



(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 I773653 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：105132436

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl. : C08G75/30 (2006.01)

C08L81/10 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/08 日本

2015-199830

(71)申請人：日商日本化藥股份有限公司(日本)NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：小泉孝德 KOIZUMI, TAKANORI (JP)；熊谷真希 KUMAGAI, MAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2000-331713A

US 3591559

審查人員：韓薰蘭

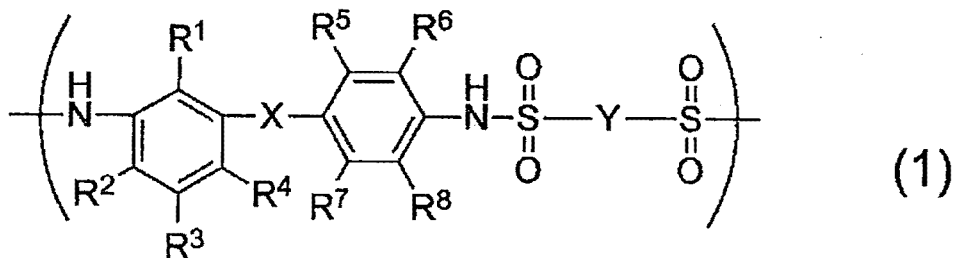
申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

新穎聚磺醯胺化合物、及含有該化合物之樹脂組成物

(57)摘要

本發明揭示具有下述式(1)表示之重複單位之聚磺醯胺化合物、及含有該聚磺醯胺化合物之樹脂組成物，



(式(1)中，R¹~R⁸ 分別獨立表示氫原子或一價有機基，X 表示不與鍵結之苯環共軛之二價連結基，Y 表示二價芳香族殘基)。

發明摘要

※申請案號：105132436

※申請日：105年10月06日

※IPC分類：

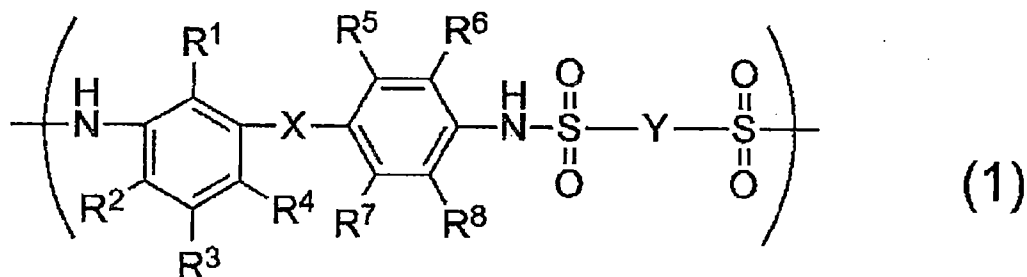
【發明名稱】(中文/英文)

新穎聚磺醯胺化合物、及含有該化合物之樹脂組成物

Novel polysulfonamide compound and resin composition comprising same

【中文】

本發明揭示具有下述式(1)表示之重複單位之聚磺醯胺化合物、及含有該聚磺醯胺化合物之樹脂組成物，



(式(1)中， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立表示氫原子或一價有機基，X 表示不與鍵結之苯環共軛之二價連結基，Y 表示二價芳香族殘基)。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【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)

新穎聚磺醯胺化合物、及含有該化合物之樹脂組成物

NOVEL POLYSULFONAMIDE COMPOUND AND RESIN

COMPOSITION COMPRISING SAME

【技術領域】

[0001] 本發明有關新穎聚磺醯胺化合物、及使用該化合物之樹脂組成物。

【先前技術】

[0002] 初期之光阻劑係使鄰-萘醌二疊氮磺酸與羥基二苯甲酮等之羥基反應者與例如間-甲酚型酚醛清漆樹脂混合，或直接使鄰-萘醌二疊氮磺酸與酚醛清漆樹脂反應者。然而，此等光阻劑由於基礎樹脂係酚醛清漆樹脂，故不適於成為高溫之加工製程。因此近幾年來，已進行高溫時圖型形狀安定之耐熱性光阻劑之開發。

[0003] 專利文獻 1、2 中記載有關使用聚醯亞胺或聚苯并噁唑之高耐熱正型光阻材料。然而，由於聚醯亞胺或聚苯并噁唑對溶劑之低溶解性，故利用其前驅物的聚醯胺酸或聚羥基醯胺進行圖型化後，於 300℃ 以上之熱處理溫度將該前驅物轉變為聚醯亞胺或聚苯并噁唑。然而，伴隨晶圓之薄膜化(100μm 以下)，因高溫處理所致之晶圓熱變

形的問題明顯化。因此，對於聚醯亞胺或聚苯并噁唑要求在 200°C 以下之低溫環化。

[0004] 因此，非專利文獻 1 中，提案利用工程塑膠之聚醚醚砜(PEES)支負型感光性聚合物。使用該負型感光性聚合物時，曝光部藉由交聯反應而成為對於顯像液的有機溶劑不溶，未曝光部對於顯像液之有機溶劑良好溶解故而獲得圖型。然而，利用此等有機溶劑之顯像，於考慮顯像後之廢液處理、對環境負荷等時，認為並不佳。且，由於有機溶劑顯像液昂貴，故較好利用微影圖型化中便宜且廣泛使用之 2.38% 氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液等之鹼水溶液進行顯像。

[0005] 如此利用過去之聚醯亞胺或聚苯并噁唑之耐熱性光阻劑，開環反應必須要 300°C 以上之高溫。且利用不需要閉環反應之 PEES(聚醚醚砜)之耐熱性光阻劑，雖然不需要高溫處理，但 PEES 不具有鹼可溶性，故以水系顯像液顯像有困難。而期望提供於硬化物圖型之形成中不需要高溫之環化反應而可藉水系顯像液顯像之光阻劑材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1] 日本特開平 6-273932 號公報

[專利文獻 2] 日本特公平 1-46862 號公報

[非專利文獻]

