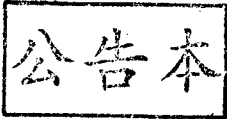


I309657

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

755784



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94101554

※申請日期：94年01月19日

※IPC分類：C08G 73/22 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
G03F 7/037, 7/038 (2006.01) (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 樹脂及樹脂組成物
(英) Resin and resin composition

G03F 7/022 (2006.01)
C08G 69/12 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭化成電子材料元件股份有限公司
(英) ASAHI KASEI EMD CORPORATION
代表人：(中) 1. 鴻巢誠
(英)
地址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿一丁目二三番七號
(英) 23-7, Nishi-shinjuku 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 金田隆行
(英) KANADA, TAKAYUKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 片岡康浩
(英) KATAOKA, YASUHIRO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 丹羽基博
(英) NIWA, MOTOHIRO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

I309657

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

755784

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94101554

※申請日期：94年01月19日

※IPC分類：C08G 73/22 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
G03F 7/037, 7/038 (2006.01) (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 樹脂及樹脂組成物
(英) Resin and resin composition

G03F 7/022 (2006.01)
C08G 69/12 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭化成電子材料元件股份有限公司
(英) ASAHI KASEI EMD CORPORATION
代表人：(中) 1. 鴻巢誠
(英)
地址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿一丁目二三番七號
(英) 23-7, Nishi-shinjuku 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 金田隆行
(英) KANADA, TAKAYUKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 片岡康浩
(英) KATAOKA, YASUHIRO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 丹羽基博
(英) NIWA, MOTOHIRO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/01/20 ; 2004-012427 有主張優先權
2. 日本 ; 2004/10/14 ; 2004-300679 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關成爲耐熱性樹脂之先驅物之羥基聚醯胺，含該羥基聚醯胺之耐熱性樹脂組成物，由該耐熱性樹脂所成之硬化浮彫圖型之製造方法及具有該浮彫圖型所成之半導體裝置。更詳細的說係有關電氣特性、機械特性，及物理特性優，其中亦特別以耐熱特性優，適合使用於半導體裝置用之層間絕緣膜、及光導波路等之成爲聚苯并噁唑樹脂先驅物之羥基聚醯胺。

【先前技術】

向來，電子零件之絕緣材料、及半導體裝置之鈍化膜、表面保護膜、及層間絕緣膜等，已使用併持優耐熱性、電氣特性、及機械特性之聚醯胺樹脂所成之塗膜。

形成該聚醯亞胺樹脂塗膜，可使用非感光性聚醯亞胺樹脂先驅物組成物，或感光性聚醯亞胺樹脂先驅物組成物。以後者之供給型態塗敷於基板上，曝光、顯影、由加熱之醯亞胺化處理，可容易形成具有耐熱性之硬化浮彫圖型。因此，不必要形成浮彫圖型之塗膜，使用聚醯亞胺時可爲非感光性或感光性之任一聚醯亞胺樹脂先驅物組成物，有關製造具有由聚醯亞胺樹脂所成硬化浮彫圖型層所成之半導體裝置，使用感光性聚醯亞胺樹脂先驅物組成物比向來之非感光性聚醯亞胺樹脂先驅物組成物時，步驟可大幅縮短。

(2)

但是，使用上述感光性聚醯亞胺樹脂先驅物組成物時，其顯影步驟必要使用大量吡咯烷酮類或酮類等之有機溶劑，安全性及近年提高對環境問題之關心，要求脫離有機溶劑之對策。接受此狀況，最近上述材料領域，與光阻同樣，提案各種稀薄鹼性水溶液可顯影之耐熱性感光性樹脂材料。

其中，亦以鹼性水溶液可溶之羥基聚醯胺、例如，近年注目於利用聚苯并噁唑樹脂先驅物之方法。此等物質，例如，提案將該先驅物與萘醌二迭氮基等之光活性成分混合之組成物，使用作為正型感光性材料之方法（參閱日本特開平 1-46862 號公報）。又，提案使用該先驅物之苯酚性羥基之一部份導入具有光聚合性不飽和二鍵基之先驅物與具有光聚合性不飽和二鍵之化合物及光聚合引發劑混合之組成物作為負型感光材料之方法（參閱日本特開 2002-12665 號公報）。

依此等之方法，容易形成顯影後之浮彫圖型，且組成物之保存安定性亦良好。又，由聚苯并噁唑樹脂所成硬化浮彫圖型，係與由聚醯亞胺樹脂所成之硬化浮彫圖型具有同等之耐熱性，聚苯并噁唑樹脂先驅物，被注目有希望成為有機溶劑型聚醯亞胺樹脂先驅物之取代材料。

一方面，使用上述材料半導體裝置之封裝方法顯著的變遷。取代向來之導線框以金屬線與半導體裝置連接之 LOC 封裝，近年由提高積體度或機能與晶片之矮小化觀點，封裝有多層配線化之傾向。因此，該構造之形成過程聚

(3)

醯亞胺樹脂塗膜或聚苯并噁唑樹脂塗膜曝露條件亦比以前增加更多樣化，對強酸、強鹼、或二甲基亞碸等之有機溶劑與乙醇胺、四甲基銨氫氧化物等之具有鹼性基有機化合物等所構成之光阻剝離液要求更上一層的耐藥品性。

又，由同樣的理由，半導體裝置之印刷配線基板之實裝方法，亦由向來之金屬針與鉛-錫焊錫之實裝方法，注目於晶片尺寸封裝，可更高密度實裝之 BGA (Ball Grid Array) 球格柵矩陣等，聚醯亞胺樹脂塗膜或聚苯并噁唑樹脂塗膜逐漸變化為直接接觸焊錫突點之構造。

即，聚醯亞胺樹脂塗膜或聚苯并噁唑樹脂塗膜，於焊劑突點之焊錫步驟等，產生與焊劑接觸之狀況，要求更上一層之耐熱性及耐焊劑性。聚苯并噁唑樹脂塗膜，一般係將雙胺基苯酚化合物與二羧酸化合物聚縮合，製作聚苯并噁唑樹脂先驅物，將此以有機溶劑溶解，成為漆狀組成物由塗敷進行塗膜之形成後，更於高溫加熱變換作成聚苯并噁唑樹脂。

設計成滿足耐熱性、耐藥品性、高溫耐焊劑性之聚苯并噁唑樹脂之具體例，提案將由 4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯與對苯二甲酸合成之聚苯并噁唑樹脂先驅物，由 4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯與 4,4'-二聯苯二羧酸合成之聚苯并噁唑樹脂先驅物，由 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷與對苯二甲酸合成之聚苯并噁唑樹脂，及由 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷與 4,4'-聯苯二羧酸合成之聚苯并噁唑樹脂先驅物等加熱硬化者。

(4)

如此，由使用對苯二甲酸、及 4,4'-聯苯二羧酸等之二羧酸成爲具有剛直骨幹之聚苯并噁唑樹脂聚合物，可謀得高耐熱性。但是，另一方面，加入萘醌二迭氮等之光活性化合物成爲具有正型感光性樹脂組成物時，具有該剛直骨幹之聚苯并噁唑樹脂先驅物，由於其本身對鹼性水溶液之溶解性降低，與對水銀燈射出光之 i 線穿透性顯著下降，使用 i 線逐次移動式曝光裝置之平版印刷步驟有困難。又，對有機溶劑之溶解度下降，成爲製作其感光性樹脂組成物有困難的問題（參閱日本特開 2003-105086 號公報）。

對此，使用 2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯）六氟丙烷，與間苯二酸或聯苯醚二羧酸之聚苯并噁唑樹脂之先驅物時，由於 i 線穿透性優，對有機溶劑之溶解性高可容易加工形成各種形狀。但是，將該先驅物硬化之聚苯并噁唑樹脂之耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性，比上述剛直骨幹之聚苯并噁唑樹脂爲低的問題（參閱日本特開 2003-105086 號公報）。

又，日本特開平 5-27245 號公報，揭示含有使用特定莫耳比之 5-羥基間苯二酸十二烷酸氯化物等特定構造之酸成分與對苯二酸等特定酸成分，與二胺基聯苯醚等之二胺成分反應所得之聚醯胺樹脂之組成物。但是，同文獻揭示之組成物爲開發液晶配向膜之用途者，對有機溶劑之溶解性優而耐藥品性亦優，但非開發爲耐熱性樹脂之先驅物者。

(5)

所以，對有機溶劑之溶解性高之聚苯并噁唑樹脂先驅物，加熱硬化後之聚苯并噁唑樹脂，要求滿足高耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性。

〔專利文獻 1〕日本特公平 1-46862 號公報

〔專利文獻 2〕日本特開 2002-12665 號公報

〔專利文獻 3〕日本特開 2003-105086 號公報

〔專利文獻 4〕日本特開平 5-27245 號公報

【發明內容】

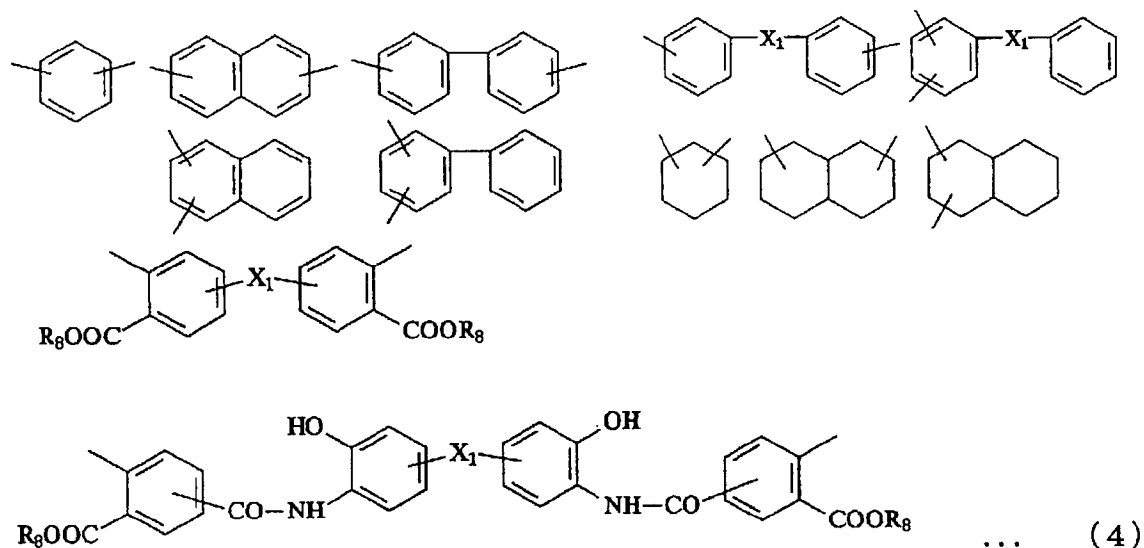
〔發明所欲解決之課題〕

本發明係以提供由加熱硬化反應，成為優耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性之樹脂之聚苯并噁唑樹脂先驅物，及含該先驅物之組成物為目的。又，以提供給與上述加熱硬化後之耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性優之耐熱性樹脂，同時可由曝光機平版印刷，具有對有機溶劑之溶解性高之正型感光性樹脂組成物為目的。又，以提供由該組成物所成之具有耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性之硬化浮雕圖型之製造方法，及具有該浮雕圖型之半導體裝置為目的。

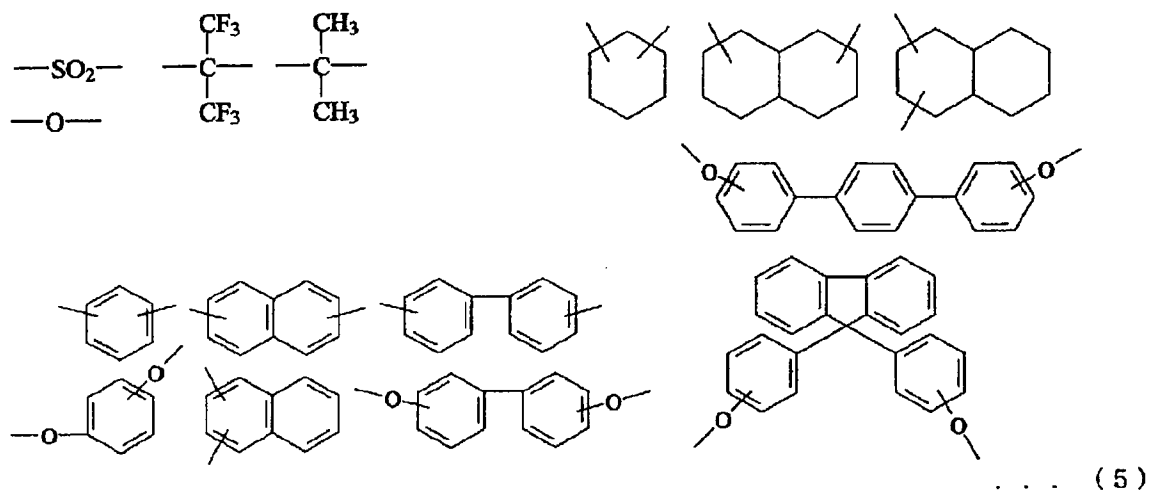
〔課題解決手段〕

本發明者等為解決上述課題經檢討之結果，發現主鏈構造中將 5-胺基間苯二甲酸衍生物共聚合所成之羥基聚醯胺、及含有該聚醯胺組成物可得到滿足本發明之課題，完成本發明。

(7)



