



(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 I624731 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：106106754

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 02 日

(51)Int. Cl. : G03F7/075 (2006.01)

(30)優先權：2016/03/04 日本 2016-042250

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：竹村勝也 TAKEMURA, KATSUYA (JP)；飯尾匡史 IIO, MASASHI (JP)；浦野宏
之 URANO, HIROYUKI (JP)；宮崎隆 MIYAZAKI, TAKASHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201233751A

TW 201619247A

JP 2014-122275A

JP 2014-122276A

審查人員：楊鈞皓

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 120 頁

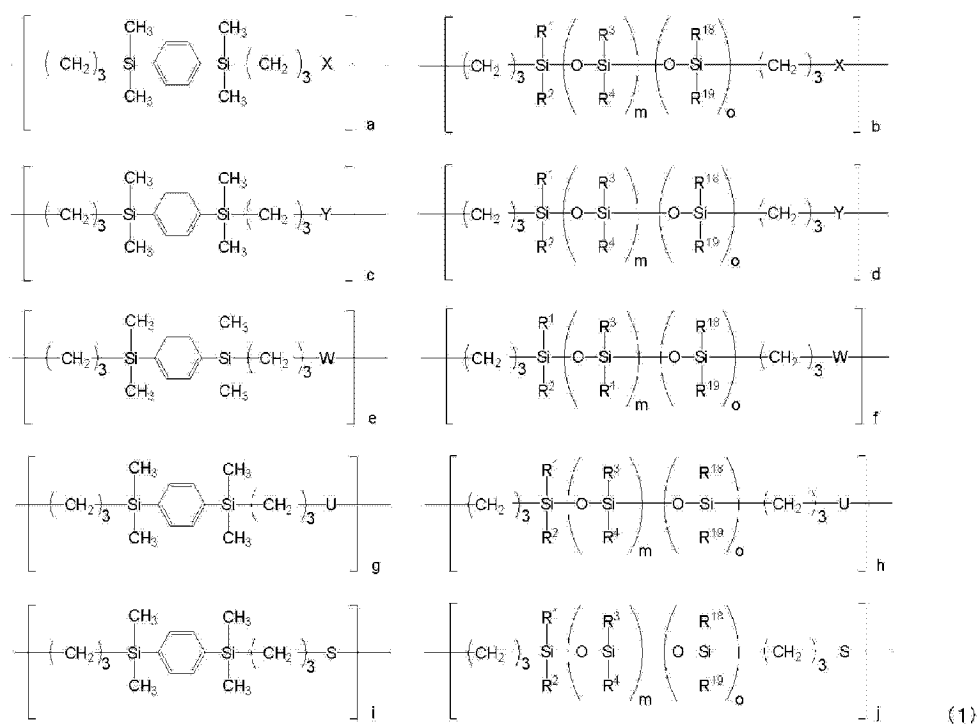
(54)名稱

正型感光性樹脂組成物、光硬化性乾性膜及其製造方法、圖案形成方法及疊層體

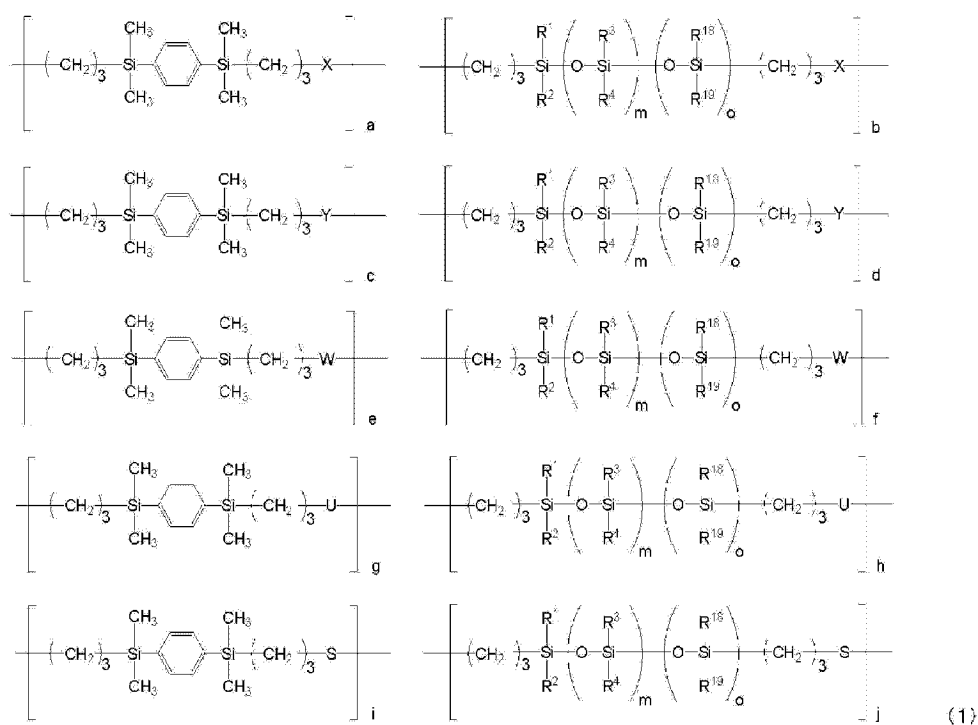
POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTO-CURABLE DRY FILM AND
METHOD FOR PRODUCING THE SAME, PATTERNING PROCESS, AND LAMINATE

(57)摘要

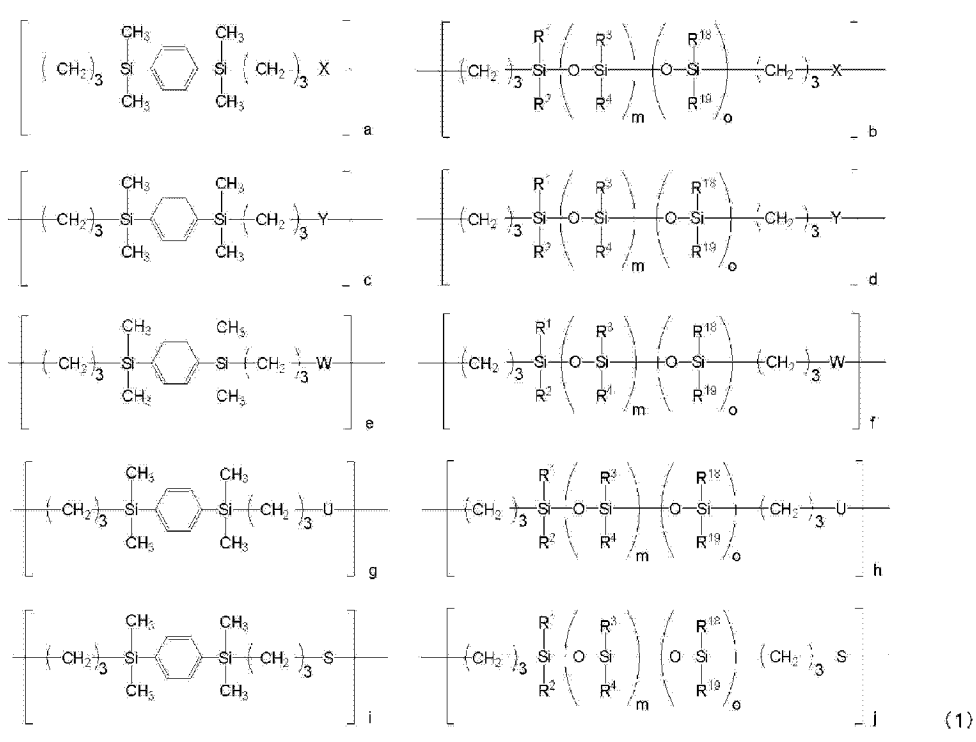
本發明提供一種正型感光性樹脂組成物，能夠改善在如 Cu、Al 之金屬配線、電極、基板上，尤其如 SiN 之基板上發生之剝離之問題，將泛用的 2.38%TMAH 水溶液使用於顯影液能於圖案底部、基板上不發生渣滓、拖尾而以順推拔的形狀形成微細的圖案。一種正型感光性樹脂組成物，含有：(A)具有矽氧烷鏈之高分子化合物，其具有下列通式(1)表示之重複單元且重量平均分子量為 3,000~500,000；(B)因光產生酸且對於鹼水溶液之溶解速度增大之感光材；(C)交聯劑；及(D)溶劑。[化 1]



The present invention provides a positive photosensitive resin composition containing (A) a polymer compound containing a siloxane chain, the polymer compound having a repeating unit shown by the general formula (1) and a weight average molecular weight of 3,000 to 500,000, (B) a photosensitive material capable of generating an acid by light and increasing a dissolution rate in an aqueous alkaline solution, (C) a crosslinking agent, and (D) a solvent. There can be provided a positive photosensitive resin composition that can remedy the problem of delamination caused on a metal wiring such as Cu and Al, an electrode, and a substrate, especially on a substrate such as SiN, and can form a fine pattern having a forward tapered shape without generating a scum and a footing profile in the pattern bottom and on the substrate when a widely used 2.38% TMAH aqueous solution is used as the developer. [化 1]



特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】

正型感光性樹脂組成物、光硬化性乾性膜及其製造方法、圖案形成方法及疊層體

【英文發明名稱】

POSITIVE PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION, PHOTO-CURABLE DRY FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, PATTERNING PROCESS, AND LAMINATE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於使用了含有聚矽氧骨架之高分子化合物之正型感光性樹脂組成物、使用該正型感光性樹脂組成物而形成之光硬化性乾性膜及其製造方法、使用了上述正型感光性樹脂組成物或上述光硬化性乾性膜之圖案形成方法、及使上述光硬化性乾性膜疊層於基板而得之疊層體。

【先前技術】

【0002】

伴隨個人電腦、數位相機、行動電話等各式各樣電子設備的小型化、高性能化，對於半導體元件更小型化、薄型化及高密度化之要求急速升高。所以，希望開發能夠因應生產性提高之基板面積增大，且在晶片尺寸封裝體或晶片層級封裝體(CSP)或三維疊層這類高密度安裝技術中，能因應於基板上之微細且高寬比高之帶有凹凸之結構體的感光性絕緣材料。

【0003】

就如上述感光性絕緣材料而言，有人提出一種光硬化性樹脂組成物，能夠以半導體元件製造步驟常用之旋塗法以廣幅度的膜厚塗佈且能於廣波長區形成微細圖案，能利用低溫之後硬化提供可撓性、耐熱性、電特性、密合性、可靠性及藥品耐性優異之電氣・電子零件保護用皮膜(專利文獻1)。此旋塗法有能夠在基板上簡便成膜的好處。

【0004】

另一方面，上述提供電氣・電子零件保護用皮膜之光硬化性樹脂組成物在基板上係以1~100 μm 之膜厚使用，但若在膜厚超過30 μm 附近開始，此光硬化性樹脂組成物之黏度會變得非常高，利用旋塗法在基板上成膜有實際上的極限，而變得困難。

【0005】

又，將上述光硬化性樹脂組成物利用旋塗法旋塗在表面有凹凸之基板時，將上述基板大致均勻地被覆係有困難。所以，在基板上之高低差部分容易發生光硬化性樹脂層之間隙，平坦性、高低差被覆性需要進一步改善。又，就替代旋塗法之其他塗佈方法而言，有人提出噴塗(spray)法(專利文獻2)。但是，其原理上容易產生來自基板之凹凸之高低差、或在圖案邊緣的膜切斷及凹部底面之針孔這類缺陷，平坦性、高低差被覆性的問題尚未充分解決。

【0006】

近年來，在晶片尺寸封裝體或晶片層級封裝體(CSP)或三維疊層這類高密度安裝技術中，主流是在基板上形成微細且高寬比高之圖案，並對於獲得之圖案疊層銅等金屬以從晶片施以再配線之技術。伴隨晶片之高密度化、高整合化，再配線技術之圖案線寬、連接基板間之接觸孔尺寸之微細化要求極強。獲得微細圖案之方法一般為微影技術，其中負型感光性樹脂組成物適合獲得微細圖

案。又，再配線中使用的圖案，需要有永久地存在器件晶片、晶片間並硬化之特徵，而且需作為可撓性、耐熱性、電特性、密合性、可靠性及藥品耐性優異之電氣・電子零件保護用皮膜作用，所以獲得圖案之光阻材料以負型為適合。

【0007】

但是使用負型感光性樹脂組成物形成連接三維疊層之基板間或連接配線、電路之接觸孔並製成貫通電極時，其形狀會有成為接觸孔之上部之開口徑小於下部之開口徑之逆推拔形狀，或上部開口變得極端小之伸出(overhang)形狀之傾向。逆推拔形狀、伸出形狀，會使為了使配線導通連接而施行之濺鍍所為之金屬膜之形成、利用鍍敷所為之金屬之填埋困難。成為理想貫通電極之接觸孔之形狀，係接觸孔之上部開口比起下部還大的順推拔。

【0008】

又，負型感光性樹脂組成物，會有對於預想未來進一步進展之圖案之微細化迎來解像性能之極限之顧慮。亦即負型感光性樹脂組成物於感光性樹脂組成物在基板上之被覆膜厚為厚時等，則圖案底部會觀察到未溶解、渣滓、基板上圖案的下擺出現拖尾之圖案劣化。此等渣滓、拖尾有時造成施行再配線之步驟之電氣電路、配線之斷線，需要防止其發生，但不可否認，對於負型感光性樹脂組成物，消除此等渣滓、拖尾，於微細化越來越進展的趨勢中有越來越嚴峻的傾向。

【0009】

另一方面，有時會將再配線加工時中使用的可形成微細圖案且對於電氣・電子零件保護用皮膜有用之負型感光性樹脂組成物被覆於已在基板上預先加工之Cu配線上、被覆於已在基板上存在之Al電極。又，有時施用了配線、電極之基板會是如SiN之絕緣基板，也需要將此SiN基板廣泛地被覆。但是，負型感光

性樹脂組成物之被覆膜層與此等基板之密合性不充分，常發生負型感光性樹脂組成物之被覆膜層從基板剝離的問題。

【0010】

另一方面，對於電氣・電子零件保護用皮膜有用之負型感光性樹脂組成物，於圖案化時，使用之顯影液常為有機溶劑。曝光部會因為交聯反應等而變成不溶於顯影液之有機溶劑，未曝光部藉由對於顯影液之有機溶劑良好地溶解，而獲得圖案。

【0011】

但是考慮顯影後之廢液之處理、對於環境之負荷等的時候，有機溶劑顯影有被認為是不理想的趨勢。又，有機溶劑顯影液昂貴，所以，偏好採用在微影圖案化中低廉且泛用的四甲基氫氧化銨(TMAH)2.38%水溶液之鹼水溶液進行顯影。

【0012】

利用四甲基氫氧化銨(TMAH)2.38%水溶液之鹼水溶液進行顯影時，有些近年使用之負型感光性樹脂組成物會有曝光部與未曝光部對於顯影液之溶解性之差小，即所謂的溶解對比度之差小的情形。溶解對比度小的話，有時無法期待能夠對於形成微細圖案之要求形成良好圖案。又，溶解對比度小時，會有無法對於將圖案進行曝光轉印、形成時使用之遮罩，忠實地將圖案形成在基板上之虞。因此，需要能夠使用鹼水溶液之顯影液而儘可能獲得大的溶解對比度，亦即解像性改善之感光性樹脂組成物。

【0013】

因此需要能夠伴隨晶片之高密度化、高整合化而能夠使再配線技術之圖案微細化且對於電氣・電子零件保護用皮膜有用之感光性材料，而且希望基板上密合性之大幅改善。又，也希望形成用以連接金屬配線之貫通電極之接觸孔之

形狀成為順推拔。再者，也希望能夠以如2.38%TMAH水溶液之泛用的鹼水溶液之顯影液進行圖案化，且解像性能進一步提升，希望儘快建構圖案底部不發生拖尾、渣滓的系統。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0014】

[專利文獻1]日本特開2008-184571號公報

[專利文獻2]日本特開2009-200315號公報

【發明內容】

【0015】

(發明欲解決之課題)

本發明有鑑於如上述情事，目的在於提供一種正型感光性樹脂組成物，能夠改善在如Cu、Al之金屬配線、電極、基板上，尤其在如SiN之基板上發生之剝離之問題，且能使用汎用的2.38%TMAH水溶液於顯影液而在圖案底部、基板上不發生渣滓、拖尾地以順推拔形狀形成微細圖案。

又，另一目的為提供將該正型感光性樹脂組成物利用旋塗法而簡便地塗佈在基板上並形成微細圖案之方法。

再者，另一目的為提供使用了上述正型感光性樹脂組成物之光硬化性乾性膜及其製造方法、使上述光硬化性乾性膜疊層在基板之疊層體，以及即使為帶有凹凸之基板上仍可使用上述光硬化性乾性膜並施用廣膜厚之光阻層，形成微細圖案之方法。

(解決課題之方式)

【0016】

為了解決上述課題，本發明提供：

一種正型感光性樹脂組成物，

其特徵為含有：

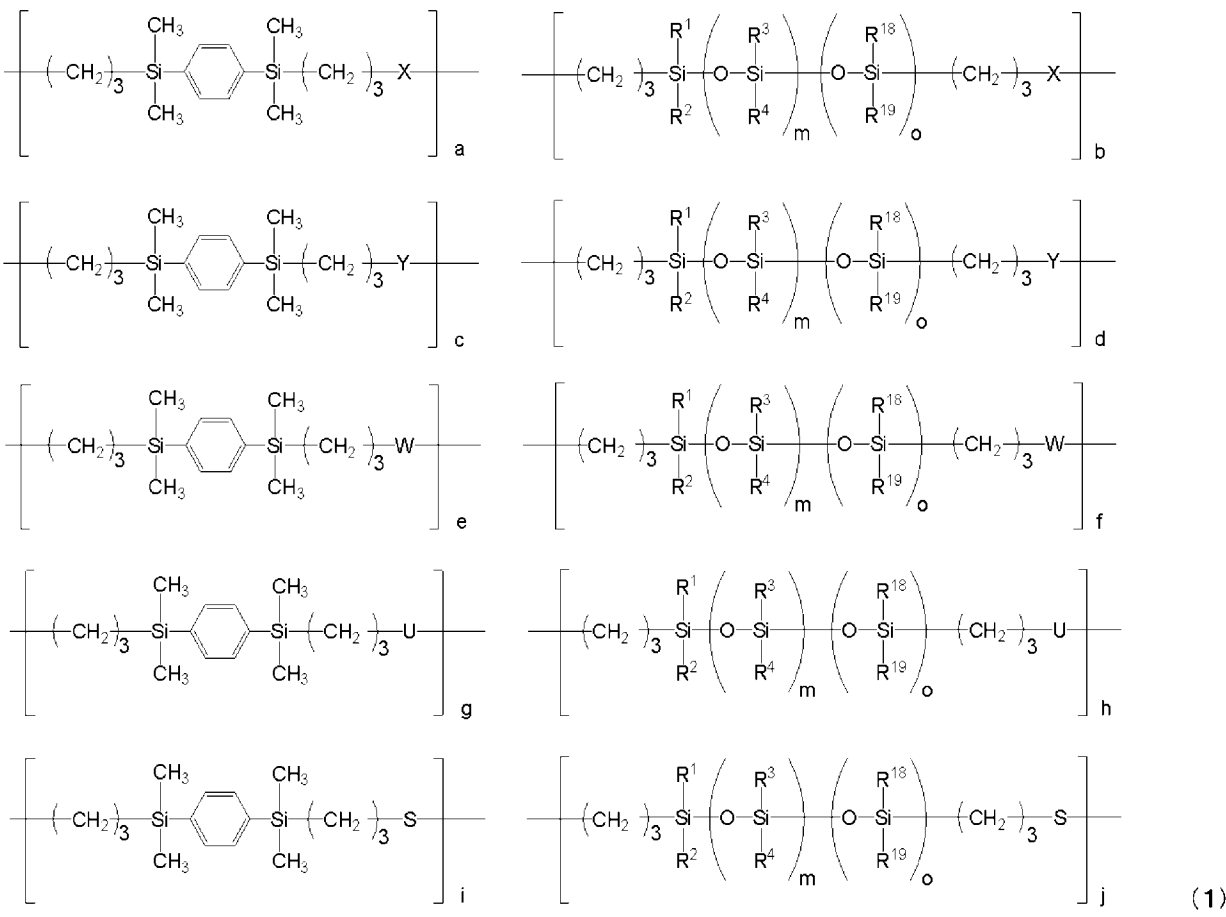
(A)具有矽氧烷鏈之高分子化合物，具有下列通式(1)表示之重複單元且重量平均分子量為3,000~500,000；

(B)因光產生酸且對於鹼水溶液之溶解速度增大之感光材；

(C)交聯劑，係選自於經甲醛或甲醛-醇改性之胺基縮合物、在1分子中平均具有2個以上之羥甲基或烷氧基羥甲基之苯酚化合物、多價苯酚之羥基之氫原子取代成環氧丙基之化合物、多價苯酚之氫原子取代成下式(C-1)表示之取代基之化合物、及含有2個以上之下式(C-2)表示之具有環氧丙基之氮原子之化合物中之1種或2種以上；及

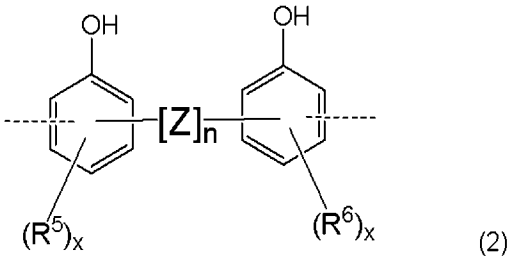
(D)溶劑；

【化1】

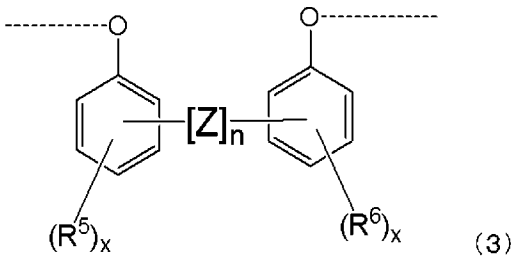


式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 表示可各不相同也可相同之碳數1~15之1價有機基，也可以含有氧原子； R^{18} 、 R^{19} 表示可各不相同也可相同之碳數1~28之1價有機基，也可以含有氧原子； m 為1~100之整數， o 為0~100之整數； a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、及 j 為0或正數。惟 g 及 h 為0時， i 及 j 為正數，又， i 及 j 為0時， g 及 h 為正數；又， $a + b + c + d + e + f + g + h + i + j = 1$ ；再者， X 為下列通式(2)或下列通式(3)表示之2價有機基， Y 為下列通式(4)表示之2價有機基， W 為下列通式(5)表示之2價有機基， U 為下列通式(6)表示之2價有機基， S 為下列通式(7)表示之2價有機基；

【化2】

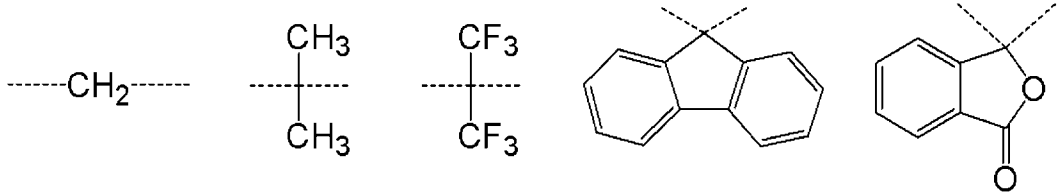


【化3】



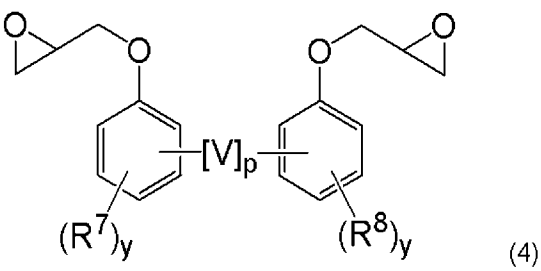
式中，Z為選自於

【化4】



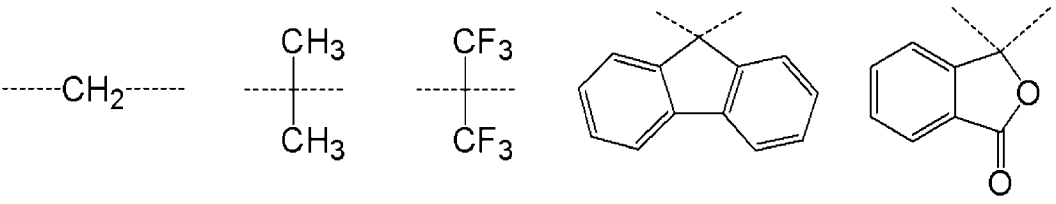
中任一者的 2 價有機基，點線表示鍵結，n 為 0 或 1；R⁵ 及 R⁶ 各為碳數 1~4 之烷基或烷氧基，彼此可不同也可相同；x 為 0、1、及 2 中之任一者；

【化5】



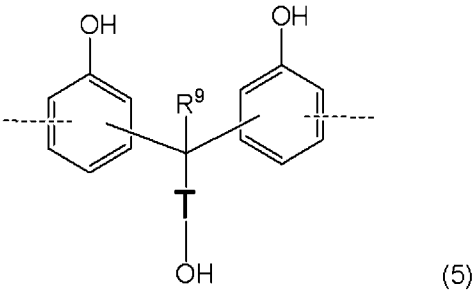
式中，V為選自於

【化6】



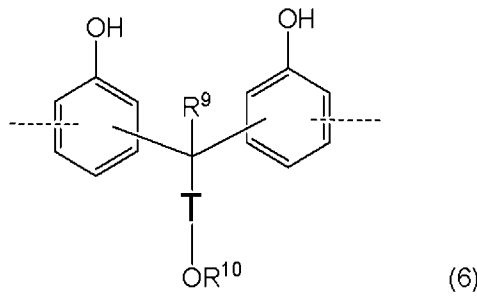
中之任一者之 2 價有機基，點線表示鍵結，p 為 0 或 1；R⁷ 及 R⁸ 各為碳數 1~4 之烷基或烷氧基，彼此可不同也可相同；y 為 0、1、及 2 中之任一者；

【化7】



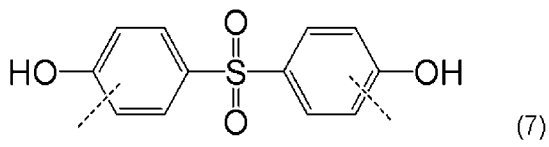
式中，點線表示鍵結，T表示碳數1~10之伸烷基或2價芳香族基，R⁹表示氫原子或甲基；

【化8】

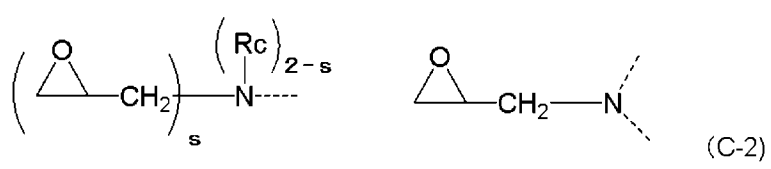
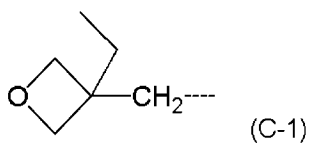


式中，點線表示鍵結，T及R⁹同上述，R¹⁰表示1價之含羧基之有機基。

【化9】



【化10】



式中，點線表示鍵結，Rc表示碳數1~6之直鏈狀、分支狀、或環狀之烷基，s表示1或2。

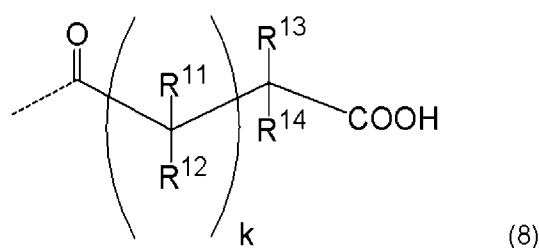
【0017】

若為如此的正型感光性樹脂組成物，則能夠改善在如Cu、Al之金屬配線、電極、基板上，尤其如SiN之基板上發生之剝離之問題，能使用泛用的2.38%TMAH水溶液於顯影液而於圖案底部、基板上不發生渣滓、拖尾地以順推拔形狀形成微細的圖案。

【0018】

此時前述通式(6)中之 R^{10} 宜為下列通式(8)表示之1價之含有羧基之有機基較佳。

【化11】



式中，點線表示鍵結、 $R^{11} \sim R^{14}$ 係各為不同或相同且表示氫原子、鹵素原子、碳數1~12之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、芳香族基， R^{11} 與 R^{12} 、 R^{13} 與 R^{14} 也可各自連結並形成碳數1~12之經取代或無取代之環狀結構。 k 為1~7中之任一者。

【0019】

若為含有如此的(A)成分之正型感光性樹脂組成物，能使本發明之效果更為增進。

【0020】

又，此時前述通式(1)中之 a 為 $0 \leq a \leq 0.5$ ， b 為 $0 \leq b \leq 0.3$ ， c 為 $0 \leq c \leq 0.5$ ， d 為 $0 \leq d \leq 0.3$ ， e 為 $0 \leq e \leq 0.8$ ， f 為 $0 \leq f \leq 0.5$ ， g 為 $0 \leq g \leq 0.8$ ，且 h 為 $0 \leq h \leq 0.5$ ， i 為 $0 \leq i \leq 0.8$ ，且 j 為 $0 \leq j \leq 0.5$ 較佳。

【0021】

前述通式(1)中之a為a=0，b為b=0，c為c=0，d為d=0，e為 $0 \leq e \leq 0.3$ ，f為 $0 \leq f \leq 0.2$ ，g為 $0 \leq g \leq 0.8$ ，且h為 $0 \leq h \leq 0.5$ ，i為 $0 \leq i \leq 0.8$ ，且j為 $0 \leq j \leq 0.5$ 較佳。

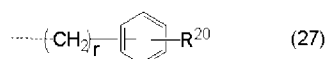
【0022】

若為含有如此的(A)成分之正型感光性樹脂組成物，則能使本發明之效果更為增進。

【0023】

此時前述通式(1)中之o為1~100之整數， $R^1 \sim R^4$ 為可相同或不同之碳數1~8之1價烴基， R^{18} 為下列通式(27)表示之含有烴基或烷氧基之苯基取代基， R^{19} 可以和 $R^1 \sim R^4$ 相同或不同，為也可以含有氧原子碳數1~10之1價有機基，或也可以和 R^{18} 相同或不同，為下列通式(27)表示之含有烴基或烷氧基之苯基取代基較佳。

【化12】



式中，r為0~10之整數， R^{20} 為烴基或碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之烷氧基。

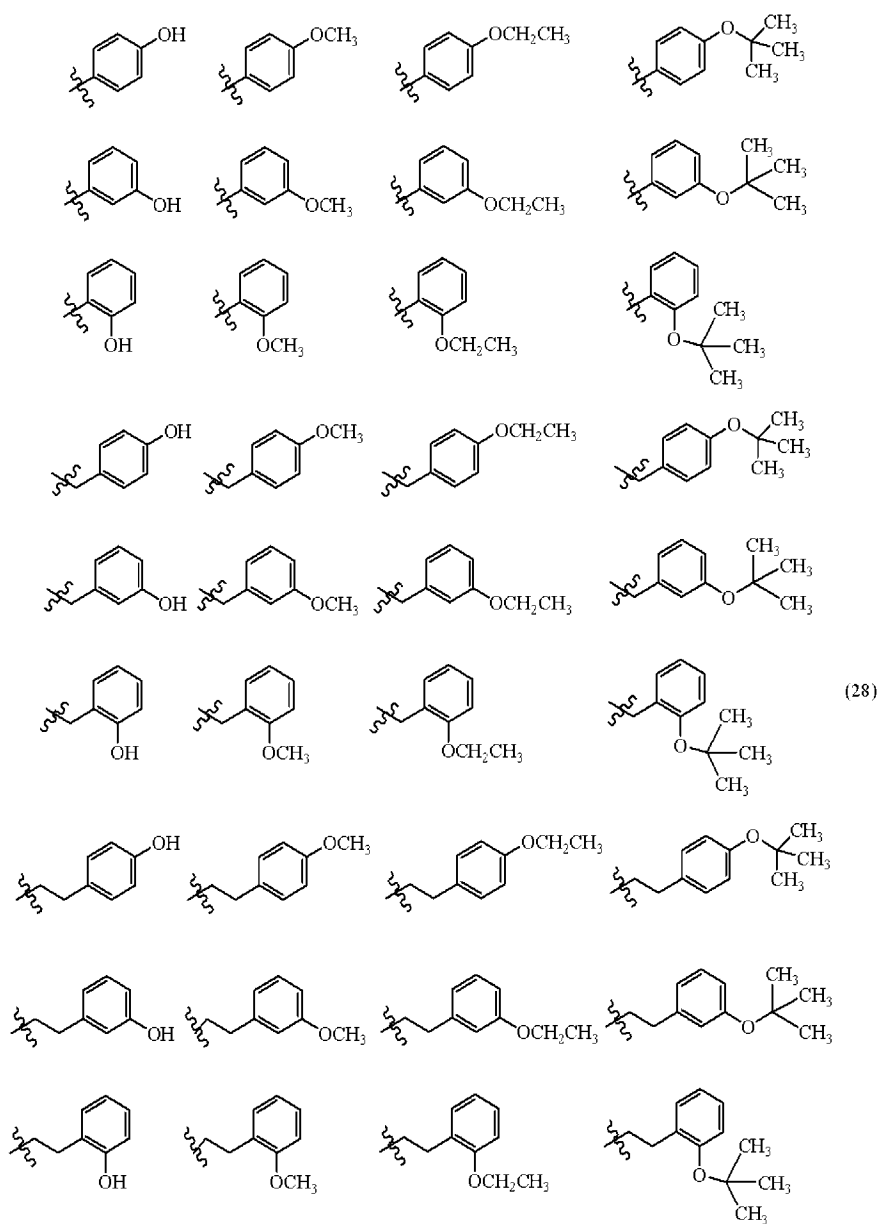
【0024】

若為使用如此的(A)成分作為基礎樹脂之正型感光性樹脂組成物，則圖案形成後，未曝光部之交聯反應性可以增進。如上，藉由未曝光部之交聯反應性提高，可以獲得密合性、耐熱性、電特性、機械強度、藥品耐性、可靠性、及龜裂耐性優異之硬化皮膜。

