

公告本**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：93118952

※申請日期：93.6.29

※IPC 分類：

C08L 79/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

感光性樹脂前驅體組成物

PHOTOSENSITIVE RESIN PRECURSOR COMPOSITION

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東麗股份有限公司(東レ株式会社)

TORAY INDUSTRIES, INC.

代表人：(中文/英文)

榊原定征

SAKAKIBARA, SADAYUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋室町2丁目2番1號

2-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1. 藤田陽二/FUJITA, YOJI

2. 弓場智之/YUBA, TOMOYUKI

3. 諏訪充史/SUWA, MITSUHIITO

國籍：(中文/英文)

1. ~ 3. 日本/Japan

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. 日本 2003.07.09 特願 2003-194160

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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：

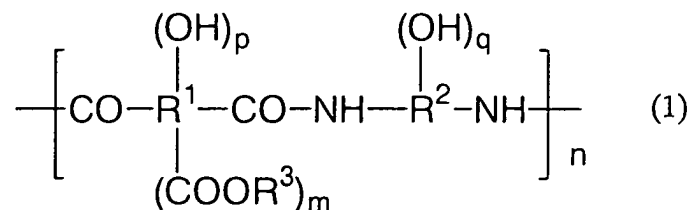
國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

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：

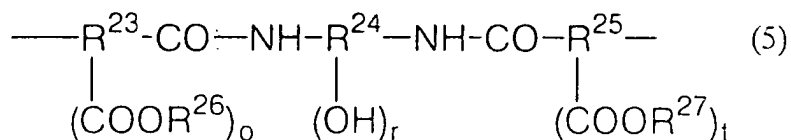
所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

羥基醯胺變成為環結構，即可使耐熱性、耐溶劑性飛躍性地提高。



上述通式(1)中， R^1 係表示具有兩個以上碳原子之2價至8價之有機基，係表示酸之結構成份。2價者係包括：對苯二甲酸、間苯二甲酸、二苯基醚二甲酸、萘二甲酸、雙(羧基苯基)丙烷等之芳香族二元羧酸類；環己烷二甲酸、己二酸等之脂肪族二元羧酸類等。3價者係包括：1, 2, 4-苯三甲酸(偏苯三酸)、1, 3, 5-苯三甲酸(均苯三酸)等之三元羧酸類。4價者係包括：1, 2, 4, 5-苯四甲酸、二苯基酮四甲酸、聯苯四甲酸、二苯基醚四甲酸等之四元羧酸類。另外，也可使用羥基鄰苯二甲酸、羥基-1, 2, 4-苯三甲酸等之含羥基酸。另外，該等酸成份雖然可單獨或混合兩種以上來使用，但是較佳為將四元羧酸進行共聚合1~40莫耳%來使用。

四元羧酸較佳為含有芳香族環，且具有兩個以上之含有1~4個羥基的碳原子之3價至8價之有機基，更佳為碳原子數為6~30之3價或4價之有機基。具體而言，較佳為通式(1)之 $\text{R}^1(\text{COOR}^3)_m(\text{OH})_p$ ，如通式(5)所示之結構：

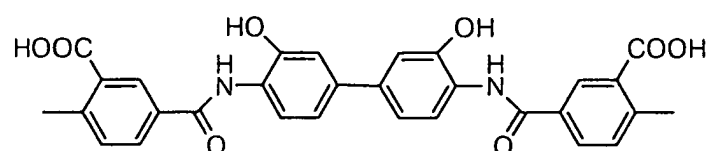
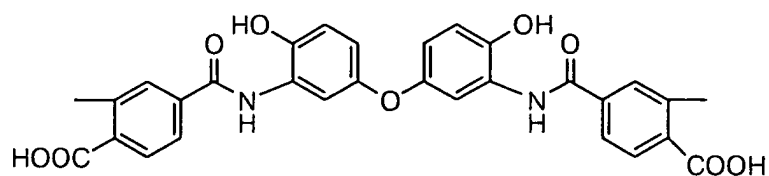
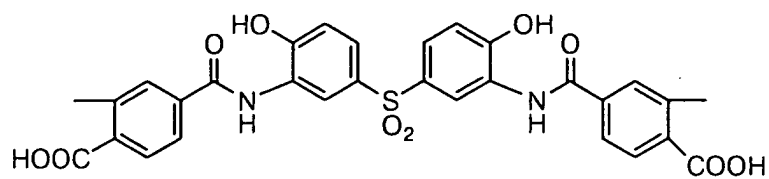
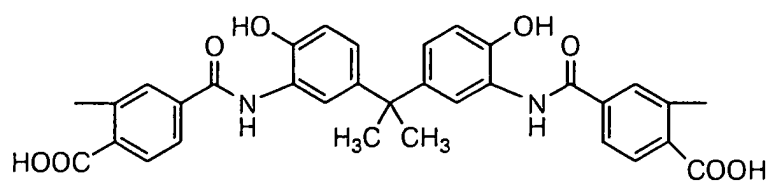
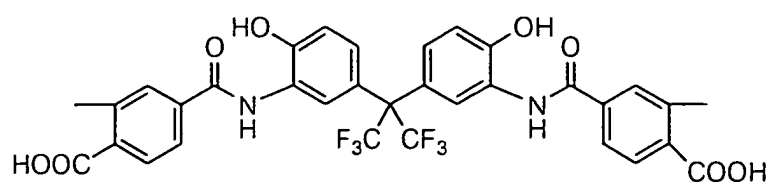


式中， R^{23} 、 R^{25} 係可為相同或不同、且表示選自碳原子數為 2 ~ 20 之 2 價至 4 價之有機基， R^{24} 係表示具有選自碳原子數為 3 ~ 20 的羥基之 3 價至 6 價之有機基， R^{26} 、 R^{27} 係可為相同或不同，且表示氫、碳原子數為 1 ~ 20 之有機基中之任一種； o 、 t 係表示 0 ~ 2 之整數， r 係表示 1 ~ 4 之整數。

從所製得之聚合物的耐熱性之觀點來考量，則更佳為含有芳香族環者，其中特佳的結構係包括：1, 2, 4 - 苯三甲酸（偏苯三酸）、1, 3, 5 - 苯三甲酸（均苯三酸）、萘三甲酸殘基等。另外， R^{24} 係表示具有選自碳原子數為 3 ~ 20 的羥基之 3 價至 6 價有機基。並且，羥基較佳為位於與醯胺鍵結相鄰接之位置。此等之實例係包括：含有氟原子之雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷、雙（3-羥基-4-胺基苯基）六氟丙烷；未含有氟原子之雙（3-胺基-4-羥基苯基）丙烷、雙（3-羥基-4-胺基苯基）丙烷、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、2,4-二胺基-苯酚、2,5-二胺基-苯酚、1,4-二胺基-2,5-二羥基苯之以胺基鍵結者等。

此外，通式（5）中之 R^{26} 、 R^{27} 係可為相同或不同，且表示氫、碳原子數為 1 ~ 20 之有機基中之任一種；碳原子數若超過 20 時，則對於鹼顯影液之溶解性將下降； o 、 t 係表示 0 ~ 2 之整數，但是較佳為選自 1 ~ 2 之整數；另外， r 係表示 1 ~ 4 之整數， r 若為 5 以上時，則所製得之耐熱性樹脂膜之特性會下降。

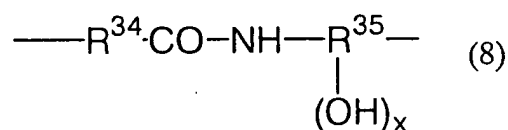
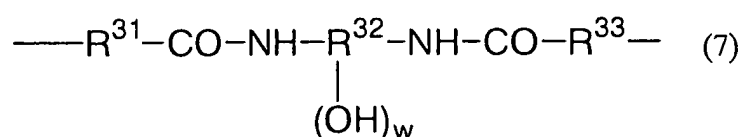
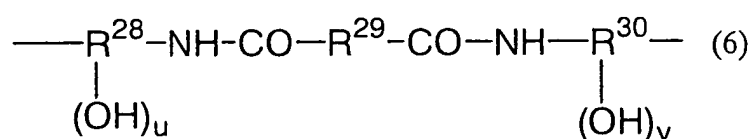
在以通式（5）所表示之化合物中，較佳化合物的實例係包括如下所述之結構，但是並非局限於該等。



另外，也可在不致於損及對於鹼的溶解性、感光性能、耐熱性之範圍，以未具有羥基之四元羧酸、二元羧酸來加以改性。此等之實例係包括：將 1, 2, 4, 5 - 苯四甲酸（均苯四甲酸）、二苯基酮四甲酸、聯苯四甲酸、二苯基醚四甲酸、二苯基硫四甲酸等之芳香族四元羧酸、或其兩個羧基改為甲基或乙基之二酯化合物，將丁烷四甲酸、環戊烷四甲酸等之脂肪族之四元羧酸、或其兩個羧基改為甲基或乙基之二酯化合物，對苯二甲酸、間苯二甲酸、二苯基醚四甲酸、萘二甲酸等之芳香族二元羧酸等。該等雖然以酸成份之 50 莫耳%以下之改性為佳，但是更佳為 30 莫耳%以下。若以大於 50 莫

耳 % 之量實施改性時，則有可能會損及對於鹼之溶解性、感光性。

在通式 (1) 中， R^2 之係表示具有兩個以上碳原子之 2 價至 6 價之有機基，且表示二胺之結構成份。其中， R^2 之較佳實例，從所製得聚合物之耐熱性之觀點來考量，則較佳為具有芳香族，且具有羥基或羧基者，其具體實例包括：含有氟原子之雙（胺基-羥基-苯基）六氟丙烷；未含有氟原子之二胺基二羥基嘧啶、二胺基二羥基吡啶、羥基-二胺基-嘧啶、二胺基苯酚、二羥基聯苯胺、二胺基苯甲酸、二胺基對苯二甲酸等之化合物或通式 (1) 之 $R^2(OH)_q$ ，以通式 (6)、(7)、(8) 所表示之結構者。



通式 (6) 中之 R^{28} 、 R^{30} 係可為相同或不同，且表示具有選自碳原子數為 2 ~ 20 的羥基之 3 價至 4 價有機基， R^{29} 係表示選自碳原子數為 2 ~ 30 之 2 價有機基； u 、 v 係表示 1 或 2 之整數。通式 (7) 中之 R^{31} 、 R^{33} 係可為相同或不同，且表示碳原子數為 2 ~ 20 之 2 價有機基， R^{32} 係表示具有選自

碳原子數為 3 ~ 20 的羥基之 3 價至 6 價之有機基；w 係表示 1 ~ 4 之整數。通式 (8) 中之 R^{34} 係表示選自碳原子數為 3 ~ 20 之 2 價有機基， R^{35} 表示具有選自碳原子數為 3 ~ 20 的羥基之 3 價至 6 價有機基；x 係表示 1 ~ 4 之整數。

在通式 (6) 中， R^{28} 、 R^{30} 係可為相同或不同，且表示具有選自碳原子數為 2 ~ 20 的羥基之 3 價至 4 價有機基，從所製得聚合物之耐熱性之觀點來考量，則較佳為具有芳香族環者。具體而言，係表示：羥基苯基、二羥基苯基、羥基萘基、二羥基萘基、羥基聯苯基、二羥基聯苯基、雙(羥基苯基)六氟丙烷、雙(羥基苯基)丙烷基、雙(羥基苯基)砜基、羥基二苯基醚基、二羥基二苯基醚基等。此外，也可使用羥基環己基、二羥基環己基等之脂肪族基。 R^{29} 係表示選自碳原子數為 2 ~ 30 之 2 價有機基，從所製得聚合物之耐熱性之觀點來考量，則較佳為具有芳香族之 2 價之基，此等之實例係包括苯基、聯苯基、二苯基醚基、二苯基六氟丙烷基、二苯基丙烷基、二苯基砜基等，但是除此之外也可使用脂肪族之環己基等。

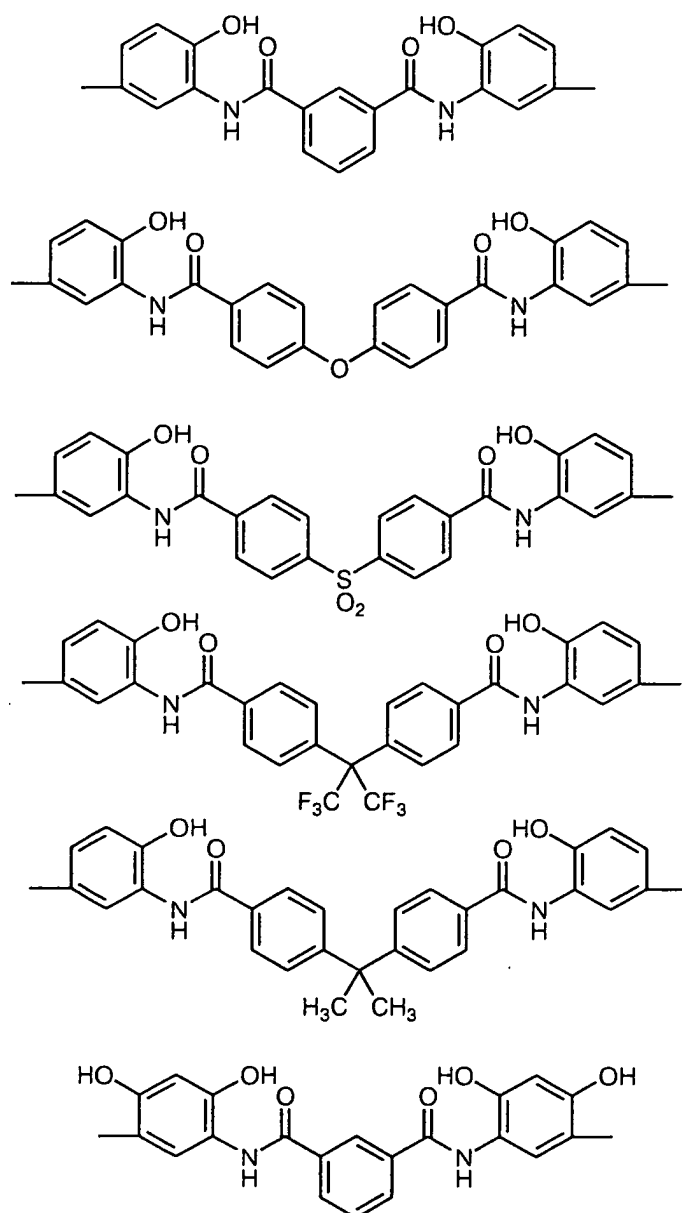
在通式 (7) 中， R^{31} 、 R^{33} 係表示選自碳原子數為 2 ~ 20 之 2 價有機基。從所製得聚合物之耐熱性之觀點來考量，則較佳為具有芳香族之 2 價之基，此等之實例係包括：苯基、聯苯基、二苯基醚基、二苯基六氟丙烷基、二苯基丙烷基、二苯基砜基等，但是除此之外也可使用脂肪族之環己基等。 R^{32} 係表示具有選自碳原子數為 3 ~ 20 的羥基之 3 價至 6 價有機基，從所製得聚合物之耐熱性之觀點來考量，則較佳為

具有芳香族環者，具體而言，係包括：羥基苯基、二羥基苯基、羥基萘基、二羥基萘基、羥基聯苯基、二羥基聯苯基、雙（羥基苯基）六氟丙烷基、雙（羥基苯基）丙烷基、雙（羥基苯基）砜基、羥基二苯基醚基、二羥基二苯基醚基等。此外，也可使用羥基環己基、二羥基環己基等之脂肪族之基。

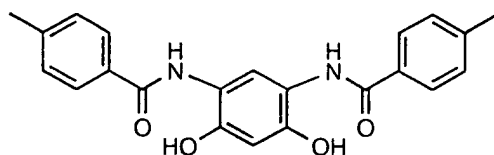
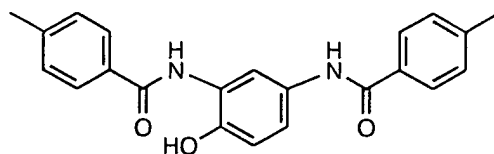
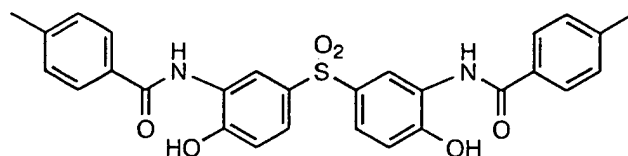
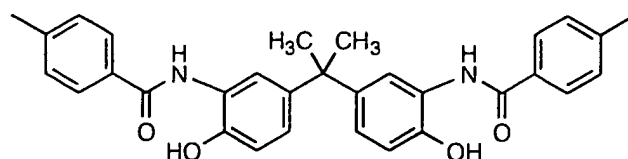
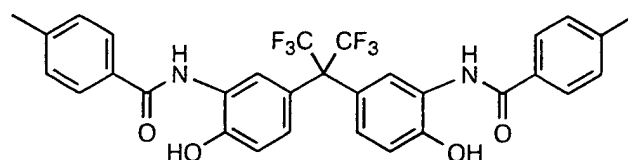
在通式（8）中， R^{34} 係表示選自碳原子數為 3 ~ 20 之 2 價有機基。從所製得聚合物之耐熱性之觀點來考量，則較佳為具有芳香族之 2 價之基，此等之實例係包括：苯基、聯苯基、二苯基醚基、二苯基六氟丙烷基、二苯基丙烷基、二苯基砜基等，但是除此之外也可使用脂肪族之環己基等。 R^{35} 係表示具有選自碳原子數為 3 ~ 20 的羥基之 3 價至 6 價有機基，從所製得聚合物之耐熱性之觀點來考量，則較佳為具有芳香族環者，具體而言，係包括：羥基苯基、二羥基苯基、羥基萘基、二羥基萘基、羥基聯苯基、二羥基聯苯基、雙（羥基苯基）六氟丙烷基、雙（羥基苯基）丙烷基、雙（羥基苯基）砜基、羥基二苯基醚基、二羥基二苯基醚基等。此外，也可使用羥基環己基、二羥基環己基等之脂肪族之基。

再者，通式（6）之 u 、 v 係表示 1 或 2 之整數，通式（7）之 w 及通式（8）之 x 係表示 1 ~ 4 之整數。

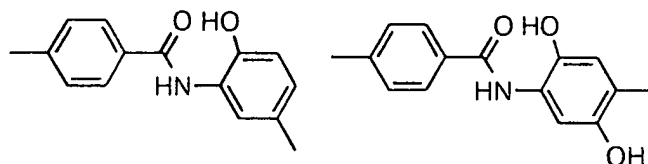
在以通式（6）所表示之化合物中，較佳的化合物實例為如下所述之結構，但是並非局限於該等。