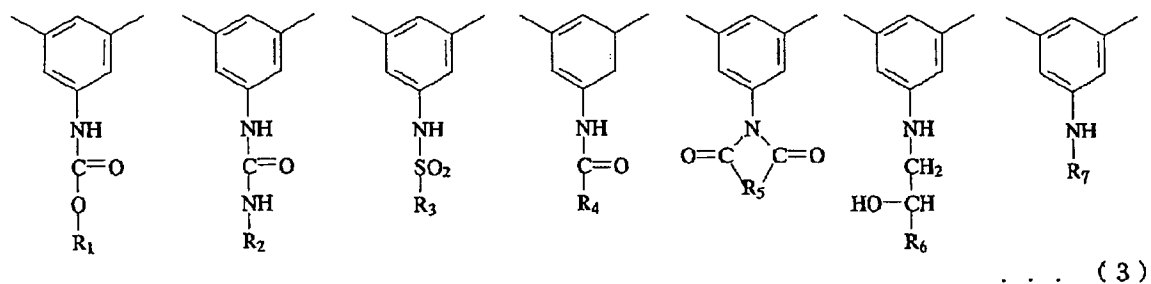
(式中所示， R_8 為 1 價之有機基， X_1 為下式 (5) 所示基中所選之 2 價有機基。又，式中之芳香族環上之氫原子為至少 1 個由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、氟原子及三氟甲基所成群中所選之基所取代亦可)



(式中之芳香族環上之氫原子為至少 1 種由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、氟原子及三氟甲基所成群中所選之基所取代亦可)。

2. 上述 Y 為至少 1 種由下式 (3) 所示基中所選之 2 價有機基，如上述 1. 所記載之羥基聚醯胺。

(8)



(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 為各自獨立之 1 價有機基， R_5 為 2 價之有機基， R_7 為至少 1 種由芳烷基、芳基氧硫基、二芳基磷醯基、及 3 被取代之甲矽烷基所成群所選之基；又，式中之芳香族環上之氫原子為至少 1 種由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、氟原子及三氟甲基所成群中所選之基所取代亦可)。

3. 含有如 1. 或 2. 之羥基聚醯胺 (A) 100 質量份，及有機溶劑 (D) 70~900 質量份之樹脂組成物。

4. 含有如 1. 或 2. 之 (A) 100 質量份，交聯劑 (B) 1~50 質量份，及有機溶劑 (D) 70~900 質量份者之樹脂組成物。

5. 含有如 1. 或 2. 之 (A) 100 質量份，具有萘醌二迭氮基之光活性化合物 (C) 1~100 質量份，及有機溶劑 (D) 70~900 質量份之具有正型感光性樹脂組成物。

6. 含有如 1. 或 2. 之 (A) 100 質量份，交聯劑 (B) 1~50 質量份，具有萘醌二迭氮基光活性化合物 (C) 1~100 質量份，及有機溶劑 (D) 70~900 質量份之具有正型感光性樹脂組成物。

7. 上述 4. 或 6. 之樹脂組成物其交聯劑為丙烯酸酯系化合物者。

(9)

8. 上述 4.或 6.之樹脂組成物其交聯劑為環氧系化合物者。

9. 含有塗敷如 5.或 6.之樹脂組成物於基板上之步驟，所得塗膜介由光罩以活性射線曝光、或直接照射化學射線之步驟，將曝光部或化學射線照射部由顯影液溶出去除之步驟，將所得之正型浮彫圖型以 150～400℃加熱步驟之硬化浮彫圖型之製造方法。

10. 具有如 9.之製造方法所得硬化浮彫圖型所成層而成之半導體裝置。

[發明之效果]

本發明之羥基聚醯胺，可使用作為耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性優之聚苯并噁唑樹脂先驅物。

本發明之樹脂組成物，由塗敷加熱，可形成耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性優之聚苯并噁唑樹脂塗膜。又，本發明之樹脂組成物添加具有萘醌二迭氮基之光活性化合物作為正型感光性樹脂組成物使用時，可使用曝光機平版印刷，顯示對有機溶劑溶解性優，加熱硬化後之聚苯并噁唑樹脂具有耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性優之效果。

本發明之硬化浮彫圖型之製造方法，係可容易由耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性優之聚苯并噁唑樹脂製造硬化浮彫圖型。

由本發明之半導體裝置，可提供具有耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性優之硬化浮彫圖型作為層間絕緣膜、或表

(10)

面保護膜之半導體裝置。

[用以實施發明之最佳型態]

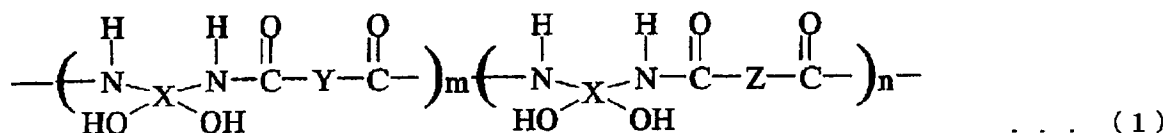
以下更具體的說明本發明。

< 羥基聚醯胺與樹脂組成物 >

有關構成本發明之樹脂組成物各成分，具體的說明如下。

(A) 羥基聚醯胺

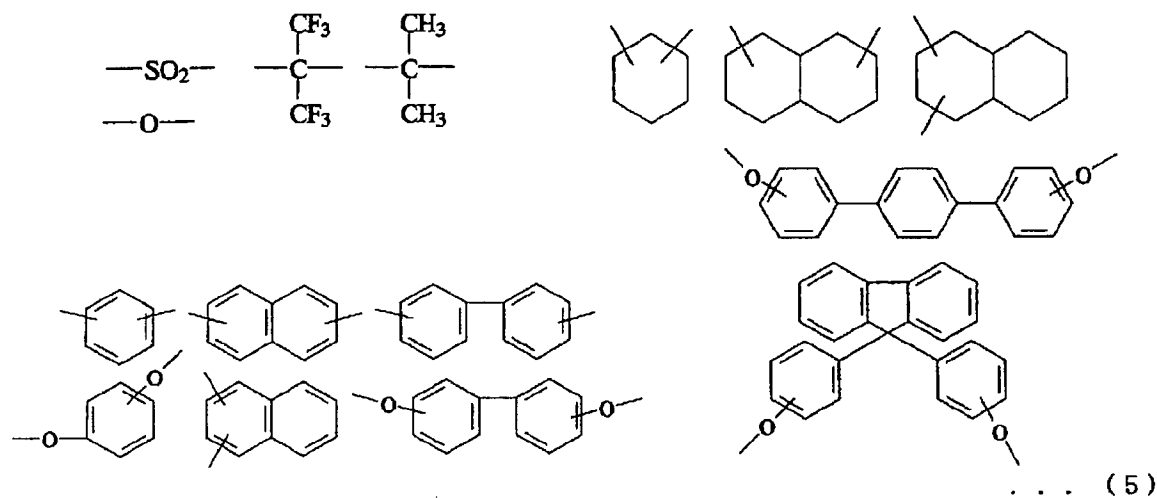
本發明之羥基聚醯胺，為具有下述一般式(1)所示重複單元者。該羥基聚醯胺，與後述之雙胺基苯酚化合物 $X(OH)_2(NH_2)_2$ ，與後述之二羧酸 $Y(COOH)_2$ 之混合物，或，該雙胺基苯酚化合物 $X(OH)_2(NH_2)_2$ ，與後述之二羧酸 $Y(COOH)_2$ 之混合物，與後述之二羧酸 $Z(COOH)_2$ 之混合物，可由酸氯化物法、活性化酯法，於多磷酸或二環己基羰二醯亞胺等之脫水劑之存在下縮合反應等之公知之醯胺化反應縮合而得。



(式中所示， m 及 n ，滿足 $m > 0$ ， $n \geq 0$ ， $2 \leq m+n \leq 1000$ ，及 $0.05 \leq m / (m+n) \leq 1$ 之整數。重複單元之配列為嵌段或無規者均可。式中之 X 為至少一種由下式(2)所示之基所選之 4 價有機基， Y 為係胺基中至少 1 個氫

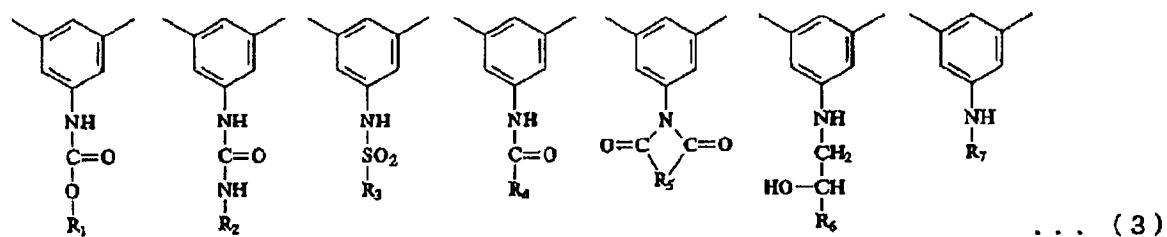
(12)

亦可)



(式中之芳香族環上之氫原子為至少 1 種由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、氟原子及三氟甲基所成群中所選之基所取代亦可)。

又，上式 (1) 中之 Y 為至少 1 種由下式 (3) 所示基中所選之 2 價有機基為理想。



(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 為各自獨立之 1 價有機基， R_5 為 2 價之有機基， R_7 為至少 1 種由芳烷基、芳基氧硫基、二芳基磷醯基、及 3 被取代甲矽烷基所成群所選之基；又，式中之芳香族環上之氫原子為至少 1 種由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、氟原子及三氟甲基所成群中所選之基所取代亦可)。

具有上述之式 (2) 所示 4 價之有機基之雙胺基苯酚化合物 $X(OH)_2(NH_2)_2$ 可列舉如，2,4-二胺基間苯二酚、

(13)

4,6-二胺基間苯二酚、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯酚)六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯酚)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯酚)丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯酚)丙烷、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯基碼、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯基碼、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯酚、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯酚、9,9-雙(4-(4-胺基-3-羥基)苯氧基)苯酚)芴、9,9-雙(4-(3-胺基-4-羥基)苯氧基)苯酚)芴、9,9-雙(4-胺基-3-羥基)苯酚)芴、9,9-雙(3-胺基-4-羥基)苯酚)芴、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯基醚、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯基醚、2,2-雙(3-胺基-4-羥基-2-三氟甲基苯酚)丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基-2-三氟甲基苯酚)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基-5-三氟甲基苯酚)丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基-5-三氟甲基苯酚)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基-6-三氟甲基苯酚)丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基-6-三氟甲基苯酚)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基-2-三氟甲基苯酚)六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基-2-三氟甲基苯酚)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基-5-三氟甲基苯酚)六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基-5-三氟甲基苯酚)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基-6-三氟甲基苯酚)六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基-6-三氟甲基苯酚)六氟丙烷、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基-2,2'-(三氟甲基)聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基-5,5'-(三氟甲基)聯苯、4,4'-二胺基-

(14)

3,3'-二羥基-5,5'-雙(三氟甲基)聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基-6,6'-(三氟甲基)聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基-6,6'-雙(三氟甲基)聯苯等。

有關本發明之羥基聚醯胺之製造，單獨使用此等之雙胺基苯酚化合物 $X(OH)_2(NH_2)_2$ 或混合 2 種類以上使用亦可。

具有 2 價有機基之二羧酸 $Y(COOH)_2$ ，具體的為 5-胺基間苯二甲酸衍生物。該衍生物為具有 5-胺基間苯二甲酸之胺基至少 1 個氫原子為交聯基、保護基、或不具有聚合性不飽和鍵之二羧酸酐基之任一者所取代者。由加熱時之行為可分為以下 3 系。

