

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97101740

※申請日期： 97. 1. 16

※IPC 分類：G03F 7/100f (2006.01)

689 73/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

感光型聚醯亞胺

PHOTOSENSITIVE POLYIMIDES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

長興化學工業股份有限公司

ETERNAL CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

高英士

KAO, YING-SHIH

住居所或營業所地址：(中文/英文)

高雄市三民區建工路578號

NO. 578, CHIEN KUNG RD., KAOHSIUNG, TAIWAN, R.O.C.

國籍：(中文/英文)

中華民國 R.O.C.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 周孟彥

CHOU, MENG-YEN

2. 李傳宗

LEE, CHUAN ZONG

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國 R.O.C.

2. 中華民國 R.O.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 本案在向中華民國提出申請前未曾向其他國家提出申請專利。

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關經異氰酸酯改質之感光型聚醯亞胺。本發明之感光型聚醯亞胺具有優異的耐熱性、抗化性與可撓性，可使用作為液態光阻或乾膜光阻，或供阻焊劑、覆蓋膜或印刷線路板之用。

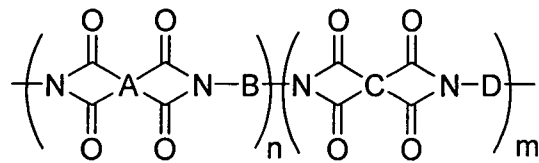
六、英文發明摘要：

The invention pertains to an isocyanate-modified photosensitive polyimide. The photosensitive polyimide of the invention possesses excellent heat resistance, chemistry resistance, and flexibility, and can be used as a liquid photo resist or dry film resist, or used in a solder resist, coverlay film, or printed wiring board.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關經異氰酸酯改質之感光型聚醯亞胺。本發明之感光型聚醯亞胺具有優異的耐熱性、抗化性與可撓性，可使用作為液態光阻或乾膜光阻，或供阻焊劑、覆蓋膜或印刷線路板之用。

【先前技術】

現今電子產品已趨輕薄短小，各種電子零組件尺寸也相對應的需要縮小。由於軟性印刷線路板在可撓性及重量方面的優勢，其需求量因而大增。

目前就覆蓋膜(coverlay film)的材料而言，可分為三大類，第一類為感光型覆蓋膜(photosensitive coverlay)，第二類為非感光型覆蓋膜(non-photosensitive coverlay)，第三類則為熱塑型覆蓋膜(thermal plastic coverlay)。而就第一類感光型覆蓋膜而言，又可區分為以聚醯亞胺為基質的覆蓋膜(PI based coverlay)及以非聚醯亞胺為基質的覆蓋膜(non-PI based coverlay)，其中以非聚醯亞胺為基質的覆蓋膜，由於耐熱性較差及熱膨脹係數("CTE")較高等因素，因此在應用上受到較多的限制。第二類的非感光型覆蓋膜由於製程較感光型覆蓋膜複雜，因此在實用性上不如感光型覆蓋膜。至於熱塑型覆蓋膜，其需要成孔製作之後製程加工，因此在便利性上也較感光型覆蓋膜為差。

美國專利第6,605,353號揭露有關以環氧化物(epoxy)改質之感光型聚醯亞胺。但是由於此聚合物係以環氧化物與

酸反應，其反應性不佳，且開環後的OH官能基會再與環氧基(epoxy)反應，因此會面臨安定性及熱穩定性等問題。

為了改善覆蓋膜的耐熱性與製程便利性，技藝中仍需尋求具有可解決上述問題的感光型聚醯亞胺。

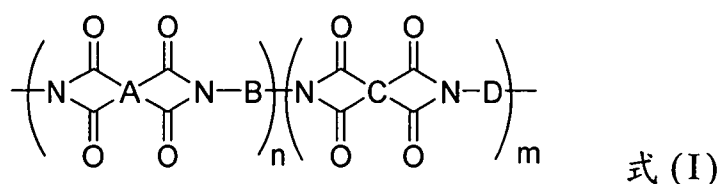
【發明內容】

本發明提供經異氰酸酯改質之感光型聚醯亞胺，其具有較佳的反應性，並具有優良的安定性、熱穩定性，及可於低溫下硬化。本發明感光型聚醯亞胺可使用作為液態光阻或供乾膜光阻之用，其並可用於形成厚膜。

本發明另提供一種包含上述感光型聚醯亞胺之感光性組合物，其可作為保護膜材料，本發明感光性組合物於成膜後，具有優良之電氣特性、耐熱性、可撓曲性及耐化性。因此，本發明感光性組合物可應用作為保護膜材料之阻焊劑、覆蓋膜材料及印刷線路板。

【實施方式】

本發明之感光型聚醯亞胺聚合物係具以下式(I)之結構：



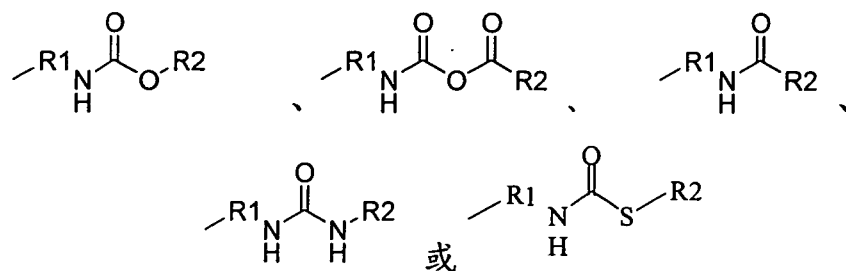
其中

A及C可相同或不同，各自獨立為四價有機基團；

B為含有至少一個選自 $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}$ 、 $\text{O}=\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{R}$ 、 $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{N}(\text{H})-\text{R}$ 、

$\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}$ 或 $\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}$ 之二價有機基團；

其中R代表含有乙烯基之不飽和基團或為選自下述之基團：



其中

R1為經取代或未經取代之具有C1-C20之飽和或不飽和有機基團；及

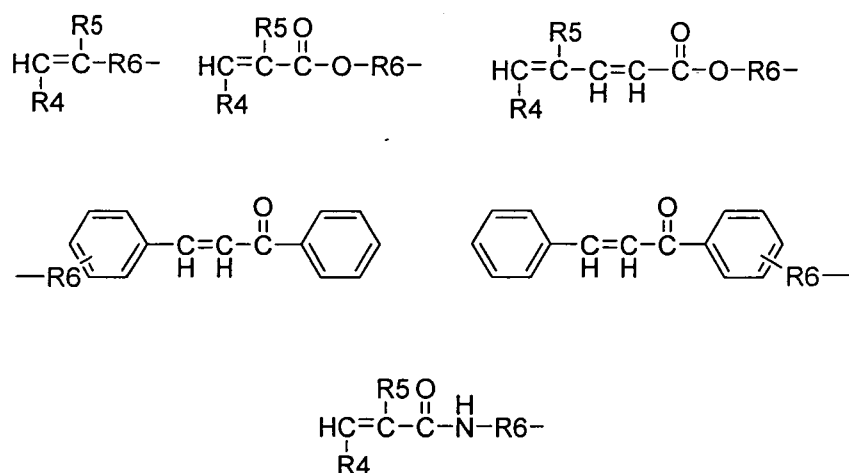
R2為含有乙烯基之不飽和基團。

D為二價有機基團；

n為大於0之整數，及

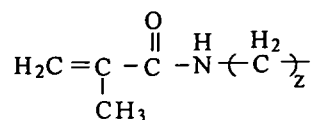
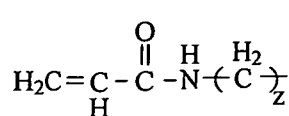
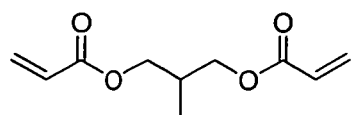
m等於0或為大於0的整數。

較佳地，上述含有乙烯基之不飽和基團係選自以下基團：



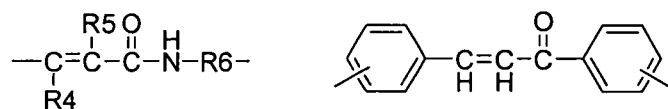
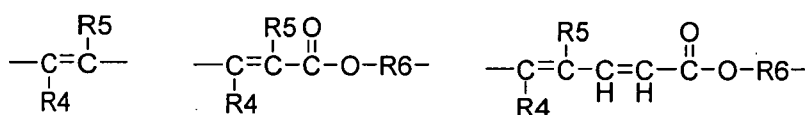
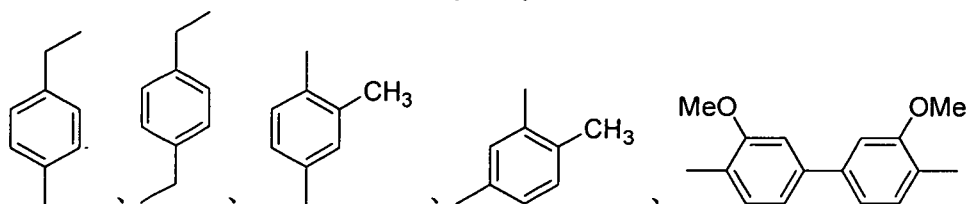
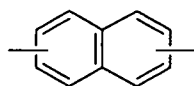
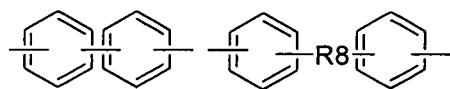
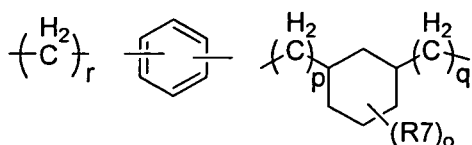
其中：

R4及R5各為H或為經取代或未經取代之具有C1-C5之烷基，及



其中，z各代表0-6之整數。

較佳地，上述R1基團可選自以下基團：



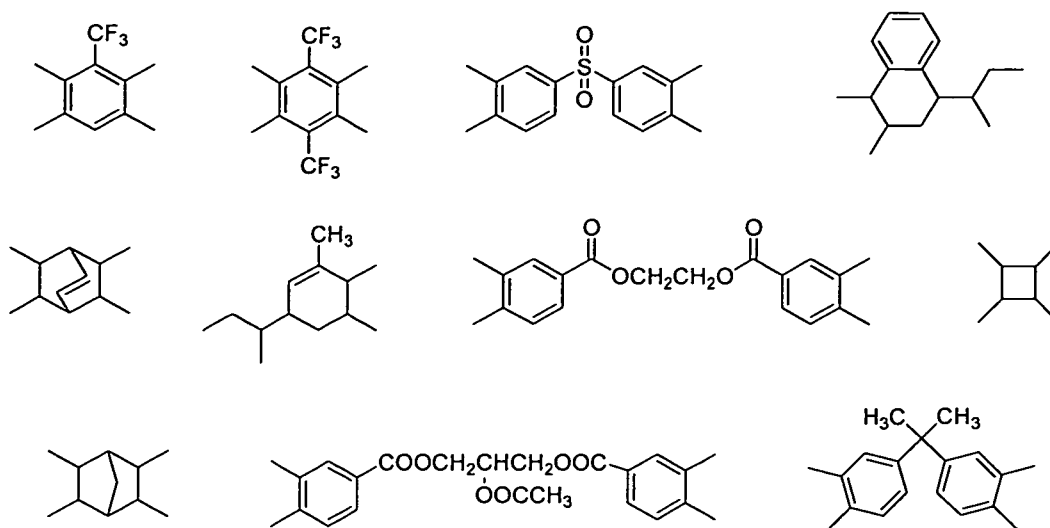
其中

o、p、q及r各為0或大於0之整數；

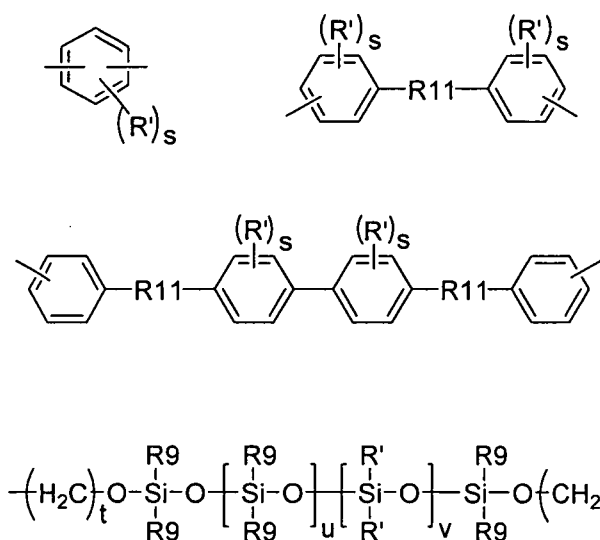
R4、R5及R6係具上文所述之定義；

R7為H或為經取代或未經取代之具有C1-C12之有機基團；及

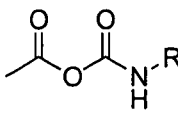
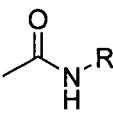
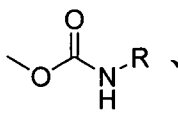
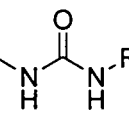
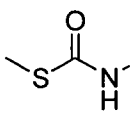
R8為共價鍵或為選自下列之有機基團：