在以通式（7）所表示之化合物中，較佳的化合物實例為如下所述之結構，但是並非局限於該等。



在以通式（8）所表示之化合物中，較佳的化合物實例為如下所述之結構，但是並非局限於該等。



對於以通式（6）、（7）、（8）所表示之二胺，可以 1 ~ 40 莫耳 % 之範圍使用其他之二胺來加以改性。此等之實例則包括：苯二胺、二胺基二苯基醚、胺基苯氧基苯、二胺基苯基甲烷、二胺基二苯基砜、雙（三氟甲基）聯苯胺、雙（胺基苯氧基苯基）砜或在該等之芳香族環以烷基或鹵素原子取代之化合物、脂肪族之環己基二胺、亞甲基雙環己基胺、六

亞甲基二胺等。若將如上所述脂肪族之二胺成分超過 40 莫耳 % 而共聚合時，則會使所製得聚合物之耐熱性下降，所以必須留意。

通式 (1) 之 R^3 係表示氫原子、碳原子數為 1 ~ 20 之有機基中之任一種。從所製得之感光性樹脂前驅體溶液之溶液穩定性 (solution stability) 之觀點來考量，則 R^3 較佳為有機基，但是從鹼水溶液之溶解性之觀點來考量，則較佳為氫原子。在本發明中，則可使氫原子與烷基混在一起。如加以控制該 R^3 之氫與有機基之量，即可使對於鹼水溶液的溶解速度變化，因此藉由該調整即可製得具有適當溶解速度之感光性樹脂前驅體組成物。較佳範圍為 R^3 各個之 10% ~ 90% 為氫原子。 R^3 之碳原子數若超過 20 時，則不會溶解於鹼水溶液。根據如上所述， R^3 較佳為至少含有一個以上碳原子數為 1 ~ 16 之烴基，其他則為氫原子。

通式 (1) 之 m 係表示羧基之數目，且表示 0 ~ 2 之整數。更佳為選自 1 ~ 2 之整數。通式 (1) 之 n 係表示本發明聚合物之結構單元之重複數目，較佳為在 10 ~ 100,000 之範圍。

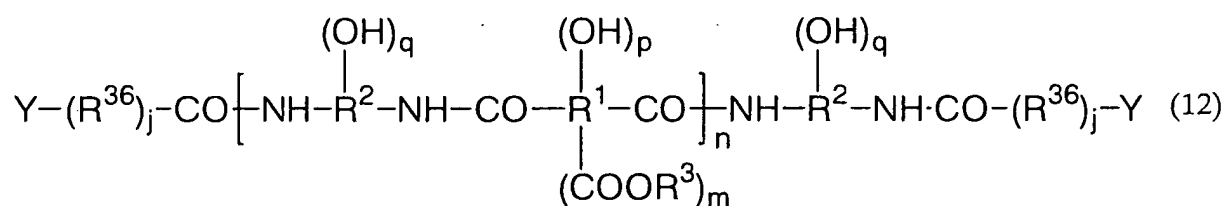
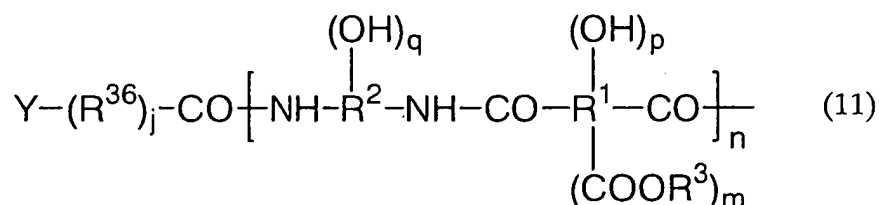
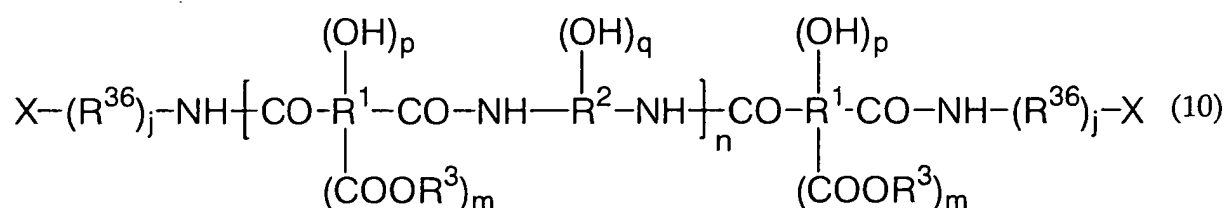
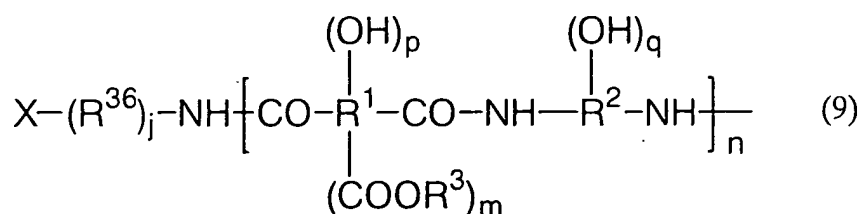
作為與聚醯胺酸類似之耐熱性高分子前驅體，也可使用聚羥基醯胺以取代聚醯胺酸。此等之聚羥基醯胺可藉由將雙胺基苯酚化合物與二元羧酸作縮合反應之方法來製得。具體而言，使如二環己基碳化二亞胺 (DCC) 之脫水縮合劑與酸作反應，並在此加入雙胺基苯酚化合物之方法或在加入嘧啶等三級胺之雙胺基多元醇化合物之溶液，滴下二氯化二甲酸溶液等之方法。

使用聚羥基醯胺時，在聚羥基醯胺之溶液加入如萘醌二疊氮基磺酸醚之感光劑，即可製得以鹼水溶液即可除去經以紫外線所曝光的部分之正型感光性樹脂前驅體組成物。

也可進一步為提高與基板之黏合性，在不致於降低耐熱性之範圍內，在通式(1)之 R^1 、 R^2 使具有矽氧烷結構之脂肪族之基共聚合。具體而言，可使用將作為二胺成份之雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對-胺基-苯基)八甲基戊烷矽氧烷等共聚合1~10莫耳%者。

本發明之感光性樹脂前驅體組成物，也可為僅由以通式(1)所表示結構單元所構成者，也可為與其他結構單元之共聚物或摻合物。此時，則較佳為含有50莫耳%以上之以通式(1)所表示之結構單元。以含有70莫耳%以上，再進一步含有90%以上為更佳。用作為共聚合或摻合的結構單元之種類及量，較佳為在不致於損及最終加熱處理所製得聚醯亞胺系聚合物之耐熱性範圍下加以選擇。

另外，本發明可在通式(1)之聚合物末端使末端基封端劑反應。末端基封端劑係可使用一胺基、酸酐、一元羧酸、氯化一酸化合物、一元活性酯化合物等。使末端基封端劑反應，藉此即可將(a)成份之結構單元重複數目，即分子量控制於較佳範圍。而且在(a)成份之末端使末端基封端劑反應，藉此即可作為末端基而導入各種有機基。使末端基封端劑反應在通式(1)之聚合物的實例，較佳為具有以通式(9)~(12)所表示之結構的樹脂。



通式 (9) ~ (12) 之 R^{36} 係表示選自 $-CR^{37}R^{38}-$ 、 $-CH_2O-$ 及 $-CH_2SO_2-$ 之 2 價基。 R^{37} 、 R^{38} 係表示選自氫原子、及碳原子數為 1 ~ 10 的烴基之 1 價有機基。其中，較佳為氫原子、或碳原子數為 1 ~ 4 之烴基，特佳為氫原子、甲基或三級丁基。 j 係 0 ~ 10 之整數，較佳為 0 ~ 4 之整數。

通式 (9) ~ (10) 中之 $-NH-(R^{36})_j-X$ ，係源於末端基封端劑的第一級一元胺之成份；通式 (11)、(12) 中之

— CO — (R³⁶)_j — Y，係源於末端基封端劑的酸酐、一元羧酸、氯化一元酸化合物、或一元活性酯化合物之成份。

用作為末端基末端基封端劑之一元胺係包括：5-胺基-8-羥基喹啉、4-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-8-胺基萘、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、1-羥基-3-胺基萘、1-羥基-2-胺基萘、1-胺基-7-羥基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、2-羥基-4-胺基萘、2-羥基-3-胺基萘、1-羥基-2-胺基萘、1-羧基-8-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、1-羧基-4-胺基萘、1-羧基-3-胺基萘、1-羧基-2-胺基萘、1-胺基-7-羧基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-羧基-4-胺基萘、2-羧基-3-胺基萘、1-胺基-2-羧基萘、2-胺基菸鹼酸、4-胺基菸鹼酸、5-胺基菸鹼酸、6-胺基菸鹼酸、4-胺基柳酸、5-胺基柳酸、6-胺基柳酸、3-胺基-鄰-甲苯甲酸、氰尿醯胺、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-腔基-4, 6-二羥基嘧啶、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、5-胺基-8-氫硫基喹啉、4-胺基-8-氫硫基喹啉、1-氫硫基-8-胺基萘、1-氫硫基-7-胺基萘、1-氫硫基-6-胺基萘、1-氫硫基-5-胺基萘、1-氫硫基-4-胺基萘、1-氫硫基-3-胺基萘、1-氫硫基-2-胺基萘、1-氫硫基-7-胺基萘、2-氫硫基-7-胺基萘、2-氫硫基-6-胺基萘、2-氫硫基-5-胺基萘、2-氫硫基-4-胺基萘、2-氫硫基-3-胺基萘、1-胺基-2-氫硫基萘、3-

胺基-4, 6-二氫硫基嘧啶、2-胺苯硫酚、3-胺苯硫酚、4-胺苯硫酚、2-乙基苯胺、3-乙基苯胺、4-乙基苯胺、2, 4-二乙基苯胺、2, 5-二乙基苯胺、2, 6-二乙基苯胺、3, 4-二乙基苯胺、3, 5-二乙基苯胺、1-乙基-2-胺基萘、1-乙基-3-胺基萘、1-乙基-4-胺基萘、1-乙基-5-胺基萘、1-乙基-6-胺基萘、1-乙基-7-胺基萘、1-乙基-8-胺基萘、2-乙基-1-胺基萘、2-乙基-3-胺基萘、2-乙基-4-胺基萘、2-乙基-5-胺基萘、2-乙基-6-胺基萘、2-乙基-7-胺基萘、2-乙基-8-胺基萘、3, 5-二乙基-1-胺基萘、3, 5-二乙基-2-胺基萘、3, 6-二乙基-1-胺基萘、3, 6-二乙基-2-胺基萘、3, 7-二乙基-1-胺基萘、3, 7-二乙基-2-胺基萘、4, 8-二乙基-1-胺基萘、4, 8-二乙基-2-胺基萘等，但是並非局限於該等。

該等中較佳為：5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基柳酸、5-胺基柳酸、6-胺基柳酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4, 6-二羥基嘧啶、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺苯硫酚、3-胺苯硫酚、4-胺苯硫酚、3-乙基苯胺、4-乙基苯胺、3, 4-二乙基苯胺、3, 5-二乙基苯胺等。

用作爲末端基封端劑之酸酐、一元羧酸、一氯化化合物，係包括：鄰苯二甲酸酐、順丁烯二酸酐、降冰片烯二酸酐、環己烷二甲酸酐、3-羥基鄰苯二甲酸酐等之酸酐，2-羧基苯酚、3-羧基苯酚、4-羧基苯酚、2-羧基苯硫酚、3-羧基苯硫酚、4-羧基苯硫酚、1-羥基-8-羧基萘、1-羥基-7-羧基萘、1-羥基-6-羧基萘、1-羥基-5-羧基萘、1-羥基-4-羧基萘、1-羥基-3-羧基萘、1-羥基-2-羧基萘、1-氫硫基-8-羧基萘、1-氫硫基-7-羧基萘、1-氫硫基-6-羧基萘、1-氫硫基-5-羧基萘、1-氫硫基-4-羧基萘、1-氫硫基-3-羧基萘、1-氫硫基-2-羧基萘、2-羧基苯磺酸、3-羧基苯磺酸、4-羧基苯磺酸、2-乙基苯甲酸、3-乙基苯甲酸、4-乙基苯甲酸、2,4-二乙基苯甲酸、2,5-二乙基苯甲酸、2,6-二乙基苯甲酸、3,4-二乙基苯甲酸、3,5-二乙基苯甲酸、2-乙基-1-萘甲酸、3-乙基-1-萘甲酸、4-乙基-1-萘甲酸、5-乙基-1-萘甲酸、6-乙基-1-萘甲酸、7-乙基-1-萘甲酸、8-乙基-1-萘甲酸、2-乙基-2-萘甲酸、3-乙基-2-萘甲酸、4-乙基-2-萘甲酸、5-乙基-2-萘甲酸、6-乙基-2-萘甲酸、7-乙基-2-萘甲酸、8-乙基-2-萘甲酸等之一元羧酸類及該等之羧基藉由酸性氯化之一元酸氯化化合物；及對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、順丁烯二酸、環己烷二甲酸、3-羥基鄰苯二甲酸、5-降茛烯-2,3-二甲酸、1,2-二羧基萘、1,3-二羧基萘、1,4-二羧基萘、1,5-二羧基萘、1,6-二羧基萘、1,7-二羧基萘、1,8-二羧基萘、2,3-二羧基萘、2,6-二羧基萘、2,7-二羧基萘等二元羧酸

類之只有一元羧基藉由酸性氯化之一元酸氯化化合物，一元酸氯化化合物與 N-羥基苯并三氮唑、或 N-羥基-5-降萜烯-2, 3-二羧基醯亞胺之反應所製得之活性酯化合物。

該等中較佳為：鄰苯二甲酸酐、順丁烯二酸酐、降冰片烯二酸酐、環己烷二甲酸、3-羥基鄰苯二甲酸酐等之酸酐；3-羧基苯酚、4-羧基苯酚、3-羧基苯硫酚、4-羧基苯硫酚、1-羥基-7-羧基萘、1-羥基-6-羧基萘、1-羥基-5-羧基萘、1-氫硫基-7-羧基萘、1-氫硫基-6-羧基萘、1-氫硫基-5-羧基萘、3-羧基苯磺酸、4-羧基苯磺酸、3-乙基苯甲酸、4-乙基苯甲酸、3,4-二乙基苯甲酸、3,5-二乙基苯甲酸等之一元羧酸類，及該等之羧基藉由酸性氯化之一元酸氯化化合物，對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、順丁烯二酸、環己烷二甲酸、1,5-二羧基萘、1,6-二羧基萘、1,7-二羧基萘、2,6-二羧基萘等二元羧酸類之只有一元羧基藉由酸性氯化之一元酸氯化化合物，一元酸氯化化合物與 N-羥基苯并三氮唑或 N-羥基-5-降萜烯-2, 3-二羧基醯亞胺之反應所製得之活性酯化合物。

用作為末端基封端劑的一元胺之導入比率，較佳為對於全胺成份為 0.1 ~ 60 莫耳%，特佳為 5 ~ 50 莫耳%。

用作為末端基封端劑之選自酸酐、一元羧酸、一元酸氯化化合物、及一元活性酯化合物的化合物之導入比率，較佳為對於二元胺成份為 0.1 ~ 100 莫耳%之範圍，特佳為 5 ~ 90 莫耳%。也可使多數之末端基封端劑反應，以導入複數之不相同的末端基。

所導入於聚合物中之末端基封端劑，可以使用下述方法檢測。例如，將經導入末端基封端劑之聚合物溶解於酸性溶液，分解成聚合物結構單元之胺成份與酸酐成份，然後將其以氣相色譜法（GC）或 NMR（核磁共振）法測定，即可容易檢測出末端基封端劑。其他以將經導入末端基封端劑之聚合物成份直接熱分解氣相色譜法（GPC）或紅外光譜及 C^{12} NMR 光譜測定，也可容易檢測到。

本發明之以通式（1）所表示之結構單元為主成份之聚合物，係可以如下所述之方法來合成。在聚醯胺酸或聚醯胺酸酯之情形下，則有例如：在低溫中使四羧酸二酐與二元胺化合物反應之方法，由四羧酸二酐與醇製得二酯，其後在縮合劑之存在下與胺反應之方法，由四羧酸二酐與醇製得二酯，其後使殘餘之二元羧酸加以酸性氯化，然後與胺反應之方法等。

聚羥基醯胺係可藉由將雙胺基苯酚化合物與二元羧酸縮合反應之製造方法製得。具體而言，使如二環己基碳化二亞胺（DCC）之脫水縮合劑與酸反應，並在其加入雙胺基苯酚化合物之方法或在加入吡啶等之三級胺的雙胺基苯酚化合物之溶液，使二氯化二甲酸之溶液滴下之方法等。

在本發明，則使用兩種以上作為（b）成份之光酸產生劑。至少一種係以顯現正型感光性為目的，至少一種係以使該會顯現正型之光酸產生劑因曝光所產生之酸成份適當地穩定化為目的所使用。其結果即可製得具有優越的曝光後放置穩定性之感光性樹脂組成物。會顯現正型感光性之光酸產生

劑，較佳為醌二疊氮基化合物。該醌二疊氮基化合物係包括：

：使醌二疊氮基之磺酸以酯鍵結於多元羥基化合物者，使醌二疊氮基之磺酸以磺醯胺鍵結於多元胺基化合物者，使醌二疊氮基之磺酸以酯鍵結和/或磺醯胺鍵結於多元羥基胺基化合物者等。雖然該等多元羥基化合物或胺基化合物之全部官能基也不必為醌二疊氮基所取代，但是較佳為官能基全體之 50 莫耳 % 以上係為醌二疊氮基所取代。若為小於 50 莫耳 % 時，則對於鹼顯影液的溶解性將變得過高，以致有可能不能取得與未曝光部分之對比，不能獲得吾所欲得之模式。使用此等之醌二疊氮基化合物，即可製得對於一般性紫外線之水銀燈的 i 射線 (365 奈米)、h 射線 (405 奈米)、g 射線 (436 奈米) 會感光之正型感光性樹脂前驅體組成物。

多元羥基化合物係包括：Bis - Z、BisP - EZ、TekP - 4HBPA、TrisP - HAP、TrisP - PA、TrisP - SA、TrisOCR - PA、BisOCHP - Z、BisP - MZ、BisP - PZ、BisP - IPZ、BisOCP - IPZ、BisP - CP、BisRS - 2P、BisRS - 3P、BisP - OCHP、Methylene Tris - FR - CR、BisRS - 26X、DML - MBPC、DML - MBOC、DML - OCHP、DML - PCHP、DML - PC、DML - PTBP、DML - 34X、DML - EP、DML - POP、二羥甲基 - BisOC - P、DML - PFP、DML - PSBP、DML - MTrisPC、TriML - P、TriML - 35XL、TML - BP、TML - HQ、TML - pp - BPF、TML - BPA、TMOM - BP、HML - TPPHBA、HML - TPHAP (以上、商品名、本州化學工業 (股) 製)；BIR - OC、BIP - PC、BIR - PC、BIR - PTBP、BIR - PCHP、BIP - BIOCF