第 1 系之衍生物，為 5-胺基間苯二甲酸之胺基與具有熱交聯基之酸酐、酸氯化物、異氰酸酯、或環氧化合物等反應，將熱交聯基導入 5-胺基間苯二甲酸之胺基之化合物。

該熱交聯基以 $150^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 範圍自行交聯反應或與苯酚化合物引起交聯反應者為理想，理想的可列舉如原菠烷基、環氧丙基、環己烯基、乙炔基、烯丙基、乙烯基、醛基、苯并環丁烯基、呋喃基、糖醇基、二甲氧胺基、二羥基二甲胺基、炔基、鏈烯基、氧雜環丁基、甲基丙烯酸基、氰基、噻吩基、馬來酸酐縮亞胺基等。

具該熱交聯基之酸酐，以具有不飽和二鍵或三鍵之酸酐為理想，具有環狀或非環狀之鏈烯基之碳數 4~12 之酸酐、或環狀或非環狀炔基之碳數 4~12 之酸酐為更理想。

(15)

具體的可列舉如 5-原菠烷-2,3-二羧酸酐、外-3,6-環氧-1,2,3,6-四氫鄰苯二酸酐、3-乙炔基-1,2-鄰苯二酸酐、4-乙炔基-1,2-鄰苯二酸酐、順式-4-環己烯-1,2-二羧酸酐、1-環己基-1,2-二羧酸酐、馬來酸酐、檸康酸酐、廿烷基酸酐、乙橋四氫磷苯二酸酐、甲基乙橋四氫磷苯二酸酐、甲基四氫磷苯二酸酐、及烯丙基琥珀酸酐。此等之酸酐，由與 5-胺基間苯二甲酸之胺基反應，可合成將式(3)之 R_5 導入具有熱交聯基之有機基之化合物。

含有該熱交聯基之酸氯化物，以具有不飽和二鍵或三鍵之酸氯化物為理想，具有環狀或非環狀之鏈烯基之碳數 3~11 之酸氯化物、或環狀或非環狀炔基之碳數 3~11 之酸氯化物為更理想。具體的可列舉如 3-環己烯-1-羧酸氯化物、2-呋喃羧酸氯化物、巴豆酸氯化物、桂皮酸氯化物、甲基丙烯酸氯化物、丙烯酸氯化物、丙炔酸氯化物、丁炔酸氯化物、及噻吩-2-乙醯氯化物。此等之酸氯化物，可合成將式(3)之 R_4 導入具有熱交聯基之有機基之化合物。

具有該熱交聯基之酸氯化物為磺醯氯化物時，以具有不飽和二鍵或三鍵之磺醯氯化物為理想，以鏈烯基取代之碳數 9~11 之芳基磺醯氯化物更為理想。具體的可列舉如 p-苯乙炔磺醯氯化物。此等之磺醯氯化物可合成將式(3)之 R_3 導入具有熱交聯基之有機基化合物。

具有該熱交聯基之異氰酸酯，以具有不飽和二鍵或三鍵之異氰酸酯為理想，以具有環狀或非環狀之鏈烯基之碳

(16)

數 5~15 之異氰酸酯、或環狀或非環狀炔基之碳數 5~15 之異氰酸酯為更理想。具體的可列舉如 3-丙烯- α , α 二甲苯并異氰酸酯及甲基丙烯醯氧乙基異氰酸酯。此等之異氰酸酯可合成將如式 (3) 之 R_2 導入具有熱交聯基之有機基之化合物。

具有該熱交聯基之環氧化合物，以具有不飽和二鍵或三鍵之環氧化合物為理想，以具有環狀或非環狀之鏈烯基之碳數 5~15 之環氧化合物、或環狀或非環狀炔基之碳數 5~15 之環氧化合物為更理想。此等之環氧化合物可合成將式 (3) 之 R_6 導入具有熱交聯基之有機基之化合物。

第 2 系之衍生物為，5-胺基間苯二甲酸之胺基以一般所知悉的可脫離胺基保護基之氨基甲酸酯型（烷氧羰基型）保護基、醯基型保護基、芳烷基型保護基、矽型保護基、尿素型保護基、磺醯基型保護基、硫苯酚型保護基、或磷苯酚型保護基等所保護之化合物。此等之保護基由聚苯并噁唑先驅物加熱之閉環步驟脫離，選擇再生胺基，再生之胺基與羥基聚醯胺主鏈之一部或末端部產生交聯反應。

氨基甲酸酯型保護基，可列舉如甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、異丁氧羰基、叔丁氧羰基、及三氯乙基氧羰基等之碳數 2~7 之烷氧羰基；及苄氧基羰基、*p*-硝基苄氧基羰基、*p*-甲氧基苄氧基羰基、異冰片基苄氧基羰基、及 *p*-雙苯基異丙基苄氧基羰基等之碳數 8~25 之芳烷氧基羰基。

為了以氨基甲酸酯型保護基保護 5-胺基間苯二甲酸

(17)

之胺基所使用之化合物，具體的可列舉如氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、氯甲酸-n-丙酯、氯甲酸異丙酯、氯甲酸異丁酯、氯甲酸 2-乙氧乙酯、氯甲酸酯、氯甲酸-sec-丁酯、氯甲酸苄酯、氯甲酸-2-乙己酯、氯甲酸丙烯酸酯、氯甲酸苯酯、氯甲酸-2,2,2-三氯乙酯、氯甲酸-2-丁氧酯、氯甲酸-p-硝基苄酯、氯甲酸-p-甲氧基苄酯、氯甲酸異冰片基苄酯、及氯甲酸-p-雙苯異丙基苄酯等之氯甲酸酯類，及 2-t-丁氧羰基-氧醯亞胺-2-苯乙醯脒、S-t-丁氧羰基-4,6-二甲基-硫代嘧啶、及二-t-丁基-二羧酸酯等之 t-丁氧羰基化劑。此等之化合物可由與 5-胺基間苯二甲酸之胺基反應合成將式 (3) 之 R_1 導入具有烷基或芳烷基之化合物。

醯基型保護基，可列舉如可形成甲醯基等碳數 1~5 之烷氧羰基、磷苯二醯、及二硫雜琥珀醯基等之碳數 2~12 之環狀醯亞胺化合物。

為保護 5-胺基-間苯二甲酸胺基所使用之醯基型保護基化合物，具體的可列舉如 N-乙氧基羰基鄰苯二醯亞胺、乙基二硫羰基氯化物、甲酸氯化物、苯醯氯化物、乙炔氯化物等。此等之化合物經由與 5-胺基-間苯二甲酸之胺基反應，可合成將式 (3) 之 R_4 導入烷基或芳烷基之化合物，或具有式 (3) 之 R_5 之環狀醯亞胺化合物。

芳烷基型保護基，可列舉如三苯甲烷等。

為保護 5-胺基-間苯二甲酸胺基所使用之芳烷基型保護基化合物，具體的可列舉如氯化三苯甲烷（三苯甲基氯）等。此等之化合物，經由與 5-胺基-間苯二甲酸之胺基反應

(18)

，可合成將式（3）之 R_7 導入芳烷基之化合物。

矽型保護基為有機基以 3 取代之甲矽烷基，可列舉如三甲基甲矽烷基、三乙基甲矽烷基、t-丁基二甲基甲矽烷基、及 t-丁基二苯基甲矽烷基等之碳數 1~4 之烷基或苯基所取代之 3 取代之甲矽烷基。

為保護 5-胺基-間苯二酸胺基所使用之矽型保護基化合物，具體的可列舉如三甲基氯矽烷、六甲基二矽氯烷、N,O-雙（三甲基甲矽烷基）乙醯胺、（三甲基甲矽烷基）三氟乙醯胺、（N,N-三甲基胺）三甲基矽烷、（二甲基胺）三甲基矽烷、三甲基甲矽烷基二苯基尿素、雙（三甲基甲矽烷基）尿素等之甲矽烷基劑。此等之化合物與 5-胺基-間苯二酸之胺基反應，可合成將式（3）之 R_7 導入 3 取代之甲矽烷基之化合物。

為保護 5-胺基-間苯二酸胺基所使用之尿素型保護基，5-胺基-間苯二酸之胺基與各種單異氰酸酯化合物反應者即可。

該異氰酸酯化合物可列舉如 n-丁基異氰酸酯、及 n-十八碳烷基異氰酸酯等碳數 3~20 之烷基異氰酸酯、與苯基異氰酸酯、及 o-三甲苯基異氰酸酯等之碳數 6~12 之芳基異氰酸酯。此等之化合物與 5-胺基-間苯二酸之胺基反應，可合成將式（3）之 R_2 導入烷基或芳基之化合物。

磺醯型保護基，可列舉如甲苯磺醯（Tosil）基等之碳數 6~8 之芳基磺醯基、甲烷磺醯（Mesil）基之碳數 1~5 之烷基磺醯基等。

(19)

為保護 5-胺基-間苯二酸胺基所使用之磺醯型保護基之化合物，具體的可列舉如 p-甲苯磺酸氯化物等之碳數 5~8 之芳基磺酸氯化物、及甲烷磺酸氯化物等之碳數 1~4 之烷基磺酸氯化物。此等之化合物與 5-胺基-間苯二酸之胺基反應，可合成將式 (3) 之 R_3 導入烷基或芳基之化合物。

上述以外之保護基，可列舉如 o-硝基苯基磺苯基、o-硝基吡啶磺苯基等之碳數 10~20 之二苯基磺苯基、及 2-苯醯-1-甲基乙烯基等。

第 3 系之衍生物，5-胺基-間苯二酸之胺基與不具有聚合性不飽和之羧酸酐反應，將 5-胺基鄰苯二酸之胺基醯亞胺化者。該衍生物於加熱時之舉動為不確定，推測為醯亞胺環開環，由別的羥基聚醯胺分子中之苯酚部份與酯結合而交聯者。

不具有聚合性不飽和鍵之二羧酸酐，可列舉如 o-鄰苯二酸酐、順式-1,2 環己烷二羧酸酐、及戊二酸酐等之碳數 4~12 之羧酸酐。此等之化合物與 5-胺基-間苯二酸之胺基反應，可合成具有式 (3) R_5 之環狀醯亞胺化合物。

於本發明，由胺基之至少 1 個氫原子被 5-胺基間苯二甲酸除去羧酸基部份取代之 Y，以上述式 (3) 所示之 2 價有機基者為理想，其中亦以具有 R_1 之尿素型保護基取代之該 2 價有機基，具有 R_2 之尿素型保護基取代之該 2 價有機基，具有 R_3 之磺醯型保護基取代之該 2 價有機

(20)

基，具有含不飽和二鍵或三鍵 R_4 之熱交聯基所取代之該 2 價有機基，具有含不飽和二鍵或三鍵 R_5 之熱交聯基所取代之該 2 價有機基，及不具有聚合性不飽和結合 R_5 之二羧酸酐基所取代之該 2 價有機基所成群中所選之至少 1 種 2 價有機基者為理想。

有關本發明樹脂組成物構成成分之羥基聚醯胺之製造，此等之二羧酸 $Y(COOH)_2$ 單獨或 2 種類以上組合使用均可。

具有式 (4) 所示 2 價有機基之二羧酸 $Z(COOH)_2$ 之例可列舉如，間苯二酸、3,4'-聯苯二羧酸、3,3'-聯苯二羧酸、1,4-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸、1,5 萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-磺醯聯苯甲酸、3,4'-磺醯聯苯甲酸、3,3'-磺醯雙苯甲酸、4,4'-氧基雙苯甲酸、3,4'-氧基雙苯甲酸、3,3'-氧基雙苯甲酸、2,2-雙(4-羧基苯)丙烷、2,2-雙(3-羧基苯)丙烷、2,2-雙(4-羧基苯)六氟丙烷、2,2-雙(3-羧基苯)六氟丙烷、2,2'-二甲基-4,4'聯苯二羧酸、3,3'-二甲基-4,4'聯苯二羧酸、2,2'-二甲基-3,3'聯苯二羧酸、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'聯苯二羧酸、3,3'-雙(三氟甲基)-4,4'聯苯二羧酸、2,2'-雙(三氟甲基)-3,3'聯苯二羧酸、9,9-雙(4-(4-羧基苯氧基)苯酚)芴、9,9-雙(4-(3-羧基苯氧基)苯酚)芴、4,4-雙(4-羧基苯氧基)聯苯、4,4-雙(3-羧基苯氧基)聯苯、3,4'-雙(4-羧基苯氧基)聯苯、3,4-雙(3-羧基苯氧基)聯苯、3,3-雙(4-羧基苯氧基)聯苯、

(21)