本發明式(I)感光型聚醯亞胺聚合物所含之B係衍生自帶反應性官能基的二胺，上述反應性官能基包括OH、COOH、NH₂或SH，較佳為OH、NH₂。較佳地，B係分別選自由下列基團所構成群組：



其中：

R'為含有選自 、、或  或  之有機基團，其中，R係具上文所述之定義；

R₉為H、甲基或乙基；

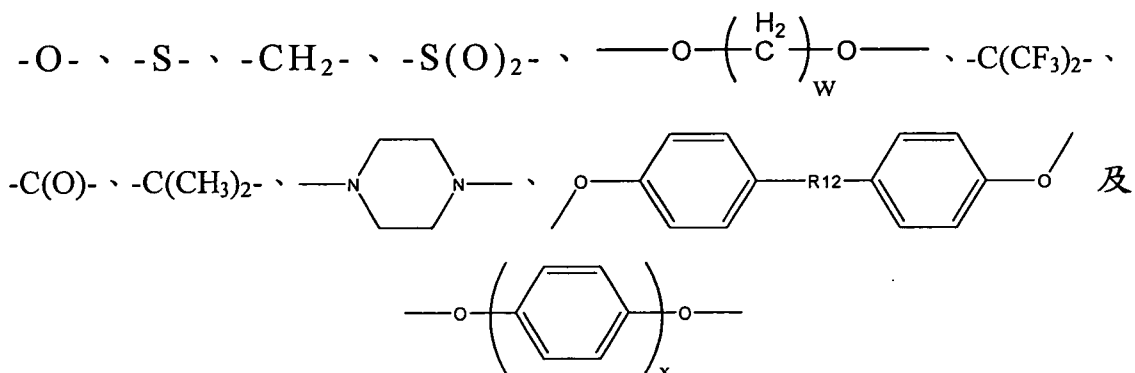
s 為 1-4 之整數；

t 為 0-5 之整數；

u 為等於 0 或為大於 0 的整數；

v 為大於 0 的整數；及

R11 各代表共價鍵或選自下列之基團：

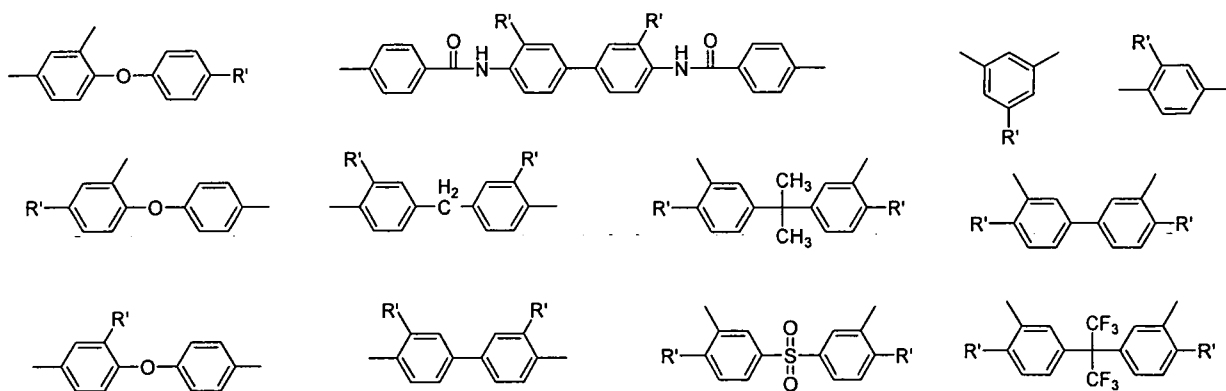


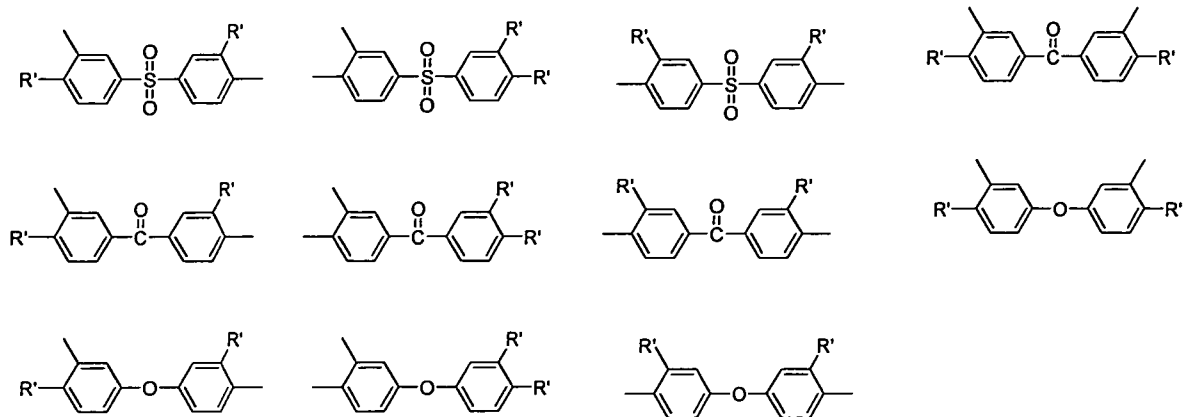
其中：

w 和 x 各自為大於 0 之整數，及

R12 為共價鍵或為經取代或未經取代之具有 C1-C18 之有機基團。

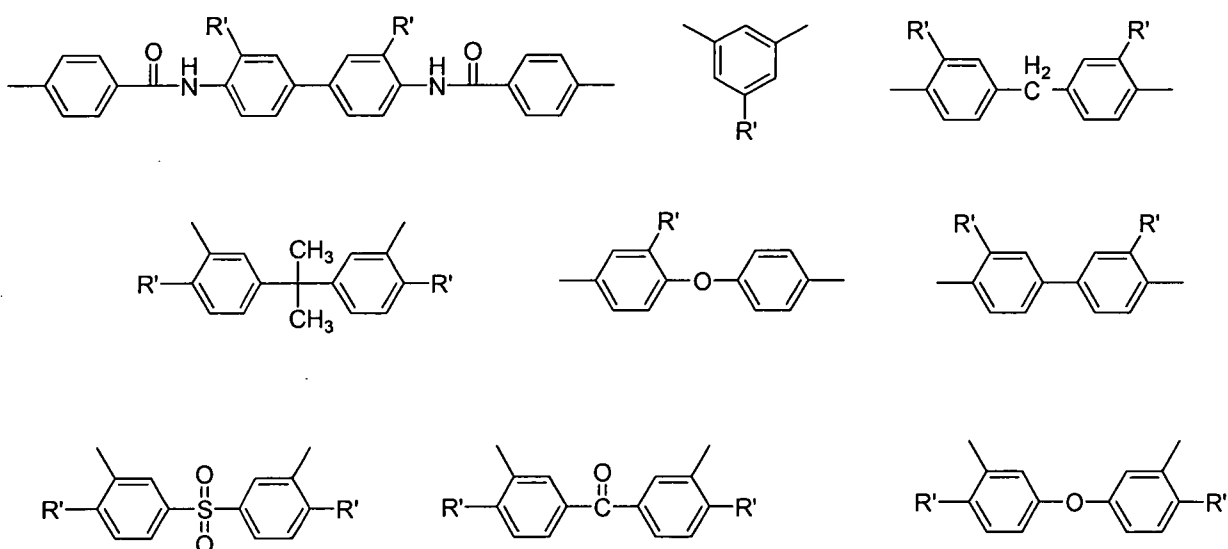
上述式 (I) 中之 B 更佳選自由下列基團所構成群組：





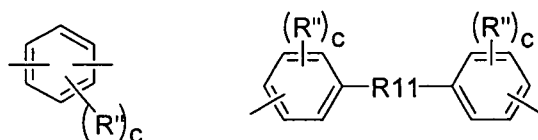
其中，R'係具上文所述之定義。

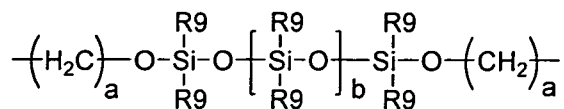
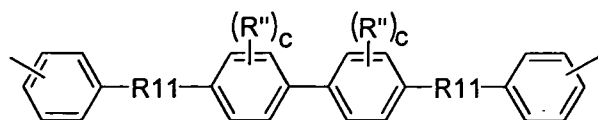
上述式(I)中之B最佳係選自由下列基團所構成群組：