【0025】

此時前述通式(27)表示之苯基取代基宜為選自下式(28)中之1種或2種以上之基較佳。

【化13】



式中，伴隨波線之直線代表鍵結手。

【0026】

若為使用如此的(A)成分作為基礎樹脂之正型感光性樹脂組成物，則圖案形成後，未曝光部之交聯反應性可更為增進。又，未曝光部之交聯反應性藉由更增進，可獲得密合性、耐熱性、電特性、機械強度、藥品耐性、可靠性、及龜裂耐性更優良的硬化皮膜。

【0027】

又，本發明提供一種光硬化性乾性膜，具有膜厚10~100 μm 之光硬化性樹脂層以支持薄膜及保護薄膜夾持之結構，前述光硬化性樹脂層由前述正型感光性樹脂組成物構成。

【0028】

若為如此的光硬化性乾性膜，則能於廣膜厚及波長區形成微細圖案，且能利用低溫之後硬化形成可撓性、耐熱性、電特性、密合性、可靠性、及藥品耐性優異之硬化皮膜。

【0029】

再者，本發明提供一種光硬化性乾性膜之製造方法，包括以下步驟：

(I)將前述正型感光性樹脂組成物連續地塗佈在支持薄膜上，並形成光硬化性樹脂層；

(II)使該光硬化性樹脂層連續地乾燥；

(III)再於該光硬化性樹脂層上貼合保護薄膜。

【0030】

為了獲得前述光硬化性乾性膜，宜為如此的製造方法。

【0031】

再者，本發明提供一種圖案形成方法，包括以下步驟：

(1)將前述正型感光性樹脂組成物塗佈在基板上並形成感光材皮膜；

(2)其次進行加熱處理後，介隔光罩而以波長190~500nm之高能射線或電子束將感光材皮膜進行曝光；

(3)加熱處理後使用顯影液進行顯影。

【0032】

若為如此的圖案形成方法，能夠改善在如Cu、Al之金屬配線、電極、基板上，尤其如SiN之基板上發生之剝離之問題，能使用泛用的2.38%TMAH水溶液

於顯影液在圖案底部、基板上不發生渣滓、拖尾地輕易地以順推拔形狀形成極微細且良好的圖案。又，正型感光性樹脂組成物之塗佈能夠利用旋塗法進行。

【0033】

再者，本發明提供一種圖案形成方法，包括以下步驟：

(i)使因為從前述光硬化性乾性膜將該保護薄膜予以剝離而露出之光硬化性樹脂層密合於基板；

(ii)於介隔該支持薄膜或已將該支持薄膜剝離之狀態，介隔光罩而將光硬化性樹脂層以波長190~500nm之高能射線或電子束進行曝光；

(iii)實施曝光後之加熱處理；

(iv)以顯影液進行顯影。

【0034】

若為如此的圖案形成方法，能夠改善在如Cu、Al之金屬配線、電極、基板上，尤其如SiN之基板上發生之剝離之問題，能使用泛用的2.38%TMAH水溶液於顯影液而在圖案底部、基板上不發生渣滓、拖尾地以順推拔形狀輕易地形成極微細且良好之圖案。

【0035】

此時前述顯影步驟之後，宜包括將前述以顯影而圖案化之皮膜於溫度100~250°C 進行後硬化之步驟較佳。

【0036】

以如此的方式獲得之硬化皮膜，可撓性、和基板之密合性、耐熱性、電特性、機械強度及對於助焊液之藥品耐性優異，故使用如此的硬化皮膜作為保護用皮膜之半導體元件，可靠性也優良，尤其能夠防止溫度循環試驗時之龜裂發生。

【0037】

此時前述基板宜為有開口幅度 $10\sim 100\mu\text{m}$ 且深度 $10\sim 120\mu\text{m}$ 之溝及孔中之任一者或兩者之基板較佳。

【0038】

如此，若為本發明之光硬化性乾性膜，即使在帶有凹凸之基板上，仍可以施用廣膜厚之光阻層並形成微細圖案。

【0039】

再者，本發明提供一種疊層體，係在具有開口幅度 $10\sim 100\mu\text{m}$ 且深度 $10\sim 120\mu\text{m}$ 之溝及孔中之任一者或兩者之基板疊層前述光硬化性乾性膜之光硬化性樹脂層而成。

【0040】

若為如此的疊層體，能將如上述圖案充分填埋，成為各特性皆良好之疊層體。

(發明之效果)

【0041】

如以上，若為本發明，能提供在如Cu、Al之金屬配線、電極、基板上，尤其如SiN之基板上發生之剝離之問題大幅改善之正型感光性樹脂組成物。又，若為此正型感光性樹脂組成物，能於廣波長區不發生渣滓、拖尾地以順推拔的形狀輕易地形成微細且良好的圖案，且適合伴隨晶片之高密度化、高整合化之再配線技術之圖案形成。又，此正型感光性樹脂組成物可利用2.38%TMAH水溶液等鹼水溶液進行顯影，也提供使用了此正型感光性樹脂組成物之光硬化性乾性膜及使用此膜之圖案形成方法。又，藉由將依如此的圖案形成方法獲得之圖案於低溫進行後硬化，能夠獲得以可撓性、密合性、耐熱性、電特性、機械強度、藥品耐性、可靠性、及龜裂耐性優異之硬化皮膜予以保護之基板。

【圖式簡單說明】**【0042】**

圖1顯示實施例之密合性測定方法之說明圖。

【實施方式】**【0043】**

如上述，需要有能改善在如Cu、Al之金屬配線、電極、基板上，尤其如SiN之基板上發生之剝離之問題，可使用泛用的2.38%TMAH水溶液為顯影液在圖案底部、基板上不產生渣滓、拖尾地以順推拔形狀輕易地形成極微細且良好之圖案，且其硬化皮膜之機械強度、藥品耐性、可靠性等優異之正型感光性樹脂組成物。

【0044】

本案發明人等為了達成上述目的而努力研究，結果發現：藉由使後述通式(15)表示之有2個烯丙基之苯酚化合物，與後述之結構式(10)表示之氫矽亞苯(hydrogensilphenylene)、後述通式(11)表示之二氫有機矽氧烷、後述通式(12)或後述通式(13)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物、後述通式(14)表示之有2個烯丙基之化合物、及後述式(20)表示之有2個烯丙基之化合物，於觸媒存在下進行聚合反應而獲得含有醇性羥基或苯酚性羥基之高分子化合物(含有聚矽氧骨架之高分子化合物)後，進一步使此高分子化合物之醇性羥基或苯酚性羥基之全部或一部分和二羧酸酐反應，能夠將羧基導入到聚矽氧骨架，並能獲得具有下列通式(1)表示之重複單元之高分子化合物。

【0045】

又，本案發明人等發現：藉由將(A)成分之具下列通式(1)表示之重複單元之含有矽氧烷鏈之高分子化合物作為基礎樹脂使用，能夠將含有下列(A)~(D)成分

而成之正型感光性樹脂組成物形成微細且形狀良好之圖案，能夠大幅改善在如Cu、Al之金屬配線、電極、基板上、尤其如SiN之基板上遭遇的剝離的問題，且能大幅改善基板密合性。進而使用上述正型感光性樹脂組成物而形成圖案，並將此圖案予以後硬化而獲得之硬化皮膜，適於作為電氣、電子零件保護膜用皮膜，乃完成本發明。

【0046】

亦即本發明係一種正型感光性樹脂組成物，含有：

(A)具有矽氧烷鏈之高分子化合物，具有下列通式(1)表示之重複單元且重量平均分子量為3,000~500,000；

(B)因光產生酸且對於鹼水溶液之溶解速度增大之感光材；

(C)交聯劑，係選自於經甲醛或甲醛-醇改性之胺基縮合物、在1分子中平均具有2個以上之羥甲基或烷氧基羥甲基之苯酚化合物、多價苯酚之羥基之氫原子取代成環氧丙基之化合物、多價苯酚之氫原子取代成下式(C-1)表示之取代基之化合物、及含有2個以上之下式(C-2)表示之具有環氧丙基之氮原子之化合物中之1種或2種以上；及

(D)溶劑。

【0047】

以下針對本發明詳細說明，但是本發明不限定於此等。

【0048】

[正型感光性樹脂組成物]

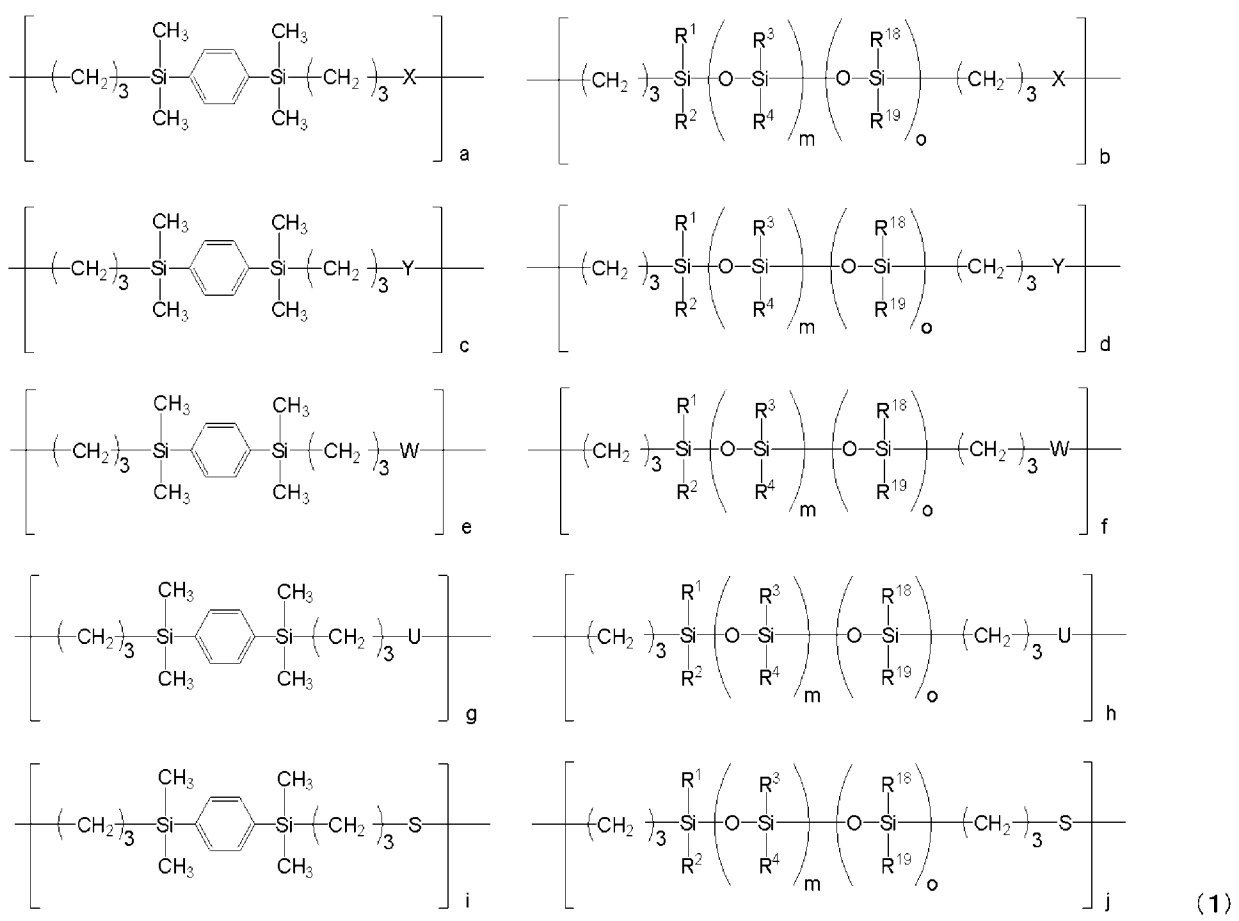
本發明之正型感光性樹脂組成物含有下列所示(A)~(D)成分。

【0049】

<(A)成分>

本發明之正型感光性樹脂組成物之基礎樹脂即(A)成分，係具有矽氧烷鏈之
高分子化合物(含有聚矽氧骨架之高分子化合物)，具有下列通式(1)表示之重複單
元且重量平均分子量為3,000~500,000。

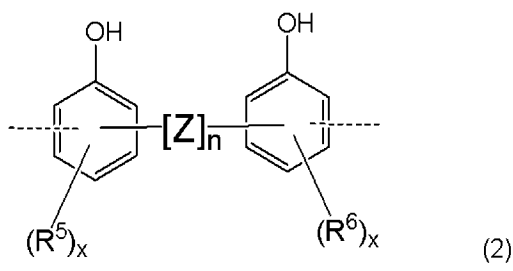
【化14】



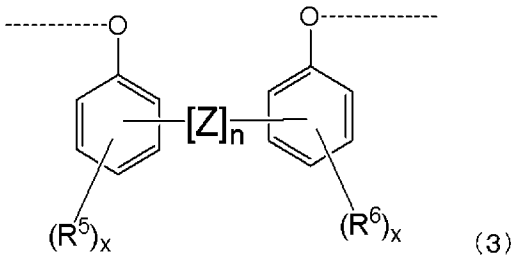
(1)

式中，R¹~R⁴各表示可不同也可相同的碳數1~15之1價有機基，也可以含有
氧原子。R¹⁸、R¹⁹各表示可不同也可相同之碳數1~28之1價有機基，也可以含有
氧原子。m為1~100之整數、o為0~100之整數。a、b、c、d、e、f、g、h、i、及j
為0或正數。惟g及h為0時，i及j為正數，又，i及j為0時，g及h為正數。又，a+b
+c+d+e+f+g+h+i+j=1。再者，X為下列通式(2)或下列通式(3)表示之2價
有機基，Y為下列通式(4)表示之2價有機基，W為下列通式(5)表示之2價有機基，
U為下列通式(6)表示之2價有機基，S為下列通式(7)表示之2價有機基。

【化15】

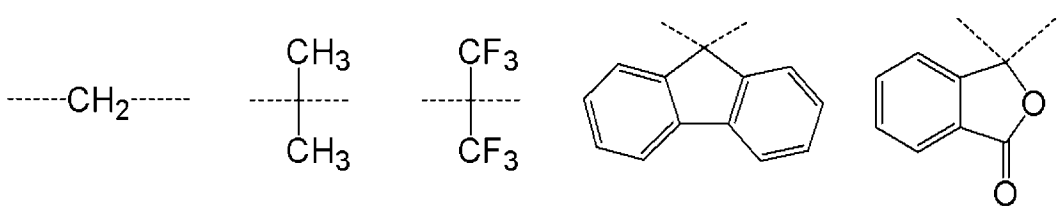


【化16】



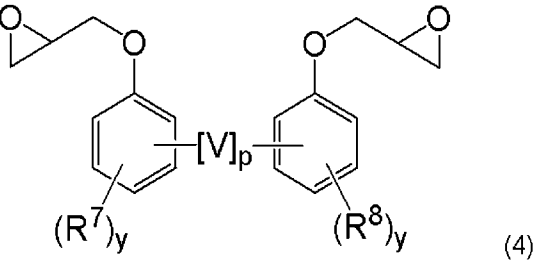
式中，Z為選自於

【化17】



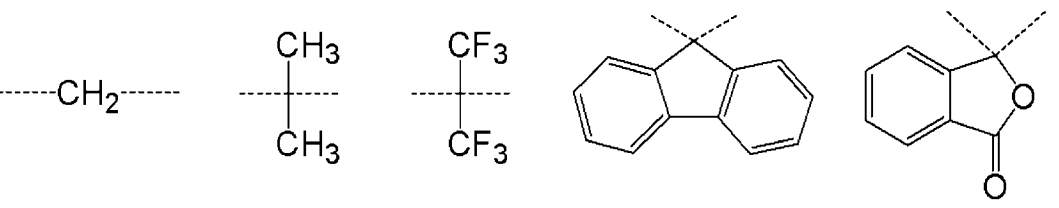
中之任一者之 2 價有機基，點線表示鍵結、n 為 0 或 1。R⁵ 及 R⁶ 各為碳數 1~4 之烷基或烷氧基，彼此可不同也可相同。x 為 0、1、及 2 中之任一者。

【化18】



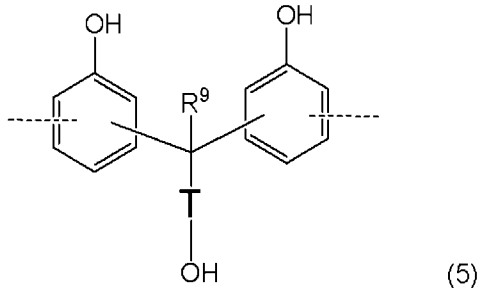
式中，V為選自於

【化19】



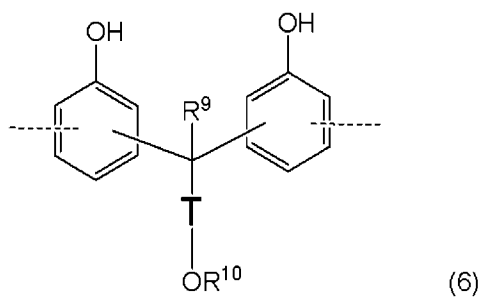
中之任一者之 2 價有機基，點線表示鍵結，p 為 0 或 1。 R^7 及 R^8 各為碳數 1~4 之烷基或烷氧基，彼此可不同也可相同。 y 為 0、1、及 2 中之任一者。

【化20】



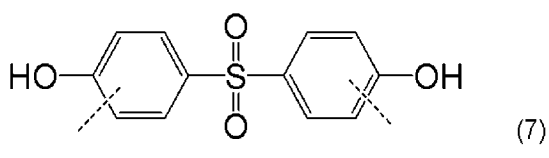
式中，點線表示鍵結，T表示碳數1~10之伸烷基或2價芳香族基， R^9 表示氫原子或甲基。

【化21】



式中，點線表示鍵結，T及 R^9 同上述， R^{10} 表示1價之含有羧基之有機基。

【化22】



【0050】

上述通式(1)中， R^1 ~ R^4 各為不同或相同，表示也可以含有氧原子碳數1~15，較佳為碳數1~10之1價有機基， R^{18} 及 R^{19} 各為不同或相同，表示也可以含有氧原子碳數1~28，較佳為碳數1~15，更佳為碳數1~10之1價有機基。具體而言，可以列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等直

鏈狀、分支狀或環狀之烯基、苯基、甲苯基等芳基、苄基、苯基乙基、甲氧基苯基乙基等芳烷基等。

【0051】

又，考量和後述交聯劑及感光材之相容性及光硬化性之觀點， m 為1~100之整數，較佳為1~80之整數。又， o 為0~100之整數。

【0052】

a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、及 j 為0或正數。惟 g 及 h 為0時， i 及 j 為正數，又， i 及 j 為0時， g 及 h 為正數。又， $a+b+c+d+e+f+g+h+i+j=1$ 。 g 及 h 為0時， i 及 j 為正數，又， i 及 j 為0時， g 及 h 為正數的話，本發明之正型感光性樹脂組成物中使用的高分子化合物會含有上述通式(6)表示之2價有機基(U)或上述通式(7)表示之2價有機基(S)中之任一者，此高分子化合物成為可溶於圖案化中使用的顯影液之鹼水溶液。

【0053】

在此， a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、及 j 為 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.8$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $0 \leq i \leq 0.8$ ，且 $0 \leq j \leq 0.5$ 較佳。

針對上述 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、及 j ，尤其

i. $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 < g \leq 0.8$ 、 $0 < h \leq 0.5$ 、 $0 \leq i \leq 0.8$ ，且 $0 \leq j \leq 0.5$

ii. $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.8$ ，且 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $0 < i \leq 0.8$ ，且 $0 < j \leq 0.5$

iii. $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $c=0$ 、 $d=0$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 < g \leq 0.8$ 、 $0 < h \leq 0.5$ 、 $0 \leq i \leq 0.8$ ，且 $0 \leq j \leq 0.5$

iv. $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $c=0$ 、 $d=0$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.8$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $0 < i \leq 0.8$ ，且 $0 < j \leq 0.5$

v. $a=0$ 、 $b=0$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 < g \leq 0.8$ 、 $0 < h \leq 0.5$ 、 $0 \leq i \leq 0.8$ ，且 $0 \leq j \leq 0.5$

vi. $a=0$ 、 $b=0$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.8$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $0 < i \leq 0.8$ ，且 $0 < j \leq 0.5$

vii. $a=0$ 、 $b=0$ 、 $c=0$ 、 $d=0$ 、 $0 \leq e \leq 0.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.2$ 、 $0 < g \leq 0.8$ 、 $0 < h \leq 0.5$ 、 $0 \leq i \leq 0.8$ ，且 $0 \leq j \leq 0.5$

viii. $a=0$ 、 $b=0$ 、 $c=0$ 、 $d=0$ 、 $0 \leq e \leq 0.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.2$ 、 $0 \leq g \leq 0.8$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $0 < i \leq 0.8$ ，且 $0 < j \leq 0.5$

ix. $a=0$ 、 $b=0$ 、 $c=0$ 、 $d=0$ 、 $e=0$ 、 $f=0$ 、 $0 < g \leq 0.8$ 、 $0 < h \leq 0.5$ 、 $0 \leq i \leq 0.8$ ，且 $0 \leq j \leq 0.5$

x. $a=0$ 、 $b=0$ 、 $c=0$ 、 $d=0$ 、 $e=0$ 、 $f=0$ 、 $0 \leq g \leq 0.8$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $0 < i \leq 0.8$ ，且 $0 < j \leq 0.5$ 較為理想。

【0054】

此時e之理想範圍為 $0 \leq e \leq 0.8$ ，更理想範圍為 $0 \leq e \leq 0.6$ ，又更理想的範圍為 $0 \leq e \leq 0.3$ 。

【0055】

又，f之理想範圍為 $0 < f \leq 0.5$ ，更佳為 $0 < f \leq 0.3$ 。f若為0.5以下，能防止本發明之目的之鹼水溶液用於顯影液之圖案化時鹼水溶液變得難溶於顯影液。又，f若為0.5以下，能防止已成膜之薄膜之黏接性顯著展現而有損加工性，或防止製作本發明之另一目的具有以支持薄膜及保護薄膜夾持之結構之光硬化性乾性膜時保護薄膜不剝離而不能作為光硬化性乾性膜使用。

【0056】

又， i 為0時， g 之理想範圍為 $0 < g \leq 0.8$ ，更佳為 $0.2 \leq g \leq 0.8$ 。 g 若為0.2以上，不會損及鹼水溶液對於顯影液之溶解性，可獲得良好的圖案。亦即 g 為0.2以上，正型之圖案形成之曝光部之鹼水溶液對於顯影液之溶解性若良好，則即使正型感光性樹脂組成物在基板上之被覆膜厚為厚時，仍可以防止在圖案底部出現不溶解、渣滓、基板上出現圖案下擺有拖尾之圖案劣化。進而可形成微細圖案。

【0057】

另一方面， h 之理想範圍為 $0 < h \leq 0.5$ ，更佳為 $0 < h \leq 0.3$ 。

【0058】

同樣， g 為0時， i 之理想範圍為 $0 < i \leq 0.8$ ，更佳為 $0.2 \leq i \leq 0.8$ 。 i 若為0.2以上，可無損鹼水溶液對於顯影液之溶解性，獲得良好的圖案。亦即 i 為0.2以上，正型之圖案形成時曝光部之鹼水溶液對於顯影液之溶解性若為良好，則即使正型感光性樹脂組成物在基板上之被覆膜厚為厚時，仍可以防止在圖案底部出現不溶、渣滓、基板上圖案之下擺出現拖尾之圖案劣化。可形成更微細之圖案。

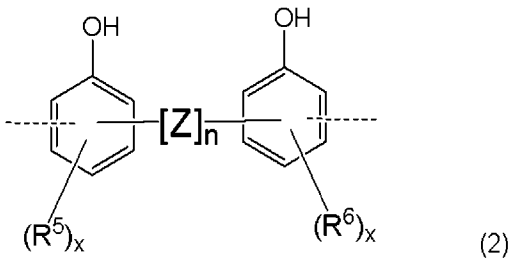
【0059】

另一方面， j 之理想範圍為 $0 < j \leq 0.5$ ，更佳為 $0 < j \leq 0.3$ 。

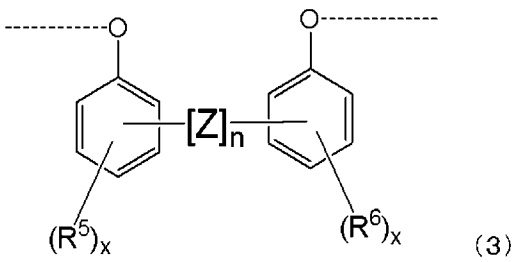
【0060】

又，上述通式(1)中之 X 為下列通式(2)或下列通式(3)表示之2價有機基， Y 為下列通式(4)表示之2價有機基， W 為下列通式(5)表示之2價有機基， U 為下列通式(6)表示之2價有機基， S 為下列通式(7)表示之2價有機基。

【化23】

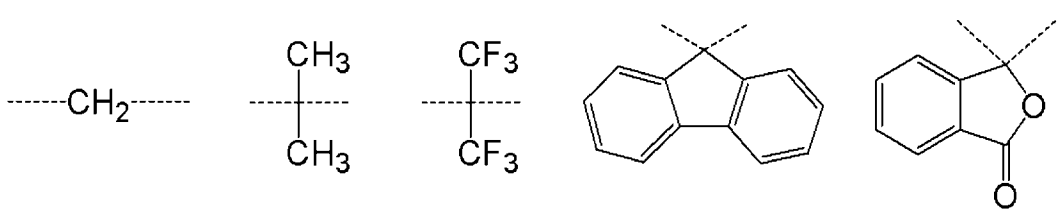


【化24】



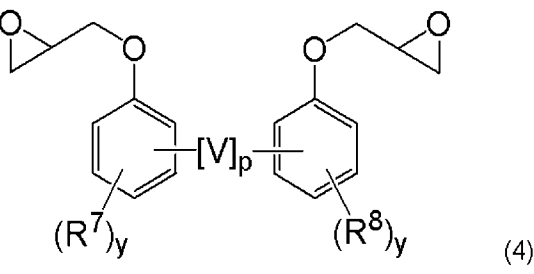
式中，Z為選自於

【化25】



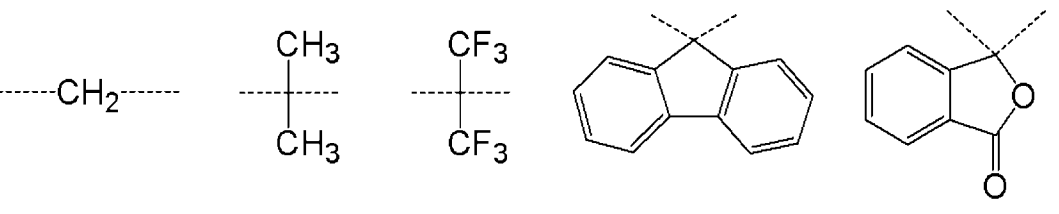
中之任一者之 2 價有機基，點線表示鍵結，n 為 0 或 1。R⁵及 R⁶各為碳數 1~4 之烷基或烷氧基，彼此可不同也可相同。x 為 0、1、及 2 中之任一者。

【化26】



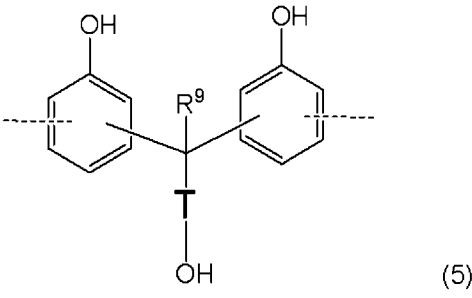
式中，V為選自於

【化27】



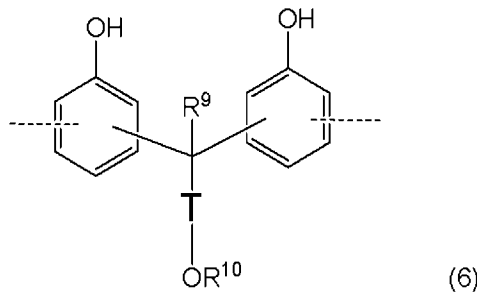
中之任一者之 2 價有機基，點線表示鍵結，p 為 0 或 1。R⁷及 R⁸各為碳數 1~4 之烷基或烷氧基，彼此可不同也可相同。y 為 0、1、及 2 中之任一者。

【化28】



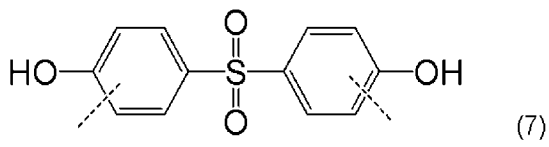
式中，點線表示鍵結，T為碳數1~10之伸烷基或2價芳香族基，R⁹表示氫原子或甲基。

【化29】



式中，點線表示鍵結，T及R⁹同上述，R¹⁰表示1價之含有羧基之有機基。

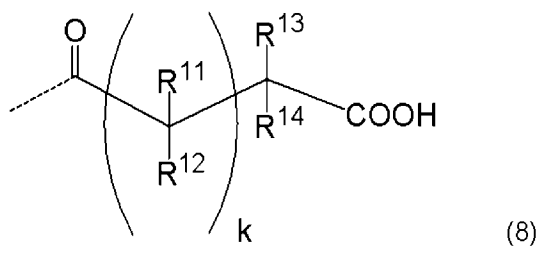
【化30】



【0061】

又，上述通式(6)中之R¹⁰宜為下列通式(8)表示之1價之含有羧基之有機基較佳。

【化31】

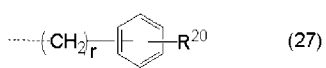


式中，點線表示鍵結， $R^{11} \sim R^{14}$ 為各不同或相同之取代基，表示氫原子、鹵素原子、碳數1~12之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、芳香族基，且 R^{11} 與 R^{12} 、 R^{13} 與 R^{14} 也可各自連結並形成碳數1~12之經取代或無取代之環狀結構。 k 為1~7中之任一者。

【0062】

再者，前述通式(1)中之 o 為1~100，較佳為1~80之整數， $R^1 \sim R^4$ 為可相同或不同之碳數1~8之1價烴基， R^{18} 為下列通式(27)表示之含有羥基或烷氧基之苯基取代基， R^{19} 可以和 $R^1 \sim R^4$ 為相同也可不同，為也可以含有氧原子碳數1~10之1價有機基，較佳為碳數1~8之1價烴基，或為也可和 R^{18} 為相同或不同之下列通式(27)表示之含有羥基或烷氧基之苯基取代基較佳。

【化32】



式中， r 為0~10之整數， R^{20} 為羥基或碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之烷氧基。