[0007]

[非專利文獻 1] 電子安裝學術演講大會演講論文集
22a(0), 91-193, 2008

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0008] 本發明之第一目的係提供具有新穎構造之聚磺醯胺化合物本身。

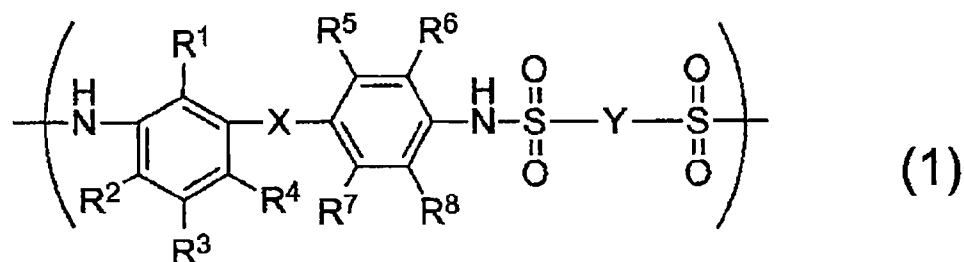
本發明之第二目的係提供含有該新穎聚磺醯胺化合物之樹脂組成物及使用其形成之硬化物。

[用以解決課題之手段]

[0009] 本發明之諸樣態係如下。

[0010] [1]. 一種具有下述式(1)表示之重複單位之聚磺醯胺化合物，

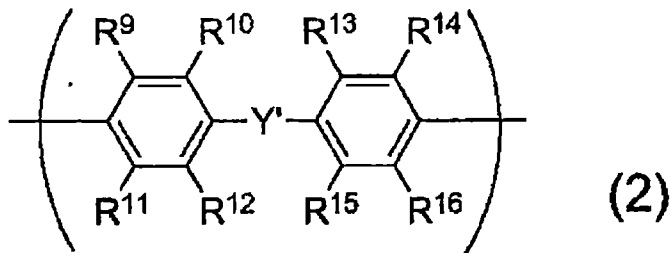
[化 1]



(式(1)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 分別獨立表示氫原子或一價有機基， X 表示不與鍵結之苯環共軛之二價連結基， Y 表示二價芳香族殘基)。

[2]. 如前項[1]之聚磺醯胺化合物，其中 Y 係下述式(2)表示之二價芳香族殘基，

[化 2]



(式(2)中， $R^9 \sim R^{16}$ 分別獨立表示氫原子或一價有機基，Y' 表示直接鍵結、氧原子、羰基、亞甲基、硫原子或磺醯基)。

[3]. 如前項[1]或[2]之聚磺醯胺化合物，其中 X 係氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、亞甲基或直接鍵結。

[4]. 一種樹脂組成物，其含有如前項[1]~[3]中任一項之聚磺醯胺化合物及該聚磺醯胺化合物以外之成分。

[5]. 如前項[4]之樹脂組成物，其含有有機溶劑。

[6]. 如前項[4]或[5]之樹脂組成物，其含有交聯劑。

[7]. 如前項[4]~[6]中任一項之樹脂組成物，其含有酸產生劑。

[8]. 一種如前項[4]~[7]中任一項之樹脂組成物之硬化物。

[發明效果]

[0011] 依據本發明，提供以往技術中沒有之新穎構

造之聚磺醯胺化合物。

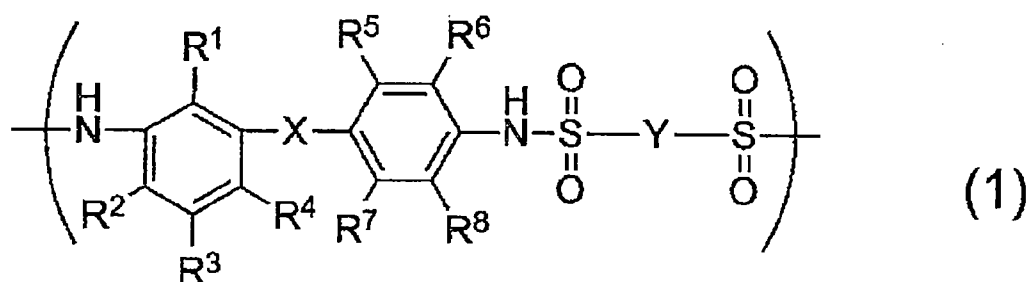
且，本發明之較佳聚磺醯胺化合物由於不需要閉環反應，故藉由使用含有該化合物之樹脂組成物，可形成具有優異解像度及硬化膜物性之圖型。而且，本發明之聚磺醯胺化合物由於可藉水系之顯像液顯像，故對環境優異。

【實施方式】

[0012] 以下詳細說明本發明之聚磺醯胺化合物及含有該化合物之樹脂組成物之實施形態。又，本發明不限定於該等實施形態。

[0013] 本發明之聚磺醯胺化合物具有下述式(1)表示之重複單位。式(1)中， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立表示氫原子或一價有機基。X 表示不與鍵結之苯環共軛之二價連結基。Y 表示二價芳香族殘基。

[化 3]



[0014] 作為式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之一價有機基並未特別限定，但舉例為例如脂肪族烴殘基、氰基、鹵原子、羧酸醯胺基、胺基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳基羰

基及醯基等。

[0015] 式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之一價有機基的脂肪族烴殘基係自由碳原子與氫原子所成之脂肪族烴基去除一個氫原子之殘基。作為其例，舉例為飽和或不飽和之直鏈、分支鏈或環狀之脂肪族烴殘基。該脂肪族烴殘基之碳數並未特別限定，且該脂肪族烴基具有之氫原子亦可經例如氰基、鹵原子、羧酸醯胺基、胺基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳基羰基或醯基等取代。