、4PC、BIR - BIPC - F、TEP - BIP - A、46DMOC、46DMOEP、TM - BIP - A〔以上、商品名、旭有機材工業（股）製〕；2,6-二甲氧基甲基-4-三級丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基-對-甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對-甲酚、萘酚、四羥基二苯基酮、五倍子酸甲酯、雙酚 A、雙酚 E、亞甲基雙酚、BisP - AP〔商品名、本州化學工業（股）製〕等，但是並非局限於該等。

多元胺基化合物係包括：1,4-伸苯基二胺、1,3-伸苯基二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砜、硫化 4,4'-二胺基二苯基等，但是並非局限於該等。

另外，聚羥基胺基化合物係包括：2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷、3,3'-二羥基聯苯胺等，但是並非局限於該等。

在本發明中，醌二疊氮基係 5-萘醌二疊氮基磺醯基、4-萘醌二疊氮基磺醯基中之任一種皆適合使用。4-萘醌二疊氮基磺醯基酯化合物係在水銀燈之 i 射線區具有吸收，因此適合於 i 射線曝光。5-萘醌二疊氮基磺醯基酯化合物係吸收延伸至 g 射線區，因此適合於 g 射線曝光。在本發明中，較佳為根據所曝光的波長來選擇 4-萘醌二疊氮基磺醯基酯化合物、5-萘醌二疊氮基磺醯基酯化合物。而且，也可製造在同一分子中併用 4-萘醌二疊氮基磺醯基、5-萘醌二疊氮基磺醯基之萘醌二疊氮基磺醯基酯化合物，也可混合使用 4-萘醌二疊氮基磺醯基酯化合物與 5-萘醌二疊氮基磺醯基酯化

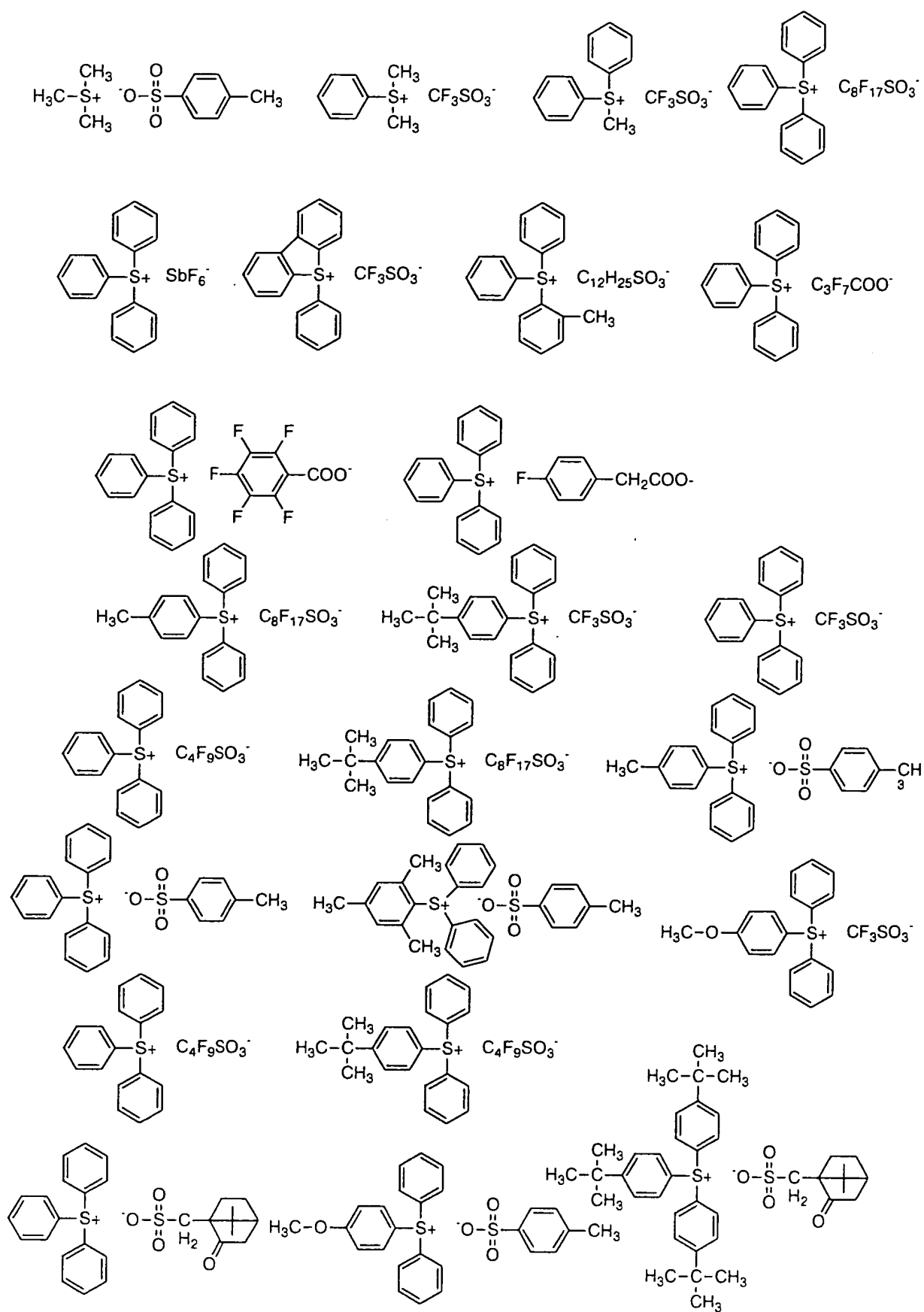
合物。

另外，醌二疊氮基化合物之分子量若大於 1,500 時，則在其後之熱處理時由於醌二疊氮基化合物就不能充分地熱分解，因此有可能會造成所製得的膜之耐熱性下降、機械特性下降、黏合性下降等難題。若從如上所述之觀點來考量，則較佳的醌二疊氮基化合物之分子量為 300 ~ 1,500。更佳為 350 ~ 1200。

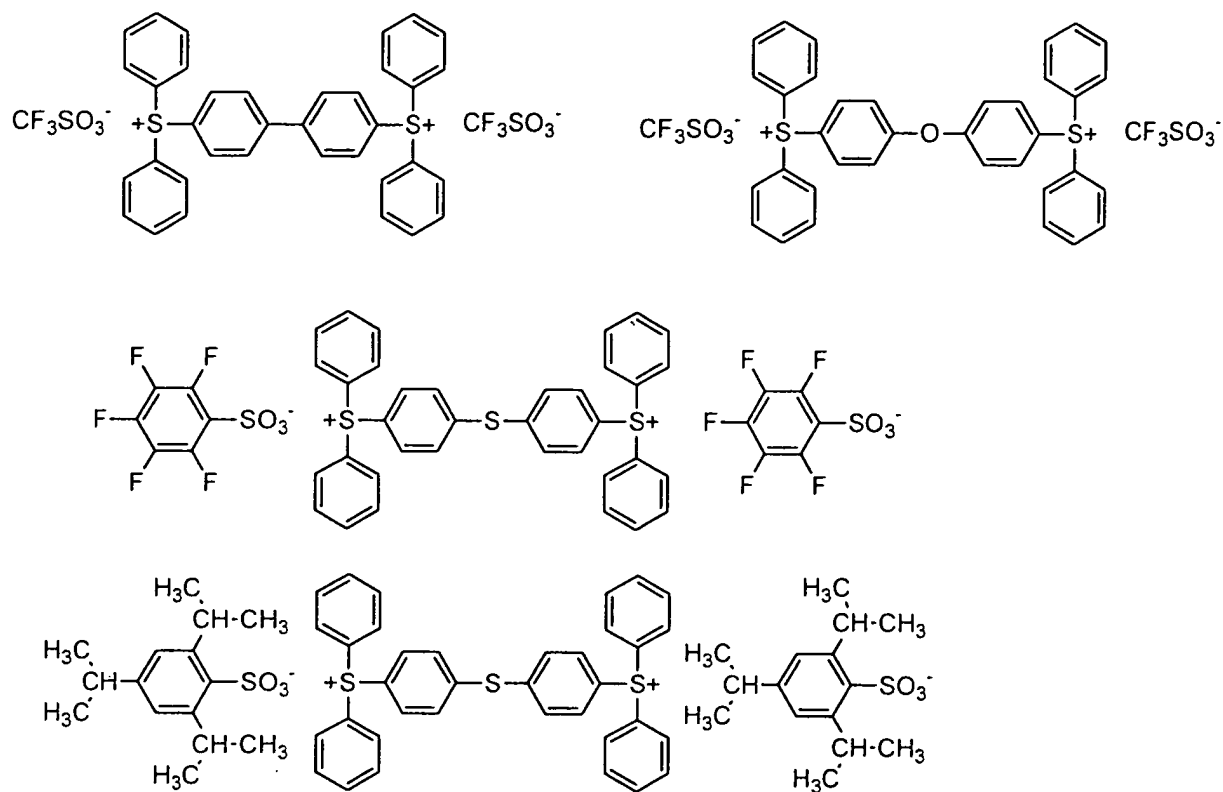
醌二疊氮基化合物之添加量，較佳為對於聚合物 100 重量份為 1 以上、50 以下重量份，更佳為 3 以上、40 以下重量份之範圍。

在本發明所使用之醌二疊氮基化合物，係由特定的苯酚化合物根據如下所述之方法所合成。例如有將氯化 5 - 萘醌二疊氮基磺醯基與苯酚化合物在三乙胺之存在下進行反應之方法等。苯酚化合物之合成方法，則有在酸催化劑下使 α - (羥基苯基) 苯乙烯衍生物與多元酚化合物反應之方法等。

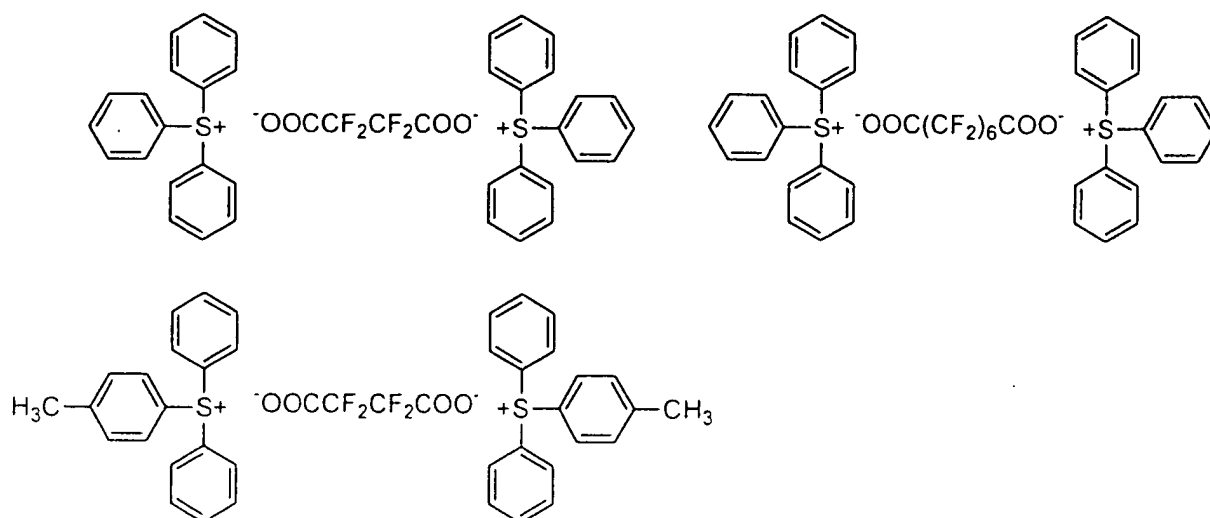
用作為本發明之 (b) 成份的光酸產生劑中，可使經曝光所產生之酸成份適當地趨於穩定化之光酸產生劑，係以選自銻鹽、磷鹽、重氮鎘鹽之化合物為佳。只要使用該等即可顯著地提高曝光後放置穩定性。由於藉由本發明之感光性樹脂前驅體組成物所製得之樹脂組成物係作為永久膜而使用，因此如有磷等殘留時，則對於環境上不佳，而且又因需要考量膜的色調之關係，該等中則以銻鹽為適合使用。



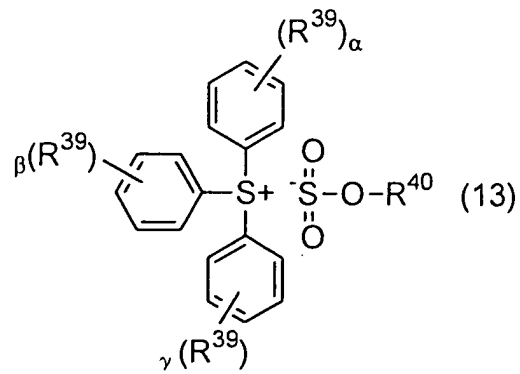
將以通式（15）所表示銻鹽之具體實例展示如下，但是並非局限於該等。



將以通式（16）所表示銻鹽之具體實例展示如下，但是並非局限於該等。

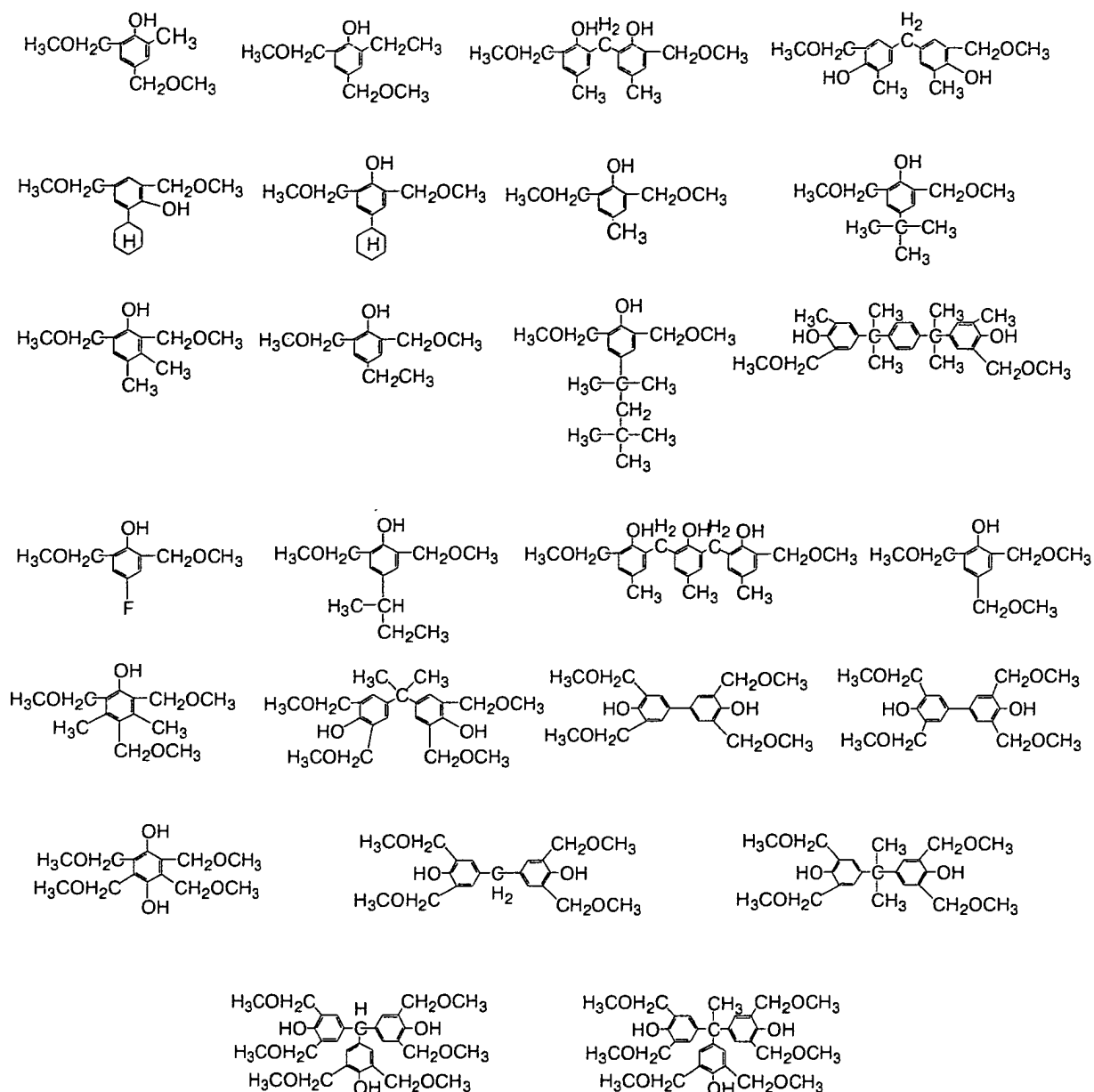


特佳的是以通式 (13) 所表示之三芳基鎂鹽。



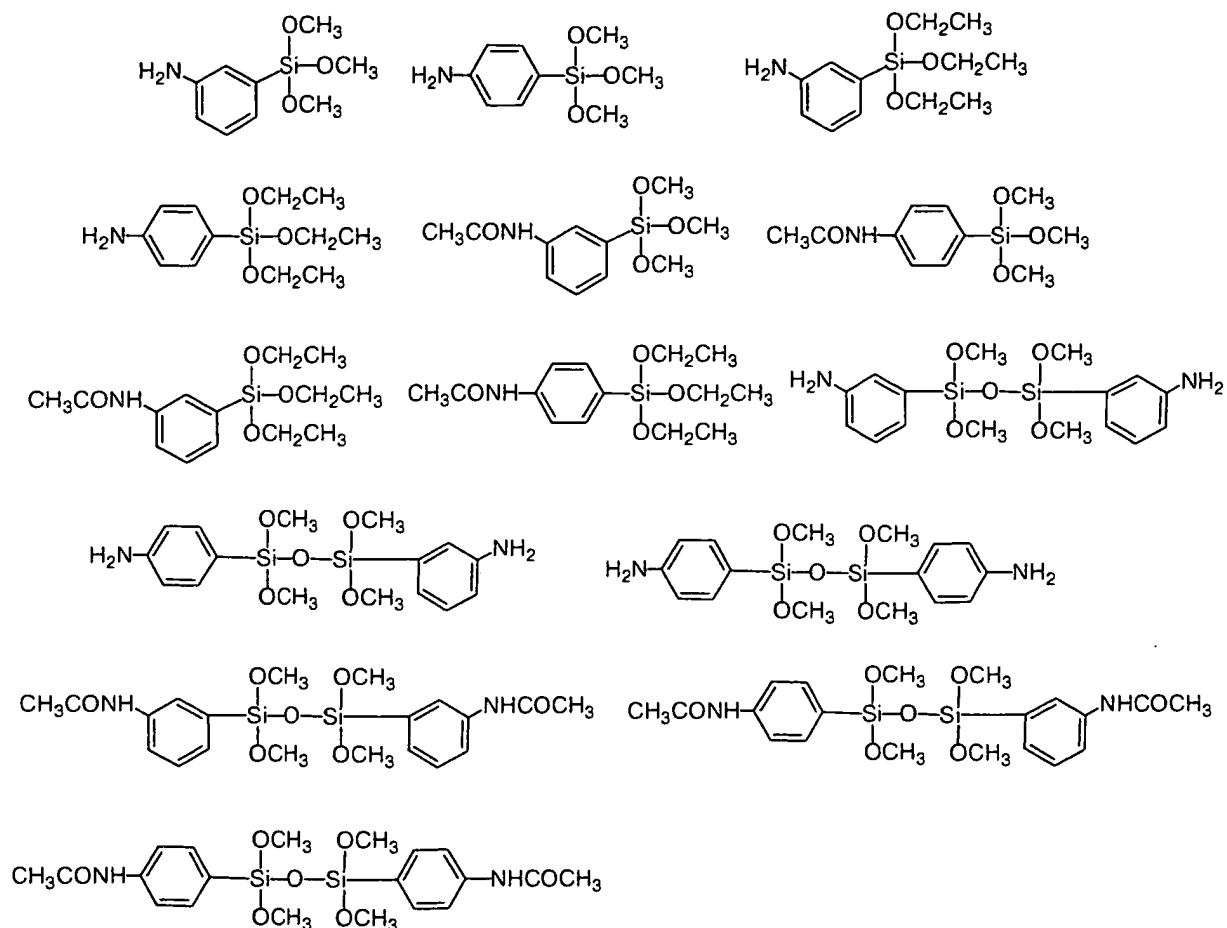
式中， R^{39} 係分別表示可為相同或不同，且表示氫原子、或碳原子數為 1 ~ 20 之有機基中之任一種； α 、 β 、 γ 係表示 0 ~ 5 之整數。