其中，R'係具上文所述之定義。

本發明式(I)感光型聚醯亞胺中所含之D係衍生自二胺單體，上述二胺單體可具有或不具有反應性官能基。較佳者，D係分別選自由下列基團所構成群組：





其中：

R''為 -H、C1-C4烷基、C1-C4全氟烷基、甲氧基、乙氧基、鹵素、OH、COOH、NH₂或SH；

R9及R11係具上文所述之定義；

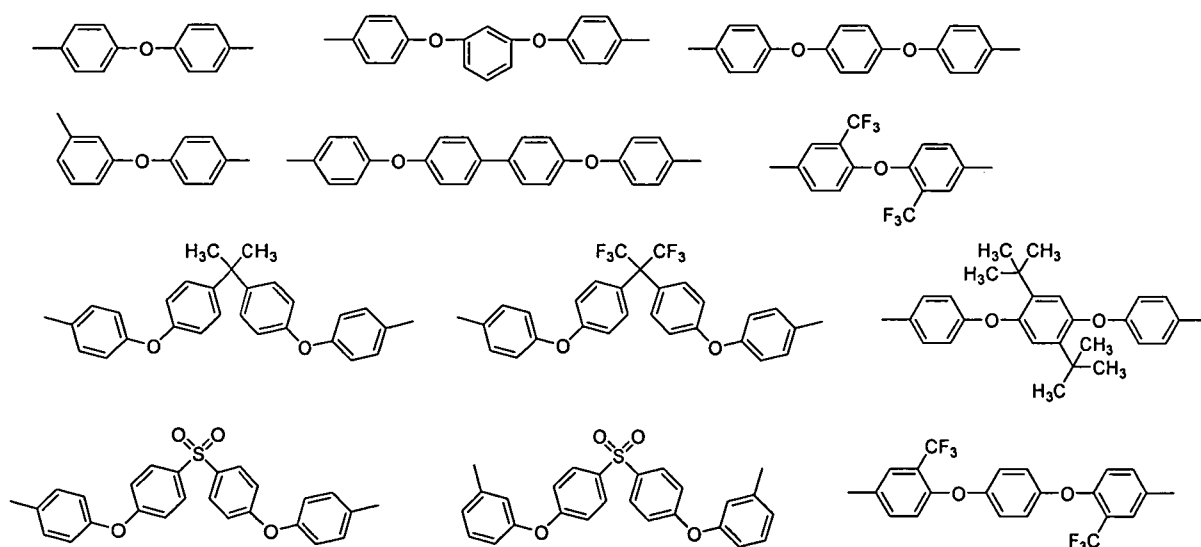
c為0-4之整數；

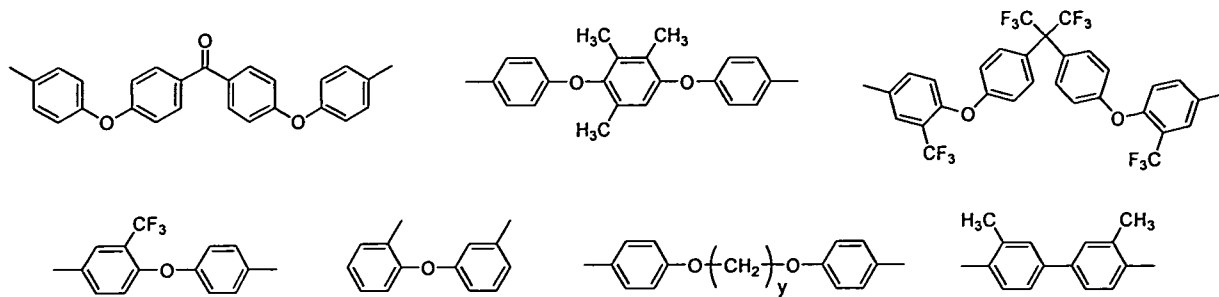
a為大於0之整數；及

b為大於0的整數。

上述式(I)中之D更佳係分別選自由下列基團所構成群

組：

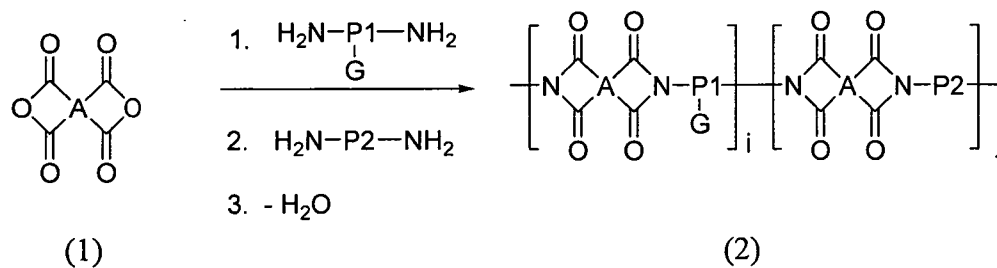




其中，y為1-12之整數，較佳為1-6之整數。

本發明之感光型聚醯亞胺聚合物可藉本發明所屬技術領域中具有通常知識者所習知的聚合方法獲得，例如可藉由包含下列步驟之方法製得：

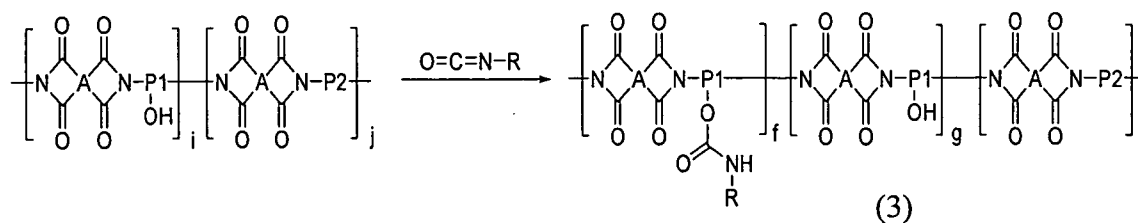
- (a) 使一具下式(1)之二酸酐單體與具式 $\begin{matrix} \text{H}_2\text{N}-\text{P1}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{G} \end{matrix}$ 之二胺單體 (I) 與具式 $\text{H}_2\text{N}-\text{P2}-\text{NH}_2$ 之二胺單體 (II) 進行反應，形成具下式(2)之化合物：



其中：

G可為反應性官能基，以OH為例，進行以下步驟：

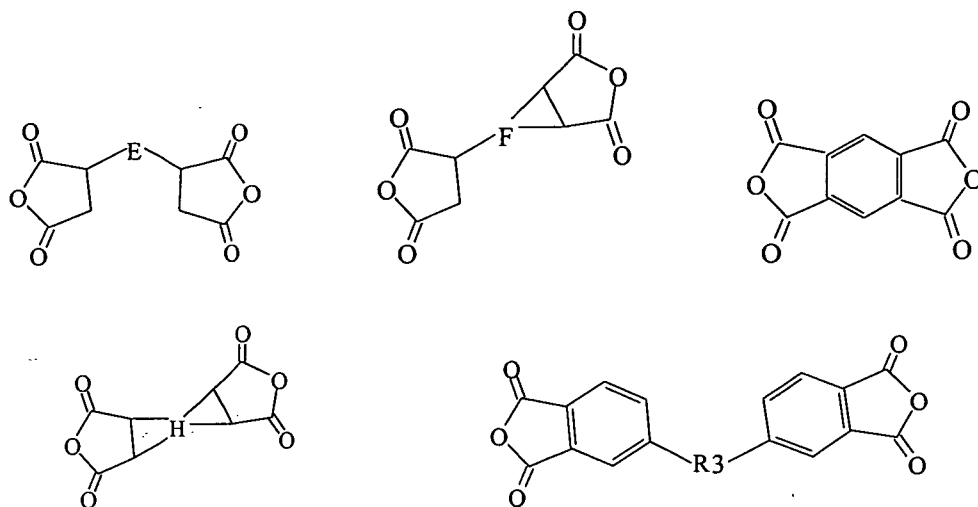
- (b) 於步驟(a)產物中加入具式 $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ 之異氰酸酯化合物，形成式(3)之化合物



其中

$$f + g = i。$$

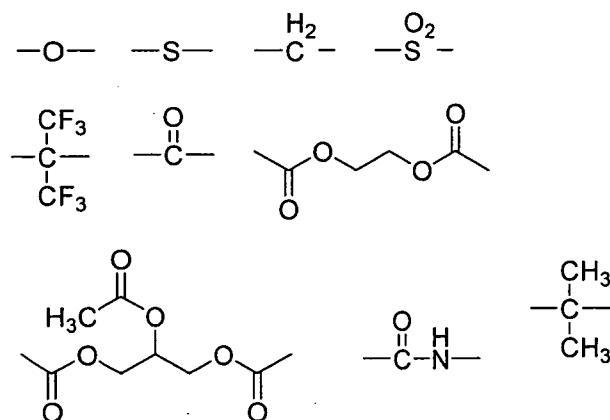
於上述製備感光型聚醯亞胺聚合物之方法中，可用於本發明方法之二酸酐單體，一般可為脂肪族或芳香族者，較佳實例包括，但不限於具有以下結構之二酸酐：



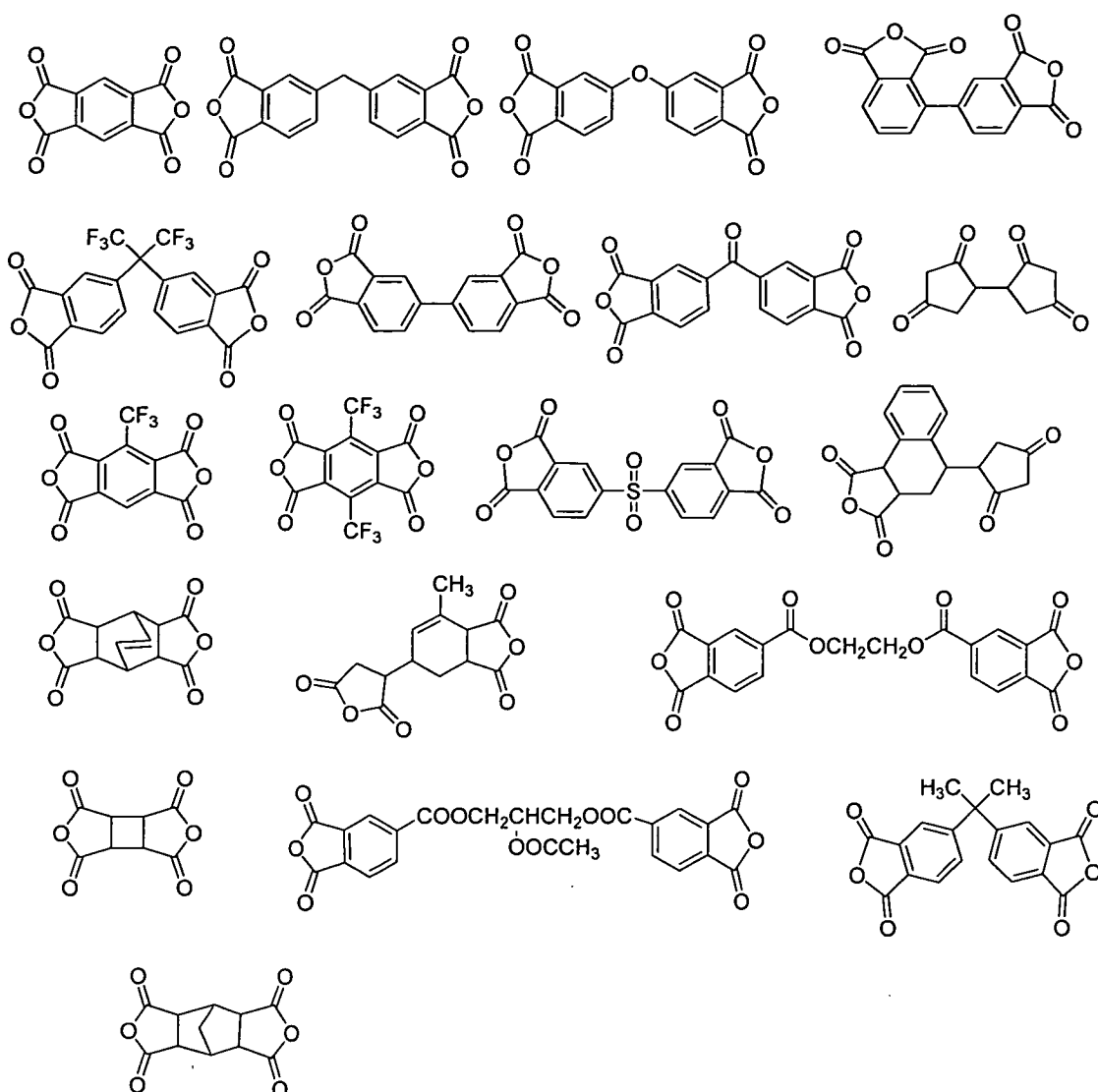
其中，

E、F及H各代表共價鍵或為經取代或未經取代之具有C1-C20之飽和或不飽和、環狀或非環狀之有機基團；

R3為共價鍵或選自下列基團：

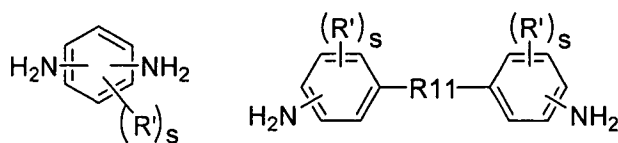


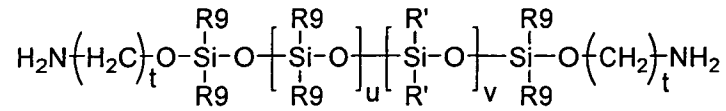
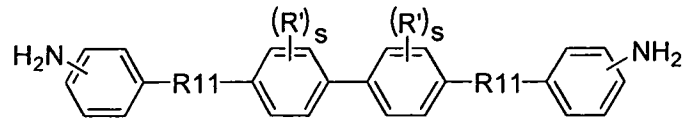
較佳者，可用於本發明中之二酸酐係選自以下化合物：



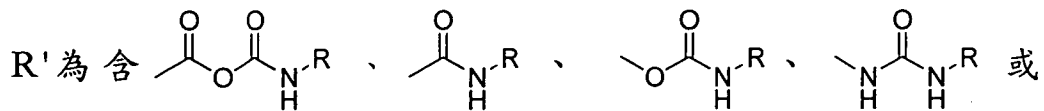
或其混合物。

於上述製備感光型聚醯亞胺聚合物之方法中，所使用之二胺單體(I) $\begin{matrix} \text{H}_2\text{N}-\text{P}1-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{G} \end{matrix}$ 須具有含有反應性官能基(如 OH、COOH、NH₂、SH等)之基團(G)。可用本發明中之二胺單體(I)例如，但不限於：





