



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201945849 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：108109698

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 21 日

(51) Int. Cl. : **G03F7/075 (2006.01)****C08J5/18 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30) 優先權：2018/03/23 日本

2018-056546

(71) 申請人：日商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：市岡揚一郎 ICHIOKA, YOICHIRO (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 64 頁

(54) 名稱

感光性樹脂組成物、感光性樹脂薄膜，及圖型形成方法

(57) 摘要

本發明的課題為提供一種包含填料及著色劑之感光性樹脂組成物、感光性樹脂薄膜，及使用此等之圖型形成方法。

本發明的解決手段為一種感光性樹脂組成物，其係包含：(A) 包含 $1.0 \times 10^{-7} \text{eq/g} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 之 1 級醇性羥基的聚醯亞胺聚矽氧、(B) 交聯劑、(C) 光酸產生劑、(D) 多官能環氧化合物、(E) 相對於(A) 聚醯亞胺聚矽氧 100 質量份，為 1~70 質量份之平均粒徑為 0.01~20.0 μm 之填料及(F) 相對於(A) 成分之聚醯亞胺聚矽氧 100 質量份，為 0.01~30 質量份之著色劑。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

感光性樹脂組成物、感光性樹脂薄膜，及圖型形成方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於感光性樹脂組成物、感光性樹脂薄膜，及圖型形成方法。

【先前技術】

【0002】聚醯亞胺樹脂由於耐熱性高，且電氣絕緣性優異，被廣泛作為印刷電路基板、耐熱性接著膠帶、電氣零件、半導體材料之保護膜、層間絕緣膜等利用。惟，聚醯亞胺樹脂由於僅溶解在被限定之溶劑，故作業性有問題。因此，採用對各種有機溶劑將比較容易溶解之聚醯胺酸塗佈在基材，藉由高溫處理進行脫水環化，而得到聚醯亞胺樹脂之方法。然而，於此方法由於高溫且長時間的加熱作為必須，故易引起基材之熱劣化。另一方面，加熱不足夠時，導致所得之樹脂的構造中殘存聚醯胺酸，成為耐濕性、耐腐蝕性等之降低的原因。

【0003】因此，除了聚醯胺酸，提案有將可溶在有機溶劑之聚醯亞胺樹脂的溶液塗佈在基材後，藉由加熱使溶劑揮散，形成聚醯亞胺樹脂皮膜之方法(專利文獻1)。惟，使用可溶在此等之有機溶劑之聚醯亞胺樹脂所得之樹

脂皮膜耐溶劑性劣等。因此，提案有可溶在有機溶劑，且具有聚合性之側鏈的加熱硬化型聚矽氧改質聚醯亞胺(以下，亦稱為聚醯亞胺聚矽氧)(專利文獻2及3)。專利文獻2所記載之樹脂可用熱的方法、藉由光之方法之任一種硬化。專利文獻3所記載之樹脂雖藉由與有機氫矽氧烷之氫矽烷基化反應硬化，但硬化需要5小時。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開平2-36232號公報

[專利文獻2]日本特開平2-147630號公報

[專利文獻3]日本特開平7-268098號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】 因此，已變成使用比較低溫且以短時間硬化之聚醯亞胺聚矽氧樹脂組成物。惟，經聚矽氧改質之聚醯亞胺樹脂與一般的聚醯亞胺樹脂相比較，為柔軟且線膨脹係數亦增大，由於將此減低有困難，故作出更有高彈性、高信賴性之樹脂組成物有困難。一般而言，為了擔保高彈性或高信賴性，可藉由放入填料達成。

【0006】 惟，為感光性樹脂組成物的情況，藉由放入填料，由於降低組成物之光透過率，故使用填料有困難。同樣，於感光性樹脂組成物中加入著色劑時，由於降低光

透過率，尤其是與填料一起使用著色劑非常困難。

【0007】本發明係鑑於前述事情而完成者，以提供一種包含填料及著色劑之感光性樹脂組成物、感光性樹脂薄膜，及使用此等之圖型形成方法作為目的。

[用以解決課題之手段]

【0008】本發明者研究於包含具有1級醇性羥基之聚醯亞胺聚矽氧、與交聯劑、與光酸產生劑之感光性樹脂組成物，添加填料與著色劑。在這種之感光性樹脂組成物中，藉由光由光酸產生劑產生酸，該酸與樹脂中之羥基、交聯劑進行反應，形成交聯點。因此，雖有必要欲硬化的部分均勻地照射光，但有填料或著色劑時，光散射或是吸收，有無法充分進行交聯反應的情況。

【0009】因此，本發明者為了達成前述目的的重複努力研究的結果，發現藉由於包含具有1級醇性羥基之聚醯亞胺聚矽氧、與交聯劑、與光酸產生劑、與多官能環氧化合物之感光性樹脂組成物，以指定量添加指定之平均粒徑的填料及以指定量添加著色劑，不僅提昇硬化物之彈性率，並且得到具有被著色之感光性的樹脂組成物，而完成本發明。

【0010】據此，本發明係提供下述感光性樹脂組成物、感光性樹脂薄膜，及圖型形成方法。

1.一種感光性樹脂組成物，其係包含：(A)包含 $1.0 \times 10^{-7} \text{eq/g} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 之1級醇性羥基的聚醯亞胺聚矽氧、

(B)交聯劑、

(C)光酸產生劑、

(D)多官能環氧化合物、

(E)相對於(A)成分之聚醯亞胺聚矽氧 100 質量份，為 1~70 質量份之平均粒徑為 0.01~20.0 μm 之填料及

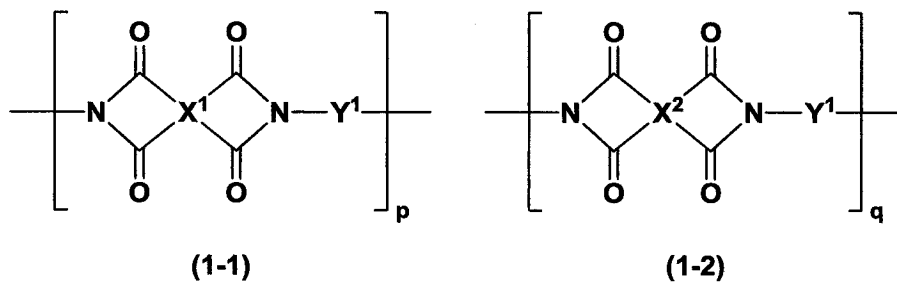
(F)相對於(A)成分之聚醯亞胺聚矽氧 100 質量份，為 0.01~30 質量份之著色劑。

2.如 1 之感光性樹脂組成物，其係進一步包含(G)有機溶劑。

3.如 1 或 2 之感光性樹脂組成物，其中，(G)有機溶劑係選自由丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、乳酸乙酯、環己酮、環戊酮、甲基異丁基酮及 γ -丁內酯所成之群組中之至少 1 種。

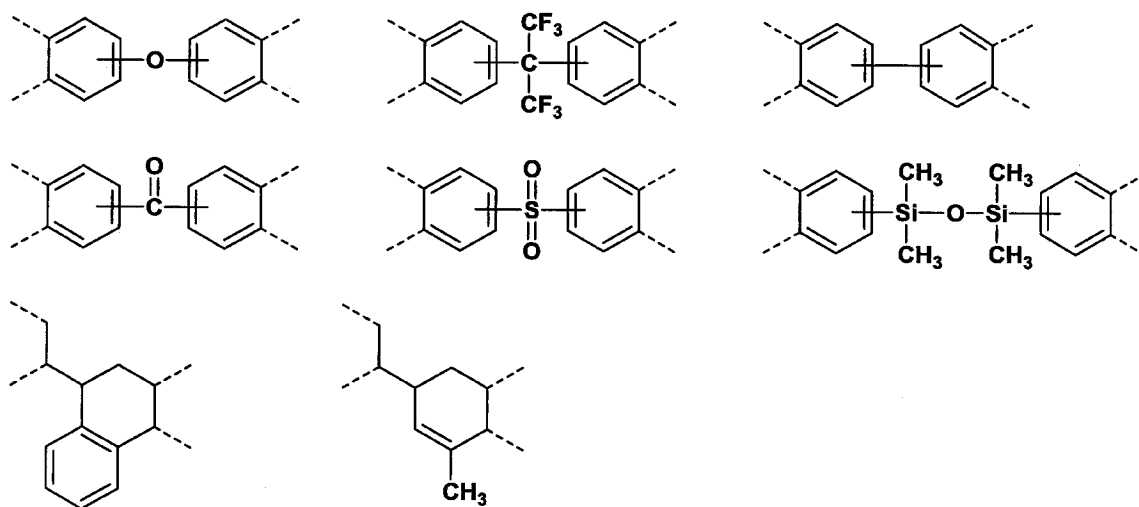
4.如 1~3 中任一項之感光性樹脂組成物，其中，(A)聚醯亞胺聚矽氧係包含下述式(1-1)表示之重複單位及下述式(1-2)表示之重複單位。

【化 1】



[式中，X¹為下述式(2)表示之 4 價基。

【化4】



(式中，虛線為鍵結部)。

6.如1~5中任一項之感光性樹脂組成物，其中，(F)著色劑為碳黑。

7.如1~3中任一項之感光性樹脂組成物，其中，(D)成分係包含選自由具有雙酚骨架之多官能環氧化合物、酚醌醛清漆多官能環氧化合物及多官能環氧聚矽氧所成之群組中之至少1種。

8.一種感光性樹脂薄膜，其係具備：基材薄膜層、與由如1~7中任一項之感光性樹脂組成物所得之感光性樹脂層、與覆蓋薄膜層。

9.一種圖型形成方法，其係包含：(i)使用如1~7中任一項之感光性樹脂組成物，於基板上形成感光性樹脂膜之步驟、

(ii)曝光前述感光性樹脂膜之步驟及

(iii)以顯影液顯影之步驟。

10.一種圖型形成方法，其係包含：(i)使用如8之感光性樹脂薄膜，於基板上形成感光性樹脂膜之步驟、
(ii)曝光前述感光性樹脂膜之步驟及
(iii)以顯影液顯影之步驟。

[發明效果]

【0011】由本發明之感光性樹脂組成物所得之硬化物由於為高彈性，且線膨脹係數比較小，故可保持高信賴性。又，耐熱性、機械強度、耐溶劑性及對各種基材之密著性優異。另一方面，本發明之感光性樹脂組成物於B階段由於有可撓性，故亦可加工成薄膜狀。由於亦包含著色劑，對硬化物之雷射標記亦變可能。

【實施方式】

【0012】本發明之感光性樹脂組成物係包含：
作為(A)成分之包含 $1.0 \times 10^{-7} \text{eq/g} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 之1級醇性羥基的聚醯亞胺聚矽氧、
作為(B)成分之交聯劑、
作為(C)成分之光酸產生劑、
作為(D)成分之多官能環氧化合物、
作為(E)成分之平均粒徑為 $0.01 \sim 20.0 \mu\text{m}$ 之填料及
作為(F)成分之著色劑。

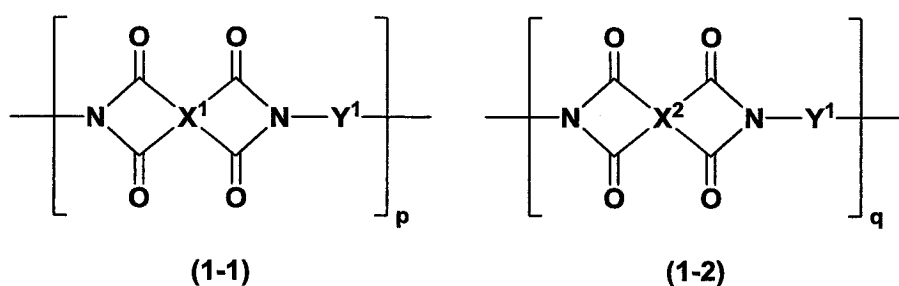
【0013】

[(A)聚醯亞胺聚矽氧]

(A)成分之聚醯亞胺聚矽氧係包含 $1.0 \times 10^{-7} \text{eq/g} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 之 1 級醇性羥基。前述 1 級醇性羥基的含量脫離前述範圍時，於顯影時樹脂從基板剝離，或是降低未曝光部之溶解性。尚，所謂 1 級醇性羥基，係意指與 1 級碳原子鍵結之羥基。亦即，(A)成分之聚醯亞胺聚矽氧係具有 1 級醇構造者。

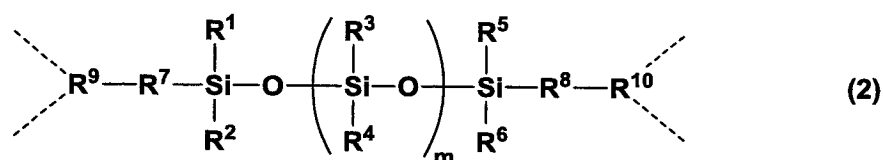
【0014】作為前述聚醯亞胺聚矽氧，較佳為包含下述式(1-1)表示之重複單位(以下，亦稱為 p 單位)及下述式(1-2)表示之重複單位(以下，亦稱為 q 單位)者。

【化 5】



【0015】式(1-1)中， X^1 為下述式(2)表示之 4 價基。藉由包含式(1-1)表示之重複單位，對聚合物主鏈骨架賦予柔軟性，對樹脂本身賦予可撓性。

【化 6】



(式中，虛線為鍵結部(以下相同))。

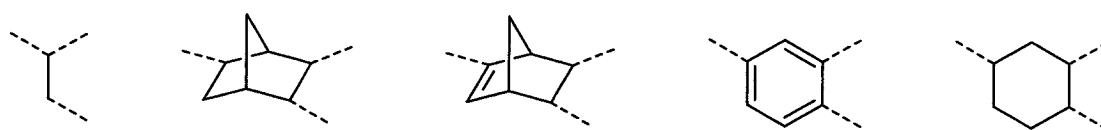
【0016】式(2)中， $R^1 \sim R^6$ 分別獨立為碳數 1~8 之 1 價烴

基。前述1價烴基可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，作為其具體例，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等之烷基；環戊基、環己基等之環烷基；苯基等之芳基；苄基、苯乙基等之芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基等之烯基。從原料之取得的容易性的觀點來看，較佳為甲基、乙基、苯基、乙烯基。

【0017】式(2)中， R^7 及 R^8 分別獨立為單鍵或碳數1~12之2價烴基。前述2價烴基可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，作為其具體例，可列舉亞甲基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、苯-1,4-二基、聯苯-4,4'-二基等。作為 R^7 及 R^8 ，較佳為單鍵、亞甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、苯-1,4-二基。

【0018】式(2)中， R^9 及 R^{10} 分別獨立為3價有機基。作為前述3價有機基，較佳為碳數為2~10者。作為前述3價有機基，雖可列舉下述式表示者，但並非被限定於此等。

