



(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 201840643 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：107106484

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C08G73/06 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/023 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

H01L21/312 (2006.01)

H05B33/22 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2017/03/03 日本

2017-040066

2017/10/04 日本

2017-194282

(71)申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：馬場修 BABA, OSAMU (JP)；奧田良治 OKUDA, RYOJI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 74 頁

(54)名稱

樹脂組成物、樹脂片、硬化圖案及半導體電子零件或半導體裝置

(57)摘要

一種樹脂組成物，其含有：(a-1)玻璃轉移溫度為 200℃ 以上 300℃ 以下的鹼可溶性聚醯亞胺樹脂，(a-2)玻璃轉移溫度為 50℃ 以上 150℃ 以下，由鹼可溶性聚醯亞胺、鹼可溶性聚苯并噁唑、鹼可溶性聚醯胺醯亞胺、彼等的前驅物及彼等的共聚物所選出之至少 1 種類的樹脂，以及(b)感光劑，其中相對於 100 質量份的前述(a-1)成分，含有 10 質量份以上 40 質量份以下的前述(a-2)成分。依照本發明，可得到一種樹脂組成物，其係即使硬化用的加熱處理步驟之最大溫度為 150℃ 以上 220℃ 以下，所得之硬化膜也為低應力，且其後的回焊步驟中的硬化圖案之形狀變化小。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物、樹脂片、硬化圖案及半導體電子零件或半導體裝置

## 【技術領域】

【0001】本發明關於樹脂組成物、樹脂片、硬化圖案及半導體電子零件或半導體裝置。詳細而言，關於適用於半導體元件的保護膜、層間絕緣膜、有機電場發光元件的絕緣層等之樹脂組成物及其用途。

## 【先前技術】

【0002】於半導體元件的保護膜或層間絕緣膜、有機電場發光元件的絕緣層或 TFT 基板的平坦化膜中，廣泛使用耐熱性或機械特性等優異之聚醯亞胺系樹脂、聚苯并呋啞系樹脂、聚醯胺醯亞胺系樹脂等的耐熱性樹脂。此等之耐熱性樹脂係以往以在有機溶劑中的溶解性高之前驅物的狀態進行塗膜形成，使用以酚醛清漆樹脂等作為基底的光阻，將該塗膜予以圖案加工後，藉由使前驅物加熱硬化而轉換成不溶不熔的耐熱性樹脂之方法。近年來，使用其本身為可圖案加工的負型或正型之感光性樹脂組成物，而謀求不需要光阻步驟的製程簡單化。於正型及負型的感光性樹脂組成物，各自有長處及短處，按照所欲得到之目的特性之用途而靈活運用。於需要開口尺寸  $10\mu\text{m}$  以下的高解析度之用途中，正型為合適，於需要如光阻剝離液的藥液進行處理的步驟之用途中，負型為合適。

【0003】近年來，隨著半導體的高積體化或半導體記憶體的高容量化，絕緣材料的多層化或厚膜化係進展，爲了減低對於生產步驟中的半導體裝置之熱負荷或減低對於基板晶圓之應力，相對於以往需要 300℃ 以上的高溫之加熱硬化處理，進行以 250℃ 以下、進而 220℃ 以下的比較低溫之加熱處理能硬化的絕緣材料之開發。

【0004】關於此，有提案一種包含聚醯亞胺等的耐熱性樹脂與多官能烷氧基甲基交聯劑之樹脂組成物(例如，專利文獻 1)。

【0005】又，爲了提高延伸度，有提案一種包含在主鏈中具有烷二醇等的柔軟基之樹脂的樹脂組成物(例如，專利文獻 2)。

## 先前技術文獻

### 專利文獻

#### 【0006】

專利文獻 1 日本特開 2010-72143 號公報

專利文獻 2 國際公開 2014/050558 號公報

### 【發明內容】

### 發明所欲解決的問題

【0007】然而，專利文獻 1 之樹脂組成物係因交聯而喪失硬化膜的柔軟性，硬化膜容易變高應力且延伸度不足，引起半導體晶片之翹曲，或有容易因物理衝擊或熱衝擊而發生裂痕之傾向。又，此等之樹脂組成物係當將硬化用的加熱處理(以下，亦稱爲焙燒)步驟之最大溫