【0063】

又，前述通式(27)表示之苯基取代基中，羥基或烷氧基也可在鄰位、間位、對位中之任一者經取代。 R^{20} 為烷氧基時，碳數為1~12，較佳為1~4。

【0064】

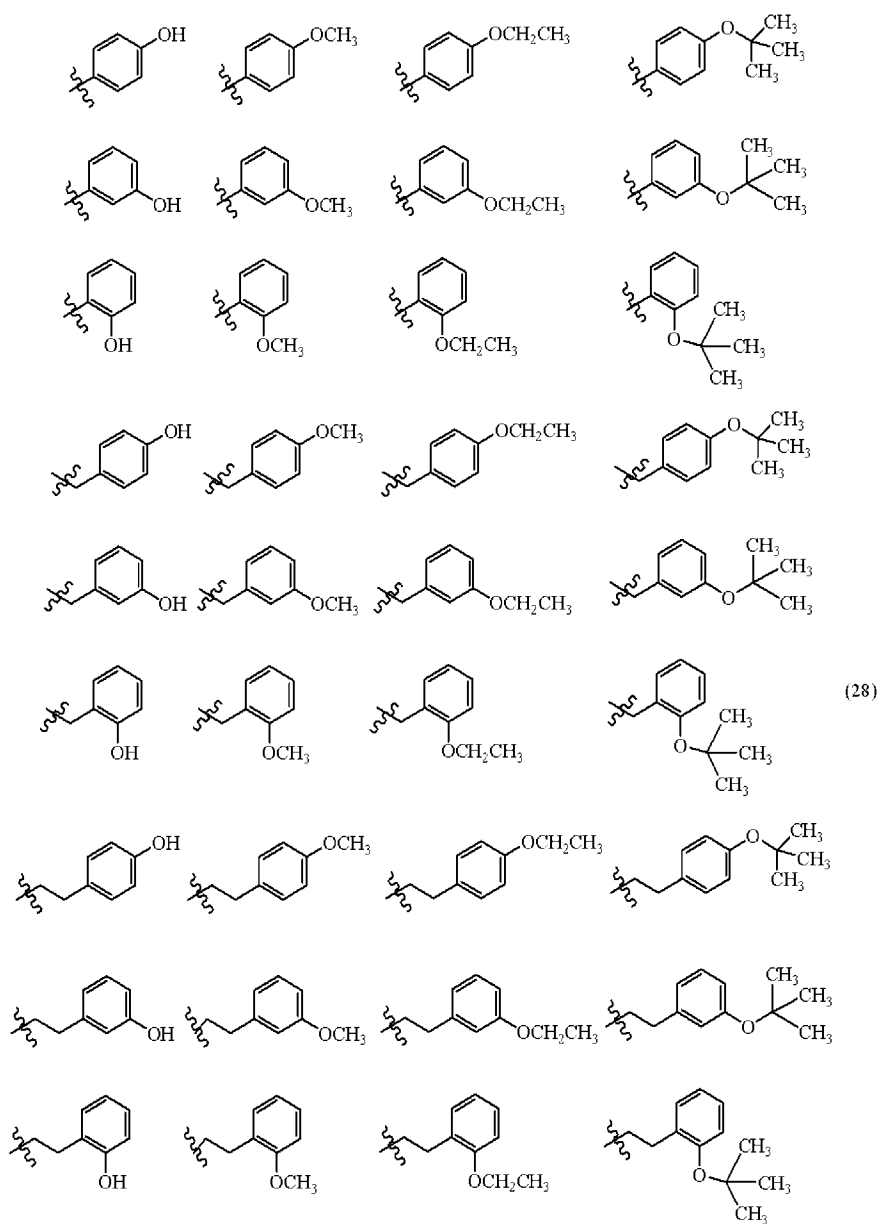
作為前述通式(27)表示之苯基取代基，具體而言可以列舉下式(28)所示之基。又，下式(28)中，伴隨波線之直線表示鍵結手。

【化33】



【0065】

【化34】



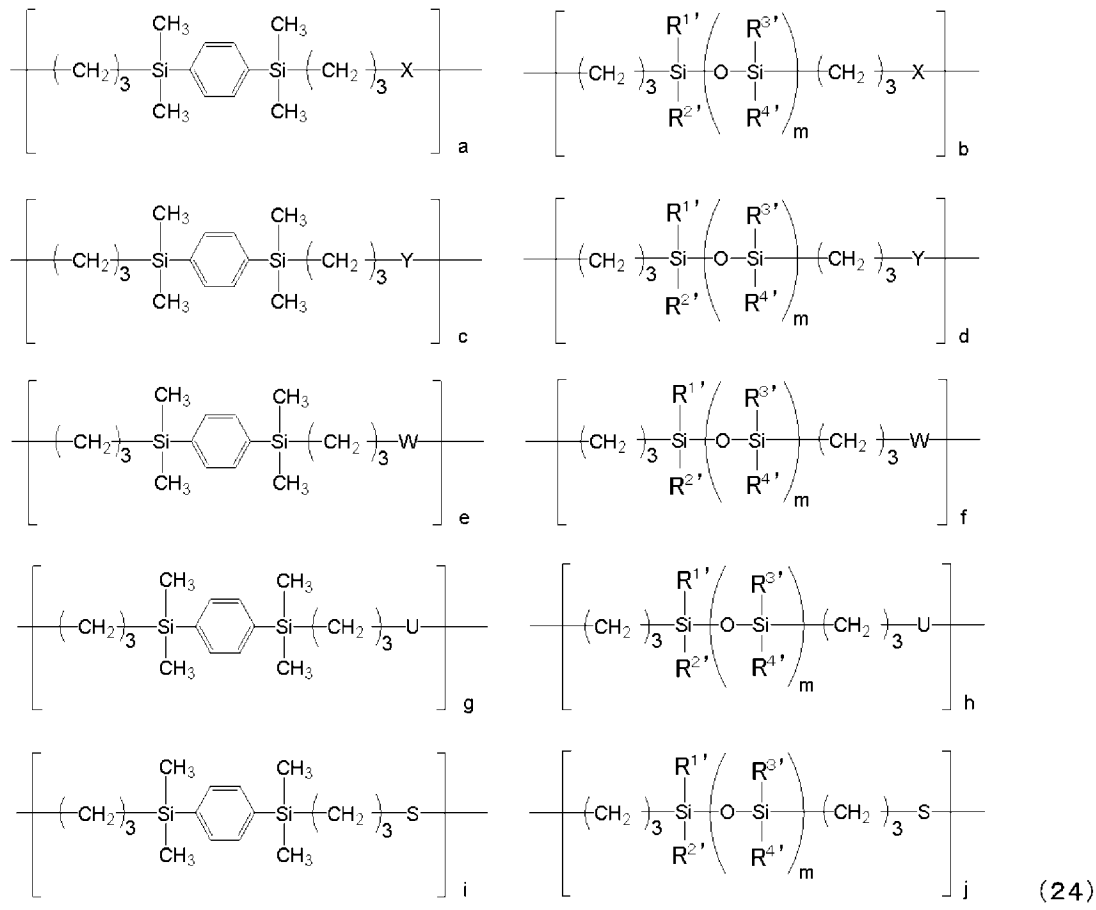
【0066】

另一方面，若為使用具有上述通式(27)表示之苯基取代基之高分子化合物作為基礎樹脂之正型感光性樹脂組成物，則於圖案形成後，未曝光部之交聯反應性可以增進。其要因據認為係：在矽氧烷上也帶有交聯點，因此高分子化合物中之交聯點顯著增加，和後述交聯劑之反應會更多地進行。如此，藉由未曝光部之交聯反應性提高，可以獲得密合性、耐熱性、電特性、機械強度、藥品耐性、可靠性、及龜裂耐性優異之硬化皮膜。

【0067】

又，作為(A)成分之高分子化合物，具有下列通式(24)表示之重複單元且重量平均分子量為3,000~500,000者亦為理想。

【化35】



式中，a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、m、X、Y、W、U、及S同上述。又，R^{1'}~R^{4'}表示各不同或相同之碳數1~8之1價烴基。

【0068】

上述通式(24)中之R^{1'}~R^{4'}表示各不同或相同之碳數1~8之1價烴基，較佳為碳數1~6之1價烴基。具體而言，可以列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等直鏈狀、分支狀或環狀之烯基；苯基、甲苯基等芳基；苄基、苯基乙基等芳烷基等。

【0069】

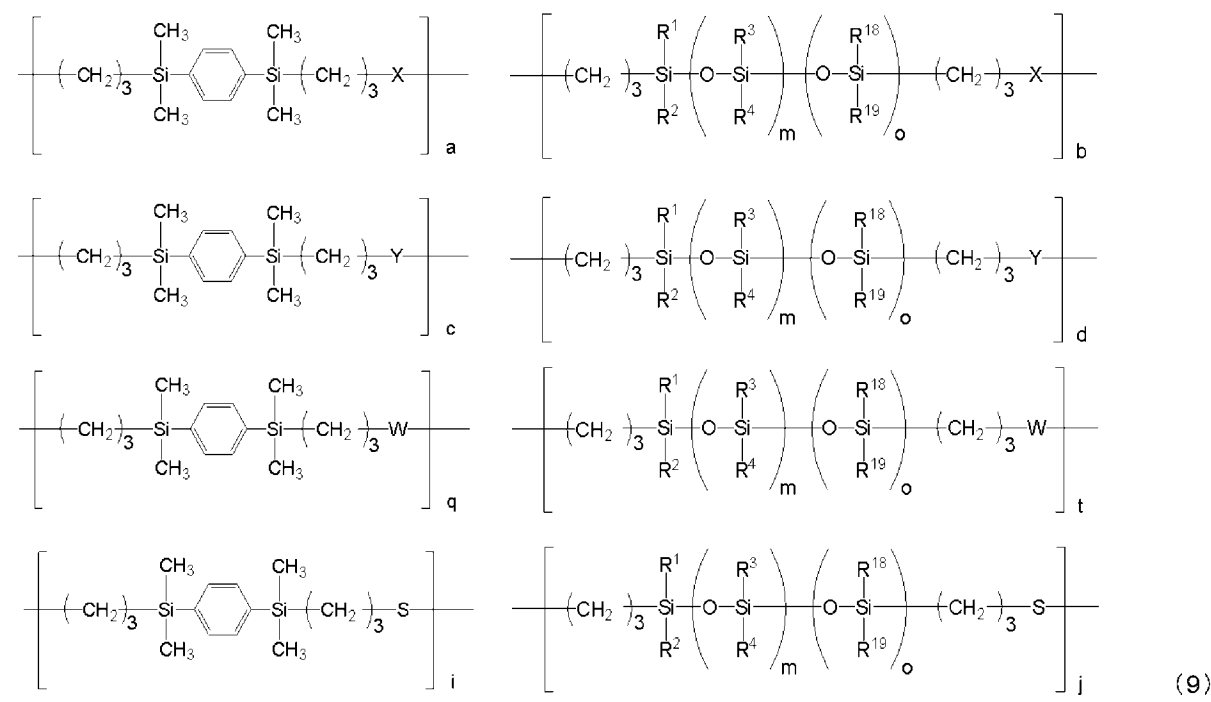
本發明中，(A)成分之重量平均分子量，考量本發明之正型感光性樹脂組成物之相容性及光硬化性、及由正型感光性樹脂組成物獲得之硬化物之機械特性之觀點，為3,000~500,000，較佳為5,000~300,000，更佳為10,000~50,000。又，本發明中，重量平均分子量係利用凝膠滲透層析(GPC)所為之聚苯乙烯換算值。

【0070】

然後，說明製造(A)成分之高分子化合物之方法。(A)成分之高分子化合物，可藉由使具有下列通式(9)表示之重複單元之高分子化合物(含有聚矽氧骨架之高分子化合物)之醇性羥基或苯酚性羥基之全部或一部分與二羧酸酐反應而導入羧基以製造。

又，此(A)成分之高分子化合物之製造方法中，具有下列通式(9)表示之重複單元之高分子化合物可以作為中間原料使用。

【化36】



式中， $R^1 \sim R^4$ 、 R^{18} 、 R^{19} 、 a 、 b 、 c 、 d 、 i 、 j 、 m 、 o 、 X 、 Y 、 W 、及 S 分別同上所述。 q 及 t 為正數且 $q=e+g$ 、 $t=f+h$ 。又， e 、 f 、 g 、及 h 同上述。

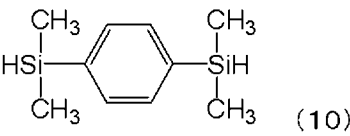
【0071】

又，成為中間原料之具有上述通式(9)表示之重複單元之高分子化合物之重量平均分子量若降低，目的之(A)成分之高分子化合物之平均分子量也會降低，目的之正型感光性樹脂組成物之黏度會降低。所以，採用使用此(A)成分之高分子化合物之正型感光性樹脂組成物而形成之樹脂層之黏性率也會降低。又，(A)成分之高分子化合物之分子內，含有直鏈狀聚矽氧烷之分子單元之比例[上述通式(1)中之 b 、 d 、 f 、 h 、及 j]若增加，則相對地含有矽亞苯等芳香族化合物之分子單元之比例[上述通式(1)中之 a 、 c 、 e 、 g 、及 i]減少，(A)成分之高分子化合物之黏度會下降。所以，採用使用此(A)成分之高分子化合物之正型感光性樹脂組成物而形成之樹脂層之黏性率也會降低。再者，(A)成分之高分子化合物之分子內之直鏈狀聚矽氧烷之分子鏈長若增加，亦即若上述通式(1)之 m 之值增加，則(A)成分之高分子化合物之黏度會降低。所以，使用了此(A)成分之高分子化合物之正型感光性樹脂組成物形成之樹脂層之黏性率也會降低。

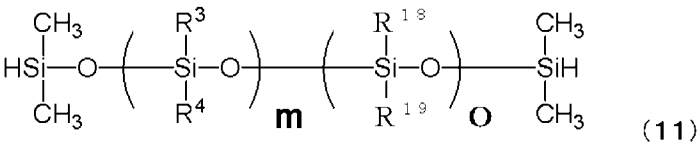
【0072】

具上述通式(9)表示之重複單元之高分子化合物，可藉由使下列結構式(10)表示之氫矽亞苯(1,4-雙(二甲基矽基)苯)，或此氫矽亞苯及下列通式(11)表示之二氫有機矽氧烷，與下列通式(12)或下列通式(13)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物及下列通式(14)表示之具有2個烯丙基之化合物中之任一者或兩者、下列通式(15)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物、及下式(20)表示之具有2個烯丙基之化合物，於觸媒存在下，進行所謂的「矽氫化(hydrosilylation)」聚合反應以獲得。

【化37】

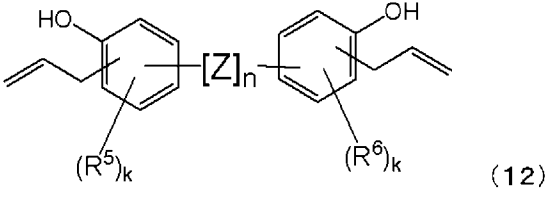


【化38】

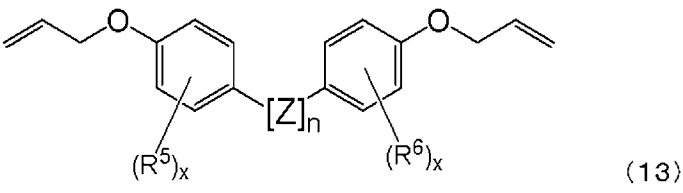


式中， R^3 、 R^4 、 R^{18} 、 R^{19} 、 m 、及 o 同上述；

【化39】

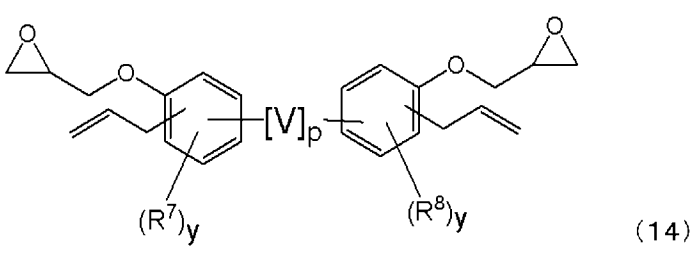


【化40】



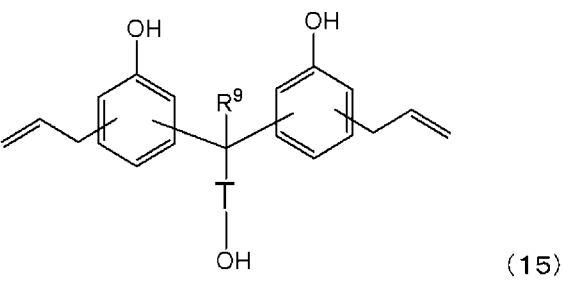
式中， Z 、 R^5 、 R^6 、 n 、及 x 同上述；

【化41】



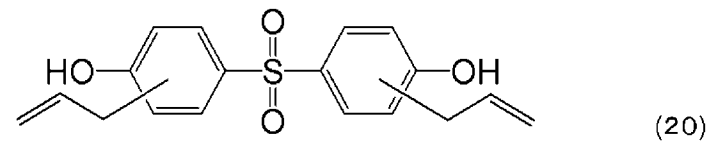
式中， V 、 R^7 、 R^8 、 p 、及 y 同上述；

【化42】



式中，T及R⁹同上述；

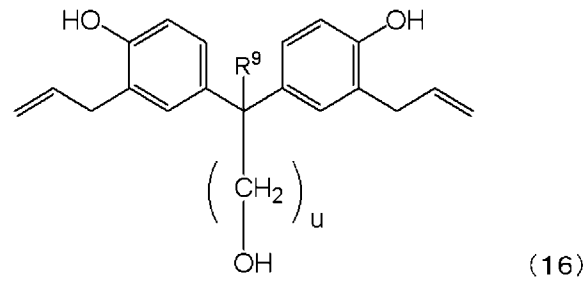
【化43】



【0073】

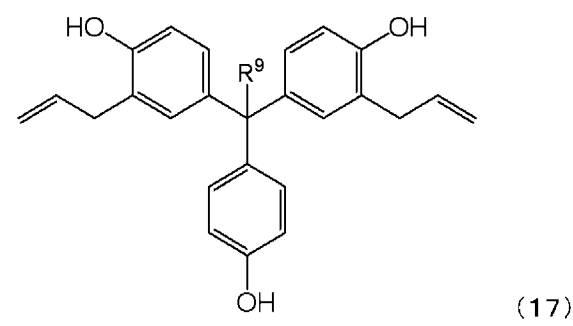
上述通式(15)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物，宜為下列通式(16)表示之化合物、下列通式(17)表示之化合物。

【化44】



式中，R⁹同上述，u為1~12之正數；

【化45】



式中，R⁹同上述。

【0074】

首先，針對上述結構式(10)表示之氫矽亞苯及上述通式(11)表示之二氫有機矽氧烷中之任一者或兩者，與上述通式(12)或上述通式(13)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物及上述通式(14)表示之具有2個烯丙基且具有環氧丙基之化合物中之任一者或兩者、上述通式(15)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物(較佳為上述

通式(16)表示之具有2個烯丙基且具有醇性羥基之化合物、或上述通式(17)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物)、及上式(20)表示之具有2個烯丙基之化合物，在觸媒存在下進行之「矽氫化」聚合反應之理想條件進行說明。

【0075】

然後針對獲得上述通式(15)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物，尤其上述通式(16)表示之具有2個烯丙基且具有醇性羥基之化合物、或上述通式(17)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物之理想合成方法進行說明。

【0076】

然後針對製備使用矽氫化聚合反應而獲得之具有醇性羥基或苯酚性羥基之高分子化合物後，使該高分子化合物之醇性羥基或苯酚性羥基之一部分或全部和二羧酸酐反應而導入羧基之反應進行說明。

【0077】

首先，針對於觸媒存在下進行之「矽氫化」聚合反應之理想條件進行說明。

又，(A)成分之高分子化合物之重量平均分子量，可以藉由調整上述通式(12)或上述通式(13)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物、上述通式(14)表示之具有2個烯丙基之化合物、上述通式(15)表示之具有2個烯丙基之化合物、及上式(20)表示之具有2個烯丙基之化合物之烯丙基總數，和上述結構式(10)表示之氫矽亞苯及上述通式(11)表示之二氫有機矽氧烷之氫矽基總數之比(烯丙基總數/氫矽基總數)而輕易地控制。或可藉由在上述具有2個烯丙基之特定之含環氧基之化合物、具有2個烯丙基之特定之苯酚化合物、及具有2個烯丙基之特定之含有異氰脲酸骨架之化合物、及氫矽亞苯及二氫有機矽氧烷聚合時，使用例如鄰烯丙基苯酚之單烯丙基化合物、或如三乙基氫矽烷之單氫矽烷、單氫矽氧烷作為分子量調整劑，而輕易地控制上述重量平均分子量。

【0078】

上述聚合反應中，觸媒，例如鉑(包括鉑黑)、銨、鈀等鉑族金屬單體； $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHPtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHPtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 PtCl_2 、 $\text{Na}_2\text{HPtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (式中， x 為0~6之整數較理想，尤其0或6為較佳。)等氯化鉑、氯化鉑酸及氯化鉑酸鹽；醇改性氯化鉑酸(美國專利第3,220,972號說明書)；氯化鉑酸與烯烴之錯合物(美國專利第3,159,601號說明書、美國專利第3,159,662號說明書、美國專利第3,775,452號說明書)；鉑黑、鈀等鉑族金屬載持於氧化鋁、二氧化矽、碳等擔體而者者；銨-烯烴錯合物；氯參(三苯基膦)銨(所謂之Wilkinson觸媒)；氯化鉑、氯化鉑酸或氯化鉑酸鹽與含乙烯基之矽氧烷(尤其含乙烯基之環狀矽氧烷)之錯合物等。

其使用量為觸媒量，通常就鉑族金屬而言，相對於反應聚合物之總量為0.001~0.1質量%較佳。

【0079】

上述聚合反應中，視需要也可以使用溶劑。溶劑，例如甲苯、二甲苯等烴系溶劑為較佳。

上述聚合條件，考量觸媒不失活且能於短時間完成聚合之觀點，聚合溫度為例如40~150℃，尤其60~120℃為較佳。

聚合時間取決於聚合物之種類及量，但為了防止聚合系中有濕氣介入，宜於約0.5~100小時，尤其0.5~30小時結束較佳。藉由以此方式結束聚合反應後，使用溶劑時將其餾去，可以製備具有上述通式(9)表示之重複單元之高分子化合物。

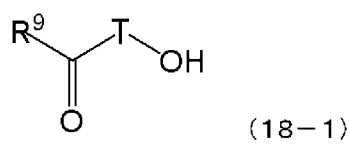
【0080】

以下針對上述通式(15)、上述通式(16)表示之具有醇性羥基之雙(4-羥基-2-烯丙基苯基)衍生物之合成，說明理想的合成方法。

【0081】

就合成上述通式(15)表示之化合物之一合成方法，可以使用下列通式(18-1)表示之具有酮及醇性羥基之化合物作為出發原料。

【化46】

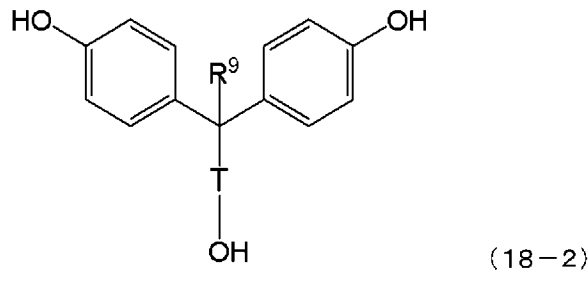


式中， R^9 及T同上述。

【0082】

首先，藉由使上述通式(18-1)表示之具有酮及醇性羥基之化合物於酸性條件下和2當量之苯酚縮合，可獲得下列通式(18-2)表示之具醇性羥基之雙酚衍生物。

【化47】

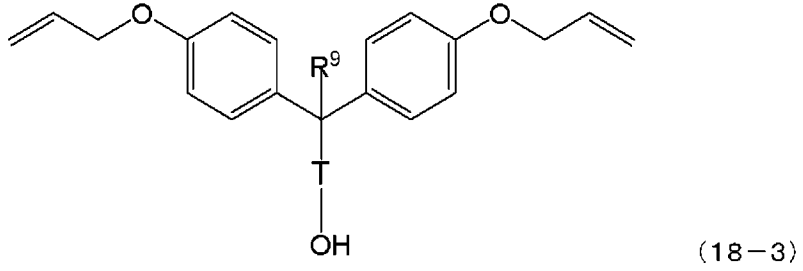


式中， R^9 及T同上述。

【0083】

然後，藉由使上述通式(18-2)表示之具醇性羥基之雙酚衍生物和2當量之烯丙基鹵化物，於非質子性極性溶劑中，在使用碳酸鉀之鹼性條件下反應，可獲得下列通式(18-3)表示之苯酚之羥基之氫原子取代為烯丙基而得之化合物。

【化48】



(式中， R^9 及T同上述。)

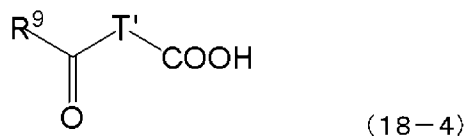
【0084】

將上述通式(18-3)表示之苯酚之羥基之氫原子取代為烯丙基而得之化合物溶於如二甲基苯胺之高沸點溶劑，在180°C附近進行高溫加熱，使其產生克萊森重排反應，可獲得烯丙基重排為苯酚之2位之目的之上述通式(15)表示之具醇性羥基之雙(4-羥基-2-烯丙基苯基)衍生物。

【0085】

另一方面，上述通式(15)表示之化合物之另一理想的合成方法可以列舉將下列通式(18-4)表示之具有酮及羧酸之化合物作為出發原料之方法。

【化49】

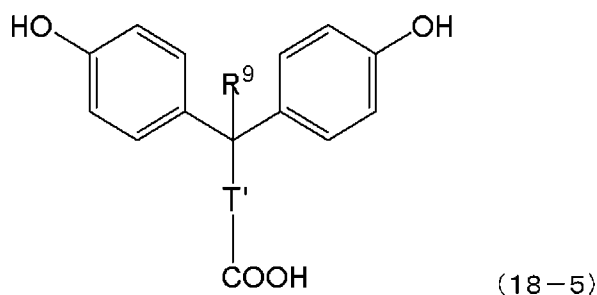


式中， R^9 同上述。 T' 表示單鍵、或碳數1~9之伸烷基。

【0086】

藉由上述通式(18-4)表示之具有酮及羧酸之化合物在同上述酸性條件下和2當量之苯酚縮合，可以獲得下列通式(18-5)表示之具有羧酸之雙酚衍生物。

【化50】

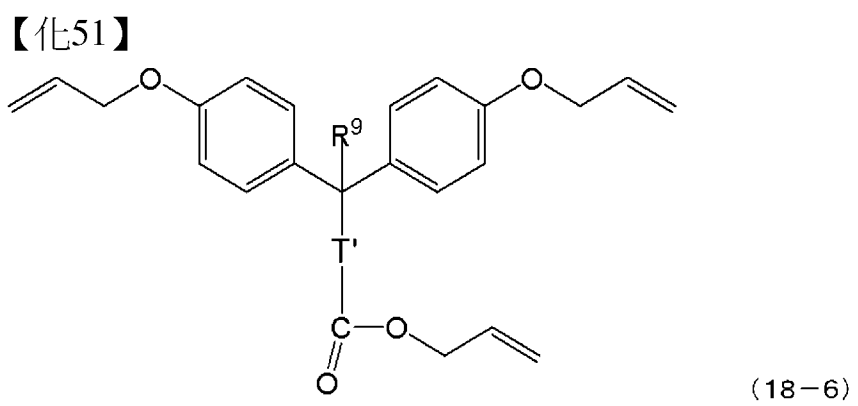


式中， R^9 及 T' 同上述。

【0087】

進而使上述通式(18-5)表示之化合物和3當量之烯丙基鹵化物於和獲得上述烯丙醚時為同樣之條件反應，可以獲得下列通式(18-6)表示之化合物。此時上述

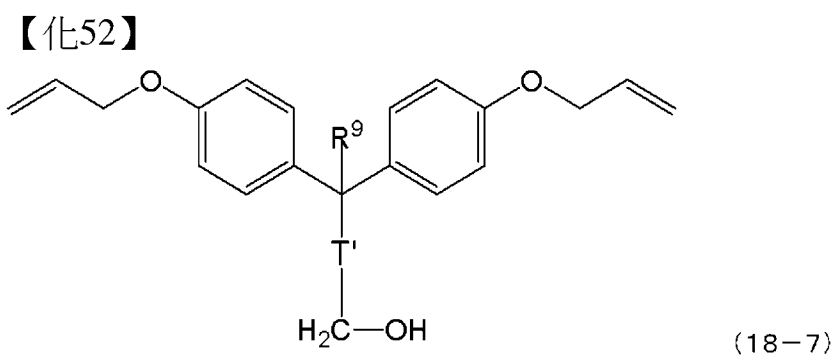
3當量之烯丙基鹵化物中，2當量的烯丙基鹵化物將上述通式(18-5)表示之化合物之苯酚之羥基之氫原子取代為烯丙基，且剩餘的1當量的烯丙基鹵化物將上述通式(18-5)表示之化合物之羧酸之氫原子取代為烯丙基，藉此可獲得成為羧酸烯丙酯之下列通式(18-6)表示之化合物。



式中，R⁹及T'同上述。

【0088】

進而將上述通式(18-6)表示之化合物溶解於如四氫呋喃、甲苯之非質子性溶劑，並將1當量以上，較佳為1~1.5當量之Red-Al之溶液於0℃~30℃，較佳為0℃~15℃之溫度添加、攪拌，可輕易地實施羧酸部位之還原反應，可以獲得和上述通式(18-3)表示之化合物為同樣的下列通式(18-7)表示之化合物。

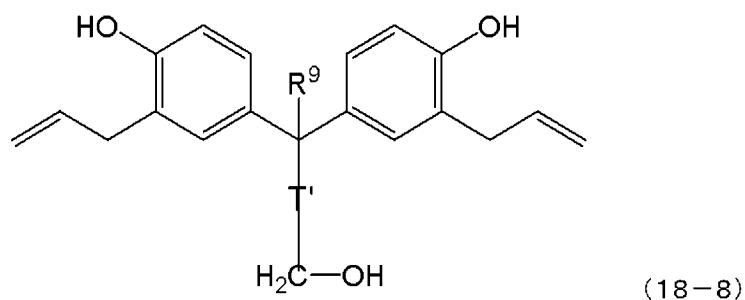


式中，R⁹及T'同上述。

【0089】

然後，藉由將上述通式(18-7)表示之化合物實施同上述克萊森重排反應，可獲得烯丙基重排為苯酚之2位之目的之和上述通式(15)表示之具醇性羟基之雙(4-羟基-2-烯丙基苯基)衍生物為同樣的下列通式(18-8)表示之衍生物。

【化53】

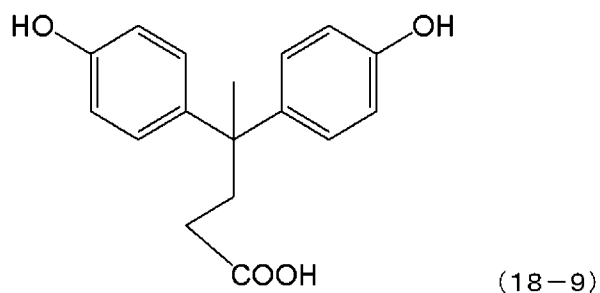


式中， R^9 及 T' 同上述。

【0090】

在此一連串之獲得目的之上述通式(15)表示之具醇性羟基之雙(4-羟基-2-烯丙基苯基)衍生物之方法中，宜使用雙酚酸(下式(18-9)表示之化合物)作為上述通式(18-5)表示之具羧酸之雙酚衍生物較佳。亦即因為雙酚酸在工業上低廉且輕易取得，故為理想的出發原料之例。

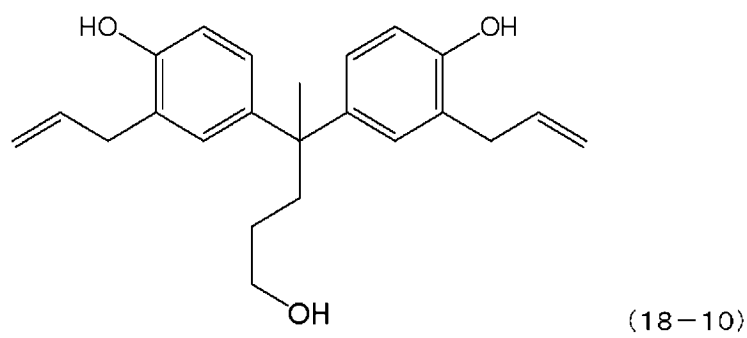
【化54】



【0091】

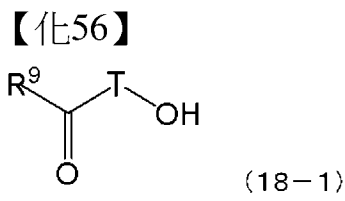
使用為理想原料之雙酚酸時，獲得之具醇性羟基之雙(4-羟基-2-烯丙基苯基)衍生物是下式(18-10)表示之化合物，對於上述「矽氫化」聚合反應最為理想。