將以通式 (13) 所表示三芳基鎂鹽之具體實例展示如下，但是並非局限於該等。

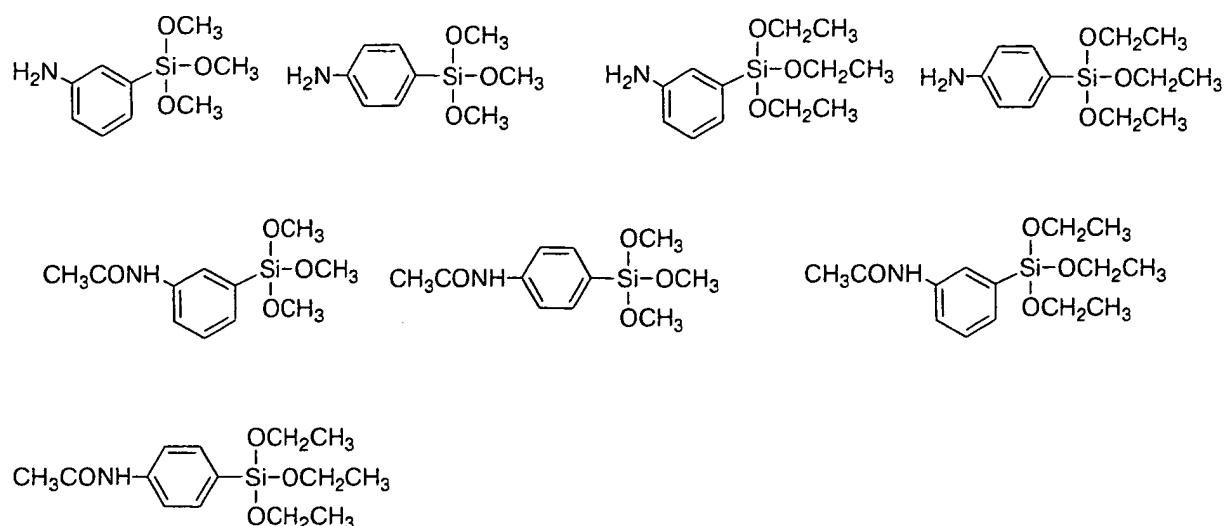


通式 (2) 中之 R^4 係表示碳原子數為 1 ~ 20 之烷基，但是從與樹脂組成物的溶解性之觀點來考量，則較佳為碳原子數為 1 ~ 10 之烷基，更佳為碳原子數為 1 ~ 3 之烷基。將 (c) 成份係以通式 (2) 所表示之含有脲系有機基之化合物及含有烷氧基甲基之化合物的具體實例展示於如下所述，但是並非局限於該等。

氧基等，但是並非局限於該等。若烴基或烷氧基之碳原子數為 7 以上時，在固化時之膜收縮將變大，因此需要留意。該化合物之較佳具體實例係包括如下所述之結構，但是並非局限於該等。



其中最佳的是如下所述之結構



另外，乙烯系矽烷化合物係包括：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基參（ β -甲氧基乙氧基）矽烷等，但是其他也可使用：3-甲基丙烯氧基-丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯氧基-丙基三甲氧基矽烷、對-苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基-丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基-丙基甲基二乙氧基矽烷等之含有碳原子-碳原子不飽和鍵結之矽烷化合物。

上述通式（3）、（4）所表示之化合物、乙烯系矽烷化合物各自可單獨使用、或組合併用，任何情形皆能對於各種基板顯現良好密著性。

上述通式（3）、（4）所表示之化合物、乙烯系矽烷化合物係對於聚合物 100 重量 % 分別添加 0.001 以上、30 以下重量份。較佳為 0.005 以上、20 以下重量份，更佳為 0.01 以上、15 以下重量份。若比該量少時，則不能顯現接著改良效果，若比該量多時，則有可能導致組成物之耐熱性惡化，所以須留意。

再者，本發明較佳為在聚合物結束聚合後之組成物添加如上所述之成份（d）。若在進行聚合聚合物時添加相當於上述成份（d）時，則有可能在聚合物中因共價鍵而被取入於聚合物主鏈中，以致接著效果下降。而且在再沉澱聚合物之情形下，在再沉澱時則將造成上述化合物之未經反應部分將被除去而導致接著效果下降，或因烷氧基之縮合所引起之凝膠化等難題。較佳的添加方法是將再沉澱的聚合物再溶解於溶劑時，或在經再溶解後加入。

此外，必要時也可為改良上述感光性樹脂前驅體組成物之感度為目的而添加具有苯酚性羥基之化合物。

該具有苯酚性羥基之化合物，係包括例如：Bis - Z、BisOC - Z、BisOPP - Z、BisP - CP、Bis26X - Z、BisOTBP - Z、BisOCHP - Z、BisOCR - CP、BisP - MZ、BisP - EZ、Bis26X - CP、BisP - PZ、BisP - IPZ、BisCR - IPZ、BisOCP - IPZ、BisOIPP - CP、Bis26X - IPZ、BisOTBP - CP、TekP - 4HBPA（TetrakisP - DO - BPA）、TrisP - HAP、TrisP - PA、TrisP - SA、TrisOCR - PA、BisOFP - Z、BisRS - 2P、BisPG - 26X、BisRS - 3P、BisOC - OCHP、BisPC - OCHP、Bis25X - OCHP、Bis26X - OCHP、BisOCHP - OC、Bis236T - OCHP、亞甲基 Tris - FR - CR、BisRS - 26X、BisRS - OCHP〔以上、商品名、本州化學工業（股）製〕：BIR - OC、BIP - PC、BIR - PC、BIR - PTBP、BIR - PCHP、BIP - BIOC - F、4PC、BIR - BIPC - F、TEP - BIP - A〔以上、商品名、旭有機材工業（股）製〕。

該等中具有本發明所使用之較佳的苯酚性羥基之化合物，係包括例如：Bis - Z、BisP - EZ、TekP - 4HBPA、TrisP - HAP、TrisP - PA、BisOCHP - Z、BisP - MZ、BisP - PZ、BisP - IPZ、BisOCP - IPZ、BisP - CP、BisRS - 2P、BisRS - 3P、BisP - OCHP、Methylene Tris - FR - CR、BisRS - 26X、BIP - PC、BIR - PC、BIR - PTBP、BIR - BIPC - F 等。該等中具有特佳的苯酚性羥基之化合物為例如：Bis - Z、TekP - 4HBPA、TrisP - HAP、Tris P - PA、BisRS - 2P、BisRS - 3P、BIR - PC、BIR - PTBP、BIR - BIPC - F。

只要是添加該具有苯酚性羥基之化合物，所製得之樹脂組成物，由於曝光前幾乎不會溶解於鹼顯影液，一曝光即容易溶解於鹼顯影液，因此因顯影所引起之膜減現象少，且顯影容易以短時間完成。

具有此等之苯酚性羥基之化合物，其添加量對於聚合物100份較佳為1以上、50以下重量份，更佳為3以上、40以下重量份。

另外，必要時也可以為改良感光性前驅體組成物與基板之可濕性為目的而混合乳酸乙酯或丙二醇一甲基醚乙酸酯等之酯類，乙醇等之醇類，環己酮、甲基異丁基酮等之酮類，四氫呋喃、二噁烷等之醚類。另外，也可添加二氧化矽、二氧化鈦等無機粒，或聚醯亞胺之粉末等。

並且，為提高與矽晶圓等基底基板之密著性，也可以本發明所使用之密著改良成份來將基底基板加以前處理。此時，則將如上所述之密著改良成份在異丙醇、乙醇、甲醇、水、

四氫呋喃、丙二醇一甲基醚乙酸酯、丙二醇一甲基醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等之溶液，溶解 0.5 ~ 20 重量 % 之溶液以旋塗法、浸漬法、噴塗法、蒸汽處理法等施加表面處理。必要時，則在繼其之後施加 $50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度，以使基板與上述密著改良成份之反應進行。

對於本發明之組成物，也可以為使經加熱處理後的耐熱性樹脂皮膜著色為目的，必要時也可作為 (e) 成份而添加著色劑。著色劑係包括 (e1) 染料、(e2) 有機顏料、(e3) 無機顏料、(e4) 受到加熱即會發色之熱發色性化合物。

(e1) 染料係以可溶於會溶解以通式 (1) 所表示之結構單元為主成份的聚合物之有機溶劑且與樹脂相容者為佳。較佳的染料為例如油溶性染料、分散染料、反應性染料、酸性染料或直接染料等。染料之骨架結構係可使用蒽醌系、偶氮系、酞花青、次甲基系、噁吡系，以及該等各染料之含金屬錯鹽系，其中因酞花青系及含金屬錯鹽系者具有優越的耐熱性、耐光性，所以更佳。具體而言，斯米朗 (Sumilan)、拉尼爾 (Lanyl) 染料 (住友化學工業公司製)、Orasol、Oracet、Filamid、Irgasperse 染料 (Ciba 特用化學品公司製) Zapon、Neozapon、Neptune、Acidol 染料 (BASF 公司製) Kayaset、卡雅卡蘭 (Kayakalan) 染料 (日本化藥公司製)、Valifast colors 染料 (ORIENT 化學工業公司製) Savinyl、Sandoplast、Polysynthren，拉納新 (Lanasyn) 染料 (Clariant Japan 公司製)、Aizen Spilon 染料 (保土谷化學工業公司製) 等。該等染料可單獨使用、或組合併用。

(e2) 之有機顏料，較佳為高發色性且高耐熱性之顏料。特別是以碳黑和/或兩種以上的有機顏料組合。上述碳黑包括例如：HCF、MCF、LFF、RFC、SAF、ISAF、HAF、XCF、FEF、GPF、SRF等之爐黑，FT、MT等之熱碳黑、槽黑、及乙炔黑等。該等碳黑可單獨使用、或組合併用。

使用於本發明之有機顏料，係以具有優越的耐熱性者為佳。具代表性之顏料具體例以顏色指數(CI)號數表示如下。黃色顏料之實例則有：顏料黃 12、13、14、17、20、24、31、55、83、86、93、94、109、110、117、125、137、138、139、147、148、150、153、154、155、166、168、173、180、185等。橙色顏料之實例則有：顏料橙 13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71等。紅色顏料之實例則有顏料紅 9、97、122、123、144、149、166、168、176、177、180、190、192、209、215、216、224、242、254等。紫色顏料之實例則有顏料紫 19、23、29、32、33、36、37、35等。藍色顏料之實例則有顏料藍 15(15:3、15:4、15:6等)、21、22、60、64等。綠色顏料之實例則有顏料綠 7、10、36、47等。

(e3) 之無機顏料，係以絕緣性金屬化合物為佳。若使用缺乏電絕緣性之無機顏料時，作為絕緣層應具備之機能將不足。例如，製作有機電致發光顯示裝置之發光元件時，將招致電性短路以造成重大事故。絕緣性金屬化合物係包括錳氧化物、鈦氧化物、鈦氯化物、鉻氧化物、鋇氧化物、鐵氧化物、鈷氧化物或銱氧化物等。其中錳氧化物與鈦氧化物係在

本發明中特別適合使用。錳氧化物一般係由 Mn_xO_y ($1 < y < x \leq 2$) 之組成所構成。具體而言， γ - MnO_2 、 β - MnO_2 、 α - MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 等，再加上非晶性之 Mn_xO_y ($1 < y < x \leq 2$) 也可使用。錳氧化物粉末之一次粒徑係以 100 奈米以下為佳，更佳為 60 奈米以下。另一方面，一次粒徑係可藉由電子顯微鏡之算術平均來計算得。

在本發明中適合使用之鈦氧氮化物，一般由 $TiN_\alpha O_\beta$ ($0 < \alpha < 2.0$ 、 $0.1 < \beta < 2.0$) 之組成所構成。鈦氧氮化物粉末之一次粒徑係與錳氧化物同樣地以 100 奈米以下為佳，更佳為 60 奈米以下。

(e4) 之受到加熱即會發色之熱發色性化合物，係也可為一般熱敏性色素或壓敏性色素，也可為其他之化合物。該等熱發色性化合物係包括在加熱時因共存於系統中的酸性基之作用，藉由改變其化學結構或電荷狀態來發色者，或是藉由空氣中氧氣之存在而引起熱氧化反應等來發色者。熱發色性化合物之骨架結構，包括：三芳基甲烷骨架、二芳基甲烷骨架、螢烷骨架、雙內酯骨架、鄰苯二甲內酯骨架、吡啶骨架、玫瑰紅內醯胺骨架、萘骨架、啡噻吡骨架、啡噻吡骨架、螺吡喃骨架等。具體而言，係包括：4, 4', 4''-參(二甲基胺基)三苯基甲烷、4, 4', 4''-參(二乙基胺基)-2, 2', 2''-三苯基三苯基甲烷、2, 4', 4''-亞甲基參苯酚、4, 4', 4''-亞甲基參苯酚、4, 4'-[(4-羥基苯基)亞甲基]雙(苯胺)、4, 4'-[(4-胺基苯基)亞甲基]雙酚、4, 4'-[(4-胺基苯基)亞甲基]雙[3, 5-二甲基苯酚]、4, 4'-[(2-羥基

苯基)亞甲基]雙[2,3,6-三甲基苯酚]、4-[雙(4-胺
 基苯基)甲基]-2-甲氧基苯酚、4,4'-[(2-羥基苯基)亞
 甲基]雙[2-甲基苯酚]、4,4'-[(4-羥基苯基)亞甲基]
 雙[2-甲基苯酚]、4-[雙(4-羥基苯基)甲基]-2-乙氧
 基苯酚、4,4'-[(3-羥基苯基)亞甲基]雙[2,6-二甲基
 苯酚]、4,4'-[(4-羥基苯基)亞甲基]雙[2,6-二甲基
 苯酚]、2,2'-[(4-羥基苯基)亞甲基]雙[3,5-二甲基
 苯酚]、4,4'-[雙酚(4-羥基-3-甲氧基苯基)亞甲基]
 雙[2,6-二甲基苯酚]、2,2'-[(2-羥基苯基)亞甲基]
 雙[2,3,5-三甲基苯酚]、4,4'-[(4-羥基苯基)亞甲基]
 雙[2,3,6-三甲基苯酚]、4,4'-[(2-羥基苯基)亞甲
 基]雙[2-環己基-5-甲基苯酚]、4,4'-[(3-羥基苯基)
 亞甲基]雙[2-環己基-5-甲基苯酚]、4,4'-[(4-羥基
 苯基)亞甲基]雙[2-環己基-5-甲基苯酚]、4,4'-[(3-甲
 氧基-4-羥基苯基)亞甲基]雙[2-環己基-5-甲基苯酚]
 、4,4'-[(3,4-二羥基苯基)亞甲基]雙[2-甲基苯酚]
 、4,4'-[(3,4-二羥基苯基)亞甲基]雙[2,6-二甲基
 苯酚]、4,4'-[(3,4-二羥基苯基)亞甲基]雙[2,3,6-三
 甲基苯酚]、4-[雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯酚)
 甲基]-1,2-苯二酚、4,4', 4'', 4'''-(1,2-乙烷 diiriden
)肆苯酚、4,4', 4'', 4'''-(1,2-乙烷 diiriden)肆[2-甲
 基苯酚]、{ 4,4', 4'', 4'''-(1,2-乙烷 diiriden)肆[2,6-
 二甲基苯酚]、4,4', 4'', 4'''-(1,4-伸苯基二亞甲基)肆
 苯酚、4,4', 4'', 4'''-(1,4-伸苯基二亞甲基)肆苯酚、4,

4', 4'', 4''' - (1,4 -伸 苯 基 二 亞 甲 基) 肆 (2, 6 -二 甲 基 苯 酚)、 4, 4', 4'', 4''' - (1, 4 -伸 苯 基 二 亞 甲 基) 肆 (2, 6 -二 甲 基 苯 酚)、 4, 4' - [(2 -羥 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [3-甲 基 苯 酚]、 2, 2' - [(3 -羥 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [3, 5 -二 甲 基 苯 酚]、 4, 4' - [(2 -羥 基 - 3 -甲 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [2, 5 -二 甲 基 苯 酚]、 4, 4' - [(2 -羥 基 - 3 -甲 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [2, 5 -二 甲 基 苯 酚]、 2, 2' - [(2 -羥 基 - 3 -甲 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [2, 5 -二 甲 基 苯 酚]、 2, 2' - [(3 -羥 基 - 4 -甲 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [3, 5 -二 甲 基 苯 酚]、 4, 4' - [(2 -羥 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [2 -甲 基 乙 基 苯 酚]、 4, 4' - [(3 -羥 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [2 -甲 基 乙 基 苯 酚]、 4, 4' - [(4 -羥 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [2 -甲 基 乙 基 苯 酚]、 2, 2' - [(3 -羥 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [3, 5, 6-三 甲 基 苯 酚]、 2, 2' - [(4 -羥 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [3, 5, 6 -三 甲 基 苯 酚]、 2, 2' - [(4 -羥 基 - 3 -乙 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [3, 5 -二 甲 基 苯 酚]、 4, 4' - [(2 -羥 基 - 3 -甲 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [2 - (甲 基 乙 基) 苯 酚]、 4, 4' - [(3 -羥 基 - 4 -甲 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [2 - (甲 基 乙 基) 苯 酚]、 4, 4' - [(4 -羥 基 - 3 -甲 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [2 - (甲 基 乙 基) 苯 酚]、 2, 2' - [(2 -羥 基 - 3 -甲 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [3, 5, 6 -三 甲 基 苯 酚]、 2, 2' - [(3 -羥 基 - 4 -甲 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [3, 5, 6 -三 甲 基 苯 酚]、 2, 2' - [(4 -羥 基 - 3 -甲 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [3, 5, 6 -三 甲 基 苯 酚]、 4, 4' - [(4 -羥 基 - 3 -乙 氧 基 苯 基) 亞 甲 基] 雙 [2 - (甲 基 乙 基) 苯 酚]、 2, 2' - [(4 -羥 基 - 3 -乙 氧 基 苯