其中：



之有機基團，其中，R 係具上文所述之定義；

R₉ 為 H、甲基或乙基；

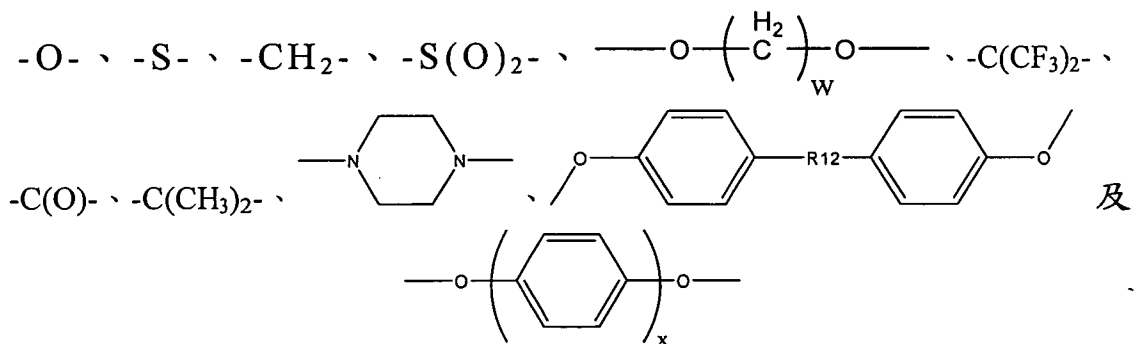
s 為 1-4 之整數；

t 為 0-5 之整數；

u 為等於 0 或為大於 0 的整數；

v 為大於 0 的整數；

R₁₁ 各代表共價鍵或選自下列之基團；



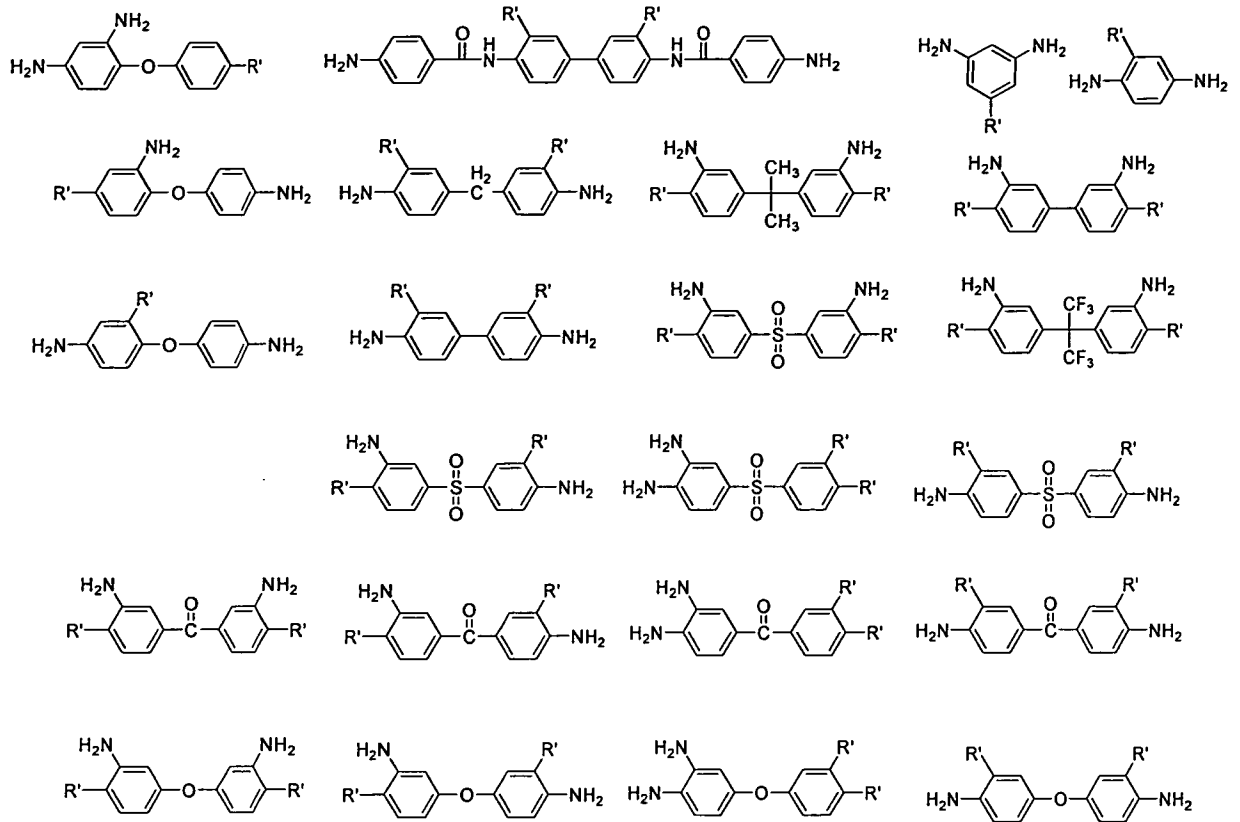
其中：

w 和 x 各自為大於 0 之整數，及

R₁₂ 為共價鍵或為經取代或未經取代之具有 C₁-C₁₈ 之有機基團。

較佳地，上述二胺單體係選自以下化合物所構成之群

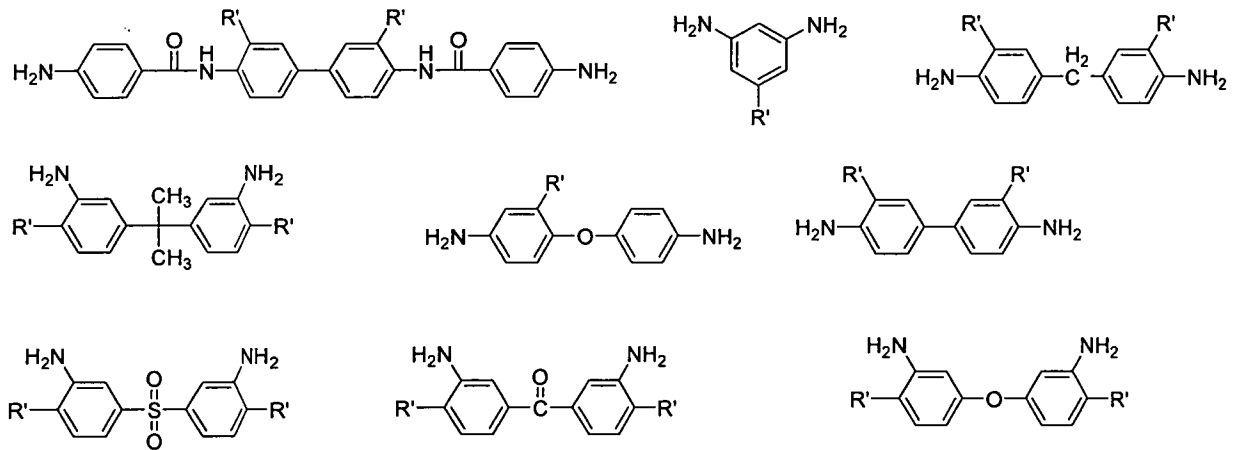
組：



其中，R'係具上文所述之定義。

更佳地，上述二胺單體係選自以下化合物所構成之群

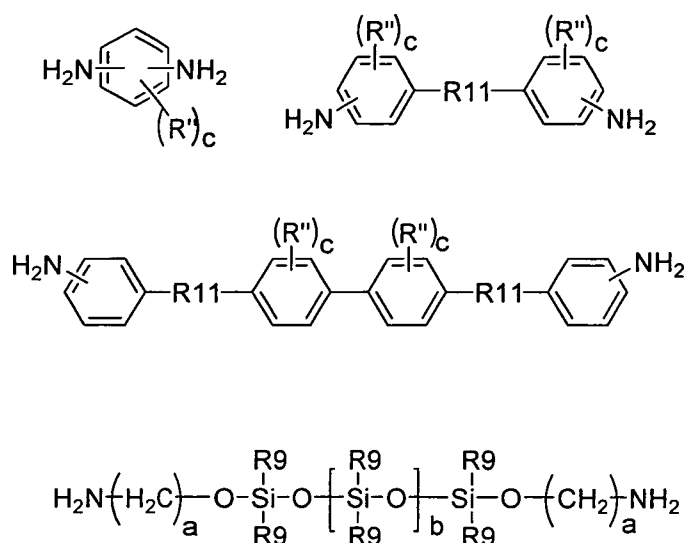
組：



其中，R'係具上文所述之定義。

於上述製備感光型聚醯亞胺聚合物之方法中，所使用之二胺單體(II) H₂N-P2-NH₂，並無特殊限制，其可具有或不具

有反應性官能基。可用於本發明之不具有反應性官能基之二胺單體(II)，係熟悉此技術領域者所熟知，其例如，但不限於：



其中：

R''為 -H、C1-C4烷基、C1-C4全氟烷基、甲氧基、乙氧基或鹵素；

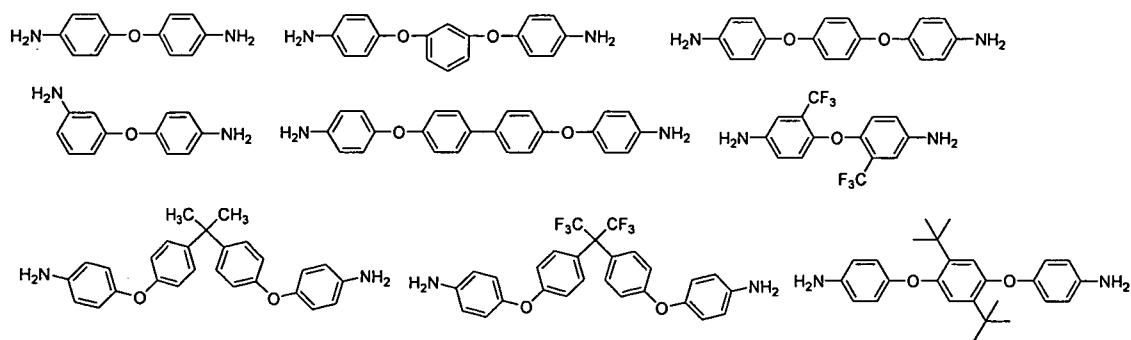
R9及R11係具上文所述之定義；

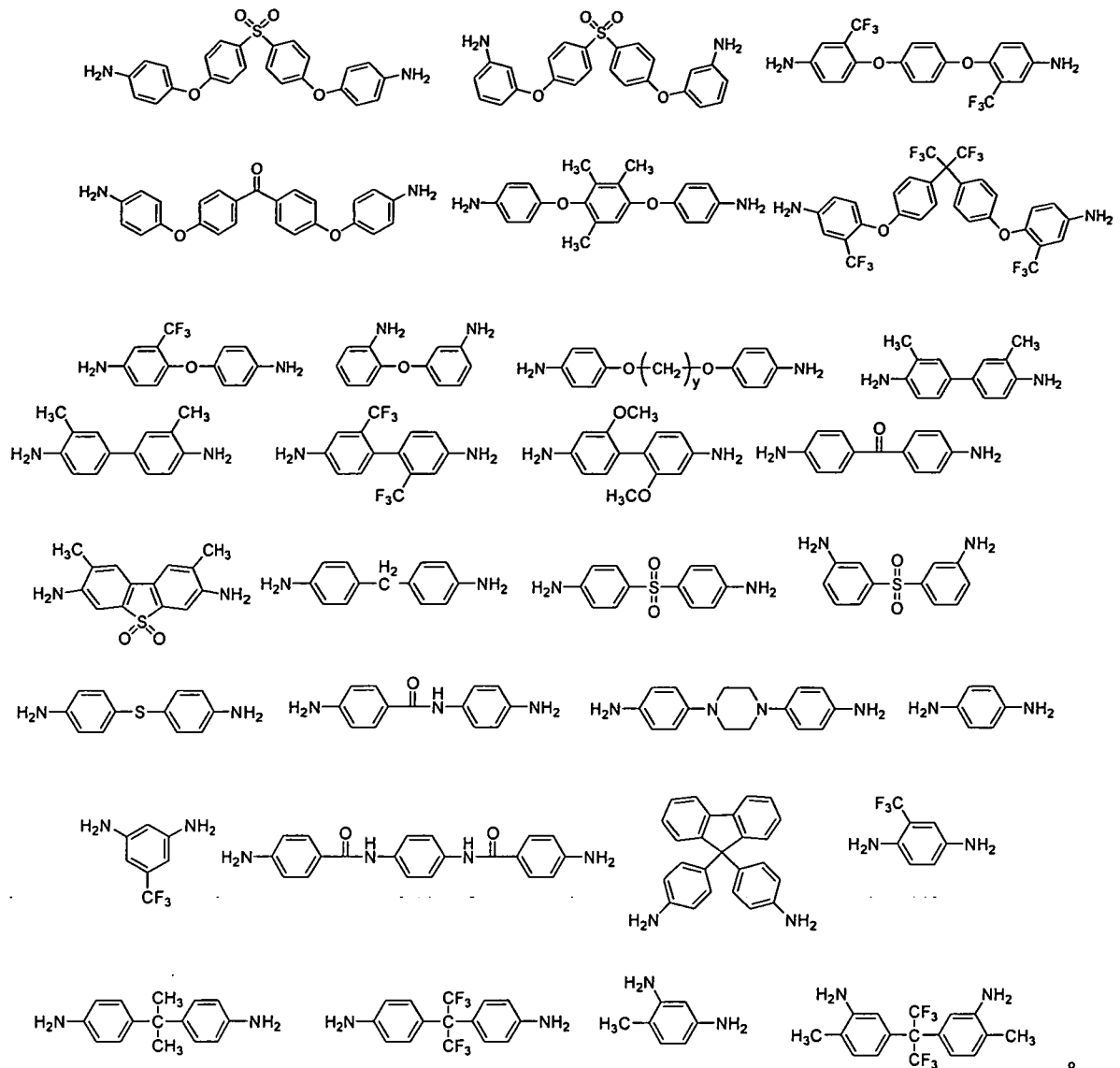
c為0-4之整數；

a為大於0之整數；及

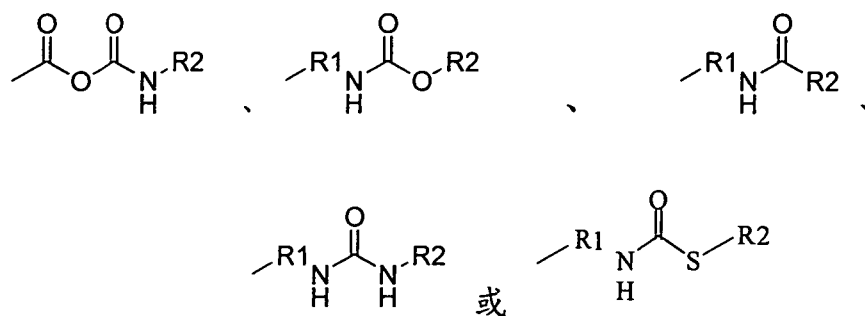
b為大於0的整數。

較佳地，上述二胺單體(II)係選自以下群組之二胺：





為使聚醯亞胺聚合物具有感光基團，以利聚合物應用輻射固化機制，本發明使用一種含感光基團之異氰酸酯以改質聚醯亞胺聚合物，使其於改質後具有感光基團，例如具有C=C雙鍵。上述之異氰酸酯可為單異氰酸酯或二異氰酸酯，較佳為單異氰酸酯。本發明所用之異氰酸酯可與聚醯亞胺聚合物中之羥基(-OH)、羧基(-COOH)、巯基(-SH)或胺基(-NH₂)等反應性基團反應，進而將聚醯亞胺聚合物予以改質。本發明所用之異氰酸酯具有如下之結構： $O=C=N-R$ ，其中，R為R*或具以下結構之基團：