【化55】

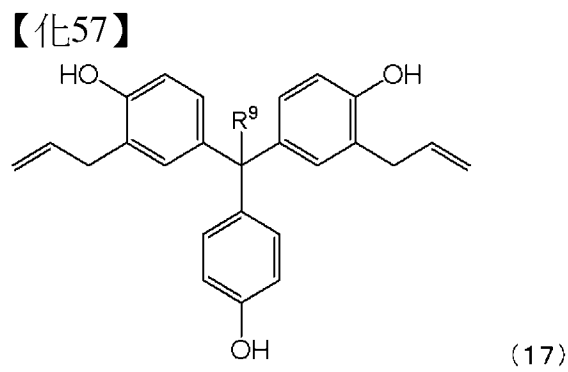


【0092】

另一方面，和下列通式(17)表示之具有2個烯丙基之苯酚化合物同樣地，藉由將下列通式(18-1)表示之具酮之化合物之式中T為苯環之化合物作為出發原料使用，可以獲得下列通式(17)表示之具2個烯丙基且有苯酚性羥基之化合物。成為出發原料之下列通式(18-1)表示之化合物可列舉4-羥基苯二甲醛、4-羥基苯乙酮作為理想化合物。藉由使這些出發原料於酸性條件下和2當量之2-烯丙基苯酚縮合，可以獲得下列通式(17)表示之具苯酚性羥基之雙(4-羥基-2-烯丙基苯基)衍生物。



式中，R⁹及T同上述。



式中，R⁹同上述。

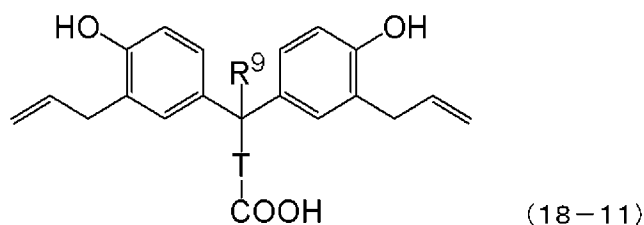
【0093】

然後，針對將使用上述矽氫化聚合反應而獲得之具醇性羥基或苯酚性羥基之高分子化合物之羥基之全部或一部分和二羧酸酐反應而導入羧基之反應進行說明。

【0094】

實際上據認為也可以以如上述矽氫化法，從下列通式(18-11)表示之具羧酸之雙(4-羥基-2-烯丙基苯基)衍生物獲得(A)成分之高分子化合物，但是使用下列通式(18-11)表示之具羧酸之雙(4-羥基-2-烯丙基苯基)衍生物時，有時候上述結構式(10)表示之氫矽亞苯、上述通式(11)表示之二氫有機矽氧烷之Si-H基和上述羧酸會在矽氫化中進行反應，無法獲得目的之(A)成分之高分子化合物。因此，若製備如上述具醇性羥基或苯酚性羥基之高分子化合物為中間體後，使該中間體之醇性羥基或苯酚性羥基之全部或一部分和二羧酸酐反應而導入羧基則為最理想，可藉由此方法獲得(A)成分之高分子化合物。

【化58】



式中， R^9 及T同上述。

【0095】

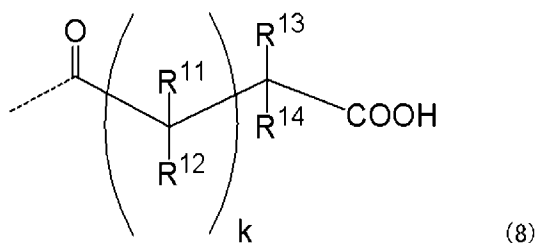
作為使得使用上述矽氫化聚合反應獲得之具醇性羥基或苯酚性羥基之高分子化合物之羥基之全部或一部分和二羧酸酐反應之方法，首先將獲得之高分子化合物溶於4倍重量之溶劑。相對於上述通式(9)中之W亦即具醇性羥基或苯酚性羥基之單元之莫耳比q及t，添加適當莫耳當量之二羧酸酐，並相對於具有醇性羥基或苯酚性羥基之單元添加1當量之三乙胺，於室溫至50°C之溫度進行數小時攪拌並反應，可以將羧基導入到高分子化合物。反應之二羧酸酐之當量，係指上

述通式(1)及上述通式(9)表示之重複單元之比率，亦即 $(g+h)/(q+t)$ 。例如反應之二羧酸酐為1當量時，在上述通式(9)之W之單元之醇性羥基全部導入羧基，上述通式(1)中之 e 成為 $e=0$ ， f 成為 $f=0$ 。羧基之導入比率，亦即上述通式(1)中之 g 及 h 之理想範圍同前述。

【0096】

以此方式導入之羧酸，以上述通式(1)中之U之單元表示，U以上述通式(6)表示。又，上述通式(6)中之 R^{10} 能夠以下列通式(8)表示。

【化59】

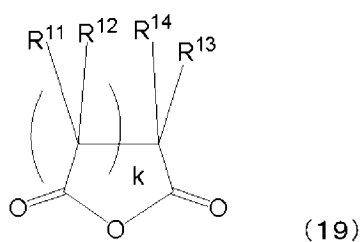


式中，點線表示鍵結， $R^{11} \sim R^{14}$ 為各不同或相同之取代基，且表示氫原子、鹵素原子、碳數1~12之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、芳香族基， R^{11} 與 R^{12} 、 R^{13} 與 R^{14} 也可各自連結並形成碳數1~12之經取代或無取代之環狀結構。 k 為1~7中之任一者。)

【0097】

又，和具有醇性羥基或苯酚性羥基之高分子化合物之羥基之全部或一部分反應之二羧酸酐，可以下列通式(19)表示。

【化60】

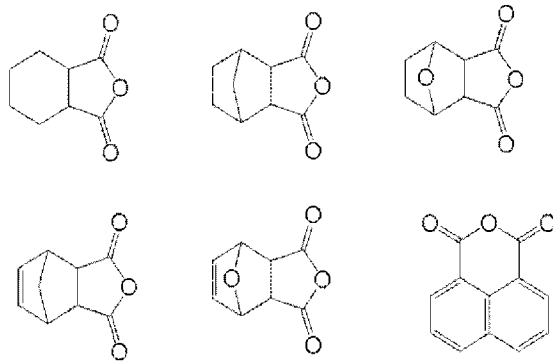


式中， $R^{11} \sim R^{14}$ 、及 k 同上述。

【0098】

理想之二羧酸酐可列舉琥珀酸酐、鄰苯二甲酸酐、馬來酸酐、衣康酸酐、戊二酸酐、己二酸酐、庚二酸酐、辛二酸酐、壬二酸酐、癸二酸酐、下列結構之化合物等為較佳例。

【化61】



【0099】

以此方式獲得之上具述通式(6)表示之結構之高分子化合物適合作為正型感光性樹脂組成物之基礎樹脂，可以改善在如Cu、Al之金屬配線、電極、基板上，尤其如SiN之基板上之剝離之問題。作為能改善剝離之原因，據認為是導入到高分子化合物之上述通式(6)表示之結構部位和基板之交互作用增進的原故。

【0100】

另一方面，對於高分子化合物導入上述通式(6)表示之結構部位之結果，有正型感光性樹脂組成物中使用的泛用的四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液之類的鹼水溶液對於顯影液之溶解性提高之效果。正型感光性樹脂組成物中，希望曝光部對於顯影液之溶解性高。亦即在將微細圖案解像時，若曝光部對於顯影液之溶解性低，有時候圖案底部會發生溶解殘渣，或是在圖案與基板之間發生拖尾，但於使用本發明之正型感光性樹脂組成物形成的圖案，如上述曝光部對於顯影液即鹼水溶液之溶解性提高，藉此能解決圖案底部之溶解殘渣、拖尾發生這類問題。

【0101】

如以上，藉由使用如此的(A)成分之高分子化合物作為正型感光性樹脂組成物之基礎樹脂，能增進曝光部對於顯影液之溶解性，可以期待微細的圖案形成。亦即(A)成分之高分子化合物適合作為正型感光性樹脂組成物之基礎樹脂。

【0102】

<(B)成分>

然後，針對本發明之正型感光性樹脂組成物中使用的(B)成分之因光產生酸且對於鹼水溶液之溶解速度增大之感光材進行說明。

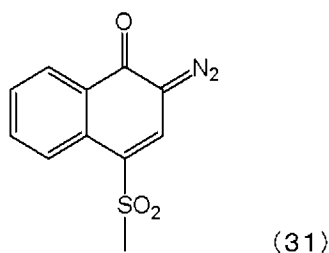
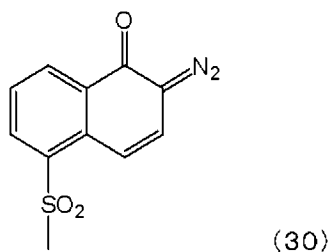
(B)成分之感光材可列舉在分子中具有1,2-萘醌二疊氮化物磺醯基之化合物。

【0103】

1,2-萘醌二疊氮化物磺醯基，例如下列通式(30)或(31)表示之結構。

【0104】

【化62】



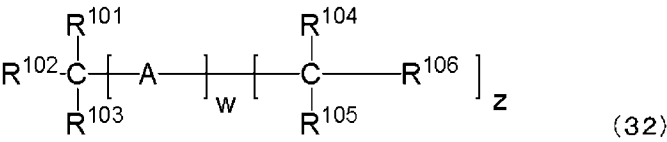
【0105】

就導入了上述1,2-萘醌二疊氮化物磺醯基之化合物而言，具體而言宜使用三羥基二苯酮或四羥基二苯酮、具苯酚性羥基之下列通式(32)表示之鎮定(ballast)分子或具後述式(37)表示之重複單元之重量平均分子量為2,000~20,000，較佳為

3,000~10,000之範圍之酚醛清漆樹脂等。亦即下列列舉之具苯酚性羥基之樹脂、化合物之苯酚性羥基之氫原子取代成上述1,2-萘醌二疊氮化物磺鹽基者，宜作為(B)成分之感光材使用。

【0106】

【化63】

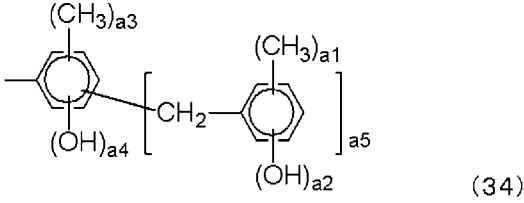
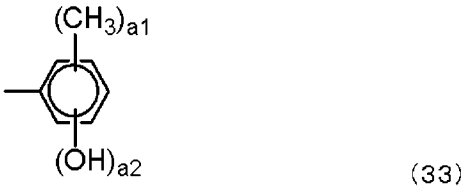


【0107】

在此， $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{106}$ 各自獨立而為氫原子、甲基、下式(33)表示之基或下式(34)表示之基。 w 為0~2之整數， z 為0~2之整數， z 為0時， w 為1或2。A於 z 為0且 w 為1時，係氫原子、甲基、或下式(33)表示之基，於 z 為0且 w 為2時，則其中一者為亞甲基或下式(35)表示之基，另一者為氫原子、甲基或下式(33)表示之基，於 z 為1時，係亞甲基或下式(35)表示之基。於 z 為2且 w 為1時，A為次甲基或下式(36)表示之基，於 z 為2且 w 為2時，A其中一者為亞甲基或下式(35)表示之基，另一者為次甲基或下式(36)表示之基。

【0108】

【化64】



式中，a1、a2、a3、a4、a5、a6、a7各為0~3之整數， $a1 + a2 \leq 5$ 、 $a3 + a4 \leq 4$ 、 $a6 + a7 \leq 3$ 。

【0109】

於此情形，上式(32)表示之低核體(鎮定分子)，宜為苯環數目係2~20個，更佳為2~10個，更佳為3~6個，且苯酚性羥基之數目與苯環之數目之比率為0.5~2.5，更佳為0.7~2.0，更佳為0.8~1.5者。

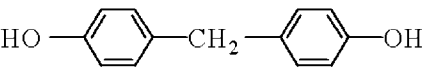
【0110】

如此的低核體(鎮定分子)具體而言可以列舉如下。

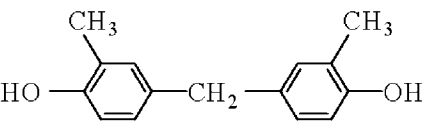
【0111】

【化65】

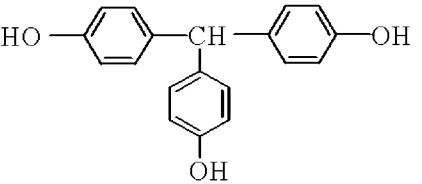
(B-1)



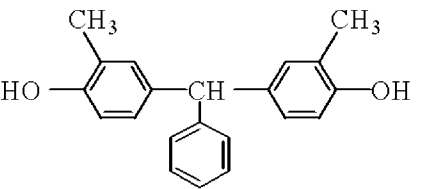
(B-2)



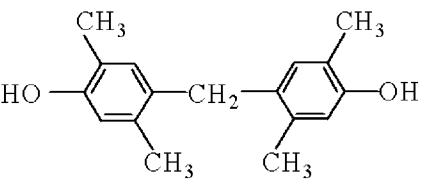
(B-3)



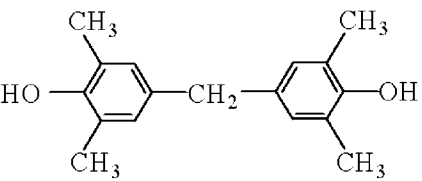
(B-4)



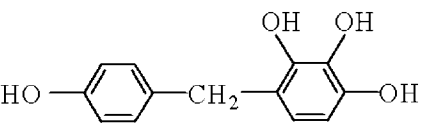
(B-5)



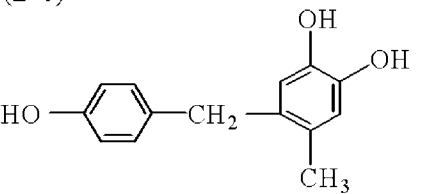
(B-6)



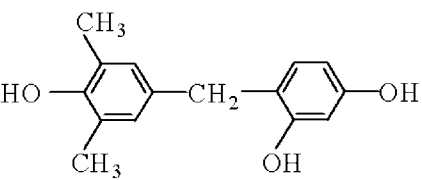
(B-7)



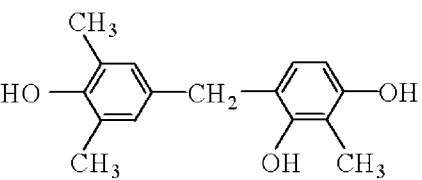
(B-8)



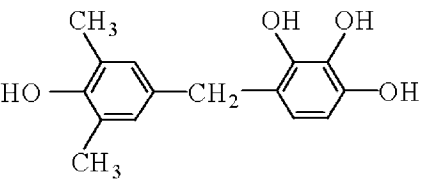
(B-9)



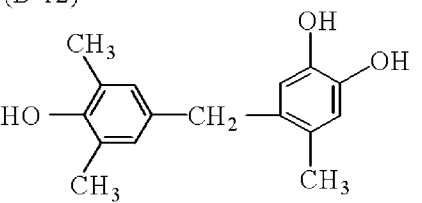
(B-10)



(B-11)



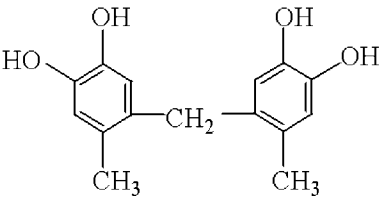
(B-12)



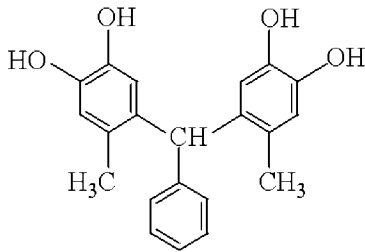
【0112】

【化66】

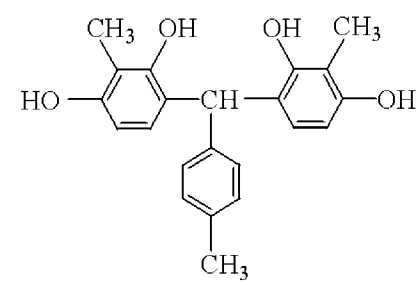
(B-13)



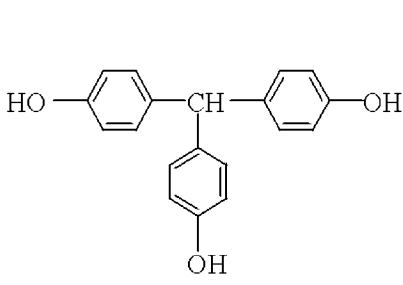
(B-14)



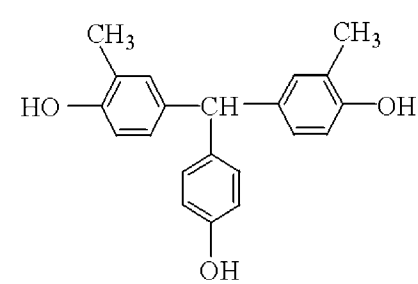
(B-15)



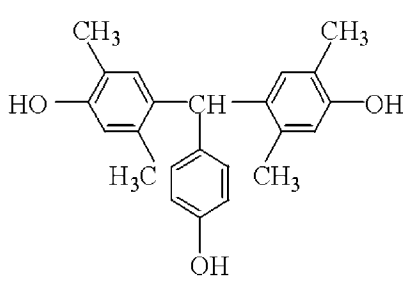
(B-16)



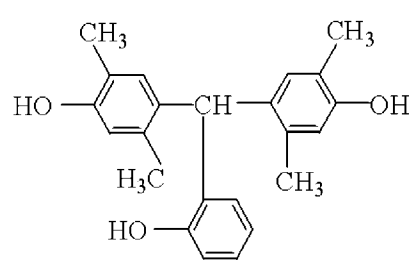
(B-17)



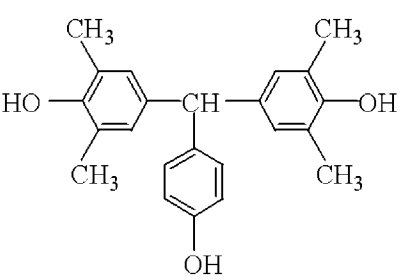
(B-18)



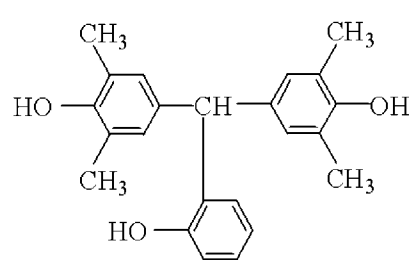
(B-19)



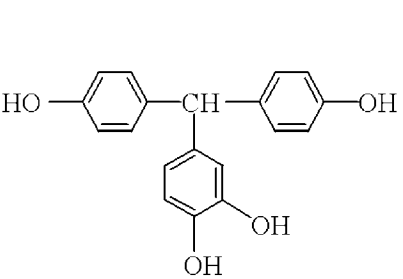
(B-20)



(B-21)



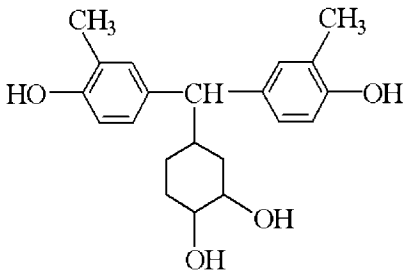
(B-22)



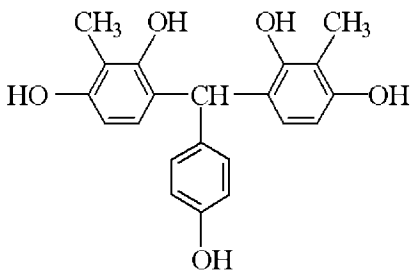
【0113】

【化67】

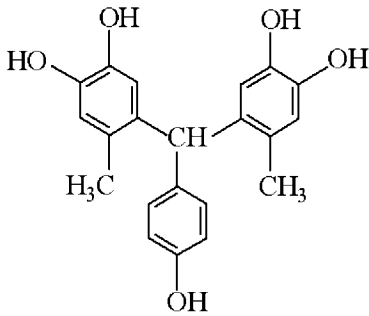
(B-23)



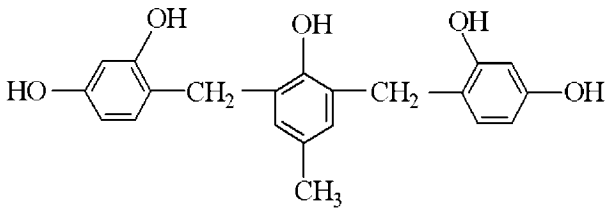
(B-24)



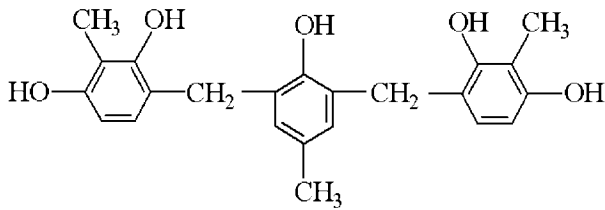
(B-25)



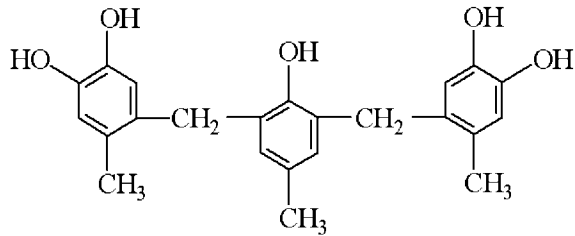
(B-26)



(B-27)



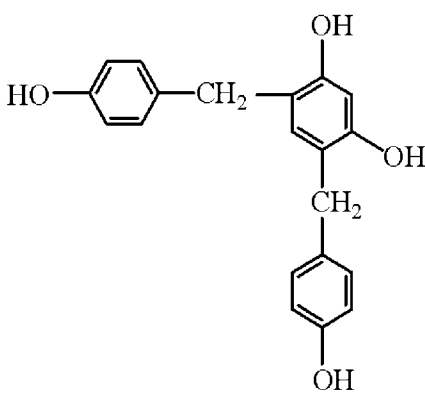
(B-28)



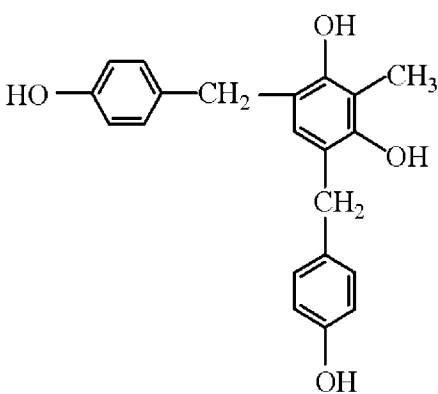
【0114】

【化68】

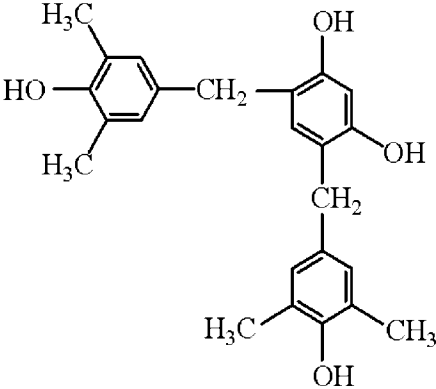
(B-29)



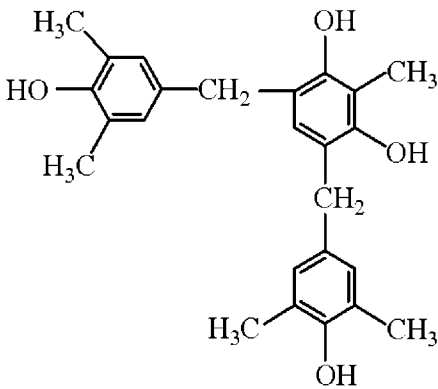
(B-30)



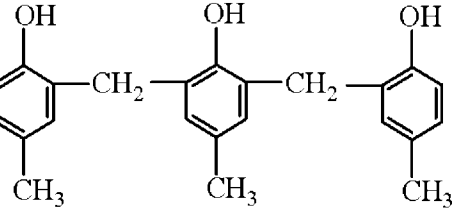
(B-31)



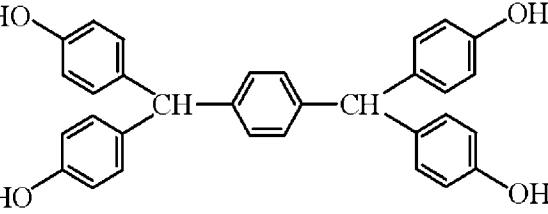
(B-32)



(B-33)



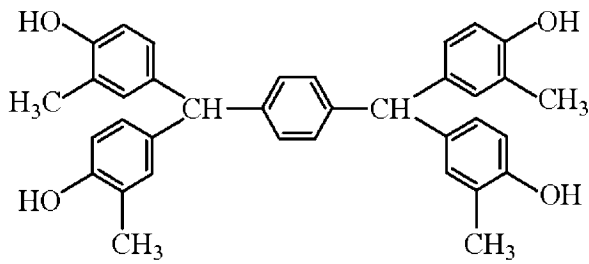
(B-34)



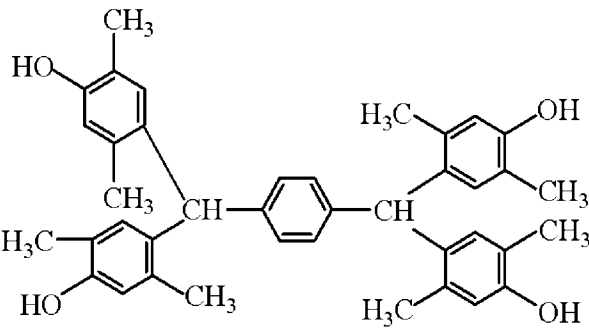
【0115】

【化69】

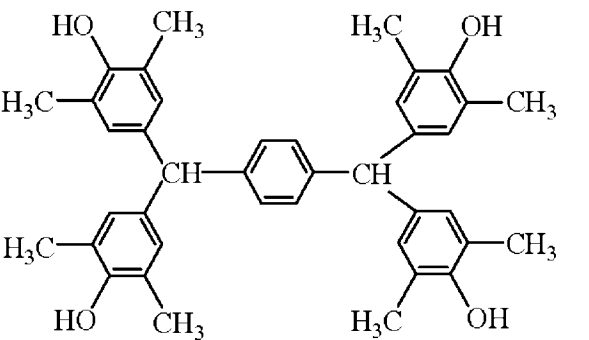
(B-35)



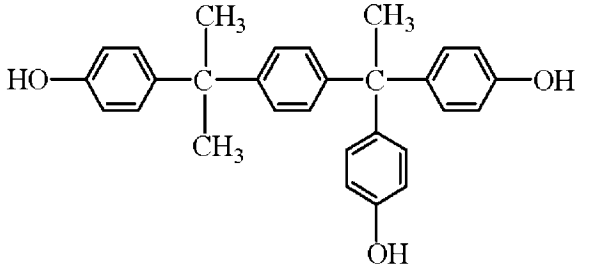
(B-36)



(B-37)



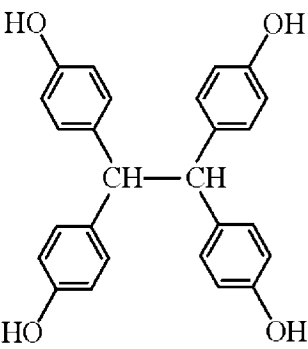
(B-38)



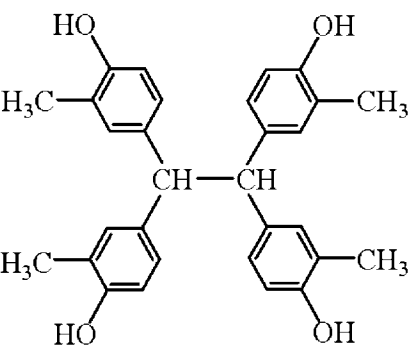
【0116】

【化70】

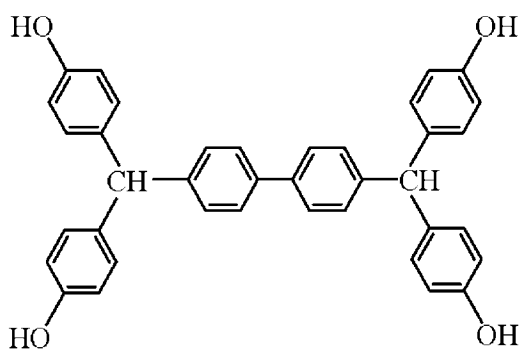
(B-39)



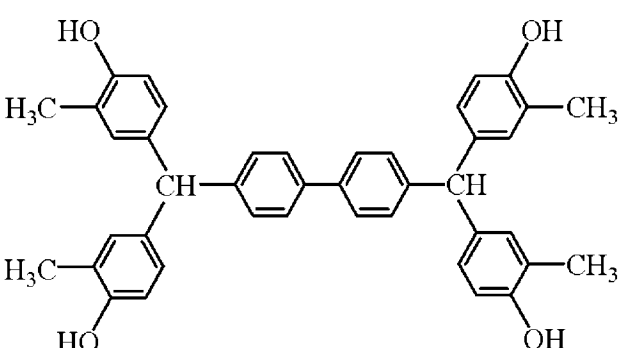
(B-40)



(B-41)

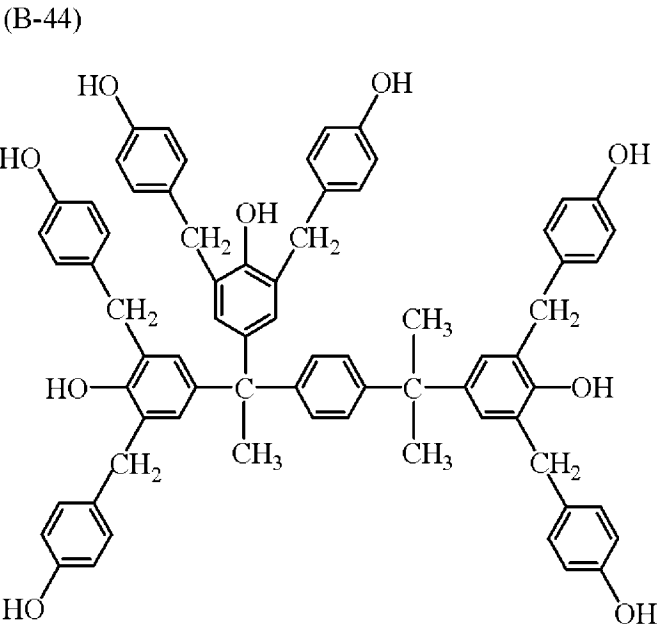
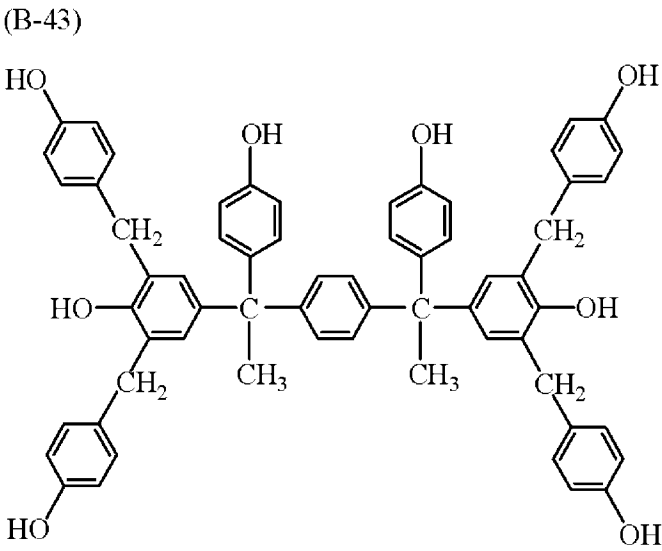


(B-42)



【0117】

【化71】

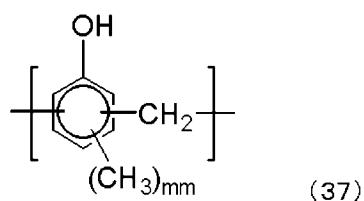


【0118】

上述例示之低核體(鎮定分子)之中，(B-3)、(B-29)、(B-33)、(B-38)等較理想，該等鎮定分子之苯酚性羥基之氫原子取代為1,2-萘醌二疊氮化物磺鹽基而成之化合物適合作為本發明之正型感光性樹脂組成物之(B)成分之感光材。

【0119】

【化72】



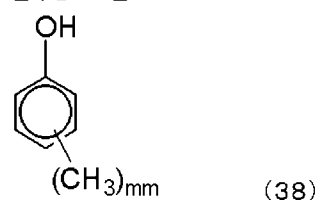
式中，mm為0~3之整數。

【0120】

具上式(37)表示之重複單元之酚醛清漆樹脂，可以藉由使下式(38)表示之苯酚類，具體而言，使鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、3,5-二甲酚等至少1種之苯酚類，與醛類，以通常的方法縮合以合成。

