磺醯）重氮基甲烷、雙（對甲苯磺醯）重氮基甲烷、雙（二甲苯磺醯）重氮基甲烷、雙（環己基磺醯）重氮基甲烷、雙（環戊基磺醯）重氮基甲烷、雙（正丁基磺醯）重氮基甲烷、雙（異丁基磺醯）重氮基甲烷、雙（第二丁基磺醯）重氮基甲烷、雙（正丙基磺醯）重氮基甲烷、雙（異丙基磺醯）重氮基甲烷、雙（第三丁基磺醯）

(20)

重氮基甲烷、雙（正戊基磺醯）重氮基甲烷、雙（異戊基磺醯）重氮基甲烷、雙（第二戊基磺醯）重氮基甲烷、雙（第三戊基磺醯）重氮基甲烷、1-環己基磺醯-1-（第三丁基磺醯）重氮基甲烷、1-環己基磺醯-1-（第三戊基磺醯）重氮基甲烷、1-第三戊基磺醯-1-（第三丁基磺醯）重氮基甲烷等重氮基甲烷衍生物；

雙鄰（對甲苯基磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（對甲苯基磺醯）- α -二苯基乙二醛二肟、雙鄰（對甲苯基磺醯）- α -二環己基乙二醛二肟、雙鄰（對甲苯基磺醯）-2,3-戊烷二酮乙二醛二肟、雙（對甲苯基磺醯）-2-甲基-3,4-戊烷二酮乙二醛二肟、雙鄰（正丁烷磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（正丁烷磺醯）- α -二苯基乙二醛二肟、雙鄰（正丁烷磺醯）- α -二環己基乙二醛二肟、雙鄰（正丁烷磺醯）-2,3-戊烷二酮乙二醛二肟、雙鄰（正丁烷磺醯）-2-甲基-3,4-戊烷二酮乙二醛二肟、雙鄰（甲烷磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（三氟甲烷磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（1,1,1-三氟乙烷磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（第三丁基磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（全氟辛烷磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（環己烷磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（苯磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（對氟苯磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（對第三丁基磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（二甲苯磺醯）- α -二甲基乙二醛二肟、雙鄰（樟腦磺醯）- α -二甲基乙二醛等縮水二醛二肟等縮

(21)

水二醛二肟衍生物；

α - (苯銻肟基) -4-甲苯基乙腈等肟磷酸酯衍生物；
2-環己基羰基-2- (對甲苯磺醯) 丙烷、2-異丙基羰基-2- (對甲苯磺醯) 丙烷等 β -氧化矽衍生物；

二苯基二矽、二環己基二矽等二矽衍生物；對甲苯磺酸 2,6-二硝基苳、對甲苯磺酸 2,4-二硝基苳等硝苳基磺酸酯衍生物；

1,2,3-參 (甲烷磺醯氧) 苳、1,2,3-參 (三氟甲烷磺醯氧) 苳、1,2,3-參 (對甲苯磺醯氧) 苳等磺酸酯衍生物；

酞醯亞胺-基-三氟甲磺酸酯、酞醯亞胺-基-對甲苯磺酸酯、5-降冰片烯 2,3-二羧醯亞胺-基-三氟甲磺酸酯、5-降冰片烯 2,3-二羧醯亞胺-基-甲磺酸酯、5-降冰片烯 2,3-二羧醯亞胺-基-正丁基磺酸酯、正三氟甲基磺醯氧萘醯亞胺等醯亞胺-基-磺酸酯衍生物等。

再者， (5- (4-甲苯基) 磺醯肟基 -5H-噻吩 -2-亞基) - (2-甲苯基) 乙腈、 (5- (4- (4-甲苯基磺醯氧) 苳基磺醯肟基) -5H-噻吩 -2-亞基 - (2-甲苯基 (-乙腈等亞胺磺酸酯。此中，醯胺-基磺酸酯類或亞胺磺酸酯類、肟磷酸酯類等很適用。

上述酸產生劑 (C)，可以單獨 1 種或混合 2 種以上之方式使用。酸產生劑 (C) 的調配量，係對 (A) 成分的聚醯亞胺系高分子化合物 100 質量份，為 0.05 至 20 質量份，特佳為 0.2 至 5 質量份。如調配量在 0.05 質量份以下時，則可能不能獲得充分的光硬化性，而如在 20 質量份

(22)

以上時，則可能因酸產生劑本身的光吸收，而在厚膜下的光硬化性會惡化。

本發明之光硬化性樹脂組成物中，需要時，亦可作為（D）成分而調配有機溶劑。有機溶劑而言，較佳為溶解上述之聚醯亞胺樹脂、經以甲醛水或甲醛水-醇所改性之胺基縮合物、苯酚化合物、以及光引發酸產生劑等成分之溶劑。

此種有機溶劑而言，可例舉：環己酮、環戊酮、甲基-2-戊酮等酮類；3-甲氧丁醇、3-甲基-3-甲氧丁醇、1-甲氧-2-丙醇等醇類；丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧丙酸甲酯、3-乙氧丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁基醚乙酸酯、 γ -丁內酯等酯類、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類等，可將此等有機溶劑以單獨1種或併用2種以上之方式使用。

此等有機溶劑中，特佳為酸產生劑的溶解性最佳的乳酸乙酯、環己酮、環戊酮、 γ -丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺以及其混合劑。

上述（D）有機溶劑的使用量，係對（A）至（C）成分的全固體成分100質量份為50至2,000質量份，特佳為100至1,000質量份。如在50質量份以下，則可能上述各成分（A）至（C）的相溶性會不充分之情形，相反地

(23)

，即使在 2,000 重量份以上時，相溶性方面仍然不會有多大變化，又，有可能黏度過低而不適合於樹脂的塗佈之情形。

另外，本發明之光硬化性樹脂組成物中，除上述各成分以外，尚可調配其他添加成分。此種添加成分而言，例如，可添加為提升塗佈性而習用之表面活性劑。表面活性劑而言，較佳為非離子性者，例如，含氟系表面活性劑，具體可例舉：全氟烷基聚氧化乙烯乙醇、氟化烷基酯、全氟烷基胺氧化物、含氟有機矽氧烷系化合物等。

此等化合物可使用市售者，例如，弗洛拉特「FC-4430」（均為住友 3M（股）製）、沙弗隆「S-141」及「S-145」（均為旭硝子（股）製）、優尼達因「DS-401」、「DS-4031」以及「DS-451」（均為台金工業（股）製）、美加法克「F-8151」（大日本油墨工業（股）製、「X-70-093」（均為信越化學工業（股）製）等。此中較佳為弗洛拉特「FC-4430」（住友 3M（股）製）及「X-70-093」（信越化學工業（股）製）。

又，其他添加成分而言，亦可為提升光引發酸產生劑之光吸收效率而添加吸光劑。此種吸光劑而言，可例舉：二芳基亞砷、二芳基砷、9,10-二甲基蒽、9-蒽酮（fluorenone）等。其他，亦能添加作為敏感劑調整用之鹼性化合物，具體而言，如三乙醇胺等三級胺化合物或苯并三唑、吡啶等含氮原子化合物，以及作為密接性的改善劑之矽烷偶合劑，例如，環氧系矽烷偶合劑 KBM-403（信越

(25)

樹脂塗佈於基板上。上述基板而言，可例舉：矽晶圓、塑膠或陶瓷製電路基板等。又，亦可採用將此溶液另外加以薄膜化後，再將此薄膜貼合於基板上之方法。

塗佈法可採用周知之微影技術（lithography）。例如，可依浸漬法、旋塗法、輥塗法等手法進行塗佈。塗佈量係按目的適當選擇，惟較佳為作成 0.1 至 $100\mu\text{m}$ 。亦能預先形成此種組成的薄膜，然後將此薄膜貼合於基材上。

在此，亦為有效進行光硬化反應起見，需要時，可藉由預備加熱而預先使溶劑等揮發。預備加熱，可在例如 40 至 140°C 下進行 1 分鐘至 1 小時程度。接著，介由光罩而以波長 240 至 500nm 的光曝光，使其硬化。上述光罩，可為例如將所需圖型加以穿通者。在此，光罩的材質，較佳為能遮蔽上述波長 240 至 500nm 的光者，例如鉻等很適用，但並不限定於鉻。