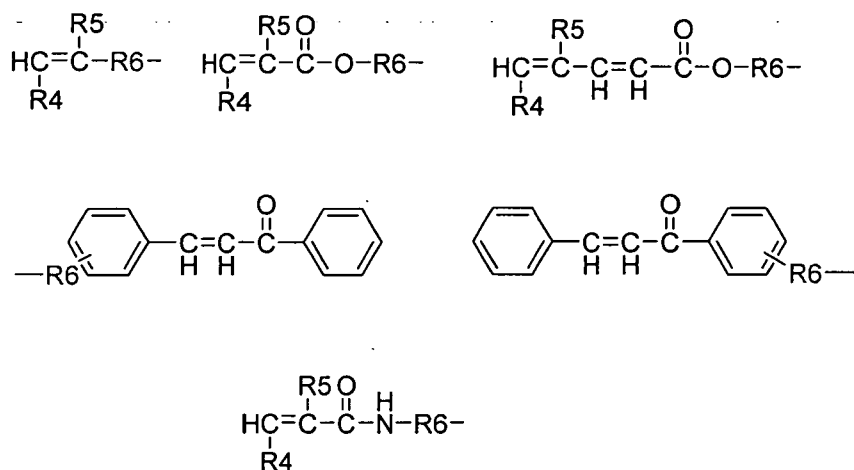
其中：

R*及R2各代表含有乙烯基之不飽和基團的感光性基團；

及

R1為經取代或未經取代之具有C1-C20之飽和或不飽和之有機基團。

根據本發明之具體實施例，上述含有乙烯基之不飽和基團係選自以下之基團：

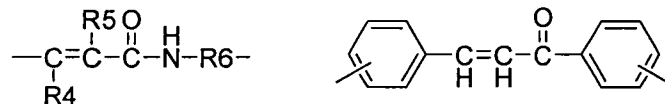
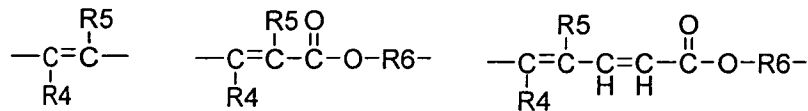
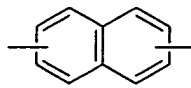
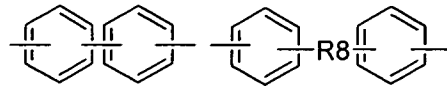
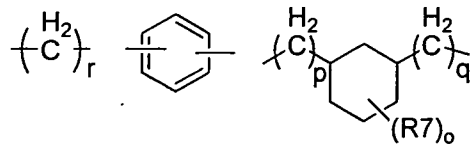


其中：

R4及R5各為H或為經取代或未經取代之具有C1-C5之烷基，及

R6為共價鍵或為經取代或未經取代之具有C1-C20之有機基團；

上述R1係選自以下之基團：



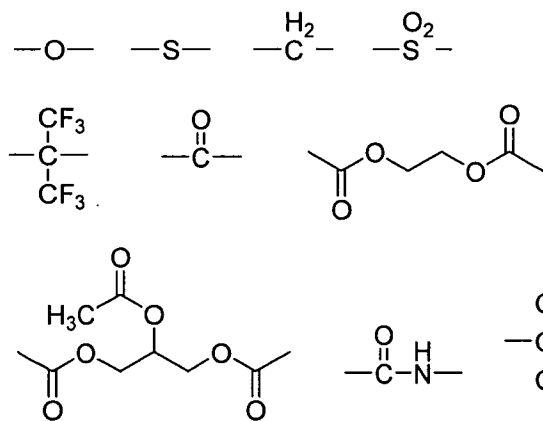
其中：

o、p、q及r各為0或大於0之整數；

R4、R5及R6係具上文所述之定義；

R7為H或為經取代或未經取代之具有C1-C12之有機基團；及

R8為共價鍵或選自具有下列之有機基團：



本發明另提供一種感光性組合物，其係包含至少1%如前述式(I)結構之感光型聚醯亞胺聚合物、光起始劑及溶劑。本發明之感光性組合物可用於液態光阻或乾膜光阻，

或供阻焊劑、覆蓋膜或印刷線路板之用。上述感光性組合物中，各組份重量百分比可視產品需求作調整，一般而言，式(I)感光型聚醯亞胺聚合物之含量，以整體組合物總重量計，係至少1重量%，較佳介於10-50重量%；光起始劑之含量，以整體組合物總重量計，係至少0.001重量%，較佳介於0.01-1重量%。

根據本發明，適用於上述組合物中之光起始劑並無特殊限制，其可選自以下所組成之群組：二苯甲酮(benzophenone)、二苯乙醇酮(benzoin)、2-羥基-2-甲基-1-苯丙酮(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one)、1-羥基環己基苯基酮(1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物(2,4,6-trimethylbenzoyl diphenyl phosphine oxide)、N-苯基甘胺酸、9-苯基吡啶(9-phenylacridine)、苯甲基二甲基縮酮(benzyl dimethyl ketal)、4,4'-雙(二乙基胺)二苯酮、2,4,5-三芳基咪唑二聚物(2,4,5-triarylimidazole dimers)及其混合物；較佳之光起始劑係二苯甲酮。

根據本發明，適用於上述組合物中之溶劑並無特殊限制，其例如，但不限於選自由以下所組成之群組：N-甲基吡咯酮(NMP)、二甲基乙醯胺(DMAC)、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砜(DMSO)、甲苯(toluene)、二甲苯(xylene)及其混合物。

為增加光交聯程度，本發明之感光性組合物可視需要添加某一量的反應性單體或短鏈寡聚物，使分子與分子間形成交聯(Crosslinking)。根據本發明，適用於上述組合物中之反應性單體或寡聚物並無特殊限制，其例如可選自以下所組成之群組：1,6-己二醇二丙烯酸酯(1,6-hexanediol diacrylate)、新戊二醇二丙烯酸酯(neopentyl glycol diacrylate)、乙二醇二丙烯酸酯(ethylene glycol diacrylate)、季戊四醇二丙烯酸酯(pentaerythritol diacrylate)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane triacrylate)、季戊四醇三丙烯酸酯(pentaerythritol triacrylate)、二季戊四醇六丙烯酸酯(dipentaerythritol hexaacrylate)、四羥甲基丙烷四丙烯酸酯(tetramethylolpropane tetraacrylate)、四乙二醇二丙烯酸酯(tetraethylene glycol diacrylate)、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯(1,6-hexanediol dimethacrylate)、新戊二醇二甲基丙烯酸酯(neopentyl glycol dimethacrylate)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(ethylene glycol dimethacrylate)、季戊四醇二甲基丙烯酸酯(pentaerythritol dimethacrylate)、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(trimethylolpropane trimethacrylate)、季戊四醇三甲基丙烯酸酯(pentaerythritol trimethacrylate)、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯(dipentaerythritol hexamethacrylate)、四羥甲基丙烷四甲基丙烯酸酯(tetramethylolpropane tetramethacrylate)、四乙二醇二甲基丙烯酸酯

(tetraethylene glycol dimethacrylate)、甲氧基二乙二醇甲
基丙烯酸酯(methoxydiethylene glycol methacrylate)、甲
氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(methoxypolyethylene glycol
methacrylate)、 β -甲基丙烯醯氧基乙基氫二烯酞酸酯(β -
methacryloyloxyethylhydrodiene phthalate)、 β -甲基丙烯醯
氧基乙基氫二烯琥珀酸酯(β -
methacryloyloxyethylhydrodiene succinate)、甲基丙烯酸
3-氯-2-羥丙酯(3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate)、
甲基丙烯酸硬脂酸酯(stearyl methacrylate)、丙烯酸苯氧
乙酯(phenoxyethyl acrylate)、苯氧基二乙二醇丙烯酸酯
(phoxydiethylene glycol acrylate)、苯氧基聚乙二醇丙烯
酸酯(phoxypolyethylene glycol acrylate)、 β -丙烯醯氧基
乙基氫二烯琥珀酸酯(β -acryloyloxyethylhydrodiene
succinate)、丙烯酸月桂酸酯(lauryl acrylate)、乙二醇二
甲基丙烯酸酯(ethylene glycol dimethacrylate)、二乙二醇
二甲基丙烯酸酯(diethylene glycol dimethacrylate)、三乙
二醇二甲基丙烯酸酯(triethylene glycol dimethacrylate)、
聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(polyethylene glycol
dimethacrylate)、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯(1,3-
butylene glycol dimethacrylate)、聚丙二醇二甲基丙烯酸
酯(polypropylene glycol dimethacrylate)、2-羥基-1,3-二甲
基丙烯氧基丙烷(2-hydroxy-1,3-dimethacryloxypropane)、
2,2-二[4-(甲基丙烯氧基乙氧基)苯基]丙烷(2,2-bis[4-
(methacryloxyethoxy)phenyl]propane)、2,2-二[4-(甲基丙

烯氧基二乙氧基)苯基]丙烷 (2,2-bis[4-(methacryloxydiethoxy)phenyl]propane)、2,2-二[4-(甲基丙烯基聚乙氧基)苯基]丙烷 (2,2-bis[4-(methacryloxypolyethoxy)phenyl]propane)、聚乙二醇二丙烯酸酯 (polyethylene glycol diacrylate)、三丙二醇二丙烯酸酯 (tripropylene glycol diacrylate)、聚丙二醇二丙烯酸酯 (polypropylene glycol diacrylate)、2,2-二[4-(丙烯氧基二乙氧基)苯基]丙烷 (2,2-bis[4-(acryloxydiethoxy)phenyl]propane)、2,2-二[4-(丙烯氧基聚乙氧基)苯基]丙烷 (2,2-bis[4-(acryloxypolyethoxy)phenyl]propane)、2-羥基-1-丙烯氧基-3-甲基丙烯氧基丙烷 (2-hydroxy-1-acryloxy-3-methacryloxypropane)、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (trimethylolpropane trimethacrylate)、四羥甲基甲烷三丙烯酸酯 (tetramethylolmethane triacrylate)、四羥甲基甲烷四丙烯酸酯 (tetramethylolmethane tetraacrylate)、甲氧基二丙二醇甲基丙烯酸酯 (methoxydipropylene glycol methacrylate)、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯 (methoxytriethylene glycol acrylate)、壬基苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (nonylphenoxypolyethylene glycol acrylate)、壬基苯氧基聚丙二醇丙烯酸酯 (nonylphenoxypolypropylene glycol acrylate)、1-acryloyloxypropyl-2-phthalate、丙烯酸異硬脂酸酯 (isostearyl acrylate)、聚環氧乙烷烷基醚丙烯酸酯