3,3'-雙(3-羧基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-羧基苯氧基)-p-tert-苯酚、4,4'-雙(4-羧基苯氧基)-m-tert-苯酚、3,4'-雙(4-羧基苯氧基)-p-tert-苯酚、3,3'-雙(4-羧基苯氧基)-p-tert-苯酚、3,4'-雙(4-羧基苯氧基)-m-tert-苯酚、3,3'-雙(4-羧基苯氧基)-m-tert-苯酚、4,4'-雙(3-羧基苯氧基)-p-tert-苯酚、4,4'-雙(3-羧基苯氧基)-m-tert-苯酚、3,4'-雙(3-羧基苯氧基)-p-tert-苯酚、3,3'-雙(3-羧基苯氧基)-p-tert-苯酚、3,4'-雙(3-羧基苯氧基)-m-tert-苯酚、3,3'-雙(3-羧基苯氧基)-m-tert-苯酚、3-氟間苯二酸、2-氟間苯二酸、2-氟對苯二酸、2,4,5,6-六氟間苯二酸、2,3,5,6-對苯二酸、5-三氟甲基間苯二酸、4-乙烯基間苯二酸、5-乙烯基間苯二酸等。

亦可使用以單醇、單胺等開環之上述二羧酸 $Z(\text{COOH})_2$ 作為四羧酸二酐。此處之單醇之例，如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、及 t-丁醇等之碳數 1~5 之烷醇，及苄基醇等之碳數 6~19 之芳烷基醇，單胺可列舉如丁胺等碳數為 1~5 之烷基胺，及苯胺等之碳數 5~12 之芳基胺。或其他以四羧酸二酐與雙胺苯酚或二胺反應，生成羧酸之殘基以上述一醇或一胺酯化或醯胺化者。

又，亦可由相對於 1 莫耳雙胺基苯酚以三均苯四酸酐氯化物 2 莫耳反應，生成四羧酸二酐，與上述四羧酸二酐同樣的方法開環作為上述二羧酸 $Z(\text{COOH})_2$ 使用。

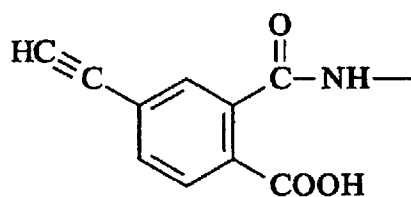
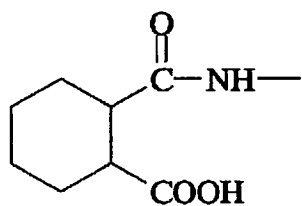
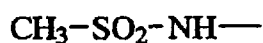
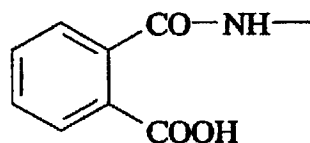
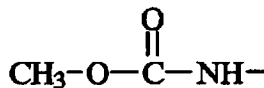
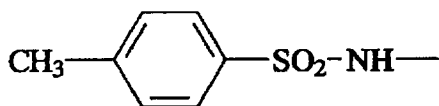
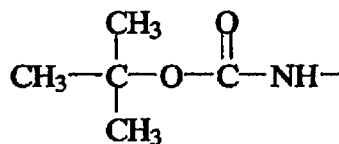
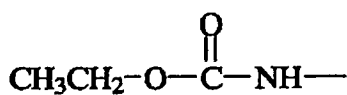
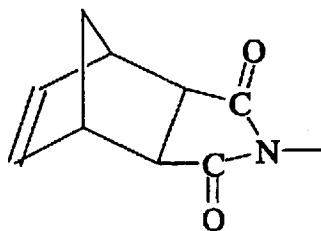
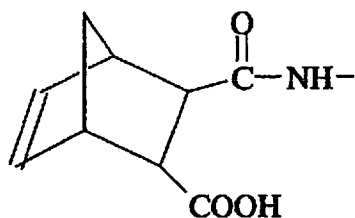
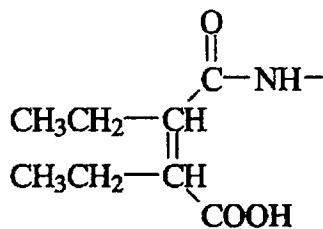
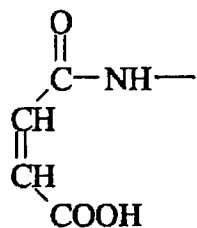
有關本發明之羥基聚醯胺之製造，此等之二羧酸 $Z(\text{COOH})_2$ 可單獨使用，或 2 種以上組合使用亦可。但是

(22)

，如上所述，對苯二酸、及 4,4'-聯苯二羧酸等之具有剛直骨幹之聚苯并噁唑樹脂先驅物，由於其本身之鹼性水溶液及對有機溶劑之溶解性降低，與對水銀燈射出光之 i 線穿透性下降，單獨以此作為 $Z(\text{COOH})_2$ 使用並不理想。

又，本發明之羥基聚醯胺，其末端基以特定之有機基封鏈為理想。此等之封鏈基，可舉例如日本特開平 5-197153 號公報所記載之有機基。以該封鏈基封鏈時，可期待加熱硬化後良好硬化浮彫圖型之機械物性或形狀。此等之封鏈基之中，合適者列舉如下。

(23)



又，本發明之羥基聚醯胺，由上述之雙胺基苯酚化合物以外之二胺縮合亦可。其一例如，將具有矽原子之二胺與二羧酸所成單元縮合。由此，可提高對成爲基板之矽晶片之接著力。理想之該二胺，可列舉如雙（4-胺基苯酚）二甲基矽烷、雙（4-胺基苯酚）四甲基矽氧烷、雙（p-胺基苯酚）四甲基二矽氧烷、雙（γ-胺基丙基）四甲基二

(24)

矽氧烷、1,4-雙(γ-胺基丙基二甲基甲矽烷基)苯、雙(4-胺基丁基)四甲基二矽氧烷、雙(γ-胺丙基)四苯基二矽氧烷等。

上述之雙胺基苯酚以外之含二胺單元縮合時，全二胺中該雙胺基苯酚化合物，以70~100莫耳%為理想，80~100莫耳%更為理想。

本發明之羥基聚醯胺之製造方法，以酸氯化物法為例說明如下。

酸氯化物法，使用之酸氯化物，首先於N,N-二甲基甲醯胺、吡啶等之觸媒存在下，二羧酸與過剩量之氯化硫戊烷反應，過剩之氯化硫戊烷由加熱及減壓將其餾除後，殘留物以己烷、甲苯等之溶劑再結晶，將所得之酸氯化物離析使用，亦可不離析原樣使用。如此所製造之二羧酸氯化物，與雙胺基苯酚化合物同時，通常溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮、或N,N-二甲基乙醯胺等之極性溶劑，於三乙胺、或吡啶等之鹼內容劑存在下，於室溫乃至-30℃反應，可得到羥基聚醯胺。

由使用至少1種上述雙胺基苯酚化合物 $X(OH)_2(NH)_2$ ，與至少1種上述二羧酸 $Y(COOH)_2$ 所得之羥基聚醯胺之重複單元之配列，不論其為嵌段或無規均可。又，二羧酸 $Y(COOH)_2$ 來源之重複單元，與二羧酸 $Z(COOH)_2$ 來源之重複單元之配列不論其為嵌段或無規均可。

此時，2種以上之雙胺基苯酚化合物，或2種以上之二羧酸同時加入反應溶液時，重複單元成為隨機配列。一

(25)

方面，2種以上之雙胺基苯酚化合物，或2種以上之二羧酸以時間差加入反應溶液，或1種之雙胺基苯酚化合物與1種之二羧酸之反應操作所得之羥基聚醯胺反應溶液，與至少以雙胺基苯酚化合物、或二羧酸之一方作為他種反應操作所得之羥基聚醯胺縮合時，重複單元之配列成為固定。

本發明之羥基聚醯胺，具有由加熱噁唑化反應之同時產生交聯反應之特徵。即，可得到5-胺基間苯二甲酸部份之一部份為交聯之聚苯并噁唑樹脂。

上述式(1)所示之構造中之 m 及 n ，其合計為2~1000為止之整數，理想以5~100為止最佳。此處， m 與 n 之合計超過1000時，對有機溶劑之溶解性變低操縱非常困難不理想。又，低於2時，不能得到充分物性不理想。

又， m 及 n 為滿足 $0.05 \leq (m / (m+n)) \leq 1$ 之整數，理想以 $0.1 \leq (m / (m+n)) \leq 1$ 者為佳。 $(m / (m+n))$ 之值低於0.05時由於交聯密度少，提高耐熱性耐藥品性之效果小。

(B) 交聯劑

本發明之樹脂組成物，亦可添加交聯劑。該交聯劑意味由加熱而引起交聯反應之化合物，如丙烯酸酯系化合物、環氧系化合物、羥甲基系化合物、及胺基樹脂。其中亦以丙烯酸酯系化合物及環氧系化合物為理想，以丙烯酸酯

(26)

系更爲理想。

丙烯酸酯系化合物，係於分子內含有由甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、及甲基丙烯醯胺等所選基之化合物。

理想之具體例可列舉如甲基丙烯醛、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸-2-(乙醯乙醯氧基)乙酯、甲基丙烯酸丙烯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸 2-二乙胺乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺乙酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸 2-乙氧乙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 2-乙己酯、甲基丙烯酸糠酯、甲基丙烯酸六氟丙酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸 3-(三甲氧甲矽烷基)丙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯醛、丙烯醯胺、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸己酯、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸 2-甲氧乙酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸 3-(三甲氧甲矽烷基)丙酯、甲氧基二乙二醇丙烯酸酯、苯氧基乙基丙烯酸酯、環氧丙基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、2-羥基 1,3-二甲基丙烯氧基丙烷、2-羥基 1,3-二丙烯氧基丙烷、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、四羥甲基甲烷三甲基丙烯酸酯、四羥甲基甲烷三丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、四羥甲基甲烷

(27)

四丙烯酸酯、三羥甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、三聚異氰酸
EO 變性三丙烯酸酯、雙酚 A EO 變性二丙烯酸酯等。

又，日本新中村化學工業公司製 NK-酯系可列舉如
M-20G、M-40G、M-90G、M-230G、CB-1、SA、S、AMP-
10G、AMP-20G、AMP-60G、AMP-90G、A-SA、LA、L、
1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G、BG、HD、NPG、
9PG、701、BPE-100、BPE-200、BPE-500、BPE-1300、
A-200、A-400、A-600、A-HD、A-NPG、APG-200、APG-
400、APG-700、A-BPE-4、701A、A-TMPT、A-TMM-3、
A-TMM-3L、及 A-TMMT（任一者均為商品名）。

又，日本共榮社化學製輕酯系列可列舉如 M、E、NB
、1B、EH、ID、L、L-5、L-7、TD、L-8、S、MC、
130MA、041MA、CH、THF、BZ、PO、IB-X、HO、HOP
、HOA、HOP-A、HOB、A、HO-MS、HO-HH、HO-MMP
、G、P-1M、P-2M、EG、2EG、1.4BG、1.6HX、1.9ND、
TMP、G-101P、G-201P、BP-2EM、TB、IS、MTG、BO、
CL、3EG、4EG、9EG、14EG、NP、M-3F、M-4F、M-6f
、FM-108、1.3BG、及 1.10DC（任一者均為商品名）。

又，日本共榮社化學製輕丙烯酸酯系列可列舉如 IAA
、L-A、S-A、BO-A、EC-A、MTG-A、130A、DPM-A、
PO-A、P-200A、NP-4EA、NP-8EA、THF-A、IB-XA、
HOA、HOP-A、M-600A、HOA-MS、HOA-MPE、3EG-A、
4EG-A、9EG-A、14EG-A、NP-A、TMP-6EO-3A、PE-3A
、PE-4A、DPE-6A、BA-104、BA-134、及 G201P（任一

(28)

者均為商品名)。

又，日本共榮社化學製環氧酯系列可列舉如 M-600A、40EM、70PA、200PA、80MFA、3002M、及 3002A (任一者均為商品名)。

又，日本東亞合成公司製 Aronix 系列可列舉如 M-101、M-102、M-110、M-111、M-113、M-117、M-120、M-208、M-210、M-211、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-400、M-408、M-450、M-5300、M-5400、M-5600、及 M-5700 (任一者均為商品名)。

又，日本興人社製可列舉如 DMAEA、DMPAA、DMAA、ACMO、NIPAM、及 DEAA (任一者均為商品名)。

此等之丙烯酸酯中，亦以具 2 個以上熱聚合官能基之化合物者特別理想。

環氧系化合物，係指分子內具有由環氧化物、及環己烯氧化物所選基之化合物。

理想之具體例可列舉如乙二醇二環氧丙基醚、二乙二醇二環氧丙基醚、甘油環氧丙基醚、季戊二醇環氧丙基醚、三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、三聚異氰酸三環氧丙基酯等。