【0121】

【化73】



式中，mm為0~3之整數。

【0122】

於此情形，醛類，例如甲醛、三聚甲醛、乙醛、苯甲醛等，但甲醛較理想。

【0123】

又，上式(38)表示之苯酚類與醛類之比例，按莫耳比，為0.2~2，尤其0.3~2之比例較佳。

【0124】

對於上述導入1,2-萘醌二疊氮化物磺醯基之化合物導入1,2-萘醌二疊氮化物磺醯基之方法，宜採用利用1,2-萘醌二疊氮化物磺醯氯與苯酚性羥基以鹼觸媒進行脫鹽酸縮合反應較佳。上式(32)表示之鎮定分子、三羥基二苯酮或四羥基二苯酮的情形，苯酚性羥基之氫原子以1,2-萘醌二疊氮化物磺醯基取代之比例為

10~100莫耳%，較佳為50~100莫耳%，為具上式(37)表示之重複單元之酚醛清漆樹脂時，苯酚性羥基之氫原子以1,2-萘醌二疊氮化物磺醯基取代之比例為2~50莫耳%，較佳為3~27莫耳%。

【0125】

(B)成分之感光材之添加量，相對於基礎樹脂(A)成分100質量份為1~50質量份，更佳為10~40質量份。又，(B)成分之感光材也可使用1種或組合使用2種以上。

【0126】

藉由摻合如此的(B)成分，在曝光前可利用(B)成分之溶解阻止性來抑制對於鹼水溶液之溶解性，系統成為鹼不溶性，曝光時(B)成分之感光材會因光而產酸，對於鹼水溶液之溶解速度增大，系統成為鹼可溶性。

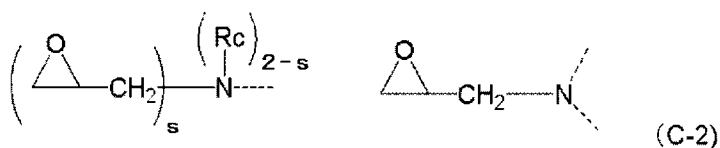
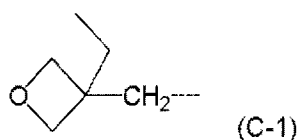
亦即，顯影液使用鹼水溶液時，未曝光部不溶解於顯影液，曝光部可溶於顯影液，故可以形成正型圖案。

【0127】

<(C)成分>

然後針對本發明之正型感光性樹脂組成物中使用的(C)成分之交聯劑說明。
(C)成分，係選自於：經甲醛或甲醛-醇改性而得之胺基縮合物、在1分子中平均有2個以上之羥甲基或烷氧基羥甲基之苯酚化合物、多價苯酚之羥基之氫原子取代成環氧丙基之化合物、多價苯酚之氫原子取代成下式(C-1)表示之取代基之化合物、及含有2個以上的下式(C-2)表示之具環氧丙基之氮原子之化合物中之1種或2種以上之交聯劑。

【化74】



式中，點線表示鍵結，R_c表示碳數1~6之直鏈狀、分支狀、或環狀之烷基，s表示1或2。

【0128】

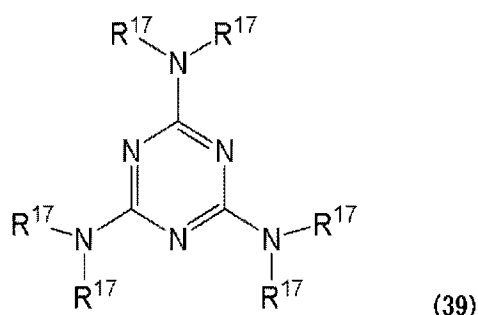
經上述甲醛或甲醛-醇改性而得之胺基縮合物，例如可列舉經甲醛或甲醛-醇改性而成之三聚氰胺縮合物、或經甲醛或甲醛-醇改性而得之尿素縮合物。

【0129】

又，經上述甲醛或甲醛-醇改性而得之三聚氰胺縮合物之製備，例如可依公知之方法將三聚氰胺單體利用福馬林予以脛甲基化而改性，或將其進一步利用醇予以烷氧基化而改性成為下列通式(39)表示之改性三聚氰胺。又，上述醇宜為低級醇，例如碳數1~4之醇較佳。

【0130】

【化75】



式中，R¹⁷各可不同或相同，為脛甲基、碳數1~4之含烷氧基之烷氧基甲基、或氫原子，但是至少一者為脛甲基或烷氧基甲基。

上述 R^{17} ，例如：羥甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基等烷氧基甲基及氫原子等。

【0131】

上述通式(39)表示之改性三聚氰胺具體而言可列舉三甲氧基甲基單羥甲基三聚氰胺、二甲氧基甲基單羥甲基三聚氰胺、三羥甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基羥甲基三聚氰胺等。

其次，將通式(39)表示之改性三聚氰胺或其多聚物(例如二聚物、三聚物等寡聚物體)依常法和甲醛進行加成縮合聚合直到成為所望之分子量為止，可獲得經甲醛或甲醛-醇改性而得之三聚氰胺縮合物。

【0132】

又，上述經甲醛或甲醛-醇改性而得之尿素縮合物之製備，例如可依公知之方法將所望分子量之尿素縮合物利用甲醛予以羥甲基化而改性，或將其進一步利用醇予以烷氧基化而改性。

上述經甲醛或甲醛-醇予以改性而得之尿素縮合物之具體例，例如：甲氧基甲基化尿素縮合物、乙氧基甲基化尿素縮合物、丙氧基甲基化尿素縮合物等。

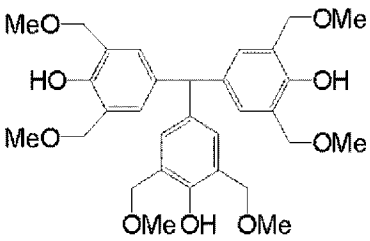
又，也可以將此等改性三聚氰胺縮合物及改性尿素縮合物之1種或2種以上混合使用。

【0133】

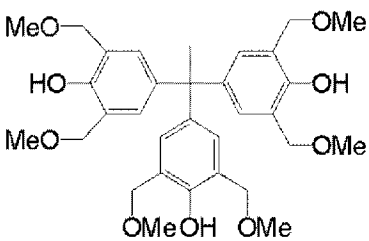
其次，在1分子中平均有2個以上之羥甲基或烷氧基羥甲基之苯酚化合物，例如(2-羥基-5-甲基)-1,3-苯二甲醇、2,2',6,6'-四甲氧基甲基雙酚A、下式(C-3)~(C-7)表示之化合物等。

【化76】

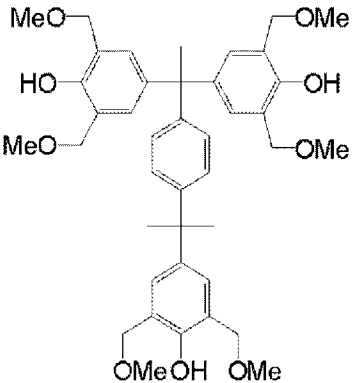
C-3



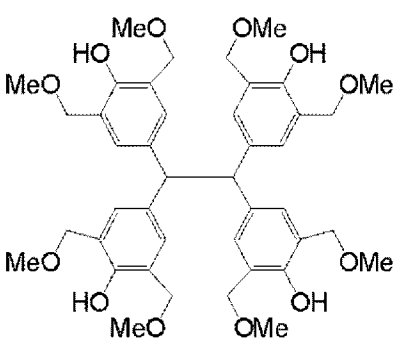
C-4



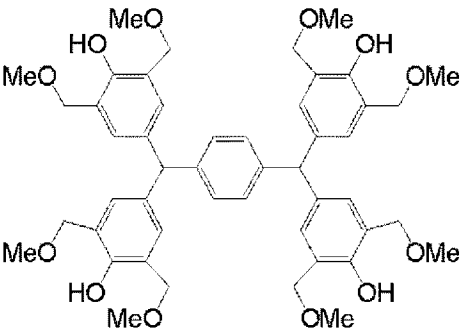
C-5



C-6



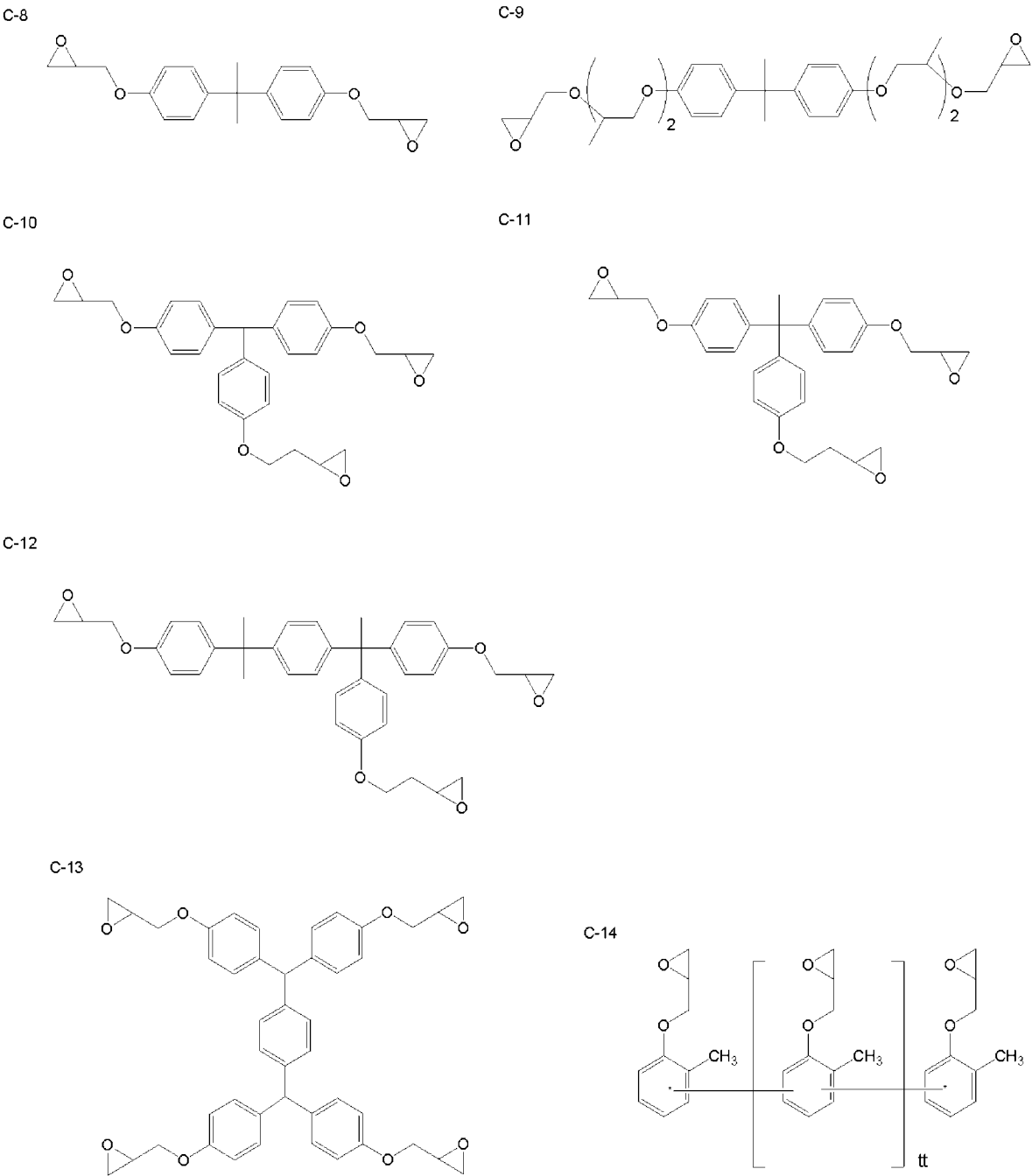
C-7



【0134】

另一方面，多價苯酚之羥基之氫原子取代成環氧丙基之化合物，例如藉由將雙酚A、參(4-羥基苯基)甲烷、1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷之羥基於鹼存在下和表氯醇反應而獲得之化合物等。多價苯酚之羥基之氫原子取代成環氧丙基之化合物之理想例，具體而言可列舉下式(C-8)~(C-14)表示之化合物等。

【化77】



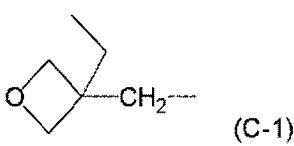
式中，tt為 $2 \leq tt \leq 3$ 。

可以將此等多價苯酚之羥基之氫原子取代成環氧丙基之化合物之1種或2種作為交聯劑使用。

【0135】

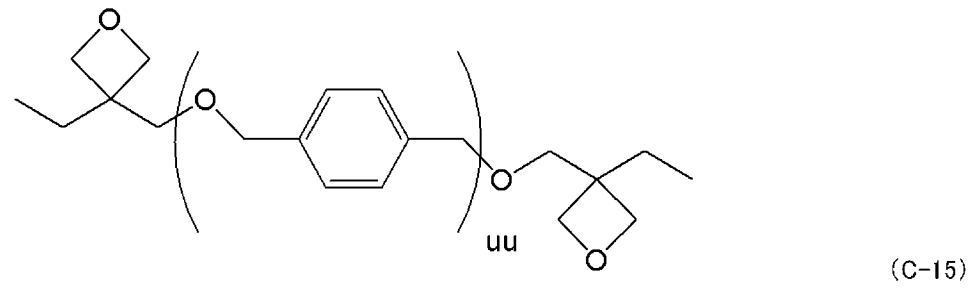
又，作為將多價苯酚之羥基之氫原子取代成下式(C-1)表示之取代基之化合物，可以列舉有2個以上的該取代基且係以下式(C-15)表示者。

【化78】



式中，點線代表鍵結。

【化79】

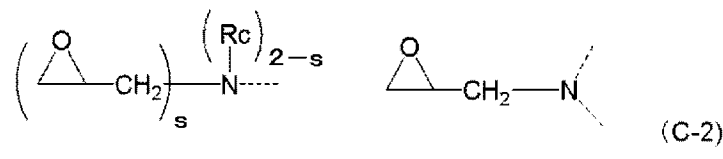


式中，uu為1≤uu≤3。

【0136】

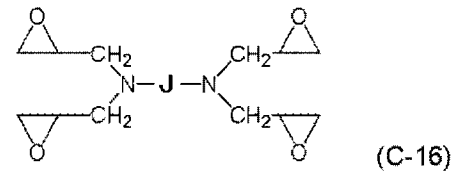
另一方面，作為含有2個以上之下式(C-2)表示之具環氧丙基之氮原子之化合物，可列舉下式(C-16)表示者。

【化80】



式中，點線表示鍵結，且Rc表示碳數1~6之直鏈狀、分支狀、或環狀之烷基，s表示1或2。

【化81】



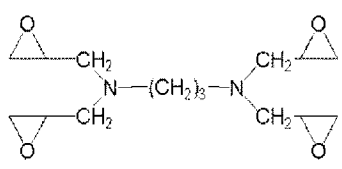
式中，J表示碳數2~12之直鏈狀、分支狀、環狀之伸烷基、或2價芳香族基。

【0137】

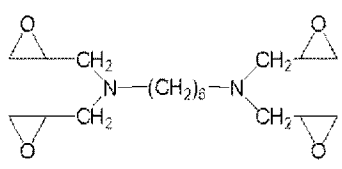
上式(C-16)表示之化合物，例如下式(C-17)~(C-20)表示之化合物。

【化82】

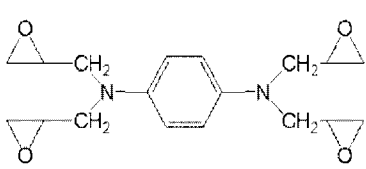
C-17



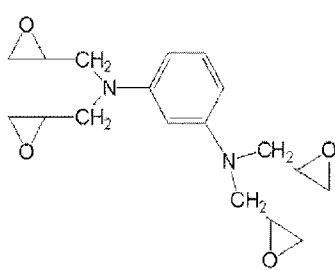
C-18



C-19



C-20

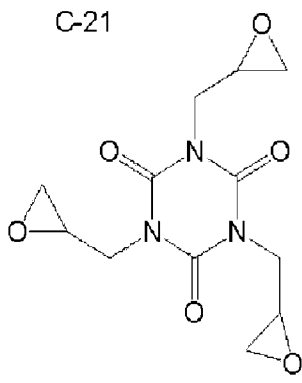


【0138】

另一方面，作為含有2個以上之上式(C-2)表示之具環氧丙基之氮原子之化合物，下式(C-21)表示之化合物亦為理想。

【化83】

C-21



可將這些含有2個以上之上式(C-2)表示之具有環氧丙基之氮原子之化合物之1種或2種作為交聯劑使用。

【0139】

上述交聯劑，係為了和(A)高分子化合物發生硬化反應，使圖案之形成變得容易的成分，且係使硬化物之強度更提高之成分。如此的交聯劑之重量平均分子量，考量光硬化性及耐熱性之觀點，150~10,000較理想，尤其200~3,000較佳。

【0140】

又，上述交聯劑可以使用1種或組合使用2種以上。

又，上述交聯劑之摻含量，考量光硬化性及經後硬化之就電氣・電子零件保護用皮膜而言之可靠性之觀點，相對於(A)高分子化合物100質量份為0.5~50質量份較理想，尤其1~30質量份較佳。

【0141】

<(D)成分>

(D)溶劑可使用能溶解(A)高分子化合物、(B)感光材、及(C)交聯劑者。

如此的溶劑，例如：環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類；丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚等醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙基、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯、 γ -丁內酯等酯類等，可使用該等中的1種以上。尤其(B)成分之感光材之溶解性最優良之乳酸乙酯、環己酮、環戊酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、 γ -丁內酯或它們的混合溶劑為較佳。

【0142】

上述(D)溶劑之摻含量，考量正型感光性樹脂組成物之相容性、黏度及塗佈性之觀點，相對於(A)高分子化合物、(B)感光材、及(C)交聯劑之摻含量之合計100質量份為50~2,000質量份較理想，尤其100~1,000質量份較佳。

【0143】

<其他添加成分>

此外，也可以在本發明之正型感光性樹脂組成物摻合上述(A)~(D)成分以外的添加成分。如此的添加成分，例如可列舉為了改進塗佈性而慣用之界面活性劑。

【0144】

上述界面活性劑宜為非離子性者較理想，例如氟系界面活性劑，具體而言，可以列舉全氟烷基聚氧乙烯乙醇、氟化烷酯、全氟烷氧化胺、含氟有機矽氧烷系化合物等。

【0145】

它們可使用市售品，例如：Fluorad「FC-4430」(住友3M(股)製)、surflon「S-141」及「S-145」(以上、旭硝子(股)製)、Unidyne「DS-401」、「DS-4031」及「DS-451」(以上為大金工業(股)製)、Megafac「F-8151」(DIC(股)製)、「X-70-093」(信越化學工業(股)製)等。該等之中較佳為Fluorad「FC-4430」(住友3M(股)製)及「X-70-093」(信越化學工業(股)製)。

【0146】

本發明之正型感光性樹脂組成物之製備可依通常的方法。藉由將上述各成分予以攪拌混合，之後以濾器等過濾，可製備上述正型感光性樹脂組成物。製備後述光硬化性乾性膜時，也可使用此正型感光性樹脂組成物而同樣地製備。

【0147】

(圖案形成方法)

使用如上述製備之本發明之正型感光性樹脂組成物形成圖案時，可以採用公知之微影技術進行，例如於矽晶圓或SiO₂基板、SiN基板、或已形成了銅配線等的圖案的基板，將正型感光性樹脂組成物利用旋塗法塗佈，於80~130℃、

50~600秒左右之條件預烘，形成厚度1~50 μm ，較佳為1~30 μm ，更佳為5~20 μm 之感光材皮膜。

【0148】

旋塗法可藉由將正型感光性樹脂組成物在矽基板上配藥約5mL後將基板旋轉，以在基板上塗佈正型感光性樹脂組成物。此時藉由調整旋轉速度可以輕易地調整基板上之感光材皮膜之膜厚。

【0149】

其次，將用以形成目的圖案之遮罩罩蓋在上述感光材皮膜上，將i射線、g射線等波長190~500nm之高能射線以曝光量成為約1~5,000mJ/cm²，較佳為約100~2,000mJ/cm²的方式照射。然後因應必要在熱板上實施60~150℃、1~10分鐘，較佳為80~120℃、1~5分鐘曝光後烘烤(PEB)亦可。

【0150】

之後以顯影液顯影。本發明之正型感光性樹脂組成物之理想鹼水溶液之顯影液為2.38%之四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液。顯影可以利用通常的方法，例如將已進行圖案曝光之基板浸於顯影液等以進行。之後視需要實施洗淨、淋洗、乾燥等，可以獲得有所望圖案之皮膜。又，於無需形成圖案的情形，例如欲形成單純的均勻皮膜時，除不使用上述光罩以外，以和上述圖案形成方法所述內容為同樣的方法進行即可。

【0151】

又，宜將獲得之圖案使用烘箱、熱板於溫度100~250℃，較佳為150~220℃，更佳為170~190℃進行後硬化較佳。後硬化溫度若為100~250℃，則感光材皮膜之交聯密度提高，可將殘存之揮發成分除去，對於基板之密合力、耐熱性、強度、進而電特性之觀點為較理想。且後硬化時間可設為10分鐘~10小時。

【0152】

依此方式獲得之硬化皮膜，可撓性、與基板之密合性、耐熱性、電特性、機械強度及對於助焊液之藥品耐性優異，將其作為保護用皮膜之半導體元件之可靠性也優良，尤其能夠防止在溫度循環試驗時之龜裂發生，適合使用於作為電氣・電子零件、半導體元件等保護用皮膜。

【0153】

[光硬化性乾性膜]

再者，本發明提供使用上述正型感光性樹脂組成物製作之光硬化性乾性膜。

【0154】

首先針對本發明之光硬化性乾性膜擁有之結構說明。上述光硬化性乾性膜具有光硬化性樹脂層以支持薄膜及保護薄膜夾持之結構。並且，光硬化性樹脂層可為由對於電氣・電子零件保護用皮膜之形成有效之本發明之正型感光性樹脂組成物構成。如此的光硬化性乾性膜，能在廣膜厚及波長區形成微細的圖案，能夠利用低溫之後硬化成為可撓性、耐熱性、電特性、密合性、可靠性及藥品耐性優異之硬化皮膜。

【0155】

本發明中，使用上述正型感光性樹脂組成物而獲得之光硬化性乾性膜之光硬化性樹脂層為固體，光硬化性樹脂層不含有溶劑，所以並無因為其揮發導致氣泡殘留在光硬化性樹脂層之內部及有凹凸之基板之間之虞。並且半導體元件之小型化・薄型化・多層化進展，層間絕緣層有變薄之傾向，但若考慮在有凹凸之基板上之平坦性與高低差被覆性，有適當的膜厚範圍存在。因此光硬化性樹脂層之膜厚，考量其平坦性及高低差被覆性之觀點，宜為10~100 μm 較理想，更佳為10~70 μm ，尤佳為10~50 μm 。

【0156】

又，光硬化性樹脂層之黏性率與流動性係密切相關，光硬化性樹脂層在適當的黏性率範圍能發揮適當的流動性，可以直到窄間隙的深處以無空隙地填埋。

【0157】

因此本發明之光硬化性乾性膜於密合在帶有凹凸之基板時，光硬化性樹脂層會追隨凹凸而被覆，達成高平坦性。尤其光硬化性樹脂層之主成分即(A)成分之高分子化合物含有矽氧烷鏈，表面張力低，故能夠達成更高之平坦性。再者，若使光硬化性樹脂層在真空環境下密合於基板，能夠更有效地防止它們的間隙發生。

【0158】

然後針對本發明之光硬化性乾性膜之製造方法說明。

【0159】

本發明之光硬化性乾性膜中，在形成光硬化性樹脂層時使用的正型感光性樹脂組成物，藉由如上述將各成分予以攪拌混合，之後以濾器等過濾，能夠將正型感光性樹脂組成物製成光硬化性樹脂層之形成材料。

【0160】

本發明之光硬化性乾性膜使用之支持薄膜，可以為單一也可為多數聚合物薄膜疊層而得之多層薄膜。材質可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯等合成樹脂薄膜等，宜為有適度可撓性、機械強度及耐熱性之聚對苯二甲酸乙二醇酯較佳。又，針對該等薄膜，可為施有經電暈處理、塗有剝離劑之各種處理者。它們可使用市售品，例如Cerapeel WZ(RX)、Cerapeel BX8(R)(以上為東麗薄膜加工(股)製)、E7302、E7304(以上為東洋紡(股)製)、PUREX G31、PUREX G71T1(以上為帝人杜邦薄膜(股)製)、PET38×1-A3、PET38×1-V8、PET38×1-X08(以上為NIPPA(股)製)等。

【0161】

本發明之光硬化性乾性膜使用之保護薄膜，可使用和上述支持薄膜為同樣者，但宜為有適度可撓性之聚對苯二甲酸乙二醇酯及聚乙烯較佳。此等可使用市售品，可列舉就聚對苯二甲酸乙二醇酯而言已例示者，就聚乙烯而言例如GF-8(TAMAPOLY(股)製)、PE薄膜0型(NIPPA(股)製)。

【0162】

上述支持薄膜及保護薄膜之厚度，考量光硬化性乾性膜之製造之安定性及防止對於捲繞芯之捲繞傾向即所謂捲曲之觀點，皆較佳為10~100 μm ，尤佳為25~50 μm 。

【0163】

光硬化性乾性膜之製造裝置可使用一般製造黏接劑製品之薄膜塗佈機。薄膜塗佈機，例如：缺角輪塗佈機(comma coater)、缺角輪反向塗佈機、多重塗佈機、模塗機、唇口塗佈機(lip coater)、唇口反向塗佈機、直接凹版印刷塗佈機、補償式凹版印刷塗佈機(offset gravure coater)、3根底部反向塗佈機、4根底部反向塗佈機等。

【0164】

支持薄膜從薄膜塗佈機之捲出軸捲出，通過薄膜塗佈機之塗佈頭時，在支持薄膜上將正型感光性樹脂組成物以預定厚度連續地塗佈而形成光硬化性樹脂層後，以預定溫度與預定時間使其通過熱風循環烘箱，將在支持薄膜上連續地乾燥的光硬化性樹脂層和從與薄膜塗佈機之另一捲出軸捲出之保護薄膜一起以預定之壓力通過層合輥，而和支持薄膜上之光硬化性樹脂層貼合後，捲繞在薄膜塗佈機之捲繞軸以製造。於此情形，熱風循環烘箱之溫度宜為25~150 $^{\circ}\text{C}$ 較理想，通過時間為1~100分鐘較理想，層合輥之壓力宜為0.01~5MPa較佳。

【0165】

然後針對使用本發明之光硬化性乾性膜之圖案形成方法說明。

第 66 頁，共 105 頁(發明說明書)

本發明之使用光硬化性乾性膜之圖案形成方法，首先係從本發明之光硬化性乾性膜將保護薄膜剝離，將露出之光硬化性樹脂層密合於基板。然後曝光，進行曝光後加熱處理(曝光後烘烤(以下為PEB))。然後顯影，再視需要進行後硬化，以成為已形成圖案之硬化皮膜。

【0166】

首先，使光硬化性乾性膜使用薄膜貼合裝置密合於基板。基板有例如矽晶圓、TSV用矽晶圓、塑膠、陶瓷及各種金屬製電路基板等，尤其有開口幅度為10~100 μ m且深度為10~120 μ m之溝、孔之基板。薄膜貼合裝置宜為真空層合機較佳。

【0167】

具體而言，將光硬化性乾性膜安裝在薄膜貼合裝置，將光硬化性乾性膜之保護薄膜剝離並將露出之光硬化性樹脂層於預定真空度之真空腔室內使用預定之壓力之貼合輥，在預定溫度之台座上密合於基板。又，台座之溫度宜為60~120℃較理想，貼合輥之壓力宜為0~5.0MPa較理想，真空腔室之真空度宜為50~500Pa較佳。

【0168】

密合後可使用公知之微影技術形成圖案。在此，為了使光硬化性樹脂層之光硬化反應有效率地進行或為了使光硬化性樹脂層與基板之密合性增進，視需要可進行預備加熱(預烘)。預烘例如可以於40~140℃進行約1分鐘~1小時。

【0169】

其次介隔支持薄膜、或於已剝離了支持薄膜之狀態，介隔光罩而以波長190~500nm之光曝光，並使其硬化。光罩可為例如已挖空了所望圖案者。又，光罩之材質宜為遮蔽波長190~500nm之光者較理想，例如鉻等為較理想，但不限定於此等。

【0170】

波長190~500nm之光，例如從放射線發生裝置發生之各種波長之光，例如：g射線、i射線等紫外線光、遠紫外線光(248nm、193nm)等。並且波長較佳為248~436nm。曝光量例如為10~3,000mJ/cm²較佳。

【0171】

再者，為了提高顯影感度，進行曝光後加熱處理(PEB)。曝光後之加熱處理可以設為例如40~140℃進行0.5~10分鐘。

【0172】

之後以顯影液顯影。本發明之正型感光性樹脂組成物之理想之鹼水溶液即顯影液為2.38%之四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液。顯影可使用通常的方法，例如將已將圖案曝光之基板浸於顯影液等以進行。之後視需要實施洗淨、淋洗、乾燥等，可獲得有所望圖案之光硬化性樹脂層之皮膜。又，無需形成圖案時，例如只單純欲形成均勻皮膜時，不使用光罩，除此以外可依和上述圖案形成方法所述之內容為同樣的方法進行。

【0173】

又，將獲得之圖案使用烘箱、熱板於溫度100~250℃，較佳為150~220℃，更佳為170~190℃進行後硬化。後硬化溫度若為100~250℃，能提高光硬化性樹脂層之皮膜之交聯密度，去除殘存之揮發成分，從對於基板之密合力、耐熱性、強度、進而電特性之觀點，為較理想。並且後硬化時間可設為10分鐘~10小時。

【0174】

依此方式獲得之硬化皮膜，可撓性、與基板之密合性、耐熱性、電特性、機械強度及對於助焊液之藥品耐性優異，使用其作為保護用皮膜之半導體元件之可靠性也優良，尤其可防止溫度循環試驗時之龜裂發生，可理想地作為電氣・電子零件、半導體元件等保護用皮膜。

【0175】

本發明之光硬化性乾性膜，如上，可有效地使用在有溝、孔之基板，故本發明提供在有開口幅度為 $10\sim 100\mu\text{m}$ 且深度為 $10\sim 120\mu\text{m}$ 之溝及孔中之任一者或兩者之基板利用光硬化性乾性膜形成之光硬化性樹脂之硬化物層疊層而成的疊層體。

【0176】

又，本發明提供由依前述圖案形成方法獲得之硬化皮膜構成之電氣・電子零件保護用皮膜。

【0177】

再者，本發明提供將依前述圖案形成方法形成之圖案以硬化之皮膜予以保護之基板。

【0178】

若為如此的基板，會成為以可撓性、密合性、耐熱性、電特性、機械強度、藥品耐性、可靠性、及龜裂耐性優異之硬化皮膜予以保護之基板。

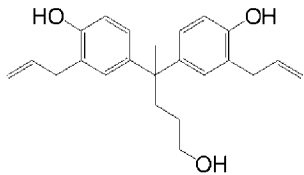
[實施例]**【0179】**

以下舉合成例、實施例對於本發明具體說明，但是本發明不限於下列例。又，下列例中，份代表質量份。

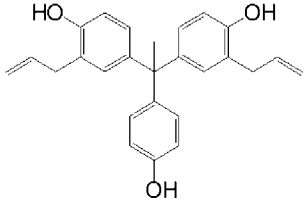
【0180】**I.正型感光性樹脂組成物之製備**

下列合成例使用之化合物(M-1)~(M-13)之化學結構式如以下所示。

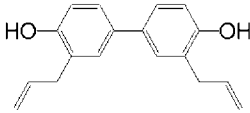
【化84】



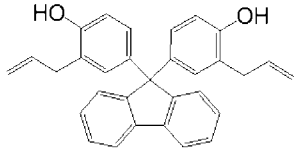
(M-1)



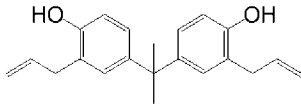
(M-2)



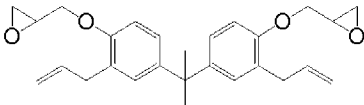
(M-3)



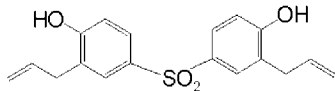
(M-4)



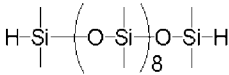
(M-5)



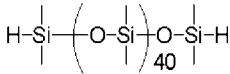
(M-6)



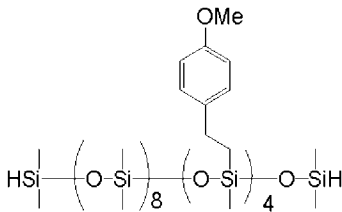
(M-7)