【化7】

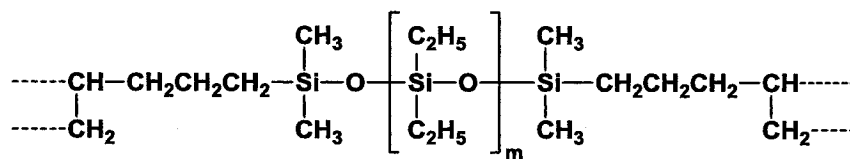
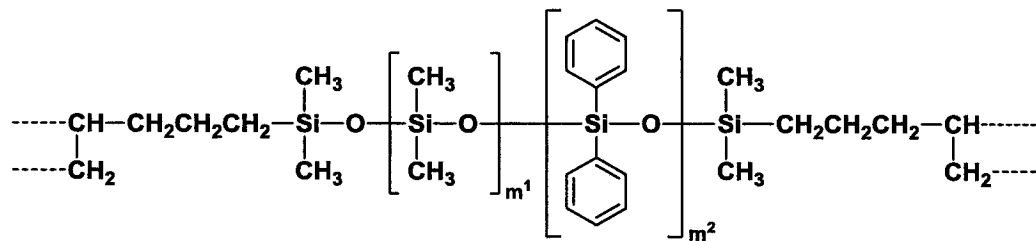
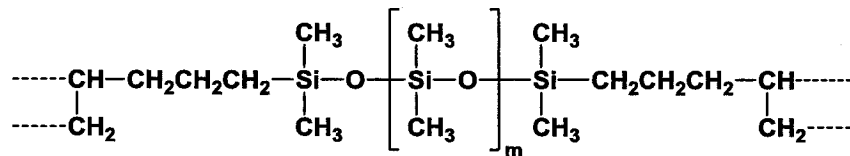


【0019】式(2)中， m 為0~120之整數，較佳為3~80，更佳為5~50之整數。為 $m \geq 2$ 時，亦即，矽氧烷單位為2以上時，各矽氧烷單位可包完全相同，亦可包2種以上不同之矽氧烷單位。包含2種以上不同之矽氧烷單位時，矽氧烷單位可為無規鍵結者，亦可為交互鍵結者，可為包含複

數個同種之矽氧烷單位的嵌段者。

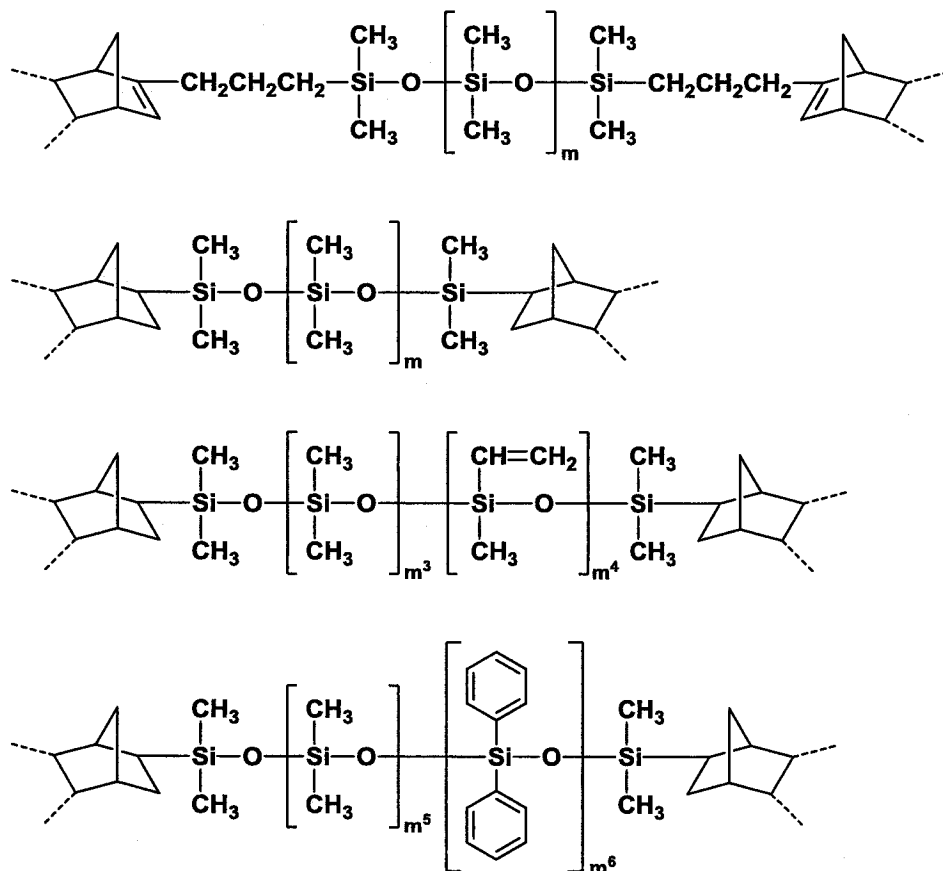
【0020】作為 X^1 ，雖可列舉以下所示之基，但並非被限定於此等。

【化8】



【0021】

【化9】

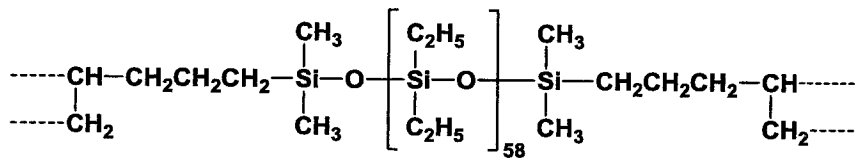
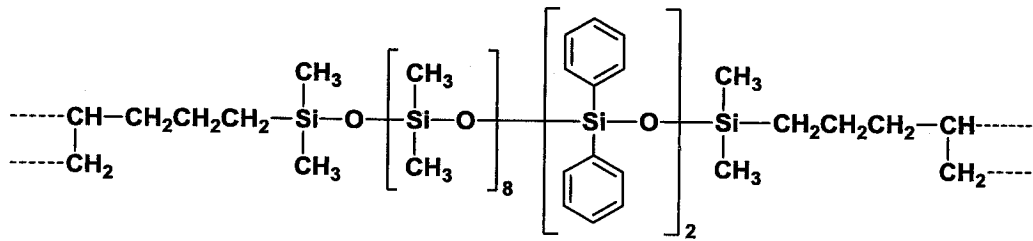
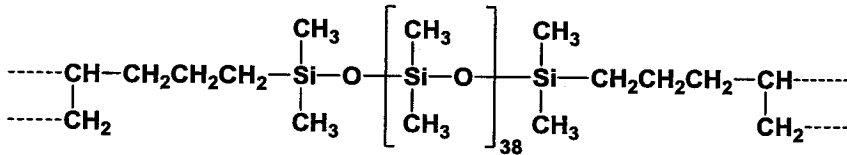
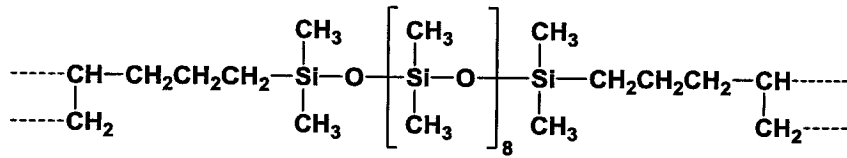


(式中， m^1 及 m^2 分別獨立為0或1以上之整數，為 $m^1+m^2=m$ 。 m^3 及 m^4 分別獨立為0或1以上之整數，為 $m^3+m^4=m$ 。 m^5 及 m^6 分別獨立為0或1以上之整數，為 $m^5+m^6=m$ 。 m 係與前述相同)。

【0022】含有乙烯基及芳基之單位較佳為包含單位全體之3~60質量%。在此範圍內，提昇聚矽氧部之相溶性，並提昇硬化物之斷裂強度。

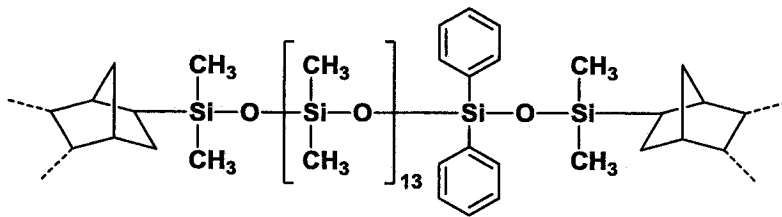
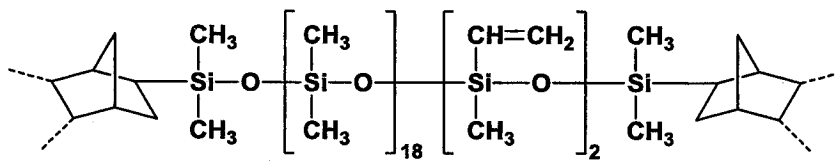
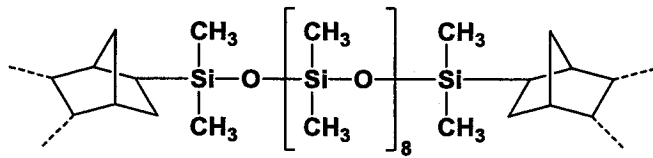
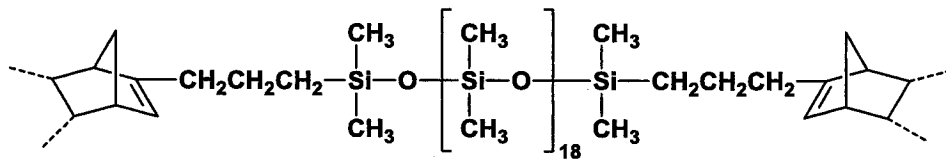
【0023】作為 X^1 ，更佳可列舉以下所示之基。

【化10】



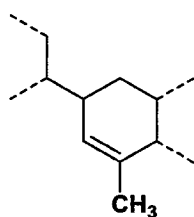
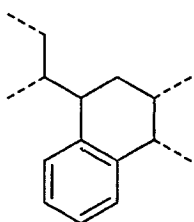
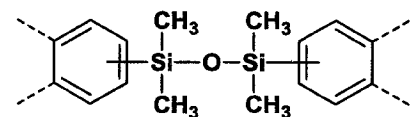
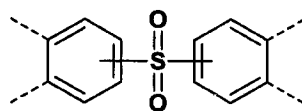
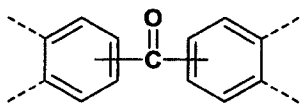
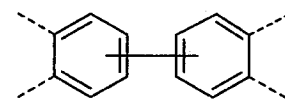
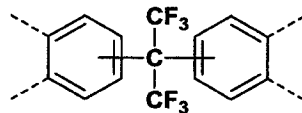
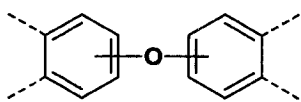
【0024】

【化11】



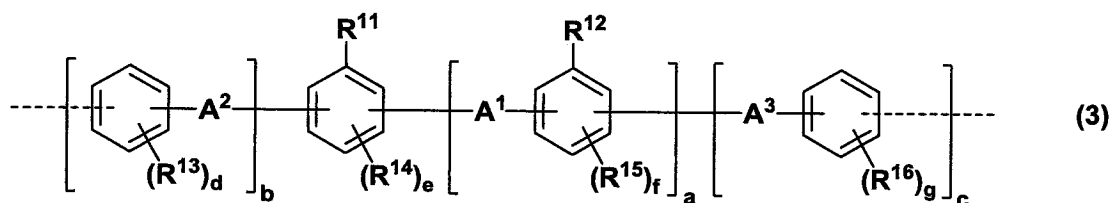
【0025】式(1-2)中， X^2 為式(2)表示之基以外的4價有機基。作為這般之基，雖並未特別限定，但較佳為選自下述式表示之基中之基。

【化12】



【0026】式(1-1)及(1-2)中， Y^1 為下述式(3)表示之基。

【化13】



【0027】式(3)中， $A^1 \sim A^3$ 分別獨立為單鍵、亞甲基、醚鍵、磺醯基、醯胺鍵、丙烷-2,2-二基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2,2-二基或萸-9,9-二基。

【0028】式(3)中， a 為0~10之整數，較佳為1~10之整數。 b 為0或1， c 為0或1。

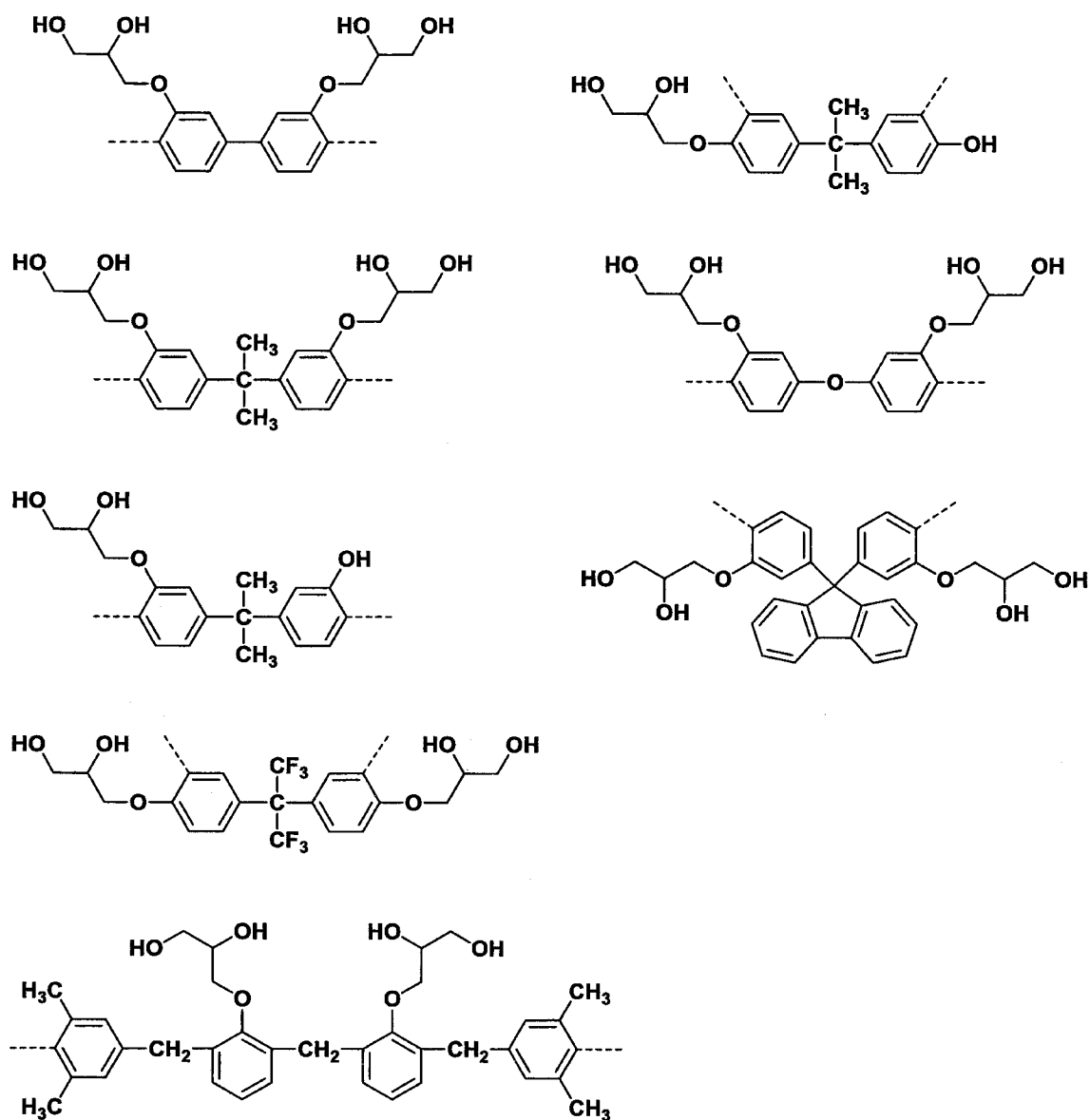
【0029】式(3)中， R^{11} 及 R^{12} 雖分別獨立為羥基或含有醇性羥基之基，但至少1個為含有1級醇性羥基之有機基。作為含有前述醇性羥基之有機基，可列舉 $-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-OCH(CH_2OH)CH_2OH$ 等。