又，日本共榮社化學公司製 Epolite 系列可列舉如 40E、100E、200E、400E、70P、200P、400P、1500NP、

(29)

1600、80MF、100MF、4000、3002 等（任一者均為商品名）。

此等之環氧合物亦以具有 2 個環氧化基化合物為特別理想。

羥甲基系化合物係指分子內具有羥甲基或烷氧甲基之苯酚衍生物。理想的具體例可列舉如日本本州化學工業公司製 DML-PC、DML-OC、DML-OCHP、TML-BP，日本旭有機材工業公司製 46DMOC，DM-BIOC-F、26DMPCHP、TM-BIP-A、TMP 等（任一者均為商品名）。

胺樹脂係指三聚氰胺樹脂、苯并鳥糞胺樹脂、尿素樹脂、甘醇尿素樹脂、羥基乙烯尿素樹脂、及此等之衍生物。理想之具體例可列舉如日本三和 Chemical 公司製 Nikalac 系列，MW-30HM、MW-100LM、M-270、MX280、MX290，日本三井 Saitex 公司製 Saimel series，235、303、1123、1170 等（任一者均為商品名）。

以上所述交聯劑單獨使用或 2 種以上混合使用均可。

本發明之樹脂組成物，添加交聯劑時之配合量，相對於 100 質量份羥基聚醯胺，以 1~50 質量份為理想，3~20 質量份更為理想。交聯劑之配合量低於 1 質量份時，添加之效果少，反之超過 50 質量份時，組成物之安定性或平版印刷特性惡化。

（C）光活性化合物

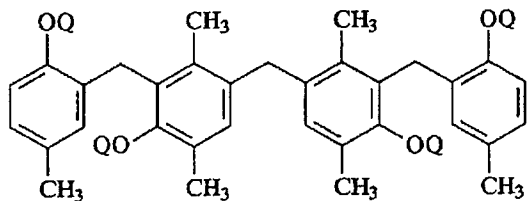
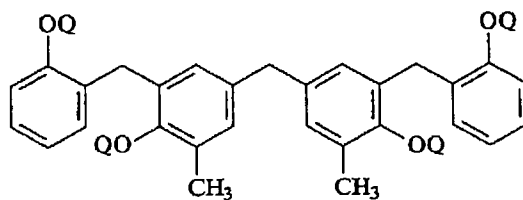
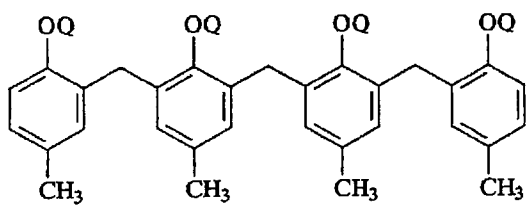
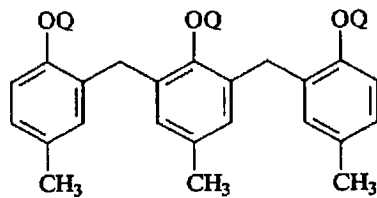
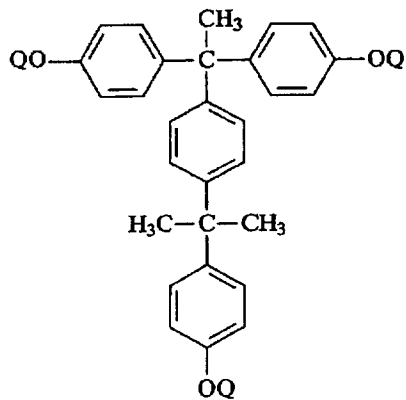
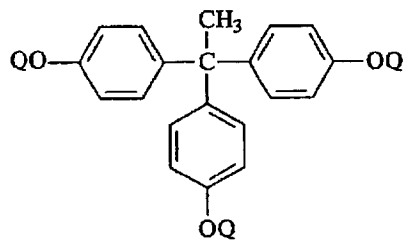
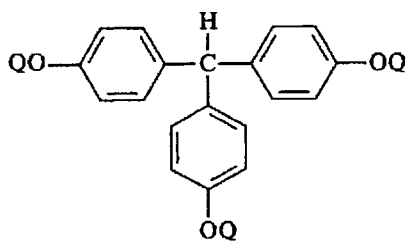
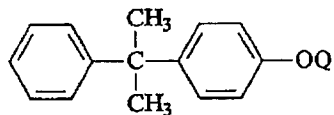
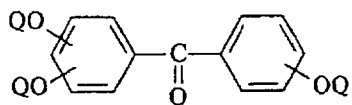
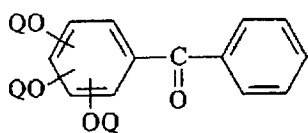
本發明之樹脂組成物可原樣熱硬化使用，添加光活性

(30)

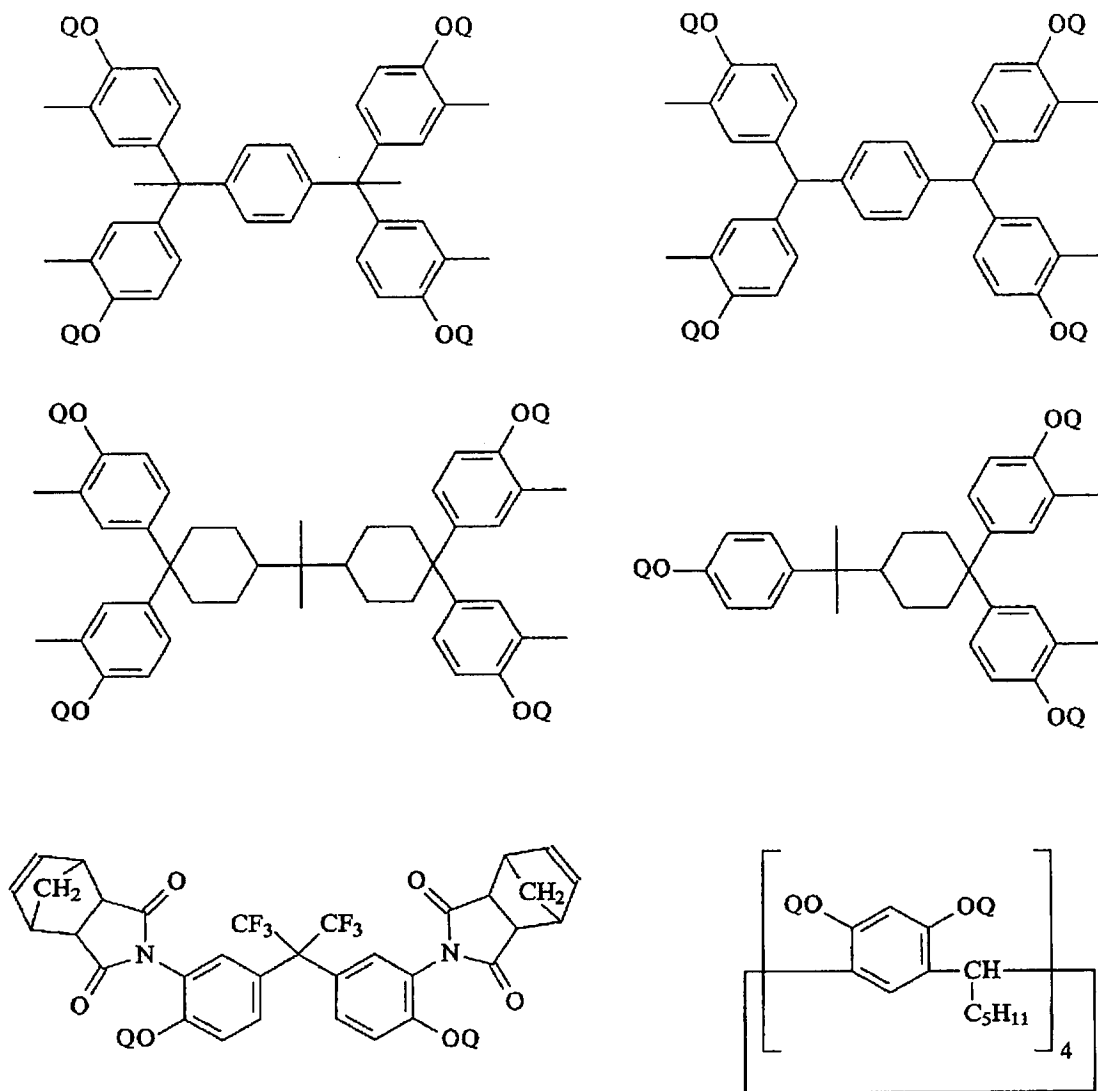
化合物作為具有正型感光性樹脂組成物使用時，可形成浮彫圖型為理想。

理想之光活性化合物（以下以「PAC」稱之），可列舉如感光性二重氮醌化合物。具體的為具有 1,2-苯并醌二迭氮、或 1,2-萘醌二迭氮構造之化合物，含美國專利第 2,772,972 號、同第 2,797,213 號、同 3,669,658 號等公知之物質。此等化合物之理想例列舉如下。

(31)



(32)



(式中，Q 為氫原子或萘醌二迭氮磺酸酯基，所有之 Q 無同時為氫原子者)

於本發明樹脂組成物 PAC 之配合量，相對於 100 質量份羥基聚醯胺，PAC 以 1~100 質量份為理想，5~30 質量更為理想。PAC 之配合量低於 1 質量份時，光彫刻性容易不良，又顯影時之膜減變大。反之超過 100 質量份時顯影產生殘渣不能得到良好的圖型。

(D) 有機溶劑

本發明之樹脂組成物，將羥基醯胺溶解於有機溶劑，

(33)

成爲清漆狀使用，可容易塗敷於基板爲理想。

如此之有機溶劑，可單獨或混合使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、環戊醇、環己烷、 γ -丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞碇、二乙醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚醋酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、甲基-1,3-丁二醇醋酸酯、1,3-丁二醇-3-單甲基醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、苯氧基甲醇等。

於本發明之樹脂組成物有機溶劑之配合量，相對於100質量份羥基聚醯胺，以70~900爲理想，100~400爲更理想。

(E) 其他添加劑

本發明之樹脂組成物，依必要可添加染料、界面活性劑、安定劑，爲提高與基板之密合性亦可添加密合助劑等之添加劑。又，本發明之具有正型感光性樹脂組成物，亦可添加溶解促進劑。

上述添加劑更具體的說明，染料可列舉如甲基紫、水晶紫、孔雀綠等。

又，界面活性劑可列舉如聚丙二醇、或聚氧基乙烯月桂酸醚等之聚乙二醇類，或由其衍生物所成之非離子系界面活性劑、Florite（商品名，日本住友 3M 公司製）、Megafac（商品名，日本大日本油墨化學工業公司製）、

(34)

或 Sulfron (商品名, 日本旭硝子公司製) 等之氟系界面活性劑, KP-341 (商品名, 日本信越化學工業公司製)、DBE (商品名, 日本氮氣公司製)、GRANOL (商品名, 日本共榮社化學公司製) 等之有機矽氧烷界面活性劑。

密合助劑可列舉如烷基咪唑啉、丁酸、聚羥基苯乙烯、聚乙烯甲醚、t-丁基清漆、環氧矽烷、環氧聚合物、及各種矽烷偶合劑。

矽烷偶合劑之具體理想例可列舉如 3-甲基丙烯氧基丙基三烷氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基二烷氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基烷氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二烷氧基矽烷、3-胺基丙基三烷氧基矽烷或 3-胺基丙基二烷氧基矽烷, 與酸酐或酸二酐之反應物, 3-胺基丙基三烷氧基矽烷或 3-胺基丙基二烷氧基矽烷之胺基以胺基甲酸酯基或尿素基變換者。此時之烷基為甲基、乙基、丁基等, 酸酐為馬來酸酐、鄰苯二酸酐等, 酸二酐如均苯四酸二酐、3,3',4,4'-苯并酚四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二酸二酐等, 氨基甲酸酯基如 t-丁氧基羰基胺等, 尿素基如苯基胺基羰基胺等。

又, 溶解促進劑, 以具有苯酚性羥基之化合物為理想, 可舉例如雙酚、或 Metris PC、Mtetra PC (商品名, 日本本州化學工業公司製) 等之直鏈狀苯酚化合物 TRris P-PHBA、Tris P-PA 等之非直鏈狀苯酚化合物 (商品名, 日本本州化學工業公司製), 二苯基甲烷之苯基之氫原子 2~5 個以羥基取代之化合物, 3,3-二苯基丙烷之苯基之氫

(35)

原子 1~5 個以羥基取代之化合物。2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷與 5-原菠烷-2,3-二羧酸酐之 1 對 2 反應物、雙-(3-胺基-4-羥基苯基)碼與 1,2-環己基二羧酸酐之 1 對 2 反應物等。

