

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權

1998年9月9日特願平10-255356

1998年10月13日特願平10-290481

1998年11月6日特願平10-315990

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

技術領域

本發明係關於一種感光性樹脂組成物，可利用半導體元件等之層間絕緣膜，緩衝敷層， α 射線屏蔽膜等，以化學射曝光所得之曝光部份，溶於鹼水溶液即可形成圖型。

背景技術

以聚醯亞胺出發的耐性樹脂，在半導體領域，可用以形成層間絕緣膜，緩衝敷層， α 射線屏蔽膜等。聚醯亞胺使用於此等用途時，以形成通孔為目的，必須對聚醯亞胺進行圖型加工。例如，將聚醯亞胺前驅體之聚醯亞胺塗佈於基板，經熱處理轉化為聚醯亞胺後，於其聚醯亞胺膜上形成正型光阻體之凹凸圖型，加以光罩，利用蝕劑將聚醯亞胺選擇性侵蝕，進行圖型加工。然而，上述方法因含有光阻體之塗佈或剝離等步驟，除製程複雜之外。尚有由於側面蝕刻，致使尺寸精密度降低的問題。有鑑於此，就耐熱性樹脂，或藉熱處理等即可轉化為耐熱樹脂之前驅體，以及本身可進行圖型加工之感光性樹脂組成物加以研討。

感光性樹脂組成因具有適於純化膜的圖型形成之圖型精密度，故研究先在圖型形成前的紙化膜上，進行感光性樹脂前驅體組成物的圖型加工，實施熱化，接著將此圖型光罩，進行基材純化膜的乾蝕刻之方法（分批開孔法）。按照此法，可省略純化膜在圖型形成時所需製程，連帶降低成本。

五、發明說明(2)

感光性樹脂組成物使用之際，通常是以溶液狀態塗佈於基板乾燥，通過光罩照射活性光線。曝光部份藉顯像成為殘留負型感光性樹脂前驅體組成物，已知有利用化學射線於聚醯胺酸添加上聚化或聚合性 c-c 雙鍵以及具胺基化合物或其四級鹽者(特公昭 59-52822 號公報)，於聚醯胺酸添加丙烯醯胺類者(特開平 3-170555 號公報)，包含有 c-c 雙鍵基之聚醯亞胺前驅體，特定肪化合物和增感劑者(特開昭 61-118423 號公報)等。然而，從使用習知正型光阻體的非感光性樹脂組成物之圖型加工製法，改為使用負型感光性樹脂組成物之製法時，問題在於必須變更曝光裝置的光罩或顯像設備。又，此等負型感光性樹脂組成物在顯像時雖可使用有機溶劑，惟從防止環境污染或改善作業環境觀點而言，亟需可將有機系顯像液改用水系顯像液進行顯像的感光材料。因此研討可用鹼顯像之正型感光性樹脂組成物。

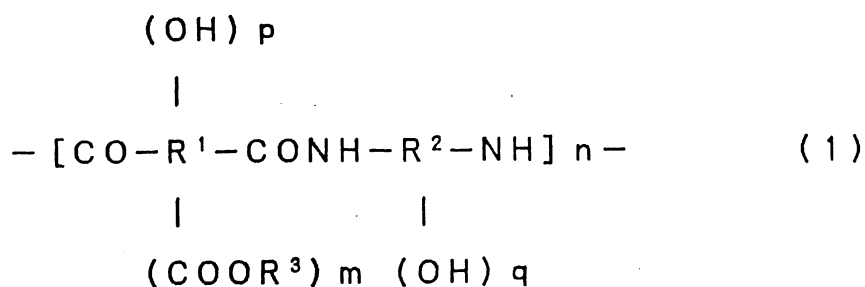
曝光部份因利用鹼水溶液顯像而溶解之正型感光性樹脂組成，已知有利用酯鍵導入鄰硝基苄基之聚醯亞胺前驅體(特開昭 60-37550 號公報)，於聚醯胺酸酯混合鄰醌二疊氮基化合物者(特開昭 2-181149 號公報)，於具有酚性羟基的聚醯胺酸或聚醯胺酸酯混合鄰醌二疊氮基化合物者(特開平 3-115461 號公報)。於具有酚性羟基之聚醯亞胺混合鄰醌二疊氮基化合物者(特開平 3-177455 號公報)，於聚羟基醯胺混合鄰醌二疊氮基化合物者(特開平 1-46862 號公報)等。

五、發明說明()

然而，利用酯鏈導入鄰硝基苄基之聚醯亞胺前驅體，其感光波長主要在300nm以下，感度低為問題所在。於聚醯胺酸酯混合鄰醌二疊氮基化合物者，由於對鹼顯像液的溶解速度小，感度低和顯像時間長成為問題。於具有酚性羥基的聚醯胺酸混合鄰醌二疊氮基化合物者，由於對鹼顯像液的溶解性太大，只能適用稀顯像液，未曝光部會因顯像液而膨潤，使微細的圖型加工有困難。於具有酚性羥基的聚醯胺酸或聚醯亞胺混合鄰醌二疊氮基化合物者，對鹼顯像液的溶解速度雖有改進，但為調節溶解速度，必須改變聚合物組成份，還是有問題。本發明係有鑑於習知技術的諸缺點而提案，其目的於提供可藉鹼水溶液調節溶解時間，且在曝光波長的聚合物透明性高之高感度感光性樹脂組成物。

發明概要

本發明正型感光性樹脂組成物，其特徵為，包括(a)通式(1)所示構造單元為主成份之聚合物，和(b)光酸產生劑，利用光照射及其衍發顯像，可形成圖型，在上述聚合物1克中所含全羧基在0.02毫莫耳以上至2.0毫莫耳以下：



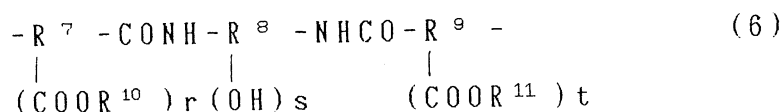
五、發明說明(4)

式中 R^1 為含有至少二個以上碳原子之 3 價至 8 價有機基， R^2 為含有至少二個以上碳原子之 2 價至 6 價有機基， R^3 為氫或 $C_1 - C_{10}$ 有機基，惟不包括全部為氫， n 為 3~100,000 之整數， m 為 1 或 2， p, q 為 0 至 4 之整數，且 $p+q > 0$ 。

發明最佳實施形態

本發明中通式(1)所示聚合物，以利用加熱或適當觸媒可得具有醯亞胺環，呋唑環，及其他環狀構造之聚合物為佳。形成環構造時，耐熱性，耐溶劑性的改善會大幅躍進。上述以通式(1)所示構造單元為主成份之聚合物，以具有羟基為佳。在此情況下，由於此羟基的存在，對鹼水溶液的溶解性，較無羟基之聚醯胺酸為佳。就對鹼水溶液的溶解性觀點言，羟基中尤以酚性羟基為佳。

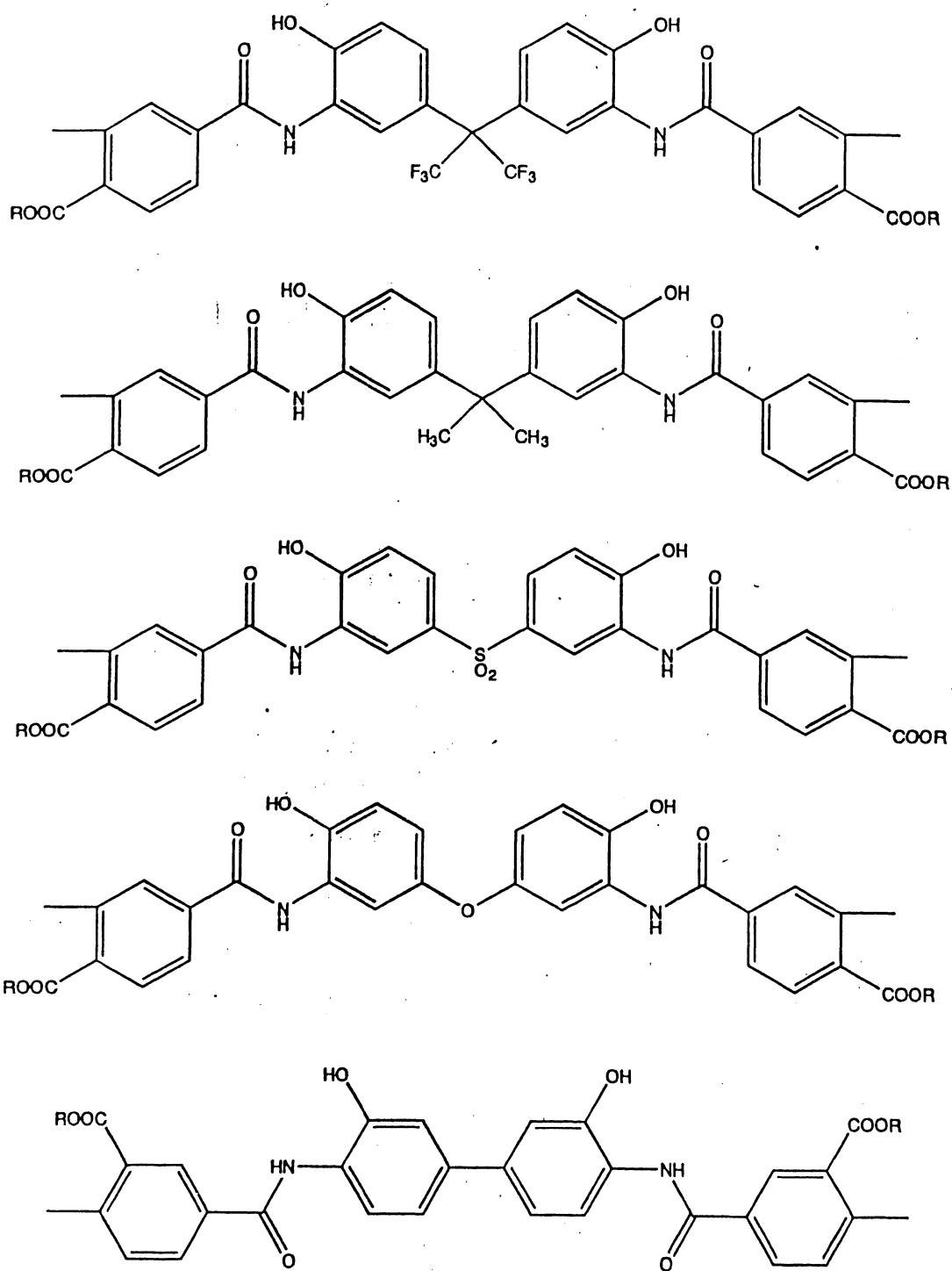
通式(1)中，構成 R^1 的殘基表示酸的構造成份，此酸成份以含有芳族環，且具有 1 至 4 個羟基， $C_1 - C_6$ 之 3 價至 8 價基為佳。 R^1 不含有羟基時， R^2 成份以含有 1 至 4 個羟基為佳。此等實施如通式(6)所示。



式中 R^7 和 R^9 表示選自 $C_2 - C_{20}$ 之 3 價至 4 價的有機基， R^8 表示選自 $C_3 - C_{20}$ 具有羟基之 3 價至 6 價的有機基， R^{10} 和 R^{11} 表示氫或 $C_1 - C_{10}$ 之 1 價有機基。 R^{10} 和 R^{11} 全部為氫或整數， s 為 1 至 4 之整數。

再者，羟基以在醯胺鍵之鄰位為。此種實施例有如下列通式(10)所示之構造，惟本發明不限於此。

五、發明說明(5)



(10)

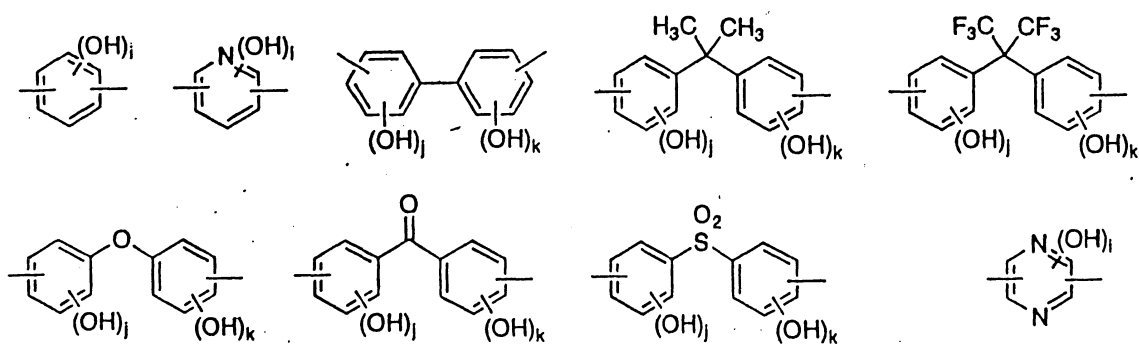
五、發明說明 (b)

式中 R 為氫原子或 $C_{1}-C_{20}$ 之 1 價有機基。

另外， R^1 可為無羥基之四羧酸，三羧酸、二羧酸。其例有苯均四酸、二苯甲酮四羧酸、聯苯四羧酸、二苯醚四羧酸、二苯砜四羧酸等芳族四羧酸、或其羧基二個成為甲酯或乙酯之二酯化合物，丁烷四羧酸、環戊烷四羧酸等脂族四羧酸。或其羧基二個成為甲酯或乙酯之二酯化合物、苯偏三酸、苯均三酸、萘三羧酸等芳族三羧酸等。