基) 亞甲基] 雙[3, 5, 6-三甲基苯酚]、4, 4'-[(4-羥基-3-乙氧基苯基) 亞甲基] 雙[3, 5, 6-三甲基苯酚]、4, 4'-[(4-羥基-3-甲氧基苯基) 亞甲基] 雙[2-(1, 1-二甲基乙基)-5-甲基苯酚]、4, 4'-[(2-羥基苯基) 亞甲基] 雙[2-環己基苯酚]、4, 4'-[(3-羥基苯基) 亞甲基] 雙[2-環己基苯酚]、4, 4'-[(4-羥基苯基) 亞甲基] 雙[2-環己基苯酚]、4, 4'-[(2-羥基-3-甲氧基苯基) 亞甲基] 雙[2-環己基苯酚]、4, 4'-[(3-羥基-4-甲氧基苯基) 亞甲基] 雙[2-環己基苯酚]、4, 4'-[(4-羥基-3-甲氧基苯基) 亞甲基] 雙[2-(1, 1-二甲基乙基)-6-甲基苯酚]、4, 4'-[(4-羥基-3-乙氧基苯基) 亞甲基] 雙[2-環己基-5-甲基苯酚]、4, 4', 4''-亞甲基參[2-環己基-5-甲基苯酚]、2, 2'-[(3, 4-二羥基苯基) 亞甲基] 雙[3, 5-二甲基苯酚]、4, 4'-[(3, 4-二羥基苯基) 亞甲基] 雙[2-(甲基乙基) 苯酚]、2, 2'-[(3, 4-二羥基苯基) 亞甲基] 雙[3, 5, 6-三甲基苯酚]、4, 4'-[(3, 4-二羥基苯基) 亞甲基] 雙[2-環己基苯酚]、3, 3'-[(2-羥基苯基) 亞甲基] 雙[5-甲基苯-1, 2-二醇]、4, 4'-[4-[[雙(4-羥基-2, 5-二甲基苯基) 甲基] 苯基] 亞甲基] 雙[1, 3-苯二酚]、4, 4'-亞甲基雙[2-[二(4-羥基-3-甲基苯基))] 甲基] 苯酚、4, 4'-亞甲基雙[2-[二(4-羥基-2, 5-二甲基苯基))] 甲基] 苯酚、4, 4'-亞甲基雙[2-[二(4-羥基-3, 5-二甲基苯基))] 甲基] 苯酚、4, 4'-亞甲基雙[2-[二(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基))] 甲基] 苯酚、4, 4'-(3, 5-

二甲基 - 4 - 羥基苯基亞甲基) - 雙 (2, 6 - 二甲基苯酚)、3, 3 - 雙 (對 - 二甲基胺基苯基) - 6 - 二甲基胺基鄰苯二甲內酯、3, 6 - 雙 (二甲基胺基) 螢烷 - γ - (4' - 硝基) - 胺基內醯胺、2 - (2 - 氯苯胺基) - 6 - 二乙基胺基螢烷、2 - (2 - 氯苯胺基) - 6 - 二丁基胺基螢烷、2 - N, N - 二苯甲基胺基 - 6 - 二甲基胺基螢烷、6 - 二乙基胺基 - 苯并 [a] - 螢烷、2, 2' - 雙 (2 - 氯苯基) - 4, 4', 5, 5' - 四苯基 - 1, 2' - 聯 (咪唑)、1, 3 - 二甲基 - 6 - 二乙基胺基螢烷、2 - 苯胺 - 3 - 甲基 - 6 - 二丁基胺基螢烷、3, 7 - 雙 (二甲基胺基) - 10 - 苯甲醯基啡噻吡、3 - 二乙基胺基 - 6 - 氯 - 7 - (β - 乙氧基乙基胺基) 螢烷、3 - 二乙基胺基 - 6 - 甲基 - 7 - 苯胺基螢烷、3 - 三乙基胺基 - 6 - 甲基 - 7 - 苯胺基螢烷、3 - 環己基胺基 - 6 - 甲基 - 7 - 苯胺基螢烷等。

該等中，具有三芳基甲烷骨架之含羥基化合物，由於熱發色性高、具有優越的耐熱性，因此特別佳。該等可單獨使用、或組合併用。另外，具有三芳基甲烷骨架之含羥基化合物也可對於該化合物使蔡醌二疊氮基之磺酸作酯鍵結，以作為醌二疊氮基化合物而使用。

在本發明所使用的 (e) 著色劑之使用量，較佳為對於 (a) 以通式 (1) 所表示之結構單元為主成份的聚合物 100 重量份為 1 ~ 300 重量份，特佳為使用 10 ~ 200 重量份。對於 (a) 以通式 (1) 所表示之結構單元為主成份的聚合物 100 重量份之 (e) 著色劑使用量，若大於 300 重量份時，則樹脂比率將變少，以致感光性樹脂被膜與基板之密著強度降低

在本發明之組成物使用 (e) 成份時，則 (e) 成份只要是為選自 (e1) ~ (e4) 中之至少一種即可，例如，其係包括：使用一種染料或有機顏料之方法，混合使用兩種以上的染料或有機顏料之方法，組合使用一種以上的染料與一種以上的有機顏料之方法，組合使用一種以上的熱發色性化合物與一種以上的染料之方法等。

使用於本發明之溶劑，可將 N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砜等之極性非質子性溶劑，四氫呋喃、二噁烷、丙二醇一甲基醚等之醚類，丙酮、甲基乙基酮、二異丁基酮、二丙酮醇等之酮類，乙酸乙酯、丙二醇一甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯等之酯類，甲苯、亞二甲苯等之芳香族烴類等之溶劑單獨或混合使用。

在本發明所使用的溶劑之使用量，係對於 (a) 以通式 (1) 所表示之結構單元為主成份之聚合物 100 重量份，較佳為 50 ~ 2,000 重量份，更佳為 100 ~ 1,500 重量份。

接著，說明使用本發明之感光性樹脂前驅體組成物來形成耐熱性樹脂圖案之方法。

將感光性樹脂前驅體組成物塗佈於基板上。基板係使用矽晶圓、陶瓷類、砷化鎵、金屬、玻璃、氧化金屬絕緣膜、氧化矽、ITO (氧化銦錫) 等，但是並非局限於該等。塗佈方法則有使用旋轉器之旋轉塗佈、噴塗、輥塗、狹縫模頭塗佈等之方法。另外，塗佈膜厚係因塗佈方法、組成物之固態份

濃度、黏度而不同，但是通常以經乾燥後之膜厚能成為 0.1 ~ 150 微米之方式而塗佈。

接著，將經塗上感光性樹脂前驅體組成物之基板加以乾燥，以製得感光性樹脂前驅體組成物被膜。乾燥較佳為使用烘箱、熱板、紅外線等，並在 50℃ ~ 150℃ 之範圍實施為 1 分鐘至數小時。

其次，在該感光性樹脂前驅體組成物被膜上透過具有吾所欲得之圖案的遮罩而照射光化學射線，以曝光。可用以曝光光化學射線雖然有紫外線、可見光線、電子射線、X 線等，但是在本發明中則以使用水銀燈之 i 射線（365 奈米）、h 射線（405 奈米）、g 射線（436 奈米）為佳。

若欲從感光性樹脂前驅體組成物被膜形成出耐熱性樹脂之圖案，則經曝光後使用顯影液來除去曝光部即可達成。顯影液係以四甲基銨之水溶液、二乙醇胺、二乙胺乙醇、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、三乙胺、二乙胺、甲胺、二甲胺、乙酸二甲基胺基乙酯、二甲胺乙醇、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、環己胺、仲乙二胺、六亞甲基二胺等會顯影鹼性的化合物之水溶液為佳。另外，必要時對於該等鹼水溶液也可添加將 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、 γ -丁內酯、二甲基乙醯胺等之極性溶媒，甲醇、乙醇、異丙醇等之醇類；乳酸乙酯、丙二醇一甲基醚乙酸酯等之酯類；環戊酮、環己酮、異丁基酮、甲基異丁基酮等之酮類等以單獨或組合數種者。經顯影後則以水作沖洗處理。在此也可將甲醇、異丙基醇

使用大日本篩網公司製 Lambda Ace STM - 602，經預烘烤及顯影後之膜係以折射率 1.629 測定，固化膜則以折射率 1.773 測定。

曝光：

在曝光機（GCA 公司製 i 射線步進機 DSW - 8000）架設經形成圖案之光罩（recticle），以 i 射線將感光性樹脂前驅體膜在 365 奈米之強度下使曝光時間變化而加以曝光。

顯影：

使用東京 Electron 公司製之塗佈顯影裝置 Mark - 7，在經曝光後之膜以 50 旋轉將氫氧化四甲基銨之 2.38% 水溶液噴灑 10 秒鐘。其後以 0 旋轉靜置 60 秒鐘，以 400 旋轉用水作清洗處理，以 3000 旋轉作用水乾燥。

感度之計算：

經曝光及顯影後，求出 50 微米之線和間隙（line and space）圖案（1L/1S）能形成一對一之寬度所需要之曝光時間（以下稱此為最適曝光時間）。

解析度之計算：

以經曝光及顯影後，在 50 微米之線和間隙圖案（1L/1S）能形成一對一之寬度之最適曝光時間的最小圖案尺寸作為解析度。

固化：

將經製得之感光性樹脂前驅體膜，使用光洋 Thermosystem 公司製 Inert Oven INH - 21CD，在氮氣

流下（氧氣濃度 20 ppm 以下），以 140℃ 作 30 分鐘熱處理，其後以 1 小時升溫至 350℃，並以 350℃ 下作 1 小時熱處理，以製得固化膜（耐熱性樹脂膜）。

收縮率之計算：

經製得固化膜後，收縮率係根據如下所述之式所算出。

$$\text{收縮率}(\%) = (\text{預烘烤後之膜厚} - \text{固化後之膜厚}) \div \text{預烘烤後之膜厚} \times 100$$

（2）曝光後放置穩定性評估

曝光後放置於黃室（yellow room）內（23℃、45% 相對濕度）48 小時後，如上所述就清漆（varnish）之感度、收縮率、解析度進行評估。

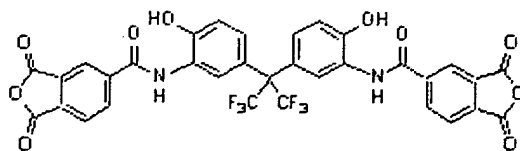
（3）與基板之密著性評估

在固化膜以 2 毫米間隔開形成 10 列 10 行之棋盤方格狀之切痕，並施加 100 小時之壓力鍋試驗（PCT）後實施使用 Cello - Tape（註冊商標）的剝離試驗。藉由剝離試驗所剝離之個數為少於 10 者則視為良好，10 以上則視為不良。PCT 處理係以 121℃、2 氣壓之飽和條件下實施。

合成例 1：含羧基酸酐（a）之合成

在乾燥氮氣流下，將 18.3 克（0.05 莫耳）之 2,2-雙（3-氨基-4-羥基苯基）六氟丙烷（BAHF）與 34.2 克（0.3 莫耳）之烯丙基縮水甘油基醚溶解於 100 克之 γ -丁內酯，並冷卻於 -15℃。對於其將溶解於 50 克之 γ -丁內酯之 22.1 克（0.11 莫耳）之氯化 1,2,4-苯三甲酸酐以反應液溫度不致

於超過 0℃ 之方式滴下。滴下結束後，以 0℃ 反應 4 小時。將該溶液以旋轉式蒸發器加以濃縮，然後加入於甲苯 1 公升以製得酸酐 (a)。

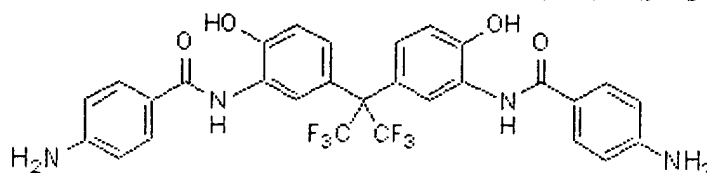


酸酐 (a)

合成例 2：含羥基二元胺化合物 (b) 之合成

將 18.3 克 (0.05 莫耳) 之 BAHF 溶解於 100 毫升之丙酮、17.4 克 (0.3 莫耳) 之環氧丙烷，並冷卻於 -15℃。對其將 20.4 克 (0.11 莫耳) 之 4-硝基苯甲醯氯溶解於 100 毫升之丙酮之溶液滴下。滴下結束後，以 -15℃ 反應 4 小時，然後恢復於室溫。將所析出之白色固體加以過濾分開，並以 50℃ 作真空乾燥。

將 30 克之固體裝入 300 毫升之不鏽鋼製高壓釜，使其分散於 250 毫升之甲基賽路蘇，然後加入 2 克之 5% 鈀 - 碳。對於其以氣球導入氫，以室溫進行還原反應。約經過 2 小時後，確認氣球不會再萎縮後結束反應。反應結束後，加以過濾除去催化劑之鈀化合物，然後以旋轉式蒸發器濃縮，以製得二元胺化合物 (b)。所製得之固體則直接使用於反應。

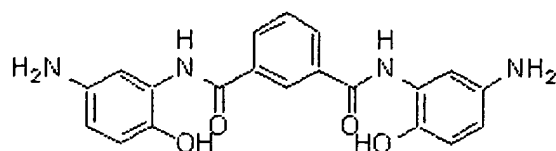


二元胺 (b)

合成例 3：含羥基二元胺 (c) 之合成

將 15.4 克 (0.1 莫耳) 之 2-胺基-4-硝苯酚溶解於 50 毫升之丙酮、30 克 (0.34 莫耳) 之環氧丙烷，並冷卻於 -15°C 。對於其將 11.2 克 (0.055 莫耳) 之氯化間苯二甲酸溶解於 60 毫升之丙酮之溶液慢慢地滴下。滴下結束後，以 -15°C 反應 4 小時，然後恢復於室溫，將所生成之沉澱以過濾收集。

將該沉澱溶解於 200 毫升之 GBL，加入 3 克之 5% 鈀-碳，並激烈地加以攪拌。對其安裝裝入氫氣之氣球，在室溫下繼續攪拌直至氫氣氣球不會再萎縮之狀態為止，然後再以安裝氫氣氣球之狀態下攪拌 2 小時。攪拌結束後，以過濾除去鈀化合物，將溶液以旋轉式蒸發器加以濃縮至變成半量為止。對其加入乙醇，實施再結晶，以製得目的之化合物結晶。

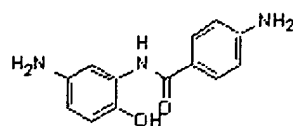


二元胺 (c)

合成例 4：含羥基二元胺 (d) 之合成

將 15.4 克 (0.1 莫耳) 之 2-胺基-4-硝苯酚溶解於 100 毫升之丙酮、17.4 克 (0.3 莫耳) 之環氧丙烷，並冷卻於 -15°C 。對於其將 20.4 克 (0.11 莫耳) 之 4-硝基苯甲醯氯溶解於 100 毫升之丙酮之溶液慢慢地滴下。滴下結束後，以 -15°C 反應 4

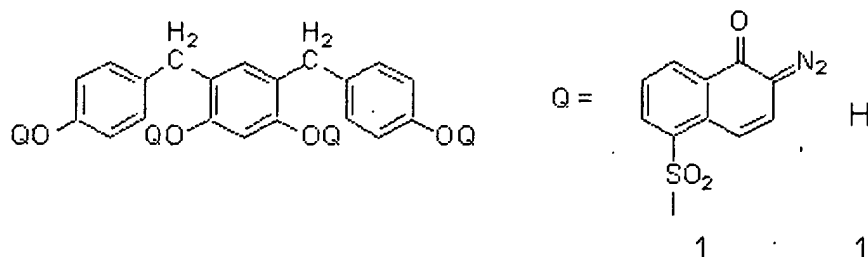
小時，然後恢復於室溫，將所生成之沉澱以過濾收集。其後則與合成例 2 同樣地製得了目的之化合物結晶。



二元胺 (d)

合成例 5：二元胺化合物 (e) 之合成

在乾燥氮氣流下，將 16.1 克 (0.05 莫耳) 之雙 P - RS (商品名；本州化學工業公司製) 與 26.86 克 (0.1 莫耳) 之 5 - 萘醌二疊氮基磺醯基酸氯溶解於 450 克之 1,4 - 二噁烷，並使其成為室溫。對於其將與 50 克之 1,4 - 二噁烷混合之 10.12 克之三乙胺以系統內不致於超過 35℃ 以上之方式滴下。滴下後以 30℃ 攪拌 4 小時。然後過濾三乙胺鹽，使濾液放入於水。其後將所析出之沉澱以過濾收集。將該沉澱以真空乾燥機乾燥，以製得醌二疊氮基化合物 (e)。

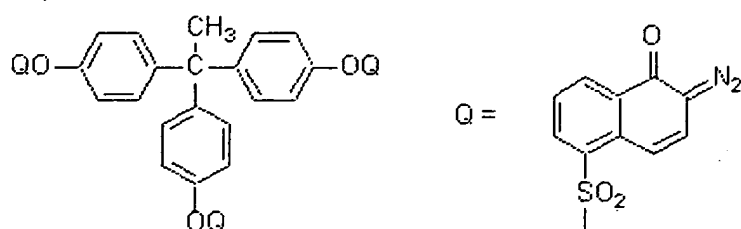


醌二疊氮基化合物 (e)

合成例 6：醌二疊氮基化合物 (f) 之合成

在乾燥氮氣流下，將 15.31 克 (0.05 莫耳) 之 TisP - HAP (商品名；本州化學工業公司製) 與 40.28 克 (0.15 莫耳) 之 5 - 萘醌二疊氮基磺醯基酸氯溶解於 450 克之 1,4 - 二噁