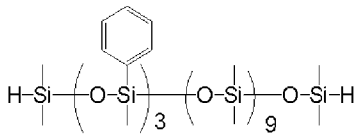
(M-8)



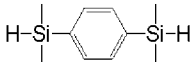
(M-9)



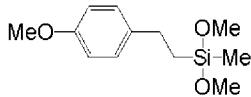
(M-10)



(M-11)



(M-12)

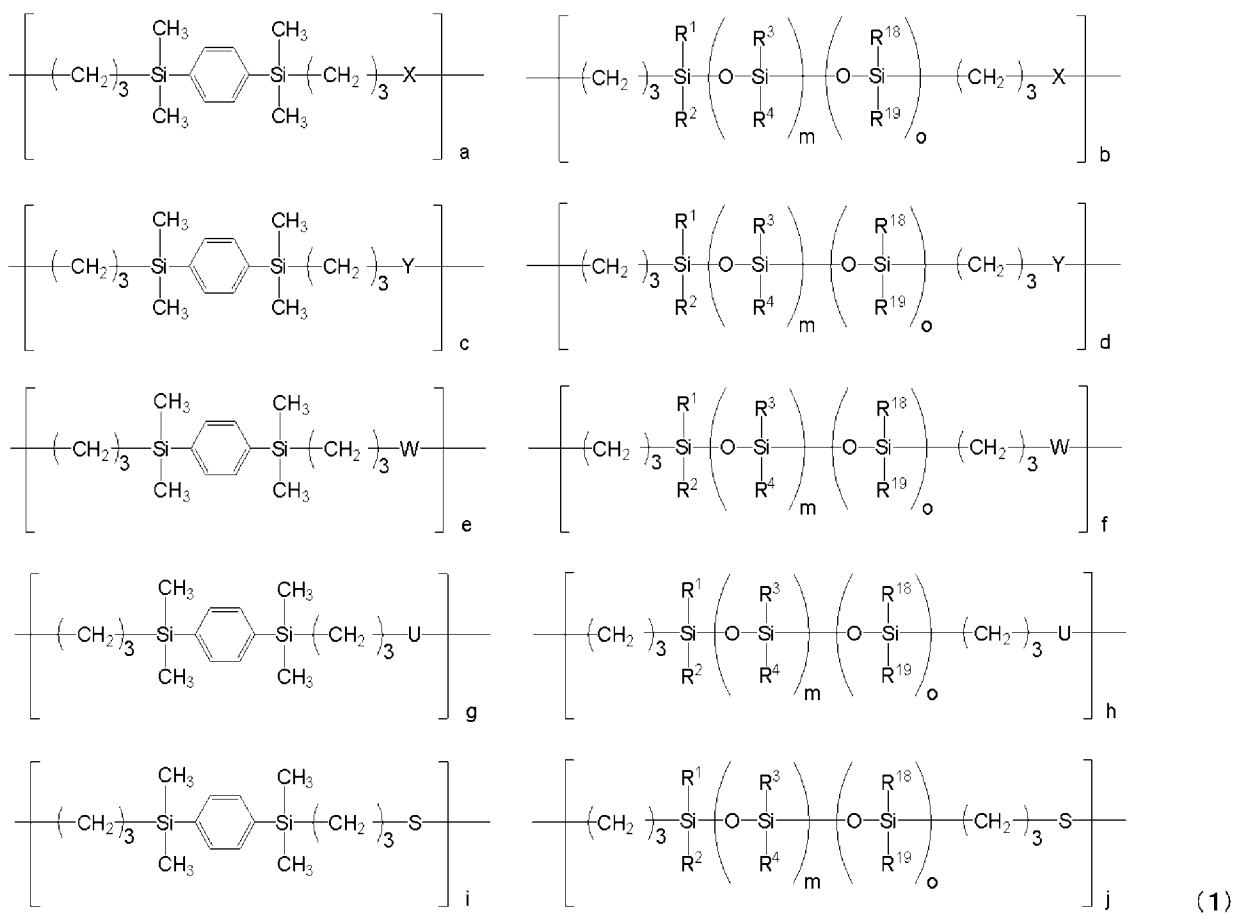


(M-13)

【0181】

又，本發明之正型感光性樹脂組成物中使用的(A)成分之具下列通式(1)表示之重複單元之高分子化合物，例示於下。

【化85】



式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 R^{18} 、 R^{19} 、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、m、o、X、Y、W、U、及S各同前述。

【0182】

[合成例1] 4,4'-雙(4-羥基-3-烯丙基苯基)戊醇(M-1)之合成

於具備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置之5L之燒瓶內裝入雙酚酸458g、碳酸鉀884g、二甲基乙醯胺2,000g，於氮氣環境下在室溫攪拌，滴加烯丙基溴774g後，於60℃攪拌58小時。維持溫度添加碳酸鉀221g、烯丙基溴193g、二甲基乙醯胺500g，再於60℃攪拌20小時。於冰冷下滴加水2,000g，使反應停止後，添加甲苯1,000g、己烷1,000g、水2,000g，分取有機層。將獲得之有機層按順序以水

2,000g、水500g洗4次、飽和食鹽水500g洗淨後，將溶劑餾去，獲得4,4'-雙(4-烯丙氧基苯基)戊烷酸烯丙酯之粗製物686g。

【0183】

於具備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置之5L之燒瓶內，於氮氣環境下添加4,4'-雙(4-烯丙氧基苯基)戊酸烯丙酯655g、四氫呋喃1,310g，使其溶解後，於冰冷下滴加雙(2-甲氧基乙氧基)氫化鋁鈉(70質量%甲苯溶液)605g。於室溫攪拌3小時後，於冰冷下滴加10質量%鹽酸水溶液1,526g，使反應停止。於反應液中添加乙酸乙酯250g、甲苯750g，分取有機層後，以水500g洗淨3次。將獲得之有機層之溶劑餾去後，使其溶於甲苯1,000g，以4質量%氫氧化鈉水溶液300g洗5次、2質量%鹽酸水溶液330g、水300g洗4次。之後，將獲得之有機層的溶劑餾去，獲得4,4'-雙(4-烯丙氧基苯基)戊醇之粗製物555g。

然後於具備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置之5L之燒瓶內，於氮氣環境下添加4,4'-雙(4-烯丙氧基苯基)戊醇500g、N,N-二乙基苯胺500g並使其溶解，加熱到180℃，攪拌18小時後，冷卻至室溫。於冰冷下滴加10質量%鹽酸1,460g，於反應液中添加乙酸乙酯2,400g，分取有機層後，以水2,400g洗4次。將獲得之有機層之溶劑餾去後，使其溶於乙酸乙酯500g，於攪拌中滴加己烷2,000g。之後除去己烷層，將殘留的油狀物質溶於乙酸乙酯500g並回收，將獲得之有機層的溶劑餾去，獲得4,4'-雙(4-羥基-3-烯丙基苯基)戊醇(M-1)466g、產率93%。又，化合物(M-1)，利用¹H-NMR(600MHz)(JEOL-600日本電子)鑑定。

【0184】

[合成例2] 雙(4-羥基-3-烯丙基苯基)-(4-羥基苯基)-甲烷(M-2)之合成

於經氮氣取代之1L之3頸燒瓶中稱量4-羥基苯甲醛50.0g(409mmol)、2-烯丙基苯酚330.0g(2,457mmol)。於室溫攪拌，將4-羥基苯甲醛溶解後移到冰浴，於反應液保持在10℃以下的方式緩慢滴加甲磺酸7.9g。滴加結束後於室溫進行10小時

熟成後，添加甲苯400g、飽和碳酸氫鈉水溶液400g，移到2L分液漏斗。去除水層，再添加飽和碳酸氫鈉水溶液400g，進行分液操作後，以400g之超純水重複2次分液水洗。將取出之有機層以己烷4,400g析出後，去除上清，將殘渣溶於甲苯300g，再以己烷2,000g進行晶析。此操作再重複1次，分濾析出之結晶並乾燥，以獲得雙(4-羥基-3-烯丙基苯基)-(4-羥基苯基)-甲烷(M-2)95g、產率58%。又，化合物(M-2)，利用¹H-NMR(600MHz)(JEOL-600日本電子)鑑定。

【0185】**[合成例3] 3,3'-二烯丙基-4,4'-二羥基-1,1'-聯苯(M-3)之合成**

於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置之3L之4頸燒瓶內添加4,4'-聯苯酚300g、碳酸鉀534g、丙酮1,200g，於氮氣環境下在室溫進行攪拌時，滴加烯丙基氯468g後，於50℃攪拌24小時。冷卻到室溫後添加水1,200g，使反應停止後，分濾析出之結晶。再將獲得之結晶以水1,200g洗淨3次後將溶劑餾去，獲得4,4'-雙(烯丙氧基)-1,1'-聯苯之粗製體429g。

【0186】

然後於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置之3L之燒瓶內，於氮氣環境下添加4,4'-雙(烯丙氧基)-1,1'-聯苯429g、N,N-二乙基苯胺858g，使其溶解，加熱到180℃，攪拌24小時後冷卻到室溫。於冰冷下滴加10質量%鹽酸2,300g，於反應液中添加乙酸乙酯1,500g，分取有機層後，以水1,500g洗淨5次。將獲得之有機層之溶劑餾去後，添加乙酸乙酯93g、己烷2,800g，在室溫攪拌一段時間，使結晶析出，分濾此結晶。之後以己烷1,000g洗淨2次，獲得3,3'-ジ烯丙基-4,4'-二羥基-1,1'-聯苯(M-3)370g，2步驟產率為86%。又，化合物(M-3)係以¹H-NMR(600MHz)(JEOL-600日本電子)鑑定。

【0187】**[合成例4] 化合物(M-13)之合成**

第 73 頁，共 105 頁(發明說明書)

於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置之1L之3頸燒瓶中稱量二甲氧基甲基矽烷348g(3.28mol)、氯化鉑酸之甲苯溶液(5質量%)2.1g，加熱到60℃。於其中費時7小時滴加4-甲氧基苯乙烯400g(2.98mol)。此時，伴隨反應系內溫之上昇，加熱溫度也升高，升高至100℃。滴加結束後冷卻到室溫，進行蒸餾精製，以產率81.4%獲得化合物(M-13)583g。又，化合物(M-13)係以¹H-NMR(600MHz)(JEOL-600日本電子)鑑定。

【0188】**[合成例5] 化合物(M-10)之合成**

於1L之3頸燒瓶中稱量化合物(M-13)212g，於室溫邊攪拌邊於其中添加7.5質量%之氫氧化鉀水溶液162g。投入後加熱到100℃，邊從系內將發生之甲醇抽出邊進行6小時熟成。冷卻到室溫，添加甲苯200g、10質量%鹽酸68g後，宜到1L分液漏斗，去除下層之水層。再以50g之超純水重複3次分液水洗後，將有機層進行減壓濃縮，獲得化合物(M-13)之水解縮合物166g。

【0189】

在經氮氣取代之1L之3頸燒瓶中稱量獲得之水解縮合物164g(若假定縮合之1單位為其分子量，則為0.84mol)、二甲基矽氧烷之環狀4聚物125g(若假定縮合之1單位為其分子量，則為1.69mol)、1,1,3,3-四甲基二矽氧烷37.4g(0.28mol)，於室溫攪拌。邊攪拌邊滴加三氟甲磺酸1.5g，滴加結束後加熱到60℃，進行3小時熟成。放冷到室溫，加入甲苯300g、4質量%之碳酸氫鈉水溶液208g，進行1小時攪拌。移到1L分液漏斗，去除下層之水層，以超純水200g重複2次分液水洗。將有機層進行減壓濃縮，獲得化合物(M-10)。又，化合物(M-10)係利用¹H-NMR(600MHz)(JEOL-600日本電子)鑑定。

【0190】**[合成例6] 高分子化合物(A-1)之合成**

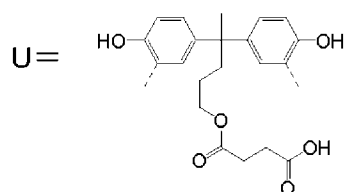
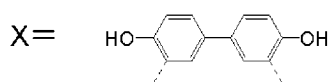
第 74 頁，共 105 頁(發明說明書)

於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置、及回流冷卻器之3L之燒瓶內使化合物(M-1)120g溶解於甲苯350g後，添加化合物(M-3)39g、化合物(M-8)85g，加溫到60℃。之後投入碳載持鉑觸媒(5質量%)1.1g，加溫到90℃，進行3小時熟成。再冷卻到60℃，投入碳載持鉑觸媒(5質量%)1.1g，費時30分鐘於燒瓶內滴加化合物(M-12)62g。此時燒瓶內溫度升高到65~67℃。滴加結束後再於90℃進行3小時熟成，冷卻到室溫後，於反應液中添加甲基異丁酮780g，將該反應溶液以濾器進行加壓過濾，以去除鉑觸媒。再者，於獲得之高分子化合物溶液中添加純水780g，實施攪拌、靜置分液，去除下層之水層。重複此分液水洗操作6次，去除高分子化合物溶液中之微量酸成分。將此高分子化合物溶液中之溶劑進行減壓餾去，同時，添加四氫呋喃750g後，進行減壓濃縮至成為固體成分濃度30質量%之四氫呋喃溶液。

【0191】

然後，於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置、及回流冷卻器之3L之燒瓶內添加上述高分子化合物30質量%四氫呋喃溶液1,000g，添加琥珀酸酐31g、三乙胺32g，加溫到50℃。攪拌2小時後，冷卻至室溫，添加氯化銨飽和水溶液900g、乙酸乙酯1,500g，停止反應。之後去除水層，再以超純水900g重複5次分液水洗操作。將取出之有機層中之溶劑減壓餾去，同時，添加環戊酮600g後，進行減壓濃縮成為固體成分濃度40~50質量%之環戊酮溶液，獲得以環戊酮作為主溶劑之含有羧酸之含高分子化合物(A-1)之溶液。此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，結果以聚苯乙烯換算係重量平均分子量10,000。又，上述通式(1)中， $a=0.220$ ， $b=0.080$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0.513$ ， $h=0.187$ ， $i=0$ ， $j=0$ 。X及U如下。

【化86】



【0192】

[合成例7] 高分子化合物(A-2)之合成

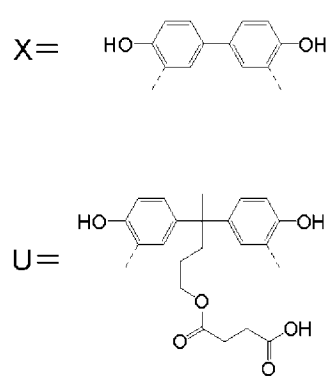
於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置、及回流冷卻器之3L之燒瓶內，使化合物(M-1)120g溶解於甲苯497g後，添加化合物(M-3)91g、化合物(M-8)119g，加溫到60℃。之後投入碳載持鉑觸媒(5質量%)1.6g，加溫到90℃，進行3小時熟成。再冷卻到60℃，投入碳載持鉑觸媒(5質量%)1.6g，費時30分鐘於燒瓶內滴加化合物(M-12)87g。此時，燒瓶內溫度升高到65~67℃。滴加結束後再於90℃進行3小時熟成，冷卻到室溫後，於反應液中添加甲基異丁酮780g，將此反應溶液以濾器加壓過濾以去除鉑觸媒。再於獲得之高分子化合物溶液中添加純水780g，實施攪拌、靜置分液，將下層之水層除去。重複此分液水洗操作6次，去除高分子化合物溶液中之微量酸成分。將此高分子化合物溶液中之溶劑減壓餾去，同時，添加四氫呋喃1,078g後進行減壓濃縮成為固體成分濃度30質量%之四氫呋喃溶液。

【0193】

然後於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置、及回流冷卻器之3L之燒瓶內添加上述高分子化合物30質量%四氫呋喃溶液1,400g，添加琥珀酸酐31g、三乙胺32g，加溫到50℃。進行2小時攪拌後，冷卻至室溫，添加氯化銨飽和水溶液900g、乙酸乙酯1,500g，停止反應。之後去除水層，再以超純水900g重複5次分液水洗操作。將取出之有機層中之溶劑減壓餾去，同時，添加環戊酮600g後，

進行減壓濃縮成為固體成分濃度40~50質量%之環戊酮溶液，獲得以環戊酮作為主溶劑之含有羧酸之含高分子化合物(A-2)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算係為重量平均分子量13,000。又，上述通式(1)中， $a=0.367$ ， $b=0.133$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0.367$ ， $h=0.133$ ， $i=0$ ， $j=0$ 。X及U如下。

【化87】

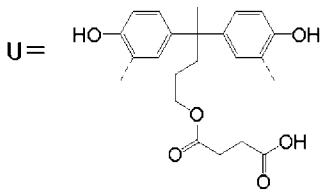
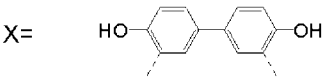


【0194】

[合成例8] 高分子化合物(A-3)之合成

將合成例6中之化合物(M-8)85g替換為化合物(M-9)362g，除此以外以同樣的配方合成高分子化合物，於其中添加環戊酮作為主溶劑，獲得含有高分子化合物(A-3)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，重量平均分子量為30,000。又，上述通式(1)中， $a=0.220$ ， $b=0.080$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0.513$ ， $h=0.187$ ， $i=0$ ， $j=0$ 。X及U如下。

【化88】

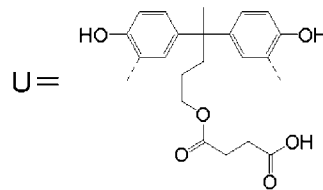
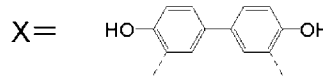


【0195】

[合成例9] 高分子化合物(A-4)之合成

將合成例6中之化合物(M-8)85g替換為化合物(M-10)188g，除此以外依同樣的配方合成高分子化合物，於其中添加環戊酮作為主溶劑，獲得含有高分子化合物(A-4)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，係重量平均分子量為26,000。又，上述通式(1)中，a=0.220，b=0.080，c=0，d=0，e=0，f=0，g=0.513，h=0.187，i=0，j=0。X及U如下。

【化89】



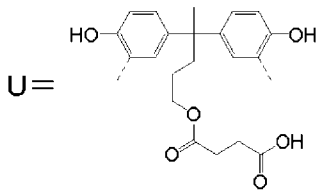
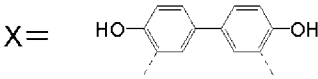
【0196】

[合成例10] 高分子化合物(A-5)之合成

將合成例6中之化合物(M-8)85g替換為化合物(M-11)141g，除此以外依同樣的配方合成高分子化合物，於其中添加環戊酮作為主溶劑，獲得含有高分子化合物(A-5)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC

測定，按聚苯乙烯換算，係重量平均分子量為10,000。又，上述通式(1)中， $a=0.220$ ， $b=0.080$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0.513$ ， $h=0.187$ ， $i=0$ ， $j=0$ 。
X及U如下。

【化90】



【0197】

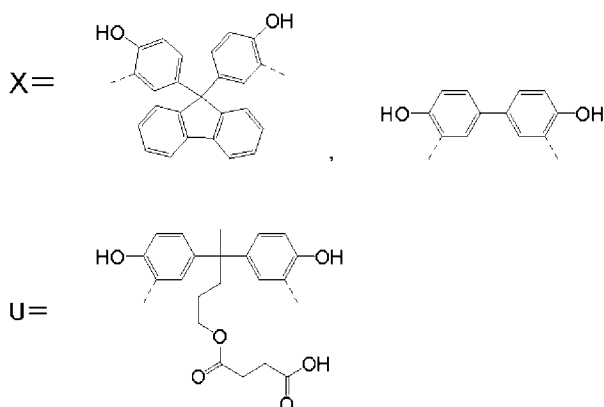
[合成例11] 高分子化合物(A-6)之合成

於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置、及回流冷卻器之3L之燒瓶內，將化合物(M-1)120g溶解於甲苯411g後，添加化合物(M-3)45g、化合物(M-4)24g、化合物(M-10)219g，加溫到60℃。之後，投入碳載持鉑觸媒(5質量%)1.3g，加溫到90℃，進行3小時熟成。再冷卻到60℃，投入碳載持鉑觸媒(5質量%)1.3g，費時30分鐘在燒瓶內滴加化合物(M-12)73g。此時，燒瓶內溫度升高到65~67℃。滴加結束後再於90℃進行3小時熟成，冷卻到室溫後，於反應液中添加甲基異丁酮780g，將此反應溶液以濾器加壓過濾，以去除鉑觸媒。再者，於獲得之高分子化合物溶液中添加純水780g，實施攪拌、靜置分液，去除下層之水層。重複此分液水洗操作6次，去除高分子化合物溶液中之微量酸成分。將此高分子化合物溶液中之溶劑進行減壓餾去，同時，添加四氫呋喃1,050g後，進行減壓濃縮成為固體成分濃度30質量%之四氫呋喃溶液。

【0198】

然後，於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置、及回流冷卻器之3L之燒瓶內裝入上述高分子化合物30質量%四氫呋喃溶液1,500g，添加琥珀酸酐31g、三乙胺32g，加溫到50°C。進行2小時攪拌後，冷卻到室溫，添加氯化銨飽和水溶液900g、乙酸乙酯1,500g，停止反應。之後去除水層，再重複以超純水900g實施分液水洗操作5次。將取出之有機層中之溶劑減壓餾去，同時，添加環戊酮600g後，進行減壓濃縮成為固體成分濃度40~50質量%之環戊酮溶液，獲得以環戊酮作為主溶劑之含有羧酸之含高分子化合物(A-6)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，係為重量平均分子量24,000。又，上述通式(1)中， $a=0.293$ ， $b=0.107$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0.440$ ， $h=0.160$ ， $i=0$ ， $j=0$ 。X及U如下。

【化91】



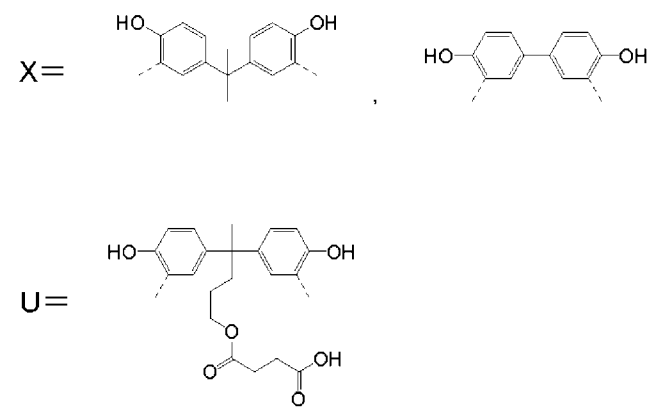
【0199】

[合成例12] 高分子化合物(A-7)之合成

將合成例11中之化合物(M-4)24g替換為化合物(M-5)17g，除此以外依同樣的配方合成高分子化合物，於其中添加環戊酮作為主溶劑，獲得含有高分子化合物(A-7)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，係為重量平均分子量23,000。又，上述通式(1)中， $a=0.293$ ，

$b=0.107$, $c=0$, $d=0$, $e=0$, $f=0$, $g=0.440$, $h=0.160$, $i=0$, $j=0$ 。X及U如下。

【化92】

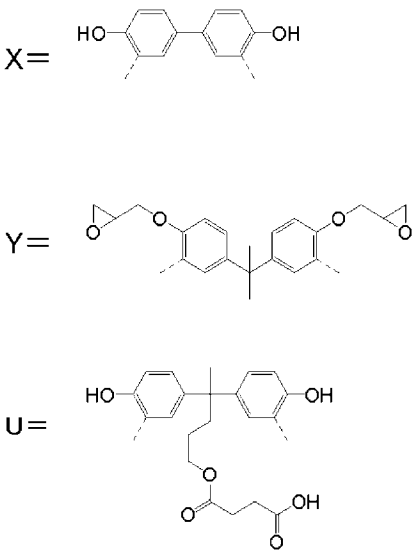


【0200】

[合成例13] 高分子化合物(A-8)之合成

將合成例11中之化合物(M-4)24g替換為化合物(M-6)24g，除此以外以同樣的配方合成高分子化合物，於其中添加環戊酮作為主溶劑，獲得含有高分子化合物(A-8)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算係為重量平均分子量23,000。又，上述通式(1)中， $a=0.220$, $b=0.080$, $c=0.073$, $d=0.027$, $e=0$, $f=0$, $g=0.440$, $h=0.160$, $i=0$, $j=0$ 。X、Y及U如下。

【化93】

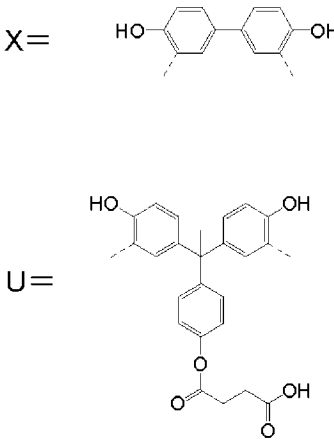


【0201】

[合成例14] 高分子化合物(A-9)之合成

將合成例6中之化合物(M-1)120g替換為化合物(M-2)131g，除此以外依同樣的配方合成高分子化合物，於其中添加環戊酮作為主溶劑，獲得含有高分子化合物(A-9)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，重量平均分子量為10,000。又，上述通式(1)中，a=0.220，b=0.080，c=0，d=0，e=0，f=0，g=0.513，h=0.187，i=0，j=0。X及U如下。

【化94】

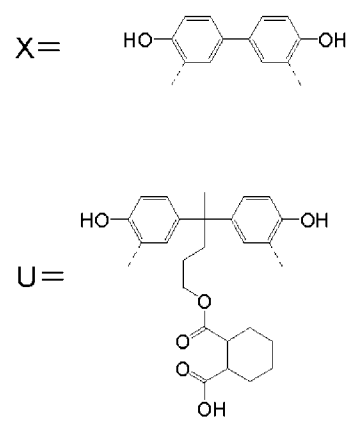


【0202】

[合成例15] 高分子化合物(A-10)之合成

將合成例6中之琥珀酸酐31g替換為環己基二羧酸酐48g，除此以外以同樣的配方合成高分子化合物，並於其中添加環戊酮作為主溶劑，獲得含有高分子化合物(A-10)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，重量平均分子量為10,000。又，上述通式(1)中， $a=0.220$ ， $b=0.080$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0.513$ ， $h=0.187$ ， $i=0$ ， $j=0$ 。X及U如下。

【化95】

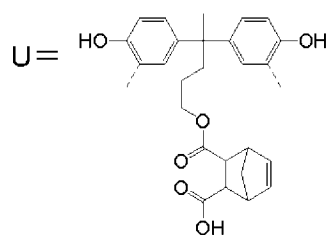
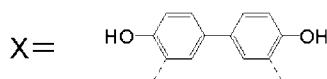


【0203】

[合成例16] 高分子化合物(A-11)之合成

將合成例6中之琥珀酸酐31g替換為5-降莖烯-2,3-二羧酸酐51g，除此以外依同樣的配方合成高分子化合物，並於其中添加環戊酮作為主溶劑，獲得含有高分子化合物(A-11)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，重量平均分子量為10,000。又，上述通式(1)中， $a=0.220$ ， $b=0.080$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0.513$ ， $h=0.187$ ， $i=0$ ， $j=0$ 。X及U如下。

【化96】



【0204】

[合成例17] 高分子化合物(A-12)之合成

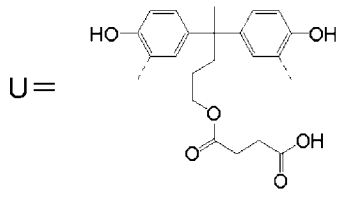
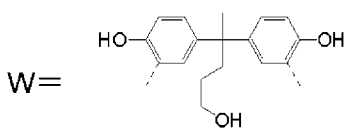
於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置、及回流冷卻器之3L之燒瓶內，將化合物(M-1)171g溶解於甲苯350g後，添加化合物(M-7)85g，加溫到60℃。之後投入碳載持鉑觸媒(5質量%)1.1g，加溫到90℃，進行3小時熟成。再冷卻到60℃，投入碳載持鉑觸媒(5質量%)1.1g，費時30分鐘於燒瓶內滴加化合物(M-11)62g。此時燒瓶內溫度升高到65~67℃。滴加結束後再於90℃進行3小時熟成，冷卻至室溫後，於反應液中添加甲基異丁酮780g，將此反應溶液以濾器進行加壓過濾，以去除鉑觸媒。再者，於獲得之高分子化合物溶液添加純水780g，實施攪拌、靜置分液，去除下層之水層。重複此分液水洗操作6次，去除高分子化合物溶液中之微量酸成分。將此高分子化合物溶液中之溶劑進行減壓餾去，同時，添加四氫呋喃750g後，進行減壓濃縮成為固體成分濃度30質量%之四氫呋喃溶液。

【0205】

然後，於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置、及回流冷卻器之3L之燒瓶內裝入上述高分子化合物30質量%四氫呋喃溶液1,000g，添加琥珀酸酐32g、三乙胺33g，加溫到50℃。進行2小時攪拌後冷卻到室溫，添加氯化銨飽和水溶液900g、乙酸乙酯1,500g，停止反應。之後去除水層，再重複以超純水900g進行分液水洗操作5次。將取出之有機層中之溶劑進行減壓餾去，同時，添加環戊酮600g後，進行減壓濃縮成為固體成分濃度40~50質量%之環戊酮溶液，獲得以環戊酮

作為主溶劑之含有羧酸之含高分子化合物(A-12)之溶液。將此高分子化合物溶液中
之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，重量平均分子量
為10,000。又，上述通式(1)中， $a=0$ ， $b=0$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0.220$ ， $f=0.080$ ，
 $g=0.513$ ， $h=0.187$ ， $i=0$ ， $j=0$ 。W及U如下。

【化97】

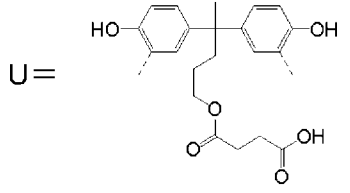


【0206】

[合成例18] 高分子化合物(A-13)之合成

將合成例17使用之琥珀酸酐32g、三乙胺33g各改為琥珀酸酐46g、三乙胺
46g，除此以外依同樣的配方合成高分子化合物，於其中添加環戊酮作為主溶
劑，獲得含有高分子化合物(A-13)之溶液。將此高分子化合物溶液中
之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，重量平均分子量為10,000。又，
上述通式(1)中， $a=0$ ， $b=0$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0.733$ ， $h=0.267$ ， i
 $=0$ ， $j=0$ 。U如下。

【化98】

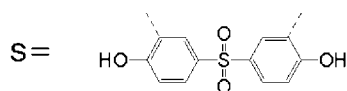


【0207】

[合成例19] 高分子化合物(A-14)之合成

於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置、及回流冷卻器之500ml之燒瓶內添加化合物(M-7)30g、化合物(M-8)13.2g、甲苯13g、丙二醇單甲醚乙酸酯45g並攪拌，升溫到60℃。之後投入碳載持鉑觸媒(5質量%)0.2g，加溫到90℃，進行3小時熟成。再冷卻到60℃，投入碳載持鉑觸媒(5質量%)0.2g，費時30分鐘於燒瓶內滴加化合物(M-12)14g。此時燒瓶內溫度升高到65~67℃。滴加結束後再於90℃進行3小時熟成，冷卻到室溫後，於反應液中添加甲基異丁酮130g，將此反應溶液以濾器進行加壓過濾以去除鉑觸媒。再於獲得之高分子化合物溶液中添加純水130g，實施攪拌、靜置分液，去除下層之水層。重複此分液水洗操作6次，去除高分子化合物溶液中之微量酸成分。將此高分子化合物溶液中之溶劑進行減壓餾去，添加環戊酮150g後，進行減壓濃縮成為固體成分濃度40~50質量%之環戊酮溶液，獲得以環戊酮作為主溶劑之含有酸性苯酚之含高分子化合物(A-14)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，重量平均分子量為10,000。又，上述通式(1)中， $a=0$ ， $b=0$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0$ ， $h=0$ ， $i=0.8$ ， $j=0.2$ 。S如下。

【化99】



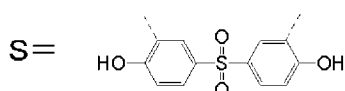
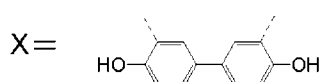
【0208】

[合成例20] 高分子化合物(A-15)之合成

於配備攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置、及回流冷卻器之500ml之燒瓶內添加化合物(M-7)50g、化合物(M-3)17.3g、化合物(M-8)31.9g、甲苯50g、丙二醇單甲醚乙酸酯75g，攪拌並加溫到60℃。之後投入碳載持鉑觸媒(5質量%)0.4g，加溫到90℃，進行3小時熟成。再冷卻到60℃，投入碳載持鉑觸媒(5質量%)0.4g，費時30分鐘於燒瓶內滴加化合物(M-12)33.5g。此時燒瓶內溫度升高到65~67℃。