【0030】式(3)中， $R^{13} \sim R^{16}$ 分別獨立為碳數1~4之烷基。作為前述烷基，雖可列舉甲基、乙基、丙基、丁基等，但較佳為甲基。

【0031】式(3)中， $d \sim g$ 雖分別獨立為0、1或2，但較佳為0或1。

【0032】作為式(3)表示之基，雖可列舉以下所示者，但並非被限定於此等。

【化14】

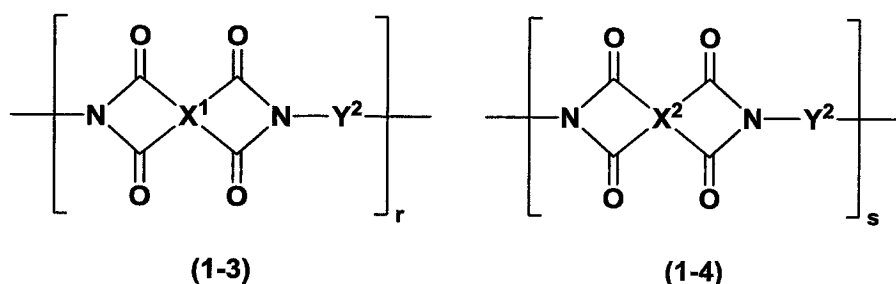


【0033】式(1-1)及(1-2)中， p 及 q 分別獨立為正之整數，較佳為滿足 $1 \leq p \leq 500$ 、 $1 \leq q \leq 500$ 之整數，更佳為滿足 $3 \leq p \leq 300$ 、 $3 \leq q \leq 300$ 之整數。又， $p/(p+q)$ 雖滿足 $0.01 \leq p/(p+q) < 1$ ，較佳為滿足 $0.1 \leq p/(p+q) < 1$ ，更佳為滿足 $0.2 \leq p/(p+q) \leq 0.95$ ，再更佳為滿足 $0.5 \leq p/(p+q) \leq 0.9$ 。 $p/(p+q)$ 未滿0.01時，有得不到充分之可撓性的情況。

【0034】前述聚醯亞胺聚矽氧可進一步包含式(1-3)表

示之重複單位及下述式(1-4)表示之重複單位。

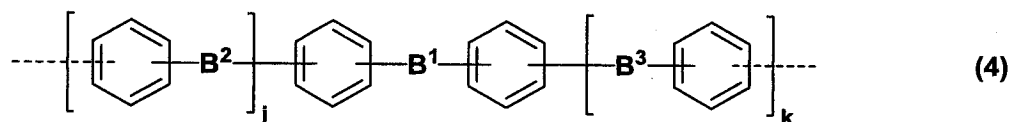
【化15】



【0035】式(1-3)及(1-4)中， X^1 及 X^2 係與前述相同。 Y^2 為式(3)表示之基以外的2價有機基。 r 及 s 分別獨立為0或正之整數，較佳為滿足 $0 \leq r \leq 500$ 、 $0 \leq s \leq 500$ 之整數，更佳為滿足 $0 \leq r \leq 300$ 、 $0 \leq s \leq 300$ 之整數。又，前述聚醯亞胺聚矽氧包含式(1-3)表示之重複單位及式(1-4)表示之重複單位時，係滿足 $0.01 \leq (p+r)/(p+q+r+s) < 1$ 。

【0036】 Y^2 為式(3)表示之基以外的2價有機基，亦即不具有1級醇性羥基之2價有機基。作為這般之2價有機基，較佳為下述式(4)表示之2價基。

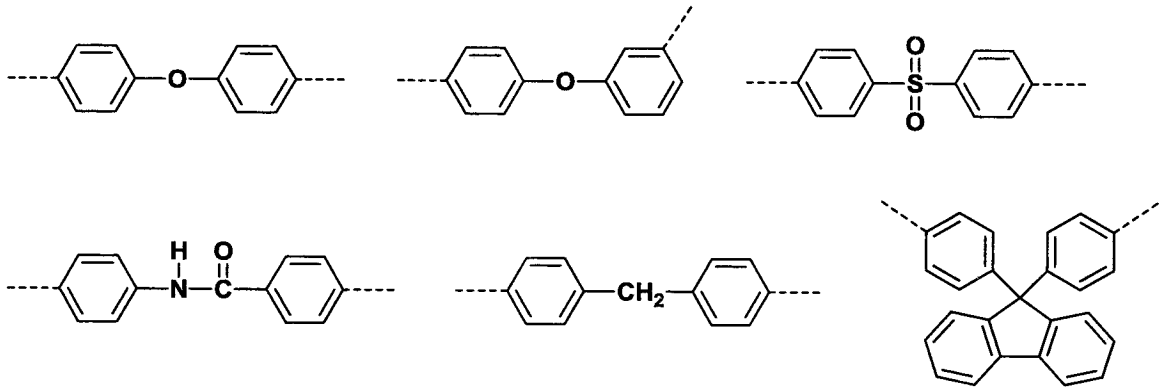
【化16】



【0037】式(4)中， $B^1 \sim B^3$ 分別獨立為單鍵、亞甲基、醚鍵、磺醯基、醯胺鍵、丙烷-2,2-二基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2,2-二基或萸-9,9-二基。 j 及 k 分別獨立為0或1。

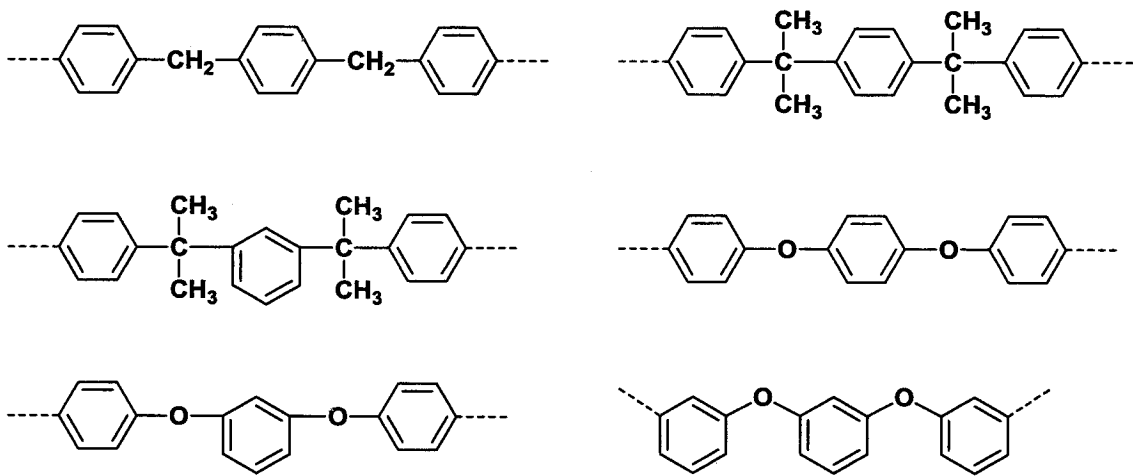
【0038】作為式(4)表示之基，雖可列舉以下所示者，但並非被限定於此等。

【化17】



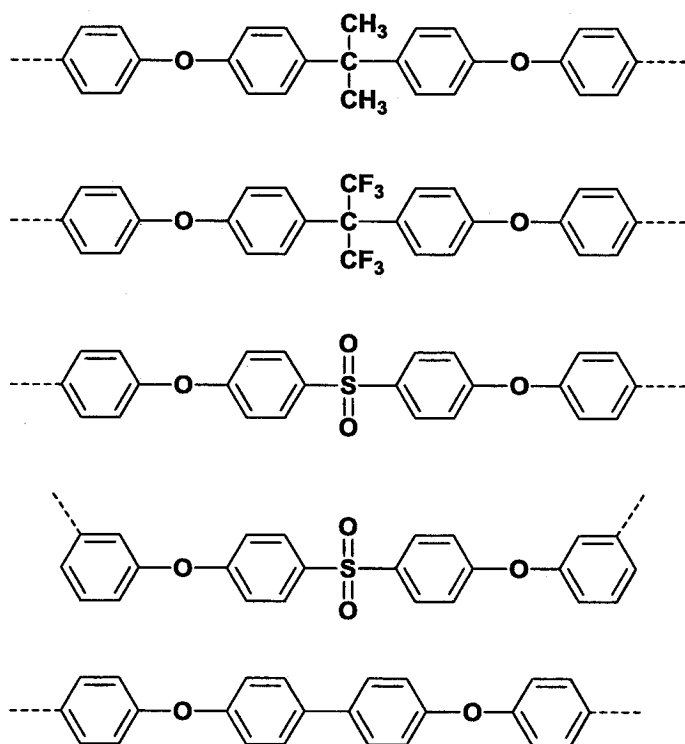
【0039】

【化18】



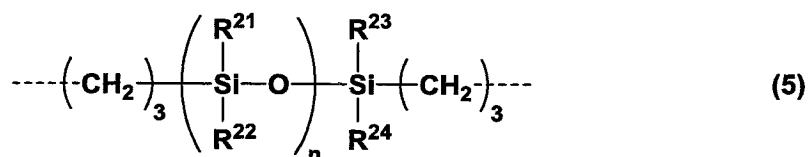
【0040】

【化19】



【0041】又，作為 Y^2 ，下述式(5)表示之2價基亦佳。

【化20】



【0042】式(5)中， $R^{21} \sim R^{24}$ 分別獨立為碳數1~8之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，作為其具體例，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等之烷基；環戊基、環己基等之環烷基；苯基等之芳基等。此等當中，從原料取得的觀點來看，較佳為甲基、苯基。

【0043】式(5)中， n 雖為1~80之整數，但較佳為1~20之整數。

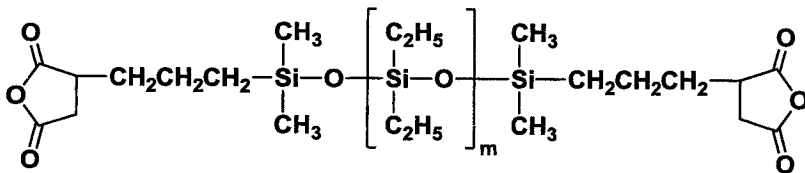
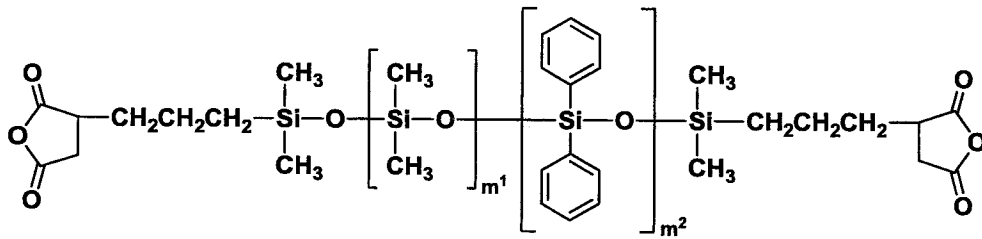
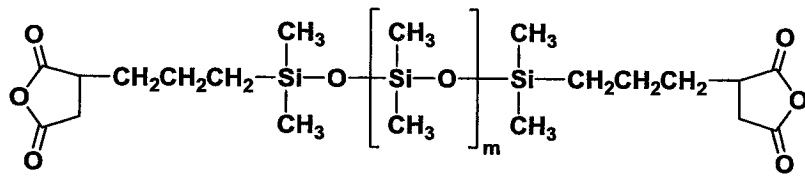
【0044】(A)聚醯亞胺聚矽氧可為無規共聚物，亦可為嵌段共聚物。又，其重量平均分子量較佳為2,000~200,000，更佳為4,000~100,000。重量平均分子量若為前述範圍，則操作性良好，又，得到足夠強度之硬化物。

【0045】為了製造(A)成分之聚醯亞胺聚矽氧，首先，使具有酚性羥基之二胺、酸酐改質聚矽氧、酸二酐、如有必要不具有酚性羥基及羧基之二胺進行反應，而得到聚醯胺酸。

【0046】作為前述具有酚性羥基之二胺，例如，可列舉3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、2,2'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、9,9-雙(3-胺基-4-羥基苯基)蒽、2,2'-亞甲基雙[6-(4-胺基-3,5-二甲基苄基)-4-甲基]酚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基醚、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷等之具有酚基之二胺等。

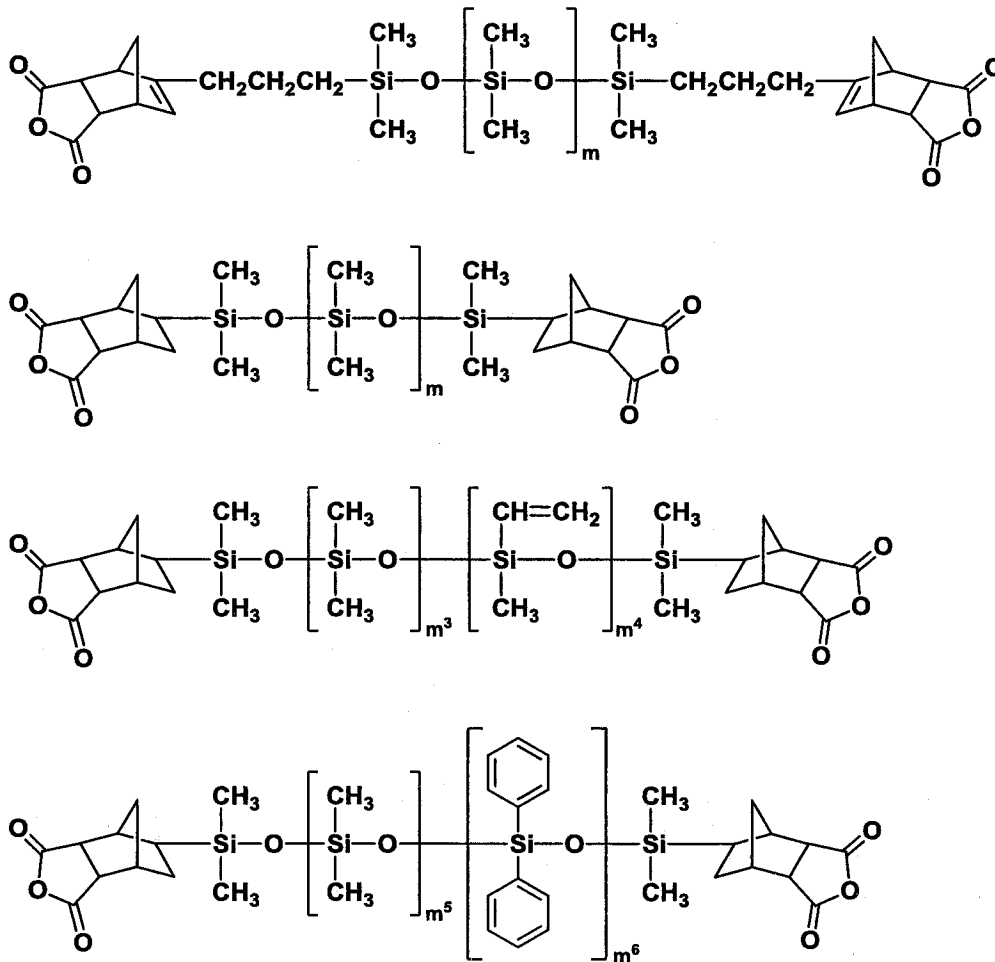
【0047】作為前述酸酐改質聚矽氧，雖可列舉以下所示者，但並非被限定於此等。

【化21】



【0048】

【化22】



(式中， m 及 $m^1 \sim m^6$ 係與前述相同)。

【0049】前述酸酐改質聚矽氧係藉由具有不飽和基之酸酐，例如琥珀酸酐、降莖烯二羧酸酐、丙基納迪克酸酐或苯二甲酸酐等、與有機氫聚矽氧烷進行反應而獲得。因應前述有機氫聚矽氧烷中之矽氧烷單位數的分布，亦分布所得之酸酐改質聚矽氧烷之矽氧烷單位數，據此，式(2)中之 m 係表示矽氧烷單位數之平均值。