(polyoxyethylene alkyl ether acrylate)、壬基苯氧基乙二醇丙烯酸酯(nonylphenoxyethylene glycol acrylate)、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯(polypropylene glycol dimethacrylate)、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(1,4-butanediol dimethacrylate)、3-甲基-1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯(3-methyl-1,5-pentanediol dimethacrylate)、1,6-己二醇甲基丙烯酸酯(1,6-hexanediol methacrylate)、1,9-壬二醇甲基丙烯酸酯(1,9-nonanediol methacrylate)、2,4-二乙基-1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯(2,4-diethyl-1,5-pentanediol dimethacrylate)、1,4-環己烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(1,4-cyclohexanedimethanol dimethacrylate)、二丙二醇二丙烯酸酯(dipropylene glycol diacrylate)、三環癸烷三甲醇二丙烯酸酯(tricyclodecanedimethanol diacrylate)、2,2-二氫化二[4-丙烯氧基聚乙氧基]苯基]丙烷(2,2-hydrogenated bis[4-acryloxypolyethoxy]phenyl)propane)、2,2-二[4-丙烯氧基聚丙氧基]苯基]丙烷(2,2-bis[4-acryloxypolypropoxy]phenyl)propane)、2,4-二乙基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯(2,4-diethyl-1,5-pentanediol diacrylate)、乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate)、丙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(propoxylated trimethylolpropane triacrylate)、異氰脲酸三(乙烷丙烯酸酯)(isocyanuric acid tri(ethaneacrylate))、季戊四醇四丙烯酸酯(pentaerythritol tetraacrylate)、乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯(ethoxylated

pentaerythritol tetraacrylate)、丙氧化季戊四醇四丙烯酸酯(propoxylated pentaerythritol tetraacrylate)、二三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(ditrimethylolpropane tetraacrylate)、二季戊四醇聚丙烯酸酯(dipentaerythritol polyacrylate)、異氰脲酸三烯丙酯(triallyl isocyanurate)、甲基丙烯酸縮水甘油酯(glycidyl methacrylate)、烯丙基縮水甘油醚(allyl glycidyl ether)、1,3,5-三丙烯酸鹽六氫-s-三吡(1,3,5-triacryloylhexahydro-s-triazine)、1,3,5-苯甲酸三烯丙酯(triallyl 1,3,5-benzenecarboxylate)、三烯丙基胺(triallylamine)、檸檬酸三烯丙酯(triallyl citrate)、磷酸三烯丙酯(triallyl phosphate)、阿洛巴比妥(allobarbitol)、二烯丙基胺(diallylamine)、二烯丙基二甲基矽烷(diallyldimethylsilane)、二烯丙基二硫化物(diallyl disulfide)、二烯丙基醚(diallyl ether)、氰脲酸二烯丙酯(diallyl cyanurate)、異酞酸二烯丙酯(diallyl isophthalate)、對酞酸二烯丙酯(diallyl terephthalate)、1,3-二烯丙氧基-2-丙醇(1,3-diallyloxy-2-propanol)、二烯丙基硫化物(diallyl sulfide)、馬來酸二烯丙酯(diallyl maleate)、4,4'-異亞丙基聯苯酚二甲基丙烯酸酯(4,4'-isopropylidenediphenol dimethacrylate)及4,4'-異亞丙基聯苯酚二丙烯酸酯(4,4'-isopropylidenediphenol diacrylate)。本發明之感光組合物所使用之反應性單體或寡聚物當存在時，以整體組合物總重量計，其用量係至少0.1重量%，較佳為0.1-20重量%。

以下實施例將對本發明做進一步之說明，唯非用以限制本發明之範圍，任何熟悉本發明技術領域者，在不違背本發明之精神下所得以達成之改質及變化，均屬於本發明之範圍。

實例中，所使用之縮寫定義如下：

PMDA：苯均四酸二酐(pyromellitic dianhydride)

DABA：3,5-二氨基苯甲酸(3,5-diamino benzoic acid)

6FDA：4,4'-六氟亞異丙基二酞酸二酐(4,4'-hexafluoroisopropylidene-2,2'-bis-(phthalic acid anhydride)

BAPA：2,2'-雙(3-氨基-4-羥基苯基)丙烷(2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane)

MBAA：二(4-氨基-3-羧苯基)甲烷(bis(4-amino-3-carboxyphenyl)methane)

MEMG：二(4-氨基苯氧基)甲烷(bis(4-aminophenoxy)methane)

TAB-E：3,3',4,4'-四氨基二苯基醚(3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl ether)

IEM：甲基丙烯酸2-異氰酸根乙酯(2-Isocyanatoethyl methacrylate)

1-MI：1-甲基咪唑(1-methylimidazole)

HEMA：甲基丙烯酸2-羥乙酯(2-hydroxyethyl methacrylate)

HMC：4'-羥基-4-甲氧基查爾酮(4'-hydroxy-4-

methoxychalcone)

TMDC：丁二異氰酸酯(tetramethylene diisocyanate)

IPDI：異佛爾酮二異氰酸酯(isophorone diisocyanate)

PTZ：吩噻嗪(phenothiazine)

DMAC：二甲基乙醯胺(dimethyl acetamide)

NMP：N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone)

實例1：合成具有羧基之聚醯亞胺(P1)

秤取 43.62 g (0.2 mol) 之 PMDA 與 30.43 g (0.2 mol) 之 DABA，加入 300 mL NMP，於室溫下攪拌 1 小時，再升溫至 50°C 後攪拌 4 小時。4 小時後，加入 50 mL 二甲苯，在 150°C 下，以 dean-stark 裝置除水。待除水完全後，便可得到具有羧基之聚醯亞胺溶液(P1)。

實例2：合成羧基經異氰酸酯改質之聚醯亞胺(I-P1)

秤取 370 g 之 P1，加入 1-MI 1.4 g、IEM 15.5 g 與 PTZ 0.1 g，在室溫下攪拌 1 小時。1 小時後，升溫至 60°C，攪拌 6 小時，便可得到所需之羧基以異氰酸酯改質之聚醯亞胺(I-P1)。

實例3：合成具有羥基之聚醯亞胺(P2)

秤取 88.85 g (0.2 mol) 之 6FDA 與 57.26 g (0.2 mol) 之 BAPA，加入 300 mL NMP，於室溫下攪拌 1 小時，再升溫至 50°C 攪拌 4 小時。4 小時後，加入 50 mL 之二甲苯，在 150°C 下，以 dean-stark 裝置除水。待除水完全後，便可得到具有羥基之聚醯亞胺溶液(P2)。

實例4：合成羥基經異氰酸酯改質之聚醯亞胺(I-P2)

秤取 440 g 之 P2，加入 1-MI 1.67 g、IEM 36.86 g 與 PTZ 0.12 g，在室溫下攪拌 1 小時。1 小時後，升溫至 60°C，攪拌 6 小時，便可得到所需羥基經異氰酸酯改質之聚醯亞胺 (I-P2)。

實例 5：合成羧基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺 (DI-P1)

秤取 370 g 之 P1，加入 1-MI 1.4 g、HEMA 13.01 g、TMDC 14.01 g 與 PTZ 0.1 g，在室溫下攪拌 1 小時。1 小時後，升溫至 60°C，攪拌 6 小時，便可得到所需之羧基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺 (DI-P1)。

實例 6：合成羥基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺 (DI-P2)

秤取 440 g 之 P2，加入 1-MI 1.67 g、HEMA 13.01 g、TMDC 14.01 g 與 PTZ 0.12 g，在室溫下攪拌 1 小時。1 小時後，升溫至 60°C，攪拌 6 小時，便可得到所需之羥基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺 (DI-P2)。

實例 7：合成具有羧基之聚醯亞胺 (P3)

秤取 43.62 g (0.2 mol) 之 PMDA 與 15.22 g (0.1 mol) 之 DABA 與 23.03 g (0.1 mol) 之 MEMG，加入 300 mL NMP，於室溫下攪拌 1 小時，再升溫至 50°C 後攪拌 4 小時。4 小時後，加入 50 mL 二甲苯，在 150°C 下，以 dean-stark 裝置除水。待除水完全後，便可得到具有羧基之聚醯亞胺溶液 (P1)。

實例 8：合成羧基經異氰酸酯改質之聚醯亞胺 (I-P3)

秤取 420 g 之 P3，加入 1-MI 0.7 g、IEM 7.75 g 與 PTZ 0.1 g，在室溫下攪拌 1 小時。1 小時後，升溫至 60°C，攪拌 6 小

時，便可得到所需之羧基以異氰酸酯改質之聚醯亞胺(I-P3)。

實例 9：合成羧基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺(DI-P3)

秤取 420 g 之 P3，加入 1-MI 0.7 g、HEMA 6.5 g、TMDC 7 g 與 PTZ 0.11 g，在室溫下攪拌 1 小時。1 小時後，升溫至 60°C，攪拌 6 小時，便可得到所需之羧基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺(DI-P3)。

實例 10：合成具有羥基之聚醯亞胺(P4)

秤取 88.85 g (0.2 mol) 之 6FDA 與 28.63 g (0.1 mol) 之 BAPA 與 23.03 g (0.1 mol) 之 MEMG，加入 300 mL NMP，於室溫下攪拌 1 小時，再升溫至 50°C 攪拌 4 小時。4 小時後，加入 50 mL 之二甲苯，在 150°C 下，以 dean-stark 裝置除水。待除水完全後，便可得到具有羥基之聚醯亞胺溶液(P4)。

實例 11：合成羥基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺(DI-P4)

秤取 490 g 之 P4，加入 1-MI 0.85 g、HEMA 6.51 g、IPDI 11.12 g 與 PTZ 0.11 g，在室溫下攪拌 1 小時。1 小時後，升溫至 60°C，攪拌 6 小時，便可得到所需之羥基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺(DI-P4)。

實例 12：合成羥基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺(DI-P5)

秤取 490 g 之 P4，加入 1-MI 0.85 g、HMC 25.43 g、IPDI 22.23 g 與 PTZ 0.11 g，在室溫下攪拌 1 小時。1 小時後，升溫至 60°C，攪拌 6 小時，便可得到所需之羥基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺(DI-P5)。

實例 13：合成具有胺基之聚醯亞胺(P6)

秤取 43.62 g (0.2 mol) 之 PMDA、23.03 g (0.1 mol) 之 TAB-E 與 28.63 g (0.1 MOL) 之 DABA，加入 300 mL NMP，於室溫下攪拌 1 小時，再升溫至 50°C 後攪拌 4 小時。4 小時後，加入 50 mL 二甲苯，在 150°C 下，以 dean-stark 裝置除水。待除水完全後，便可得到具有胺基之聚醯亞胺溶液 (P6)。

實例 14：合成胺基經異氰酸酯改質之聚醯亞胺(I-P6)

秤取 440 g 之 P6，加入 1-MI 0.85 g、IEM 15.5 g 與 PTZ 0.1 g，在室溫下攪拌 1 小時。1 小時後，升溫至 60°C，攪拌 6 小時，便可得到所需之胺基以異氰酸酯改質之聚醯亞胺 (I-P6)。

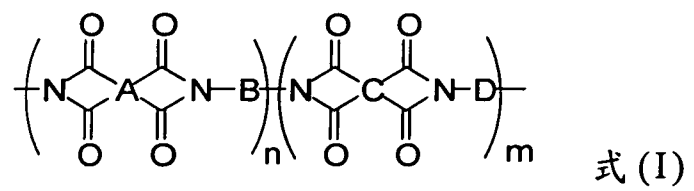
實例 15：合成胺基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺(DI-P6)

秤取 440 g 之 P6，加入 1-MI 1.45 g、HEMA 6.51 g、IPDI 11.12 g 與 PTZ 0.11 g，在室溫下攪拌 1 小時。1 小時後，升溫至 60°C，攪拌 6 小時，便可得到所需之胺基經二異氰酸酯改質之聚醯亞胺 (DI-P6)。

101年10月24日修正
 對照(本)