上述波長 240 至 500nm 的光而言，可例舉：由放射線發生裝置所發生之種種波長的光，例如， g 線、 i 線等的紫外線光、遠紫外線光（ 248nm ）等。曝光量，較佳為如 10 至 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。在此，需要時，為再提升顯像敏感度起見，亦可實施曝光後的加熱處理。上述曝光後加熱處理，可作成例如， 40 至 140°C 下， 0.5 至 10 分鐘。

在上述曝光後或曝光後加熱後，使用顯像液進行顯像。顯像液，較佳為作為溶劑所使用之有機溶劑系，例如二甲基乙醯胺或環己酮等。顯像，可依通常的方法，例如將圖型形成物浸漬等，即可實施。然後，需要時進行洗滌、

(26)

漂洗 (rinse)、乾燥等，即可製得具有所需圖型之組成物被膜。在此，圖型的形成方法係如上述之方式者，惟如不需要形成圖型時，例如欲形成單純的均勻被膜時，則除不使用上述光罩以外，其餘則按與上述圖型形成方法中所述者同樣方法即可。

又，所得圖型再使用烤箱或加熱板在 120 至 300℃ 下加熱 10 分鐘至 10 小時程度，以提升交聯密度，並去除所殘存之揮發成分，即可成一種對基材之密接力優異、耐熱性或強度以及電氣特性亦良好的被膜。

如此方式從上述光硬化性樹脂組成物所得之硬化被膜，係除與基材間的密接性、耐熱性、電氣絕緣性優異，而很適合使用為電氣、電子部材、半導體元件等的保護膜之外，能形成微細的圖型之故，所形成之被膜係對基材之黏接性、電氣特性、機械性優異，很適合使用為半導體元件的保護膜、配線保護膜、蓋層薄膜、耐銲劑等。

【實施方式】

〔實施例〕

以下，將舉示合成例、實施例以及比較例以具體說明本發明內容，惟本發明並不因下述例而有所限制。在此，下述例中，份係質量份之意。

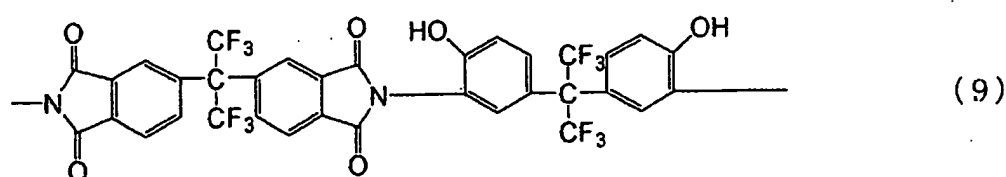
聚醯亞胺樹脂溶液之調整

〔合成例 1〕

(27)

於具備有攪拌機、溫度計、氮氣置換裝置以及酯接管 (ester adapter) 之燒瓶內，飼給 2,2-雙 (3,4-苯二羧酸酐) 全氟丙烷 44.4g，作為溶劑之環己酮 200.0g。在攪拌溶液之下，滴下經溶解於環己酮 124.0g 中之 2,2-雙 (3-羥基-4-胺苯基) 全氟丙烷 36.6g。滴下後，再繼續攪拌 10 小時。然後，反應溶液中添加 50.0g 的甲苯，將全系加熱為 150℃ 後放置 6 小時。此時，經過酯接管以回收 3.5g 的水。加熱完成後冷卻至室溫，製得含有由可以式 (9) 表示之重複單元所成聚醯亞胺樹脂。

[化 22]



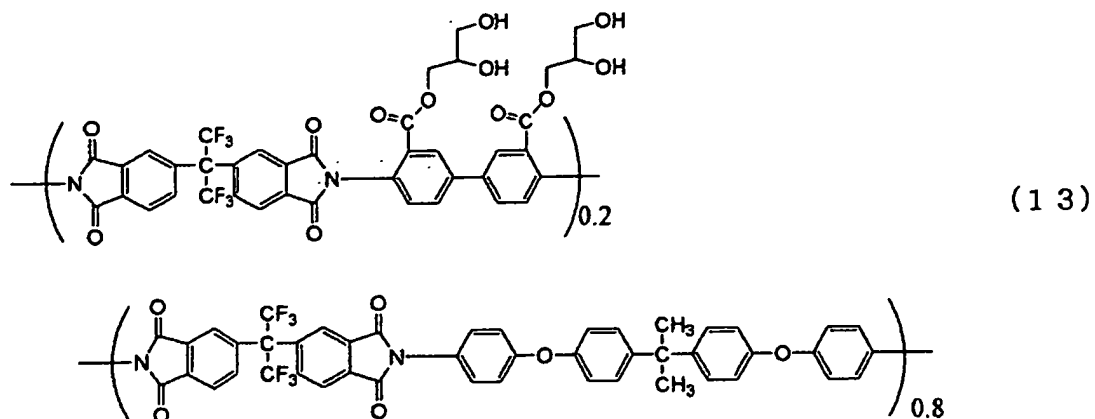
在此樹脂的 IR (紅外線) 光譜分析中，未觀測有源自多醯胺酸之吸收，而於波長 1780cm^{-1} 及 1720cm^{-1} 處觀測有醯亞胺基所引起之吸收。又，於 3400cm^{-1} 附近觀測有源自苯酚基之吸收。又，從以四氫呋喃作為溶媒之凝膠滲透色譜分析的結果，苯乙烯換算的重量平均分子量為 45,000。

將如此所得之樹脂溶液 220.0g (樹脂固體成分 17.6%) 及縮水甘油 7.4g 飼給燒瓶中，在 120℃ 下加熱 6 小時。反應完成後，冷卻至室溫，並將反應溶液置入 1 公升的甲醇的樹脂。將所析出之樹脂在 40℃ 下減壓乾燥後，回收 42.5g 的樹脂。如使用 NMR (核子共振) 觀察時，則可觀

(31)

21,000。

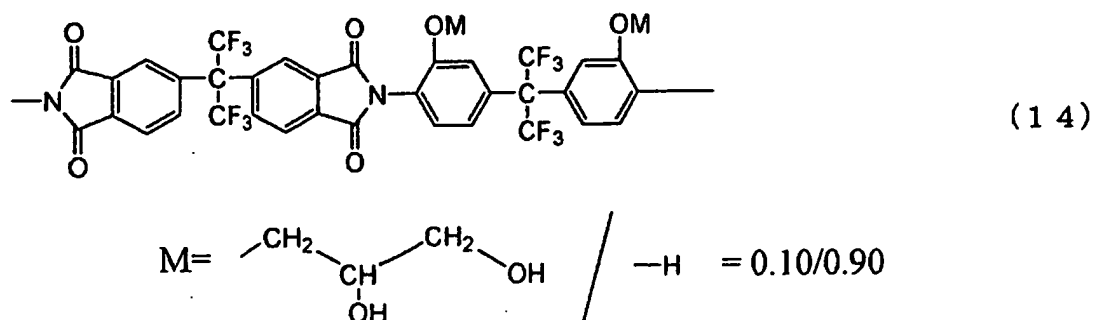
[化 26]



[合成例 5]

對合成例 1 所得之具有可以式 (9) 表示之構造之樹脂按樹脂固體成分 17.6% 含有之環己酮溶液 44.0g 中添加縮水甘油 0.15g 後，依照合成例 1 的方法進行反應。但，僅加熱條件則作成 120℃ 下 10 小時之方式。其結果，一級醇當量為 3944，樹脂平均分子量為 45,000 之將可以下述式 (14) 表示之樹脂按樹脂固體成分 17.9% 之方式含有之樹脂溶液 (A-2)。

[化 27]



[實施例]

(32)