【0050】作為前述酸二酐，例如，可列舉3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3',3,4'-聯苯四羧酸二酐、5-(2,5-二氧代四氫-3-咪喃基)-3-甲基-3-

環己烯-1,2-二羧酸酐、4-(2,5-二氧代四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-六氟亞丙基雙苯二甲酸二酐、2,2-雙(p-三甲氧基苯基)丙烷、1,3-四甲基二矽氧烷雙苯二甲酸二酐、4,4'-氧基二苯二甲酸二酐等。

【0051】作為前述不具有酚性羥基及羧基之二胺，例如可列舉4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-(p-伸苯基二異亞丙基)二苯胺、4,4'-(m-伸苯基二異亞丙基)二苯胺、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽等。

【0052】在聚醯胺酸之合成，相對於酸二酐成分之二胺成分的比例，雖因應聚醯亞胺之分子量的調整等適當決定，但通常以莫耳比為0.95~1.05左右，較佳為0.98~1.02。尚，為了於聚醯亞胺聚矽氧末端導入反應性官能基，反應後可添加胺基醇、胺基硫醇、偏苯三酸酐等之具有官能基之酸酐或胺化合物進一步進行反應。此時，具有官能基之酸酐或胺化合物的添加量相對於酸二酐成分或二胺成分1莫耳，較佳為0.2莫耳以下。

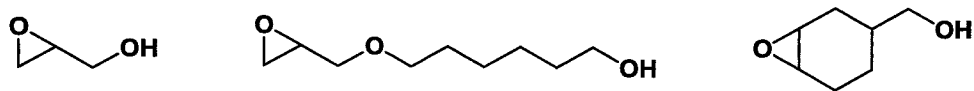
【0053】二胺與酸二酐之反應通常於溶劑中進行。作

為前述溶劑，若為溶解聚醯亞胺者，則並未特別限定。作為前述溶劑之具體例，可列舉四氫呋喃、苯甲醚等之醚類；環己酮、2-丁酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、2-辛酮、苯乙酮等之酮類；乙酸丁酯、苯甲酸甲酯、 γ -丁內酯等之酯類；丁基溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等之溶纖劑類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等之醯胺類及甲苯、二甲苯等之芳香族烴類。此等當中，較佳為酮類、酯類及溶纖劑類，特佳為 γ -丁內酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、N,N-二甲基乙醯胺、n-甲基-2-吡咯烷酮。此等之溶劑可1種單獨或混合2種以上使用。前述溶劑的使用量通常考量每1批量之收量、溶解黏度等，於所得之聚醯胺酸的濃度成為10~40質量%的範圍進行調整。

【0054】其次，藉由所得之聚醯胺酸的脫水閉環反應，而得到具有酚性羥基之聚醯亞胺。前述脫水閉環反應可藉由將前述聚醯胺酸溶液通常昇溫至80~250℃，較佳為150~220℃的溫度範圍，或對聚醯胺酸溶液添加乙酸酐/吡啶混合溶液，其次，將所得之溶液昇溫至50℃前後來進行。藉此，可於聚醯胺酸之酸醯胺部分進行脫水閉環反應使其聚醯亞胺化。

【0055】然後，例如，藉由使如以下之含有環氧基之1級醇進行反應，可得到前述聚醯亞胺聚矽氧。

【化 23】



【0056】此時，含有環氧基之1級醇的置入量，雖可因應1級醇性羥基的導入量適當設定，但通常較佳為相對於酚性羥基，以莫耳比成為0.3~3的量。反應溫度雖通常為40~180℃左右，但較佳為60~160℃。反應時間較佳為從數分鐘至15小時左右。又，以加速反應為目的可添加三乙基胺等之觸媒。

【0057】進而，使含有環氧基之1級醇反應後，如有必要可使酸酐反應。作為前述酸酐，可列舉苯二甲酸酐、降莖烯二羧酸酐、環己基二羧酸酐、甲基環己基二羧酸酐、琥珀酸酐等。藉由添加必要當量酸酐並進行加熱，可得到具有羧基，且亦具有1級醇性羥基之聚醯亞胺聚矽氧。此時之反應溫度通常為10~120℃左右，較佳為20~90℃。反應時間較佳為1~15小時左右。又，以加速反應為目的可添加觸媒。

【0058】

[(B)交聯劑]

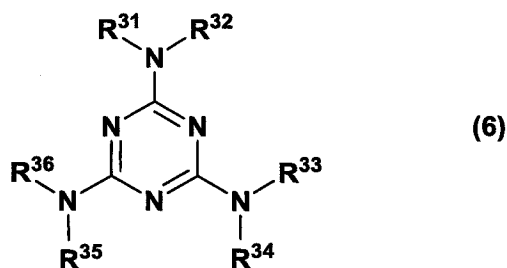
(B)成分之交聯劑與(A)成分引起交聯反應，係用以輕易完成圖型之形成的成分，並且可進一步提昇膜的強度者。

【0059】作為前述交聯劑，雖並未特別限定，但可列舉於1分子中平均包含2個以上之羥甲基及/或烷氧基甲

基、三聚氰胺化合物、三聚氰二胺化合物、甘脲(glycoluril)化合物、脲化合物等之含氮化合物及此等之縮合物、於1分子中平均具有2個以上之羥甲基或烷氧基甲基之酚化合物等。

【0060】作為前述三聚氰胺化合物，可列舉下述式(6)表示者。

【化24】



【0061】式(6)中， $R^{31} \sim R^{36}$ 雖分別獨立為羥甲基、碳數2~5之烷氧基甲基或氫原子，但至少2個為羥甲基或烷氧基甲基。作為前述烷氧基甲基，可列舉甲氧基甲基、乙氧基甲基等。

【0062】作為前述三聚氰胺化合物，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、六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺等。

【0063】作為前述三聚氰二胺化合物，可列舉四羥甲基三聚氰二胺、四甲氧基甲基三聚氰二胺、四甲氧基乙基三聚氰二胺等。

【0064】作為前述甘脲化合物，可列舉四羥甲基甘脲、肆(甲氧基甲基)甘脲等。作為前述脲化合物，可列舉

四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四甲氧基乙基脲、四乙氧基甲基脲、四丙氧基甲基脲等。

【0065】又，作為前述含氮化合物之縮合物，可列舉前述之含氮化合物與甲醛的縮合物。尤其是以三聚氰胺化合物之縮合物或脲化合物之縮合物較佳。前述含氮化合物之縮合物可用以往公知之方法製造。

【0066】作為於前述1分子中平均具有2個以上之羥甲基或烷氧基甲基之酚化合物，例如可列舉(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等。

【0067】(B)成分之含量相對於(A)成分100質量份，較佳為0.5~50質量份，更佳為1~30質量份。(B)成分之含量若為前述範圍，得到充分之光硬化性，可適合作為抗蝕材料使用。(B)成分可1種單獨或組合2種以上使用。

【0068】

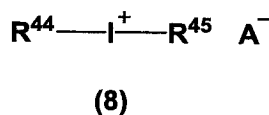
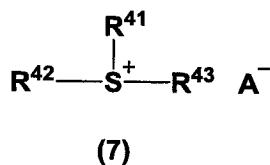
[(C)光酸產生劑]

(C)成分之光酸產生劑若為藉由光照射分解，而產生酸者，雖並未特別限定，但較佳為藉由照射波長240~500nm之光，而產生酸者。前述光酸產生劑作為硬化觸媒進行機能。作為前述光酸產生劑，例如可列舉鎘鹽、重氮甲烷衍生物、乙二肼衍生物、 β -酮磺衍生物、二磺衍生物、硝基苄基磺酸酯衍生物、磺酸酯衍生物、醯亞胺-基-磺酸酯衍生物、肼磺酸酯衍生物、亞胺基磺酸酯衍生物、三嗪衍生物等。

【0069】作為前述鎘鹽，可列舉下述式(7)表示之鎘

鹽或下述式(8)表示之碘鎊鹽。

【化25】



【0070】式(7)及(8)中， $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{45}$ 分別獨立為可具有取代基之碳數1~12之烷基、可具有取代基之碳數6~12之芳基，或可具有取代基之碳數7~12之芳烷基。 A^- 為非親核性對向離子。

【0071】作為前述烷基，可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，例如可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、環丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、環丁基、*n*-戊基、環戊基、環己基、降莧基、金剛烷基等。作為前述芳基，可列舉苯基、萘基、聯苯基等。作為前述芳烷基，可列舉苺基、苺乙基等。

【0072】作為前述取代基，可列舉側氧基、直鏈狀、分枝狀或環狀之碳數1~12之烷氧基、直鏈狀、分枝狀或環狀之碳數1~12之烷基、碳數6~24之芳基、碳數7~25之芳烷基、碳數6~24之芳氧基、碳數6~24之芳硫基等。

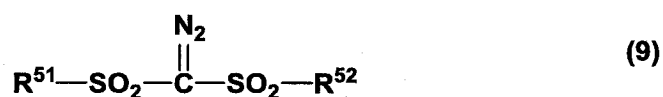
【0073】作為 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{45}$ ，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、降莧基、金剛烷基、2-側氧基環己基等之可具有取代基之烷基；苯基、萘基、聯苯基、2-、3-或4-甲氧基苯基、乙氧基苯基、3-或4-*tert*-丁氧基苯基、2-、3-或4-甲基苯基、乙基苯基、4-*tert*-丁基苯基、4-丁基苯

基、二甲基苯基、聯三苯基、聯苯基氧基苯基、聯苯硫基苯基等之可具有取代基之芳基；苜基、苜乙基等之可具有取代基之芳烷基。此等當中，更佳為可具有取代基之芳基、可具有取代基之芳烷基。

【0074】作為前述非親核性對向離子，可列舉氯化物離子、溴化物離子等之鹵化物離子；三氟甲磺酸酯離子、1,1,1-三氟乙烷磺酸酯離子、九氟丁烷磺酸酯離子等之氟烷烴磺酸酯離子；甲磺酸酯離子、苜磺酸酯離子、4-氟苜磺酸酯離子、1,2,3,4,5-五氟苜磺酸酯離子等之芳基磺酸酯離子；甲磺酸鹽離子、丁烷磺酸酯離子等之烷烴磺酸酯離子；六氟磷酸離子、氟化烷基氟磷酸離子等。

【0075】作為前述重氮甲烷衍生物，可列舉下述式(9)表示之化合物。

【化26】



【0076】式(9)中， R^{51} 及 R^{52} 分別獨立為碳數1~12之烷基或是鹵素化烷基、可具有取代基之碳數6~12之芳基，或可具有取代基之碳數7~12之芳烷基。

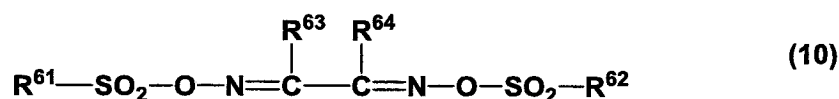
【0077】作為前述烷基，可列舉與在 R^{41} ~ R^{45} 之說明所例示者相同者。作為前述鹵素化烷基，可列舉三氟甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基、九氟丁基等。

【0078】作為前述可具有取代基之芳基，可列舉苜基；2-、3-或4-甲氧基苜基、2-、3-或4-乙氧基苜基、3-或

4-tert-丁氧基苯基等之烷氧基苯基；2-、3-或4-甲基苯基、乙基苯基、4-tert-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等之烷基苯基；氟苯基、氯苯基、1,2,3,4,5-五氟苯基等之鹵素化芳基等。作為前述可具有取代基之芳烷基，可列舉苄基、苯乙基等。

【0079】作為前述乙二脲衍生物，可列舉下述式(10)表示之化合物。

【化27】



【0080】式(10)中， $\text{R}^{61}\sim\text{R}^{64}$ 分別獨立為碳數1~12之烷基或是鹵素化烷基、可具有取代基之碳數6~12之芳基，或可具有取代基之碳數7~12之芳烷基。又， R^{63} 及 R^{64} 可彼此鍵結與鍵結此等之碳原子一起形成環，形成環時，鍵結 R^{63} 及 R^{64} 所形成之基為碳數1~12之直鏈狀或分枝狀的烷烴二基。

【0081】作為前述烷基、鹵素化烷基、可具有取代基之芳基及可具有取代基之芳烷基，可列舉與作為 R^{51} 及 R^{52} 例示者相同者。作為前述直鏈狀或分枝狀之烷烴二基，可列舉亞甲基、乙烷二基、丙烷二基、丁烷二基、己烷二基等。

【0082】作為前述鎊鹽，具體而言，可列舉三氟甲烷磺酸二苯基碘鎊、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧基苯基)苯基碘鎊、p-甲苯磺酸二苯基碘鎊、p-甲苯磺酸(p-tert-丁氧基

苯基)苯基碘鎊、三氟甲烷磺酸三苯基鎊、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧基苯基)二苯基鎊、三氟甲烷磺酸雙(p-tert-丁氧基苯基)苯基鎊、三氟甲烷磺酸參(p-tert-丁氧基苯基)鎊、p-甲苯磺酸三苯基鎊、p-甲苯磺酸(p-tert-丁氧基苯基)二苯基鎊、p-甲苯磺酸雙(p-tert-丁氧基苯基)苯基鎊、p-甲苯磺酸參(p-tert-丁氧基苯基)鎊、九氟丁烷磺酸三苯基鎊、丁烷磺酸三苯基鎊、三氟甲烷磺酸三甲基鎊、p-甲苯磺酸三甲基鎊、三氟甲烷磺酸環己基甲基(2-側氧基環己基)鎊、p-甲苯磺酸環己基甲基(2-側氧基環己基)鎊、三氟甲烷磺酸二甲基苯基鎊、p-甲苯磺酸二甲基苯基鎊、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎊、p-甲苯磺酸二環己基苯基鎊、雙(4-tert-丁基苯基)碘鎊六氟磷酸鹽、二苯基(4-硫苯氧基苯基)鎊六氟鎂酸鹽、[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基鎊參(三氟甲烷磺醯基)甲基化物、肆(氟苯基)硼酸三苯基鎊、肆(氟苯基)硼酸參[4-(4-乙醯基苯基)硫苯基]鎊、肆(五氟苯基)硼酸三苯基鎊、肆(五氟苯基)硼酸參[4-(4-乙醯基苯基)硫苯基]鎊等。

【0083】作為前述重氮甲烷衍生物，具體而言，可列舉雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(p-甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(二甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(環戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(n-丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(sec-丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(n-丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(tert-丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(n-戊基磺醯

基)重氮甲烷、雙(異戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(sec-戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(tert-戊基磺醯基)重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(tert-丁基磺醯基)重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(tert-戊基磺醯基)重氮甲烷、1-tert-戊基磺醯基-1-(tert-丁基磺醯基)重氮甲烷等。