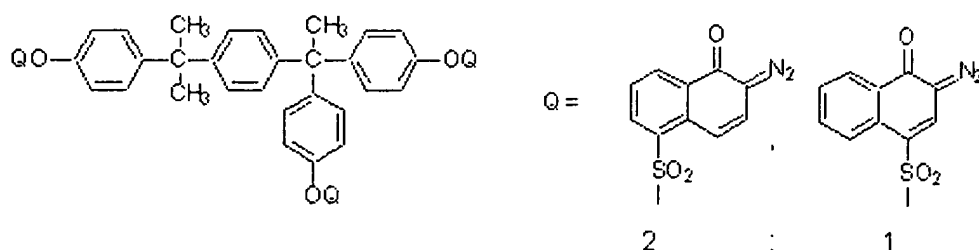
烷，並使其成為室溫。對於其使用與 50 克之 1,4 -二噁烷混合之 15.18 克之三乙胺以與合成例 5 同樣方式製得醌二疊氮基化合物 (f) 。



醌二疊氮基化合物 (f)

合成例 7：醌二疊氮基化合物 (g) 之合成

在乾燥氮氣流下，將 21.22 克 (0.05 莫耳) 之 TisP - PA (商品名；本州化學工業公司製) 與 26.86 克 (0.10 莫耳) 之 5 - 萘醌二疊氮基磺醯基酸氯、13.43 克 (0.05 莫耳) 之 4 - 萘醌二疊氮基磺醯基酸氯溶解於 450 克之 1,4 -二噁烷，並使其成為室溫。對於其使用與 50 克之 1,4 -二噁烷混合之 12.65 克之三乙胺以與合成例 5 同樣方式製得醌二疊氮基化合物 (g) 。

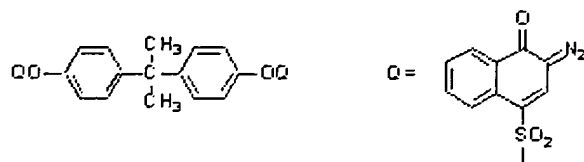


醌二疊氮基化合物 (g)

合成例 8：醌二疊氮基化合物 (h) 之合成

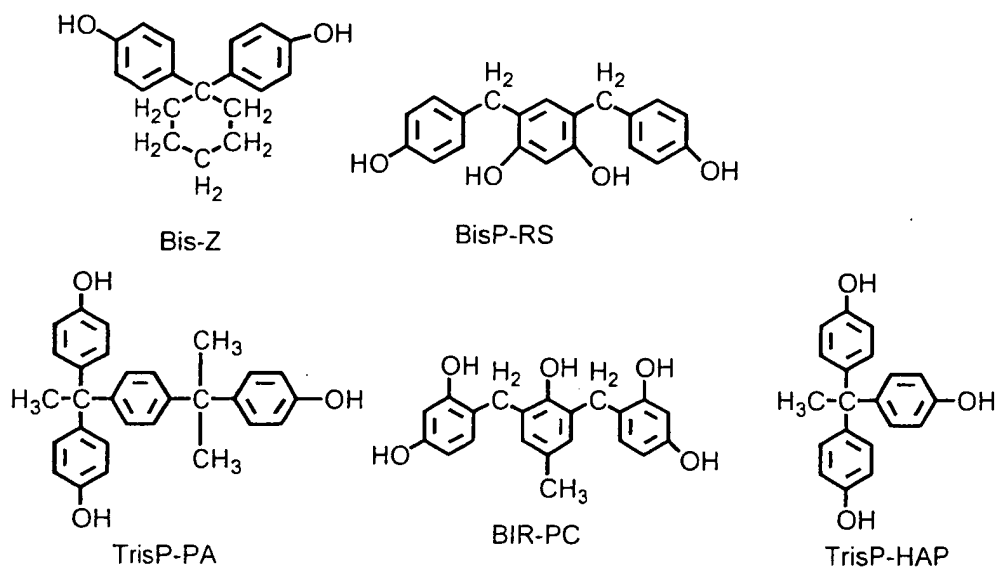
在乾燥氮氣流下，將 11.41 克 (0.05 莫耳) 之雙酚 A 與 26.86 克 (0.10 莫耳) 之 4 - 萘醌二疊氮基磺醯基酸氯溶解於

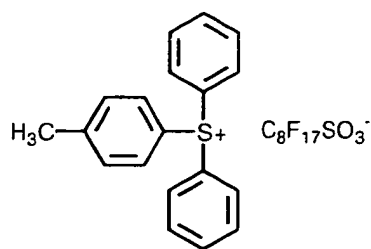
450 克之 1, 4 -二噁烷，並使其成為室溫。對於其使用與 50 克之 1, 4 -二噁烷混合之 10.12 克之三乙胺以與合成例 5 同樣方式製得醌二疊氮基化合物 (h)。



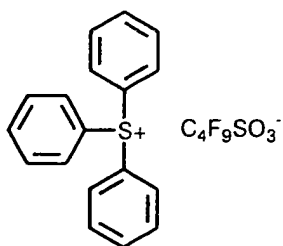
醌二疊氮基化合物 (h)

茲將使用於各實施例、比較例之具有苯酚性羥基之化合物理性強度光酸產生劑、熱交聯性化合物展示如下。

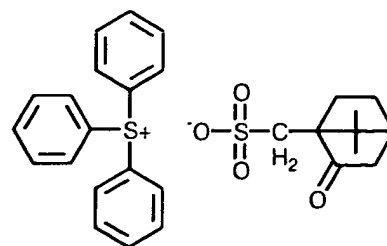




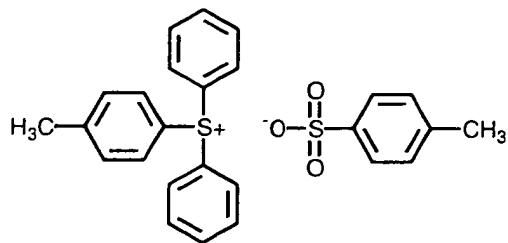
WPAG-314



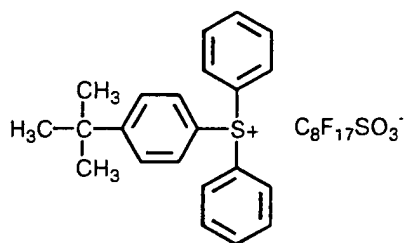
WPAG-505



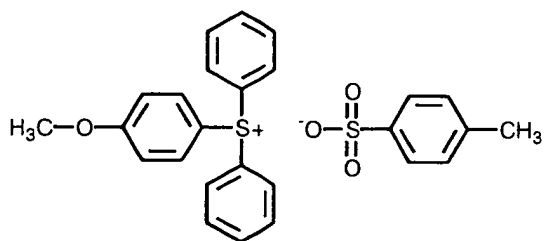
WPAG-567



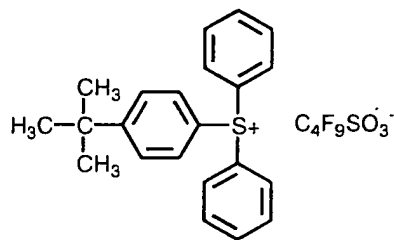
WPAG-350



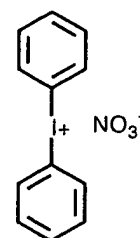
WPAG-360



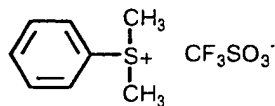
WPAG-372



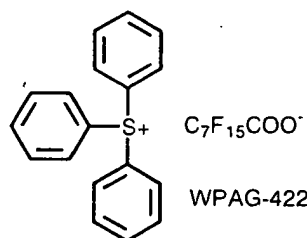
BDS-109



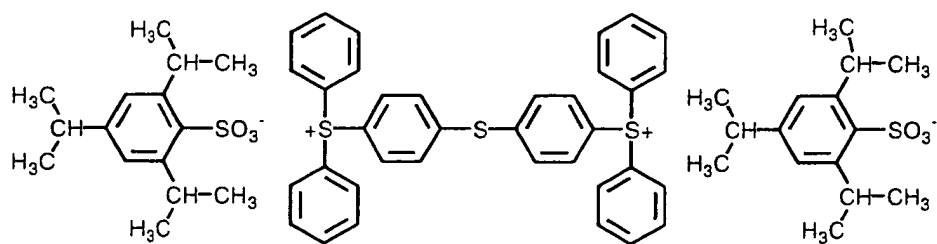
二苯基碘硝酸盐



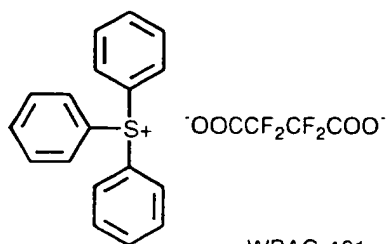
WPAG-315



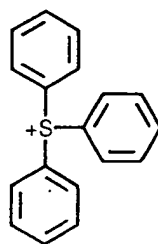
WPAG-422

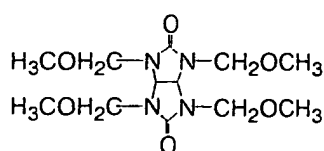


WPAG-419

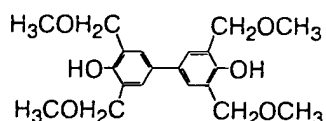


WPAG-461

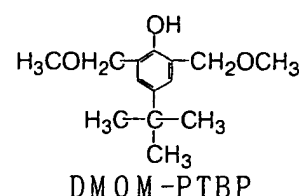




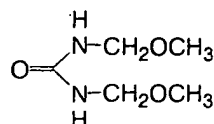
Nicalac MX-270



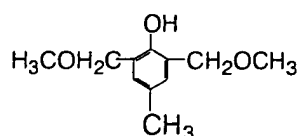
TMOM-BP



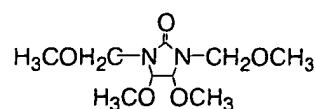
DMOM-PTBP



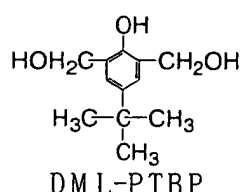
Nicalac MX-290



DMOM-PC



Nicalac MX-280



DML-PTBP

實施例 1

在乾燥氮氣流下，將 5.01 克（0.02 莫耳）之 4, 4'-二胺基苯基酯、1.24 克（0.005 莫耳）之 1, 3-雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷溶解於 50 克之 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）。對於其將經以合成例 1 所製得之 21.4 克（0.03 莫耳）之含羥基酸酐（a）與 14 克之 NMP 一起加入，並以 20℃ 反應 1 小時，接著，以 50℃ 反應 4 小時。其後將 7.14 克（0.06 莫耳）之 N, N-二甲基甲醯胺二甲基縮醛以 5 克之 NMP 所稀釋之溶液以爲時 10 分鐘滴下。滴下後以 50℃ 攪拌 3 小時，以製得聚合物溶液 A。

對於所製得之聚合物溶液 A 加入 2 克之以合成例 5 所製得之醌二疊氮基化合物（e）、0.01 克之 WPAG（商品名；和光純藥工業公司製）、1.2 克作爲熱交聯性化合物之 Nicalac NX-270（商品名；三和化學公司製）、作爲密著改良成份之 0.1 克之乙烯基三甲氧基矽烷，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 A。使用所製得之清漆以如上所述

之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 2

在乾燥氮氣流下，將 15.1 克（0.025 莫耳）之以合成例 2 所製得之含羥基二元胺（b）溶解於 50 克之 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）。對於其將經以合成例 1 所製得之 17.5 克（0.025 莫耳）之含羥基酸酐（a）與 30 克之吡啶一起加入，並以 60℃ 反應 6 小時。反應結束後，將溶液放入 2 公升之水，並以過濾收集聚合物固體之沉澱。其後將聚合物固體以 80℃ 之真空乾燥機乾燥 20 小時，以製得聚合物 B。

量取 10 克之如上述所製得聚合物 B 之固體，將其與以合成例 6 所製得之 2 克之醌二疊氮基化合物（f）、0.1 克之 WPAG-505（商品名；和光純藥工業公司製）、2 克之熱交聯性化合物 TMOM-BP（商品名；本州化學工業公司製）、1.5 克之 Bis-Z（商品名；本州化學工業公司製）、0.2 克之間-胺基苯基三甲氧基矽烷溶解於 30 克之 GBL，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 B。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 3

在乾燥氮氣流下，將 17 克（0.045 莫耳）之以合成例 3 所製得之含羥基二元胺（c）、1.24 克（0.005 莫耳）之 1,3-雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷溶解於 50 克之 NMP。對於其將 12.4 克（0.04 莫耳）之 3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸酐

(ODPA) 與 21 克之 NMP 一起加入，並以 20℃ 反應 1 小時，接著，以 50℃ 反應 2 小時。對於其加入 0.98 克 (0.01 莫耳) 之順丁烯二酸酐，以 50℃ 攪拌 2 小時後，將以 5 克之 NMP 稀釋 14.7 克 (0.1 莫耳) 之 N,N-二甲基甲醯胺二甲基縮醛之溶液，以爲時 10 分鐘滴下。滴下後，以 50℃ 攪拌 3 小時，以製得聚合物溶液 C。

將經以合成例 7 所製得之 1.6 克之醌二疊氮基化合物 (g)、0.05 克之 WPAG-567 (商品名；和光純藥工業公司製)、1 克之熱交聯性化合物 DMOM-PTBP (商品名；本州化學工業公司製)、0.5 克之對-胺基苯基三甲氧基矽烷溶解於所製得之 30 克之聚合物溶液 C，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 C。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 4

在乾燥氮氣流下，將 6.08 克 (0.025 莫耳) 之以合成例 4 所製得之含羥基二元胺 (d) 與 4.51 克 (0.0225 莫耳) 之 4,4'-二胺基苯基酯與 0.62 克 (0.0025 莫耳) 之 1,3-雙 (3-胺基丙基) 四甲基二矽氧烷溶解於 70 克之 NMP。對於其將 24.99 克 (0.035 莫耳) 之含羥基酸酐 (a)、4.41 克 (0.015 莫耳) 之 3,3',4,4'-聯苯醚四甲酸二酐與 25 克之 NMP 一起加入，並仍舊以其狀態在室溫 1 小時，其後則以 50℃ 攪拌 2 小時。接著，加入將 17.6 克 (0.2 莫耳) 之縮水甘油基甲基醚以 10 克之 NMP 稀釋之溶液，以 70℃ 攪拌 6 小時後，以製

得聚合物溶液 D。

將經以合成例 8 所製得之 2.5 克之醌二疊氮基化合物 (h)、0.2 克之 WPAG - 350 (商品名；和光純藥工業公司製)、1.5 克之熱交聯性化合物 Nicalac NX - 290 (商品名；三和化學公司製)、0.5 克之間 - 乙醯基胺基苯基三甲氧基矽烷溶解於所製得之 40 克之聚合物溶液 D，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 D。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 5

在乾燥氮氣流下，將 13.60 克 (0.018 莫耳) 之含羥基二元胺 (b) 與 0.50 克 (0.002 莫耳) 之 1,3 - 雙 (3 - 胺基丙基) 四甲基二矽氧烷溶解於 50 克之 NMP。

對於其將 17.86 克 (0.025 莫耳) 之含羥基酸酐 (a) 與 30 克之吡啶一起加入，並以 60℃ 反應 2 小時。接著，加入 0.59 克 (0.005 莫耳) 之作爲末端基封端劑的 0.59 克 (0.005 莫耳) 之 4 - 乙基苯胺再以 60℃ 反應 2 小時。反應結束後，將溶液放入於 2 公升水，並以過濾收集聚合物之沉澱。將聚合物固體以 80℃ 之真空乾燥機加以乾燥，以製得聚合物 E。

量取 10 克之如上述所製得聚合物 E 之固體，將其與 2 克之醌二疊氮基化合物 (e)、0.01 克之 WPAG - 360 (商品名；和光純藥工業公司製)、2 克之熱交聯性化合物 DMOM - PC (商品名；本州化學工業公司製)、1.5 克之 TPPA (商品名；本州化學工業公司製)、0.5 克之 3,3' - 二胺基二苯基四甲

氧基二矽氧烷溶解於 30 克之 GBL，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 E。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 6

除將實施例 5 之末端基封端劑的 0.59 克之 4-乙基苯胺改為 0.54 克（0.005 莫耳）之 3-胺基苯酚以外，其餘則與實施例 5 同樣地製得聚合物 F。量取 10 克之如上述所製得聚合物 F 之固體，將其與 2 克之醌二疊氮基化合物（f）、0.005 克之 WPAG - 372（商品名；和光純藥工業公司製）、2 克之熱交聯性化合物 Nicalac MX -280（商品名；三和化學公司製）、1.5 克之 BIR - PC（商品名；本州化學工業公司製）、0.5 克之 3, 3'-二乙醯基胺基二苯基四甲氧基二矽氧烷溶解於 30 克之 GBL，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 F。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 7

量取 10 克之以實施例 2 所製得聚合物 B 之固體，將其與 2 克之醌二疊氮基化合物（g）、0.01 克之 WPAG - 314（商品名；和光純藥工業公司製）、0.5 克之熱交聯性化合物 Nicalac MX -270、1 克之 DMOM - PC、0.5 克之乙烯基三乙氧基矽烷、0.5 克之 3, 3'-二乙醯基胺基二苯基四甲氧基二矽氧烷溶解於 30 克之 GBL，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 G。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工

性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 8

將 1.6 克之醌二疊氮基化合物 (g)、0.01 克之 BDS - 109 (商品名；Midori 化學公司製)、0.01 克之 WPAG - 567 (商品名；和光純藥工業公司製)、1 克之熱交聯性化合物 DMOM - PTBF (商品名；本州化學工業公司製)、0.5 克之對-乙醯基胺基苯基三甲氧基矽烷溶解於以實施例 3 所製得之 30 克之聚合物溶液 C，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 H。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 9

在乾燥氮氣流下，將 18.3 克 (0.05 莫耳) 之 BAHF 溶解於 26.4 克 (0.3 莫耳) 之縮水甘油基甲基醚，並使溶液溫度冷卻至 -15°C 。對於其將 14.7 克 (0.050 莫耳) 之二氯化二苯基醚二甲酸溶解於 25 克之 GBL 之溶液以內部溫度不致於超過 0°C 之方式滴下。滴下結束後，以 6 小時 -15°C 繼續攪拌，反應結束後，將溶液放入於 3 公升水以生成白色沉澱。以過濾收集該沉澱，以水洗淨 3 次後，以 80°C 之真空乾燥機乾燥 20 小時，以製得聚合物 G。

將經 2 克之醌二疊氮基化合物 (f)、0.01 克之 WPAG - 314 (商品名；和光純藥工業公司製)、1 克之熱交聯性化合物 DMOM - PC (商品名；本州化學工業公司製)、0.5 克之對-胺基苯基三甲氧基矽烷溶解於所製得之 10 克之聚合物溶液 G，以製得感光性聚苯并噁唑前驅體組成物之清漆 I。使用

所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

比較例 1

除未使用實施例 1 之 WPAG - 314 與乙烯基三甲氧基矽烷之外，其餘則與實施例 1 同樣地實施，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 J。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

比較例 2

除未使用實施例 2 之 WPAG - 505 與間 - 胺基苯基三甲氧基矽烷之外，其餘則與實施例 2 同樣地實施，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 K。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