通式 (1) 中構成 R^2 的殘基，表示二胺的構造成份。其中 R^2 較佳例，就所得聚合物之耐熱性，以芳族且具有 1 至 4 個羥基者為佳。 R^2 不含羥基時， R^1 成份以含 1 至 4 個羥基為佳。再者，羥基以在醯胺鍵的鄰位為佳。

具體例有雙(胺羥苯基)六氟丙烷、二胺二羥嘧啶、二胺二羥吡啶、羥二胺嘧啶、二胺基酚、二胺基二羥基苯等化合物，或具有下列所示殘基者。

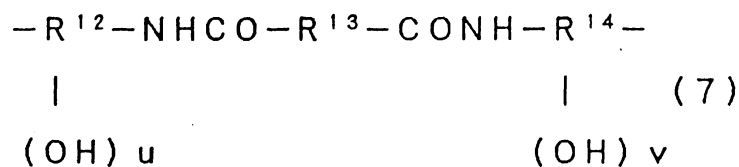


式中 i 為 1 至 4 之整數， j ， k 為 0 至 4 之整數， $j+k$ 為 1 以上。

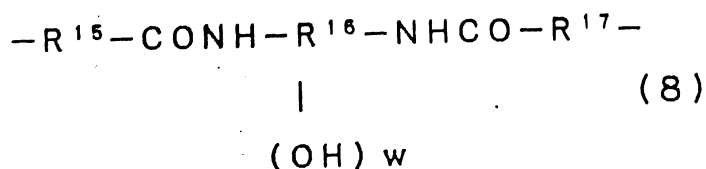
此等 R^2 成份中更好是具有通式 (7) (8) (9) 所示構造之

五、發明說明(7)

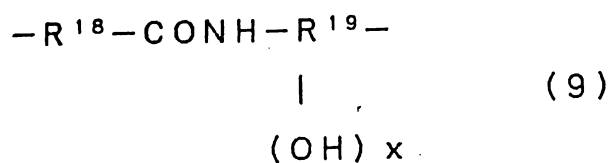
化合物。其中較佳構造之具體例如通式(11)(12)(13)所示。



式中 R^{12} 和 R^{14} 表示選自 C_2-C_{20} 具有經基之 3 價至 4 價的有機基， R^{13} 表示選自 C_2-C_{30} 之 2 價有機基 u ， v 表示 1 或 2 之整數。

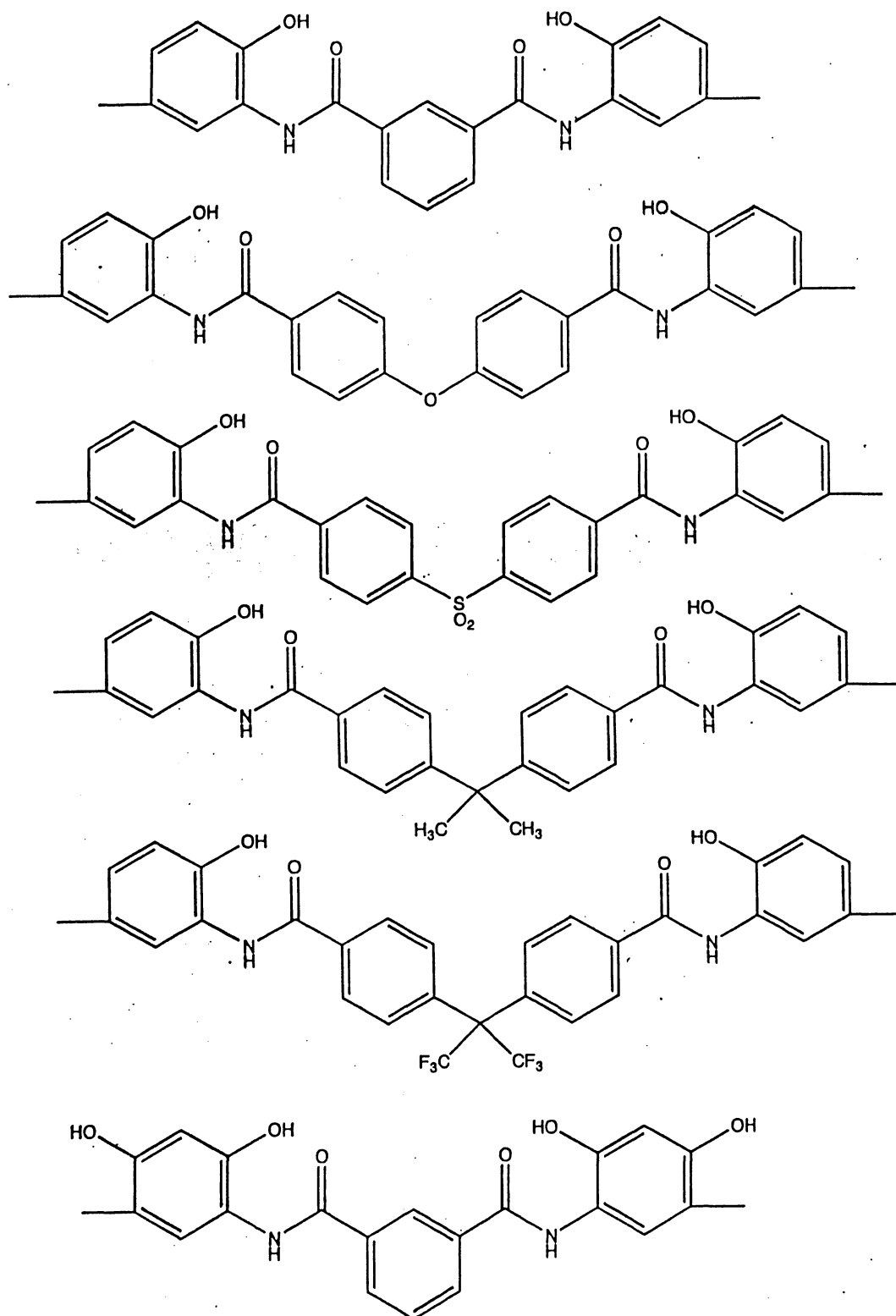


式中 R^{15} 和 R^{17} 表示選自 C_2-C_{20} 之 2 價有機基， R^{16} 表示選自 C_2-C_{20} 具有經基之 3 價至 6 價的有機基 u ， v 表示 1 至 4 之整數。



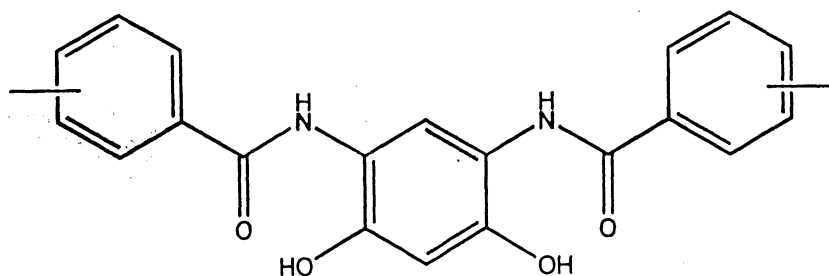
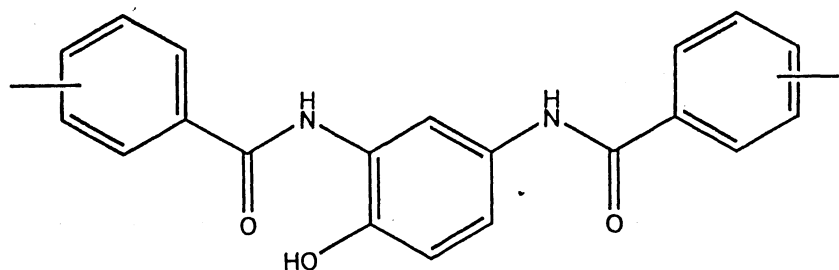
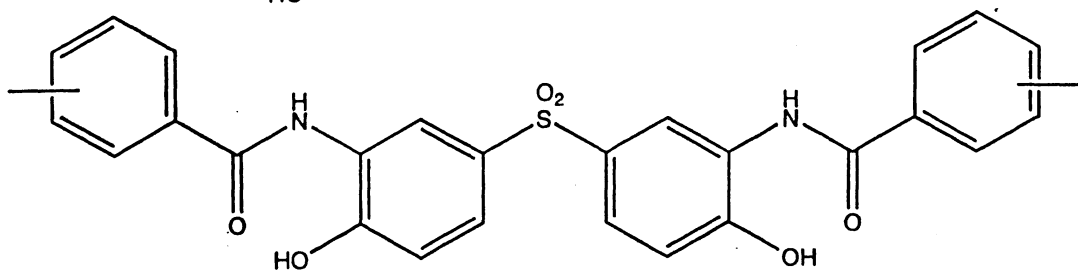
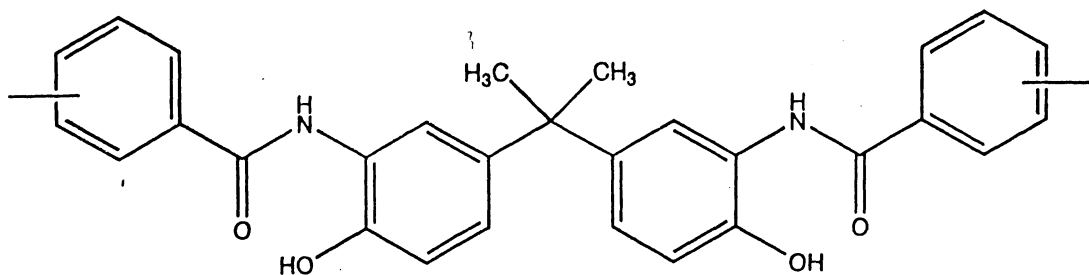
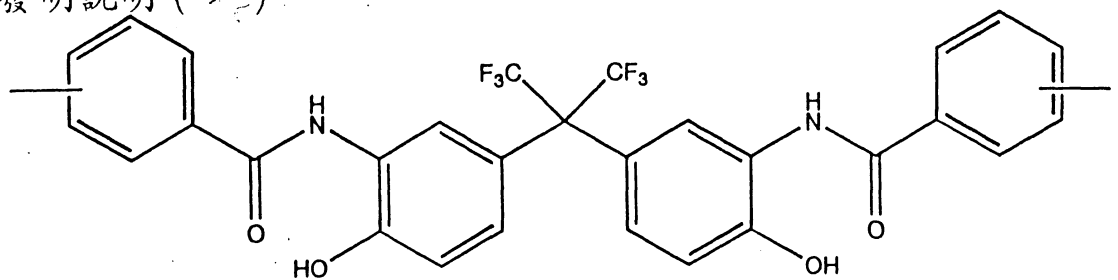
式中 R^{18} 表示選自 C_2-C_{20} 之 2 價有機基， R^{19} 表示選自 C_2-C_{30} 具有經基之 3 價至 6 價的有機基， x 表示 1 至 4 之整數。

五、發明說明(8)



(11)

五、發明說明(9)



(12)

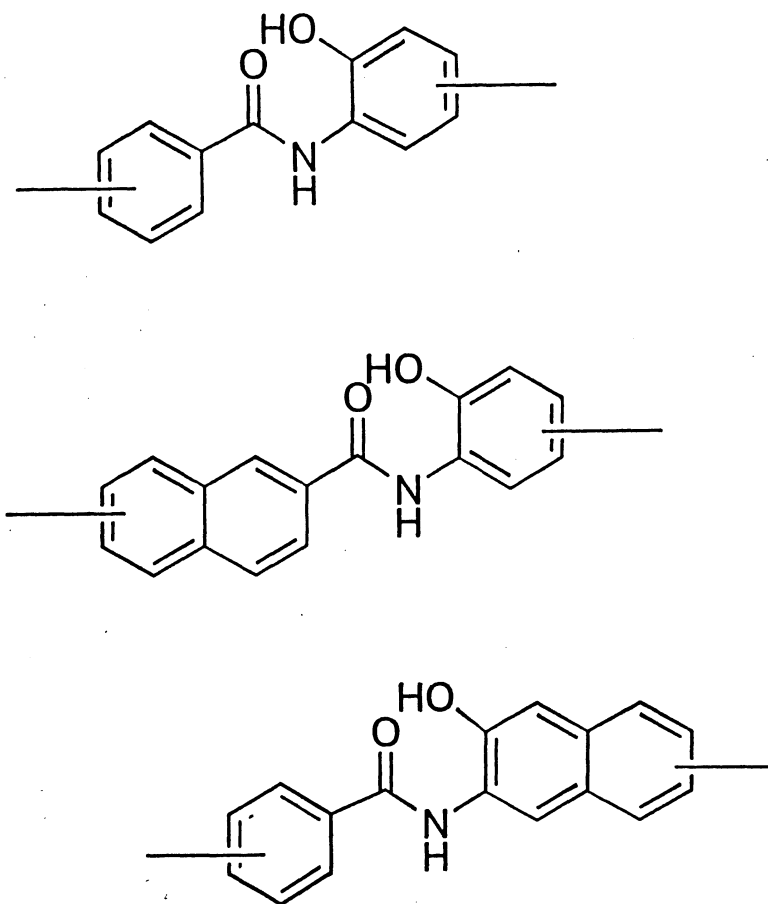
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)



(13)