度設為 220℃ 以下時，在其後的回焊步驟(約 250~270℃ )中無法維持硬化圖案，有形狀崩塌之問題。

【0008】本發明係鑒於上述問題而完成者，目的在於提供一種樹脂組成物，其係即使硬化用的加熱處理步驟之最大溫度為 150℃ 以上 220℃ 以下，所得之硬化膜也為低應力，且其後的回焊步驟中的硬化圖案之形狀變化小。

### 解決問題的手段

【0009】為了解決上述問題，本發明具有下述之構成。

(1)一種樹脂組成物，其含有：(a-1)玻璃轉移溫度為 200℃ 以上 300℃ 以下的鹼可溶性聚醯亞胺樹脂，(a-2)玻璃轉移溫度為 50℃ 以上 150℃ 以下，由鹼可溶性聚醯亞胺、鹼可溶性聚苯并噁唑、鹼可溶性聚醯胺醯亞胺、彼等的前驅物及彼等的共聚物所選出之至少 1 種類的樹脂，以及(b)感光劑，

相對於 100 質量份的前述(a-1)成分，含有 10 質量份以上 40 質量份以下的前述(a-2)成分。

(2)一種樹脂片，其係由如上述之樹脂組成物構成。

(3)一種硬化圖案，其包含如上述之樹脂組成物的硬化物。

(4)一種硬化圖案之製造方法，其係使用如上述之樹脂組成物來製造硬化圖案之方法，其中加熱處理顯影後的樹脂圖案之步驟的最大溫度係比前述(a-1)成分的玻璃轉移溫度低，比前述(a-2)成分的玻璃轉移溫度高。

(5)一種半導體電子零件或半導體裝置，其配置有如上述之硬化圖案。

### 發明的效果

【0010】依照本發明，可得到一種樹脂組成物，其係即使硬化用的加熱處理步驟之最大溫度為 150℃ 以上 220℃ 以下，所得之硬化膜也為低應力，且其後的回焊步驟中的硬化圖案之形狀變化小。

### 【圖式簡單說明】

無。

### 【實施方式】

### 實施發明的形態

【0011】本發明之樹脂組成物含有：(a-1)玻璃轉移溫度為 200℃ 以上 300℃ 以下的鹼可溶性聚醯亞胺樹脂，(a-2)玻璃轉移溫度為 50℃ 以上 150℃ 以下，由鹼可溶性聚醯亞胺、鹼可溶性聚苯并呋啞、鹼可溶性聚醯胺醯亞胺、彼等的前驅物及彼等的共聚物所選出之至少 1 種類的樹脂，以及(b)感光劑，

相對於 100 質量份的前述(a-1)成分，含有 10 質量份以上 40 質量份以下的前述(a-2)成分。

【0012】玻璃轉移溫度係可使用示差掃描熱量計(DSC)求出。詳細如後述。

【0013】於本發明中，含有具有不同的玻璃轉移溫度之(a-1)成分及(a-2)成分的樹脂者，係對於為了藉由 150℃ 以上 220℃ 以下的低溫焙燒所得之硬化膜的延伸度提高及應力降低、以及硬化圖案的回焊步驟耐性提高而言重要的。

【0014】發明者們發現：即使代替此等而使用成為兩者的中間特性之玻璃轉移溫度超過 150℃ 小於 200℃ 的樹脂，也無法達成本發明之效果，僅併用 (a-1) 成分與 (a-2) 成分時，可達成如上述的本發明之效果。具體而言，代替 (a-1) 成分及 (a-2) 成分，僅使用玻璃轉移溫度超過 150℃ 小於 200℃ 的樹脂時，與僅 (a-2) 成分之情況同樣地，在回焊步驟中硬化圖案無法維持形狀，有形狀容易崩塌之傾向。以下說明推測的機制。