【0084】作為前述乙二肟衍生物，具體而言，可列舉雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二肟、雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二環己基乙二肟、雙-o-(p-甲苯磺醯基)-2,3-戊烷二酮乙二肟、雙-(p-甲苯磺醯基)-2-甲基-3,4-戊烷二酮乙二肟、雙-o-(n-丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(n-丁烷磺醯基)- α -二苯基乙二肟、雙-o-(n-丁烷磺醯基)- α -二環己基乙二肟、雙-o-(n-丁烷磺醯基)-2,3-戊烷二酮乙二肟、雙-o-(n-丁烷磺醯基)-2-甲基-3,4-戊烷二酮乙二肟、雙-o-(甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(三氟甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(1,1,1-三氟乙烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(tert-丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(全氟辛烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(環己烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(p-氟苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(p-tert-丁基苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(二甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(樟腦丸磺醯基)- α -二甲基乙二肟等。

【0085】作為前述 β -酮磺衍生物，具體而言，可列舉2-環己基羰基-2-(p-甲苯磺醯基)丙烷、2-異丙基羰基-2-(p-

甲苯磺醯基)丙烷等。

【0086】作為前述二磺衍生物，具體而言，可列舉二苯基二磺、二環己基二磺等。

【0087】作為前述硝基苄基磺酸酯衍生物，具體而言，可列舉p-甲苯磺酸2,6-二硝基苄酯、p-甲苯磺酸2,4-二硝基苄酯等。

【0088】作為前述磺酸酯衍生物，具體而言，可列舉1,2,3-參(甲烷磺醯基氧基)苯、1,2,3-參(三氟甲烷磺醯基氧基)苯、1,2,3-參(p-甲苯磺醯基氧基)苯等。

【0089】作為前述醯亞胺-基-磺酸酯衍生物，具體而言，可列舉苯二甲醯亞胺-基-三氟甲磺酸酯、苯二甲醯亞胺-基-甲苯磺酸酯、5-降苡烯-2,3-二羧基醯亞胺-基-三氟甲磺酸酯、5-降苡烯-2,3-二羧基醯亞胺-基-甲苯磺酸酯、5-降苡烯-2,3-二羧基醯亞胺-基-n-丁基磺酸酯、n-三氟甲基磺醯基氧基萘基醯亞胺等。

【0090】作為前述肟磺酸酯衍生物，具體而言，可列舉 α -(苯銻氧基亞胺基)-4-甲基苯基乙腈等。

【0091】作為前述亞胺基磺酸酯衍生物，具體而言，可列舉(5-(4-甲基苯基)磺醯基氧基亞胺基)-5H-噁吩-2-亞基)-(2-甲基苯基)乙腈、(5-(4-(4-甲基苯基磺醯基氧基)苯基磺醯基氧基亞胺基)-5H-噁吩-2-亞基)-(2-甲基苯基)-乙腈等。

【0092】作為前述三嗪衍生物，具體而言，可列舉2-(甲氧基苯基)-4,6-雙(三氟甲基)-s-三嗪、2-[2-(3,4-二甲氧

基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-(呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪等。

【0093】作為(C)成分之光酸產生劑，尤其是以前述鎘鹽較佳，更佳為前述銻鹽。

【0094】(C)成分的含量相對於(A)成分100質量份，較佳為0.05~20質量份，更佳為0.2~5質量份。(C)成分的含量若為前述範圍，得到充分之光硬化性，於厚膜之硬化性亦良好。(C)成分可1種單獨或組合2種以上使用。

【0095】

[(D)多官能環氧化合物]

(D)成分之多官能環氧化合物於圖型化後之加熱硬化時與基底聚合物(亦即(A)成分)進行交聯反應，有助於皮膜之信賴性或與基板之密著性。

【0096】作為多官能環氧化合物，較佳為酚之環氧丙基醚體、具有環己烯氧化物基之脂環式環氧化合物、將具有不飽和鍵之環氧化合物以氫矽烷基化反應導入至具有氫矽烷基之有機矽氧烷者等。

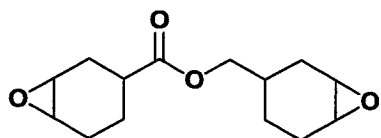
【0097】作為酚之環氧丙基醚體的酚構造，可適用酚醛清漆型、雙酚型、聯苯型、酚芳烷基型、二環戊二烯型、萘型、胺基含有型。

【0098】作為酚之環氧丙基醚體，可列舉雙酚A型、AD型、S型、F型之環氧丙基醚、氫添加雙酚A之環氧丙基醚、環氧乙烷加成物雙酚A之環氧丙基醚、環氧丙烷加成

物雙酚 A 之環氧丙基醚、酚酚醛清漆樹脂之環氧丙基醚、甲酚酚醛清漆樹脂之環氧丙基醚、萘樹脂之環氧丙基醚、二環戊二烯酚樹脂之環氧丙基醚、胺基酚之 3 官能環氧體等。

【0099】作為具有環己烯氧化物基之脂環式環氧化合物，可列舉下述式表示者或丁烷四羧酸四(3,4-環氧環己基甲基)修飾 ϵ -己內酯等。

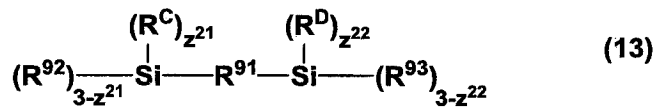
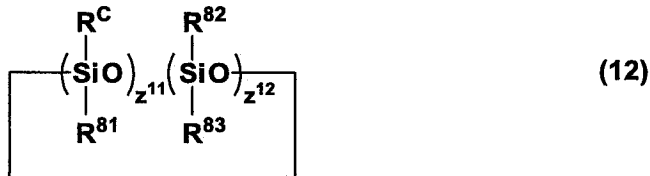
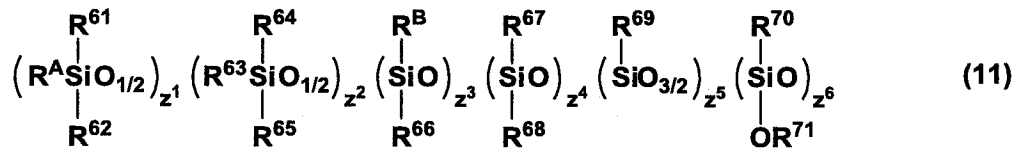
【化 28】



【0100】作為將具有不飽和鍵之環氧化物以氫矽烷基化反應導入至具有氫矽烷基之有機矽氧烷者，可列舉於具有氫矽烷基之有機矽氧烷，使具有不飽和鍵之環氧化合物例如烯丙基環氧丙基醚、乙烯基環己基環氧化物等進行反應所得者。

【0101】作為這般之化合物的具體例，可列舉下述式(11)表示之含有環氧基之有機聚矽氧烷、下述式(12)表示之含有環氧基之環狀矽氧烷、下述式(13)表示之雙甲矽烷基(bissilyl)取代化合物。

【化29】



【0102】式(11)~(13)中， $\text{R}^{\text{A}}\sim\text{R}^{\text{D}}$ 分別獨立為含有環氧基之有機基。作為前述含有環氧基之有機基，雖並未特別限定，但較佳為環氧丙氧基丙基、環己基環氧乙基等之含有環氧基之烷基。作為 $\text{R}^{\text{A}}\sim\text{R}^{\text{D}}$ ，尤其是以環氧丙氧基丙基較佳。

【0103】式(11)~(13)中， $\text{R}^{61}\sim\text{R}^{70}$ 、 $\text{R}^{81}\sim\text{R}^{83}$ 、 R^{92} 及 R^{93} 分別獨立為碳數1~8之1價烴基。作為前述1價烴基，可列舉與在式(2)之 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 的說明所陳述者為相同者。

【0104】式(11)中， R^{71} 為氫原子或碳數1~8之烷基。作為前述烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基等。

【0105】式(11)中， $z^1\sim z^6$ 為滿足 $0 \leq z^1 \leq 10$ 、 $0 \leq z^2 \leq 10$ 、 $0 \leq z^3 \leq 30$ 、 $0 \leq z^4 \leq 100$ 、 $0 \leq z^5 \leq 10$ 、 $0 \leq z^6 \leq 20$ 、 $z^1+z^3 \geq 2$ 、 $0.1 \leq (z^1+z^3)/(z^1+z^2+z^3+z^4) \leq 1$ ，且滿足 $0 \leq$

$(z^5+z^6)/(z^1+z^2+z^3+z^4+z^5+z^6) \leq 0.05$ 之整數。

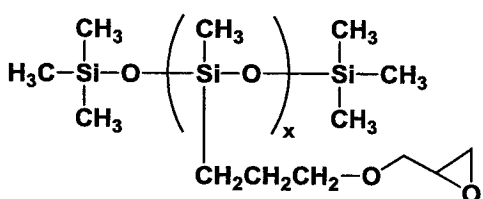
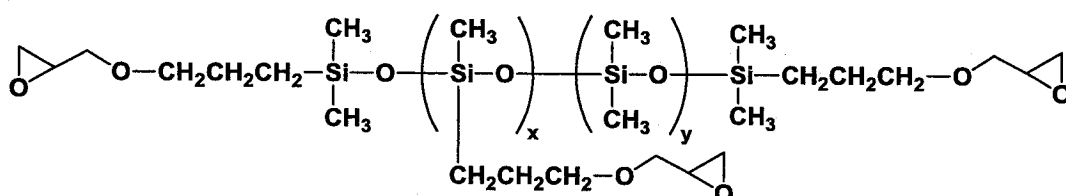
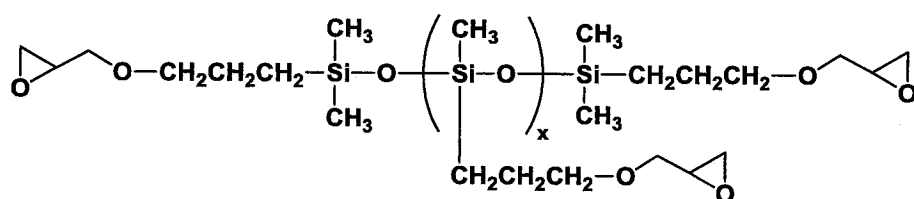
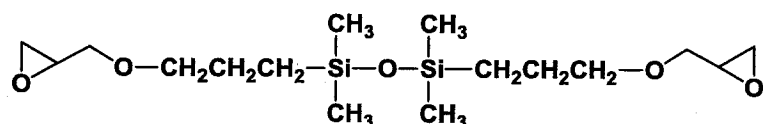
【0106】式(12)中， z^{11} 及 z^{12} 為滿足 $2 \leq z^{11} \leq 10$ 、 $0 \leq z^{12} \leq 20$ ，且滿足 $0.2 \leq z^{11}/(z^{11}+z^{12}) \leq 1$ 之整數。

【0107】式(13)中， R^{91} 為碳數2~24之2價有機基。前述2價有機基可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，作為其具體例，可列舉乙烷二基、丙烷二基、己烷二基等之烷烴二基；環戊烷二基、環己烷二基等之環烷烴二基；伸苯基、聯苯二基等之2價芳香族基，及連結複數個此等所得之基等。

【0108】式(13)中， z^{21} 及 z^{22} 分別獨立為1~3之整數。

【0109】作為含有式(11)表示之環氧基之有機聚矽氧烷，雖可列舉以下所示者，但並非被限定於此等。

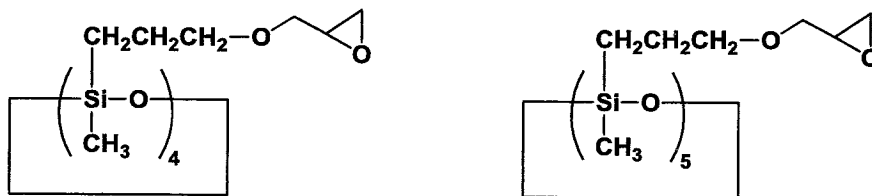
【化30】



(式中， x 較佳為1~10之整數， y 較佳為1~5之整數)。

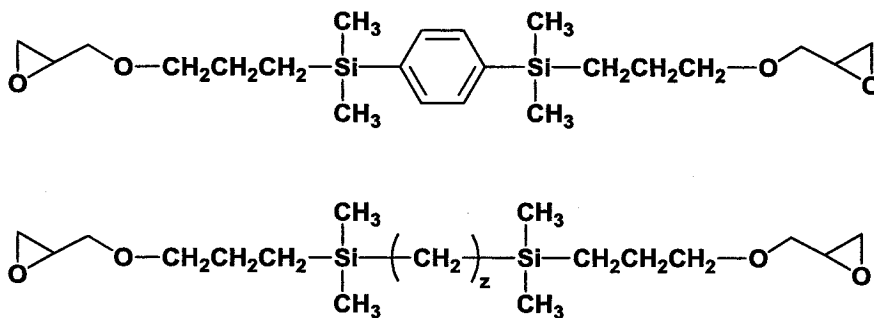
【0110】作為式(12)表示之含有環氧基之環狀矽氧烷，雖可列舉以下所示者，但並非被限定於此等。

【化31】



【0111】作為式(13)表示之雙矽烷基取代化合物，雖可列舉以下所示者，但並非被限定於此等。

【化32】



(式中， z 為2~24之整數)。

【0112】(D)成分之含量相對於(A)成分100質量份，較佳為0.05~100質量份，更佳為0.1~50質量份，再更佳為1~30質量份。(D)成分之含量若為前述範圍，由本發明之組成物所得之硬化膜係與基板之密著性或韌性優異。(D)成分可1種單獨或組合2種以上使用。

【0113】

[(E)填料]

作為(E)成分之填料，雖可列舉二氧化矽、氧化鋁、

氮化矽、氧化鈦等，但並非被限定於此等。前述填料雖不改質其表面亦可使用，但改質的情況下，由於可期待提昇透明度故較佳。填料之表面改質例如，可藉由矽烷偶聯劑、鈦酸酯偶聯劑、有機矽烷基氯化物進行。

【0114】前述填料之平均粒徑雖為 $0.01\sim 20.0\mu\text{m}$ ，但較佳為 $0.05\sim 3.0\mu\text{m}$ 。填料之平均粒徑未滿 $0.01\mu\text{m}$ 時，變成高成本，較 $20.0\mu\text{m}$ 更大時，降低透明度。

【0115】(E)成分之含量相對於(A)成分100質量份，為 $1\sim 70$ 質量份，較佳為 $10\sim 40$ 質量份。較此更少時，加入填料之效果縮小，較此更多時降低透明度，有曝光時變成無法充分照射光之虞。(E)成分可1種單獨或組合2種以上使用。

【0116】

[(F)著色劑]

(F)成分之著色劑具體而言，為顏料或染料等，從雷射標記性的點來看，較佳為碳黑。(F)成分之含量相對於(A)成分100質量份，雖為 $0.01\sim 30$ 質量份，但較佳為 $0.1\sim 10$ 質量份，再更佳為 $0.8\sim 5$ 質量份。(F)成分之含量未滿 0.01 質量份時，降低著色劑的效果，較30質量份更多時，有大幅降低光透過率，於曝光時無法充分硬化，或是引起副反應，阻礙交聯反應之虞。(F)成分可1種單獨或組合2種以上使用。

【0117】

[(G)有機溶劑]

本發明之感光性樹脂組成物如有必要作為(G)成分，可包含有機溶劑。作為前述有機溶劑，較佳為可溶解(A)成分、(B)成分、(C)成分及(D)成分，且(E)成分與(F)成分可分散者。