又，含通式(1)的 R^2 之殘基，亦可使用不含羟基之二胺。其例有苯二胺、二胺二苯醚，胺基苯氧基苯，二胺二苯基甲烷、二胺二苯砜，雙(三氟甲基)聯苯胺、雙(胺基苯氧基)丙烷，雙(胺基苯氧基)砜，或在此等芳族環被烷基或鹵素原子取代之化合物等，脂族之環己二胺，伸甲雙環己胺等。此等二胺化合物可單獨或二種以上組合使用。其中使用之二胺成份以40莫耳%以下為佳，40莫耳%以上共聚合所得聚合物，耐熱性會降低。

為圖改進與基板之粘著性，在不降低耐熱性的範圍，

五、發明說明 (11)

亦可使用具有矽氧烷構造之二胺化合物。具有矽氧烷構造之二胺化合物，可用例如雙(3-胺丙基)四甲二矽氧、雙(3-胺丙基)四苯二矽氧、在(4-胺苯基)四甲二矽氧等。

通式(1)之 R^3 表示氫或 $C_{1}-C_{20}$ 有機基。 R^3 的碳數超過20時，不溶於鹼水溶液。由所得感光性樹脂溶液之安定性而言， R^3 以有機基為佳，但就鹼水溶液之溶解性看來，以氫為佳。總之， R^3 不宜全部為氫或全部為有機基。由於控制此 R^3 之氫和有機基量。可改變對鹼水溶液之溶解速度，故利用此項調節可得具有適當溶解度之感光性樹脂組成物。就此而言，聚合物1克當中以含羧基0.02毫莫耳以上至2.0毫莫耳以下為佳，而以0.05~1.5毫莫耳更好。在0.02毫莫耳以下時，對顯像液的溶解性太小，超過2.0毫莫耳時，曝光部和未曝光部之溶解速度差難分。 m 為1或2， p ， q 為0至4之整數，且 $p+q>0$ 。 p 為5以上時，所得耐熱性樹脂膜之特性降低。

另外，把羧基的一部份醯亞胺化，亦可調節殘存羧基量。醯亞胺化的方法只要能夠醯亞胺化，使用已知方法亦無妨。此時醯亞胺化比例以1~50%為佳。醯亞胺化超過50%時，聚合物對曝光所用化學射線的吸收度，感光度會下降。

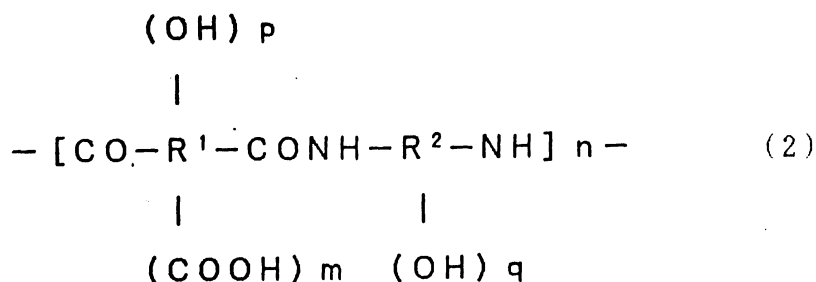
通式(1)所示聚合物以只對要曝光的化學射線透明為宜。因此，在365nm的聚合物吸光度於膜厚 $1\mu m$ 左右時以0.1以下為佳，而以0.08以下更好。超過0.1時，對

五、發明說明 (12)

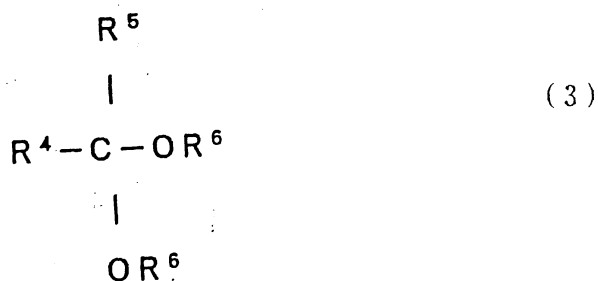
365nm化學射線曝光之感光度即降低。

本發明之正型感光性樹脂可僅由通式(1)所示構造單元組成，亦可為與其他構造單元之共聚物或摻合物。於此，可含有通式(1)所示構造單元在10莫耳%以上。使用共聚合或摻合之構造單元種類和量，以在無損加熱處理所得聚醯亞胺系聚合物耐熱性之範圍內選擇為佳。

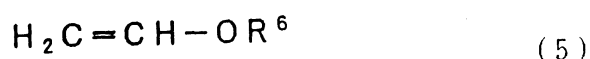
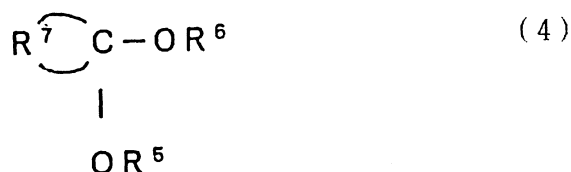
通式(1)所示聚合物係通式(2)所示聚合物中羧基，以通式(3)(4)(5)所示化合物處理所得。



式中 R^1 為具有至少2個以上碳原子之3價至8價有機基， R^2 為具有至少2個以上碳原子之2價至6價有機基。 n 為3至100000之整數， m 為1或2， p ， q 為0至4之整數，且 $p+q > 0$ 。



五、發明說明(17)



本發明以通式(2)所示構造單元為主成份之聚合物，係按已知方法合成。例如可在低溫，令四羧酸二酐與二胺化合物反應之方法(C. E. Sroog等《聚合物科學會誌》A部之3,1373(1965))等合成。

通式(3)中， R^4 和 R^5 表示氫原子或 C_1 以上的1價有機基，含氮有機基，含氧有機基之任一種。 R^4 和 R^5 可相同或不同。 R^6 表示 C_1 以上之1價有機基。

通式(3)或通式(4)之 R^6 表示 C_1 以上的1價有機基， R^7 表示 C_1 以上的2價有機基，含氮有機基、含氧有機基之任一種。以通式(3)所示化合物時，具體例有N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二乙基乙縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二丙基乙縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二丁基乙縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二苄基乙縮醛、N-二甲基甲醯胺雙〔2-(三甲矽烷基)乙基〕乙縮醛、N,N-二甲基乙醯胺二乙基乙縮醛、鄰甲酸三甲酯、鄰甲酸三乙酯、鄰乙酸三甲酯、鄰乙酸三乙酯、鄰丁酸三甲酯、鄰丁酸三乙酯、鄰苯甲酸三甲

五、發明說明(14)

酯、鄰苯甲酸三乙酯、1,3-二甲基吡啶酮二烷基乙縮醛、碳酸伸乙二烷基乙縮醛、碳酸伸丙二烷基乙縮醛等，以N-二甲基甲醯二甲基乙縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二乙基乙縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二丙基乙縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二丁基乙縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二苄基乙縮醛。

通式(4)所示化合物例是R⁷表示呈環狀之2價有機基。通式(4)所示化合物較佳者有N-甲基吡咯烷酮二丙基乙縮、N-甲基吡咯烷酮二丁基乙縮、 γ -丁內酯二甲基乙縮、 γ -丁內酯二乙基乙縮等。通式(5)所示化合物具體例有甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚、三級丁基乙烯醚、環己基乙烯醚等，惟不限於此。以使用三級丁基乙烯醚、環己基乙烯醚、異丙基乙烯醚。

通式(2)所示聚合物以通式(3)通式(4)或通式(5)酯化處理之際，也會進行副反應，即醯亞胺化反應，但醯亞胺化反應相對於酯化反應之比例，可藉選擇反應條件。即選擇反應溶劑或溫度溫度等予以抑制。

反應溶劑以N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲醯胺、N-二甲基乙醯胺、二甲亞砜、1,3-二甲基咪啶酮、六甲基磷醯胺、 γ -丁內酯等非質子性極性溶劑為佳，而以N-甲基-2-吡咯烷酮，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺更好。其他溶劑可全部或部份使用丙酮、丁酮等酮溶劑。甲醇。乙醇等醇系溶劑，丙二醇單甲

五、發明說明(15)

酞乙酸酯，乳酸乙酯等酯系溶劑。酯化反應溫度在 0°C 至 150°C 範圍，以 20°C 至 100°C 為佳，而以 30°C 至 80°C 更好。反應溫度低於 0°C 時，反應到結束為止的時間加長，不切實際。而反應溫度超過 150°C 時，醯亞胺化反應比例提高，聚合物透明性降低，容易引起發生凝膠成份的問題。

通式(2)所示聚合物與通式(2)、(4)、(5)所示化合物反應時，宜添加酸化合物做為促進反應之觸媒。此等酸化化合物之添加量，可相對於羧基使用 $0.01\sim 10$ 莫耳%範圍，以圖選擇性促進反應之目的。酸觸媒之具體例有鹽酸，硫酸，硝酸，磷酸，草酸等。惟不限於此。以使用 pKa 值大的磷酸和草酸為佳。蓋因酸觸媒的 pKa 值愈高。會生成親核愈高的抗衡陰離子，可視為抑制陽離子聚合反應。其他觸媒可用三氟乙酸，對甲苯磺酸，甲磺酸等酸，三乙胺，吡啶等鹼，在 $0.01\sim 10$ 莫耳%範圍。

通式(3)，(4)，(5)所示化合物添加量，可由通式(2)所示聚合物中的羧基濃度決定。

通式(3)，(4)，(5)所示化合物，可單獨使用，亦可多種混合使用。

其他羧基之酯化，可併用以羧酸形成金屬鹽，於此對鹵化烷基作用之方法，對重氮甲烷作用之方法，以及利用硫酸二烷基酯反應之方法。

反應溶劑以 N -甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 N,N -二甲基甲醯胺、 N,N -二甲基乙醯胺、二甲亞碸、1,3-二甲基咪唑

五、發明說明(16)

吡酮、六甲基磷醯胺、 γ -丁內酯等非質子性極性溶劑為佳，而以N-甲基-2-吡咯烷酮，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺更好。反應溫度在 -10°C 至 150°C 範圍，以 0°C 至 80°C 為佳，而以 10°C 至 60°C 更好。反應溫度低於 -10°C 時，反應到結果為止的時間加長，不切實際。而反應溫度超過 150°C 時，由於醯亞化反應等反應，容易引起聚合物透明性降低，發生凝膠成份。熱化膜物性降低等問題。

通式(2)所示聚合物利用通式(3)，(4)，(5)所示化合物處理時，是將通式(3)，(4)，(5)和視需要而定之酸觸媒。混合攪拌於通式(2)溶入有機溶劑形成之溶液。通式(2)聚合物合成時所用溶劑和該聚合物，與藉通式(3)和酸觸媒之化合物處理時之溶劑相同時，可利用通式(3)，(4)，(5)的化合物混合攪拌於聚合後之溶液處理實施。

本發明所用光酸產生劑，有重氮鹽、重氮醯磺醯胺、重氮醯磺酸酯、重氮醯磺酸鹽、硝基苯酯、鎘鹽、鹵化物、鹵化異氰酸酯、鹵化三吡、雙方基磺醯基重氮甲烷等利用光照射可分解發生酸之化合物。尤以鄰醯二疊氮化合物為宜，對未曝光之水溶液有抑制效果。此等化合物有1,2-苯并醯-2-二疊氮-4-磺酸酯或磺醯胺、1,2-苯并醯-2-二疊氮-5-磺酸酯或磺醯胺、1,2-苯并醯-2-二疊氮-4-磺酸酯或磺醯胺等。凡此可例如由1,2-苯并醯-2-二疊氮-4-磺醯胺、1,2-苯并醯-2-二疊氮-5-磺醯胺、

五、發明說明(17)

1,2-萘并醌-2-二疊氮-4-磺醯氮等鄰醌二疊氮磺醯氮類，與多羥化合物或多胺化合物，在脫鹽酸觸媒存在下縮合反應而得。

多羥化合物有氫醌、間苯二酚、連苯三酚、聯酚A、雙(4-羥苯基)甲烷、2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷、2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、三(4-羥苯基)甲烷、1,1,1-(4-羥苯基)乙烷、1-[1-(4-羥苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(4-羥苯基)乙基]苯、沒食子酸甲酯、沒食子酸乙酯等。

多胺化合物有1,4-苯二胺、1,3-苯二胺、4,4'-二胺二苯醚、4,4'-二胺二苯甲烷、4,4'-二胺二苯磺、4,4'-二胺二苯硫等。

又，多羥多胺化合物有2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷、3,3'-二羥基聯苯胺等。

對通式(1)所示聚合物100重量份，可混配鄰醌二疊氮基化合物5-100重量份，以10至40重量份範圍更好，混配量在5重量份以下時，未得充分感光度，超過100重量份時，樹脂組成物耐熱性有降低之可能性。

本發明正型感光性樹脂組成物，係將通式(2)所示聚合物以通式(3)，(4)，(5)所示化合物處理所得通式(1)所示聚合物，和光酸產生劑，溶於溶劑內，以溶液狀態使用為佳。溶劑可用N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、1,3-二甲基咪唑啉酮、六甲基磷醯胺、 γ -丁內酯等非質子性極性溶

五、發明說明(8)

劑單獨或二種以上併用，其他溶劑亦可使用，只要能將通式(1)所示聚合物、感光性溶解即可。

另外，為改進上述感光性前驅體組成物與基板之塗佈性，必要時可混合界面活性劑、乳酸乙酯或丙二醇單甲醚乙酸酯等酯類、乙醇等醇類、環己酮、甲基異丁酮等酮類、四氫呋喃、二噁烷等醚類。另外亦可添加二氧化矽、二氧化鈦等無機粒，或聚醯亞胺粉末等。