[0016] 式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之一價有機基的鹵原子之具體例舉例為氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0017] 式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之一價有機基的胺基並未特別限定，但舉例為未取代之胺基、單或二甲基胺基、單或二乙基胺基、單或二(正丙基)胺基等之烷基取代胺基，單或二苯基胺基、單或二萘基胺基等之芳芳族取代胺基、單烷基單苯基胺基等之烷基與芳基各取代一個之胺基或苄基胺基、或乙醯胺基及苯基乙醯胺基等。

[0018] 式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之一價有機基的烷氧基並未特別限定，但舉例為甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基及第三丁氧基等。

式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之一價有機基的芳氧基並未特別限定，但舉例為苯氧基及萘氧基等。

式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之一價有機基的烷氧羰基並未特別限定，但舉例為例如碳數 1~10 之烷氧羰基等。作為其具

體例為甲氧羰基、乙氧羰基、正丙氧羰基、異丙氧羰基、正丁氧羰基、異丁氧羰基、第二丁氧羰基、第三丁氧羰基、正戊氧羰基、正己氧羰基、正庚氧羰基、正壬氧羰基及正癸氧羰基等。

[0019] 式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之一價有機基的芳羰基並未特別限定，但表示為例如二苯甲酮、二萘甲酮等之芳基與羰基連結之基。

式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之醯基並未特別限制，但舉例為例如碳數 1~10 之烷羰基、芳羰基等。較好為碳數 1~4 之烷羰基，具體為乙醯基、丙醯基、三氟甲羰基、五氟乙羰基、苯甲醯基、萘甲醯基等。

較好式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 全部為氫原子。

[0020] 式(1)之 X 表示之不與苯環共軛之二價連結基並未特別限制，但舉例為例如氧原子等之 VI 族元素、或磺醯基及伸烷基等之二價取代基。直接鍵結(意指式(1)中兩個苯環未透過任何連結基鍵結之情況，以下同)亦包含於該二價連結基之範圍。又，聚磺醯胺化合物其構造中複數具有之二價連結基 X 可各為相同亦可不同。

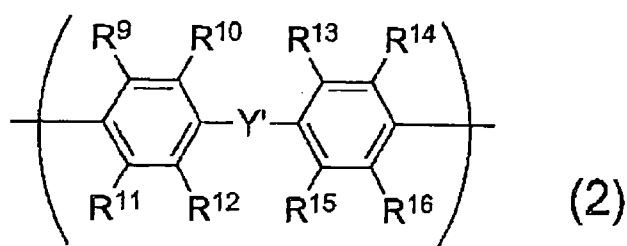
式(1)之 X 表示之不與苯環共軛之二價連結基較好為氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、亞甲基或直接鍵結，更好為氧原子或硫原子，又更好為氧原子。

[0021] 式(1)之 Y 表示之二價芳香族殘基意指自芳香族具有之芳香環去除 2 個氫原子之殘基。可成為二價芳香族殘基之芳香族不僅為苯及萘等芳香環，亦包含二苯醚二

苯基甲烷及聯苯等之複數個芳香環透過連結基或直接鍵結之芳香族。又，聚磺醯胺化合物其構造中複數具有之二價芳香族殘基 Y 各可相同亦可不同。

[0022] 作為式(1)之 Y，較好為以下述式(2)表示之二價芳香族殘基。式(2)中， $R^9 \sim R^{16}$ 分別獨立表示氫原子或一價有機基。Y' 表示直接鍵結、氧原子、羰基、亞甲基、硫原子或磺醯基。又，聚磺醯胺化合物其構造中複數具有之二價芳香族殘基 Y' 各可相同亦可不同。

[化 4]



[0023] 式(2)之 $R^9 \sim R^{16}$ 表示之一價有機基舉例與式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之一價有機基相同者。

式(2)之 $R^9 \sim R^{16}$ 較好全部為氫原子。

式(2)之 Y' 較好為氧原子或硫原子，更好為氧原子。

[0024] 本發明之聚磺醯胺化合物具有之式(1)之重複單位數只要為複數則未特別限制，較好為滿足後述之較佳數平均分子量之範圍之數。

[0025] 本發明之聚磺醯胺化合物之製造方法並未特別限制，一般係使用鹵化劑將二磺酸衍生物轉化為二鹵化物衍生物後，使二胺類與該二鹵化物衍生物反應之方法。

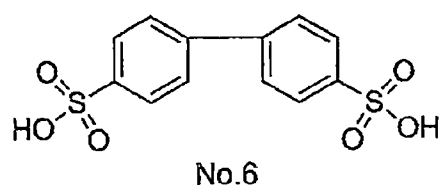
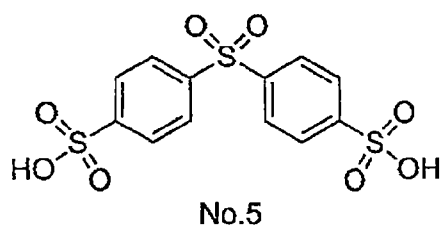
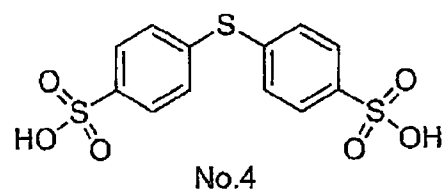
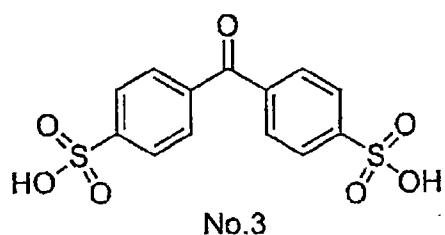
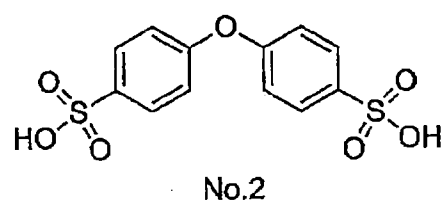
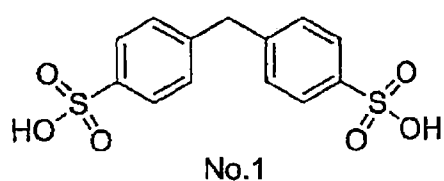
作為二鹵化物衍生物較好為二氯化物衍生物。將二磺酸衍生物轉化為二鹵化物衍生物時可使用之鹵化劑舉例為通常之鹵氯化反應中使用之亞硫醯氯、亞磷醯氯及磷醯氯等。