< 硬化浮彫圖型與半導體裝置之製造方法 >

本發明之硬化浮彫圖型之製造方法，係使用上述之具有正型感光性樹脂組成物，依以下之步驟進行製造。

首先，該組成物塗敷於成爲基板之半導體晶片。此時，爲提高該組成物與基板之接著性目的，預先以矽烷偶合劑等密合助劑於基板預先作前塗敷亦可。其塗敷方法，可列舉如使用旋轉器旋轉塗敷，使用噴霧塗敷器噴漆塗敷，浸漬、印刷、輥輪塗敷等。其中，以旋轉塗敷方法，因改變旋轉器之轉數可容易控制膜厚爲理想。該組成物之塗敷膜厚以設定爲 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 爲理想。

其次，預焙乾燥塗膜後，以指定圖型光罩照射活性光線。乾燥溫度以 $60 \sim 135^\circ\text{C}$ 爲理想。活性光線可使用 X 線、電子線、紫外線、可視光線等，以 $200 \sim 500 \text{ nm}$ 之波長爲理想，以 i 線（波長 365 nm ）爲特別理想。曝光機通常使接觸對準器或逐次移動曝光裝置。又，亦可由化學線之雷射照射直接進行描繪圖型。

其次，將照射部以顯影液溶解去除，可得到正型浮彫圖型。

此處所使用之顯影液，可適合使用氫氧化鈉、氫氧化

(36)

鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、甲基矽酸鈉、氨水等無機鹼類，乙胺、n-丙胺等之第一胺類、二乙胺、二-n-丙胺等之第二胺類，三乙胺、甲基二乙胺等之第三胺類，二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之醇胺類，四甲基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物等之第四類銨鹽等鹼類之水溶液，及此等適量的添加甲醇、乙醇等之醇類或界面活性劑之水溶液。顯影之方法，可用噴霧、攪練法、浸漬、超音波等之方式。特別是半導體裝置之製造步驟，多數使用四甲基銨氫氧化物之2.38%之水溶液，顯影時間，以5分鐘以內者為理想。

其次，將由顯影所形成之正型浮彫圖型洗淨，洗淨液以使用蒸餾水為理想。

其次，由250~400℃進行加熱處理，除了脫水環化反應，產生交聯反應，可得到由聚苯并噁唑樹脂所成之耐熱性、耐藥品性、及耐焊劑性優之硬化浮彫圖型。將如此所得之硬化浮彫圖型，可適合使用於半導體裝置之製造。

【實施方式】

以下以實施例詳細說明本發明本發明不限於實施例。

< 羥基聚醯胺之合成 >

實施例 1

於1公升3口燒瓶將18.1 g (0.10 mol) 之5-胺基間苯二甲酸以N-甲基-2-吡咯烷酮200 g及吡啶15.8 g (0.20 mol) 之混合溶劑溶解，於所得之溶液，滴入溶解於

(37)

36 g γ -丁內酯之氯甲酸乙酯 11.9 g (0.11 mol)，於室溫攪拌 2 小時。將其冰冷至 0°C，於 30 分鐘不超過 10°C 條件將 35.7 g (0.30 mol) 溶解於 105 g γ -丁內酯之氯化硫戊烷滴入。於不超過 10°C 冰冷下攪拌 1 小時後，回溫至室溫，使用真空泵幫，將未反應之氯化硫戊烷與副產物之亞硫酸氣餾去。此溶液為反應液 1。

其次，於 0.5 公升之三角燒瓶中，於 29.5 g (0.10 mol) 4,4'-氧基雙苯甲酸二氯化物，將 90 g γ -丁內酯加入溶解。此溶液為反應液 2。

於 2 公升可分離之燒瓶中，將 80.6 g (0.22 mol) 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯)六氟丙烷溶解於 283 g 乾燥之 N-甲基-2-吡咯烷酮，添加 31.6 g (0.40 mol) 吡啶後，冷卻至 0°C。一方面，將反應液 1 與反應液 2 分別移至滴入漏斗，於上述冷卻之溶液同時滴入反應液 1 與反應液 2。滴入終了後，回至室溫，攪拌 2 小時。將反應液移至 10 公升燒杯，於反應液加入蒸餾水 5 公升，沈澱生成之聚合物。除去上澄之溶液，加入 1.5 公升之四氫呋喃再溶解。再加入蒸餾水 5 公升，沈澱生成之聚合物。除去上澄之溶液，加入 1.5 公升之四氫呋喃再溶解。該操作再進行一次後，通入以四氫呋喃取代之陰離子交換樹脂、陽離子交換樹脂填充之柱，該溶液滴入 10 公升之蒸餾水，將沈澱物過濾收集，於 40°C 48 小時真空乾燥時，得到羥基聚醯胺 (A-1)。

由滲透色譜儀 (GPC) 測定之 A-1 之聚苯乙烯換算重

(38)

量平均分子量為 12000 (Mw)。GPC 之分析條件如下。

柱：日本昭和電工公司製 商標名 Shodex 805 / 804
/ 803 直列

容離液：四氫呋喃 40℃

流速 1.0 ml / 分

檢出器：日本昭和電工製 商標名 Shodex RI- SE-61

實施例 2

於實施例 1，使用 18.1 g (0.11 mol) 之 5-原菠烷 2,3-二羧酸酐取代 11.9 g (0.11 mol) 之氯化甲酸乙酯以外，與實施例 1 同樣得到羥基聚醯胺 (A-2)。但是，5-胺基間苯二甲酸與 5-原菠烷 2,3-二羧酸酐之反應，滴入終了後於室溫則為 150 小時。A-2 之聚苯乙烯換換算重量平均分子量為 14000 (Mw)。反應終了之時間，由滲透色譜儀確認全無原料之高峯。其他實施例亦同樣實施。(GPC) GPC 之分析條件如下。

柱：日本昭和電工公司製 商標名 Shodex KF 801 /
801 / 802

容離液：四氫呋喃 40℃

流速 1.0 ml / 分

檢出器：日本-日本分光公司製 商標名 UV-975

實施例 3

於實施例 1，使用 21.0 g (0.11 mol) 之 p-甲苯磺酸

(39)

氯化物取代 11.9 g (0.11 mol) 之氯化甲酸乙酯以外，全部與實施例 1 同樣得到羥基聚醯胺 (A-3)。但是，5-胺基間苯二甲酸與甲苯磺酸氯化物之反應，滴入終了後於室溫則為 2 小時。A-3 之聚苯乙烯換換算重量平均分子量為 15000 (Mw)。

實施例 4

於實施例 1，使用 18.9 g (0.11 mol) 之 4-乙炔基-1,2 鄰苯二酸酐取代 11.9 g (0.11 mol) 之氯化甲酸乙酯以外，全部與實施例 1 同樣得到羥基聚醯胺 (A-4)。但是，5-胺基間苯二甲酸與 4-乙炔基-1,2 鄰苯二酸酐之反應，滴入終了後於室溫則要 15 小時。A-4 之聚苯乙烯換換算重量平均分子量為 9000 (Mw)。

實施例 5

於實施例 1，使用 16.3 g (0.11 mol) 之 o-鄰苯二酸酐取代 11.9 g (0.11 mol) 之氯化甲酸乙酯以外，與實施例 1 同樣得到羥基聚醯胺 (A-5)。但是，5-胺基間苯二甲酸與 o-鄰苯二酸酐之反應，滴入終了後於室溫則要 15 小時。A-5 之聚苯乙烯換換算重量平均分子量為 10000 (Mw)。

實施例 6

於實施例 1，使用 11.5 g (0.11 mol) 之巴豆酸氯化

(40)

物取代 11.9 g (0.11 mol) 之氯化甲酸乙酯以外，與實施例 1 同樣得到羥基聚醯胺 (A-6)。但是，5-胺基間苯二甲酸與巴豆酸氯化物之反應，滴入終了後於室溫則為 2 小時。A-6 之聚苯乙烯換換算重量平均分子量為 12000 (Mw)。

實施例 7

於實施例 1，使用 18.3 g (0.11 mol) 之桂皮酸氯化物取代 11.9 g (0.11 mol) 之氯化甲酸乙酯以外，與實施例 1 同樣得到羥基聚醯胺 (A-7)。但是，5-胺基間苯二甲酸與桂皮酸氯化物之反應，滴入終了後於室溫則為 2 小時。A-7 之聚苯乙烯換換算重量平均分子量為 9000 (Mw)。

實施例 8

於實施例 1，使用 17.1 g (0.11 mol) 之甲基丙烯醯氧乙基異氰酸酯取代 11.9 g (0.11 mol) 之氯化甲酸乙酯以外，與實施例 1 同樣得到羥基聚醯胺 (A-8)。但是，5-胺基間苯二甲酸與甲基丙烯醯氧乙基異氰酸酯之反應，滴入終了後於室溫則為 2 小時。A-8 之聚苯乙烯換換算重量平均分子量為 12000 (Mw)。

比較例 1

於實施例 1，不製作反應液 1，反應液 2 之 4,4'氧基

(41)

雙安息香酸二氧化物之添加量變為 59.0 g (0.20 mol) 以外，全與實施例 1 同樣，得到羥基聚醯胺 (B-1) 。 B-1 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 13000 (Mw) 。

比較例 2

於實施例 1，不製作反應液 1，反應液 2 之 4,4' 氧基雙安息香酸二氧化物之變更為對苯二酸二氯化物 37.15 g (0.20 mol) 以外，全與實施例 1 同樣，得到羥基聚醯胺 (B-2) 。 B-2 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 10000 (Mw) 。

< PAC 之合成 >

參考例 1

於容量 1L 之可分離式燒瓶投入 2,2-雙 (3-胺基 -4-羥基苯酚) -己氟丙烷 109.9 g (0.30 mol) ，四氫呋喃 (THF) 330 g ，吡啶 47.5 g (0.60 mol) ，將其於室溫下加入 5-原菠烷 -2,3-二羧酸酐粉體原樣 93.6 g (0.57 mol) ，原樣於室溫攪拌 3 日進行反應後，於高速液體色譜儀 (HPLC) 法確認反應時，全無原料檢出，檢出之生成物純度為 94% 。將該反應液原樣滴入 1L 之離子交換水中攪拌，濾別析出物後，將 500 ml THF 加入攪拌溶解，將該均勻液通過填充陽離子交樹脂：Amberlist 15 (Organo 公司製) 之玻璃柱去除殘存之吡啶。其次將該溶液滴入 3L 高速攪拌之離子交換水中析出生成物，將其離別後，以真空

(42)

乾燥。

生成物之醯亞胺化，以 IR 光譜出現於 1394 cm^{-1} 及 1774 cm^{-1} 之胺亞胺基之特性吸收不存在 1540 cm^{-1} 及 1650 cm^{-1} 附近之醯胺基之特性吸收，及由 NMR 光譜不存在醯胺及羧酸之質子高峯確認。

其次加入生成物 65.9 g (0.10 mol)，及 1,2-萘氧基二迭氮-4-磺醯氯化物 53.7 g (0.20 mol) 及丙酮 560 g ，於 20°C 攪拌溶解。以丙酮 106.2 g 稀釋之三乙胺 21.2 g (0.21 mol)，於 30 分鐘以一定速度滴入。此時，使用冰水浴將反應液控制於 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 之溫度範圍。

滴入終了後，更於 20°C 攪拌 30 分鐘放置後，將 36 重量%濃度之鹽酸水溶液 5.6 g 一次投入，其次將反應液於冰水浴冷卻，將析出之固體成分吸引濾別。此時將所得之濾液，於 0.5 重量%濃度之鹽酸水溶液 5 L，以 1 小時於攪拌下滴入，析出目的物，吸引濾別回收。將所得之餅狀回收物再以 5 L 離子交換水分散，攪拌，洗淨，濾別回收，該水洗操作重複 3 次。將最後所得之餅狀物以 40°C 真空乾燥 24 小時，得到感光性二重氮醯化合物 (Q-2)。

< 樹脂組成物之調製 >

上述實施例 1 至 8，及比較例 1 至 2 所得之羥基聚醯胺 (A-1 至 A-8)，及 B-1 至 B-2 100 質量份，上述參考例 1 所得感光性二重氮醯化合物 (Q-2)，或下述化學式所示感光性二重氮醯化合物 (日本東洋合成公司製) (Q-

(43)

1) 20 質量份，具有下述式 C-1 至 C-6 構造之交聯劑 10 質量份以 GBL 170 質量份溶解後，以 $0.2 \mu\text{m}$ 之過濾器過濾，調製表 1 所示實施例 9~35，及比較例 3~8 之具有正型感光性樹脂組成物。但，比較例 8，其組成物膠化不能製成清漆。