又，為提高矽晶圓等與基材基板之粘著性，可感光性樹脂組成物的清漆添加矽烷偶合劑，鈦螯合劑等0.5~10重量份，以此藥液對基材基板進行前處理。

添加於清漆時，相對於清漆中的聚合物，可添加0.5-10重量份二甲基異丁烯氧基二甲氧基矽烷，3-胺丙基二甲氧基矽烷等矽烷偶合劑、鈦螯合劑、鋁螯合劑。

基板在處理時，可於異丙醇、乙醇、甲醇、水、四氫呋喃、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚等溶劑上述偶合劑0.5-20重量份，形成之溶液以旋塗、浸泡、噴塗、蒸氣處理等，進行表面處理。視情形可隨後加溫至50℃-300℃，使基板與上述偶合劑進行反應。

其次，就使用本發明感光性樹脂組成物形成耐熱性樹脂圖型之方法說明如下。

將本發明感光性樹脂組成物塗佈在基板上。基板可用矽晶圓、陶瓷類、鎵砷等、惟不限於此。塗佈方法有使用旋轉器的旋塗、噴塗、棍塗等方法。塗膜厚度視塗佈方式。組成物之固體成份濃度，粘度等而異，惟通常是

五、發明說明(19)

塗佈到使乾燥後的膜厚成為 $0.1 \sim 150 \mu m$ 。

其次，將塗佈感光性樹脂組成物的基板乾燥，即得感光性樹脂組成物及膜。乾燥以使用烘箱，熱板，紅外線等，在 $50^{\circ}C - 150^{\circ}C$ 範圍進行1分鐘至數小時為佳。

接著，以化學射線通過具有所需圖型之光罩照射於此皮膜上，加以曝光、曝光所用化學射線有紫外線，電子射線，X射線等，惟本發明以使用水銀燈的i射線(365nm) h射線(405nm)，g射線(436nm)。

形成耐熱性樹脂之圖型，可在曝光後，使用顯像液除去曝光部達成之。顯像液以氫化四甲銨水溶液、二乙醇胺、二乙醇胺基乙醇、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、三乙醇胺、二乙醇胺、甲胺、二甲胺、乙酸二甲胺乙酯、二甲胺基乙醇、二甲胺乙基異丁烯酸酯、二環己胺、仲乙二胺、仲己二胺等顯示鹼性之化合物水溶液為佳。此等鹼水溶液可視情形添加N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、 γ -丁內酯、二甲基丙烯酸醯胺等雙極性溶劑、甲醇、乙醇、異丙醇等醇類，乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等酯類；環庚酮、環己酮、異丁酮、甲基異丁酮等酮類單獨一種或數種併用。顯像後可在水中清洗處理。於此亦可在水中添加乙醇、異丙醇等醇類、乳酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等酯類、二氧化碳、鹽酸、乙酸等。進行清洗處理。

顯像後，加熱到 $200^{\circ}C - 500^{\circ}C$ 溫度，即轉化為耐熱性樹脂皮膜。此加熱處理可選擇溫度階段性升溫，亦可選

五、發明說明 (50)

在某一溫度範圍連續升溫，實施5分鐘至5小時。例如在130℃，200℃，350℃各加熱處理30分鐘。或從室溫到400℃經2小時直線上升加溫等方法。

按照本發明，由感光性樹脂組成物形成之耐熱性樹脂皮膜，可用於半導體純化膜、半導體元件保護膜、高密度安裝用多層配線之層間絕緣膜等用途。

實施例

茲以實施例詳述本發明如上，惟本發明不受此等實施例之限制。

特性之測量方法

膜厚之測量

使用大日本映幕製造公司所製拉姆達艾斯STM-602，以折射率1.64進行測量。因此，設顯像前的膜厚為 T_1 ，顯像後未曝部的膜厚為 T_2 ，則 $T_2 / T_1 \times 100$ 在70%以下，或顯像造成膜減少量在 $2\mu m$ 以上時，顯像之膜減少量大，故不宜。而以80%以上更好。

此時，同時測量因顯像而全部溶解之曝光量。此值超過 $500mJ/cm^2$ 時，感光性降低，故不佳。

吸光度之測量

取聚合物溶液塗佈於 $5cm \times 5cm$ 而厚度 $1.2mm$ 之玻璃基板（松浪玻璃公司製品#7059），使預烤後的膜厚大約 $10\mu m$ ，在120℃烘烤3分鐘。使用島津製造公司所製UV-240。以不塗聚合物溶液的同樣玻璃板為對照，測量此膜之365nm吸光度，除以實際膜厚，求出膜厚每 $1\mu m$ 的吸光度。

五、發明說明 (ㄨ)

醯亞胺比率之測量

在 4 吋矽晶圓上塗佈聚合物溶液，使預烤後的膜厚大約 $7\mu\text{m}$ ，在 120°C 熱板上烘烤 3 分鐘。首先，以不塗聚合物溶液的 4 吋矽晶圓為對照，進行背景測量。接著，使用堀場製造公司所製 FT-720 測量此膜之紅外線吸收光譜。然後，使用光洋林白公司所製惰性烘箱 INH-21CD，在 200°C 熱處理 30 分鐘，歷 1 小時升溫到 350°C ，在 350°C 進行熱處理 1 小時，完全醯亞胺化。測量此試料之紅外線吸收光譜，利用醯亞胺化處理前後由於醯亞胺鍵的 C-N 伸縮振動尖峰 (1380cm^{-1}) 比，求出醯亞胺化率。

設 350°C 處理前的 1380cm^{-1} 尖峰值為 A， 350°C 處理後試料的 1380cm^{-1} 尖峰值為 B，則醯亞胺化率 I 表示如下：

$$I = A / B \times 100$$

聚合物中羧基之定量

取約 100 毫升聚合物溶液滴於純水 5 公升，使聚合物沈澱，以 80°C 真空乾燥機減壓乾燥 48 小時，取乾燥聚合物 0.5 克，溶於 40 毫升 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 和 10 毫升甲醇，使用柴田科學器材工學製品 F702 型，以 $1/10\text{N}$ 四丁基氫氧化銨甲醇溶液滴定聚合物中游離之羧基，求出含量。

聚合物每 1 克的羧基，是以在此滴定到中和點所需 $1/10\text{N}$ 四丁基氫氧化銨甲醇溶液為 x 毫升，求出在此中和所需四丁基氫氧化銨莫耳量，即為 $x/10$ 毫莫耳。此莫耳量等於聚合物每 0.5 克的羧基量，故除以 0.5 即得

五、發明說明 (ㄣ)

每 1 克聚合物的羧基。即 $x/5$ (毫莫耳)。

解析度

矽晶圓上形成之預烤膜，通過各種不同寬度的光罩曝光，在顯像時，以顯像後曝光部份之圖型具有完全溶解時的最小寬度者，做為解析度。因此，可知寬度愈小，所得圖型愈細密，解析度愈好。

殘餘鈉、鉀、鐵離子量之測量

量取乾燥試料 2 克，經 NMP 25 毫升稀釋之溶液，使用日立製造公司所製 Z8000 Zeerman 原子吸光光度計測量。濃度校正是採用各離子的標準濃度液。此等金屬離子在 10 ppm 以上時，做為塗料使用之際，有腐蝕之虞。

殘餘氯離子濃度之測量

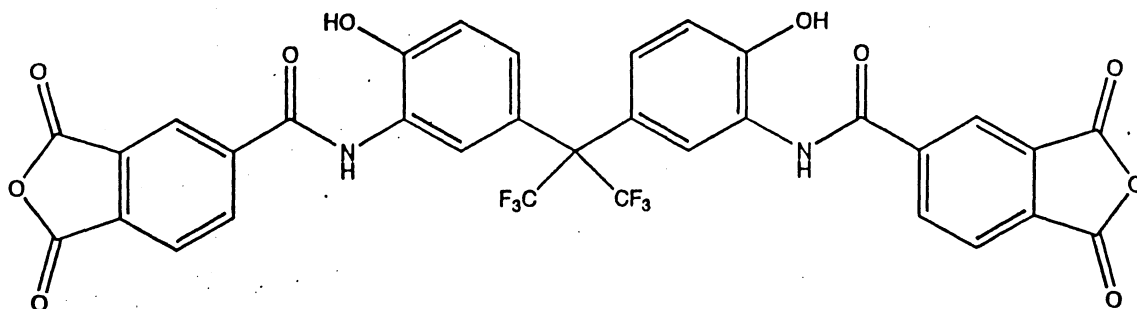
量取乾燥試料 100 毫克，分散於水 20 毫升，使用超音波洗淨機 (BRANSON 公司製品 B20H)，施加超音波 2 小時，萃取氯離子。使用堀場製造公司所製離子計 N-8M 於氯離子電極 (堀場製造公司製品 8002) 測量。氯離子濃度的校正，是使用濃度已知之氯化鉀水溶液。若氯離子在 30 ppm 以上，做為塗料等使用時，有腐蝕之虞。

合成例 1: 合成含羥基之酐

在乾氮氣流下，將 2,2-雙 (3-胺基-4-羥苯基) 六氟丙烷 (BAHF) 18.3 克 (0.05 莫耳) 和烯丙基縮水甘油醚 34.2 克 (0.3 莫耳)，溶於 γ -丁內酯 (GBL) 100 克，冷卻到 -15°C 。於此滴加溶於 GBL 50 克的苯偏三酐氯 22.1 克 (0.11 莫耳)，反應溫度勿超過 0°C 。滴完後，在 0°C 反應 4 小時。

五、發明說明(之)

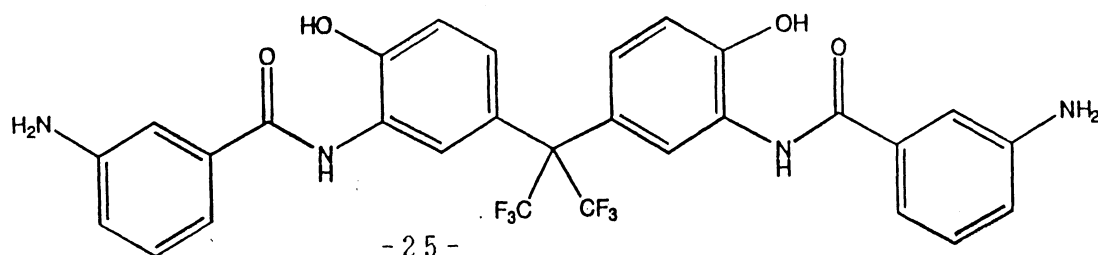
此溶液以旋轉式蒸發器濃縮，投入甲苯1公升內，得酞，如下所示。所得物質到350℃為止，未見明確熔點。



合成例2 合成含羥基之二胺化合物(1)

取BAHF 18.3克(0.05莫耳)溶於丙酮100毫升和環氧丙烯17.4克(0.3莫耳)，冷卻到-15℃。於此滴加3-硝基苯甲醯氯20.4克(0.11莫耳)溶於丙酮100毫升所得溶液。滴完後，在-15℃反應4小時，然後回到室溫。溶液用旋轉式蒸發器濃縮，所得固體以四氫呋喃和丙醇溶液再結晶。

再結晶收集之固體，溶於乙醇100毫升和四氫呋喃300毫升，加5%鈀-碳2克，激烈攪拌。於此藉氣球導入氫，在室溫進行還原反應。約2小時後，確認氣球不會更縮了，結束反應，反應結果後，過濾去除觸媒鈀化合物，以旋轉式蒸發器濃縮，得二胺化合物。如下所示。所得固體原狀用於反應。使用島津公司製品差示熱分析裝置OSC-50，以10℃/分鐘的升溫速度測量熔點，為318℃。



- 25 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

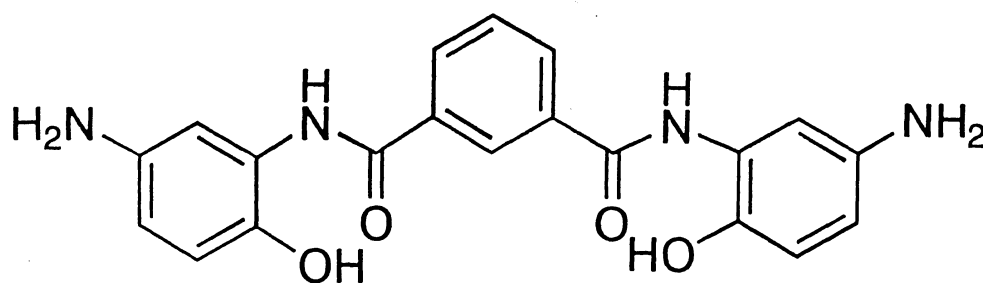
線

五、發明說明 (>4)

合成例 3 合成含羥基之二胺 (2)

取 2-胺基-4-硝基酚 30.8 克 (0.2 莫耳)，溶於丙酮 200 毫升和環氧丙烷 60 克 (0.68 莫耳)，冷卻至 -15°C ，於此徐徐滴加異苯二甲醯氯 22.4 克 (0.11 莫耳) 溶於丙酮 200 毫升所得溶液。滴完後，在 -15°C 反應 4 小時。然後，恢復室溫，把生成的沈澱過濾收集。

取乾燥的沈澱 30 克和 5% 鈣-碳 3 克，連同甲基溶纖素 400 毫升，加於 500 毫升之壓熱器。於此，以氫加壓到內壓為 8 kgf/cm^2 ，在 80°C 攪拌 2 小時。然後，在溶液溫度到 50°C 以下時，釋壓，過濾去除沈澱物。濾液以旋轉式蒸發器濃縮。收集生成之固體。以 50°C 真空乾燥機乾燥 20 小時。其構造如下：