且，二氯化物衍生物可使芳香族化合物與氯磺酸直接反應而合成。

[0026] 製造本發明之聚磺醯胺化合物時，可使用之二磺酸衍生物舉例為例如下述化合物 No.1 至 6 表示之二磺酸類，但不限定於該等。該等二磺酸類可單獨使用或可組合兩種以上使用。

[0027]

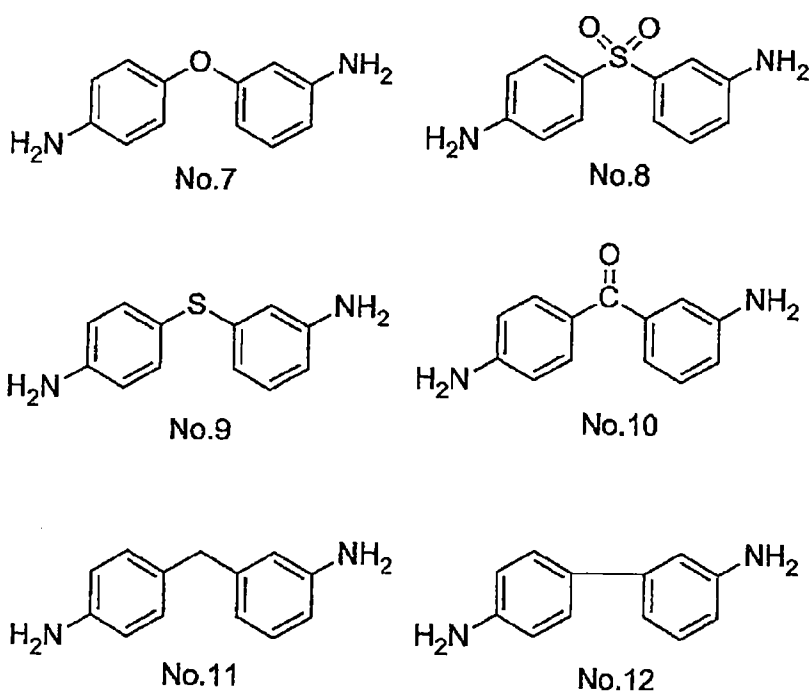
[化 5]



[0028] 製造本發明之聚磺醯胺化合物時，可使用之二胺類舉例為例如下述化合物 No.7 至 12 表示之二胺類，但不限定於該等。該等二胺類可單獨使用或可組合兩種以上使用。

[0029]

[化 6]



[0030] 二鹵化物衍生物與二胺類之反應期望在脫鹵化劑存在下，於有機溶劑中進行。作為脫鹵化劑通常可使用吡啶、甲基吡啶及三乙胺等之有機鹼。且作為有機溶劑可使用環丁磺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺等。作為反應溶液濃度較好為 20~50 質量%，更好為 30~40 質量%。反應首先將二胺類溶解於有機溶劑中。將該溶液冷卻至 0°C 以下後，添加二

鹵化物衍生物。添加二鹵化物衍生物時之溫度較好為 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ ，更好為 $-15\sim -5^{\circ}\text{C}$ 。二鹵化物衍生物與二胺類之反應溫度較好為 $-20\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，更好為 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。且反應時間較好為 30 分鐘至 24 小時，更好為 1 小時至 8 小時。反應結束後，藉由將所得反應溶液投入水中，可使目的之聚磺醯胺化合物析出。

[0031] 藉由使二鹵化物衍生物與二胺類反應獲得之本發明之聚磺醯胺化合物之兩末端亦可為胺基或磺醯基之任一者。

兩末端為胺基之聚磺醯胺化合物可藉由使二鹵化物衍生物與二胺類反應時，對於二鹵化物衍生物使用過量莫耳量之二胺類而獲得。另一方面，兩末端為磺醯基之聚磺醯胺化合物可藉由使二鹵化物衍生物與二胺類反應時，對於二胺類使用過量莫耳量之二鹵化物衍生物而獲得。又聚磺醯胺化合物之末端構造可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 判別。

[0032] 本發明之聚磺醯胺化合物之分子量可藉由反應所用之二鹵化物衍生物與二胺類之莫耳比加以控制。具體而言，二鹵化物衍生物與二胺類之莫耳量之差越大，所得聚磺醯胺化合物之分子量越小，莫耳量之差越小，所得聚磺醯胺化合物之分子量越大。

本發明之聚磺醯胺化合物之數平均分子量較好為 $3,000\sim 100,000$ ，更好為 $8,000\sim 50,000$ 。此處所謂數平均分子量係藉由凝膠滲透層析法測定，自標準聚苯乙烯校正懸換算而得之值。

[0033] 本發明之樹脂組成物含有具有式(1)表示之重複單位之本發明之聚磺醯胺化合物及該聚磺醯胺化合物以外之成分(以下將該聚磺醯胺化合物以外之成分簡單記載為「其他成分」)。

作為本發明之樹脂組成物含有之其他成分舉例為例如有機溶劑、交聯劑、酸產生劑及偶合劑等之密著增強劑等。配合樹脂組成物之用途或用法，可無特別限制地使用前述以外之各種成分。基於容易處理，較好為含有有機溶劑之樹脂組成物。

[0034] 作為本發明之樹脂組成物可含有之有機溶劑並未特別限制，舉例為例如 γ -丁內酯、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸苄酯、乙酸正丁酯、丙酸乙氧基乙酯、3-甲基甲氧基丙酸酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、六甲基磺醯胺、四亞甲基砷、環己酮、環戊酮、二乙基酮、二異稟基酮及甲基戊基酮等。該等有機溶劑可單獨使用或併用 2 種以上使用。