使用從上述合成例 1 至 4 所合成之聚醯亞胺樹脂的溶液，並按表 1 所記載之組成調配交聯劑、光引發酸產生劑、其他添加物、溶劑等，然後，攪拌、混合、溶解後使用特氟隆（Teflon）製 0.2 微米過濾器進行精密過濾，製得從實施例 1 至 6 的本發明之光硬化性樹脂組成物。另外，為比較起見，經將為製得合成例 1 的式（10）之用的中間體之可以式（9）表示之樹脂按樹脂固體成分能成為 20.0% 之方式溶解於環己酮中之溶液，製備為樹脂溶液 E-1。

其次，對經以六甲基二矽胺烷原始（prime）處理之 6 吋矽晶圓 2 片，及經於 6 吋晶圓表面按 2 微米膜厚所電解銅電鍍之銅基板 1 片上，使用旋塗器按表中所記載之膜厚將各實施例的組成物加以塗佈。所製備 3 片之晶圓中，就矽基板每 1 片，為去除溶劑起見，在 100℃ 下在加熱板上實施加熱乾燥 2 分鐘後，介由具有等間隔之線（line）及間隙（space）之線寬 1 微米至 20 微米止的石英製光罩，按表 1 中所記載之波長的光及曝光量，而實施照射。在此，NSR-1755i7A 表示尼康（Nicon）製止進型曝光裝置、PLA-600FA 則表示佳能（Canon）製接觸校直型曝光裝置。照射後，在 80℃ 下加熱 1 分鐘，然後加以冷卻。

此後，將上述塗佈基板浸漬於二甲基乙醯胺中 3 分鐘，進行顯像。將此時所析像之線寬記載於表 2 中。又，顯像後的膜厚亦一起加以記載。另一方面，對所殘剩的矽晶圓及銅基板仍然依同樣條件，實施表 1 中所記載之各實施

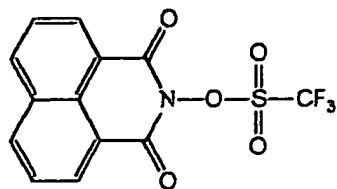
(33)

例的組成物之塗佈，並進行爲去除溶劑之用的預先烘烤處理（prebake）。再者，不介由石英製光罩，而對基板全面照射光之後，亦繼續實施曝光後的加熱，於二甲基乙醯胺中的浸漬。將此種操作後所殘剩之被膜再於 200℃ 的烤箱中加熱 3 小時，製得硬化被膜。利用該被膜，按表 2 中所記載方式，測定各個被膜之絕緣性、黏接性。

(35)

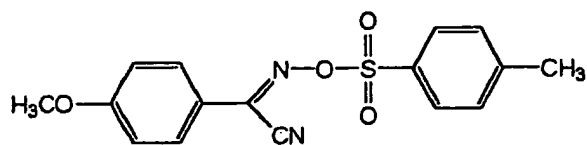
PG-1 :

[化 28]



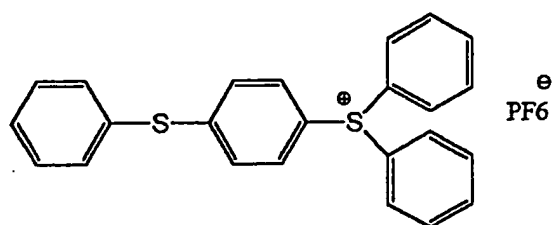
PG-2 :

[化 29]



PG-3 :

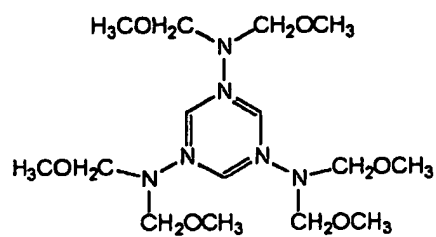
[化 30]



又，所使用之交聯劑 CL-1 至 LC-3 係如下所示。

CL : 1

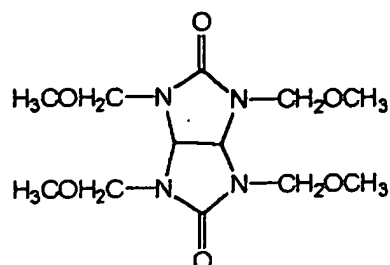
[化 31]



(36)

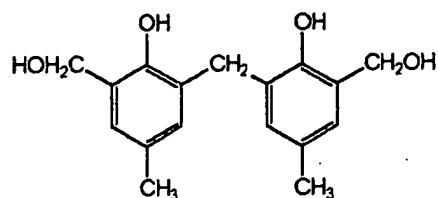
CL : 2

[化 32]



CL : 3

[化 33]



又，所使用之其他加劑的內容係如下所示。

FC-4430：含氟系表面活性劑（住友 3M 社製商品名）

KBE-403：環氧改性烷氧矽烷黏接助劑（信越化學工業社製商品名）

X-70-093：含氟矽酮系表面活性劑（信越化學工業社製商品名）

(37)

〔表 2〕

實施例	黏接性		電氣特性
	Si 晶圓	銅基板	絕緣破壞強度
實施例 1	0/100	0/100	300 V/ μ m
實施例 2	0/100	0/100	300 V/ μ m
實施例 3	0/100	0/100	300 V/ μ m
實施例 4	0/100	0/100	300 V/ μ m
實施例 5	0/100	0/100	250 V/ μ m
實施例 6	0/100	0/100	300 V/ μ m

上述表 2 中，密接性的評價，係將基板放置於飽和 2 氣壓的壓力鍋內 24 小時後，依方格式剝離試驗，測定其剝離數者。

由以上結果可知，實施例 1 至 6 的組成物，係對從 1 微米程度的薄膜至膜厚 20 微米以上之廣範圍的膜厚，並無發生膜減褪而顯示良好的析像力，作為光敏性材料時能有充分的特性之同時，其硬化膜則有對各種基材良好的黏接性或如絕緣耐壓等電氣特性，作為電路或電子部材的保護膜時很適用者。

五、中文發明摘要

發明之名稱：聚醯亞胺系光硬化性樹脂組成物及圖型之形成方法，以及基板保護用被膜

本發明提供能以 20 微米以上之厚膜實施微細的圖型形成而能提供作為保護膜之信賴性優異的被膜之感光性樹脂組成物以及硬化被膜。詳言之，

本發明提供一種光硬化性樹脂組成物，其特徵為：含有 (A) 可溶於實質上經醯亞胺化之有機溶劑中之具有聚醯亞胺骨架之化合物中，其分子中按醇當量能成為 3500 以下之方式具有一級醇之重量平均分子量在 5,000 至 500,000 的聚醯亞胺系高分子化合物，(B) 選自經甲醛水改性之胺基縮合物、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、或者一分子中平均具有 2 個以上的羥甲基或烷氧羥甲基之苯酚化合物中之任一種或其混合物，(C) 藉由從 240nm 至 500nm 的範圍之光照射而產生劑之光引發酸產生劑。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

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：無

本發明係鑑於上述情況而開發者，其目的在於提供一種在 20 微米以上的厚膜下仍能容易實施微細圖型形成，且在該圖型形成後，依 200℃ 前後的比較低溫的熱處理，即可製得薄膜特性或作為保護膜之信賴性優異的被膜之聚醯亞胺系的光硬化性樹脂組成物以及其硬化被膜。

〔用以解決課題之手段〕

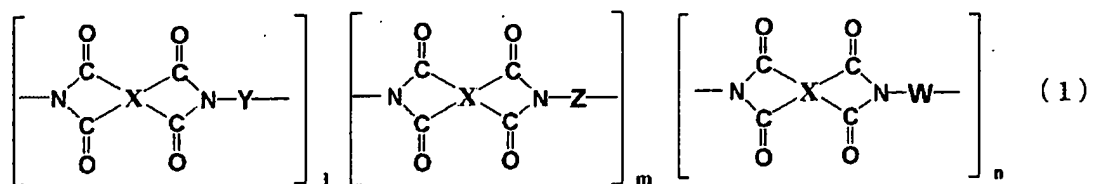
本發明，為達成上述目的而專心研究之結果發現，如樹脂分子中，含有按醇當量能成為 3500 以下之方式具有一級醇之重量平均分子量 5000 至 500,000 的聚醯亞胺系之後述組成的光硬化性樹脂組成物，則能以廣範圍的波長之光進行曝光且不受氧氣阻礙之下容易形成厚膜，並如依後述之圖型形成方法即可形成微細的圖型，再者，在該光硬化性樹脂組成物及圖型形成後藉由加熱所得之硬化被膜係優於耐熱性、電氣絕緣性者之事實，終於完成本發明。