十、申請專利範圍：

1. 一種具下式(I)結構之感光型聚醯亞胺聚合物，



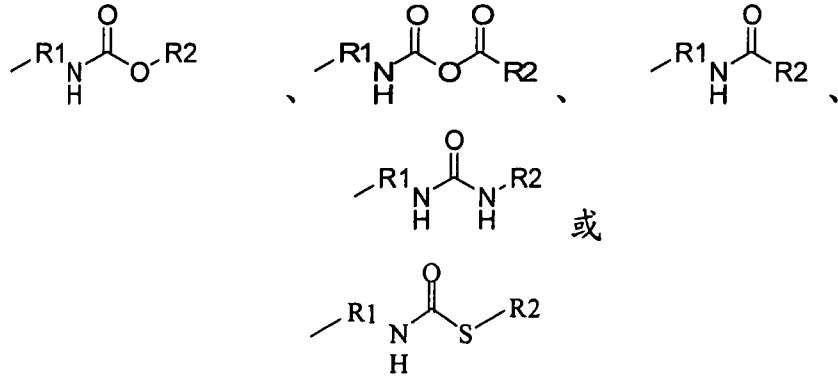
其中：

A及C可相同或不同，各自獨立為四價有機基團；

B為含有至少一個選自 OC(=O)N(R)、OC(=O)N(R)、OC(=O)N(R)、

NC(=O)N(R) 或 NC(=O)S(R) 之二價有機基團；

其中R為選自下述之基團：



其中：

R1為經取代或未經取代之具有C1-C20之飽和或不飽和有機基團，及

R2為含有乙烯基之不飽和基團；

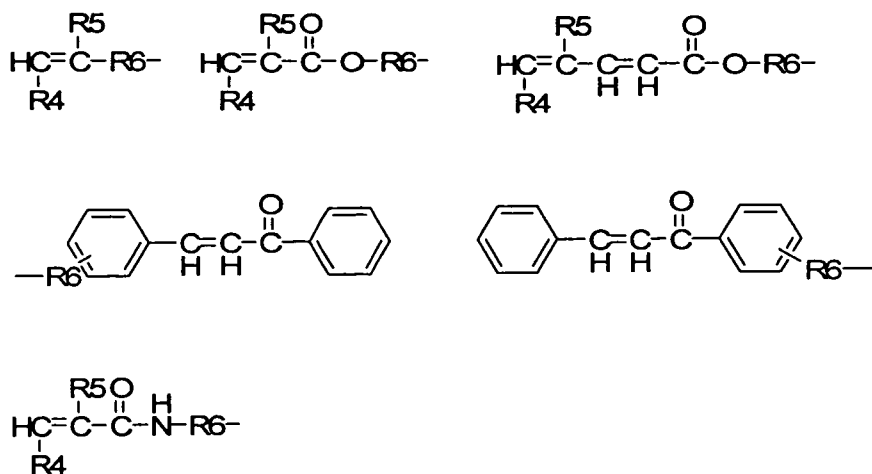
D各獨立為二價有機基團；

n為大於0之整數，及

m等於0或為大於0的整數。

2. 如請求項1之感光型聚醯亞胺聚合物，其中該含有乙烯

基之不飽和基團係選自以下之基團：

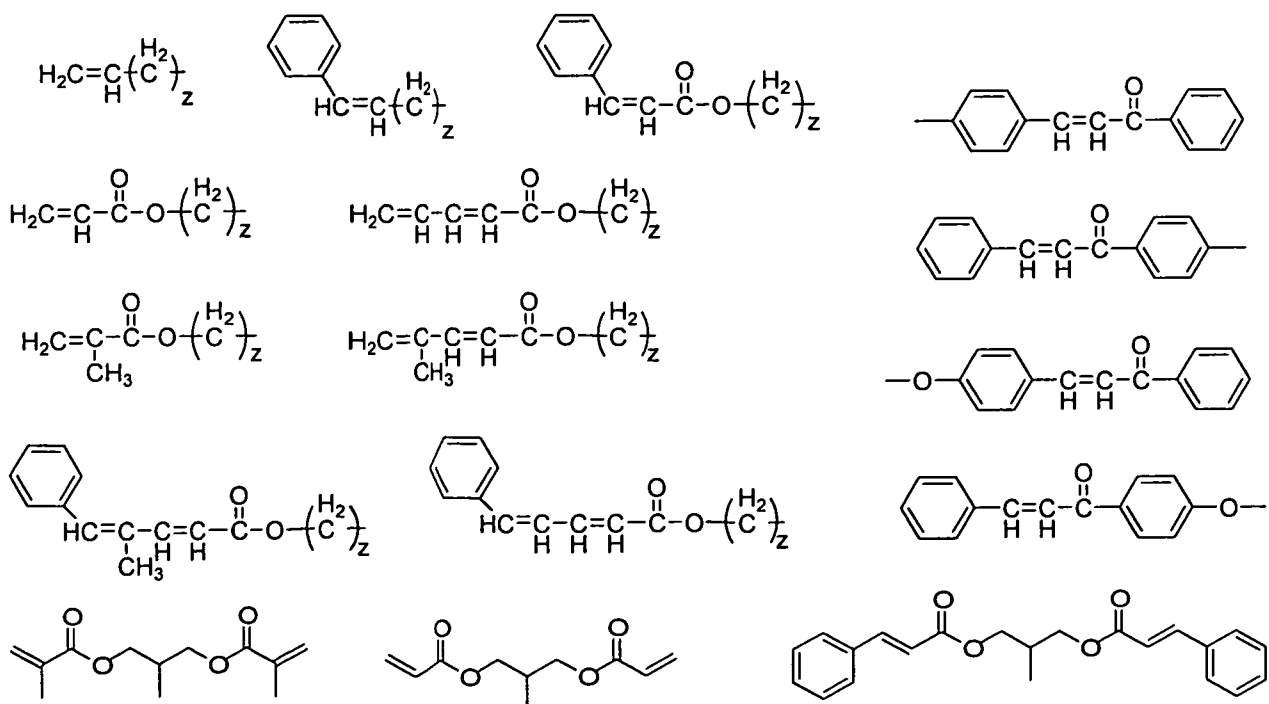


其中：

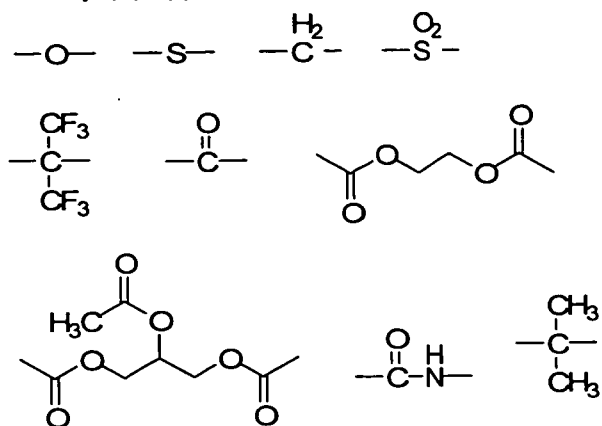
R4及R5各為H或經取代或未經取代之具有C1-C5之烷基，及

R6為共價鍵或經取代或未經取代之具有C1-C20之有機基團。

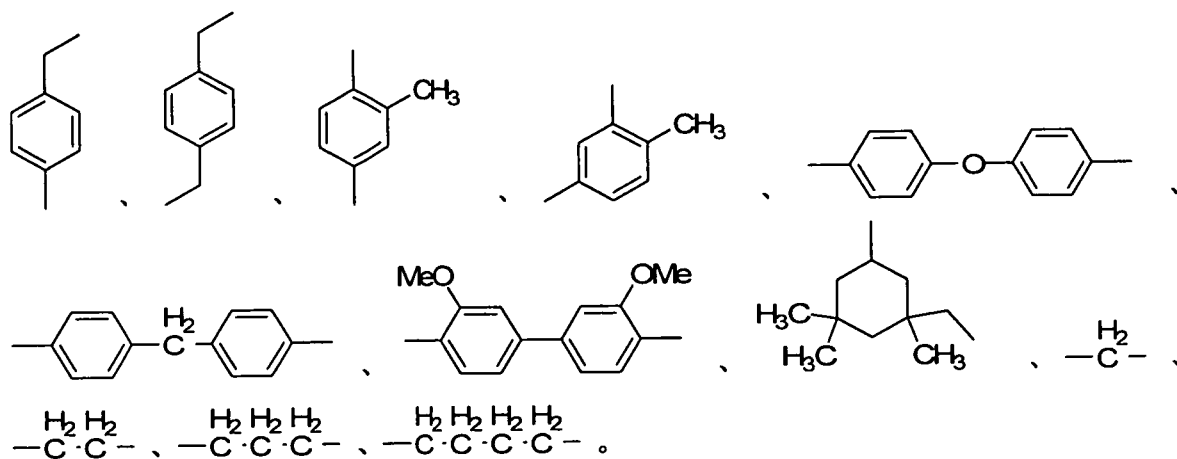
3. 如請求項1之感光型聚醯亞胺聚合物，其中該含有乙烯基之不飽和基團係選自以下之基團：



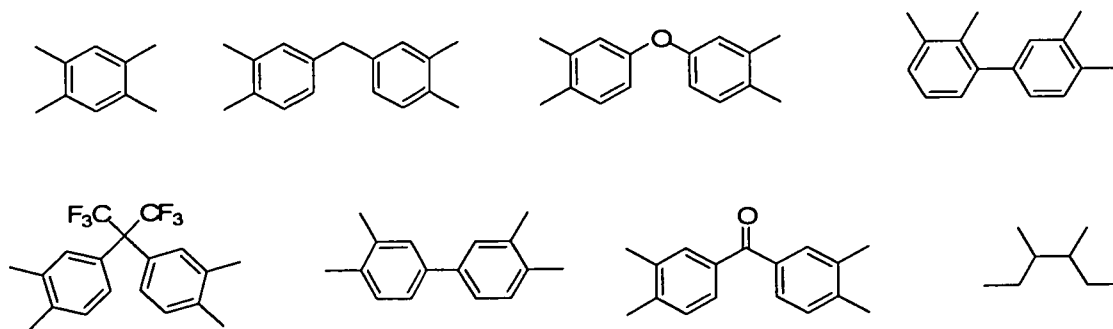
R8為共價鍵或選自具有下列之有機基團：

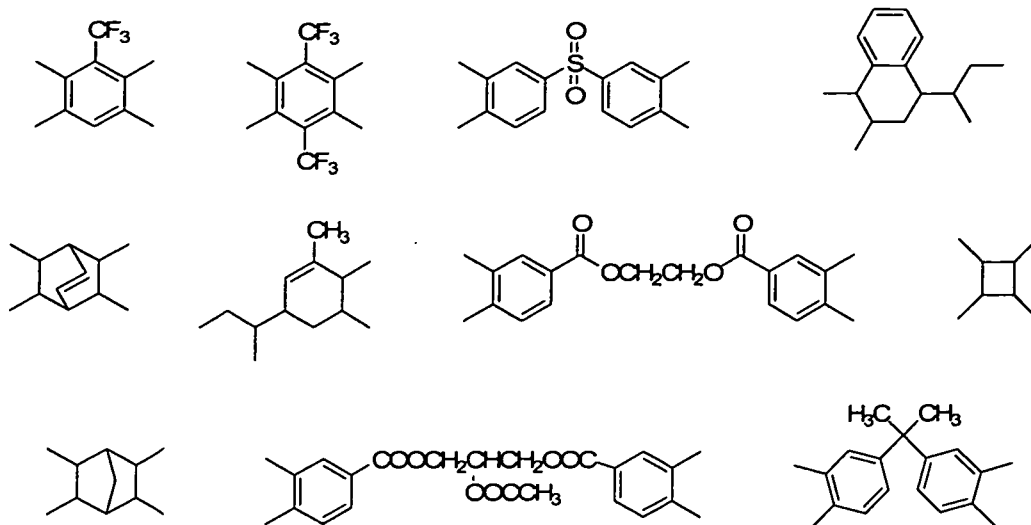


5. 如請求項4之感光型聚醯亞胺聚合物，其中R1係選自以下之基團：

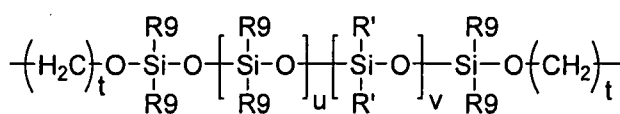
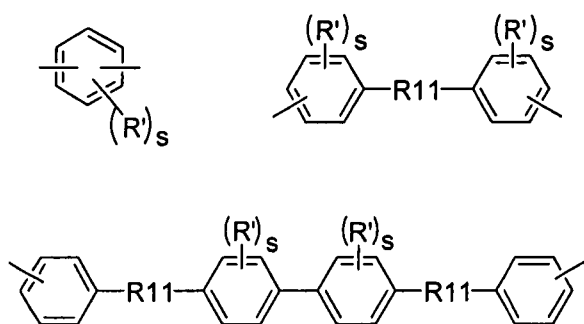