本發明之樹脂組成物中之有機溶劑含量並未特別限制，通常樹脂組成物中之溶劑含量為超過 0 質量%且 95 質量%以下，較好為 20~90 質量%。

[0035] 本發明之樹脂組成物可含有之交聯劑為其構造中具有 2 個以上可與本發明之聚磺醯胺化合物交聯或聚合之取代基之化合物。交聯劑較好為具有可藉由加熱而交聯或聚合之取代基之交聯劑。且，作為交聯劑較好為未參

與與本發明之聚磺醯胺化合物之交聯或聚合反應而可使交聯劑之取代基彼此聚合反應之化合物，亦即可自我聚合之化合物。又，交聯劑亦可為低分子量化合物或樹脂類等之高分子量化合物之任意者。

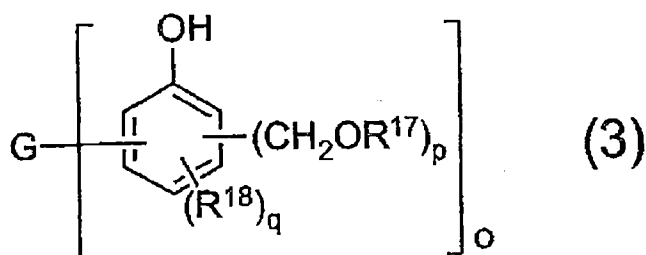
[0036] 交聯劑具有之取代基若為可與聚磺醯胺化合物交聯或聚合之取代基則未特別限定，但較好為羥甲基、烷氧基甲基、乙氧基、氧雜環丁基或乙烯醚基。

作為本發明之樹脂組成物可含有之交聯劑較好為前述取代基鍵結於苯環之化合物、N 位經羥甲基及/或烷氧基甲基取代之三聚氰胺樹脂及脲樹脂等。

較佳之交聯劑聚體例舉例為下述式(3)~(5)表示之化合物。

[0037]

[化 7]



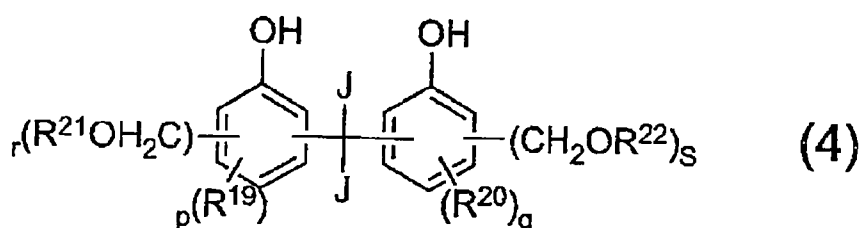
式(3)中，G 表示一價~四價之有機基。R¹⁷ 及 R¹⁸ 分別獨立表示氫原子或一價有機基。o 表示 1~4 之整數，p 及 q 分別獨立表示 0~4 之整數。

作為式(3)之 G、R¹⁷ 及 R¹⁸ 表示之一價有機基舉例為與式(1)之 R¹~R⁸ 表示之一價有機基相同者。

作為式(3)之 G 表示之二價~四價有機基舉例為氧原子、硫原子、碳原子、甲基、亞甲基、亞異丙基、六氟亞異丙基、苯亞甲基(benzal)等。

[0038]

[化 8]

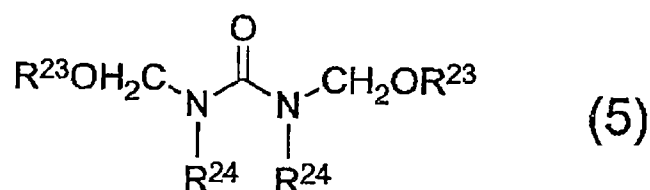


式(4)中，J 分別獨立表示氫原子或碳原子數 1~10 之烷基、烷氧基、烷氧基烷基或烷氧基烷氧基烷基，該等取代基中之氫原子可經氟原子取代。R¹⁹~R²² 各自獨立表示氫原子或一價有機基。r 及 s 各獨立表示 1~3 之整數，p 及 q 分別獨立表示 0~4 之整數。

作為式(4)之 R¹⁹~R²² 表示之一價有機基舉例為與式(1)之 R¹~R⁸ 表示之一價有機基相同者。

[0039]

[化 9]