亦即，本發明提供一種光硬化性樹脂組成物，其特徵為：含有（A）按醇當量 3500 以下之方式分子中含有上述一級醇之重量平均分子量 5,000 至 500,000 的聚醯亞胺系高分子化合物、（B）選自藉由甲醛水（formalin）或甲醛水-醇而改性之胺基縮合物、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、一分子中平均具有 2 個以上之羥甲基或烷氧羥甲基之苯酚化合物中之任一種以上、（C）光引發酸產生劑的（A）（B）（C），及一種圖型之形成方法，其特徵為：含有（i）於基板上進行上述光硬化性樹脂組成物之製膜之步驟、

(ii) 介由光罩 (photomask) 而以波長 240 至 500nm 的光進行曝光之步驟及需要時進行曝光後的加熱之步驟、(iii) 使用顯像液進行顯像之步驟、以及一種基板保護用被膜，係將經以該圖型之形成方法所圖型形成之薄膜進行後硬化所得之基板保護用被膜。

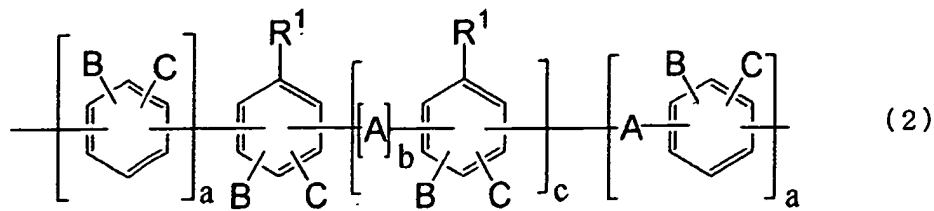
亦即，本發明之光硬化性樹脂組成物之特徵為：具有上述成分 (A) 的聚醯亞胺骨架之樹脂，係按醇當量 3500 以下之方式具有一級醇基之重量平均分子量 5,000 至 500,000 的聚醯亞胺系高分子化合物而可以下述一般式 (1) 表示。

[化 1]



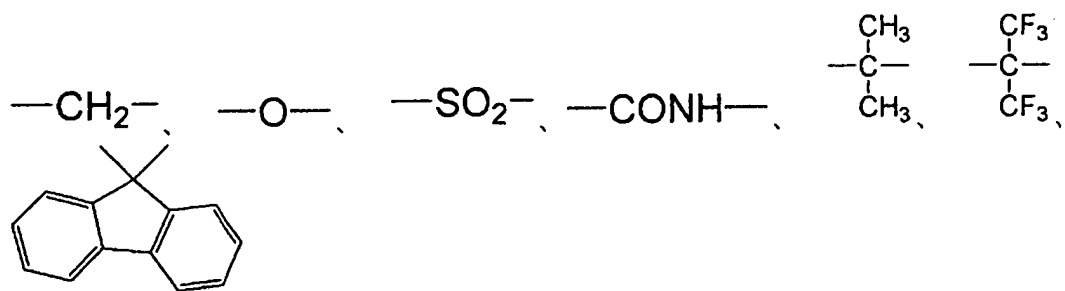
[式中，X 為四價有機基、Y 為可以一般式 (2) 表示之二價有機基、Z 為二價有機基、W 為具有有機矽氧烷構造之三價有機基，l 為正數，m、n 分別為 0 或正數，而 $0.2 \leq 1/(l+m+n) \leq 1$ 、 $0 \leq m/(l+m+n) \leq 0.8$ 、 $0 \leq n/(l+m+n) \leq 0.8$ 。

[化 2]



(式 中 ， A 為 選 自

[化 3]



的任一中之二價有機基而可為相同或不相同，B、C分別為碳數1至4的烷基、烷氧基或氫基而可互為相同或不相同，a及b為0或1，而c為1至10的整數。

又，式中 R^1 為選自苯酚性羥基、羧基或一級的醇性羥基之一價基，而 R^1 的至少1個為含有一級醇之有機基。

[發 明 之 效 果]

如使用本發明之含有具有一級醇基之聚醯亞胺系樹脂之光敏性組成物，即可提供能以廣範圍的波長的光進行曝光，且不受氧氣阻礙之下容易形成厚膜，並即使在20微米以上之厚膜仍能形成之光硬化性樹脂組成物。又，能形成解像力優異的圖型，再者，由該組成物所得之硬化被膜

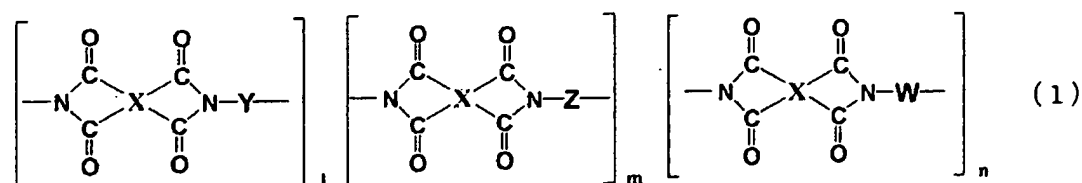
，係與基材間的密接性、耐熱性、電氣絕緣性優異者，而很適合使用為電氣・電子部材、半導體元件等的保護膜。

〔發明之最佳實施形態〕

以下，就本發明內容，再詳細加以說明。本發明的（A）聚醯亞胺系高分子化合物，係按醇當量 3500 以下之方式與有一級醇之重量平均分子量 5,000 至 500,000 的聚醯亞胺系高分子化合物。

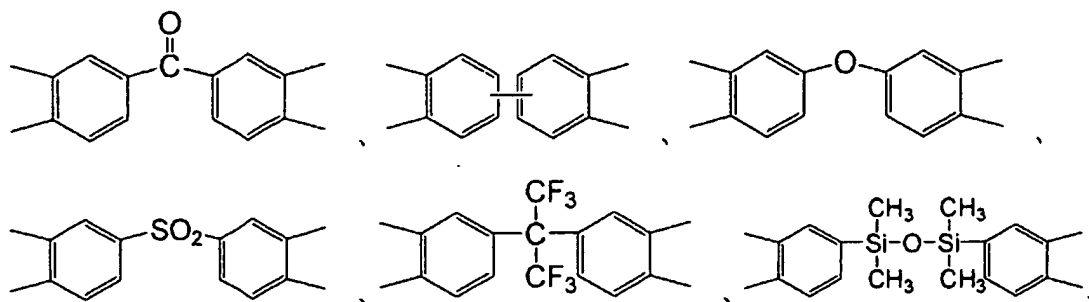
本發明之含有一級醇之聚醯亞胺樹脂，係具有可以下述一般式（1）表示之重複單元者。

〔化 4〕



式中，X 較佳為源自下述構造的四羧酸 2 無水物殘基的四價有機基。

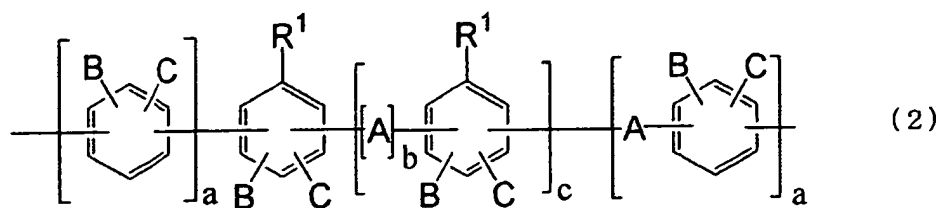
〔化 5〕



式中，Y 為由含有具有一級醇之二胺殘基之構造所成，由下列可以一般構造式（2）表示之 2 價有機基的單獨

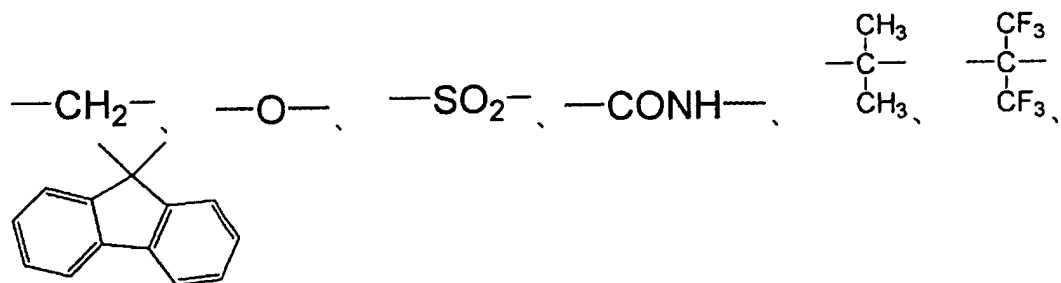
、或 2 種以上的混合所成。

[化 6]