【0118】作為前述有機溶劑，例如可列舉環己酮、環戊酮、甲基-2-n-戊基酮等之酮類；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-丙醇等之醇類；丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等之醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚、乳酸乙酯、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tert-丁酯、丙酸tert-丁酯、丙二醇-單-tert-丁基醚乙酸酯、 γ -丁內酯等之酯類；N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺類等。

【0119】此等當中，尤其是以光酸產生劑的溶解性最優異之丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚、乳酸乙酯、環己酮、環戊酮、甲基異丁基酮、 γ -丁內酯及此等之混合溶劑較佳。

【0120】(G)有機溶劑的含量係於本發明之組成物中，較佳為20~90質量%，更佳為30~65質量%。(G)成分之含量若為前述範圍，則(A)~(D)成分之相溶性或組成物之塗佈性良好。(G)成分可1種單獨或混合2種以上使用。

【0121】

[其他成分]

本發明之感光性樹脂組成物中，除了前述各成分之外，可進一步添加其他成分。作為其他成分，可列舉界面活性劑、密著輔助劑等。

【0122】藉由加入界面活性劑，可提昇塗佈性。作為前述界面活性劑，較佳為非離子性者，例如氟系界面活性劑、具體而言，可列舉全氟烷基聚氧乙烯乙醇、氟化烷基酯、全氟烷基胺氧化物、含氟有機矽氧烷系化合物等。

【0123】前述界面活性劑可使用市售品，例如可列舉FLUORAD(註冊商標)FC-4430(3M公司製)、SURFRON(註冊商標)S-141、S-145(AGC SEIMI CHEMICAL(股)製)、UNIDYNE(註冊商標)DS-401、DS-4031、DS-451(大金工業(股)製)、MEGAFAC(註冊商標)F-8151(DIC(股)製)、X-70-093(信越化學工業(股)製)等。此等當中，較佳為FLUORAD FC-4430及X-70-093。

【0124】前述界面活性劑的添加量相對於(A)成分100質量份，較佳為0.03~5質量份，更佳為0.1~3質量份。前述界面活性劑可1種單獨或組合2種以上使用。

【0125】藉由加入密著輔助劑，可提昇密著性。作為密著輔助劑，可使用矽烷偶聯劑或其水解縮合物之寡聚物、其他市售之密著輔助劑。作為前述密著輔助劑，可列舉環氧系矽烷偶聯劑KBM-403、KBM-402、KBE-403、KBE-402、胺系矽烷偶聯劑KBM-903、KBM-603、KBM-573(信越化學工業(股)製)等。前述密著輔助劑的添加量相對於(A)成分100質量份，較佳為0.1~10質量份，更佳為

0.2~5質量份。前述密著輔助劑可1種單獨或組合2種以上使用。

【0126】又，為了提昇光酸產生劑等之光吸收效率，亦可添加吸光劑。作為前述吸光劑，可列舉二芳基亞砷、二芳基砷、9,10-二甲基蒽、9-芴酮等。又，為了調整敏感度，可添加鹼性化合物。作為前述鹼性化合物，可添加三乙醇胺等之3級胺化合物或苯并三唑、吡啶等之含氮原子化合物。此等之添加量若為不妨礙本發明效果的範圍，則並未特別限定。

【0127】將本發明之感光性樹脂組成物作為抗蝕材料等使用時，可對抗蝕材料等添加通常使用之其他任意的成分。尚，前述任意成分之添加量若為不妨礙本發明效果的範圍，則並未特別限定。

【0128】本發明之感光性樹脂組成物的調製可用通常之方法進行。作為一例，藉由攪拌、混合前述各成分及如有必要之前述有機溶劑、添加劑等，然後如有必要藉由過濾器過濾，可調製本發明之感光性樹脂組成物。

【0129】

[感光性樹脂薄膜]

本發明之感光性樹脂組成物可加工成薄膜狀使用。作為薄膜時，較佳為於基材薄膜層上使用前述之感光性樹脂組成物，形成感光性樹脂層，於其上形成覆蓋薄膜層。

【0130】前述基材薄膜係支持前述樹脂薄膜者，較佳為聚酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺·醯亞胺、聚醚醯亞

胺、三乙酸酯纖維素、聚醚砜、聚伸苯基硫化物等。基材薄膜可為複數個薄膜的層合物。

【0131】作為聚酯，可列舉聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等。

【0132】基材薄膜的厚度雖並未特別限定，但較佳為10~500 μm ，更佳為35~200 μm 。藉由將基材薄膜的厚度定為前述範圍，得到作為基材薄膜最低限之剛性，且由於為了使用本發明之感光性樹脂薄膜，具有充分之可撓性，故顯示良好之作業性。

【0133】本發明之感光性樹脂薄膜的厚度配合樹脂薄膜與基材薄膜，較佳為15~700 μm ，更佳為25~300 μm ，特佳為30~200 μm 。薄膜的厚度若為15 μm 以上，薄膜之操作性容易，若為700 μm 以下，由於熱之傳導性良好，故對基板之貼附時變容易。

【0134】前述感光性樹脂層可藉由於前述基材薄膜上塗佈前述之感光性樹脂組成物，進行加熱去除溶劑而形成。

【0135】將本發明之感光性樹脂薄膜貼附在基板時，可利用真空層壓機、加壓式真空層壓機、膠帶貼附裝置、真空膠帶貼附裝置等之裝置。此時，藉由加熱貼附基板，軟化前述感光性樹脂薄膜之感光性樹脂層，該感光性樹脂層部分密著並貼附在基板上。

【0136】本發明之感光性樹脂組成物，例如可適合作

為半導體元件之保護膜、配線之保護膜、覆蓋層薄膜、阻焊劑，進而作為微細加工用光阻等之材料使用。

【0137】

[圖型形成方法]

使用本發明之感光性樹脂組成物，於基板上形成圖型之方法係包含以下之步驟者。

(i)使用前述之感光性樹脂組成物或感光性樹脂薄膜，於基板上形成感光性樹脂膜之步驟、

(ii)曝光前述感光性樹脂膜之步驟及

(iii)以顯影液顯影之步驟。

【0138】 步驟(i)係使用前述感光性樹脂組成物或感光性樹脂薄膜，於基板上形成感光性樹脂膜之步驟。作為前述基板，例如除了矽、玻璃、石英晶圓之外，可列舉於氮化矽基板、氧化矽基板、紙酚、玻璃·環氧、聚醯亞胺等之塑料基板、陶瓷製電路基板、基板表面具有樹脂膜者等。

【0139】 感光性樹脂膜可藉由公知之方法形成。例如，可藉由將前述感光性樹脂組成物以浸漬法、旋塗法、滾塗法等之方法塗佈在基板上來形成。前述感光性樹脂膜的膜厚雖可因應目的適當選擇，但例如較佳為成為膜厚 $0.1\sim 300\mu\text{m}$ 。又，亦可藉由將前述感光性樹脂薄膜之感光性樹脂層貼合在基板，將該感光性樹脂層轉印至基板上，形成感光性樹脂膜。

【0140】 於此，為了有效率地進行光硬化反應，如有

必要可藉由預備加熱預先使溶劑等揮發。預備加熱例如可於40~140℃進行1分鐘~1小時左右。

【0141】其次，於步驟(ii)曝光前述感光性樹脂膜。此時，曝光較佳為以波長240~500nm之光進行。藉由曝光而硬化前述感光性樹脂膜。又，曝光可透過光罩進行。前述光罩例如可為打造成所期望之圖型者。尚，光罩較佳為遮蔽前述波長240~500nm之光者，例如作為遮光膜，雖適合使用具備銘者，但並非被限定於此。

【0142】作為前述波長240~500nm之光，例如藉由放射線發生裝置所產生之各種波長的光，例如可列舉g線、i線等之紫外線光、遠紫外線光(248nm)等。曝光量例如較佳為10~5,000mJ/cm²。於此，為了進一步提高顯影敏感度，如有必要可於曝光後進行加熱處理(PEB)。PEB例如可於40~140℃定為0.5~10分鐘。

【0143】曝光後或PEB後，使用(iii)顯影液進行顯影。作為前述顯影液，較佳為二甲基乙醯胺或環己酮等之有機溶劑顯影液，或四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液、碳酸鈉水溶液等之鹼水溶液。顯影可藉由通常之方法，例如浸漬圖型形成物等進行。然後，如有必要進行洗淨、清洗、乾燥等，而得到具有所期望圖型之感光性樹脂膜。

【0144】又，可藉由將所得之圖型進一步使用烤箱或熱板，於70~300℃，較佳為120~300℃加熱10分鐘~10小時左右，提昇交聯密度，去除殘存之揮發成分。藉此，可形成對於基材之密著力優異，耐熱性或強度、進而電氣特性

亦良好之皮膜。

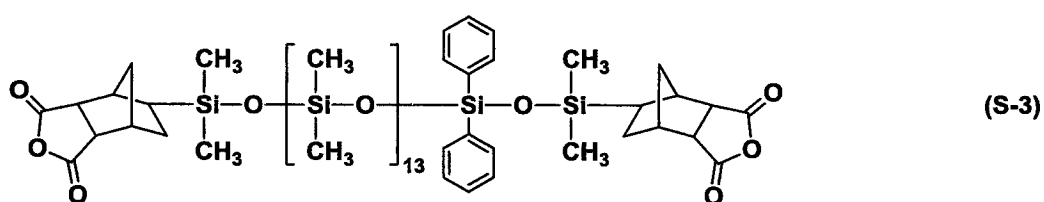
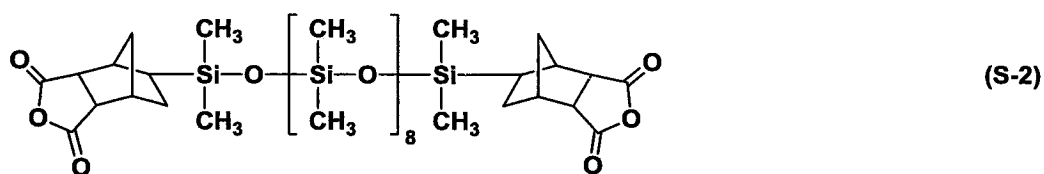
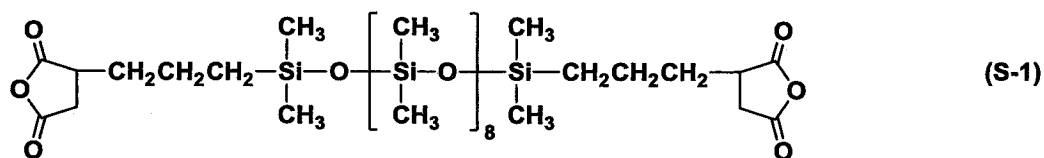
【0145】又，欲形成均一皮膜時，除了不使用光罩之外，其他以與前述圖型形成方法所描述之方法相同之方法進行即可。

【0146】由本發明之感光性樹脂組成物所得之硬化皮膜，係與基材之密著性、耐熱性、電氣絕緣性優異，適合作為電氣、電子零件、半導體元件等之保護膜使用，更微細之圖型形成為可能。前述硬化皮膜係對於基材之密著性、電氣特性、機械特性等優異，適合使用在半導體元件之保護膜、配線保護膜、覆蓋層薄膜、阻焊劑等。

[實施例]

【0147】以下，雖顯示合成例、實施例及比較例具體說明本發明，但本發明並非被限定於下述實施例。尚，在下述例， M_w 係藉由將THF作為溶媒使用之GPC之聚苯乙烯換算測定值。所得之樹脂的組成係藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析。又，酸酐改質聚矽氧(S-1)~(S-3)係如以下。

【化33】



【0148】

[1]聚醯亞胺聚矽氧的合成

[合成例1]

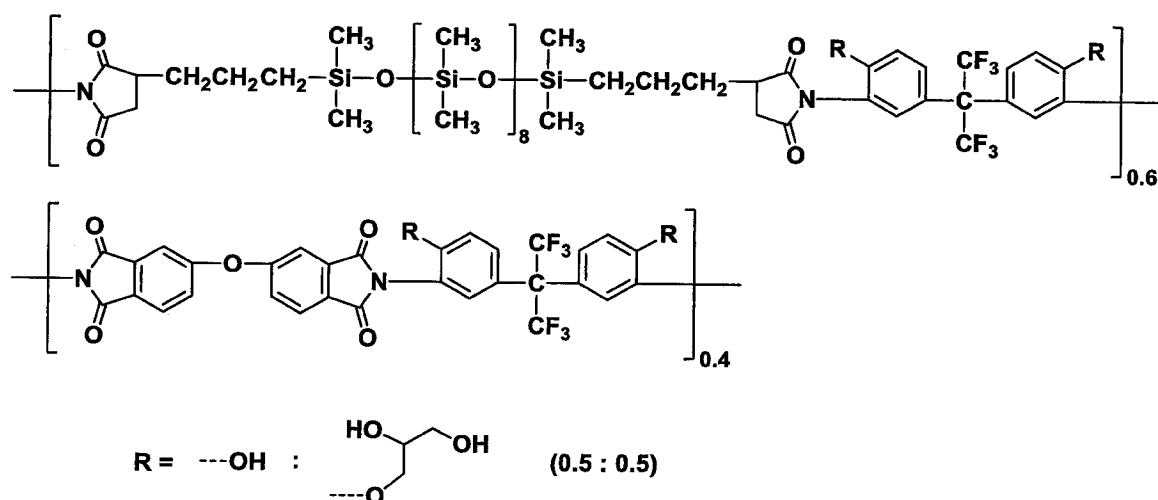
於具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶，置入4,4'-氧基二苯二甲酸二酐62.0g(0.2莫耳)、酸酐改質聚矽氧(S-1)302.3g(0.3莫耳)及N-甲基-2-吡咯烷酮800g。邊對其以反應系統的溫度不超過50°C的方式調節，邊加入2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷183.1g(0.5莫耳)。然後，進而於室溫攪拌10小時。其次，於前述燒瓶安裝附水分接受器之回流冷卻器後，加入二甲苯120g，昇溫至170°C，將該溫度保持6小時時，而得到褐色之溶液。將前述褐色溶液冷卻至室溫(25°C)後，而得到具有酚性羥基之聚醯亞胺聚矽氧溶液。

【0149】於前述聚醯亞胺聚矽氧溶液加入環氧丙醇

25.0g，以 120°C 加熱 3 小時。反應結束後，冷卻至室溫，將反應溶液投入甲醇中後，過濾析出之沉澱，乾燥後，而得到作為目的之具有 1 級醇性羥基之聚醯亞胺聚矽氧 A-1。瞭解到聚醯亞胺聚矽氧 A-1 由於 $^1\text{H-NMR}$ 分析之結果，觀測到源自酚性羥基之 10ppm 的峰值減少，於 4.6ppm 及 4.8ppm 觀測到源自 1 級及 2 級之醇性羥基的峰值，故為下述式表示之聚合物。GPC 分析的結果，聚醯亞胺聚矽氧 A-1 之 M_w 為 19,000。又，1 級醇性羥基的含量為 0.00046eq/g。

【 0150】

【 化 34】



【 0151】

[合成例 2]