比較例 3

除未使用實施例 3 之 WPAG - 567，並使用 DML - PTBP（商品名；本州化學工業公司製）以取代熱交聯性化合物 DMOM - PTBP 之外，其餘則與實施例 3 同樣地實施，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 L。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

比較例 4

在乾燥氮氣流下，裝入 24.82 克（0.08 莫耳）之 3, 3', 4, 4'-二苯基醚四甲酸酐、11.86 克（0.16 莫耳）之正 - 丁基醇

、0.4 克 (0.004 莫耳) 之三乙胺、110 克之 NMP，在室溫下攪拌 8 小時，使其進行反應，以製得二氯化 3, 3', 4, 4' -二苯基醚四甲酸二 - 正丁酯之溶液。接著，在配備有攪拌機、溫度計之 0.5 升燒瓶中裝入 105 克之 N - 甲基吡咯啉酮，並添加 26.37 克 (0.072 莫耳) 之 BAHF，經攪拌溶解後添加 22.78 克 (0.288 莫耳) 之吡啶，邊使溫度保持於 0 ~ 5℃、邊將二氯化 3, 3', 4, 4' -二苯基醚四甲酸二 - 正丁酯之溶液以爲時 20 分鐘滴下後，將溫度設置在 30℃繼續攪拌 1 小時。將溶液放入於 3 升之水，經回收析出物、並加以洗淨後，將聚合物固體以 80℃真空乾燥機乾燥 20 小時，以製得聚合物 H。

將 2 克之醌二疊氮基化合物 (g)、0.10 克之二苯基碘鎘硝酸塩、1 克之雙酚 A 型環氧樹脂之 Epycoat 828 (商品名；日本環氧樹脂公司製) 溶解於所製得之 10 克之聚合物 H 之固體，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 M。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

比較例 5

將 2 克之醌二疊氮基化合物 (h)、0.10 克之二苯基碘鎘硝酸塩、0.50 克之二羥甲基脲溶解於以比較例 4 所製得之 10 克之聚合物 H 之固體以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 N。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

比較例 6

除使用 1, 4 - (甲氧基苯氧基) 苯以取代比較例 5 之二羥甲基脲以外，其餘則與比較例 5 同樣地實施，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 O。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

比較例 7

除未使用比較例 4 之 Epycoat 828 以外，其餘則與比較例 4 同樣地實施，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 P。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

比較例 8

在乾燥氮氣流下，加入 32.2 克 (0.11 莫耳) 之二苯基酮四甲酸酐與 26.06 克 (0.21 莫耳) 之對-羥基苯甲基醇，並加以攪拌，接著以爲時 30 分鐘滴下 21.2 克 (0.21 莫耳) 之三乙胺。以此狀態下放置 3 小時，反應結束後添加 20.02 克 (0.1 莫耳) 之 4,4' -二胺基二苯基醚，並攪拌 30 分鐘使其溶解，然後分 5 次添加 0.21 莫耳 (2, 3 -二氫 - 2 -硫酮基 - 3 -苯并噁唑) 膦酸二苯酯，以其狀態下進行縮合反應 5 小時。將所製得之漿體狀混合物放入大量之甲醇中洗淨，然後將聚合物固體以 80℃ 真空乾燥機乾燥 20 小時，以製得通式 (1) 之 $p + q = 0$ 之聚合物 I。

將 2 克之醯二疊氮基化合物 (g)、5 克之三伸甘醇二乙烯基醚溶解於所製得之 10 克之聚合物 I 之固體，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 Q。使用所製得之清漆以如

上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

比較例 9

在乾氮氣流下，裝入 3.44 克（0.0117 莫耳）之 1,4 - 雙（4 - 胺基苯氧基）苯、9.42 克（0.0470 莫耳）4,4' - 二胺基苯基醚及 140 克 NMP，慢慢地攪拌以使其完全溶解後，邊維持在室溫邊慢慢地添加攪拌 1.24 克（0.0056 莫耳）1,2,4,5 - 苯四甲酸二酐及 15.92 克（0.0513 莫耳）ODPA，並加以攪拌，攪拌 2 小時後，慢慢地添加 0.49 克（0.0029 莫耳）之 5 - 降苈烯 - 2, 3 - 二甲酸酐，並在室溫下攪拌 16 小時。其後邊使溶液溫度維持在 -25°C ，邊添加 50 克之 NMP 以使上述混合溶液之濃度變薄，接著，在繼續保持室溫下邊使 7.26 克（0.071 莫耳）之三乙胺稀釋於 30 克之 NMP 而慢慢地添加邊加以攪拌。並且使 7.18 克（0.0759 莫耳）之氯甲基乙基醚稀釋於 30 克之 NMP 而慢慢地添加。經攪拌 2 小時後，邊維持於低溫下邊以過濾除去氯化三乙基銨鹽，然後將其濾液慢慢地倒入於 1 公升甲醇與 2 公升蒸餾水之混合液以使其沉澱成白色微細的固體狀。加以過濾並以約 5L 之蒸餾水洗淨，然後以 80°C 之真空乾燥機乾燥 20 小時，以製得通式（1）之 $p + q = 0$ 之聚合物 J。

將 2 克之醌二疊氮基化合物（h）、0.01 克之 WPAG - 314（商品名；和光純藥工業公司製）溶解於所製得之 10 克之聚合物 J 之固體以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 R。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評

估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

比較例 10

除使用 ODPA 以取代在實施例 1 所合成之聚合物 A 之含羥基酸酐 (a) 之外，其餘則與實施例 1 同樣地製得通式 (1) 之 $p + q = 0$ 之聚合物溶液 K。除以所製得之聚合物溶液 K 替代聚合物溶液 C 而使用之外，其餘則與實施例 3 同樣地製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 S。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 10

除使用熱交聯性化合物 DMOM - PTBP 以取代熱交聯性化合物 Nicalac MX - 270，除去密著改良成份之乙烯基三甲氧基矽烷之外，其餘則與實施例 1 同樣地實施，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 T。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 11

除使用 WPAG - 567 與熱交聯性化合物 DMOM - PC 以取代實施例 2 之 WPAG - 505 與熱交聯性化合物 TMOM - BP，除去密著改良成份之間 - 胺基苯基三甲氧基矽烷之外，其餘則與實施例 2 同樣地實施，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 U。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 12

除使用 WPAG - 315 以取代實施例 1 之 WPAG - 314 之外，其餘則與實施例 1 同樣地實施，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 V。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 13

除使用 WPAG - 419 與熱交聯性化合物 Nicalac MX - 280 以取代實施例 2 之 WPAG - 505 之外，其餘則與實施例 2 同樣地實施，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 W。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 14

除使用 WPAG - 461 以取代實施例 4 之 WPAG - 350 之外，其餘則與實施例 4 同樣地實施，以製得感光性聚醯亞胺前驅體組成物之清漆 X。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

實施例 15

除使用 WPAG - 422 以取代實施例 9 之 WPAG - 314 之外，其餘則與實施例 9 同樣地實施，以製得感光性聚苯并噁唑前驅體組成物之清漆 Y。使用所製得之清漆以如上所述之方式進行圖案加工性評估、曝光後放置穩定性評估、與基板之密著性評估。

關於實施例 1 ~ 15、比較例 1 ~ 10 之清漆組成，係展示於
下述表 1，關於評估結果則展示於下述表 2。

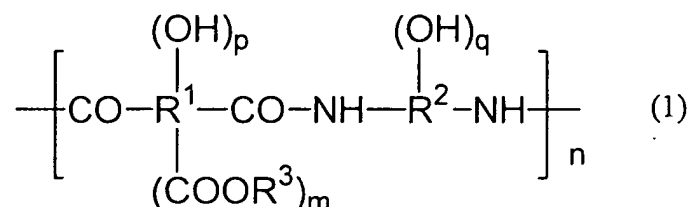
表 2

		圖案加工性			曝光後放置穩定性(曝光 48h 後)		與基板之密著性	
	消漆	感度(mesc)	解析度(微米)	收縮率(%)	感度(mesc)	解析度(微米)	PCT 0h 後	PCT 100h 後
實施例 1	A	550	5	23	550	6	0	0
實施例 2	B	500	5	24	500	5	0	0
實施例 3	C	450	4	24	500	4	0	0
實施例 4	D	400	4	23	450	4	0	0
實施例 5	E	550	3	22	550	3	0	0
實施例 6	F	500	3	24	550	4	0	0
實施例 7	G	400	5	21	450	5	0	0
實施例 8	H	400	5	23	450	5	0	0
實施例 9	I	600	5	23	650	5	0	6
比較例 1	J	900	10	27	1,300	20	0	63
比較例 2	K	950	10	25	1,400	20	0	92
比較例 3	L	850	10	24	2,000	20	0	10
比較例 4	M	650	5	27	2,000	15	0	30
比較例 5	N	700	5	26	1,700	15	0	46
比較例 6	O	750	5	26	1,300	10	0	100
比較例 7	P	650	5	32	1,300	15	0	32
比較例 8	Q	不能形成圖案			不能形成圖案		0	66
比較例 9	R	不能形成圖案			不能形成圖案		0	88
比較例 10	S	不能形成圖案			不能形成圖案		0	4
實施例 10	T	550	5	24	550	5	0	10
實施例 11	U	500	5	22	500	5	0	14
實施例 12	V	550	5	24	600	5	0	0
實施例 13	W	550	5	23	600	5	0	0
實施例 14	X	550	5	25	600	5	0	0
實施例 15	Y	600	5	25	650	6	0	4

五、中文發明摘要：

本發明係關於具有優越的曝光後放置穩定性之可鹼性顯影之正型感光性樹脂前驅體組成物。

又，本發明係一種感光性樹脂前驅體組成物，其特徵為具有：(a)以通式(1)所表示之結構單元為主成份之聚合物；(b)2種以上之光酸產生劑；及(c)含有烷氧基甲基之化合物：

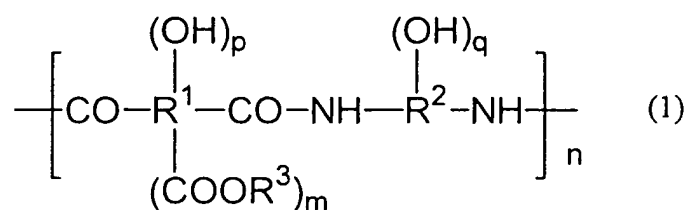


式中， R^1 係表示具有2個以上碳原子之2價至8價之有機基， R^2 係表示具有2個以上碳原子之2價至6價之有機基， R^3 係表示氫原子、碳原子數為1~20之有機基中之任一種； n 係表示10~100,000之範圍， m 係表示0~2之整數， p 、 q 係表示0~4之整數：但是 $p+q>0$ 。

六、英文發明摘要：

The present invention is related to a positive-type photosensitive resin precursor composition using alkali developer with excellent storage stability after exposure.

Further, the present invention is a photosensitive resin precursor composition, and is characterized in that (a) a polymer containing structural unit represented by general formula (1) as major component, (b) two or more photoacid generator, and (c) a component containing alkoxymethyl group:



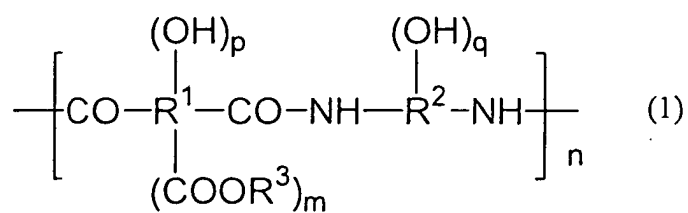
Wherein the R^1 represents an organic group of two to eight valences containing two or more carbon atom, R^2 represents an organic group of two to six valences containing two or more carbon atom, R^3 represents either hydrogen atom or an organic group having number of carbon atom is 1 to 20; and n is within the range of 10 to 100,000, m is an integer of 0 to 2, and p , q is an integer of 0 to 4, while $p+q>0$.

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】

本發明係關於適合於半導體元件之表面保護膜、層間絕緣膜、有機電致發光元件之絕緣層等，經以紫外線曝光之部分會溶解於鹼性顯影液之正型感光性樹脂前驅體組成物。

【先前技術】

經曝光之部分會因顯影而溶解的正型之耐熱性樹脂前驅體組成物，一向是以在聚醯胺酸添加醌二疊氮基，在具有羥基之可溶性聚醯亞胺添加醌二疊氮基，及在具有羥基之聚醯胺添加醌二疊氮基等為眾所皆知。

然而，在通常之聚醯胺酸添加醌二疊氮基時，由於聚醯胺酸之羧基的溶解性是比醌二疊氮基對於鹼的溶解阻滯效應為高，因此大多數的情況是存在無法製得吾所欲得特性之難題。另外，添加在主鏈具有羥基之可溶性聚醯亞胺樹脂者，雖然如上所述之難題變少，但是卻有構造會因為使其成為可溶性而受到限制，所製得之聚醯亞胺樹脂之耐溶劑性較差等難題。在具有羥基之聚醯胺樹脂添加醌二疊氮基時，則其構造將由於欲顯示溶解性而受到限制，且因此會導致經熱處理後所製得樹脂之耐溶劑性較差等之難題。

因此，為控制聚醯胺酸之鹼溶解性，已經開發出一種以酯基保護聚醯胺酸之羧基的聚醯胺酸衍生物。然而，對於該聚醯胺酸衍生物添加萘醌二疊氮基時，萘醌二疊氮基對於鹼的溶解阻滯效應將變得非常大，使得在大多數情況下雖能製得吾所欲得之特性，但是卻有將導致極大的感度下降之難題。

最近高感度化之方法，則已開發出：在聚醯胺酸酯和/或聚醯胺酸聚合物添加含有苯酚性羥基之熱交聯性化合物（日本國專利特開第 2000 - 328,472 號公報）；在聚醯胺酸酯作為溶解阻滯劑而添加鎢鎢鹽（日本國專利特開第 2001 - 42,527 號公報、美國專利第 6,329,110 號公報）；在聚醯胺作為溶解阻滯劑而添加鎢鎢鹽（日本國專利特開第 2002-169,283 號公報）；在聚醯胺酸酯添加光酸產生劑、含有乙烯氧基之化合物（日本國專利特開第 2002 - 122,993 號公報）；在具有酸解離性基之聚醯胺酸酯添加光酸產生劑（美國專利說明書第 6,600,006 號公報）等，惟該等雖然在剛曝光後加以顯影時即可得到吾所預期之感度，但是經曝光後放置數小時至數天後才顯影時，則有感度會顯著下降之難題。

再者，將耐熱性樹脂組成物使用於半導體用途時，由於經加熱固化後之樹脂將作為永久性被膜而殘留於元件內，因此加熱固化膜與基材之黏合性係非常重要，但是該等如上所述之樹脂組成物卻未便稱得上是與基板具有足夠的黏合性，因此不合乎實務應用。

【發明內容】

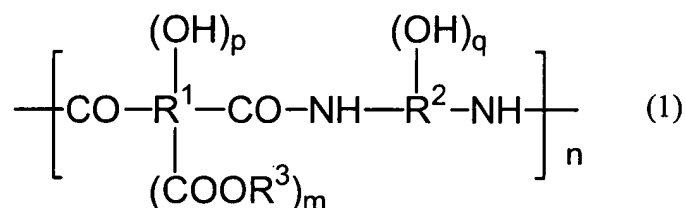
發明目的

茲就欲能高感度化之技術面而言，直到目前為止，一向是存在經曝光後放置數小時至數天後進行顯影時，則有感度會顯著地下降，或使用於半導體裝置時，不能確保與基板之足夠的黏合性之難題。有鑑於此，本發明之目的係提供一種可

維持高感度，曝光後放置穩定性良好，且也能確保與基板之密著性的感光性樹脂前驅體組成物。

發明說明

換言之，本發明係一種感光性樹脂前驅體組成物，其特徵為具有：（a）以通式（1）所表示之結構單元為主成份之聚合物；（b）兩種以上之光酸產生劑；及（c）含有烷氧基甲基之化合物；

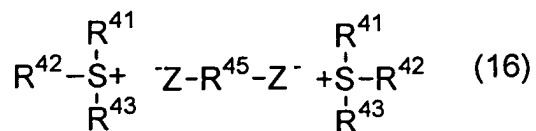
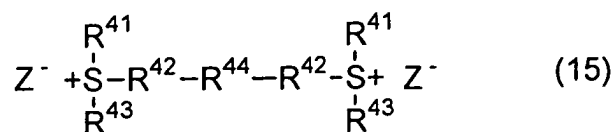
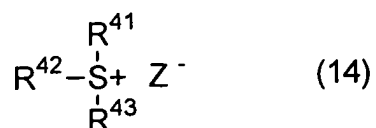


式中， R^1 係表示具有兩個以上碳原子之 2 價至 8 價之有機基， R^2 係表示具有兩個以上碳原子之 2 價至 6 價之有機基， R^3 係表示氫原子、碳原子數為 1 ~ 20 之有機基中之任一種； n 係表示 10 ~ 100,000 之範圍， m 係表示 0 ~ 2 之整數， p 、 q 係表示 0 ~ 4 之整數；但是 $p + q > 0$ 。