式(5)中， R^{23} 及 R^{24} 分別獨立表示氫原子或一價有機基，亦可 R^{24} 彼此鍵結形成環構造。

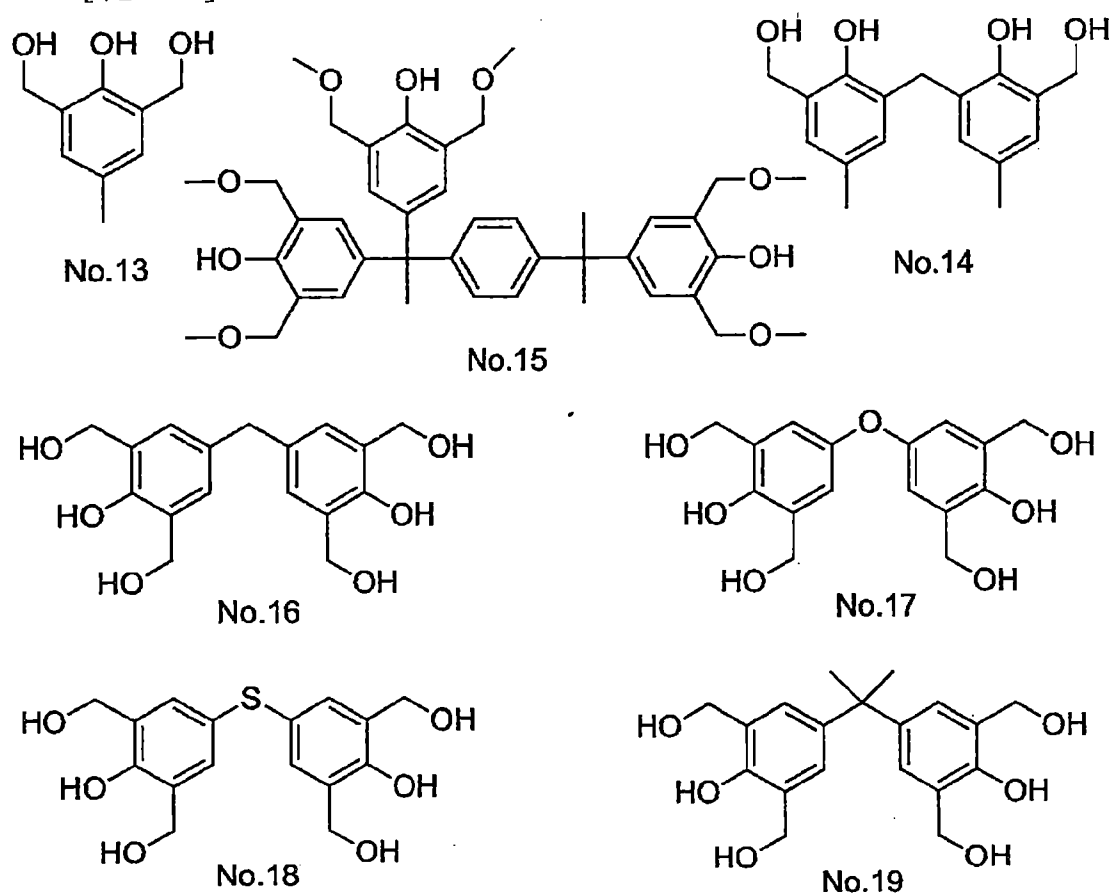
作為式(5)之 R^{23} 及 R^{24} 表示之一價有機基舉例為與式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 表示之一價有機基相同者。

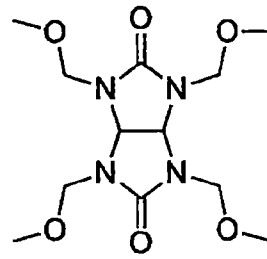
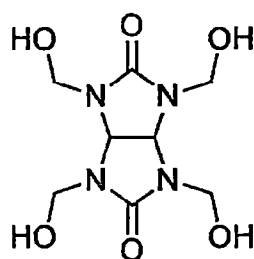
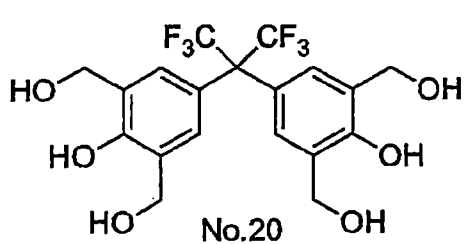
[0040] 作為式(3)~(5)表示之交聯劑舉例為例如下述化合物 No.13 至 22 表示之化合物，但不限定於該等。且作為交聯劑，亦較好使用下述化合物 No.23 及 24 表示之化合物。

該等交聯劑可單獨使用或組合 2 種以上使用。

[0041]

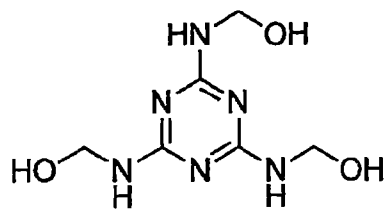
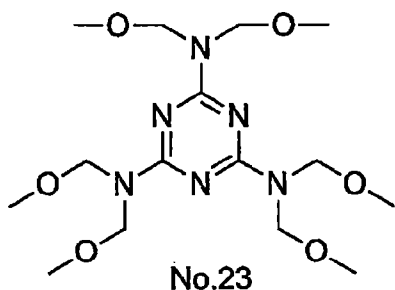
[化 10]





No.21

No.22



No.23

No.24

[0042] 本發明之樹脂組成物中之交聯劑含量，基於顯像時間或未曝光部殘膜率之容許幅度及硬化物膜物性之觀點，相對於聚磺醯胺化合物 100 質量份，通常為超過 0 質量份、且 70 質量份以下，較好為 1~50 質量份。

[0043] 本發明之樹脂組成物可含有之酸產生劑可使用藉由光或熱而產生酸之化合物之任一者。期望為藉由光產生酸之化合物。

[0044] 酸產生劑之具體例並未特別限定，舉例為二芳基銻鹽、三芳基銻鹽、二烷基苯甲醯甲基銻鹽、二芳基鎳鹽、芳基重氮鎳鹽、芳香族四羧酸酯、芳香族磺酸酯、硝基苄酯、肟磺酸酯(例如芳香族肟磺酸酯)、芳香族 N-氧醯亞胺磺酸酯、芳香族磺醯胺、含鹵烷基之烴系化合物、含鹵烷基之雜環狀化合物及萘醯二疊氮-4-磺酸酯等。該等酸產生劑可根據需要併用 2 種以上，亦可與其他增感劑組合使用。其中使用芳香族肟磺酸酯及芳香族 N-氧醯亞

胺磺酸酯等時，由於可期待感光性樹脂組成物之感度提高效果故而較佳。

本發明之樹脂組成物中之酸產生劑含量，相對於聚磺醯胺化合物 100 質量份通常為 10 質量份以下，較好為 1~5 質量份。

[0045] 本發明之樹脂組成物可含有之密著增強劑為可提高組成物對於基板之密著性的化合物。作為密著增強劑並未特別限制，但舉例為矽烷偶合劑或鈦偶合劑等之偶合劑。較佳為矽烷偶合劑。

[0046] 作為上述偶合劑並未特別限定，但舉例為 3-氯丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷等。該等密著增強劑可單獨使用或組合 2 種以上使用。