滴加結束後再於90℃進行3小時熟成，冷卻到室溫後，於反應液中添加甲基異丁酮330g，將此反應溶液以濾器加壓過濾，以去除鉑觸媒。再於獲得之高分子化合物溶液中添加純水330g，實施攪拌、靜置分液，去除下層之水層。重複此分液水洗操作6次，去除高分子化合物溶液中之微量酸成分。將此高分子化合物溶液中之溶劑進行減壓餾去，並添加環戊酮200g後，進行減壓濃縮成為固體成分濃度40~50質量%之環戊酮溶液，獲得以環戊酮作為主溶劑之含有酸性苯酚之含高分子化合物(A-15)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，重量平均分子量為10,000。又，上述通式(1)中， $a=0.16$ ， $b=0.04$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0$ ， $h=0$ ， $i=0.64$ ， $j=0.16$ 。X、S如下。

【化100】

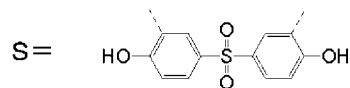
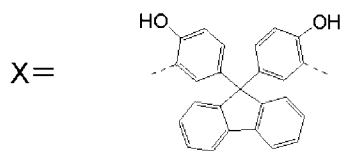


【0209】

[合成例21] 高分子化合物(A-16)之合成

將合成例20中之化合物(M-3)17.3g替換為化合物(M-4)28g，除此以外依同樣的配方合成高分子化合物，於其中添加環戊酮作為主溶劑，獲得含有高分子化合物(A-16)之溶液。將此高分子化合物溶液中之高分子化合物之分子量利用GPC測定，按聚苯乙烯換算，重量平均分子量為10,000。又，上述通式(1)中， $a=0.16$ ， $b=0.04$ ， $c=0$ ， $d=0$ ， $e=0$ ， $f=0$ ， $g=0$ ， $h=0$ ， $i=0.64$ ， $j=0.16$ 。X及S如下。

【化101】



【0210】

使用上述合成例6~21合成之高分子化合物之溶液，依表1及表2記載之組成與摻含量，將因光產生酸且對於鹼水溶液之溶解速度增大之感光材、交聯劑、作為追加溶劑之環戊酮進行摻合，製備成樹脂換算45質量%之樹脂組成物。之後攪拌、混合、溶解後，以特氟龍(註冊商標)製0.5 μm 濾器進行精密過濾，獲得正型感光性樹脂組成物。

【0211】

【表1】

正型感光性樹脂組成物	(A)高分子化合物	(B)感光材	(C)交聯劑		
正型感光性樹脂組成物 1	A-1 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 2	A-2 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 3	A-3 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 4	A-4 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 5	A-5 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 6	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 7	A-7 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 8	A-8 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 9	A-9 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 10	A-10 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 11	A-11 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 12	A-12 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 13	A-13 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 14	A-14 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 15	A-15 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 16	A-16 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 17	A-2 (100 質量份)	B-3' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 18	A-2 (100 質量份)	B-33' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 19	A-2 (100 質量份)	B-34' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-

【0212】

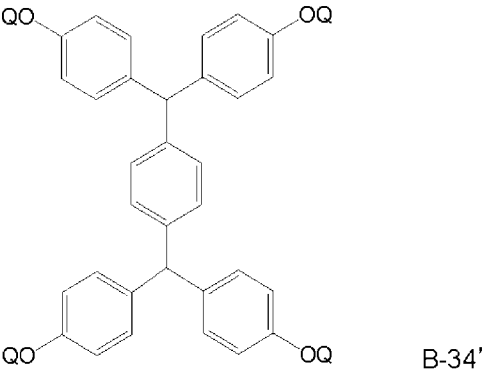
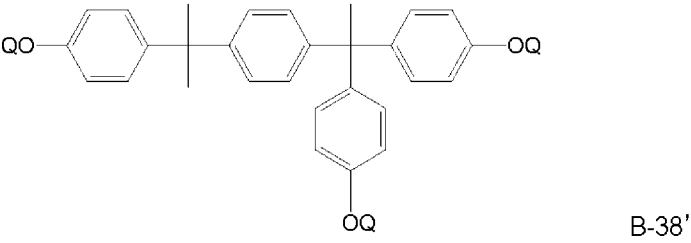
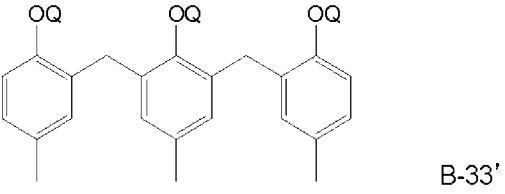
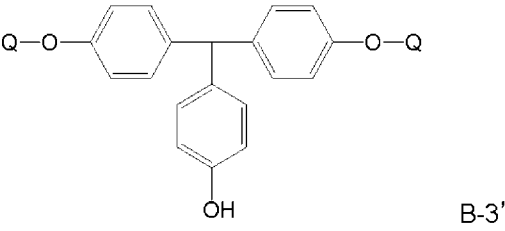
【表2】

正型感光性樹脂組成物	(A)高分子化合物	(B)感光材	(C)交聯劑		
正型感光性樹脂組成物 20	A-15 (100 質量份)	B-3' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 21	A-15 (100 質量份)	B-33' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 22	A-15 (100 質量份)	B-34' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 23	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	-	-
正型感光性樹脂組成物 24	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-3 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 25	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-4 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 26	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-5 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 27	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-6 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 28	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-7 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 29	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-8 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 30	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-9 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 31	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-10 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 32	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-13 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 33	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-14 (15 質量份)	-
正型感光性樹脂組成物 34	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	C-15 (15 質量份)
正型感光性樹脂組成物 35	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-12 (15 質量份)	C-21 (5 質量份)
正型感光性樹脂組成物 36	A-6 (100 質量份)	B-38' (15 質量份)	C-22 (5 質量份)	C-5 (15 質量份)	C-21 (5 質量份)

【0213】

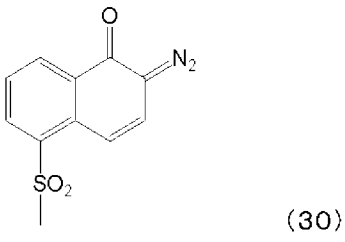
又，表1及表2記載之(B)成分之感光材(B-3')、(B-33')、(B-38')、及(B-34')如下。

【化102】



式中，Q代表下式(30)表示之1,2-萘醌二疊氮化物磺醯基或氫原子，Q之90%為下式(30)表示之1,2-萘醌二疊氮化物磺醯基。

【化103】

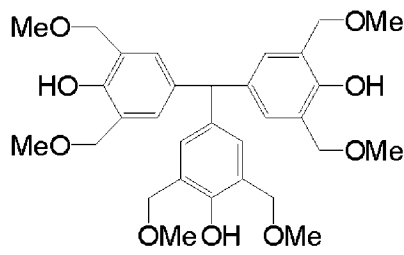


【0214】

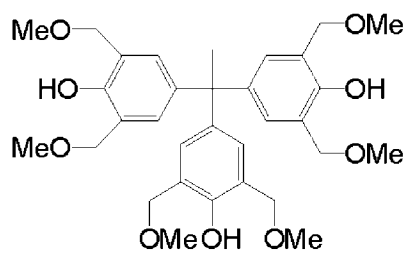
又，表1及表2記載之(C)成分之交聯劑(C-3)~(C-10)、(C-12)~(C-15)、(C-21)、(C-22)如下。

【化104】

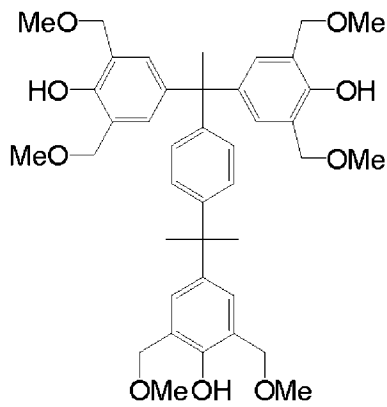
C-3



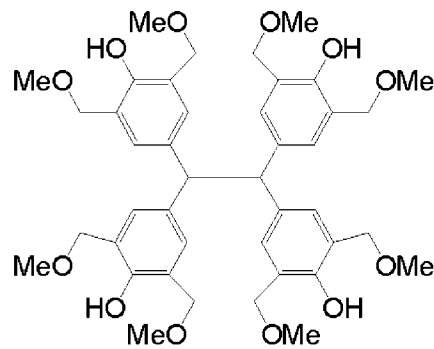
C-4



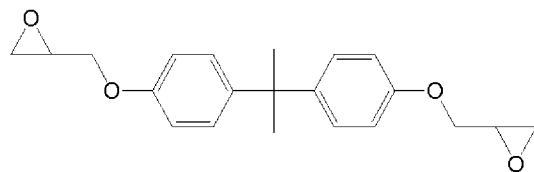
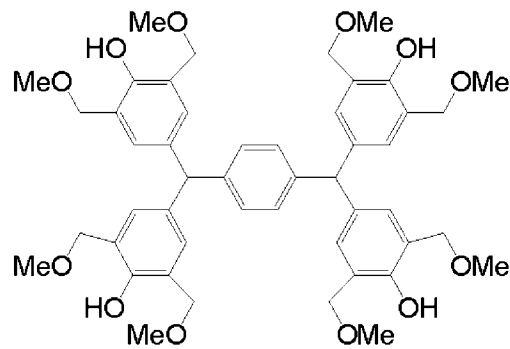
C-5



C-6



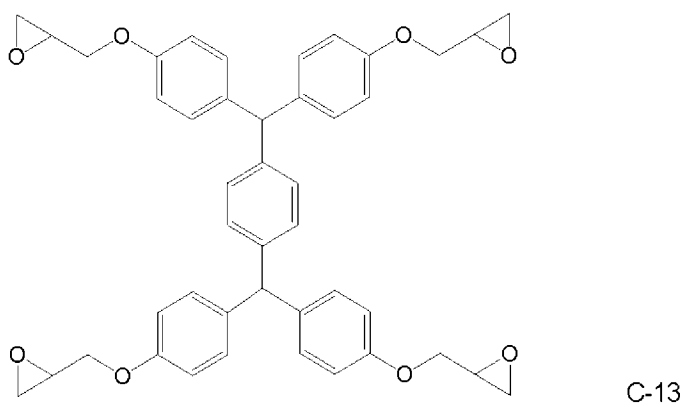
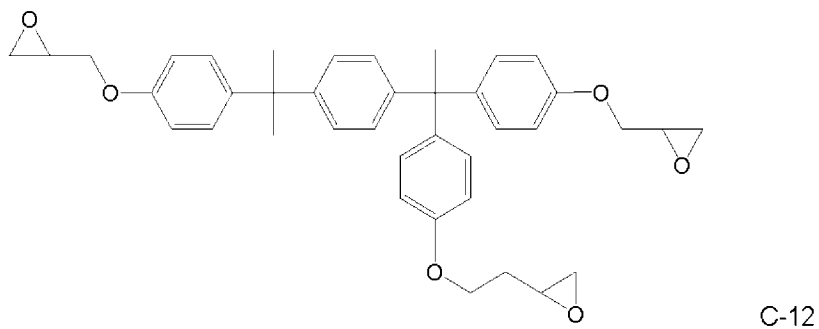
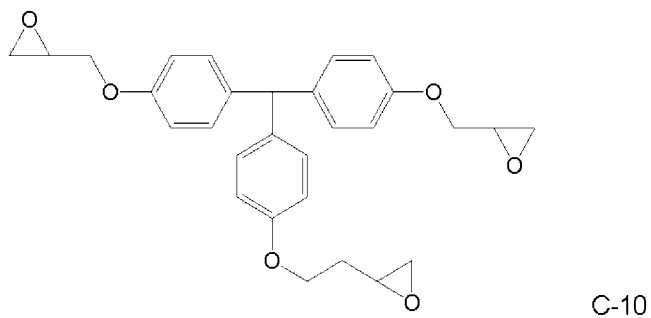
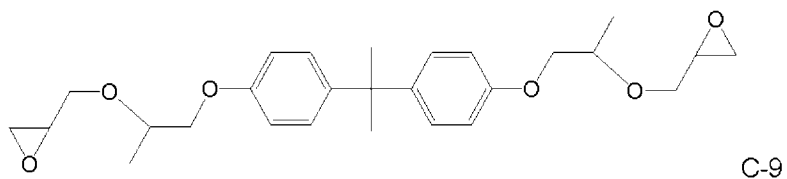
C-7



C-8

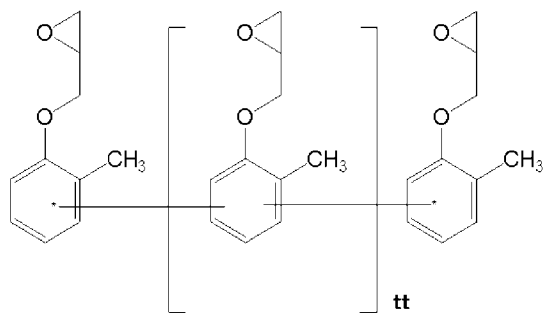
【0215】

【化105】

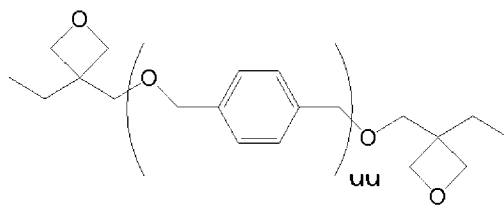


【0216】

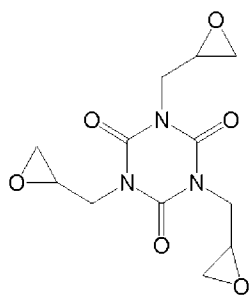
【化106】



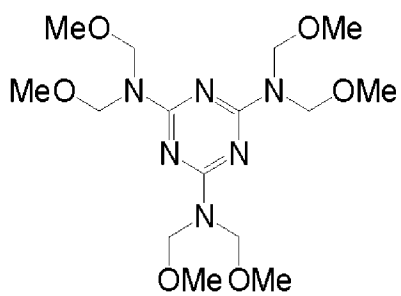
C-14



C-15



C-21



C-22

式中，tt係 $2 \leq tt \leq 3$ ，uu係 $1 \leq uu \leq 3$ 。

【0217】

II.曝光、圖案形成

將上述正型感光性樹脂組成物1~36配藥在矽基板上5mL後，將基板旋轉，亦即利用旋塗法進行塗佈成為膜厚20 μ m。

然後在熱板上實施100℃、2分鐘之預烘。然後使用SUSS Microtec(股)製之遮罩對準儀(製品名：MA-8)，安裝可形成縱橫1：1排列20 μ m之孔之遮罩，實施寬頻光之曝光。曝光後使用2.38%四甲基氫氧化銨水溶液作為顯影液，實施1分鐘浸置顯影3次，進行圖案化。然後在獲得之基板上將圖案，於氮氣環境下，使用烘箱於180℃進行2小時後硬化。

同樣地將矽基板換成在SiN基板上、Cu基板上，也進行圖案化。

【0218】

然後以能觀察獲得之孔圖案之形狀之方式，將各基板切開，使用掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察孔圖案形狀。以孔之口徑和遮罩尺寸20 μ m為相同尺寸地完成孔圖案之口徑之最適曝光量(365nm光換算之曝光量)示於表3及表4。又，觀察到的形狀示於表3及表4。

【0219】

【表3】

實施例	正型感光性樹脂組成物	矽基板上形狀 曝光量(mJ)	SiN 基板上形狀 曝光量(mJ)	Cu 基板上形狀 曝光量(mJ)
實施例 1	正型感光性樹脂組成物 1	順推拔 320mJ	順推拔 360mJ	順推拔 320mJ
實施例 2	正型感光性樹脂組成物 2	順推拔 380mJ	順推拔 400mJ	順推拔 380mJ
實施例 3	正型感光性樹脂組成物 3	順推拔 400mJ	順推拔 460mJ	順推拔 420mJ
實施例 4	正型感光性樹脂組成物 4	順推拔 460mJ	順推拔 500mJ	順推拔 460mJ
實施例 5	正型感光性樹脂組成物 5	順推拔 500mJ	順推拔 500mJ	順推拔 520mJ
實施例 6	正型感光性樹脂組成物 6	順推拔 500mJ	順推拔 540mJ	順推拔 500mJ
實施例 7	正型感光性樹脂組成物 7	順推拔 500mJ	順推拔 520mJ	順推拔 500mJ
實施例 8	正型感光性樹脂組成物 8	順推拔 520mJ	順推拔 560mJ	順推拔 520mJ
實施例 9	正型感光性樹脂組成物 9	順推拔 500mJ	順推拔 540mJ	順推拔 500mJ
實施例 10	正型感光性樹脂組成物 10	順推拔 520mJ	順推拔 560mJ	順推拔 520mJ
實施例 11	正型感光性樹脂組成物 11	順推拔 540mJ	順推拔 600mJ	順推拔 560mJ
實施例 12	正型感光性樹脂組成物 12	順推拔 540mJ	順推拔 600mJ	順推拔 560mJ
實施例 13	正型感光性樹脂組成物 13	順推拔 520mJ	順推拔 560mJ	順推拔 520mJ
實施例 14	正型感光性樹脂組成物 14	順推拔 540mJ	順推拔 600mJ	順推拔 560mJ
實施例 15	正型感光性樹脂組成物 15	順推拔 500mJ	順推拔 540mJ	順推拔 500mJ
實施例 16	正型感光性樹脂組成物 16	順推拔 540mJ	順推拔 560mJ	順推拔 560mJ
實施例 17	正型感光性樹脂組成物 17	順推拔 520mJ	順推拔 560mJ	順推拔 520mJ
實施例 18	正型感光性樹脂組成物 18	順推拔 480mJ	順推拔 520mJ	順推拔 480mJ
實施例 19	正型感光性樹脂組成物 19	順推拔 480mJ	順推拔 500mJ	順推拔 480mJ

【0220】

【表4】

實施例	正型感光性樹脂組成物	矽基板上形狀 曝光量(mJ)	SiN 基板上形狀 曝光量(mJ)	Cu 基板上形狀 曝光量(mJ)
實施例 20	正型感光性樹脂組成物 20	順推拔 520mJ	順推拔 560mJ	順推拔 520mJ
實施例 21	正型感光性樹脂組成物 21	順推拔 520mJ	順推拔 560mJ	順推拔 520mJ
實施例 22	正型感光性樹脂組成物 22	順推拔 520mJ	順推拔 560mJ	順推拔 520mJ
實施例 23	正型感光性樹脂組成物 23	順推拔 540mJ	順推拔 560mJ	順推拔 560mJ
實施例 24	正型感光性樹脂組成物 24	順推拔 560mJ	順推拔 560mJ	順推拔 560mJ
實施例 25	正型感光性樹脂組成物 25	順推拔 560mJ	順推拔 560mJ	順推拔 560mJ
實施例 26	正型感光性樹脂組成物 26	順推拔 500mJ	順推拔 540mJ	順推拔 500mJ
實施例 27	正型感光性樹脂組成物 27	順推拔 520mJ	順推拔 560mJ	順推拔 520mJ
實施例 28	正型感光性樹脂組成物 28	順推拔 560mJ	順推拔 560mJ	順推拔 560mJ
實施例 29	正型感光性樹脂組成物 29	順推拔 560mJ	順推拔 580mJ	順推拔 560mJ
實施例 30	正型感光性樹脂組成物 30	順推拔 540mJ	順推拔 560mJ	順推拔 540mJ
實施例 31	正型感光性樹脂組成物 31	順推拔 540mJ	順推拔 560mJ	順推拔 540mJ
實施例 32	正型感光性樹脂組成物 32	順推拔 560mJ	順推拔 580mJ	順推拔 560mJ
實施例 33	正型感光性樹脂組成物 33	順推拔 580mJ	順推拔 580mJ	順推拔 580mJ
實施例 34	正型感光性樹脂組成物 34	順推拔 560mJ	順推拔 580mJ	順推拔 560mJ
實施例 35	正型感光性樹脂組成物 35	順推拔 580mJ	順推拔 600mJ	順推拔 580mJ
實施例 36	正型感光性樹脂組成物 36	順推拔 580mJ	順推拔 580mJ	順推拔 580mJ

【0221】

如表3及表4所示，本發明之正型感光性樹脂組成物1~36，藉由使用2.38%四甲基氫氧化銨水溶液作為顯影液，可以圖案化。又，本發明之正型感光性樹脂組成物1~36之圖案輪廓成為順推拔，獲得極良好之形狀。再者，即使是SiN基板、Cu基板這類於顯影中易剝離之基板，也未觀察到剝離。

【0222】

III.光硬化性乾性膜之製作

然後，就光硬化性乾性膜用途，以和上述同樣方式使用合成例6~21合成之高分子化合物之溶液，並且不追加摻合環戊酮，除此以外同上述，以表1記載之組成與摻含量將因光產生酸且對於鹼水溶液之溶解速度增大之感光材、交聯劑

予以摻合，之後、攪拌、混合、溶解後，以特氟龍(註冊商標)製1.0 μm 濾器進行精密過濾，獲得正型感光性樹脂組成物1'~16'。

【0223】

薄膜塗佈機使用模塗機、支持薄膜使用聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜(厚度38 μm)，將正型感光性樹脂組成物1'~16'在支持薄膜上以50 μm 之塗佈厚度進行塗佈。其次，通過設定在100 $^{\circ}\text{C}$ 之熱風循環烘箱(長度4米)5分鐘，以於支持薄膜上形成光硬化性樹脂層。再從光硬化性樹脂層之上將作為保護薄膜之聚乙烯薄膜(厚度50 μm)使用層合輥以壓力1MPa貼合，製成光硬化性乾性膜1~16。

又，光硬化性樹脂層之膜厚為50 μm 。薄膜之例彙整在表5的實施例。

【0224】

IV.曝光、圖案形成

將如上述製作之光硬化性乾性膜1~16之保護薄膜予以剝離，使用TAKATORI(股)製之真空層合機(製品名：TEAM-100RF)，將真空腔室內設為真空度100Pa，於溫度條件100 $^{\circ}\text{C}$ 使支持薄膜上之光硬化性樹脂層密合在矽基板。回到常壓後，將基板冷卻到25 $^{\circ}\text{C}$ ，從真空層合機取出，並將支持薄膜剝離。將支持薄膜剝離後，於熱板上於100 $^{\circ}\text{C}$ 實施5分鐘之預烘。

然後，使用SUSS MICROTEC(股)製之遮罩對準儀(製品名：MA-8)，安裝能形成縱橫1：1排列40 μm 之孔之遮罩，實施寬頻光之曝光。之後使用2.38%四甲基氫氧化銨水溶液作為顯影液，重複1分鐘之浸置顯影5次，實施圖案化。然後使用烘箱於180 $^{\circ}\text{C}$ 於氮氣環境下進行2小時後硬化。

同樣，將矽基板替換為在SiN基板上、Cu基板上層合如上述製作之光硬化性乾性膜1~16後進行圖案化。

【0225】

然後以能觀察獲得之孔圖案之形狀之方式，將各基板切開，使用掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察孔圖案形狀。以孔之口徑和遮罩尺寸40μm為相同尺寸地完成孔圖案之口徑之最適曝光量(365nm光換算之曝光量)示於表5。

【0226】

【表5】

實施例	光硬化性乾性膜	矽基板上形狀 曝光量(mJ)	SiN 基板上形狀 曝光量(mJ)	Cu 基板上形狀 曝光量(mJ)
實施例 37	光硬化性乾性膜 1	順推拔 400mJ	順推拔 460mJ	順推拔 440mJ
實施例 38	光硬化性乾性膜 2	順推拔 580mJ	順推拔 620mJ	順推拔 620mJ
實施例 39	光硬化性乾性膜 3	順推拔 540mJ	順推拔 580mJ	順推拔 540mJ
實施例 40	光硬化性乾性膜 4	順推拔 560mJ	順推拔 620mJ	順推拔 580mJ
實施例 41	光硬化性乾性膜 5	順推拔 580mJ	順推拔 640mJ	順推拔 620mJ
實施例 42	光硬化性乾性膜 6	順推拔 640mJ	順推拔 640mJ	順推拔 640mJ
實施例 43	光硬化性乾性膜 7	順推拔 620mJ	順推拔 680mJ	順推拔 620mJ
實施例 44	光硬化性乾性膜 8	順推拔 620mJ	順推拔 660mJ	順推拔 600mJ
實施例 45	光硬化性乾性膜 9	順推拔 640mJ	順推拔 680mJ	順推拔 640mJ
實施例 46	光硬化性乾性膜 10	順推拔 620mJ	順推拔 680mJ	順推拔 620mJ
實施例 47	光硬化性乾性膜 11	順推拔 640mJ	順推拔 540mJ	順推拔 620mJ
實施例 48	光硬化性乾性膜 12	順推拔 620mJ	順推拔 640mJ	順推拔 600mJ
實施例 49	光硬化性乾性膜 13	順推拔 640mJ	順推拔 620mJ	順推拔 580mJ
實施例 50	光硬化性乾性膜 14	順推拔 660mJ	順推拔 640mJ	順推拔 580mJ
實施例 51	光硬化性乾性膜 15	順推拔 620mJ	順推拔 640mJ	順推拔 600mJ
實施例 52	光硬化性乾性膜 16	順推拔 640mJ	順推拔 640mJ	順推拔 640mJ

【0227】

如表5所示，使用了本發明之正型感光性樹脂組成物之光硬化性乾性膜，能利用鹼水溶液進行顯影、圖案化。又，圖案輪廓良好，在SiN基板上、Cu基板上未發生顯著的剝離。

【0228】

V.填埋性能

準備形成了開口徑為10~100μm(10μm刻度)及深度為10~120μm(10μm刻度)之圓形孔各200個之6吋(150mm)矽晶圓。針對光硬化性乾性膜3~5、10、14、15，將其保護薄膜剝離，使用TAKATORI(股)製之真空層合機(製品名：TEAM-100RF)，將真空腔室內設為真空度100Pa，於溫度條件100℃使支持薄膜上之光硬化性樹脂層密合於基板。回到常壓後，將基板冷卻至25℃，從真空層合機取出，並將支持薄膜剝離。將支持薄膜剝離後，在熱板上以100℃實施5分鐘之預烘。

然後不實施曝光，使用2.38%四甲基氫氧化銨水溶液作為顯影液，重複實施1分鐘之浸置顯影5次。之後使用烘箱於180℃於氮氣環境下實施2小時後硬化。然後，切割獲得之基板，露出圓形孔之剖面，使用掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察上述圓形孔之剖面，並評價有無缺陷。其結果示於表6。

【0229】

【表6】

實施例	光硬化性乾性膜	圓形孔之剖面觀察結果
實施例 39	光硬化性乾性膜 3	無缺陷。填埋良好
實施例 40	光硬化性乾性膜 4	無缺陷。填埋良好
實施例 41	光硬化性乾性膜 5	無缺陷。填埋良好
實施例 46	光硬化性乾性膜 10	無缺陷。填埋良好
實施例 50	光硬化性乾性膜 14	無缺陷。填埋良好
實施例 51	光硬化性乾性膜 15	無缺陷。填埋良好

【0230】

如表6，密合了本發明之光硬化性乾性膜之矽晶圓之圓形孔皆無缺陷地填充，作為電氣・電子零件保護用皮膜之填埋性能良好。

【0231】

VI.電特性(絕緣破壞強度)

將上述膜厚50μm之光硬化性乾性膜3~5、10、14、15之保護薄膜剝離，並將支持薄膜上之光硬化性樹脂層以100℃之溫度條件密合在JIS K 6249規定的基板。然後將基板冷卻到室溫，並將支持薄膜剝離。然後將支持薄膜剝離後，於

熱板上於100℃實施5分鐘之預烘。再者，不實施曝光，將基板於110℃進行5分鐘加熱(PEB)並冷卻。之後，使用2.38%四甲基氫氧化銨水溶液作為顯影液，實施1分鐘之浸置顯影3次。然後使用烘箱於180℃邊噴吹氮氣邊進行後硬化2小時，製作絕緣破壞強度測定用之基板。並且，依據JIS K 6249規定之測定方法，測定絕緣破壞強度。其結果示於表7。

【0232】

VII.密合性

將上述膜厚50μm之光硬化性乾性膜3~5、10、14、15之保護薄膜剝離，使用真空層合機，將真空腔室內設定為真空度100Pa，以100℃之溫度條件使支持薄膜上之光硬化性樹脂層密合在無處理之直徑6吋(150mm)矽晶圓。回到常壓後，將基板冷卻到25℃，從真空層合機取出，並將支持薄膜剝離。將支持薄膜剝離後，於熱板上於100℃實施5分鐘之預烘。

然後不實施曝光，將基板於110℃進行5分鐘加熱(PEB)並冷卻。之後，使用烘箱於180℃於氮氣環境下進行2小時後硬化，獲得附硬化皮膜之晶圓。

【0233】

將此晶圓切出1×1cm之正方形。然後使用專用治具在切開的晶圓安裝附有環氧黏著劑之鋁銷。之後使用烘箱於150℃加熱1小時，使鋁銷黏著在基板。冷卻到室溫後，使用薄膜密合強度測定裝置(Sebastian Five-A)，以阻力評價初始之密合性。測定條件係測定速度為0.2kg/sec。圖1係顯示密合性測定方法之說明圖。又，圖1之1代表矽晶圓(基板)、2代表硬化皮膜、3代表附黏著劑之鋁銷、4代表支持台、5代表抓取部，6代表拉伸方向。獲得之數值係12點測定之平均值，數值越高，代表硬化皮膜對於基板之密合性越高。將獲得之數值進行比較，以評價密合性。其結果示於表7。

【0234】

再者，於晶圓上之硬化皮膜塗佈助焊液，於220℃進行30秒加熱，冷卻後以純水洗淨，於室溫進行2小時乾燥後，針對此硬化皮膜使用上述薄膜密合強度測定裝置，和初始同樣地評價劣化後之密合性。其結果示於表7。

【0235】

VIII.龜裂耐性

將上述膜厚50μm之光硬化性乾性膜3~5、10、14、15之保護薄膜剝離，使用真空層合機，將真空腔室內設為真空度100Pa，以100℃之溫度條件使支持薄膜上之光硬化性樹脂層密合於上述填埋性能之試驗使用之基板。回到常壓後，將基板冷卻到25℃，從真空層合機取出，並將支持薄膜剝離。支持薄膜剝離後，在熱板上於100℃實施5分鐘之預烘。

然後不實施曝光，而使用2.38%四甲基氫氧化銨水溶液作為顯影液，實施1分鐘之浸置顯影3次。然後使用烘箱，於180℃邊噴吹氮氣邊進行後硬化2小時。

將已形成此硬化皮膜之基板投入以-55~+150℃作為1個循環的溫度循環試驗機，針對上述硬化皮膜中是否有龜裂發生，檢查直到1,000次循環。其結果示於表7。

【0236】

IX.剝離液耐性

將上述膜厚50μm之光硬化性乾性膜3~5、10、14、15之保護薄膜剝離，使用真空層合機，將真空腔室內設為真空度100Pa，以100℃之溫度條件使支持薄膜上之光硬化性樹脂層密合於無處理之直徑6吋(150mm)矽晶圓。回到常壓後，將基板冷卻到25℃，從真空層合機取出，並將支持薄膜剝離。

然後將支持薄膜剝離後，在熱板上於100℃實施5分鐘之預烘。然後不實施曝光，而將基板於110℃進行5分鐘加熱(PEB)並冷卻。之後使用2.38%四甲基氫

氧化銨水溶液作為顯影液，實施1分鐘之浸置顯影3次。然後使用烘箱於180℃於氮氣環境下進行2小時後硬化，獲得15mm×15mm之正方形圖案硬化皮膜。

然後，將基板於NMP(N-甲基吡咯烷酮)中於室溫浸漬1小時後，檢查外觀及膜厚變化，並評價剝離液耐性。其結果示於表7。

【0237】

【表7】

實施例	電特性 絕緣破壞強度 (V/μm)	密合性		龜裂耐性 (溫度循環試驗後)	剝離液耐性 (NMP 浸漬後)
		初始 (mN)	劣化後 (mN)		
實施例 39	340	400	360	無龜裂	外觀、膜厚無變化
實施例 40	330	420	360	無龜裂	外觀、膜厚無變化
實施例 41	350	380	360	無龜裂	外觀、膜厚無變化
實施例 46	345	390	360	無龜裂	外觀、膜厚無變化
實施例 50	350	400	360	無龜裂	外觀、膜厚無變化
實施例 51	350	420	360	無龜裂	外觀、膜厚無變化