【0015】於本發明之樹脂組成物中，(a-1) 成分係提高 150℃ 以上 220℃ 以下的低溫焙燒時之回焊步驟耐性，(a-2) 成分係提高所得之硬化膜的延伸度。而且，(a-2) 成分係緩和所得之硬化圖案的應力，藉由與 (a-1) 成分的併用，具有能抑制回焊步驟的硬化圖案之變形的相乘效果。藉由此等之效果，可達成藉由 150℃ 以上 220℃ 以下的低溫焙燒所得之硬化膜的高延伸度、低應力及硬化圖案之回焊步驟耐性。

【0016】(a-1) 成分的玻璃轉移溫度為 200℃ 以上 300℃ 以下，於硬化圖案的回焊步驟耐性之觀點上，較佳為 220℃ 以上，更佳為 240℃ 以上。又，於樹脂組成物的保存安定性之觀點上，(a-1) 成分的玻璃轉移溫度較佳為 280℃ 以下，更佳為 270℃ 以下，特佳為 260℃ 以下。

【0017】(a-2) 成分的玻璃轉移溫度為 50℃ 以上 150℃ 以下，於硬化圖案的回焊步驟耐性之觀點上，較佳為 70℃ 以上，更佳為 90℃ 以上，特佳為 100℃ 以上。又，於硬化膜的延伸度提高及應力減低之觀點上，(a-2) 成分

的玻璃轉移溫度較佳為 140℃ 以下，更佳為 130℃ 以下，特佳為 120℃ 以下。

【0018】將本發明之樹脂組成物在 210℃ 熱硬化而得的硬化膜或硬化圖案之應力較佳為 10MPa 以上 30MPa 以下。硬化膜或硬化圖案之應力係可用應力測定裝置測定。詳細如後述。硬化膜或硬化圖案之應力係在半導體晶片的翹曲抑制之觀點上，較佳為 30MPa 以下，更佳為 25MPa 以下，尤佳為 20MPa 以下，特佳為 18MPa 以下。又，硬化膜或硬化圖案之應力係為了圖案形狀維持，較佳為 3MPa 以上，更佳為 5MPa 以上，特佳為 10MPa 以上。

【0019】本發明中所謂的「鹼可溶性」之樹脂，就是指藉由以下之方法所測定的鹼溶解速度為 60nm/分鐘以上 1,000,000nm/分鐘以下的樹脂。

【0020】以固體成分成為 35 質量%之方式，將測定對象的樹脂溶解於  $\gamma$ -丁內酯中。將此溶液塗布於 6 吋矽晶圓上，以 120℃ 的熱板預烘烤 4 分鐘，形成膜厚  $10\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$  的樹脂膜。將此浸漬於  $23\pm 1^\circ\text{C}$  的 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液中 1 分鐘，從浸漬前後的樹脂膜之膜厚的變化，求出每 1 分鐘溶解的樹脂膜之膜厚，當作鹼溶解速度。當樹脂膜以少於 1 分鐘的時間完全溶解時，測定溶解所花費的時間，由此與浸漬前的樹脂膜之膜厚，求出每 1 分鐘溶解的膜厚，將其當作鹼溶解速度。

【0021】相對於 100 質量份的(a-1)成分，本發明之樹脂組成物中的(a-2)成分之含量為 10 質量份以上 40 質

量份以下。當(a-2)成分之含量少於 10 質量份時，不能充分得到所得之硬化膜的延伸度提高及應力減低效果。當(a-2)成分之含量超過 40 質量份時，損害回焊步驟耐性。於硬化膜的延伸度提高及應力減低之觀點上，(a-2)成分之含量較佳為 12 質量份以上，更佳為 15 質量份以上，特佳為 20 質量份以上。又，於硬化圖案的回焊步驟耐性提高之觀點上，(a-2)成分之含量較佳為 37 質量份以下，更佳為 34 質量份以下，特佳為 30 質量份以下。

【0022】於所得的硬化膜之應力減低之觀點上，前述(a-1)成分的玻璃轉移溫度與前述(a-2)成分的玻璃轉移溫度之差較佳為 100℃ 以上，更佳為 130℃ 以上。又，於硬化膜的延伸度提高之觀點上，玻璃轉移溫度之差較佳為 220℃ 以下，更佳為 190℃ 以下。