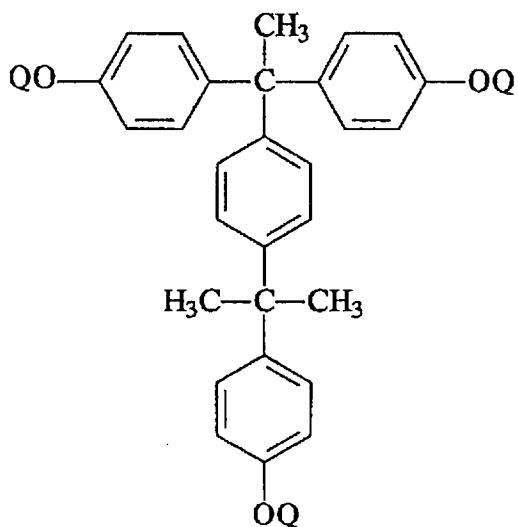
(44)

表 1

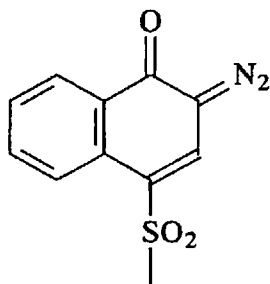
	經基聚醯胺	交聯劑	感光性二重氮醃化合物
實施例 9	A-1	無	Q-1
實施例 10	A-2	無	Q-1
實施例 11	A-3	無	Q-1
實施例 12	A-4	無	Q-1
實施例 13	A-5	無	Q-1
實施例 14	A-1	C-1	Q-2
實施例 15	A-1	C-2	Q-2
實施例 16	A-1	C-3	Q-2
實施例 17	A-1	C-4	Q-2
實施例 18	A-1	C-5	Q-2
實施例 19	A-1	C-6	Q-2
實施例 20	A-2	C-1	Q-2
實施例 21	A-2	C-4	Q-2
實施例 22	A-3	C-1	Q-2
實施例 23	A-3	C-2	Q-2
實施例 24	A-3	C-3	Q-2
實施例 25	A-3	C-4	Q-2
實施例 26	A-4	C-1	Q-2
實施例 27	A-4	C-2	Q-2
實施例 28	A-5	C-1	Q-2
實施例 29	A-1	C-1	無
實施例 30	A-1	C-2	無
實施例 31	A-1	C-4	無
實施例 32	A-2	C-1	無
實施例 33	A-3	C-2	無
實施例 34	A-4	C-2	無
實施例 35	A-5	C-1	無
比較例 3	B-1	C-1	Q-2
比較例 4	B-1	C-2	Q-2
比較例 5	B-1	C-3	Q-2
比較例 6	B-1	C-4	Q-2
比較例 7	B-1	C-1	無
比較例 8	B-2	C-1	Q-2

(45)

(Q-1) 日本東洋合成公司製 PAC

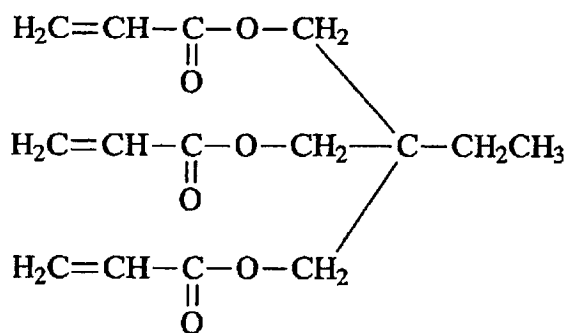


Q 爲 H 或



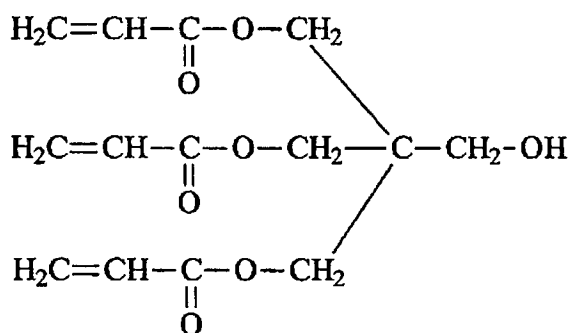
全 Q 中 4-萘醌二迭氮磺酸酯基所佔之比例爲 58%。

(C-1) 三羥甲基丙烷三丙烯酸酯

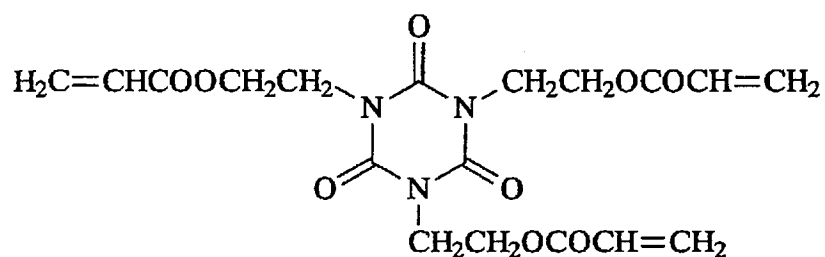


(C-2) 季戊四醇三丙烯酸酯

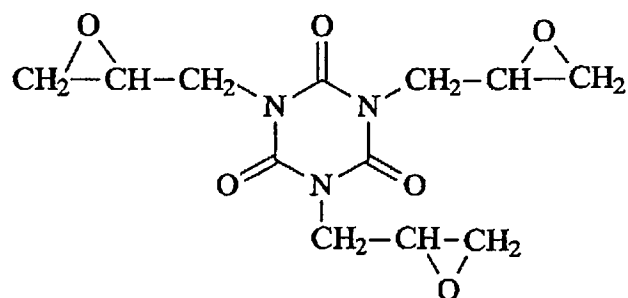
(46)



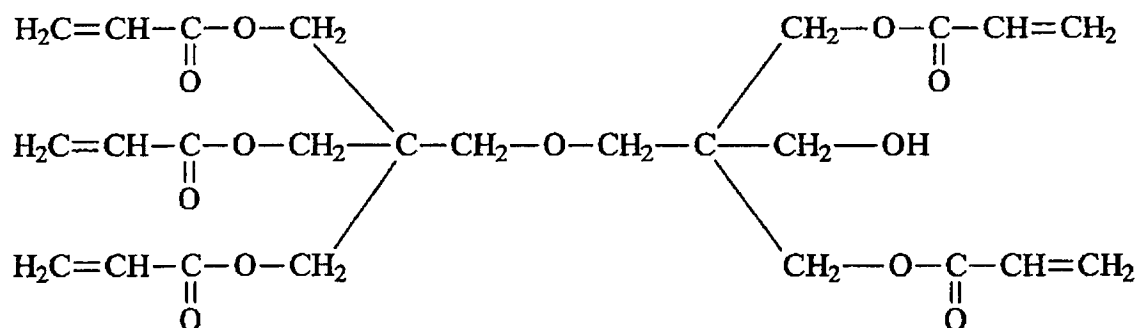
(C-3) 日本東亞合成公司製 Aronix M-315 (異氰酸變性三丙烯酸酯)



(C-4) 三環氧丙基異氰酸酯

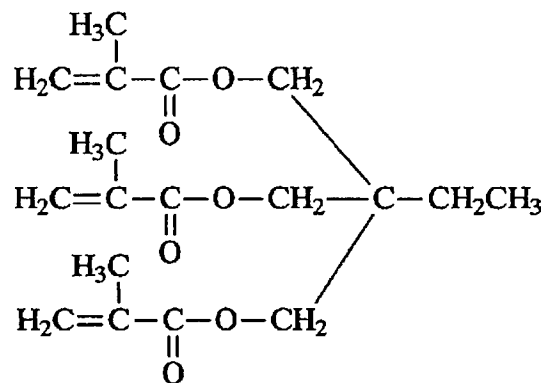


(C-5) 二季戊四醇五丙烯酸酯



(C-6) 三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯

(47)



將實施例 9~35 及比較例 3~7 所製作之樹脂組成物以日本東京 Electron 水公司製旋轉塗敷機 (Clean Track Mark 7 (商品名)) 塗敷於 5 吋矽晶片之基板上, 以 135 °C 120 秒於熱板進行預焙燒。製作膜厚 6.5 μm 之塗膜作為物性評價、耐藥品性試驗、耐焊劑試驗用, 則製作膜厚 4.5 μm 之塗膜作為平印刷特性評價用。膜厚則以日本大日本 SCREEN 製造公司製膜厚測定裝置 (Ramder Ace) 測定。

又, 有關不含感光性二重氮醜化合物樹脂組成物之實施例 29~35, 及比較例 7, 僅實施物性評價、耐藥品性試驗、及耐焊劑試驗, 不實施平印刷特性評價。

製作物性評價、耐藥品性試驗、耐焊劑試驗用附有塗膜之晶片, 使用昇溫式之烘箱 VF 200 B (日本光洋 Thermo System 公司製) 於氮氣環境下, 以 350 °C 加熱 1 小時, 製作由聚苯并噁唑樹脂所成之附塗膜晶片。使用該晶片上之塗膜, 進行物性評價之玻璃轉移溫度、熱分解溫度之測定。又, 亦進行耐藥品性試驗、耐焊劑試驗。各特性之測定評價方法如以下, 其測定結果如各表所示。

(48)

1. 熱分解溫度

使用熱分析裝置（日本島津製作所製，形式名 DTG-60A），於 50 ml/min 之流速下，以 10°C/min 之昇溫速度條件，將實施例及比較例之樹脂組成物處理硬化之塗膜，重量之減少量達 5% 時之溫度作為 5% 重量減少溫度。測定結果如表 2 所示。

表 2

	5%重量減少溫度 (°C)	玻璃轉移溫度 (°C)
實施例 9	485	320
實施例 10	480	325
實施例 11	480	320
實施例 12	480	320
實施例 13	475	315
實施例 14	465	320
實施例 15	460	320
實施例 16	460	315
實施例 17	460	330
實施例 18	465	325
實施例 19	465	320
實施例 20	460	320
實施例 21	465	330
實施例 22	465	305
實施例 23	465	310
實施例 24	460	305
實施例 25	465	320
實施例 26	455	300
實施例 27	455	300
實施例 28	460	315
實施例 29	465	315
實施例 30	460	315
實施例 31	460	330
實施例 32	460	320
實施例 33	460	310
實施例 34	465	310
實施例 35	460	315
比較例 3	460	310
比較例 4	460	310
比較例 5	455	305
比較例 6	450	310
比較例 7	460	310

(50)

2. 玻璃轉移溫度

實施例 9~35 及比較例 3~7 之樹脂組成物其硬化塗膜之玻璃轉移溫度 (T_g)，使用熱機械分析裝置 (日本島津製作所製，形式名 TMA-50) 測定。測定條件為，試料長度 10 mm、定額荷重 200 g/mm²、測定溫度範圍 25℃~450℃，昇溫速度 10℃/min、氮氣環境。測定結果如表 2 所示。

3. 耐藥品性試驗

以上述方法於 5 吋晶片上製作將實施例及比較例之樹脂組成物硬化之塗膜，測定其膜厚 (T1)。將該晶片割斷約 10 cm 角，製作耐藥品性試驗用樣品。

於 200 毫升燒杯，加入二亞碼 (DMSO) 96 g，四甲基銨氫氧化物 5 水和物 (TMAH) 4 g，作成 DMSO/TMAH 溶液。將該溶液加熱至 65℃，將耐藥品性試驗用樣品浸漬 30 分鐘。其後以純水清洗樣品，乾燥後，測定該塗膜之膜厚 (T2)，與 T1 比較，計算殘膜率。又，以光學顯微鏡觀察試驗後塗膜之形狀有無龜裂。

又，使用剝離液 (DYNALOID 公司製 Uresolve SG：羥甲基乙醇 80%，N-甲基吡咯烷酮 15%，氫氧化鉀 5%) 取代 DMSO/TMAH 溶液，以 80℃ 浸漬 20 分鐘。同樣觀察殘膜率與有無龜裂。

評價結果如表 3 所示。

實施例 9~35，全部具有良好之耐藥品性。相對於此

(51)