6. 如請求項1之感光型聚醯亞胺聚合物，其中A及C係各別選自由下列基團所構成群組：





7. 如請求項1之感光型聚醯亞胺聚合物，其中B之二價有機基團係各自選自由下列基團所構成群組：



其中：

R'為選自 、、、 或

之有機基團，其中，R係具有如請求項1所述之

定義；

R₉為H、甲基或乙基；

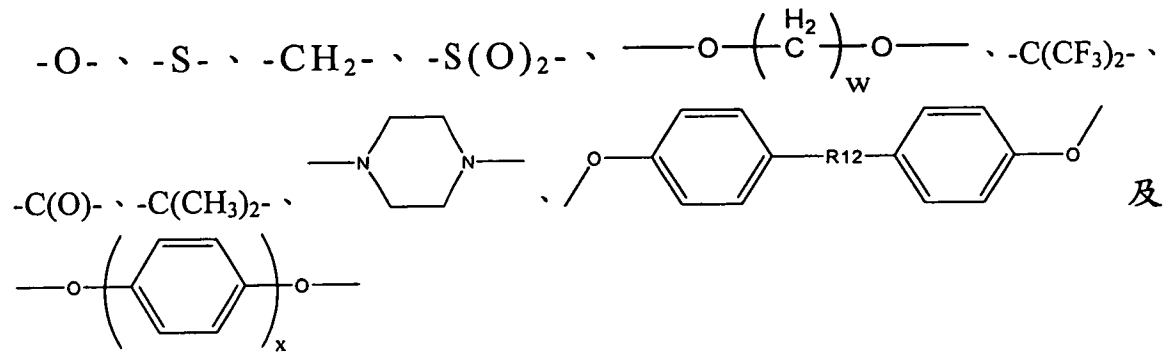
s為1-4之整數；

t 為 0-5 之 整 數 ；

u 為 等 於 0 或 為 大 於 0 的 整 數 ；

v 為 大 於 0 的 整 數 ； 及

R11 各 代 表 共 價 鍵 或 選 自 下 列 之 基 團 ；

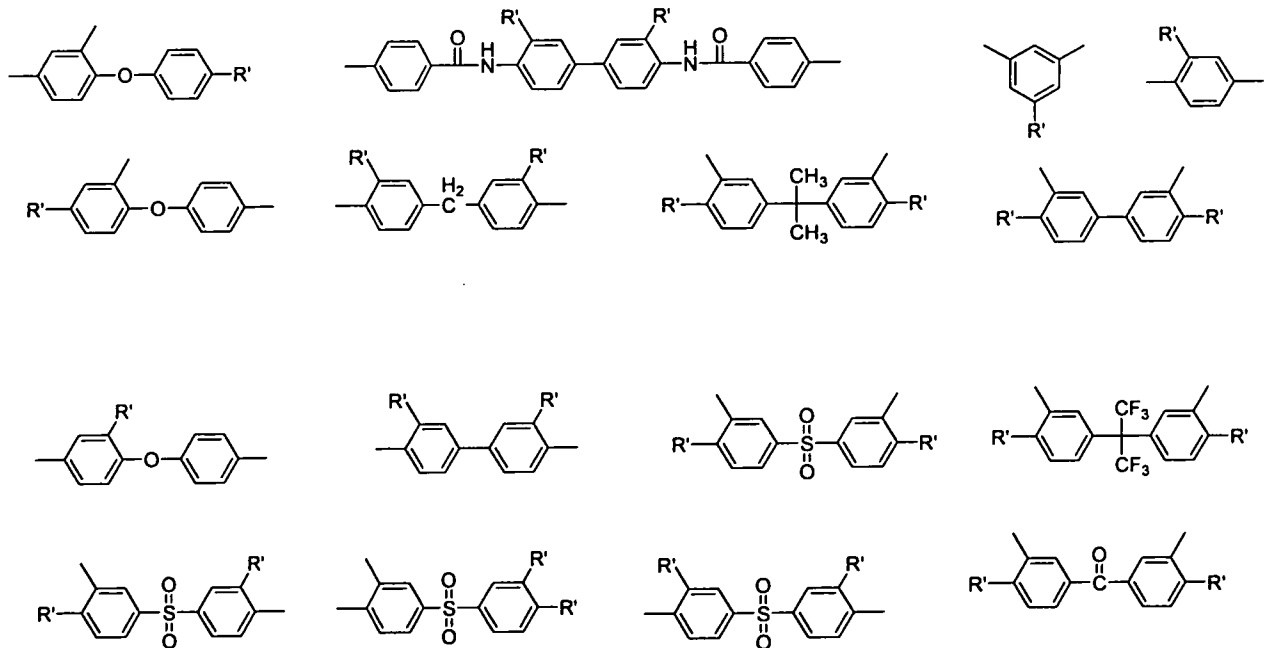


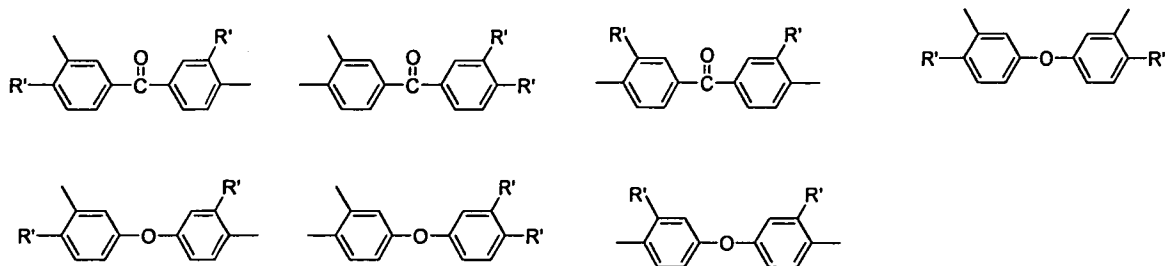
其 中 ；

w 和 x 各 自 為 大 於 0 之 整 數 ， 及

R12 為 共 價 鍵 或 為 經 取 代 或 未 經 取 代 之 具 有 C1-C18 之 有 機 基 團 。

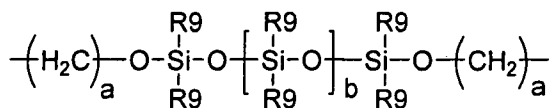
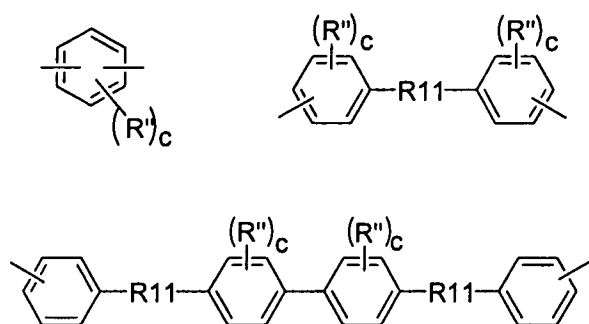
8. 如 請 求 項 7 之 感 光 型 聚 醯 亞 胺 聚 合 物 ， 其 中 B 之 二 價 有 機 基 團 係 選 自 由 下 列 基 團 所 構 成 群 組 ；





其中，R'係具有如請求項7所述之定義。

9. 如請求項1之感光型聚醯亞胺聚合物，其中D係選自由下列基團所構成群組：



R''為 -H、C1-C4烷基、C1-C4全氟烷基、甲氧基、乙氧基、鹵素、OH、COOH、NH₂或SH；

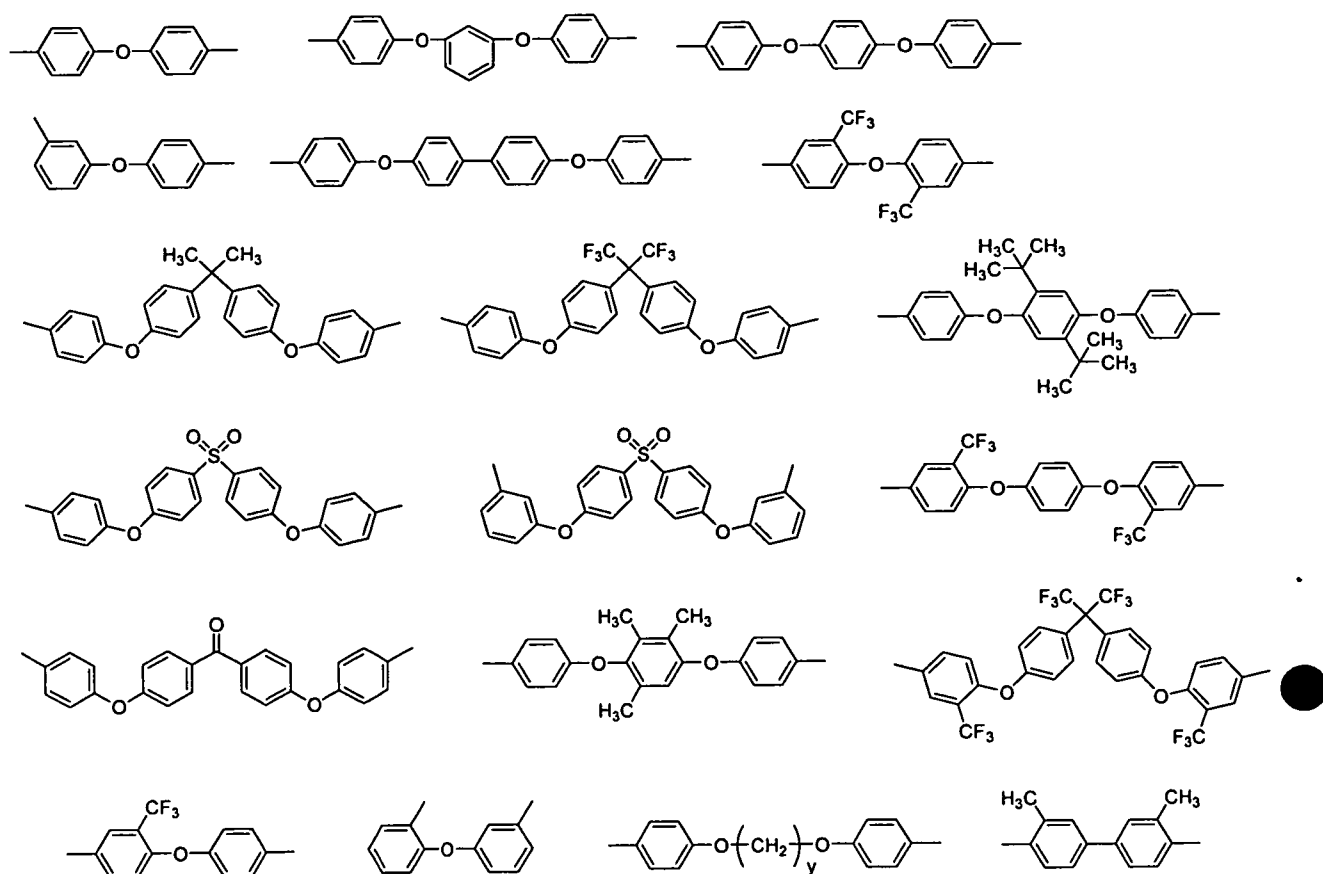
R₉及R₁₁係具有如請求項7所述之定義；

c為0-4之整數；

a為大於0之整數；及

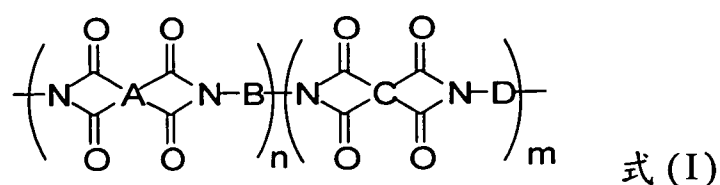
b為大於0的整數。

10. 如請求項9之感光型聚醯亞胺聚合物，其中D係選自由下列基團所構成群組：



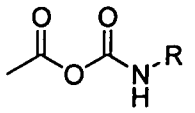
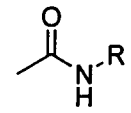
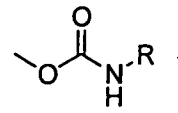
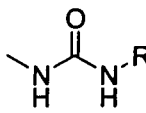
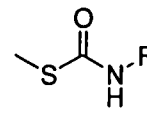
其中， y 為1-12之整數。

11. 一種感光組成物，包含以組合物總重量計，至少1%之如請求項1之感光型聚醯亞胺聚合物，及至少一種光起始劑。
12. 如請求項11之感光組成物，另包含具有反應性之單體或寡聚物。
13. 如請求項11或12之感光組成物，其係供液態光阻或乾膜光阻之用。
14. 一種具下式(I)結構之感光型聚醯亞胺聚合物，

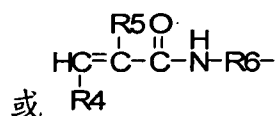
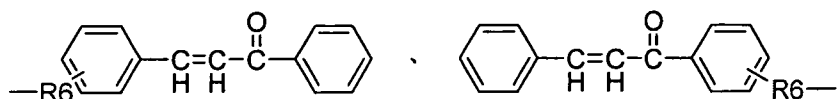
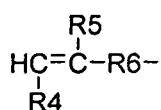


其中：

A及C可相同或不同，各自獨立為四價有機基團；

B為含有至少一個選自 、、、
 或  之二價有機基團；

其中R代表下述之含有乙烯基之不飽和基團：



其中：

R4及R5各為H或經取代或未經取代之具有C1-C5之烷基；

R6為共價鍵或經取代或未經取代之具有C1-C20之有機基團；

D各獨立為二價有機基團；

n為大於0之整數，及

m等於0或為大於0的整數。