在此，式中，A 為選自下列

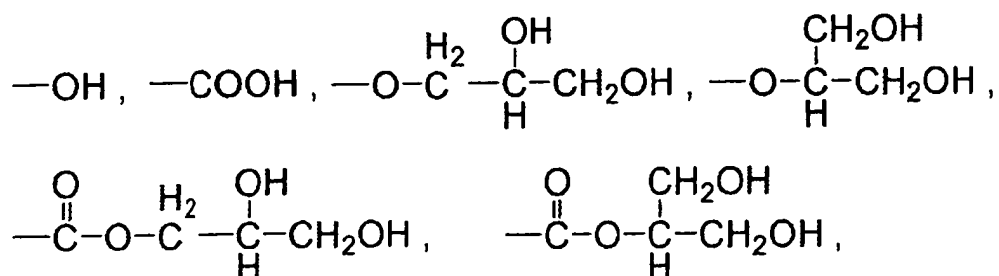
[化 7]



之任一之 2 價有機基，B、C 分別為碳數 1 至 4 的烷基、
烷氧基或氫原子，可為相同或不相同，而 a 及 b 為 0 或 1
、C 為 0 至 10 的整數。

又，式中，R¹ 為選自

[化 8]

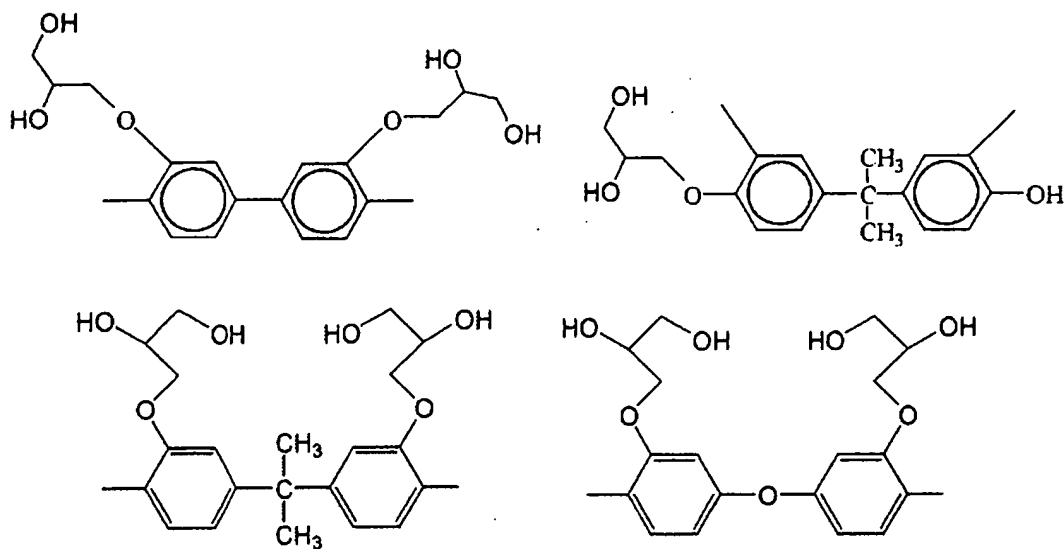


上述式的任一所表示之具有一級醇之 1 價有機基或苯酚性
羥基、羧基中的任一，惟按一般式 (1) 的聚醯亞胺系高
分子化合物的一級醇的醇當量能成為 200 以上 3500 以下

、較佳為 300 以上 3000 以下之方式選擇。

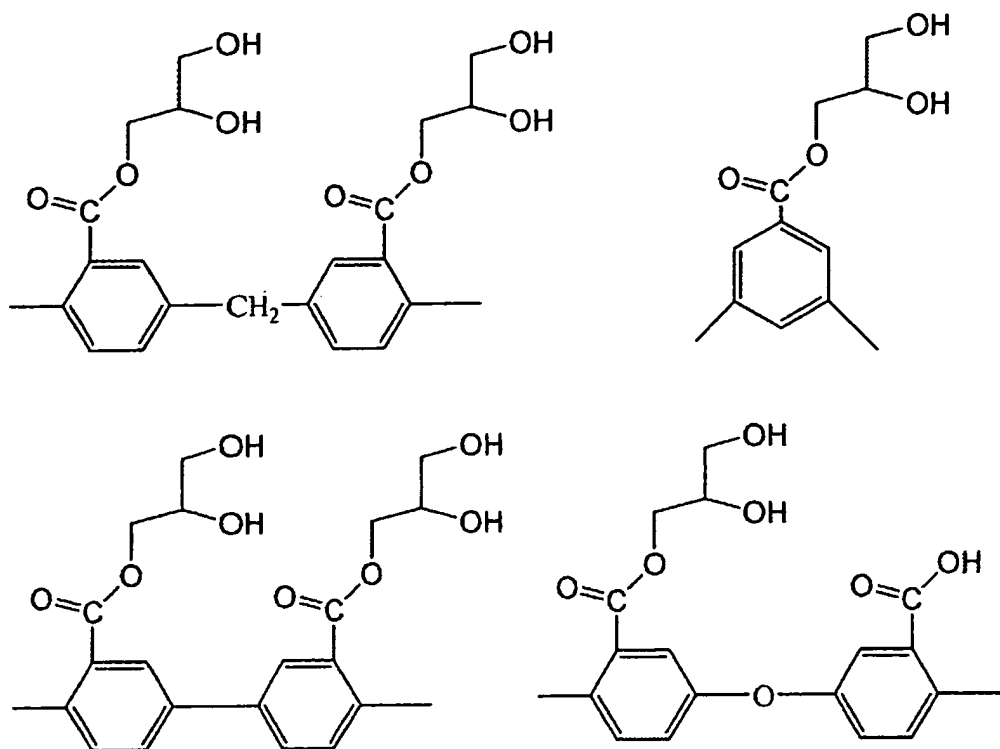
又，上述具有一級醇之二胺殘基，係例如，依常法，將 R^1 為苯酚性羥基或羧基之二胺、與上述四羧酸 2 無水物，於適當的有機溶劑中進行縮合反應，一旦製得多醯胺酸後，將此樹脂溶液加熱為 100°C 以上，以從溶液中去除所生成之水，即可合成聚醯亞胺樹脂溶液。於如此所得之分子中具有苯酚性羥基、或者羧基之聚醯亞胺樹脂的溶液中，添加縮水甘油 (glycidol) 之所需當量，需要時，將此混合溶液加熱為 100°C 程度，即可製得具有作為目的之一級醇之具有二胺殘基構造之聚醯亞胺樹脂。但，並不限定為此種合成方法。

[化 9]



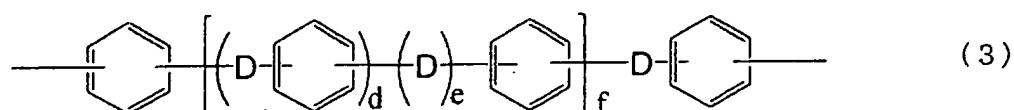
Y 而言，具體可例舉如下述構造

[化 12]