，比較例 3～7 使用 Uresolve SG 時被溶解。

表 3

	DMSO / TMAH 耐藥品性		Uresolve 耐藥品性		耐焊劑性	
	殘膜率	龜裂	殘膜率	龜裂	殘膜率	龜裂
實施例 9	102	無	108	無	101	無
實施例 10	100	無	110	無	100	無
實施例 11	102	無	110	無	100	無
實施例 12	102	無	108	無	100	無
實施例 13	103	無	112	無	104	無
實施例 14	101	無	102	無	100	無
實施例 15	102	無	102	無	100	無
實施例 16	101	無	103	無	100	無
實施例 17	103	無	105	無	101	無
實施例 18	101	無	100	無	100	無
實施例 19	101	無	102	無	100	無
實施例 20	101	無	102	無	100	無
實施例 21	103	無	105	無	101	無
實施例 22	101	無	102	無	100	無
實施例 23	101	無	102	無	105	無
實施例 24	102	無	103	無	107	無
實施例 25	102	無	105	無	107	無
實施例 26	104	無	99	無	107	無
實施例 27	104	無	98	無	105	無
實施例 28	102	無	102	無	100	無
實施例 29	100	無	102	無	100	無
實施例 30	102	無	101	無	100	無
實施例 31	102	無	105	無	102	無
實施例 32	101	無	101	無	101	無
實施例 33	102	無	102	無	101	無
實施例 34	104	無	100	無	106	無
實施例 35	101	無	101	無	102	無
比較例 3	99	無	0(溶解)	(溶解)	110	有
比較例 4	95	無	70(溶解)	(溶解)	110	有
比較例 5	102	無	0(溶解)	(溶解)	115	有
比較例 6	102	無	0(溶解)	(溶解)	110	有
比較例 7	100	無	0(溶解)	(溶解)	110	有

(52)

4. 耐焊劑試驗

與耐藥品性試驗同樣，以上述方法將實施例及比較例之樹脂組成物於 5 吋晶片硬化製作塗膜，測定其膜厚（T1）。於該塗膜上將焊劑（日本 Alfa Metals 公司製，商品名 Solbond，編號 R5003）旋轉塗敷於該塗膜上。將其於網格輸送帶式連續燒結爐（日本光洋 Thermo System 公司製，型式名 6841-20AMC-36）以模擬逆流焊錫條件，於氮氣環境下，高峯溫度 260℃，加熱 1 分鐘。

將上述模擬逆流焊錫處理後之該塗膜，於二甲苯浸漬 10 分鐘，其次於 2-丙醇浸漬 10 分鐘靜置將焊劑去除，乾燥後，測定該塗膜之膜厚（T2），與 T1 比較，計算殘膜率（ $T2 / T1 \times 100$ ）。又，以光學顯微鏡觀察圖型之損傷，主要以有無龜裂或皺紋評價之。

評價結果如表 3 所示。

實施例 9~35，具有良好之耐焊錫性。相對的比較例 3~7 其評價後之膜產生龜裂。

5. 平版印刷特性評價（界限曝光量與顯影時間）

於製作附有平版印刷特性用 4.5 μm 塗膜之晶片，經由附有試驗圖型交叉線，使用水銀燈之 i 線（365 nm）曝光之 Nikon1 公司製 i 線逐移動式曝光裝置（NSR2005 i8A），以變化曝光量之級差曝光。使用 Gradient Japan 公司製鹼性顯影液（2.38% TMAH 水溶液，編號 AZ300 MIF）將其於 23℃ 條件下調整顯影時間進行使顯影後之膜厚為

(53)

3.8 μm 之顯影，製作正型浮彫圖型。以 10 μm 之正方形之圖型之解像曝光量為界限曝光量，顯影時間與界限曝光量如表 4 所示。

表 4

	界限曝光量 (mJ / cm^2)	顯影時間 (秒)
實施例 9	275	84
實施例 10	275	76
實施例 11	250	170
實施例 12	375	68
實施例 13	375	68
實施例 14	250	46
實施例 15	250	38
實施例 16	250	36
實施例 17	300	54
實施例 18	275	56
實施例 19	250	50
實施例 20	250	32
實施例 21	300	52
實施例 22	450	112
實施例 23	450	92
實施例 24	400	90
實施例 25	450	120
實施例 26	275	66
實施例 27	275	58
實施例 28	275	58
比較例 3	225	76
比較例 4	225	62
比較例 5	225	56
比較例 6	225	52

(54)

實施例 9～28，及比較例 3～6，全部具有良好由 i 線逐移動式曝光裝置所成之圖型性能。

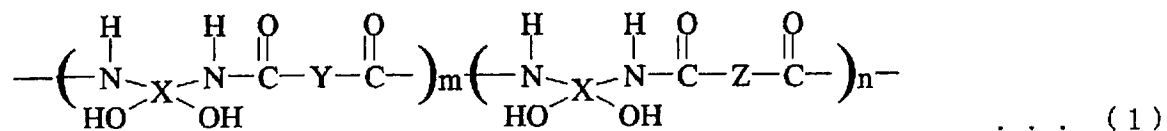
〔產業上之利用領域〕

本發明之樹脂組成物可適合使用於半導體裝置用之保護膜、層間絕緣膜、可撓性貼銅板之面塗覆層、錫焊阻膜、或液晶配向膜等領域。

五、中文發明摘要

發明之名稱：樹脂及樹脂組成物

本發明係關於一種具有一般式(1)所示構造，主鏈構造中具有5-胺基間苯二甲酸衍生物構造之羥基聚醯胺。

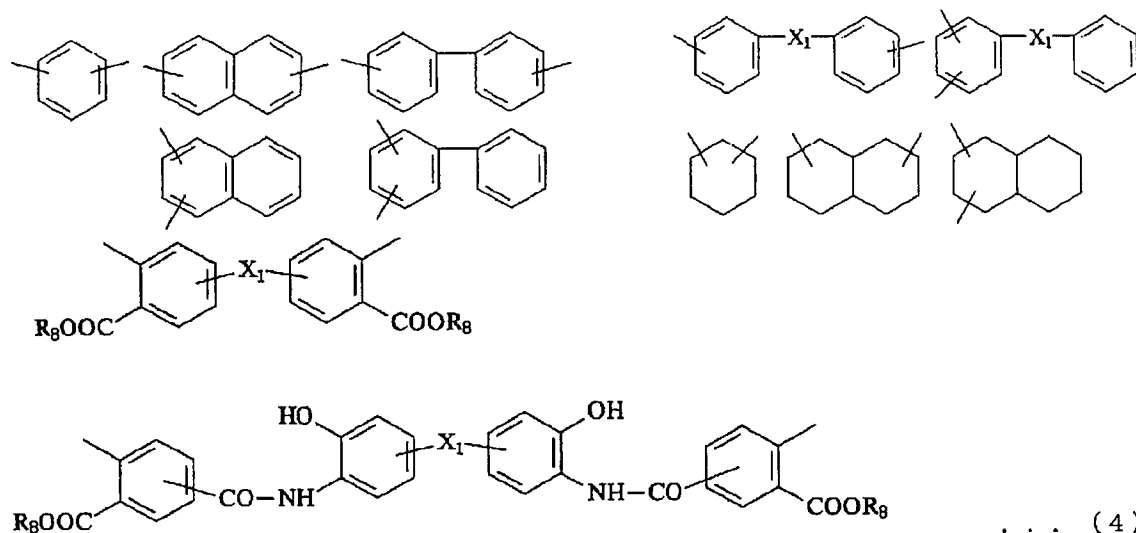


(m及n為整數，X為至少一種4價有機基，Y為至少1個具有5-胺基間苯二甲酸衍生物構造之2價有機基，Z為至少1種2價有機基)。

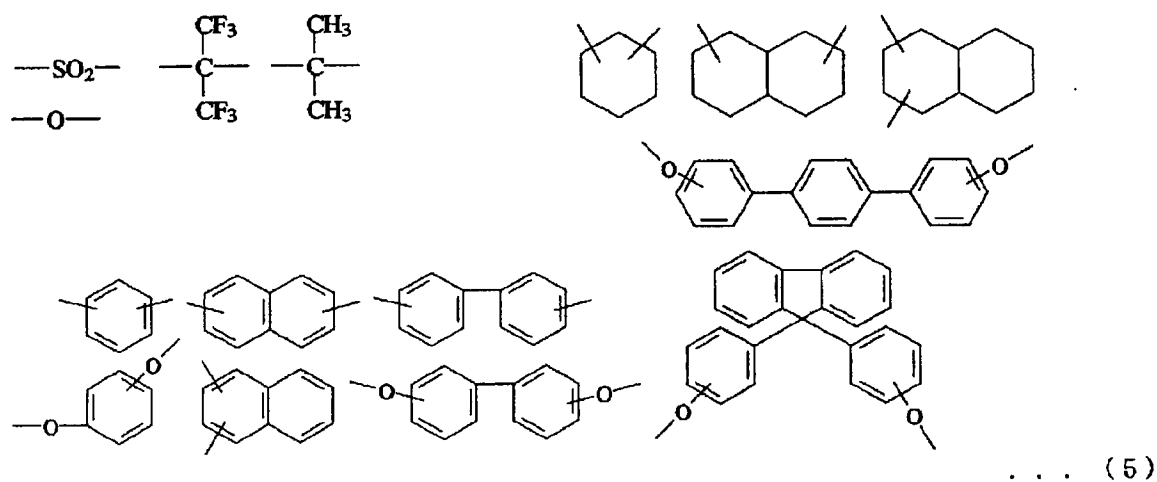
六、英文發明摘要

發明之名稱：

(2)



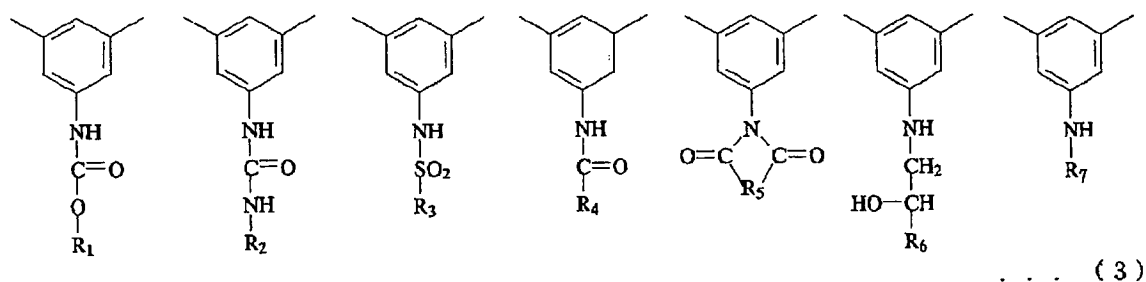
(式中所示， R_8 為 1 價之有機基， X_1 為下式 (5) 所示基中所選之 2 價有機基；又，式中之芳香族環上之氫原子為至少 1 個由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、氟原子及三氟甲基所成群中所選之基所取代亦可)



(式中之芳香族環上之氫原子為至少 1 種由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、氟原子及三氟甲基所成群中所選之基所取代亦可)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之羥基聚醯胺，其中上述 Y 為至少 1 種由下式 (3) 所示基中所選之 2 價有機基

(3)



(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 為各自獨立之 1 價有機基， R_5 為 2 價之有機基， R_7 為至少 1 種由芳烷基、芳基氧硫基、二芳基膦醯基、及 3 被取代之甲矽烷基所成群所選之基；又，式中之芳香族環上之氫原子為至少 1 種由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、氟原子及三氟甲基所成群中所選之基所取代亦可)。

3. 一種樹脂組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 或第 2 項之羥基聚醯胺 (A) 100 質量份，及有機溶劑 (D) 70~900 質量份者。

4. 一種樹脂組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 或第 2 項之羥基聚醯胺 (A) 100 質量份，交聯劑 (B) 1~50 質量份，及有機溶劑 (D) 70~900 質量份者。

5. 一種樹脂組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 或第 2 項之羥基聚醯胺 (A) 100 質量份，具有萘醌二迭氮基之光活性化合物 (C) 1~100 質量份，及有機溶劑 (D) 70~900 質量份，具有正型感光性。

6. 一種樹脂組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 或第 2 項之羥基聚醯胺 (A) 100 質量份，交聯劑 (B) 1~50 質量份，具有萘醌二迭氮基光活性化合物 (C) 1~100 質量份，及有機溶劑 (D) 70~900 質量份，具有正

(4)

型感光性。

7.如申請專利範圍第 4 或第 6 項之樹脂組成物，其中交聯劑（B）為丙烯酸酯系化合物者。

8.如申請專利範圍第 4 或第 6 項之樹脂組成物，其中交聯劑（B）為環氧系化合物者。

9.一種硬化浮彫圖型之製造方法，其特徵為含有塗敷如申請專利範圍第 5 或第 6 項之樹脂組成物於基板上之步驟；所得塗膜介由光罩以活性光線曝光、或直接照射化學射線之步驟；將曝光部或化學射線照射部由顯影液溶出去除之步驟；將所得之正型浮彫圖型以 150～400℃ 加熱步驟者。

10.一種半導體裝置，其特徵為具有由如申請專利範圍第 9 項之製造方法所得硬化浮彫圖型所成層而成者。

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：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：第 1 式