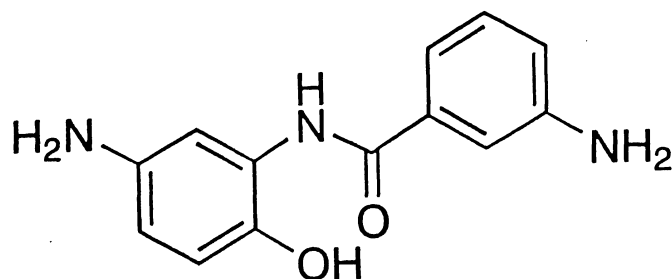
合成例 4 合成含羥基之二胺 (3)

取 2-胺基-4-硝基酚 15.4 克 (0.1 莫耳)，溶於丙酮 80 毫升和環氧丙烷 30 克 (0.34 莫耳)，冷卻至 -15°C ，於此徐徐滴加 3-硝基苯醯氯 19.5 克 (0.105 莫耳) 溶於丙酮 80 毫升所得溶液。滴完後，在 -15°C 反應 4 小時。然後，恢復室溫，把生成的沈澱過濾收集。

取乾燥的固體 25 克和 5% 鈣-碳 2 克，連同甲基溶纖素

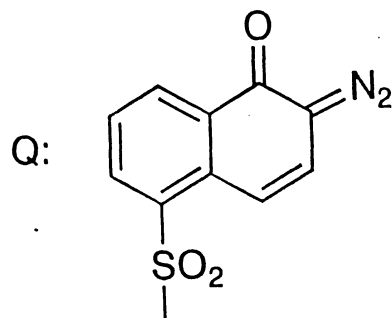
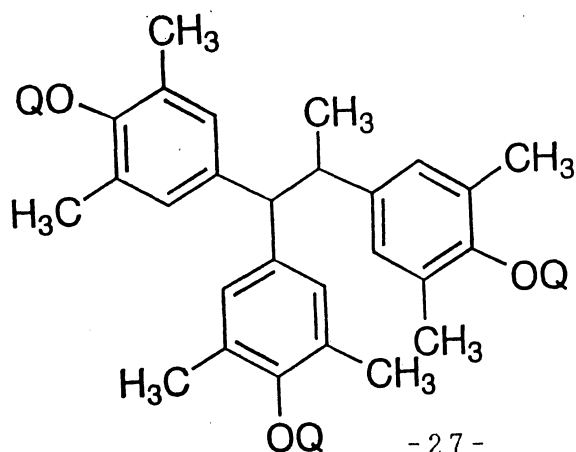
五、發明說明(5)

300毫升，加於500毫升之壓熱器。以下和合成例3同樣得標的物之沈澱。以50℃真空乾燥機乾燥20小時。其構造如下：



合成例5 合成萘并醌二疊氮基化合物

於乾氮氣流下，將1,1,2-三(3,5-二甲基-4-羥苯基)丙烷24.2克(0.05莫耳)和5-萘并醌二疊氮基磺醯氯40.3克(0.15莫耳)，溶於1,4-二噁烷400克，加熱到40℃。於此在系內溫度不超過45℃的程度，滴加1,4-二噁烷40克與三乙胺15.2克(0.15莫耳)之混合物。滴加後，在40℃攪拌2小時。將三乙胺鹽酸鹽副產品過濾，濾液投入1%鹽酸3公升內。然後，將析出的沈澱過濾收集。用水10公升重複洗淨此沈澱二次，以50℃真空乾燥機乾燥20小時。得萘并醌二疊氮基化合物。所得化合物構造如下：



五、發明說明(之)

實施例 1

於乾氮氣流下，在 1 公升的四口燒瓶內，把 4,4'-二胺二苯醚 20.0 克 (100 毫莫耳) 溶於 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 350 克。於此添加合成例 1 所合成酐 71.4 克 (100 毫莫耳) 連同 GBL 40 克，在 20℃ 反應 1 小時，再於 50℃ 反應 4 小時。又加 N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛 23.8 克 (200 毫莫耳)。在 50℃ 攪拌 5 小時，得部份酯化之聚合物溶液。此聚合物 1 克中的羧基 0.07 毫莫耳，醯亞胺化率為 10%，在 365nm 吸光度每 1 μm 為 0.083。

於所得溶液 100 克加酞二疊氮基化合物 4NT-300 (由 1,2-萘并醌-2-二疊氮基-5-磺醯氮 3 莫耳，對 2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮 1 莫耳反應所得酯，係東洋合成工業公司製品) 5.5 克，得感光性樹脂組成物溶液。

在 6 吋矽晶圓上塗佈上述溶液，使預烤後之膜厚為 7 μm ，接著使用熱板 (大日本映幕公司製 SKW-636)，在 120℃ 預烤，得感光性耐熱性樹脂前驅體膜。隨即於曝光機 (理光公司製品之 i 射分節器 NSR-1755-i7A)。設定刻出圖型之調製盤進行 i 射線曝光。曝光量從 100 mJ/cm^2 到 800 mJ/cm^2 ，以 50 mJ/cm^2 為等級。然後浸泡於 NMD-3 (四甲基氫氧化鋁 2-38% 水溶液，東京應化工業公司製品) 100 秒，再水洗 20 秒，形成圖型。

顯像後未曝光部膜厚為 5.6 μm ，因顯像使膜減少 1.4 μm 。如表 1 所示，形成圖型時的最低光照射量少到 300 mJ/cm^2 感光性良好。再者，利用電子顯微鏡觀察圖型

五、發明說明 (>7)

斷面， $5\mu\text{m}$ 的線和間隔有良好解析。

實施例 2

於乾氮氣流下，在1公升的四口燒瓶內，把合成例2合成含羥基之二胺化合物(1)24.2克(40毫莫耳)溶於NMP 100克，加3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐11.8克(40毫莫耳)，在80攪拌3小時。再加N,N-二甲基甲醯胺二乙胺乙縮醛8.8克(60毫莫耳)，在80℃攪拌3小時，得部份酯化之聚合物溶液。此聚合物1克中的羧基0.55毫莫耳，醯亞胺化率為35%，365nm吸光度每 $1\mu\text{m}$ 為0.66。

將此聚合物溶液100克和實施例1所用醯二疊氮基化合物4NT-300 3.5克混合，得感光性樹脂組成物。

除顯像時間為50秒外，和實施例1同樣進行評估。結果如表1所示。其結果是，顯像後未曝光部之膜厚為 $9.8\mu\text{m}$ ，因顯像使膜減 $1.2\mu\text{m}$ ，情形良好。又，形成圖型時的光照射量為 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。屬高感光度。再者，利用電子顯微鏡觀察圖型斷面時， $10\mu\text{m}$ 線的解析良好。

實施例 3

除實施例1中的二胺組成使用2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷(BANF)18.3克(50毫莫耳)，4,4'-二胺二苯醌8.0克(40毫莫耳)，1,3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧2.5克(10毫莫耳)外，同樣聚合成聚合物。此聚合物1克中的羧基為0.35毫莫耳，醯亞胺化率14%，365nm的吸光度每 $1\mu\text{m}$ 為0.045。取此聚合物30克溶於GBL 70克，將實施例1所用苯并醯二疊氮基化合物4NT-300 6克

五、發明說明 (8)

溶解，得感光性樹脂組成物溶液。

和實施例 1 同樣進行評價。結果如表 1 所示。結果，顯像後的未曝光部膜厚為 $6.0\ \mu\text{m}$ ，因顯像到膜減 $1.0\ \mu\text{m}$ 情況良好。形成圖型時的光照射量 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，屬高感光度。再者，利用電子顯微鏡觀察圖型斷面， $10\ \mu\text{m}$ 的線和間隔解析良好。

實施例 4

以實施例 1 同樣組成物，進行反應到 N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛作用之前為止，聚合成聚合物。然後，加三級丁氧化鉀 22.4 克 (200 毫莫耳)，攪拌 2 小時，滴加乙基碘 34.3 克 (220 毫莫耳)。2 小時後，把聚合物溶液投入純水內。析出聚合物，加以乾燥。此聚合物 1 克中的羧基為 1.2 毫莫耳，醯亞胺化率 20%， $365\ \mu\text{m}$ 的吸光度每 $1\ \mu\text{m}$ 為 0.08。取此聚合物 30 克溶於 GBL 70 克，將實施例 1 所用苯并醯二疊氮基化合物 4NT-300 6 克溶解，得感光性樹脂組成物溶液。

和實施例 1 同樣進行評價，結果如表 1 所示。其結果是顯像後的未曝光部膜厚 $5.5\ \mu\text{m}$ ，因顯像致膜減 $1.5\ \mu\text{m}$ 。另外，形成圖型時之光照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 屬高感光度。再利用電子顯微鏡觀察圖型斷面。 $10\ \mu\text{m}$ 的線和間隔解析良好。

實施例 5

除 N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛改用 N-甲基-2-吡咯烷酮二乙基乙縮醛 29.45 克 (200 毫莫耳) 外，以實施例

五、發明說明 (9)

1 同樣組成份在 50℃ 攪拌 5 小時，得部份酯化之聚合物溶液。此聚合物 1 克中的羧基 0.28 毫莫耳，醯亞胺化率 8%，365nm 吸光度每 1 μ m 為 0.082。使用此聚合物調節和實施例 1 同樣之感光性溶液。

和實施例 1 同樣進行評價。結果如表 1 所示，其結果是顯像後的未曝光部膜厚 5.5 μ m，因顯像致膜減 1.5 μ m。又，形成圖型時的光照射量為 300 mJ/cm²。再用電子顯微鏡觀察圖型斷面，5 μ m 的線和間隔解析良好。

實施例 6

於乾氮氣流下，在 1 公升四口燒瓶內，將合成例 3 所合成含羥基之二胺化合物 (2) 13.6 克 (36 毫莫耳)、1,3-雙 (3-胺丙基) 四甲基二矽氧 0.99 克 (4 毫莫耳)，溶於 NMP 100 克，加 3,3',4,4'-二苯醌四羧酸二酐 12.4 克 (40 毫莫耳)，在 80℃ 攪拌 3 小時，再加 N,N-二甲基甲醯胺二乙基乙縮醛 9.5 克 (80 毫莫耳)，在 80℃ 攪拌 3 小時，然後加乙酸 5 克 (83 毫莫耳)，將殘餘乙縮醛化合物分解。得部份酯化之聚合物溶液。將此聚合物溶液投入 5 公升水中，將聚合物沈澱過濾收集。此聚合物以 80℃ 真空乾燥機乾燥 20 小時。此聚合物 1 克中的羧基為 0.2 毫莫耳，醯亞胺化率 12%，365nm 的吸光度每 1 μ m 為 0.066。

取此聚合物 10 克和合成例 5 所合成苯并醌二疊氮基化合物 2 克，混合 NMP 5 克和 GBL 25 克，得感光性樹脂組成物溶液。

除顯像時間為 70 秒外，和實施例 1 同樣進行評價。結

五、發明說明(20)

果如表1所示。其結果是顯像後的未曝光部膜厚為 $5.5\mu\text{m}$ ，因顯像致膜減 $1.5\mu\text{m}$ 情形良好。又，形成圖型時的光照射量為 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，屬高感光度。再用電子顯微鏡觀察圖型斷面， $10\mu\text{m}$ 的線解析良好。

實施例7

於乾氮氣流下，在1公升四口燒瓶內，將合成例2所合成含羥基之二胺化合物(3)8.75克(36毫莫耳)，1,3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧0.99克(4毫莫耳)，溶於NMP 100克，加3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐12.9克(40毫莫耳)，在 50°C 攪拌3小時，再加N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛10.7克。(90毫莫耳)，在 50°C 攪拌2小時，得部份酯化之聚合物溶液。此聚合物1克中的羧基為0.08毫莫耳，醯亞胺化率11%，365nm的吸光度每 $1\mu\text{m}$ 為0.086。

取此聚合物10克和實施例1所用醯二疊氮基化合物4NT-300 3.5克混合，得感光性樹脂組成物溶液。

除顯像時間為90秒外，和實施例1同樣進行評價。結果如表1所示。其結果是顯像後的未曝光部膜厚為 $5.8\mu\text{m}$ ，因顯像致膜減 $1.2\mu\text{m}$ 情形良好。又，形成圖型時的光照射量為 $450\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，再用電子顯微鏡觀察圖型斷面， $10\mu\text{m}$ 的線解析良好。

比較例

除不添加N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛外，和實施例1同樣得感光性樹脂前驅體溶液。此聚合物1克中的

五、發明說明(>1)

羧基為2.3毫莫耳，醯亞胺化率為7%，365nm吸光度每1 μ m為0.083。

和實施例1同樣進行評價，膜全部溶解。

比較例2

取苯均四酸二酐50克和乙醇300毫升，放入500毫升燒瓶內，加吡啶0.2毫升，在氮氣氛圍下，於30℃攪拌10小時。減壓餾除過剩乙醇，將殘渣利用真空乾燥，得苯均四酸二乙酯。

所得苯均四酸二乙酯31.4克(100毫莫耳)，和亞硫醯氯100毫升，裝入燒瓶內，於室溫攪拌1小時後，回流3小時。利用吸氣器去除過剩的亞硫醯氯，得氯化物。

所得氯化物溶於GBL 60克，滴加由BAHF 36.62克(100毫莫耳)和吡啶50毫升溶於NMP 200毫升所得保持0℃溶液。在0℃繼續攪拌3小時後，再於30℃攪拌10小時。把不溶物過濾後，將濾液投入5公升水中，析出聚合物。此聚合物1克中的羥基為0毫莫耳，醯亞胺化率4%，365nm吸光度每1 μ m為0.072。此聚合物殘餘氯離子濃度大到100ppm。用在半導體用途方面會有問題。殘餘鈉、鉀、鐵離子都在10ppm以下。