密著增強劑由於係與主成分不反應者，故作用於基材界面之成分以外於硬化後可作為殘留成分存在。因此，密著增強劑若大量使用則有造成物性降低等之不良影響之虞。根據基材種類而定，基於即使少量亦可發揮效果之方面，適宜在不造成不良影響之範圍內使用。其使用比例對於樹脂組成物，典型上為超過 0 質量%且 15 質量%以下，

更好超過 0 質量%且 5 質量%以下。該使用比例之較佳上限可根據基材種類而變動。

[0047] 本發明之樹脂組成物可含有之其他成分進而舉例為熱塑性樹脂、著色劑、增黏劑、消泡劑、調平劑等之各種添加劑。作為熱塑性樹脂舉例為例如聚酯磺、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。作為著色劑舉例為例如酞青藍、酞青綠、碘綠、結晶紫、氧化鈦、碳黑、萘黑等。做為增黏劑舉例為例如 ORBENE、BENTON、蒙脫石等。作為消泡劑舉例為例如聚矽氧系、氟系及高分子系等之消泡劑。該等添加劑之使用量於本發明之樹脂組成物中，例如各較好為 0 質量%以上且 30 質量%以下為大致標準，但可根據使用目的適當增減。

[0048] 又，本發明之樹脂組成物可含有之其他成分舉例為例如硫酸鋇、鈦酸鋇、氧化矽、無定形氧化矽、滑石、黏土、碳酸鎂、碳酸鈣、氧化鋁、氫氧化鋁、雲母粉等之無機填充劑。無機填充劑之調配比例於本發明之樹脂組成物中，較好為 0 質量%以上且 60 質量%以下。

[實施例]

[0049] 以下，藉由實施例更具體說明本發明，但本發明不限定於該等實施例。

又，實施例中之聚磺醯胺化合物之數平均分子量係基於凝膠滲透層析儀(TOSOH HLC-8220 GPC 管柱：TOSOH TSK-GEL Super AWM-H)之測定結果，換算為標準聚苯乙

烯求得之值。

下述表示量之「份」只要未特別限制，則意指「質量份」。

[0050]

(實施例 1) 本發明之聚磺醯胺化合物之合成

於具備機械攪拌器、溫度計及氮氣導入管之 0.5 升燒瓶中，饋入 3,4'-二胺基二苯基醚 8.010 份(40mmol)、2-甲基吡啶 11.176 份(120mmol)及 N-甲基-2-吡咯啉酮 18.9 份，攪拌溶解後冷卻至 -10°C。所得溶液之溫度保持於 -10~-5°C，邊添加 4,4'-氧基雙苯磺醯氯 14.688 份(40mmol)及 N-甲基-2-吡咯啉酮 16.0 份後，使溶液溫度保持於 0~5°C 並持續攪拌 1 小時。所得溶液投入 4 升水中，回收析出物並以純水洗淨 3 次後，以 60°C 之恆溫槽乾燥而獲得本發明之聚磺醯胺化合物(以下記載為「聚合物 I」)。聚合物 I 之數平均分子量為 24,000，分子量分佈為 2.13。

所得聚合物 I 顯示對於 TMAH 2.38%水溶液之良好溶解性。

[0051]

(比較例 1) 比較用之聚醯胺化合物之合成

於具備機械攪拌器、溫度計及氮氣導入管之 0.5 升燒瓶中，饋入 3,4'-二胺基二苯基醚 4.013 份(20mmol)、2-甲基吡啶 5.588 份(60mmol)及 N-甲基-2-吡咯啉酮 22.14 份，攪拌溶解後冷卻至 -10°C。所得溶液之溫度保持於 -10~-5

℃，邊添加 4,4'-氧基雙苯甲醯氯 5.902 份(20mmol)及 N-甲基-2-吡咯啉酮 8 份後，使溶液溫度保持於 0~5℃並持續攪拌 0.5 小時。所得溶液投入 4 升水中，回收析出物並以純水洗淨 3 次後，以 60℃之恆溫槽乾燥而獲得比較用之聚醯胺化合物(以下記載為「聚合物 II」)。聚合物 II 之數平均分子量為 13,000，分子量分佈為 4.82。

所得聚合物 II 對於 TMAH 2.38%水溶液中不溶。

[0052]

(實施例 2) 本發明之樹脂組成物之製作

將實施例 1 所得之聚合物 I 100 份、作為交聯劑之 DML-PC-MF(本州化學工業公司製，2,6-雙(羥基甲基)-對-甲酚) 20 份、作為交聯劑之 DM-BIPC-F(旭有機材料公司製，雙(2-羥基-3-羥基甲基-5-甲基苯基)甲烷) 20 份及作為光酸產生劑之 PAG-103(BASF 公司製，2-[2-(丙基磺醯氧基亞胺基)噁吩-3-(2H)-節]-2-(2-甲基苯基)乙腈) 4 份溶解於 γ -丁內酯 207 份中，獲得本發明之樹脂組成物。

[0053]

(比較例 2) 比較用之樹脂組成物之製作

將比較例 1 所得之聚合物 II 100 份、作為交聯劑之 DML-PC-MF(本州化學工業公司製，2,6-雙(羥基甲基)-對-甲酚) 20 份、作為交聯劑之 DM-BIPC-F(旭有機材料公司製，雙(2-羥基-3-羥基甲基-5-甲基苯基)甲烷) 20 份及作為光酸產生劑之 PAG-103(BASF 公司製，2-[2-(丙基磺醯氧基亞胺基)噁吩-3-(2H)-節]-2-(2-甲基苯基)乙腈) 4 份溶解

於 γ -丁內酯 207 份中，獲得比較用之樹脂組成物。

[0054]