【0023】本發明之樹脂組成物中所較宜使用的聚醯亞胺，例如可藉由將使四羧酸、對應的四羧酸二酐、四羧酸二酯二氯化物等與二胺、對應的二異氰酸酯化合物、三甲基矽化二胺反應而得之聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)，予以加熱處理或以酸或鹼等的化學處理進行脫水閉環而得。

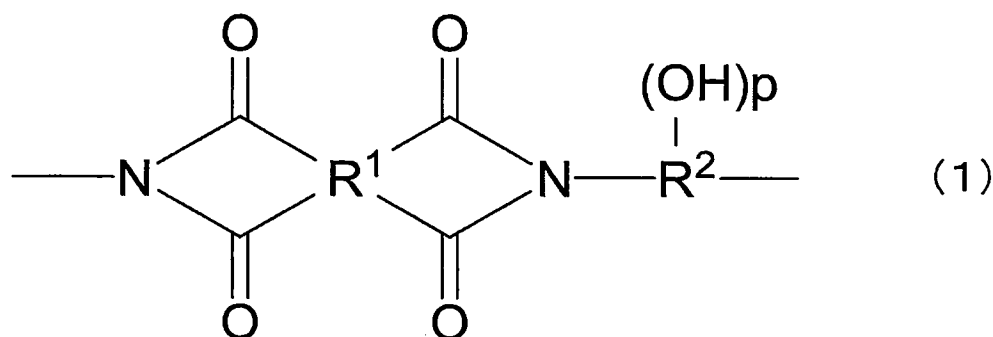
【0024】本發明之樹脂組成物中所較宜使用的聚苯并噁唑，例如可藉由將使雙胺基苯酚與二羧酸、對應的二羧醯氯、二羧酸活性酯等反應而得之聚羥基醯胺(聚苯并噁唑前驅物)，予以加熱處理或以五氧化二磷、鹼、碳二亞胺化合物等的化學處理進行脫水閉環而得。

【0025】本發明之樹脂組成物中所較宜使用的聚醯胺醯亞胺，例如可藉由將使三羧酸、對應的三羧酸酐、三羧酸酐鹵化物等與二胺或二異氰酸酯反應而得之聚醯胺醯亞胺前驅物，予以加熱處理或以酸或鹼等的化學處理進行脫水閉環而得。

【0026】再者，(a-1)成分及(a-2)成分的樹脂更佳為在聚合結束後，使其在甲醇或水等之對於聚合物而言弱溶劑中沉澱後，洗淨及乾燥而得。藉由此操作，由於能去除聚合物的低分子量成分等，而樹脂組成物的加熱硬化後機械特性升高。

【0027】作為前述(a-1)成分，較佳為具有通式(1)所示的結構單元之樹脂。樹脂之一分子中所含有的通式(1)所示的結構單元之數較佳為3以上，更佳為10以上，特佳為15以上。又，從鹼溶解性之觀點來看，結構單元數較佳為500以下，更佳為200以下，尤佳為100以下，尤更佳為70以下，特佳為50以下。