取所得聚醯胺酸二乙酯20克，溶於GBL 60克，溶解實施例1所用醌二疊氮基化合物4NT-300 5克，得感光性樹脂組成物溶液。

和實施例1同樣進行評價，即使浸泡於顯像液5分鐘以上，也不會完全溶解，以500mJ/cm²曝光的部份，膜

五、發明說明 (>>)

厚 $5.5 \mu\text{m}$ ，未曝光部的膜厚仍然 $7 \mu\text{m}$ 。

比較例 3

除聚合物和酯化反應在 180°C 進行外，和實施例 1 同樣得感光性樹脂前驅體之溶液。此聚合物 1 克中的羧基為 0.01 毫莫耳，醯亞胺化率為 6.5% ， 365nm 吸光度每 $1 \mu\text{m}$ 為 0.113 。

和實施例 1 同樣進行評價。其結果是顯像後未曝光部之膜厚為 $5.5 \mu\text{m}$ ，因顯像致膜減 $1.5 \mu\text{m}$ ，但形成圖型時的光照射量必須在 $750\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上，感光度很差。

實施例 8

於乾氮氣流下，在 1 公升四口燒瓶內，除 4,4'-二胺二苯醚 20.0 克 (100 毫莫耳) 溶於 NMP 350 克。於此一同添加合成例 1 所合成酐 70.4 克 (100 毫莫耳) 和 GBL 40 克，在 20°C 反應 1 小時，接著在 50°C 反應 4 小時。冷卻到 20°C 後，加三級丁基乙烯醚 24.0 克 (240 毫莫耳)，在 20°C 攪拌 24 小時，得部份酯化之聚合物溶液。此聚合物 1 克中的羧基為 0.18 毫莫耳，醯亞胺化率 20% ， 365nm 吸光度每 $1 \mu\text{m}$ 為 0.084 。

於所得溶液 100 克，加 5 克的 4NT-300，得感光性樹脂組成物之溶液。

除顯像時間為 60 秒外，和實施例 1 同樣進行評價。其結果是顯像後未曝光部膜厚為 $5.6 \mu\text{m}$ ，因顯像致膜減 $1.4 \mu\text{m}$ ，情況良好。又，形成圖型時之最低照射量為 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ 感光度稍佳。再用電子顯微鏡觀察圖型斷面

五、發明說明(23)

10 μ m 的線和間隔解析良好。

實施例 9

於乾氮氣流下，在 1 公升四口燒瓶內，將合成例 2 所合成二胺化合物 24.2 克 (40 毫莫耳) 溶於 NMP 100 克，加 3,3',4,4'-二苯基四羧酸二酐 11.8 克 (40 毫莫耳)，在 80 攪拌 3 小時，再加環己基乙烯醚 9.2 克 (72 毫莫耳)，於 20℃ 攪拌 24 小時，得部份酯化之聚合物溶液。此聚合物 1 克之羧基為 0.40 毫莫耳，醯亞胺化率為 36%，365 nm 吸光度每 1 μ m 為 0.065。再者，此聚合物之殘餘鈉、鉀、鐵離子濃度在 10 ppm 以下之良好數值。而殘餘氯濃度亦在 10 ppm 以下之良好值。

此聚合物溶液 100 克和實施例 1 所用醯二疊氮基化合物 4NT-300 3.5 克混合，得感光性樹脂組成物之溶液。

除顯像時間為 50 秒外，和實施例 1 同樣進行評價。其結果是顯像後未曝光部膜厚為 5.7 μ m，因顯像致膜減 1.3 μ m，情況良好。又，形成圖型時的光照射量為 400 mJ/cm²。再用電子顯微鏡觀察圖型斷面，5 μ m 的線解析良好。

實施例 10

在實施例 1 中，除組成份改為 2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷(BAHF) 18.3 克 (50 毫莫耳)，4,4'-二胺二苯醚 8.0 克 (40 毫莫耳)，1,3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧 2.5 克 (10 毫莫耳) 外，同樣聚合成聚合物。此聚合物 1 克中的羧基為 0.21 毫莫耳，醯亞胺化率為 20% 365 nm 吸

五、發明說明(24)

光度每 $1\mu\text{m}$ 為 0.056 。取此聚合物 30 克溶於 GBL 70 克，將實施例 1 所用苯并醌二疊氮基化合物 4NT-300 6 克溶解，得感光性樹脂組成物之溶液。

和實施例 1 同樣進行評價。其結果是顯像後未曝光部膜厚為 $6.0\mu\text{m}$ ，因顯像致膜減 $1.0\mu\text{m}$ ，情況良好。形成圖型時的光照射為 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，屬高感光度。再用電子顯微鏡觀察斷面， $10\mu\text{m}$ 的線和間隔解析良好。

實施例 11

以實施例 1 同樣組成份，進行反應到 N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛作用之前為止。然後，冷卻到 20°C ，加三級丁基乙烯醚 24.0 克 (240 毫莫耳)，滴加磷酸 0.72 克 (5.52 毫莫耳)。在 20°C 攪拌 24 小時後，把聚合物溶液投入純水中，析出聚合物以 80°C 真空乾燥機乾燥 24 小時。此聚合物 1 克的羧基為 0.08 毫莫耳，醯亞胺化率為 10% ， 365nm 吸光度每 $1\mu\text{m}$ 為 0.042 。取此聚合物 30 克溶於 GBL 70 克，溶解實施例 1 所用醌二疊氮基化合物 4NT-300 6 克，得感光性樹脂組成物之溶液。

和實施例 1 同樣進行評價。其結果為顯像後未曝光部膜厚 $6.4\mu\text{m}$ ，因顯像致膜減 $0.6\mu\text{m}$ ，情況良好。形成圖型時的光照射量為 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，屬高感光度。再用電子顯微鏡觀察圖型斷面， $5\mu\text{m}$ 的線和間隔解析良好。

實施例 12

以實施例 1 同樣組成份，進行反應到 N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛作用之前為止，聚合成聚合物。然後，

五、發明說明 (25)

加異丙基乙烯醚 20.9 克 (290 毫莫耳)，滴加磷酸 0.72 克 (5.52 毫莫耳)。在 25℃ 攪拌 20 小時，得部份酯化之聚合物溶液。此聚合物 1 克的羧基為 0.12 毫莫耳。醯亞胺化率為 12%，365nm 吸光度每 1 μm 為 0.083。

和實施例 1 同樣進行評價。其結果是顯像後未曝光部膜厚為 6.2 μm ，因顯像致膜減 0.8 μm ，情況良好。形成圖型時的光照射量為 300 mJ/cm^2 。再用電子顯微鏡觀察圖型斷面，5 μm 的線和間隔解析良好。

實施例 13

取合成例 3 所合成含羥基的二胺 (2) 18.9 克 (50 毫莫耳)，BAHF 16.5 克 (45 毫莫耳)，1,3-雙 (3-胺丙基) 四甲基二矽氧 1.24 克 (5 毫莫耳)，溶於 NMP 250 克，調至 30℃。於此同時添加 3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐 31.0 克 (100 毫莫耳) 和 NMP 50 克，於 30℃ 攪拌 1 小時，再於 50℃ 攪拌 2 小時。然後，保持溶液溫度 50℃，添加 N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛 23.8 克 (200 毫莫耳) 經 NMP 80 克稀釋之溶液，在 50℃ 繼續攪拌 2 小時。然後，溶液溫度調至 30℃，同時加乙酸 60 克 (1 莫耳) 和 NMP 80 克，在 30℃ 攪拌 1 小時，使過剩的乙縮醛化合物分解。反應結束後。把聚合物溶液投入 10 公升水中，得聚合物沈澱。經過濾收集。以 80℃ 通風烘箱乾燥 24 小時。此聚合物之殘餘鈉、鉀、鐵離子濃度在 10 ppm 以下之良好值。又，殘餘氯濃度也在 10 ppm 以下之良好值。

此聚合物 1 克中的羧基為 0.43 毫莫耳，醯亞胺化率 11%

五、發明說明(> b)

， 365nm吸光度每1 μ m為0.075。取此聚合物10克溶於NMP 70克，把沒食子酸甲酯1莫耳與5-苯并二疊氮基磺醯氮3莫耳反應所得感光劑MG-300，東洋合成公司製品)2克溶解，得感光性樹脂組成物之溶液。

除顯像時間為70秒外，和實施例1同樣進行評價，結果如表1所示。其結果是顯像後的未曝光部膜厚為5.8 μ m，因顯像致膜減1.2 μ m，情況良好。形成顯像時的光照射量350mJ/cm²，屬高感光度。再用電子顯微鏡觀察圖型斷面，10 μ m的線和間隔解析良好。

實施例14

取合成例4所合成含羟基的二胺(3)12.2克(50毫莫耳)，BAHF 16.5克(45毫莫耳)，1,3-雙(3-胺丙基)四甲基二砵氧1.24克(5毫莫耳)，溶於NMP 180克，調至30℃。於此同時添加3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐31.0克(100毫莫耳)和NMP 50克，於30℃攪拌1小時，再於50℃攪拌2小時。然後，保持溶液溫度50℃，添加N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛23.8克(200毫莫耳)經NMP 80克稀釋之溶液，在50℃繼續攪拌2小時。然後，溶液溫度調至30℃，同時加乙酸24克(400毫莫耳)和NMP 30克，在30℃攪拌1小時，使過剩的乙縮醛化合物分解。反應結束後。把聚合物溶液投入10公升水中，得聚合物沈澱。經過濾收集。以80℃通風烘箱乾燥24小時。此聚合物之殘餘鈉、鉀、鐵離子濃度在10ppm以下之良好值。又，殘餘氯濃度也在10ppm以下之良好值。

五、發明說明 (7)

此聚合物 1 克中的羧基為 0.44 毫莫耳，醯亞胺化率 11%，365nm 吸光度每 $1\mu\text{m}$ 為 0.055。取此聚合物 30 克溶於 NMP 70 克溶解苯并醯二疊氮基化合物 MG-300 6 克得感光性樹脂組成物之溶液。

除顯像時間為 60 秒外，和實施例 1 同樣進行評價，結果如表 1 所示。其結果是顯像後的未曝光部膜厚為 $6.0\mu\text{m}$ ，因顯像致膜減 $1.0\mu\text{m}$ ，情況良好。形成顯像時的光照射量 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，屬高感光度。再用電子顯微鏡觀察圖型斷面， $10\mu\text{m}$ 的線和間隔解析良好。

實施例 15-17

取合成例 2 所合成含羥基的二胺 (1) 57.4 克 (95 毫莫耳)，1,3-雙 (3-胺丙基) 四甲基二矽氧 1.24 克 (5 毫莫耳)，溶於 NMP 180 克，調至 30°C 。於此同時添加 3,3',4,4'-二苯醯四羧酸二酐 31.0 克 (100 毫莫耳) 和 NMP 30 克，於 30°C 攪拌 1 小時，再於 50°C 攪拌 2 小時。然後，保持溶液溫度 50°C ，和 NMP 100 克同時添加 N,N-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛實施例 15 為 20.2 克 (170 毫莫耳) 實施例 16 為 22.6 克 (190 毫莫耳)，實施例 17 為 25.0 克 (210 毫莫耳)，然後在 50°C 繼續攪拌 2 小時。然後，溶液溫度調至 30°C ，加乙酸 24 克 (400 毫莫耳)，在 30°C 攪拌 1 小時，使過剩的乙縮醛化合物分解。反應結束後。把聚合物溶液投入 10 公升水中，得聚合物沈澱。經過濾收集。以 80°C 通風烘箱乾燥 24 小時。此聚合物之殘餘鈉、鉀、鐵離子濃度在 10ppm 以下之良好值。又，殘餘氯濃度也在

五、發明說明 (78)

10 ppm 以下之良好值。

此聚合物 1 克中的羧基實施例 15 為 0.60 毫莫耳，醯亞胺化率 9%，365nm 吸光度每 $1\mu\text{m}$ 為 0.044。實施例 16 為 0.7 毫莫耳，醯亞胺化率 8%，365nm 吸光度為 $1\mu\text{m}$ 約 0.094，實施例 17 為 0.41 毫莫耳，醯亞胺率 10% 365nm 吸光度為 $1\mu\text{m}$ 約 0.045。取此聚合物 30 克溶於 GBL 35 克和 NMP 35 克，得感光性樹脂組成物之溶液。

除顯像時間為 50 秒 (實施例 15) 70 秒 (實施例 16) 和 90 秒 (實施例 17) 外，和實施例 1 同樣進行評價，結果如表 1 所示。因顯像致膜減都是 $1.2\mu\text{m}$ ，情況良好。形成顯像時的光照射量 $250\sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，屬高感光度。再用電子顯微鏡觀察圖型斷面， $5\mu\text{m}$ 的線和間隔解析良好。

產業上利用價值

按照本發明可調節對鹼水溶液之溶解速度，且在曝光波長的透明性高，可得高感光度之感光性樹脂組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