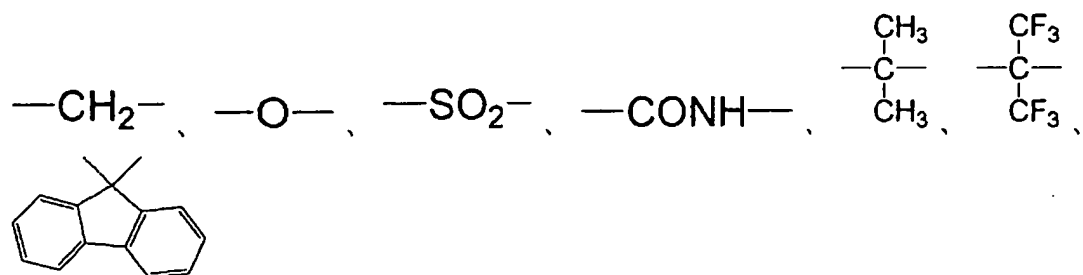
又，一般式 (1) 中的 Z，可選自由以下述一般式 (3) 表示之二胺殘基所成之二價有機基。

[化 13]



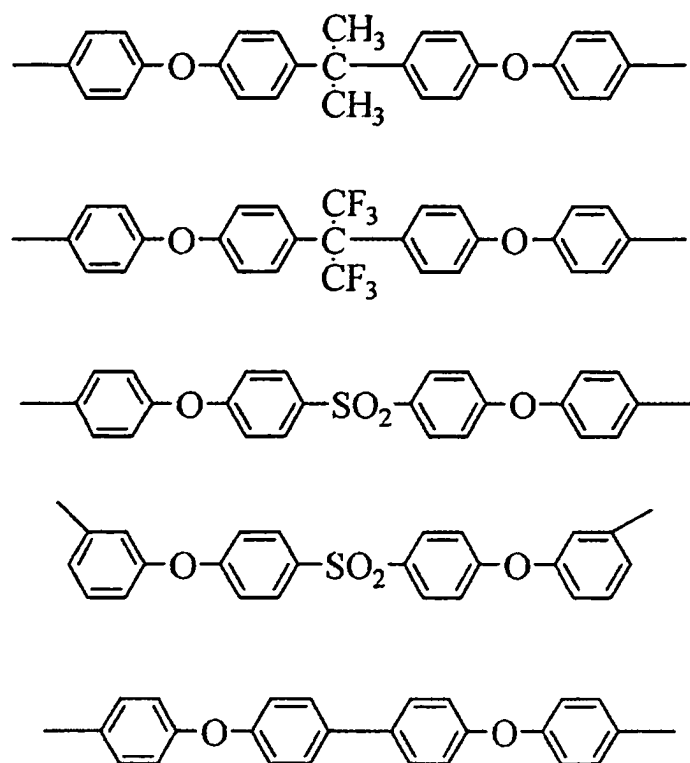
上述式中，D 為選自

[化 14]



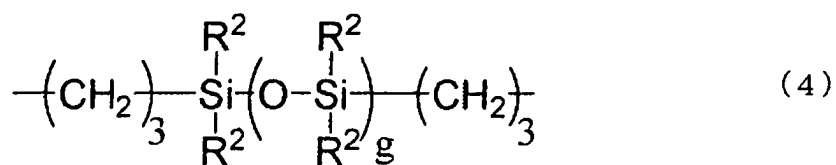
之任一中之二價有機基，而可為相同或不相同、而 d、e

〔化 17〕



又，一般式（1）中的 W 為具有可以下述一般式（4）表示之有機矽氧烷構造之二胺的殘基。

〔化 18〕



一般式（4）中， R^2 為由碳數 1 至 8 的一價烴基所成，可為分別相同或不相同。具體可例舉：甲基、乙基丙基、丁基、戊基、己基等烷基；環戊基、環己基等環烷基；苯基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基等鏈烯基；丙烯酸基或甲基丙烯酸基等。從原料之容易取得來看，較佳為甲基、乙基、

化學（股）製）等。加之，如將本發明之光硬化性樹脂組成物使用為光阻材料等時，則可添加通常作為光阻材料等所使用之其他任意添加成分。在此，上述添加成分之添加量，可作成不妨礙本發明之效果之範圍內之通常量。

本發明之光硬化性樹脂組成物的調製，可依通常之方法，惟如按上述各成分及需要，將上述有機溶劑、添加劑等攪拌混合後，按需要使用過濾機過濾固體成分，即可調製本發明之光硬化性樹脂組成物。

如此方式所調製之本發明之光硬化性樹脂組成物，很適合使用為例如半導體元件的保護膜、配線的保護膜、蓋層薄膜、耐銲劑（solder-resist）、以及微細加工用光阻等材料。

使用上述光硬化性樹脂組成物以形成圖型之圖型形成方法，係包含下列步驟者。

（i）依塗佈或其他方法，將上述之光硬化性樹脂組成物，在基板上進行製膜之步驟，

（ii）藉由光罩（photomask）而以波長 240nm 至 500nm 的波長之光進曝光之步驟，需要時，曝光後進行加熱之步驟（簡稱 PEB 步驟），

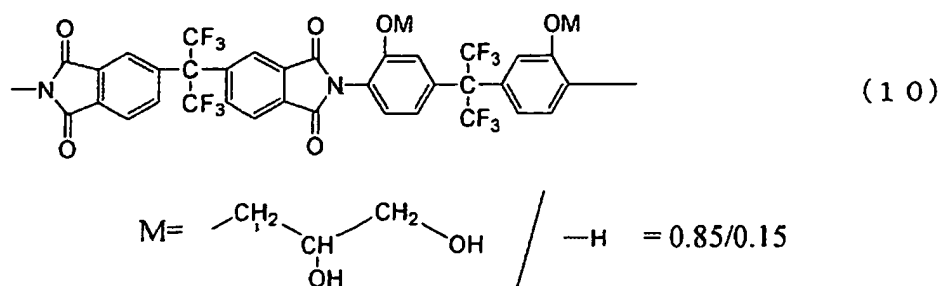
（iii）使用顯像液進行顯像之步驟。

依上述之 3 步驟形成圖型後，再經過（iv）圖型形成後，進行為後硬化之用的加熱步驟，即可製得最終目的之保護膜。

於本發明之圖型形成方法中，首先，將上述光硬化性

測有對應於式 (1) 的苯酚基之 10.1ppm 的峰值經已減少至原料樹脂的 15%，代之，觀測有於 4.6ppm 及 4.8ppm 的 2 處對應於一級及二級的醇基之峰值，係可以下述式 (10) 表示之樹脂。由 NMR 等的解析獲知，該樹脂的一級醇的醇當量為 530。在此，該樹脂之平均重量分子量為 47,000。

[化 23]

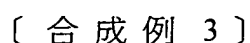


將如此所得樹脂 20.0g 溶解於 45.0g 的環己酮中之溶液稱為樹脂溶液 A-1，供為以下之實施例之用。

[合成例 2]

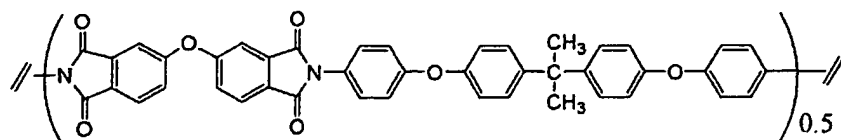
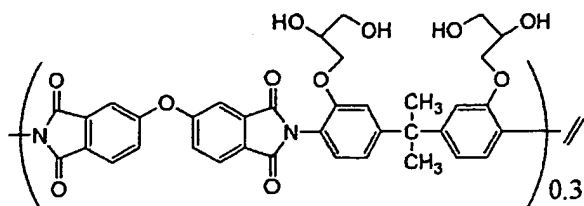
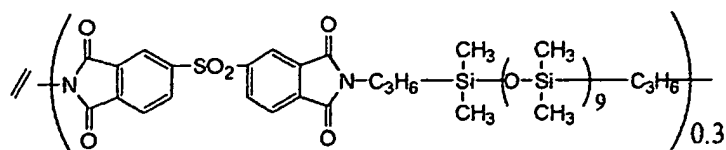
使用作為四羧酸二酐之 (2,3-二羧苯基) 砒二酐 35.8g，作為二胺成分之 2,2'-伸甲基雙 (4-甲基-6- (3,5-二甲基-4-胺苄基) 酚) 34.6g，一般式 (6) 中具有 $f=9.0$ 之構造式之二胺基矽氧烷 25.2g，作為溶劑而使用 γ -丁內酯 370g，甲苯 50.0g，依照合成例 1 所記載之方法製得含有苯酚基之聚鹽亞胺樹脂溶液 470g (樹脂固體成分 19.6%)。對此樹脂溶液中，添加縮水甘油 11.0g，在 120℃ 下加熱 10 小時，即製得對苯酚基的略全部反應有環氧基之具有可以