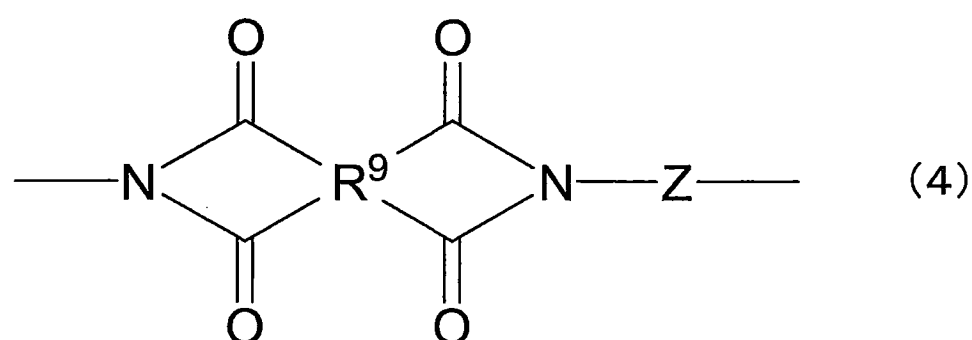
【0028】



【0029】通式(1)中， $\text{R}^1$ 表示4價的有機基， $\text{R}^2$ 表示2~6價的有機基， $p$ 表示0~4之整數。

【0030】於與包含銅元素的金屬配線或金屬電極的密著性提高之觀點上，(a-1)成分特佳為具有通式(4)所示的結構單元。樹脂之一分子中所含有的通式(4)所示的結構單元之數較佳為2以上，更佳為3以上，特佳為5以上。又，從鹼溶解性之觀點來看，結構單元數較佳為100以下，更佳為50以下，尤佳為20以下，特佳為10以下。

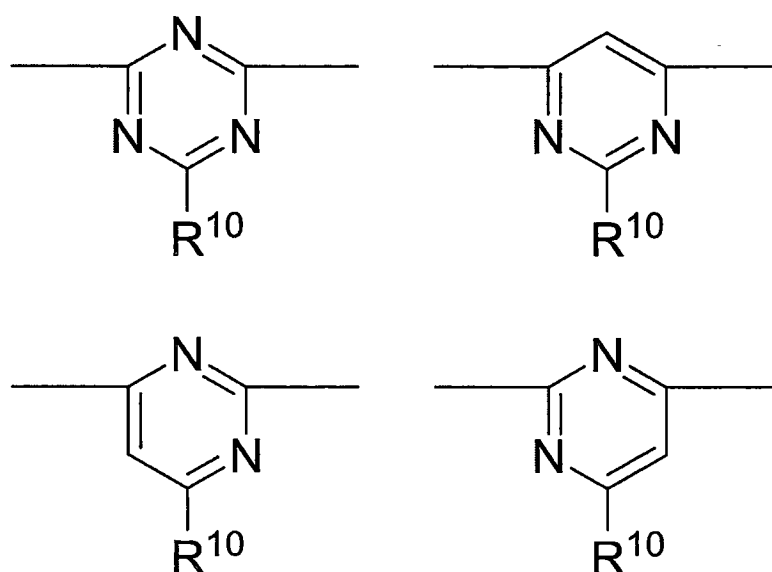
【0031】



【0032】通式(4)中， $R^9$ 表示4價的有機基，Z表示由下述之(Z-1)群組中所選出之1種類以上的基。

【0033】

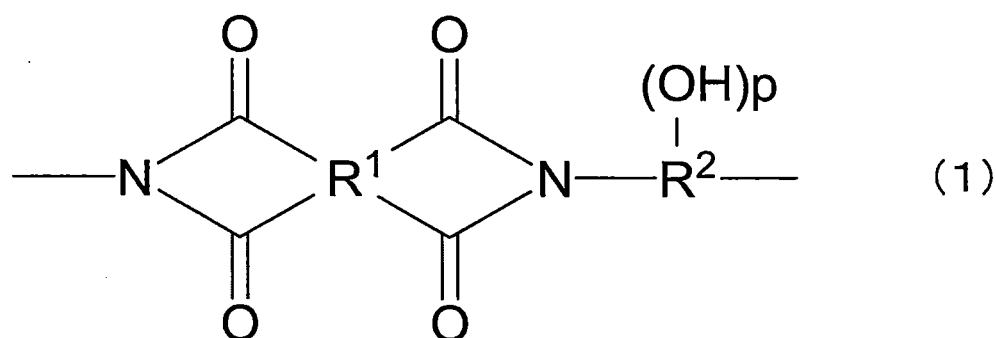
(Z-1)