表 1

		感光性樹脂組成物		
		組成		
		R 1 成分 (莫耳比)	R 2 成分 (莫耳比)	酯化劑 (莫耳比)
實施例	1	合成例 1 (100)	DDE (100)	DMFDMA (200)
	2	BPDA (100)	合成例 2 (100)	DMFDEA (150)
	3	合成例 1 (100)	BAHF / DDE / S i D A (50/40/10)	DMFDMA (200)
	4	合成例 1 (100)	DDE (100)	t - B u O K (200)
	5	合成例 1 (100)	DDE (100)	NMPDMA (200)
	6	DEDA (100)	合成例 3 / S i D A (90/10)	DMFDEA (200)
	7	BTDA (100)	合成例 2 / S i D A (90/10)	DMFDEA (225)
	8	合成例 1 (100)	DDE (100)	TBVA (240)
	9	BPDA (100)	合成例 2 (100)	CHVE (180)
	10	合成例 1 (100)	BAHF / DDE / S i D A (50/40/10)	DMFDMA (200)
	11	合成例 1 (100)	DDE (100)	TBVA (240)
	12	合成例 1 (100)	DDE (100)	I P V E (240)
	13	DEDA (100)	合成例 3 / BAHF / S i D A (50/45/5)	DMFDEA (200)
	14	DEDA (100)	合成例 4 / BAHF / S i D A (50/45/5)	DMFDEA (200)
	15	DEDA (100)	合成例 2 / S i D A (95/5)	DMFDMA (170)
	16	DEDA (100)	合成例 2 / S i D A (95/5)	DMFDMA (190)
	17	DEDA (100)	合成例 2 / S i D A (95/5)	DMFDMA (210)
比較例	1	合成例 1 (100)	DDE (100)	無
	2	PMDA (100)	BAHF (100)	乙醇 (大量過剩)
	3	合成例 1 (100)	DDE (100)	DMFDMA (200)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

DDE: 4,4'-二胺二苯醚

DMFDMA: N,N'-二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛

BPDA: 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐

DMFDEA: N,N'-二甲基甲醯胺二乙基乙縮醛

BAHF: 2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷

SIDA: 1,3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧

NMPDMA: N-甲基-2-吡咯烷酮二乙基二矽氧

BTDA: 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐

TBVE: 三級丁基乙烯醚

IPVE: 異丙基乙烯醚

DEDA: 3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐

PMDA: 苯均四酐

t-BuOK: 三級丁氧基鉀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

表1(續)

酯化反應條件 及其他備考	羧基 (mmol/g)	醯亞化率 (%)	吸光度	特性		
				殘膜率 (%)	最低照射量 (mJ/cm ²)	解析度 (μm)
50℃ 5時間	0.07	10	0.083	80	300	5
80℃ 3時間	0.55	35	0.066	83	250	10
50℃ 5時間	0.35	14	0.045	86	250	10
30℃	1.2	20	0.088	79	300	10
50℃ 5時間	0.28	8	0.082	79	300	5
80℃ 3時間	0.12	12	0.066	79	250	10
50℃ 2時間	0.08	11	0.066	83	450	10
20℃ 24時間	0.18	20	0.084	80	350	10
20℃ 24時間	0.40	36	0.065	81	400	5
50℃ 5時間	0.21	20	0.056	86	350	10
20℃ 24時間	0.08	10	0.042	93	250	5
25℃ 20時間	0.12	12	0.083	81	300	5
50℃ 2時間	0.43	11	0.075	83	350	10
50℃ 2時間	0.44	11	0.055	86	350	10
50℃ 2時間	0.60	9	0.044	86	250	5
50℃ 2時間	0.47	8	0.044	86	250	5
50℃ 2時間	0.41	10	0.045	90	300	5
無	2.3	7	0.083	全部解	—	—
30℃ 10時間	0	4	0.072	不溶	—	—
180℃ 5時間	0.01	6.5	0.113	7.9	750	10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

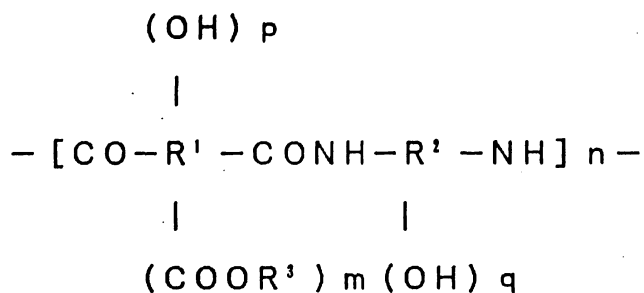
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

正型感光性樹脂前驅體組成物

本發明提供可以顯像之高感度感光性樹脂組成物，其係屬正型感光性樹脂前驅體組成物，其特徵為，包含(a)構造單元間之鍵結係以通式(1)所示構造單元為主成份之聚合物，和(b)光酸產生劑，利用光照射及隨後之顯像，可形成圖型，上述聚合物1克中所含全部羧基在0.02毫莫耳以上至2.0毫莫耳以下：



式中 R^1 為含有至少二個以上碳原子之3價至8價有機基， R^2 為含有至少2個以上碳原子之2價至6價有機基， R^3 為氫或 C_1-C_{20} 有機基， n 為3~100,000之整數， m 為1或2， p ， q 為0至4之整數，且 $p+q>0$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

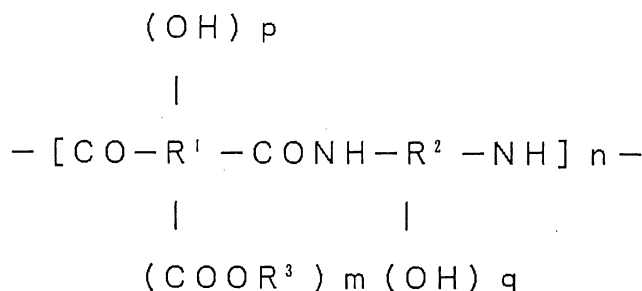
訂

線

四、英文發明摘要(發明之名稱：

POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN PRECURSOR
COMPOSITION

The present invention provides a highly sensitive photosensitive resin composition which is possible to be alkali developed and relates to positive photosensitive resin precursor composition, which is characterised in that it comprises (a) a polymer, in which the structure unit as expressed in the general formula (1) is the main constituent in the bondings between the structure units, and (b) a photo-acid generator; in that it is possible to form a pattern with light irradiation and there after development; and in that there are total carboxyl groups of 0.02 mmol~ 2.0 mmol contained per 1g said polymer;



wherein R^1 is a 3~8 valent organic group having at least 2 more carbon atoms, R^2 is a 2~6 valent organic group having at least 2 more carbon atoms, R^3 is hydrogen or an organic group having 1~20 carbon atoms; n is an integer of 3~100000, m is 1 or 2, p, q are integers of 0~4, and $p+q>0$.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

申請日期	1999, 9, 8
案 號	88115486
類 別	

A4
C4TP13479
(89年6月22日修正)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	正型感光性樹脂前驅體組成物
	英 文	POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN PRECURSOR COMPOSITION
二、發明 創作人	姓 名	1. 富川真佐夫 2. 岡本尚代 3. 吉田智之 4. 奧田良治
	國 籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 滋賀縣大津市南郷2丁目34-7 2. 愛知縣名古屋市北區名城2-1 城北住宅14-55 3. 滋賀縣大津市園山2丁目10番A7-24號 4. 滋賀縣大津市園山2丁目13番1號 東レ北園寮D469
三、申請人	姓 名 (名稱)	東麗股份有限公司 (東レ株式會社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區日本橋室町2丁目2番1號
	代 表 人 姓 名	平井克彦

裝

訂

線

審 查

修正

年 月 日

補充

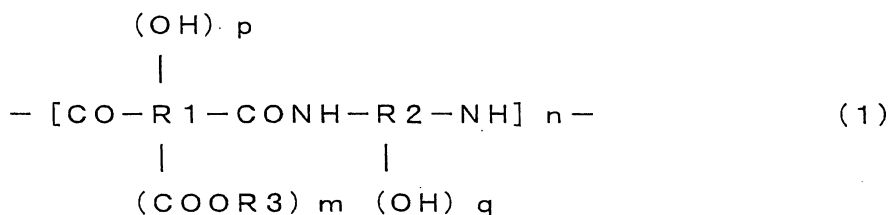
六、申請專利範圍

第 88115486 號「正型感光性樹脂前驅組成物」專利案

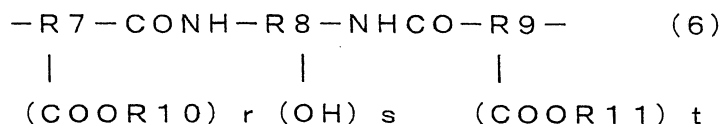
(92 年 3 月 17 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種正型感光性樹脂前驅體組成物，其係含 (a) 以通式 (1) 所示構造單元為主成份之聚合物和 (b) 光酸產生劑，其特徵在於：在上述聚合物中所含全部羧基為 0.02~2.0 毫莫耳／克，其中一部分係與鄰接之醯胺基反應而亞醯胺化，該亞醯胺化率為 1% 以上 50% 以下，又上述每 1 微米膜厚度的聚合物之在 365 奈米中的吸光度係在 0.1 以下，且 $R^1(OH)_p (COOR^3)_m$ 係如下述通式 (6) 所示， $R^2(OH)_q$ 係如下通式 (7)、(8)、(9) 中之任一者所示；



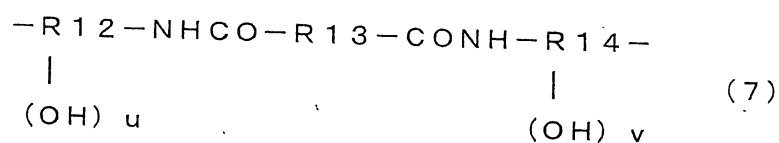
(式中 R^1 為具有至少 2 個以上碳原子之 3 價至 8 價有機基， R^2 為具有至少 2 個以上碳原子之 2 價至 6 價有機基， R^3 為氫或 C_1-C_{10} 之 1 價有機基，但不全部為氫或 C_1-C_{10} 之 1 價有機基， n 為 3~100,000 之整數， m 為 1 或 2， p, q 為 0 至 4 之整數，且 $p+q > 0$)；



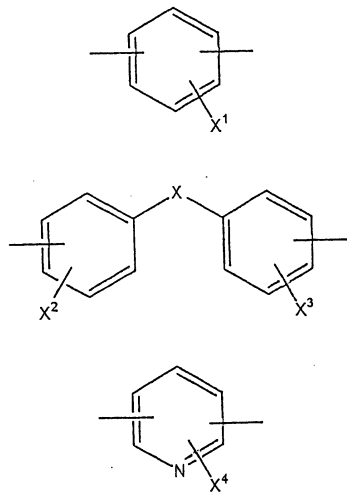
(式中， R^7 和 R^9 係代表選自 C_2-C_{20} 之 3 價至 4 價的有機

六、申請專利範圍

基， R^8 係代表選自 C_3-C_{20} 之具有羥基之 3 價至 6 價有機基， R^{10} 和 R^{11} 係代表氫或 C_1-C_{10} 之 1 價有機基(烷基、烯基、氧烷基、氧烯基)中之任一者， R^{10} 和 R^{11} 不全部為氫原子或 C_1-C_{10} 之 1 價有機基， r 和 t 係代表 1 或 2 之整數， s 為 1 至 4 之整數)；