【0238】

如表7，若是使用本發明之光硬化性乾性膜實施圖案形成而獲得之硬化皮膜，則作為電氣・電子零件保護用皮膜之電特性、密合性、龜裂耐性、剝離液耐性皆良好。

【0239】

又，本發明不限於上述實施形態。上述實施形態係例示，和本發明之申請專利範圍記載之技術思想有實質相同之構成且發揮同樣作用效果者，皆包括在本發明之技術範圍內。

【符號說明】

【0240】

- 1 矽晶圓(基板)
- 2 硬化皮膜

- 3 附黏著劑之鋁銷
- 4 支持台
- 5 抓取部
- 6 拉伸方向



申請日: 106/03/02

IPC分類: G03F7/075 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

正型感光性樹脂組成物、光硬化性乾性膜及其製造方法、圖案形成方法及疊層體

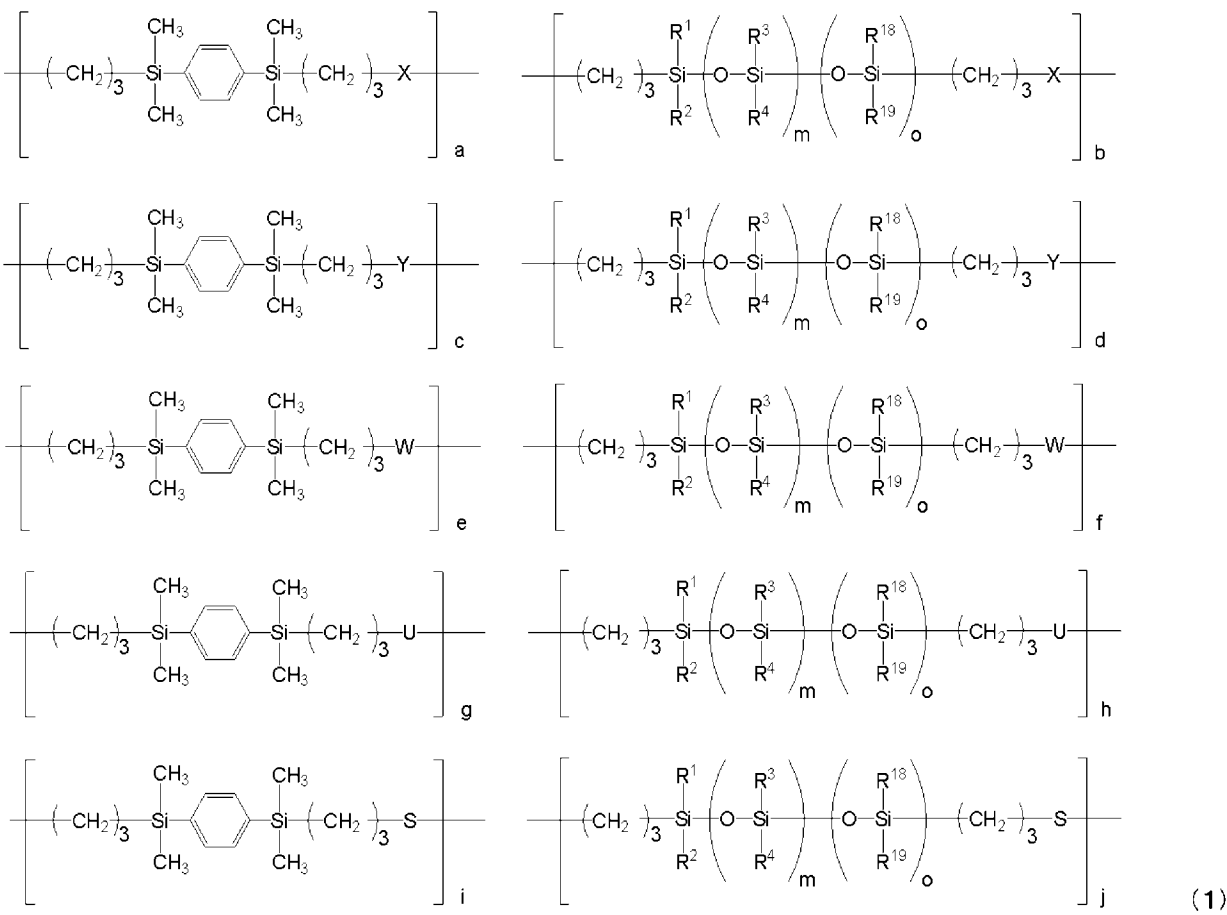
【英文發明名稱】

POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTO-CURABLE DRY FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, PATTERNING PROCESS, AND LAMINATE

【中文】

本發明提供一種正型感光性樹脂組成物，能夠改善在如Cu、Al之金屬配線、電極、基板上，尤其如SiN之基板上發生之剝離之問題，將泛用的2.38%TMAH水溶液使用於顯影液能於圖案底部、基板上不發生渣滓、拖尾而以順推拔的形狀形成微細的圖案。一種正型感光性樹脂組成物，含有：(A)具有矽氧烷鏈之高分子化合物，其具有下列通式(1)表示之重複單元且重量平均分子量為3,000~500,000；(B)因光產生酸且對於鹼水溶液之溶解速度增大之感光材；(C)交聯劑；及(D)溶劑。

[化1]

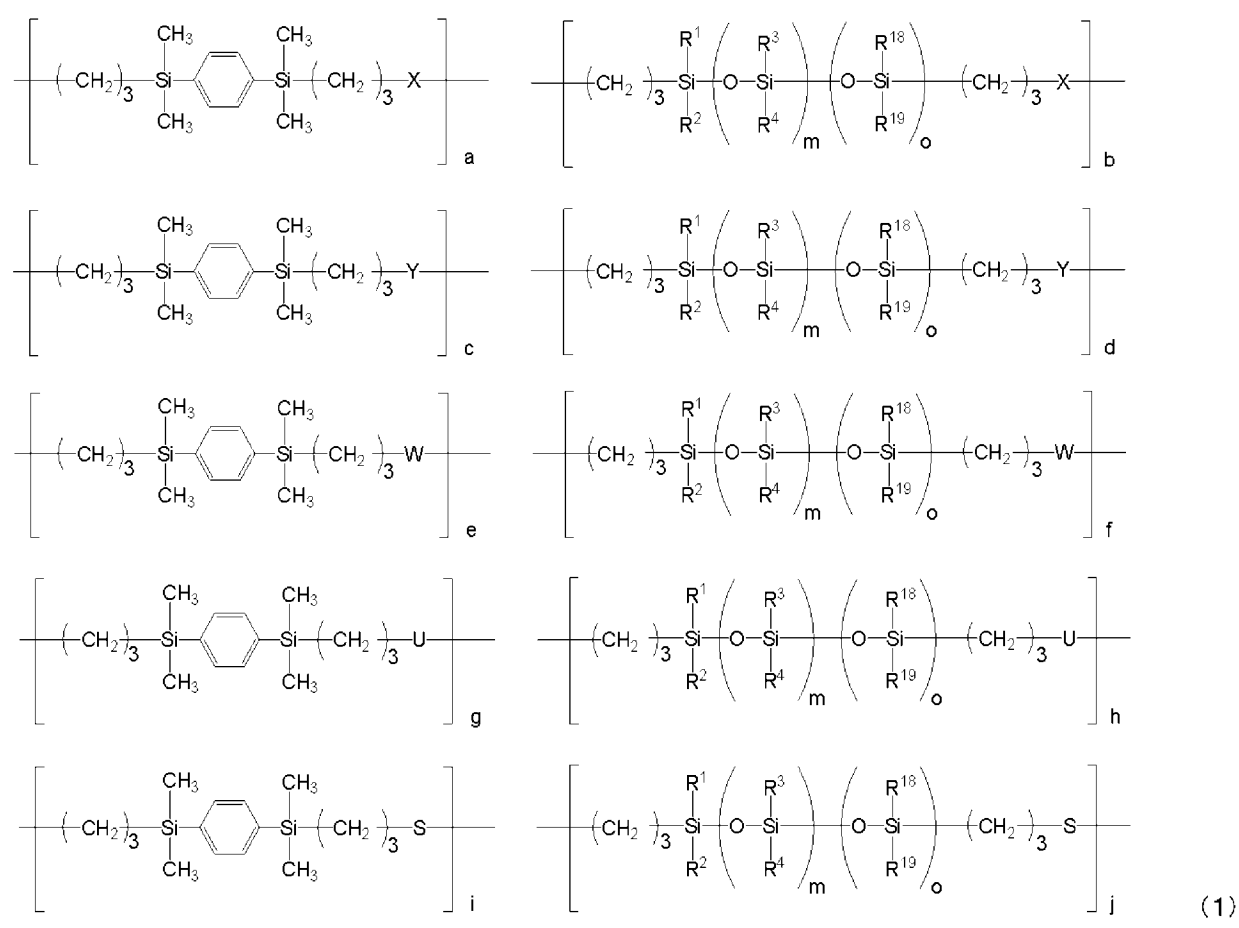


【英文】

The present invention provides a positive photosensitive resin composition containing (A) a polymer compound containing a siloxane chain, the polymer compound having a repeating unit shown by the general formula (1) and a weight average molecular weight of 3,000 to 500,000, (B) a photosensitive material capable of generating an acid by light and increasing a dissolution rate in an aqueous alkaline solution, (C) a crosslinking agent, and (D) a solvent. There can be provided a positive photosensitive resin composition that can remedy the problem of delamination caused on a metal wiring such as Cu and Al, an electrode, and a substrate, especially on a substrate such as SiN, and can form a fine pattern having a forward tapered shape

without generating a scum and a footing profile in the pattern bottom and on the substrate when a widely used 2.38% TMAH aqueous solution is used as the developer.

[化1]



【指定代表圖】 無

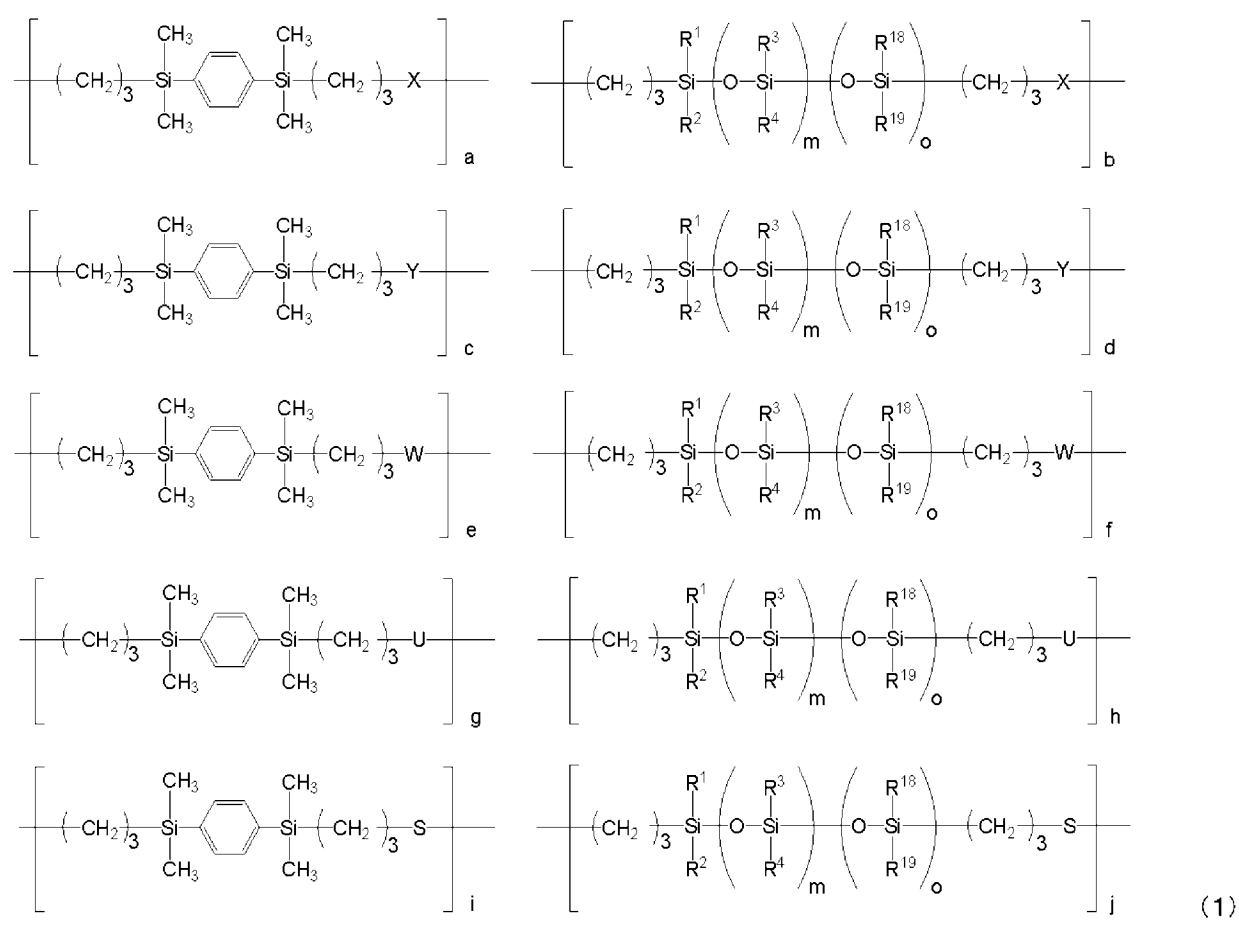
【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

without generating a scum and a footing profile in the pattern bottom and on the substrate when a widely used 2.38% TMAH aqueous solution is used as the developer.

[化1]



(1)

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種正型感光性樹脂組成物，

其特徵為含有：

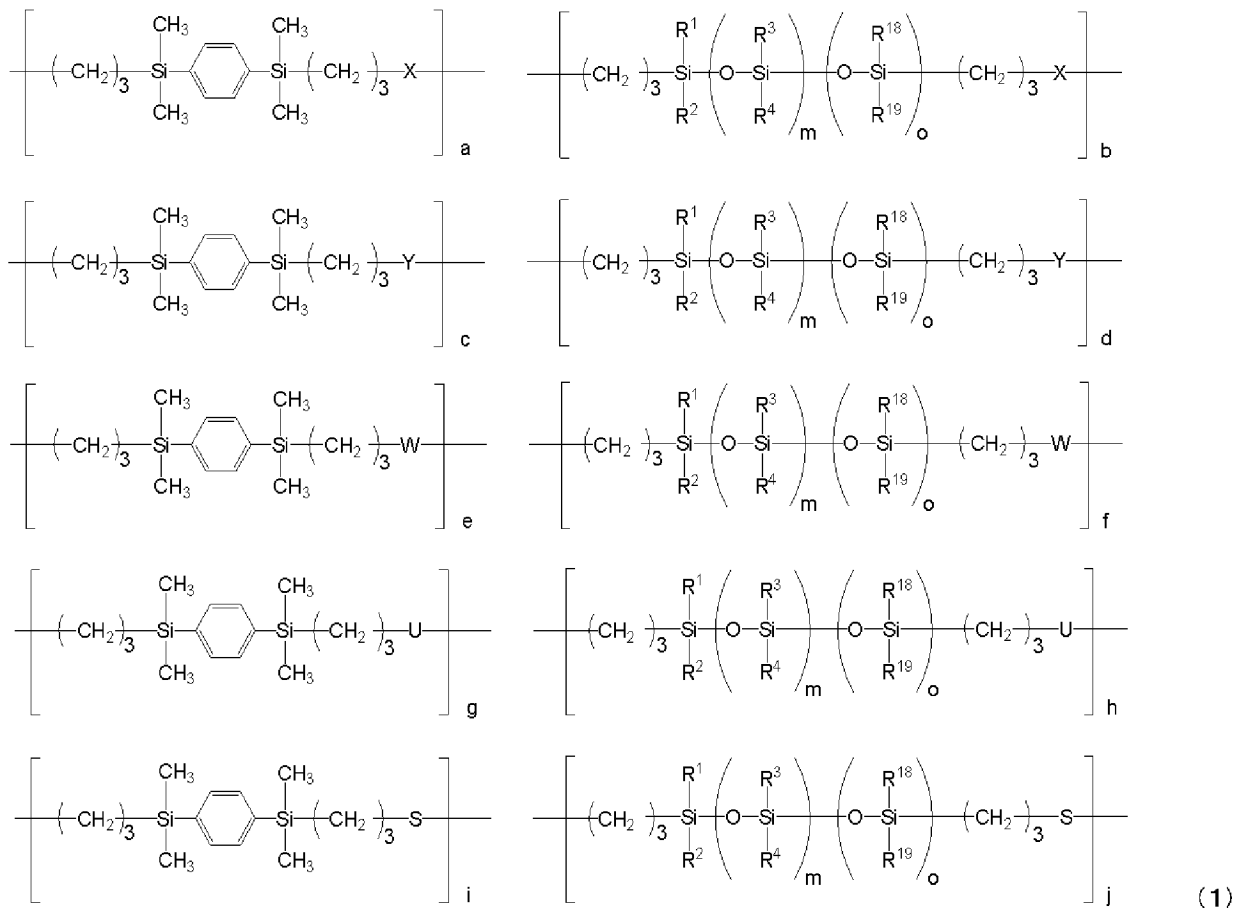
(A)具有矽氧烷鏈之高分子化合物，係具有下列通式(1)表示之重複單元且重量平均分子量為3,000~500,000；

(B)因光產生酸且對於鹼水溶液之溶解速度增大之感光材；

(C)交聯劑，係選自於經甲醛或甲醛-醇改性之胺基縮合物、在1分子中平均具有2個以上之羥甲基或烷氧基羥甲基之苯酚化合物、多價苯酚之羥基之氫原子取代成環氧丙基之化合物、多價苯酚之氫原子取代成下式(C-1)表示之取代基之化合物、及含有2個以上之下式(C-2)表示之具有環氧丙基之氮原子之化合物中之1種或2種以上；及

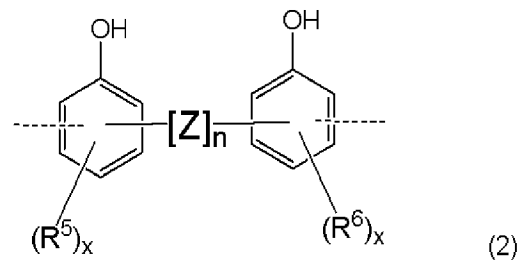
(D)溶劑；

[化1]

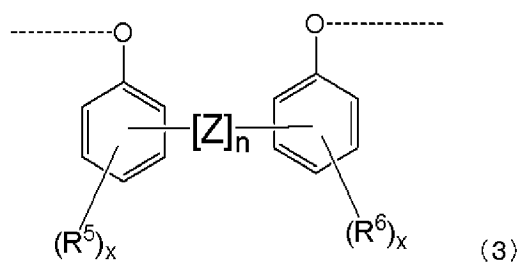


式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 表示可各不相同也可相同之碳數1~15之1價烴基，也可以含有氧原子； R^{18} 、 R^{19} 表示可各不相同也可相同之碳數1~28之1價烴基，也可以含有氧原子； m 為1~100之整數， o 為0~100之整數； a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、及 j 為0或正數。惟 g 及 h 為0時， i 及 j 為正數，又， i 及 j 為0時， g 及 h 為正數；又， $a+b+c+d+e+f+g+h+i+j=1$ ；再者， X 為下列通式(2)或下列通式(3)表示之2價有機基， Y 為下列通式(4)表示之2價有機基， W 為下列通式(5)表示之2價有機基， U 為下列通式(6)表示之2價有機基， S 為下列通式(7)表示之2價有機基；

[化2]

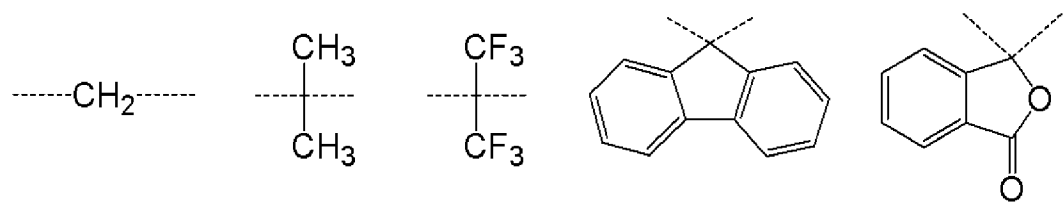


[化3]



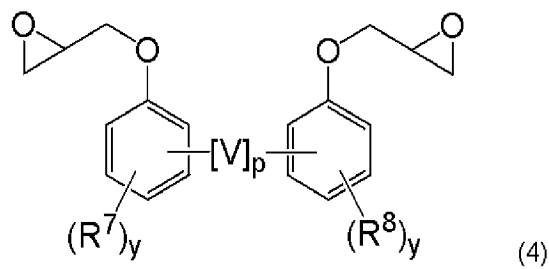
式中，Z為選自於

[化4]



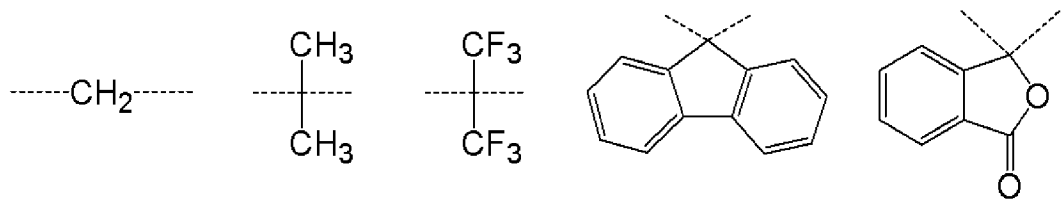
中任一者的 2 價有機基，點線表示鍵結，n 為 0 或 1；R⁵ 及 R⁶ 各為碳數 1~4 之烷基或烷氧基，彼此可不同也可相同；x 為 0、1、及 2 中之任一者；

[化5]



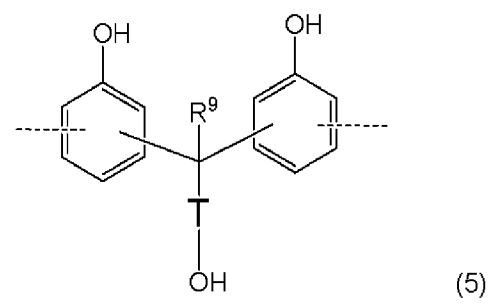
式中，V為選自於

[化6]



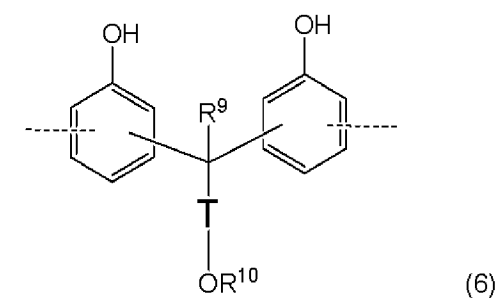
中之任一者之 2 價有機基，點線表示鍵結， p 為 0 或 1； R^7 及 R^8 各為碳數 1~4 之烷基或烷氧基，彼此可不同也可相同； y 為 0、1、及 2 中之任一者；

[化7]



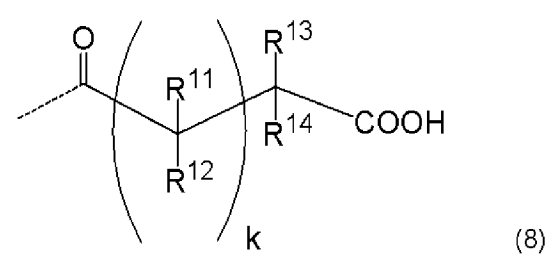
式中，點線表示鍵結，T表示碳數1~10之伸烷基或碳數6或10之2價芳香族基， R^9 表示氫原子或甲基；

[化8]



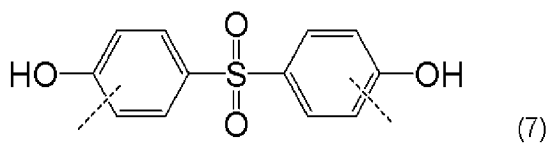
式中，點線表示鍵結，T及 R^9 同上述， R^{10} 表示下列通式(8)表示之1價之含有羧基之有機基；

[化11]

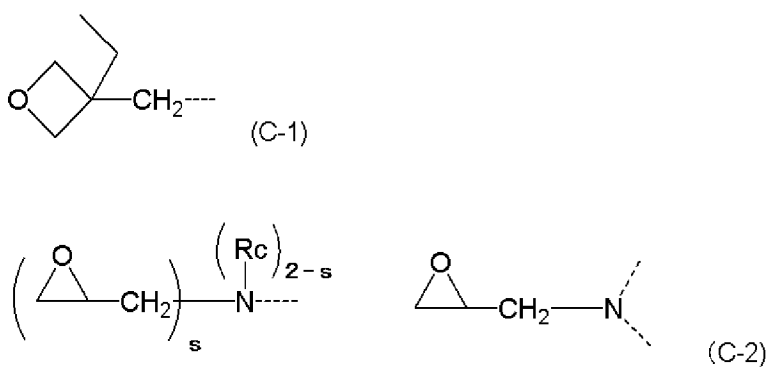


式中，點線表示鍵結， $R^{11} \sim R^{14}$ 為各不相同或相同之取代基且代表氫原子、鹵素原子、碳數1~12之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、碳數6或10之芳香族基， R^{11} 與 R^{12} 、 R^{13} 與 R^{14} 也可各自連結並形成碳數3~12之經取代或無取代之環狀結構；k為1~7中之任一者；

[化9]



[化10]



式中，點線表示鍵結，Rc表示碳數1~6之直鏈狀、分支狀、或環狀之烷基，s表示1或2。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之正型感光性樹脂組成物，其中，該通式(1)中之a為 $0 \leq a \leq 0.5$ ，b為 $0 \leq b \leq 0.3$ ，c為 $0 \leq c \leq 0.5$ ，d為 $0 \leq d \leq 0.3$ ，e為 $0 \leq e \leq 0.8$ ，f為 $0 \leq f \leq 0.5$ ，g為 $0 \leq g \leq 0.8$ ，且h為 $0 \leq h \leq 0.5$ ，i為 $0 \leq i \leq 0.8$ ，且j為 $0 \leq j \leq 0.5$ 。

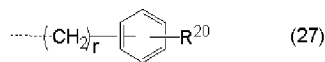
【第3項】

如申請專利範圍第2項之正型感光性樹脂組成物，其中，該通式(1)中之a係 $a=0$ ，b係 $b=0$ ，c係 $c=0$ ，d係 $d=0$ ，e為 $0 \leq e \leq 0.3$ ，f為 $0 \leq f \leq 0.2$ ，g為 $0 \leq g \leq 0.8$ ，且h為 $0 \leq h \leq 0.5$ ，i為 $0 \leq i \leq 0.8$ ，且j為 $0 \leq j \leq 0.5$ 。

【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之正型感光性樹脂組成物，其中，該通式(1)中之o為1~100之整數， $R^1 \sim R^4$ 為可相同或不同之碳數1~8之1價烴基， R^{18} 為下列通式(27)表示之含有烴基或烷氧基之苯基取代基； R^{19} 為可以和 $R^1 \sim R^4$ 相同也可不同之也可以含有氧原子之碳數1~10之1價烴基，或也可和 R^{18} 相同也可不同之下列通式(27)表示之含有烴基或烷氧基之苯基取代基；

[化12]

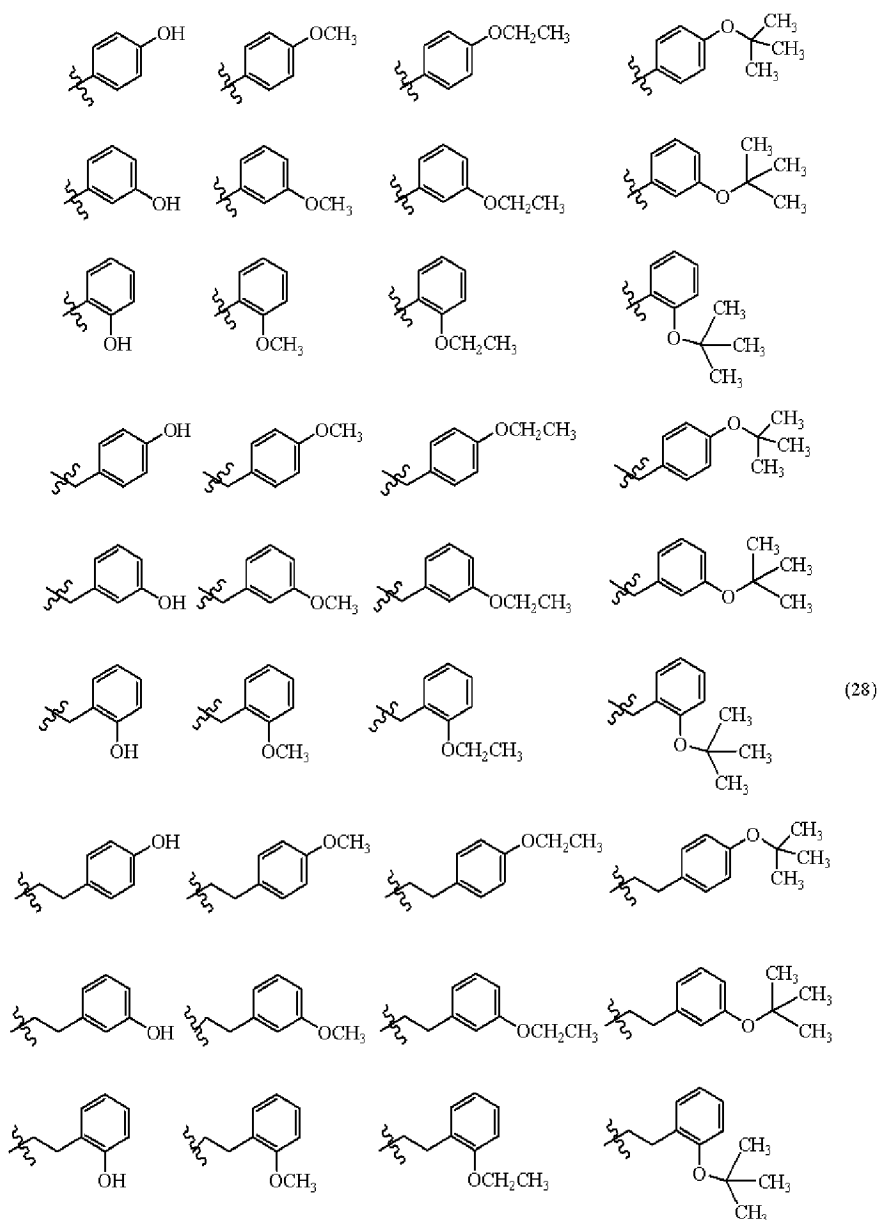


式中，r為0~10之整數， R^{20} 為烴基或碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之烷氧基。

【第5項】

如申請專利範圍第4項之正型感光性樹脂組成物，其中，該通式(27)表示之苯基取代基係選自下式(28)之中之1種或2種以上之基；

[化13]



式中，帶有波線之直線代表鍵結手。

【第6項】

一種光硬化性乾性膜，具有膜厚10~100μm之光硬化性樹脂層以支持薄膜及保護薄膜夾持之結構，該光硬化性樹脂層係由如申請專利範圍第1至5項中任一項之正型感光性樹脂組成物構成。

【第7項】

一種光硬化性乾性膜之製造方法，其特徵為包括以下步驟：

(I)將如申請專利範圍第1至5項中任一項之正型感光性樹脂組成物連續地塗佈在支持薄膜上，並形成光硬化性樹脂層；

(II)使該光硬化性樹脂層連續地乾燥；

(III)再於該光硬化性樹脂層上貼合保護薄膜。

【第8項】

一種圖案形成方法，其特徵為包括以下步驟：

(1)將如申請專利範圍第1至5項中任一項之正型感光性樹脂組成物塗佈在基板上並形成感光材皮膜；

(2)其次進行加熱處理後，介隔光罩而以波長190~500nm之高能射線或電子束將感光材皮膜進行曝光；

(3)加熱處理後使用顯影液進行顯影。

【第9項】

一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

(i)使因為從如申請專利範圍第6項之光硬化性乾性膜將該保護薄膜予以剝離而露出之光硬化性樹脂層密合於基板；

(ii)於介隔該支持薄膜或已將該支持薄膜剝離之狀態，介隔光罩而將光硬化性樹脂層以波長190~500nm之高能射線或電子束進行曝光；

(iii)實施曝光後之加熱處理；

(iv)以顯影液進行顯影。

【第10項】

如申請專利範圍第8或9項之圖案形成方法，其中，於該顯影步驟之後，包括將利用該顯影而圖案化之皮膜於溫度100~250℃進行後硬化之步驟。

【第11項】

如申請專利範圍第9項之圖案形成方法，其中，該基板係具有開口幅度為10~100 μm 且深度為10~120 μm 之溝及孔中之任一者或兩者之基板。

【第12項】

一種疊層體，其特徵為：

係在具有開口幅度為10~100 μm 且深度為10~120 μm 之溝及孔中之任一者或兩者之基板疊層如申請專利範圍第6項之光硬化性乾性膜之光硬化性樹脂層而成。