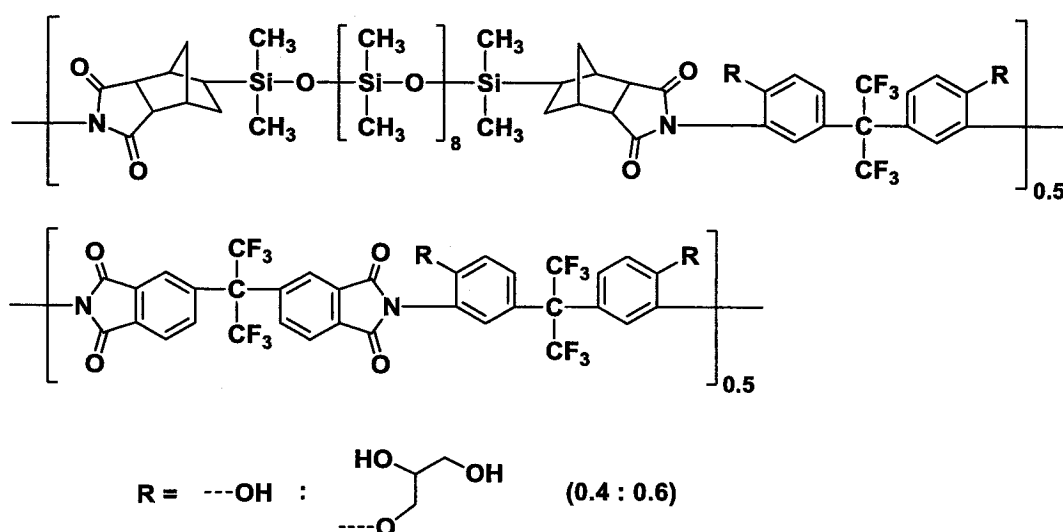
於具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶，置入 4,4'-六氟亞丙基雙苯二甲酸二酐 111.1g (0.25 莫耳)、酸酐改質聚矽氧 (S-2) 264.0g (0.25 莫耳) 及 γ -丁內酯 800g。邊對其以反應系統的溫度不超過 50°C 的方式調節，邊加入 2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷 183.1g (0.5 莫耳)。然後，

進而於室溫攪拌10小時。其次，於前述燒瓶安裝附水分接受器之回流冷卻器後，加入二甲苯200g，昇溫至170℃，將該溫度保持6小時時，而得到褐色之溶液。將前述褐色溶液冷卻至室溫(25℃)後，而得到具有酚性羥基之聚醯亞胺聚矽氧溶液。

【0152】於前述聚醯亞胺聚矽氧溶液加入環氧丙醇26.2g，以120℃加熱3小時。反應結束後，冷卻至室溫，將反應溶液投入甲醇中後，過濾析出之沉澱，乾燥後，而得到作為目的之具有1級醇性羥基之聚醯亞胺聚矽氧A-2。瞭解到聚醯亞胺聚矽氧A-2由於¹H-NMR分析之結果，觀測到源自酚性羥基之10ppm的峰值減少，於4.6ppm及4.8ppm觀測到源自1級及2級之醇性羥基的峰值，故為下述式表示之聚合物。GPC分析的結果，聚醯亞胺聚矽氧A-2之Mw為18,100。又，1級醇性羥基的含量為0.00056eq/g。

【0153】

【化35】



【 0154】

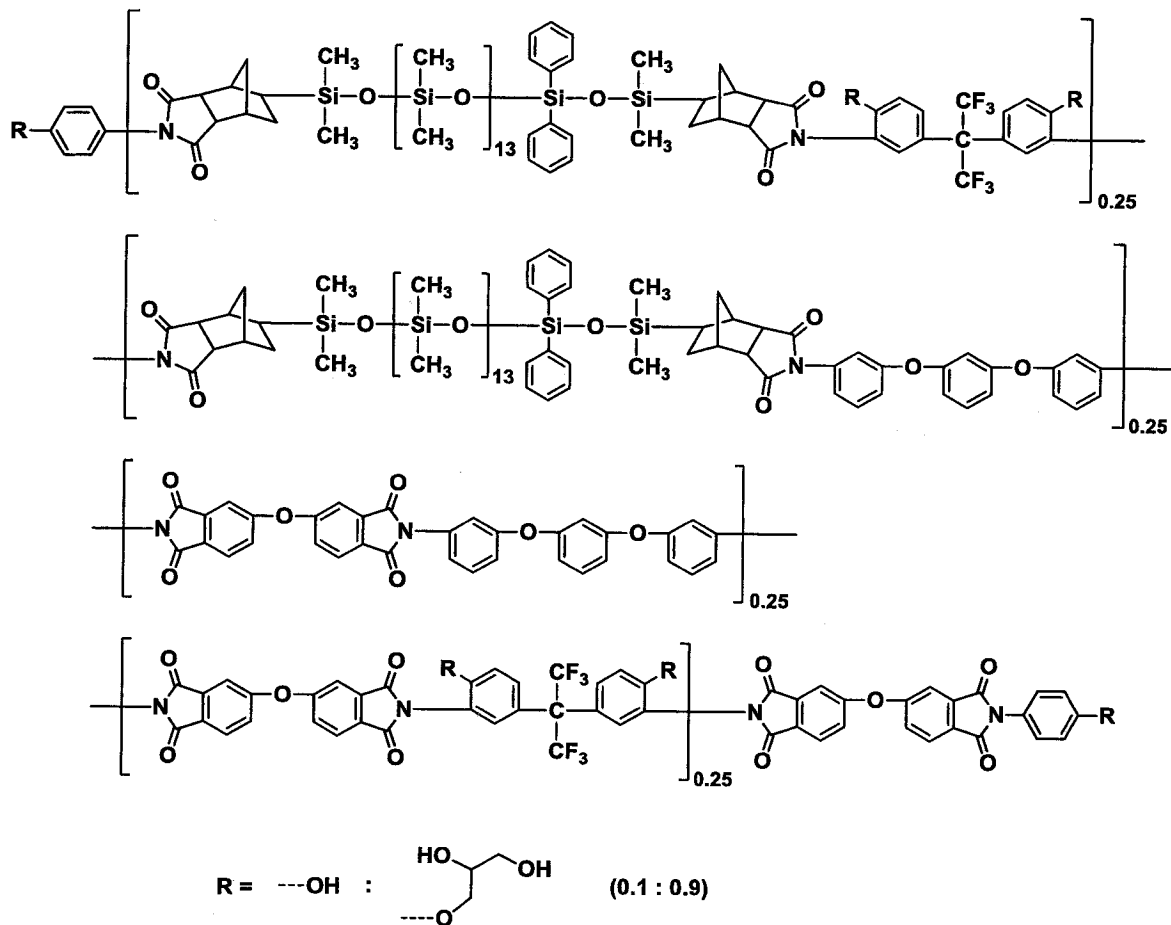
[合成例 3]

於具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶，置入 4,4'-氧基二苯二甲酸二酐 62.0g(0.2莫耳)、酸酐改質聚矽氧(S-3)325.0g(0.2莫耳)及 γ -丁內酯 800g。邊對其以反應系統的溫度不超過 50°C 的方式調節，邊加入 2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷 73.3g(0.2莫耳)及 1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯 58.5g(0.2莫耳)。然後，加入 p-胺基酚 1.1g(0.01莫耳)，進而於室溫攪拌 10 小時。其次，於前述燒瓶安裝附水分接受器之回流冷卻器後，加入二甲苯 250g，昇溫至 170°C，將該溫度保持 6 小時時，而得到褐色之溶液。將前述褐色溶液冷卻至室溫(25°C)後，而得到具有酚性羥基之聚醯亞胺聚矽氧溶液。

【 0155】於前述聚醯亞胺聚矽氧溶液加入環氧丙醇 22.4g，以 120°C 加熱 3 小時。反應結束後，冷卻至室溫，將反應溶液投入甲醇中後，過濾析出之沉澱，乾燥後，而得到作為目的之具有 1 級醇性羥基之聚醯亞胺聚矽氧 A-3。瞭解到聚醯亞胺聚矽氧 A-3 由於 ¹H-NMR 分析之結果，觀測到源自酚性羥基之 10ppm 的峰值減少，於 4.6ppm 及 4.8ppm 觀測到源自 1 級及 2 級之醇性羥基的峰值，故為下述式表示之聚合物。GPC 分析的結果，聚醯亞胺聚矽氧 A-3 之 Mw 為 19,700。又，1 級醇性羥基的含量為 0.00029eq/g。

【 0156】

【化36】



【0157】

[合成例4]

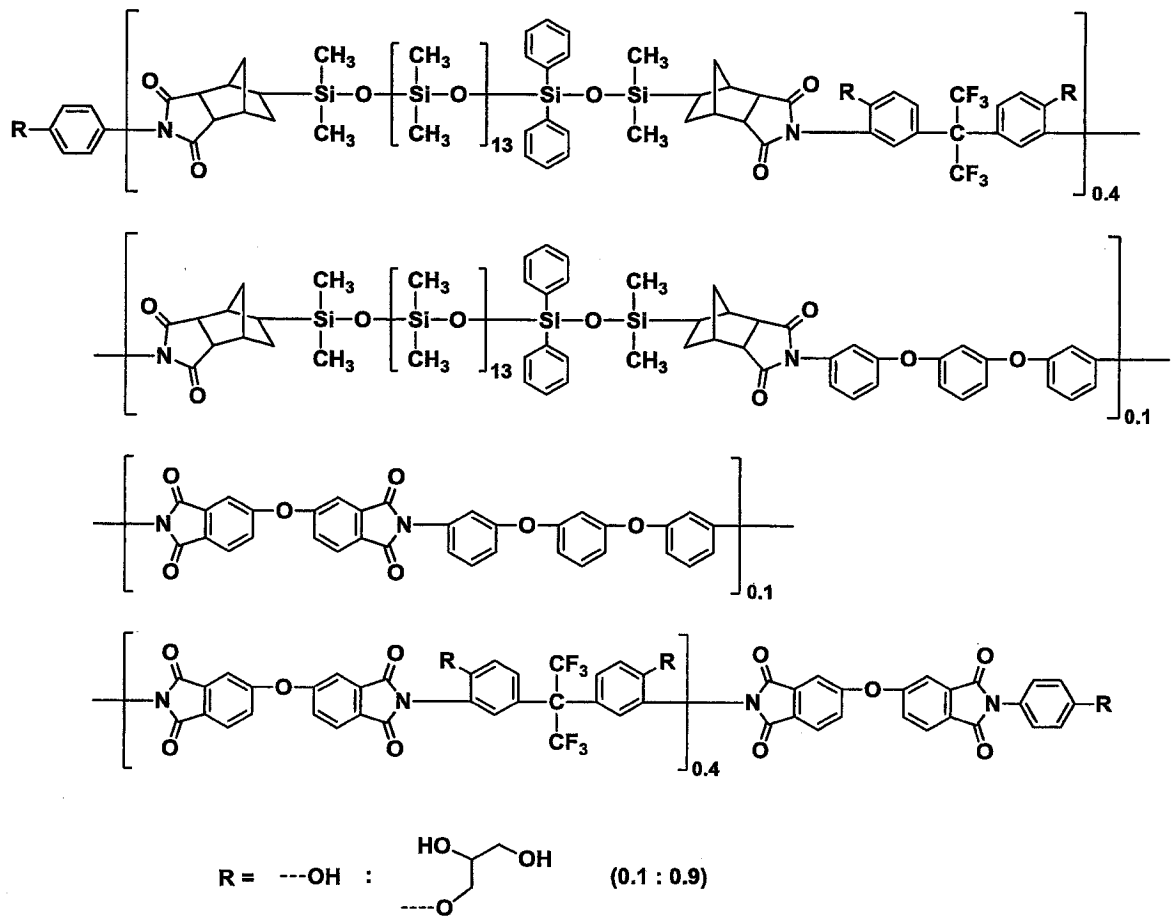
於具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶，置入4,4'-氧基二苯二甲酸二酐91.6g(0.25莫耳)、酸酐改質聚矽氧(S-3)406.2g(0.25莫耳)及 γ -丁內酯1000g。邊對其以反應系統的溫度不超過50°C的方式調節，邊加入2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷146.5g(0.40莫耳)及1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯29.2g(0.10莫耳)。然後，加入p-胺基酚2.7g(0.025莫耳)，進而於室溫攪拌10小時。其次，於前述燒瓶安裝附水分接受器之回流冷卻器後，加入二甲苯300g，昇溫至

170°C，將該溫度保持6小時時，而得到褐色之溶液。將前述褐色溶液冷卻至室溫(25°C)後，而得到具有酚性羥基之聚醯亞胺聚矽氧溶液。

【0158】於前述聚醯亞胺聚矽氧溶液加入環氧丙醇30.1g，以120°C加熱3小時。反應結束後，冷卻至室溫，將反應溶液投入甲醇中後，過濾析出之沉澱，乾燥後，而得到作為目的之具有1級醇性羥基之聚醯亞胺聚矽氧A-4。瞭解到聚醯亞胺聚矽氧A-4由於¹H-NMR分析之結果，觀測到源自酚性羥基之10ppm的峰值減少，於4.6ppm及4.8ppm觀測到源自1級及2級之醇性羥基的峰值，故為下述式表示之聚合物。GPC分析的結果，聚醯亞胺聚矽氧A-4之M_w為18,400。又，1級醇性羥基的含量為0.00039eq/g。

【0159】

【化37】



【0160】

[比較合成例1]

於具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶，置入4,4'-氧基二苯二甲酸二酐62.0g(0.2莫耳)、酞改質聚矽氧(S-1)302.3g(0.3莫耳)及N-甲基-2-吡咯烷酮800g。邊對其以反應系統的溫度不超過50℃的方式調節，邊加入2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷183.1g(0.5莫耳)。然後，進而於室溫攪拌10小時。其次，於前述燒瓶安裝附水分接受器之回流冷卻器後，加入二甲苯120g，昇溫至170℃，將該溫度保持6小時時，而得到褐色之溶液。將前述褐色溶

液冷卻至室溫(25℃)後，投入甲醇中，過濾析出之沉澱，乾燥後而得到作為目的之具有酚性羥基之聚醯亞胺聚矽氧 A'-1。GPC 分析的結果，聚醯亞胺聚矽氧 A'-1 之 Mw 為 17,800。

【0161】

[2]感光性樹脂組成物的調製及其評估

[實施例 1~16、比較例 1~8]

以成為如表 1 及 2 所記載之組成的方式，摻合 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D)、(E) 成分、(F) 成分及 (G) 成分並進行攪拌、混合，來調製感光性樹脂組成物。表 1 及 2 中，各成分係如以下。

【0162】

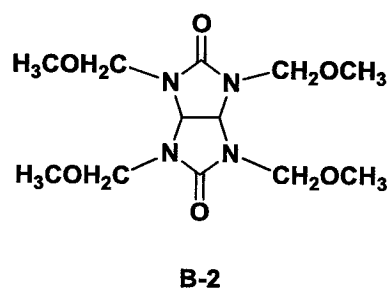
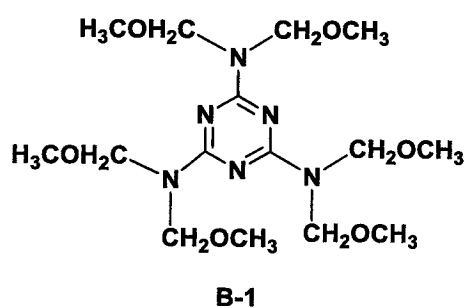
(A) 聚醯亞胺聚矽氧