〔化 24〕

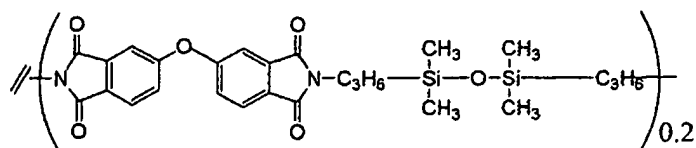


- 33 -

[化 25]



(1 2)



[合 成 例 4]

使用作為四羧酸二酐之 2,2-雙(3,4-苯羧酸酐)全氟丙烷 44.4g, 作為二胺成分之 4,4'-二胺基聯苯-3,3'-二羧酸 5.4g, 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧)苯基]丙烷 32.8g, 作為溶劑而使用二甲基乙醯胺 340g 及甲苯 50g, 依照合成例 1 所記載之方法製得含有羧酸之聚醯亞胺樹脂溶液 343g (樹脂固體成分 23.0%)。

對此樹脂溶液中添加縮水甘油 3.0g, 在 100℃ 下加熱 10 小時, 即製得對幾乎全部的羧基與環氧基反應之具有以下述式 (13) 表示之一級醇之樹脂溶液 346g (樹脂溶液 D-1)。所得樹脂的一級醇當量為 2050 而平均分子量為

〔 表 1 〕

實施例	組成物成分				旋塗後膜厚	光源/曝光量	顯像後膜厚	析像性
	樹脂溶液	光引發酸產生劑	交聯劑	其他添加劑				
實施例 1	A-1 100 份	PG-1 0.3 份	CL-1 3.1 份	FC-4430 0.02 份 KBE-403 0.1 份	18.0 微米	NSR-1755i7A, 365nm/ 300mJ/cm ²	17.6 微米	15 微米 線析像
實施例 2	A-1 100 份	PG-2 0.3 份	CL-3 4.6 份	FC-4430 0.02 份 KBE-403 0.1 份	22.0 微米	NSR-1755i7A, 365nm/ 350mJ/cm ²	21.6 微米	15 微米 線析像
實施例 3	A-1 100 份	PG-3 0.3 份	CL-2 3.1 份	FC-4430 0.02 份 KBE-403 0.1 份 環己酮 100 份	1.2 微米	PLA-600FA, Xe-Hg 燈 270nm~320nm/ 105mJ/cm ²	1.2 微米	1 微米 線析像
實施例 4	B-1 100 份	PG-1 0.2 份	CL-1 1.3 份	X-70-093 0.02 份	8.0 微米	PLA-600FA, 365nm~436nm/ 360mJ/cm ²	7.9 微米	6 微米 線析像
實施例 5	C-1 100 份	PG-2 0.6 份	CL-1 3.0 份	-70-093 0.02 份	11.5 微米	NSR-1755i7A, 365nm/ 400mJ/cm ²	11.3 微米	8 微米 線析像
實施例 6	D-1 100 份	PG-2 0.2 份	CL-1 2.0 份	X-70-093 0.02 份 KBE-403 0.3 份 環己酮 50 份	0.8 微米	NSR-1755i7A, 365nm/ 100mJ/cm ²	0.8 微米	1 微米 線析像
比較例 1	A-2 100 份	PG-1 0.2 份	CL-1 2.0 份	FC-4430 0.02 份 KBE-403 0.1 份	6.0 微米	NSR-1755i7A, 365nm/ 1000mJ/cm ²	未能形成 圖型，殘 膜零微米	-
比較例 2	E-1 100 份	PG-1 0.2 份	CL-1 2.0 份	FC-4430 0.02 份	11.0 微米	NSR-1755i7A, 365nm/ 1000mJ/cm ²	未能形成 圖型，殘 膜零微米	-

在此，上述表 1 中，各光引發酸產生劑 PG-1 至 PG-3 係如下所示。

公告本

第 094134982 號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 101 年 4 月 10 日修正

十、申請專利範圍

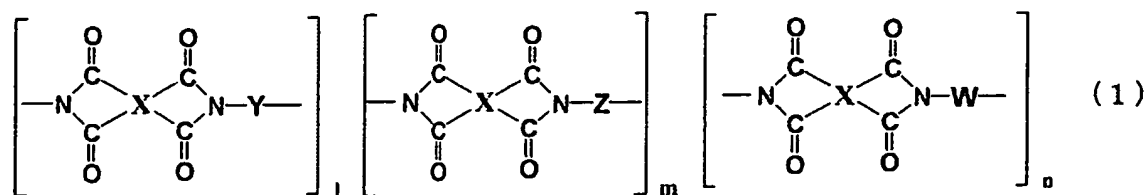
1.一種光硬化性樹脂組成物，其特徵為：含有（A）可溶於實質上經醯亞胺化之有機溶劑中之具有聚醯亞胺骨架之化合物中，其分子中按醇當量能成為 3500 以下之方式具有一級醇之重量平均分子量在 5,000 至 500,000 的聚醯亞胺系高分子化合物、（B）選自藉由甲醛水或甲醛水-醇而改性之胺基縮合物、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、或者一分子中平均具有 2 個以上的羥甲基或烷氧羥甲基之苯酚化合物中之任一種或其混合物、（C）藉由從 240nm 至 500nm 的範圍之光照射而產生酸之光引發酸產生劑。

2.如申請專利範圍第 1 項之光硬化性樹脂組成物，其中由（A）成分為 100 質量份、（B）成分為 0.5 至 50 質量份、（C）成分為 0.05 至 20 質量份所成。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之光硬化性樹脂組成物，其中（D）成分對（A）至（C）成分的合計量 100 質量份，含有 50 至 2000 質量份的有機溶劑。

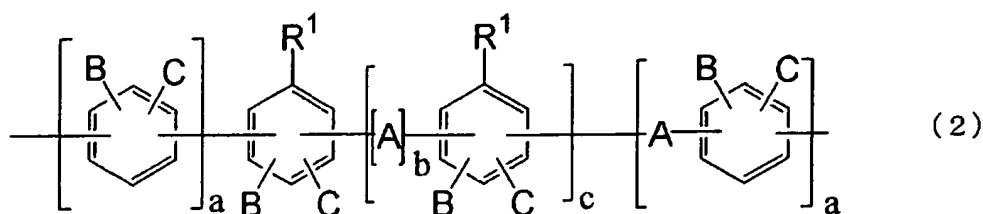
4.如申請專利範圍第 3 項之光硬化性樹脂組成物，其中申請專利範圍第 1 項之成分（A）的聚醯亞胺高分子化合物，係可以下述一般式（1）表示，

[化 1]



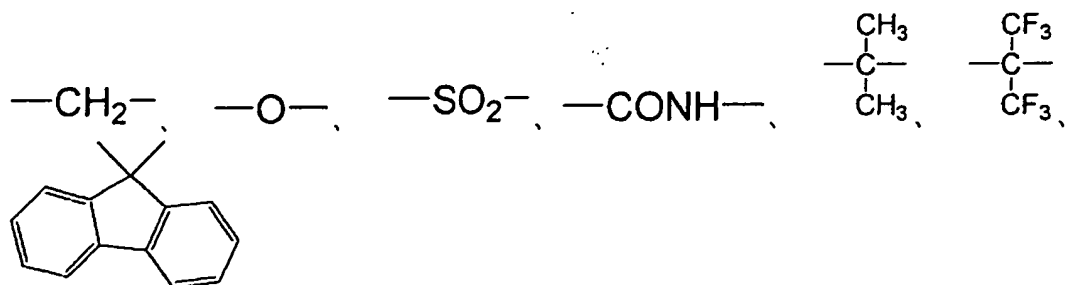
[式中，X 爲四價有機基、Y 爲可以一般式 (2) 表示之二價有機基、Z 爲二價有機基、W 爲具有有機矽氧烷構造之二價有機基，l 爲正數，m、n 分別爲 0 或正數，而 $0.2 \leq 1/(1+m+n) \leq 1$ 、 $0 \leq m/(1+m+n) \leq 0.8$ 、 $0 \leq n/(1+m+n) \leq 0.8$ ，