(實施例 3) 圖型化評價

將實施例 2 所得之樹脂組成物以旋轉塗佈器塗佈於矽晶圓上，於 75°C 之加熱板上乾燥 15 分鐘，獲得厚 $10\mu\text{m}$ 之膜。於該膜上載置解像度評價用之光罩，照射 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外線後於 60°C 之加熱板上加熱 3 分鐘，及於 100°C 之加熱板上加熱 2 分鐘。所得矽晶圓上之膜以 2.38% 氫氧化四甲銨水溶液顯像，進而以蒸餾水清洗，藉此以解像度 L&S 為 $6\mu\text{m}$ ，長寬比為 1.58 之圖型。所得圖型於顯像時未觀察到剝落等，對於矽晶圓之密著性良好。

[0055]

(比較例 3) 圖型化評價

將比較例 2 所得之樹脂組成物以與實施例 3 同樣方法進行評價後，無法以 2.38% 氫氧化四甲銨水溶液顯像，無法獲得圖型。

[0056]

硬化膜之物性評價

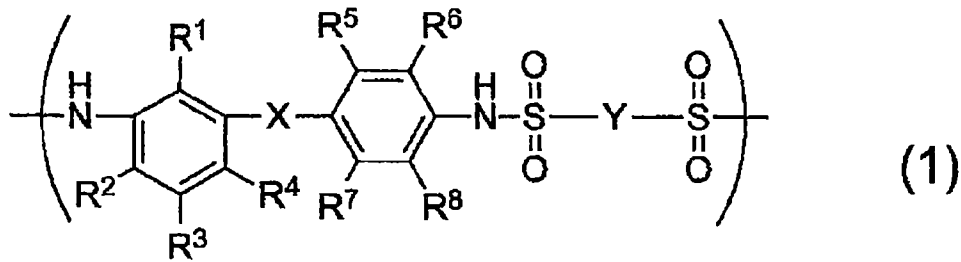
除了不載置解像度評價用之光罩以外，與上述圖型化評價同樣之順序，於 KARPTON 膜上製作本發明之樹脂組成物之硬化膜。所得應化膜自 KARPTON 膜剝離，以 200°C 之烘箱加熱處理 1 小時。使用 TENSILON 萬能試驗機 (I&D 公司製 RTG-1210) 評價機械物性後，斷裂點伸長度 8.8%，斷裂強度 100MPa，可知機械物性優異。

且使用動態黏彈性測定裝置(DMA)(TA Instrument 公司製 RSA-G2)評價之玻璃轉移溫度(Tg)為 248℃，可知耐熱性優異。

申請專利範圍

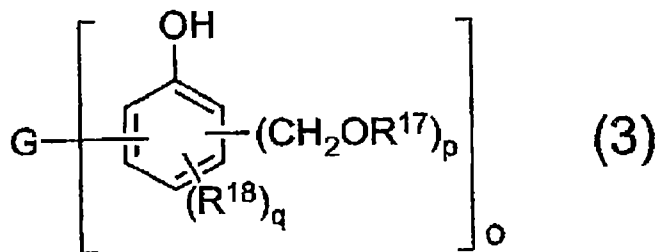
1. 一種樹脂組成物，其包含：

(i) 具有下述式(1)表示之重複單位之聚磺醯胺化合物，

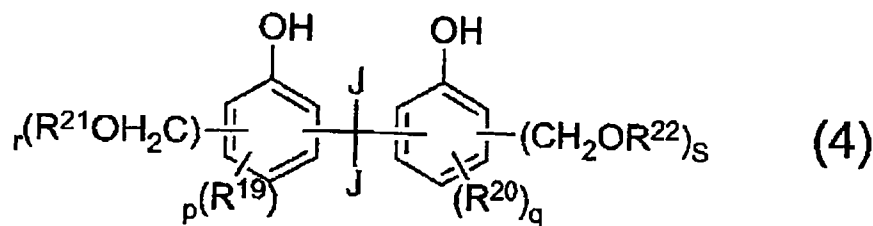


(式(1)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 分別獨立表示氫原子或一價有機基， X 表示不與鍵結之苯環共軛之二價連結基， Y 表示二價芳香族殘基) ；

(ii) 包含至少一種選自由式(3)表示之化合物及式(4)表示之化合物所組成之群組之交聯劑：



(式(3)中， G 表示一價~四價之有機基； R^{17} 及 R^{18} 分別獨立表示氫原子或一價有機基； o 表示 1~4 之整數，且 p 及 q 分別獨立表示 0~4 之整數) ；以及

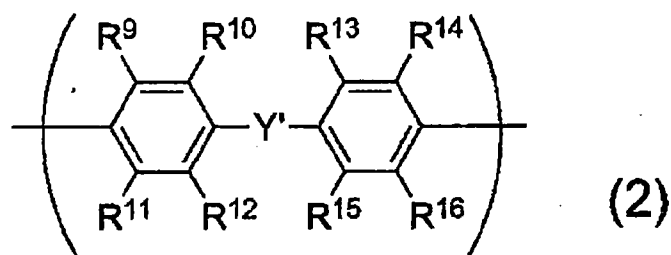


(式(4)中， J 分別獨立表示氫原子或碳原子數 1~10 之烷基、烷氧基、烷氧基烷基或烷氧基烷氧基烷基，該等取代

基中之氫原子可經氟原子取代； $R^{19} \sim R^{22}$ 各自獨立表示氫原子或一價有機基； r 及 s 各獨立表示 1~3 之整數，且 p 及 q 分別獨立表示 0~4 之整數）；以及

(iii) 酸產生劑。

2. 如請求項 1 之樹脂組成物，其中，式(1)中之 Y 係下述式(2)表示之二價芳香族殘基，



(式(2)中， $R^9 \sim R^{16}$ 分別獨立表示氫原子或一價有機基， Y' 表示直接鍵結、氧原子、羰基、亞甲基、硫原子或磺醯基)。

3. 如請求項 1 或 2 之樹脂組成物，其中，式(1)中之 X 係氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、亞甲基或直接鍵結。

4. 如請求項 1 或 2 之樹脂組成物，其含有有機溶劑。

5. 如請求項 3 之樹脂組成物，其含有有機溶劑。

6. 一種如請求項 1~5 中任一項之樹脂組成物之硬化物。