聚醯亞胺聚矽氧 A-1~A-4、A'-1

【0163】

(B) 交聯劑：B-1、B-2

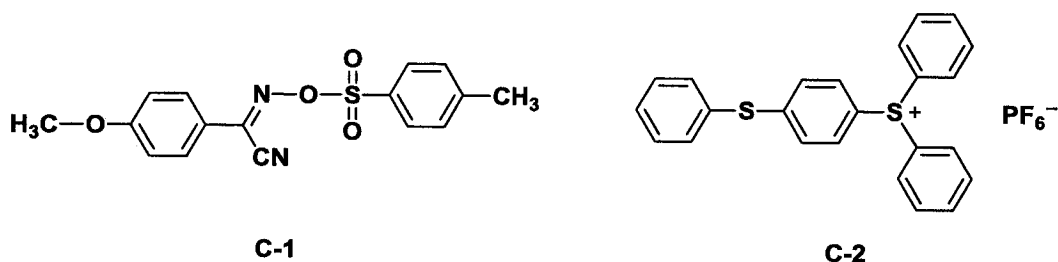
【化 38】



【0164】

(C) 光酸產生劑：C-1、C-2

【化39】



【0165】

(D)多官能環氧化合物

D-1：EPIKOTE828(三菱化學(股)製)2官能環氧樹脂

D-2：Celoxide(註冊商標)2021P((股)Daicel製)2官能環氧樹脂

【0166】

(E)填料

E-1：(股)Admatex製二氧化矽(平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$)

E-2：(股)Admatex製二氧化矽(平均粒徑 $8.0\mu\text{m}$)

E-3：(股)Admatex製二氧化矽(平均粒徑 $20.0\mu\text{m}$)

尚，上述二氧化矽係藉由雷射繞射法進行測定者。

【0167】

(F)著色劑

作為顏料，為F-1：碳黑(三菱化學(股)製)

作為染料，為F-2：VALIFAST(註冊商標)1821(東方化學工業(股)製)

【0168】

(G)溶劑

G-1：環戊酮

G-2：丙二醇單甲基醚

【0169】

【表 1】

組成 (質量份)		實施例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
(A)	A-1	100	100	100	100	100	100	100				100	100	100	100	100	100
	A-2								100								
	A-3									100							
	A-4										100						
(B)	B-1	15	15	15		15	15	15	15	15	15	15	15	15	25	15	15
	B-2				15												
(C)	C-1	3	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	5	3	3
	C-2					3											
(D)	D-1	15	15	15	15	15			15	15	15	15	15	15	15	15	15
	D-2						15	5									
(E)	E-1	30	50		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30		15	
	E-2			30													20
	E-3														30		
(F)	F-1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4			2		4
	F-2												2	4		2	
(G)	G-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		100
	G-2																100

【0170】

【表 2】

組成 (質量份)		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(A)	A-1	100	100	100	100	100	100		
	A'-1							100	100
(B)	B-1	15	15	15	15	15	15	15	
	B-2								15
(C)	C-1	3	3	3	3	3	3	3	3
(D)	D-1	15	15	15	15	15	15	15	15
(E)	E-1	30	75		30	30	0	30	30
	E-2			75					
(F)	F-1	0	2	2	35		2	2	2
	F-2					35			
(G)	G-1	100	100	100	100	100	100	100	100

【 0171】**[感光性樹脂薄膜的製作]**

將表 1 及 2 所記載之各感光性樹脂組成物於厚度 100 μm 之 PET 薄膜上使用刮刀進行塗佈，然後，以 100 $^{\circ}\text{C}$ 之乾燥機加熱 10 分鐘，於 PET 薄膜上形成膜厚 50 μm 之感光性樹脂層。藉由於前述感光性樹脂層上層壓聚乙烯之覆蓋薄膜，製作感光性樹脂薄膜。評估係在以下之方法進行。尚，樹脂厚度係藉由接觸式厚度計測定。

【 0172】**[圖型性評估]**

剝開前述感光性樹脂薄膜之覆蓋薄膜，以薄膜層壓機層壓在 8 英寸矽晶圓後，剝離基材之 PET 薄膜，製作於矽晶圓上轉印感光性樹脂層之基板。以熱板 90 $^{\circ}\text{C}$ 加熱 2 分鐘並使其乾燥後，使用 SUSS 公司製遮罩定位儀 MA8 (光源波長：寬帶)，將直徑 200 μm 之孔透過等間隔具有之石英製遮罩，將寬帶之紫外線以 2,000 mJ/cm^2 照射。照射後，以熱板 90 $^{\circ}\text{C}$ 加熱 2 分鐘並冷卻後，浸漬在 2.38 質量 % TMAH 水溶液 5 分鐘，溶解去除未曝光部，形成圖型。將形成圖型，孔部分開口至底部的情況定為「○」，未達到底部的情況定為「×」。將結果示於表 3 及 4。

【 0173】**[雷射標記性評估]**

剝開前述感光性樹脂薄膜之覆蓋薄膜，以薄膜層壓機層壓在 8 英寸矽晶圓後，藉由剝離 PET 薄膜，製作於矽晶

圓上轉印感光性樹脂層之基板。以熱板90℃加熱2分鐘並使其乾燥後，未使用遮罩，於晶圓全面將波長365nm之光以曝光量800mJ/cm²照射。照射後，以90℃加熱2分鐘並冷卻後，於200℃加熱2小時使其硬化。然後，使用雷射標記裝置MD-V9900((股)Keyence製)，以於1,064nm為5W、於0.6秒之照射條件實施雷射標記，確認可視別雷射標記。將可確認的情況定為「○」，無法確認或是即使刻印亦薄等之理由導致無法讀出的情況定為「×」。將結果示於表3及4。

【0174】

[可撓性試驗]

將前述感光性樹脂薄膜捲繞在外徑8.5cm之塑料製的圓筒，靜置10秒後，將薄膜恢復為原狀，確認薄膜無異常。將無變化的情況定為「○」，將產生破裂等的情況定為「×」。將結果示於表3及4。

【0175】

[透過率測定試驗]

使用(股)日立高科技製U-3900H形分光光度計，測定前述感光性樹脂薄膜之感光性樹脂層的波長365nm之光的透過率。將結果示於表3及4。

【0176】

[物性評估]

直接曝光薄膜，於烤箱以90℃加熱2分鐘，然後，於烤箱以200℃加熱2小時，使其硬化。然後，將經硬化之薄

膜使用黏彈性測定裝置((股)日立高科技製DMA7100)，於-10~320℃的範圍進行昇溫測定，讀取25℃之彈性率。將結果示於表3及4。

【0177】

【表3】

		實施例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
評估結果	圖型性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	雷射標記性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	彈性率 (GPa)	1.60	2.42	3.11	1.80	1.64	1.89	1.27	1.55	1.79	1.68	1.73	1.65	1.65	4.34	1.61	1.93
	可撓性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	透過率 (365nm)(%)	29	30	20	29	31	30	29	30	30	31	23	34	29	23	42	38

【0178】

【表4】

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
評估結果	圖型性	○	×	×	×	×	○	×	×
	雷射標記性	×	○	○	○	×	×	×	×
	彈性率 (GPa)	1.01	5.41	6.04	-	0.41	0.50	0.23	0.25
	可撓性	○	○	○	×	○	○	○	○
	透過率 (365nm)(%)	66	6	4	3	4	37	28	28

【0179】由以上之結果，實施例1~16之組成物顯示良好之解像力，作為感光性材料顯示充分的特性，並且其硬化膜顯示充分的彈性率。



201945849

【發明摘要】

【中文發明名稱】

感光性樹脂組成物、感光性樹脂薄膜，及圖型形成方法

【中文】

本發明的課題為提供一種包含填料及著色劑之感光性樹脂組成物、感光性樹脂薄膜，及使用此等之圖型形成方法。

本發明的解決手段為一種感光性樹脂組成物，其係包含：(A)包含 $1.0 \times 10^{-7} \text{eq/g} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 之1級醇性羥基的聚醯亞胺聚矽氧、(B)交聯劑、(C)光酸產生劑、(D)多官能環氧化合物、(E)相對於(A)聚醯亞胺聚矽氧100質量份，為1~70質量份之平均粒徑為 $0.01 \sim 20.0 \mu\text{m}$ 之填料及(F)相對於(A)成分之聚醯亞胺聚矽氧100質量份，為0.01~30質量份之著色劑。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種感光性樹脂組成物，其係包含：

(A)包含 $1.0 \times 10^{-7} \text{eq/g} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 之1級醇性羥基的聚醯亞胺聚矽氧、

(B)交聯劑、

(C)光酸產生劑、

(D)多官能環氧化合物、

(E)相對於(A)成分之聚醯亞胺聚矽氧100質量份，為1~70質量份之平均粒徑為 $0.01 \sim 20.0 \mu\text{m}$ 之填料及

(F)相對於(A)成分之聚醯亞胺聚矽氧100質量份，為0.01~30質量份之著色劑。

【第2項】

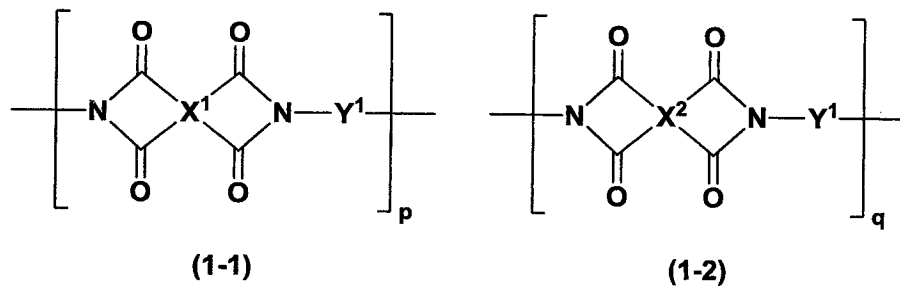
如請求項1之感光性樹脂組成物，其係進一步包含(G)有機溶劑。

【第3項】

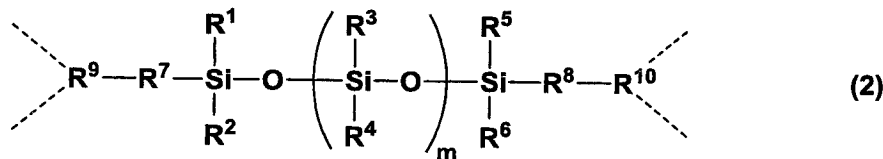
如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中，(G)有機溶劑係選自由丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、乳酸乙酯、環己酮、環戊酮、甲基異丁基酮及 γ -丁內酯所成之群組中之至少1種。

【第4項】

如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中，(A)聚醯亞胺聚矽氧係包含下述式(1-1)表示之重複單位及下述式(1-2)表示之重複單位，

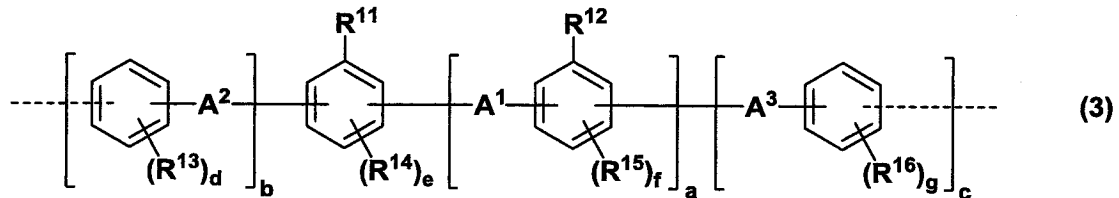


[式中，X¹為下述式(2)表示之4價基，



(式中，R¹~R⁶分別獨立為碳數1~8之1價烴基；R⁷及R⁸分別獨立為單鍵或碳數1~12之2價烴基；R⁹及R¹⁰分別獨立為3價有機基；m為0~120之整數；虛線為鍵結部)

Y¹為下述式(3)表示之基；



(式中，A¹~A³分別獨立為單鍵、亞甲基、醚鍵、磺醯基、醯胺鍵、丙烷-2,2-二基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2,2-二基或第-9,9-二基；R¹¹及R¹²雖分別獨立為烴基或含有醇性烴基之基，但至少1個為含有1級醇性烴基之有機基；R¹³~R¹⁶分別獨立為碳數1~4之烷基；a為0~10之整數；b及c分別獨立為0或1；d~g分別獨立為0、1或2)

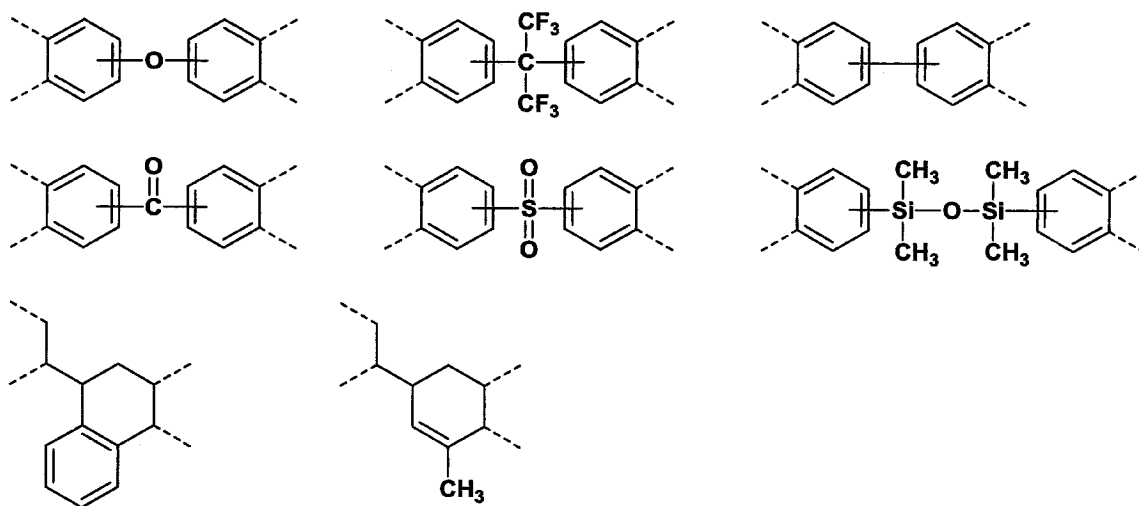
X²為式(2)表示之基以外之4價有機基；

p及q為正之整數，且滿足 $0.01 \leq p/(p+q) < 1$ ；

虛線為鍵結部]。

【第5項】

如請求項4之感光性樹脂組成物，其中， X^2 為選自下述式表示之基中之基，



(式中，虛線為鍵結部)。

【第6項】

如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中，(F)著色劑為碳黑。

【第7項】

如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中，(D)成分係包含選自由具有雙酚骨架之多官能環氧化合物、酚酚醛清漆多官能環氧化合物及多官能環氧聚矽氧所成之群組中之至少1種。

【第8項】

一種感光性樹脂薄膜，其係具備基材薄膜層、與由如請求項1~7中任一項所記載之感光性樹脂組成物所得之感光性樹脂層、與覆蓋薄膜層。

【第9項】

一種圖型形成方法，其係包含：

(i)使用如請求項1~7中任一項所記載之感光性樹脂組成物，於基板上形成感光性樹脂膜之步驟、

(ii)曝光前述感光性樹脂膜之步驟及

(iii)以顯影液顯影之步驟。

【第10項】

一種圖型形成方法，其係包含：

(i)使用如請求項8所記載之感光性樹脂薄膜，於基板上形成感光性樹脂膜之步驟、

(ii)曝光前述感光性樹脂膜之步驟及

(iii)以顯影液顯影之步驟。