[化 2]



(式中，A 爲選自

[化 3]

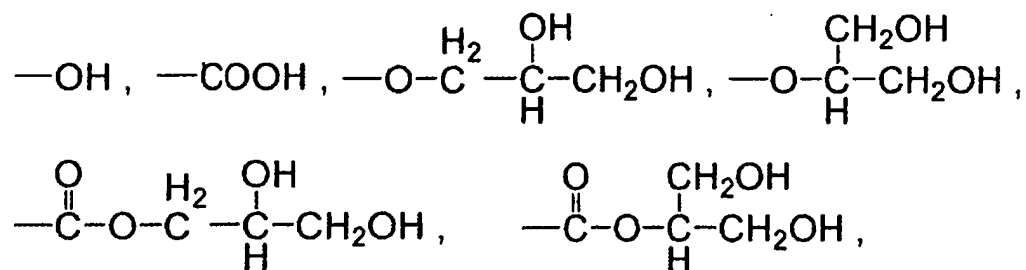


的任一中之二價有機基而可爲相同或不相同，B、C 分別爲碳數 1 至 4 的烷基、烷氧基或氫基而可互爲相同或不相同，a 及 b 爲 0 或 1，而 c 爲 1 至 10 的整數，又，式中 R¹

為選自苯酚性羥基、羧基或一級的醇性羥基之一元基，而 R^1 的至少 1 個為含有一級醇之有機基，再者，自 1 之一級醇的醇當量，係按能成為 3500 以下之方式選擇者。)]

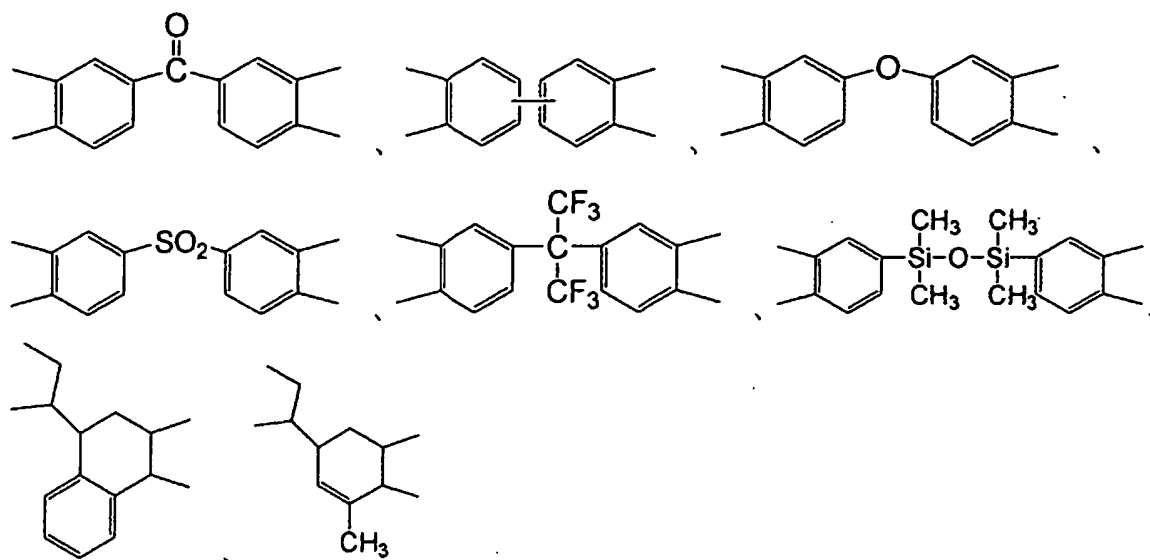
5. 如申請專利範圍第 3 項之光硬化性樹脂組成物，其中該一般式 (2) 中， R^1 係具有含有一級醇之有機基之聚醯亞胺，而其特徵為：選自下述之任一之一價基，而一級醇的醇當量，係按能成為 3500 以下之方式選擇者，

[化 4]



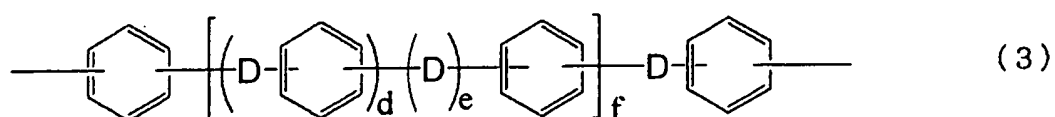
6. 如申請專利範圍第 3 項之光硬化性樹脂組成物，其中於該一般式 (1) 中，X 為至少含有 1 種選自下述式所成群之四羧酸二酐殘基之四價有機基之具有含有一級醇之有機基之聚醯亞胺，

[化 5]



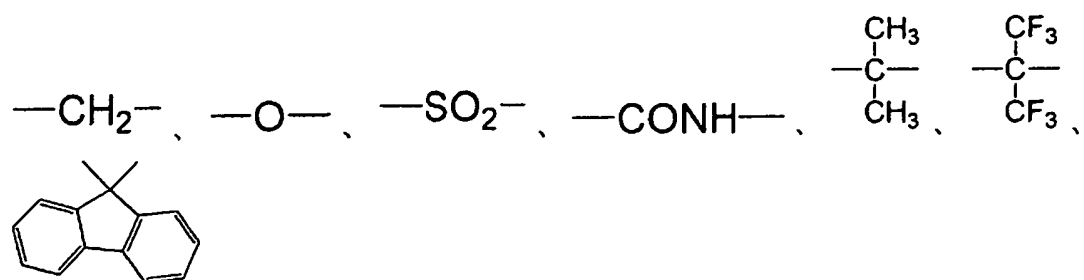
7.如申請專利範圍第 3 項之光硬化性樹脂組成物，其中於該一般式（1）中，Z 為可以下述一般式（3）表示之二價有機基之具有含有一級醇之有機基之聚醯亞胺，

[化 6]



（上述式中，D 為選自

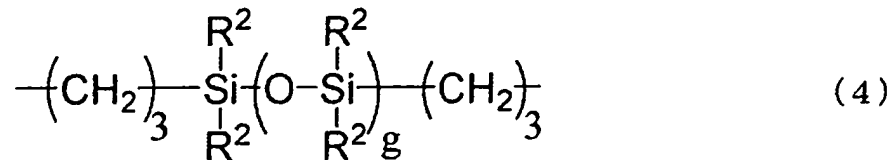
[化 7]



的任一中之二價有機基而可為相同或不相同，d、e 以及 f 為 0 或 1）。

8.如申請專利範圍第3項之光硬化性樹脂組成物，其中於該一般式(1)中，W為可以下述一般式(4)表示之二價有機基之具有含有一級醇之有機基之聚醯亞胺，

[化8]



(式中， R^2 為由碳數1至8的一價烴基所成，可互為相同或不相同，而 g 為從1至80的正數)。

9.如申請專利範圍第3項之光硬化性樹脂組成物，其中一般式(1)中的 n 為 $3 \leq n \leq 400$ 之具有含有一級醇之有機基之矽氧烷改性聚醯亞胺。

10.一種圖型形成方法，其特徵為：含有

(i) 將申請專利範圍第1項至第9項之任一項之光硬化性樹脂組成物形成於基板上之步驟，

(ii) 介由光罩而以含有波長240至500nm的波長的光源之光進行曝光之步驟，及選擇性於前述曝光後進行加熱之步驟，

(iii) 使用有機溶液顯像液進行顯像之步驟，
等3個步驟。

11.一種保護用被膜，其特徵為：將依申請專利範圍第10項之方法所圖型形成之薄膜以從120℃至300℃的範圍之溫度加熱後硬化所得者。