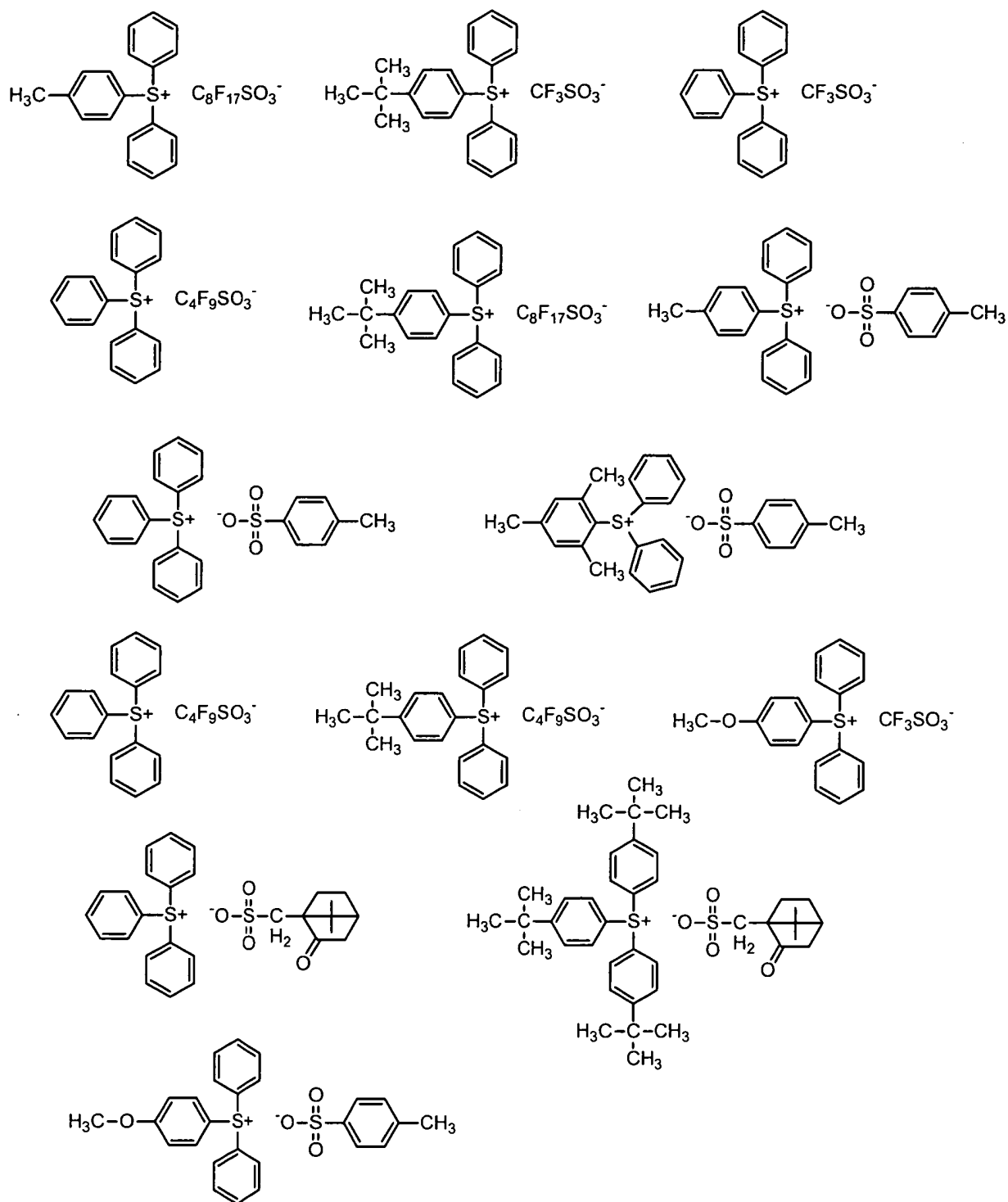
另外，若根據本發明時，則可製得不僅是可以鹼水溶液作顯影，且具有優越的解析度、感度，特別是具有優越的曝光後放置穩定性，且與基板之密著性也是良好的正型之感光性樹脂前驅體組成物。

實施發明之最佳形態

本發明之（a）以通式（1）所表示之結構單元為主成份之聚合物，係藉由加熱或適當的催化劑，即能變為具有亞胺基環、噁唑環、其他環狀結構之聚合物，較佳為包括：聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、聚苯并噁唑前驅體之聚



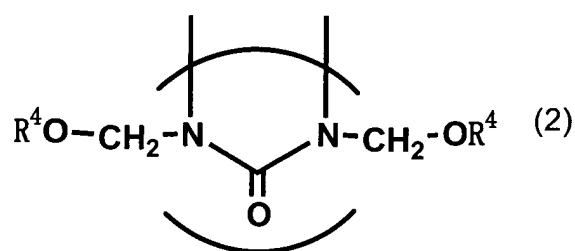
通式 (14) ~ (16) 之 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ 係分別表示可為相同或不同，且選自碳原子數為 1 ~ 20 之有機基； R^{44} 、 R^{45} 係表示單鍵結、選自碳原子數為 1 ~ 20 之有機基； Z^- 係表示選自 $\text{R}^{46}\text{SO}_3^-$ 、 $\text{R}^{46}\text{COO}^-$ 、 SbF_6^- 之陰離子部分； R^{46} 係表示選自碳原子數為 1 ~ 20 之有機基。將以通式 (14) 所表示銻鹽之具體實例展示如下，但是並非局限於該等。



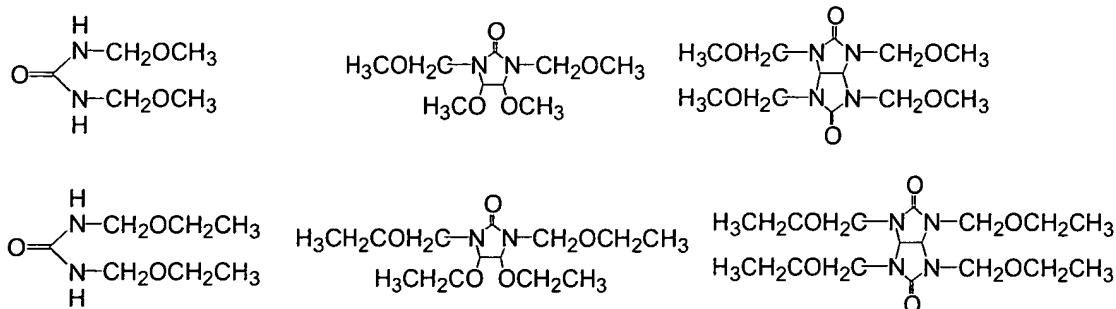
在本發明用作爲 (b) 成份使用的光酸產生劑之添加量，較佳爲分別對於各聚合物 100 重量份爲 0.01 以上、50 以下重量份，其中醌二疊氮基化合物較佳爲 3 以上、40 以下重量份，選自銻鹽、鎘鹽、重氮鎘鹽之化合物較佳爲 0.05 以上、

10 以下重量份之範圍。

在本發明中，作為（c）成份係使用含有烷氧基甲基之化合物。未附有烷基時，亦即，為羥甲基時，曝光後放置穩定性將受損，因此不佳。含有烷氧基甲基之化合物，係以具有苯酚性羥基之化合物和/或以通式（2）所表示之含有脲系有機基之化合物為佳。



具有苯酚性羥基之含有烷氧基甲基之化合物，係包括如下所述之化合物，但是並非局限於該等。

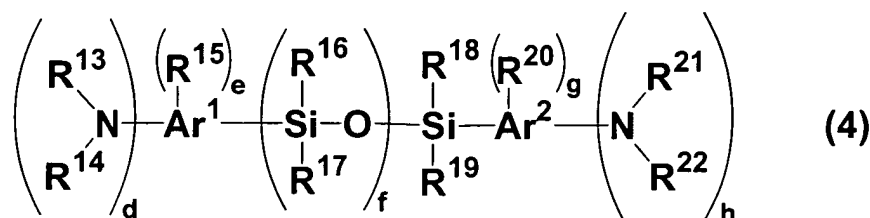
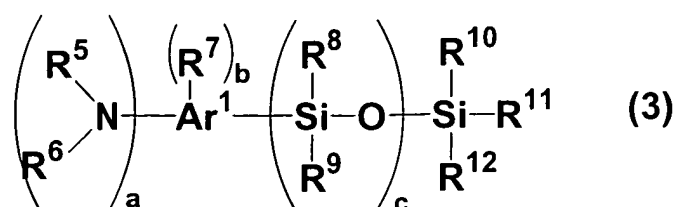


只要是添加該等能呈現熱交聯性之化合物，所製得之感光性樹脂前驅體組成物，由於曝光前幾乎不會溶解於鹼顯影液，一曝光即容易溶解於鹼顯影液，因此因顯影所引起之膜減現象少，且可在短時間完成顯影，加上經固化後之收縮率會少。

特別是在含有以通式（2）所表示的基之化合物時，與芳香族之熱交聯性化合物比較，對於曝光波長之光的吸收極小，因此一經曝光，感光劑之感光效率即上升，變得容易溶解於鹼顯影液，所以可以短時間顯影。而且與脂肪族系相較，由於係屬脂環族系，所以具有優越的耐熱性。

（c）含有烷氧基甲基之化合物之添加量，係對於聚合物100重量份較佳為0.5以上、50以下重量份，更佳為3以上、40以下重量份之範圍。

本發明係作為（d）成份而具有選自以下述通式（3）、（4）所表示之化合物、乙烯系矽烷化合物之化合物中之至少一種。其係用作為與基板之密著改良成份。



通式 (3)、(4) 中之 Ar^1 、 Ar^2 係表示具有 6 個以上碳原子之芳香族環，或具有兩個以上碳原子之芳香族雜環結構。具體實例係包括：苯基、萘基、聯苯基、三氮吡基等，但是並非局限於該等。

通式 (3)、(4) 中之 R^5 、 R^6 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 係可為相同或不同，且表示氫、碳原子數為 1 ~ 4 之有機基。碳原子數為 1 ~ 4 之有機基的具體實例包括甲基、乙基、丙基等之碳氫化合物，乙醯基等之羧基等。若碳原子數超過 5 以上時，則在進行固化時之膜收縮將變大，所以需要留意。 R^7 、 R^{15} 、 R^{20} 係分別可為相同或不同、且表示碳原子數為 1 ~ 6 之有機基， $R^8 \sim R^{12}$ 、 $R^{16} \sim R^{19}$ 係可為相同或不同，且表示選自碳原子數為 1 ~ 6 之烴基、碳原子數為 1 ~ 6 之烷氧基、或苯基。且 $R^8 \sim R^{12}$ 及 $R^{16} \sim R^{19}$ 中之至少一種碳原子數為 1 ~ 6 之烷氧基。烴基之具體實例係包括：甲基、乙基、丙基等，但是並非局限於該等。烷氧基之具體實例係包括：甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、異丙氧基、正-丁氧基、異丁

等之醇類，乳酸乙酯、丙二醇一甲基醚乙酸酯等之酯類加入於水來實施沖洗處理。

經顯影後，則加熱於 $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 之溫度，以變換成為耐熱性樹脂被膜。該加熱處理係選擇溫度，以階段方式升溫，或選擇某一溫度範圍，邊連續升溫邊實施 5 分鐘至 5 小時。譬如在 130°C 、 200°C 、 360°C 各作 30 分鐘之熱處理。或是以 2 小時自室溫至 400°C 作直線性升溫等之方法。

以本發明感光性樹脂前驅體組成物所形成之耐熱性樹脂被膜，係可使用於半導體之鈍化膜、半導體元件之保護膜、高密度組裝用多層配線之層間絕緣膜、有機電致發光元件的絕緣層等之用途。

【實施方式】

〔實施例〕

茲以實施例等說明本發明，但是本發明並非局限於該等實施例。另外，實施例中感光性樹脂前驅體組成物之評估係以如下所述之方法實施。

(1) 圖案加工性之評估

感光性樹脂前驅體薄膜之製造：

在 6 英寸矽晶圓上，將感光性樹脂前驅體組成物（下稱為「清漆」）塗佈成經預烘烤後之膜厚能成為 7 微米，然後使用熱板（東京 Electron（股）公司製之塗佈顯影裝置 Mark - 7），以 120°C 加以預烘烤，以製得感光性樹脂前驅體膜。

膜厚之測定方法：

100. 9. 01
年 月 日修正替換頁

表 1

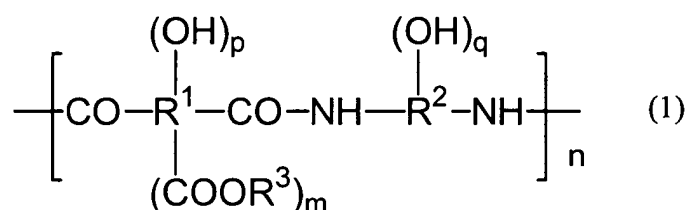
	清漆	聚合物	光酸產生劑		成份 (c)	成份 (d)	溶解調整劑
實施例 1	A	A	醌二疊氮基(e)	WPAG-314	Nicalac MX-270	乙烯基三甲氧基矽烷	無
實施例 2	B	B	醌二疊氮基(f)	WPAG-505	TMOM-BP	間-胺基苯基三甲氧基矽烷	Bis-Z
實施例 3	C	C	醌二疊氮基(g)	WPAG-567	DMOM-PTBP	對-胺基苯基三甲氧基矽烷	無
實施例 4	D	D	醌二疊氮基(h)	WPAG-350	Nicalac-290	間-乙醯基胺基苯基三甲氧基矽烷	無
實施例 5	E	E	醌二疊氮基(c)	WPAG-360	DMOM-PC	3, 3'-二胺基二苯基四甲氧基二矽氧烷	TPPA
實施例 6	F	F	醌二疊氮基(f)	WPAG-372	Nicalac-280	3, 3'-二乙醯基二苯基四甲氧基二矽氧烷	BIR-PC
實施例 7	G	G	醌二疊氮基(g)	WPAG-314	Nicalac-270 DMOM-PC	乙烯基三乙氧基矽烷	無
實施例 8	H	C	醌二疊氮基(g)	BDS-109 WPAG-314	DMOM-PTBP	間-乙醯基胺基苯基三甲氧基矽烷	無
實施例 9	I	G	醌二疊氮基(f)	WPAG-314	DMOM-PC	對-胺基苯基三甲氧基矽烷	無
比較例 1	J	A	醌二疊氮基(e)		Nicalac-270	無	無
比較例 2	K	B	醌二疊氮基(f)		TMOM-BP	無	Bis-Z
比較例 3	L	C	醌二疊氮基(g)		DML-PTBP	對-胺基苯基三甲氧基矽烷	無
比較例 4	M	H	醌二疊氮基(g)	二苯基鎂鎢硝酸塩	“Epycoat” 828	無	無
比較例 5	N	H	醌二疊氮基(h)	二苯基鎂鎢硝酸塩	二羥甲基脲	無	無
比較例 6	O	H	醌二疊氮基(h)	二苯基鎂鎢硝酸塩	1, 4-雙(甲氧基苯氧基)苯	無	無
比較例 7	P	H	醌二疊氮基(g)	二苯基鎂鎢硝酸塩	無	無	無
比較例 8	Q	I	醌二疊氮基(g)		三伸甘醇乙烯基醚	無	無
比較例 9	R	J	醌二疊氮基(h)	WPAG-314	無	無	無
比較例 10	S	K	醌二疊氮基(g)	WPAG-567	DMOM-PTBP	無	無
實施例 10	T	A	醌二疊氮基(e)	WPAG-314	Nicalac-270	無	無
實施例 11	U	B	醌二疊氮基(f)	WPAG-567	DMOM-PC	無	無
實施例 12	V	A	醌二疊氮基(e)	WPAG-315	Nicalac-270	乙烯基三甲氧基矽烷	無
實施例 13	W	B	醌二疊氮基(f)	WPAG-419	Nicalac-280	間-胺基苯基三甲氧基矽烷	Bis-Z
實施例 14	X	D	醌二疊氮基(h)	WPAG-461	Nicalac-290	間-乙醯基胺基苯基三甲氧基矽烷	無
實施例 15	Y	G	醌二疊氮基(f)	WPAG-422	DMOM-PC	對-胺基苯基三甲氧基矽烷	無

第 093118952 號「感光性樹脂前驅體組成物」專利案

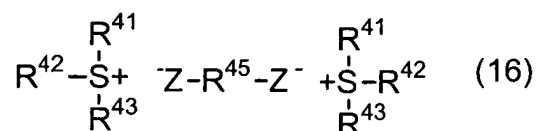
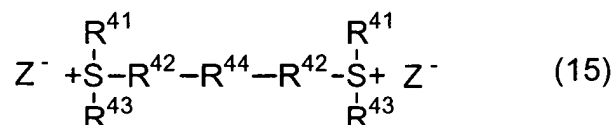
(2011 年 9 月 1 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種感光性樹脂前驅體組成物，其特徵為含有：(a) 以通式 (1) 所表示之結構單元為主成份之聚合物、(b) 2 種以上之光酸產生劑、及 (c) 含有烷氧基甲基之化合物；
- (b) 2 種以上之光酸產生劑中之至少 1 種為醌二疊氮基化合物，至少 1 種為選自銻鹽、磷鹽、重氮鎢鹽之 1 種以上；作為 (b) 成份使用的光酸產生劑之添加量，分別對於 (a) 以通式 (1) 所表示之結構單元為主成份之聚合物 100 重量份為 0.01~50 重量份；(c) 含有烷氧基甲基之化合物為含有苯酚性羥基之化合物及/或含有以通式 (2) 所表示之含有脲系有機基之化合物；(c) 含有烷氧基甲基之化合物之添加量，係對於 (a) 以通式 (1) 所表示之結構單元為主成份之聚合物 100 重量份為 0.5~50 重量份；

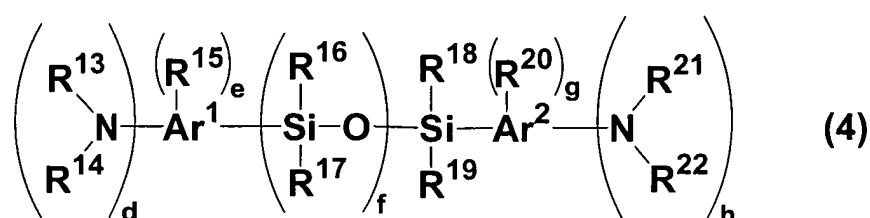
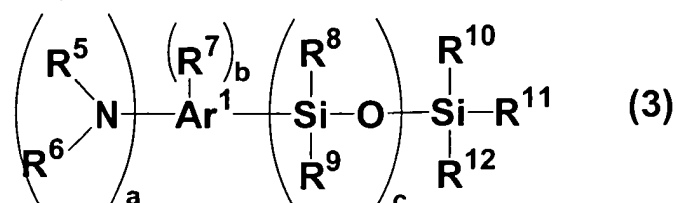


[式中， R^1 係表示具有 2 個以上碳原子之 2 價至 8 價之有機基， R^2 係表示具有 2 個以上碳原子之 2 價至 6 價之有機基， R^3 係表示氫、或碳原子數為 1~20 之有機基中

$$\text{R}^4\text{O}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{OR}^4 \quad (2)$$
$$\text{R}^{42}-\overset{\text{R}^{41}}{\underset{\text{R}^{43}}{\text{S}^+}} \text{Z}^- \quad (14)$$


- 2 -

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之感光性樹脂前驅體組成物，其中含有 (d) 選自以通式 (3) 所表示之化合物、以通式 (4) 所表示之化合物、及乙烯系矽烷化合物中之至少 1 種；



[Ar¹、Ar² 係表示具有 6 個以上碳原子之芳香族環，或具有 2 個以上碳原子之芳香族雜環結構；R⁵、R⁶、R¹²、R¹⁴、R²¹、R²² 係分別可為相同或不同，且表示氫、或碳原子數為 1 ~ 4 之有機基；R⁷、R¹⁵、R²⁰ 係分別可為相同或不同、且表示碳原子數為 1 ~ 6 之有機基；R⁸ ~ R¹²、R¹⁶ ~ R¹⁹ 係分別可為相同或不同，且為選自碳原子數為 1 ~ 6 之烷基、碳原子數為 1 ~ 6 之烷氧基、或苯基，且 R⁸ ~ R¹² 及 R¹⁶ ~ R¹⁹ 中之至少 1 種係碳原子數為 1 ~ 6 之烷氧基；a、d、f、h 係表示 1 以上之整數，b、c、e、g 係表示 0 以上之整數；且 1 ≤ a + b ≤ 4、1 ≤ d + e ≤ 4、1 ≤ g + h ≤ 4] 。