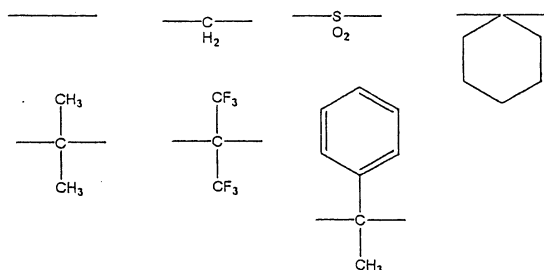


R^{12} 和 R^{14} 係代表選自 C_6-C_{20} 之具有羥基之以下式所示之 3 價至 4 價有機基；



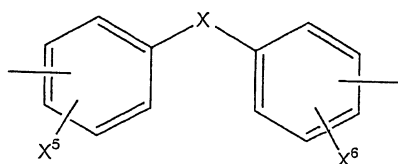
X 係代表下述之結合基；

六、申請專利範圍

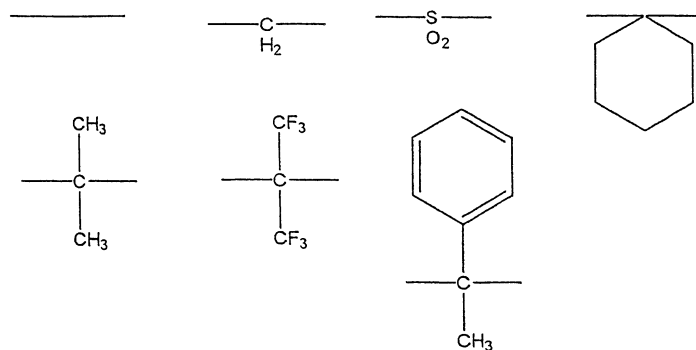


X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 係代表 H、甲基、乙基、F、Cl、甲氧基、乙氧基；

R^{13} 係代表選自 C_2-C_{20} 之 2 價炔基、伸苯基、取代伸苯基、含氮芳香族基；

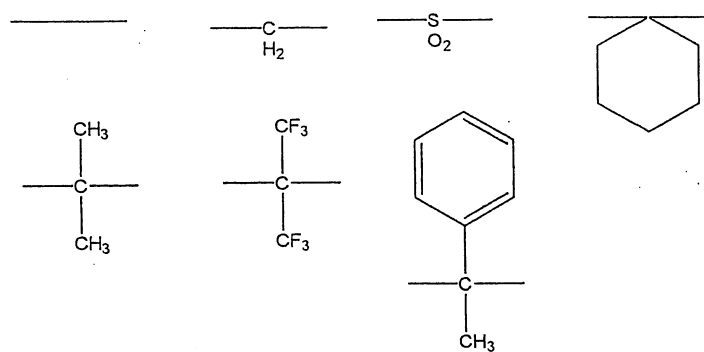


(X 係代表下述之結合基)；

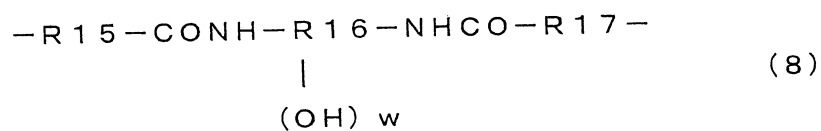


六、申請專利範圍

X^5 、 X^6 係代表 H、甲基、乙基、F、Cl、甲氧基、乙氧基；

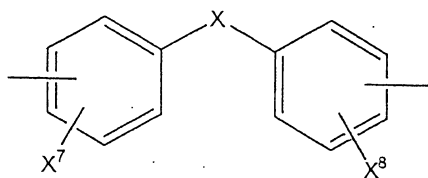


u 和 v 係代表 1 或 2 之整數)；

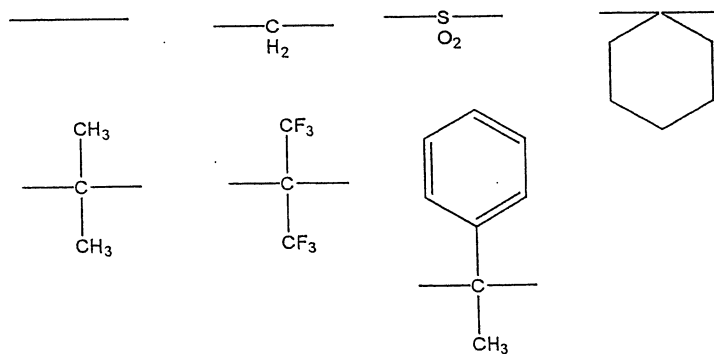


(R^{15} 、 R^{17} 係代表選自 C_2 - C_{20} 之炔基、取代炔基、環炔基、取代環炔基、伸苯基、取代伸苯基、含氮芳香族基之 2 價有機基；

六、申請專利範圍



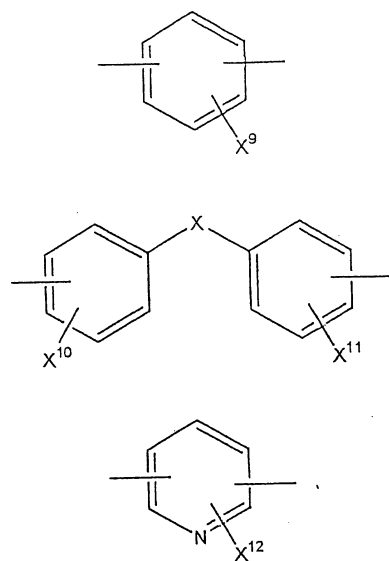
(X 係代表下述之結合基)；



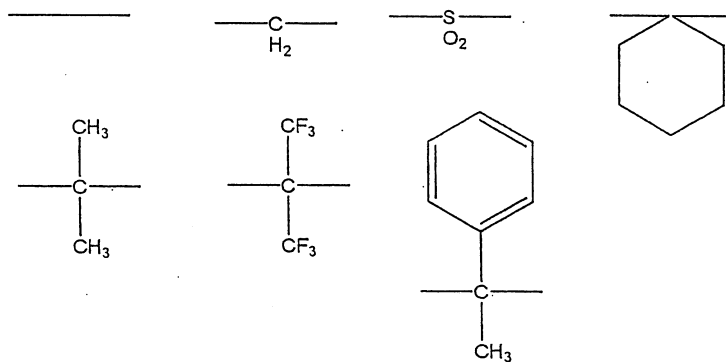
X^7 、 X^8 係代表 H、甲基、乙基、F、Cl、甲氧基、乙氧基；

R^{16} 係代表選自 C_2 - C_{20} 之具有羥基之以下式所示之 3 價至 6 價有機基；w 係代表 1 至 4 之整數)；

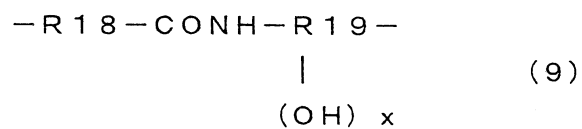
六、申請專利範圍



X 係代表下述之結合基；



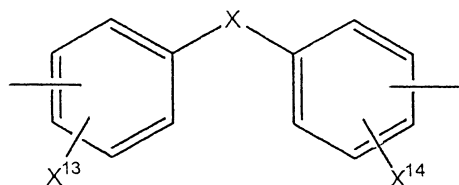
X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、 X^{12} 係代表 H、甲基、乙基、F、Cl、甲氧基、乙氧基；



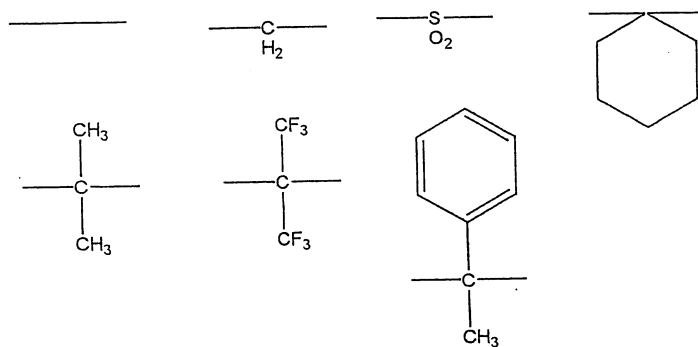
R¹⁸ 係代表選自 C₂-C₂₀ 之 2 價炔基、取代炔基、環炔基、取代環炔基、伸苯基、取代伸苯基、含氮芳香族

六、申請專利範圍

基；



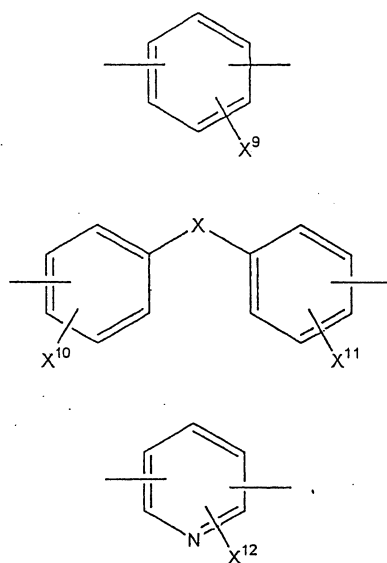
(X 係代表下述之結合基)；



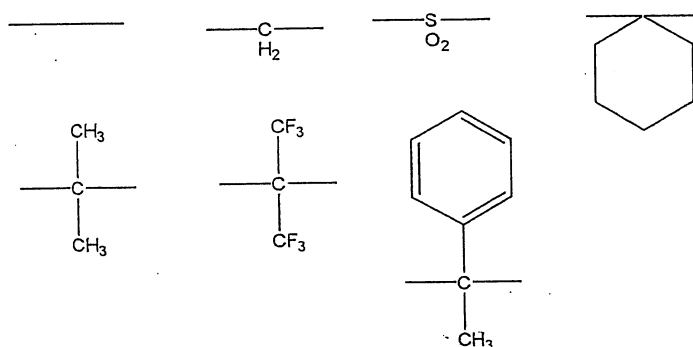
X^{13} 、 X^{14} 係代表 H、甲基、乙基、F、Cl、甲氧基、乙氧基；

R^{19} 係代表選自 C_2-C_{20} 之具有羥基之以下式所示之 3 價至 6 價有機基；x 係代表 1 至 4 之整數)；

六、申請專利範圍



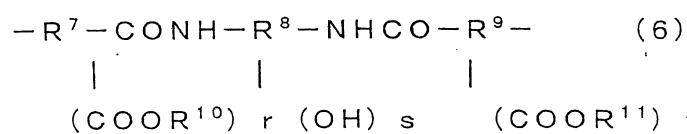
X 係代表下述之結合基；



X^{15} 、 X^{16} 、 X^{17} 、 X^{18} 係代表 H、甲基、乙基、F、Cl、甲氧基、乙氧基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂前驅體組成，

其中通式(1)之 $R^1(COOR^3)_m(OH)_p$ 係如下通式(6)所示：

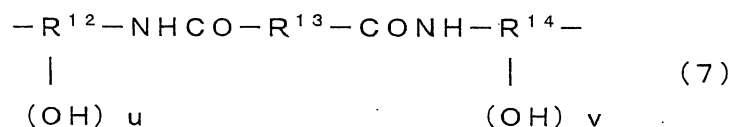


(式中 R^7 和 R^9 係代表選自 C_2-C_{20} 之 3 價至 4 價的有機基， R^8 係代表選自 C_3-C_{20} 之具有羥基之 3 價至 6 價有機

六、申請專利範圍

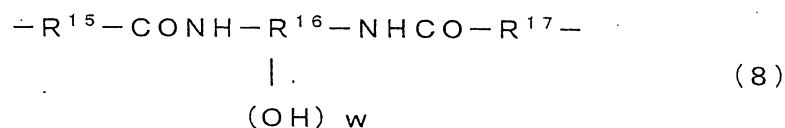
基， R^{10} 和 R^{11} 中任一者係代表氫或 C_1-C_{10} 之 1 價有機基， R^{10} 和 R^{11} 不全部為氫原子或為 C_1-C_{10} 之 1 價有機基， r 和 t 係代表 1 或 2 之整數， s 為 1 至 4 之整數)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂前驅體組成物，其中通式(1)之 $R^2(OH)_q$ 係如下通式(7)所示：



式中， R^{12} 和 R^{14} 係代表選自 C_2-C_{20} 之具有羥基之 3 價至 4 價有機基， R^{13} 表示選自 C_2-C_{30} 之 2 價有機基， u 和 v 表示 1 或 2 之整數。

4. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂前驅體組成物，其中 $R^2(OH)_q$ 係如下通式(8)所示：

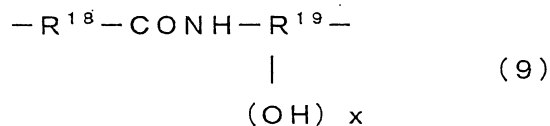


(式中， R^{15} 和 R^{17} 表示選自 C_2-C_{30} 之 2 價有機基， R^{16} 表示選自 C_2-C_{20} 之具有羥基之 3 價至 6 價有機基， w 係代表 1 至 4 之整數。

5. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂前驅體組成

六、申請專利範圍

物，其中 $R^2(OH)_q$ 係如下通式(9)所示：

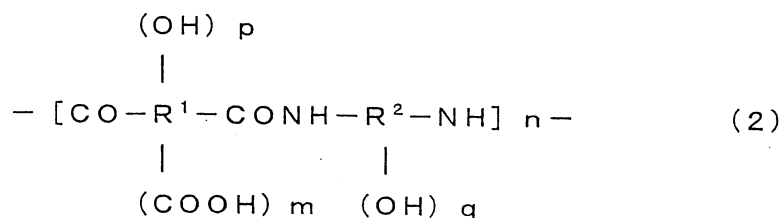


式中 R^{18} 係代表選自 C_2-C_{30} 之 2 價有機基， R^{19} 係代表選自 C_2-C_{20} 之具有羥基之 3 價至 6 價有機基， x 表示 1 或 4 之整數。

6. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂前驅體組成物，其中以通式(1)所代表聚合物 50%以上之 $R^1(COOR^3)_m(OH)_p$ 係為以通式(6)所代表之基，且以 R^2 所代表之基係為不含羥基的 2 價二胺化合物之殘基。
7. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂前驅體組成物，其中通式(1)有 50%以上之 $R^2(OH)_q$ 係為以通式(7)所代表之基，且以 R^1 所代表之基係為四羧酸之殘基。
8. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂前驅體組成物，其中通式(1)有 50%以上之 $R^2(OH)_q$ 係為以通式(8)所代表之基，且以 R^1 所代表之基係為四羧酸之殘基。
9. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂前驅體組成物，其中通式(1)有 50%以上之 $R^2(OH)_q$ 係為以通式(9)所代表之基，且以 R^1 所代表之基係為四羧酸之殘基。
10. 一種如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂前驅體組成物之製造方法，其特徵在於，其係以通式(3)、(4)、(5)所示化合物中至少一種處理以通式(2)所示構造單元

六、申請專利範圍

爲主成份之聚合物而得：



(式中， R^1 係代表具有至少 2 個以上碳原子之 3 價至 8 價有機基， R^2 係代表具有至少 2 個以上碳原子之 2 價至 6 價有機基， n 爲 3 ~ 100,000 之整數， m 爲 1 或 2，而 p, q 爲 0 至 4 之整數，且 $p+q > 0$)；



(式中 R^4, R^5 係代表氫原子、 C_1 以上之 1 價有機基，含氮有機基、含氧有機基中之任一者， R^6 係代表 C_1 以上之 1 價有機基， R^7 係代表 C_1 以上之 2 價有機基、含氮有機基、含氧有機基。

六、申請專利範圍

11. 如申請專利範圍第 10 項之正型感光性樹脂前驅體組成物之製造方法，其中以通式(3)所代表之化合物為 N,N-二甲基甲醯胺二烷基乙縮醛。
12. 如申請專利範圍第 10 項之正型感光性樹脂前驅體組成物之製造方法，其中以通式(5)所代表之化合物為環己基乙烯醚。