【0034】式中， $R^{10}$  表示氫原子、羥基、巰基或 1 價之碳數 1~10 的烴基。

【0035】作為前述 (a-2) 成分，亦較宜使用聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚醯胺醯亞胺、彼等的前驅物及彼等的共聚物之任一樹脂。於藉由 150℃ 以上 220℃ 以下的低溫焙燒而得的硬化膜之機械特性之觀點上，特佳為具有通式 (1) 所示的結構單元之樹脂。通式 (1) 的結構單元較佳為以 (a-2) 成分的全部結構單元總數之 30% 以上含有，更佳為 50% 以上含有，尤佳為 70% 以上含有，特佳為 90% 以上含有。

【0036】

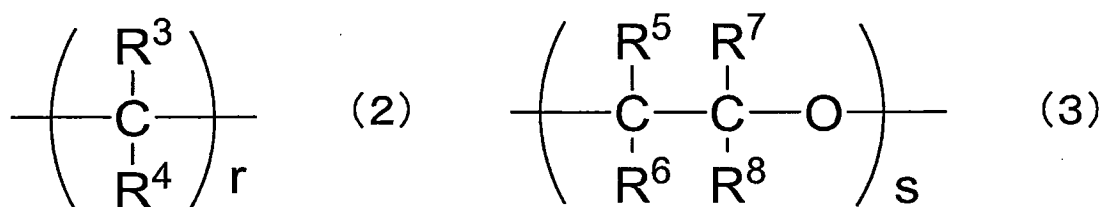


【0037】通式 (1) 中， $R^1$  表示 4 價的有機基， $R^2$  表示 2~6 價的有機基， $p$  表示 0~4 之整數。

【0038】於使玻璃轉移溫度成為 50℃ 以上 150℃ 以下之觀點上，前述 (a-2) 成分較佳為具有由通式 (2) 及通式 (3) 所示的結構單元所選出之 1 種類以上的結構單元。於使玻璃轉移溫度成為 50℃ 以上 150℃ 以下之觀點上，樹脂之一分子中所含有的通式 (2) 或 (3) 所示的結構單元之數較佳為 3 以上，更佳為 5 以上，尤佳為 10 以上，特佳

為 15 以上。又，從維持硬化圖案的高耐熱性之觀點來看，結構單元數較佳為 100 以下，更佳為 80 以下，尤佳為 50 以下，特佳為 30 以下。通式(2)及通式(3)所示的結構單元係可作為樹脂中的二胺化合物殘基、二羧酸化合物殘基、三羧酸化合物殘基及四羧酸化合物殘基之任一形態含有，但作為二胺化合物殘基含有者，於硬化膜的延伸度之觀點上較宜。

【0039】



【0040】通式(2)及通式(3)中， $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及 $\text{R}^8$ 表示氫原子或碳數 1~6 之 1 價的烴基，可相同或相異。 $r$ 表示 4~20 之整數， $s$ 表示 2~20 之整數。

【0041】通式(1)及通式(4)的 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2(\text{OH})_p$ 及 $\text{R}^9$ 係可在其骨架中包含酚性烴基、磺酸基、硫醇基等。藉由使用適度地具有酚性烴基、磺酸基或硫醇基的樹脂，可成為鹼溶解性與圖案形成性優異之感光性樹脂組成物。

【0042】通式(1)及通式(4)中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^9$ 表示四羧酸化合物殘基。作為包含 $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^9$ 的酸成分，可舉出苯均四酸、3,3',4,4'-聯苯基四甲酸、2,3,3',4'-聯苯基四甲酸、2,2',3,3'-聯苯基四甲酸、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸、2,2',3,3'-二苯基酮四甲酸、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)六氟丙烷、1,1-雙(3,4-二

羧基苯基)乙烷、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷、雙(3,4-二羧基苯基)砒、雙(3,4-二羧基苯基)醚、1,2,5,6-萘四甲酸、2,3,6,7-萘四甲酸、2,3,5,6-吡啶四甲酸、3,4,9,10-蒽四甲酸等之芳香族四羧酸，或丁烷四甲酸、1,2,3,4-環戊烷四甲酸等之脂肪族四羧酸等。此等之酸成分係可直接或作為酸酐、活性酯等使用。又，亦可組合此等 2 種類以上的酸成分而使用。

【0043】通式(1)中， $R^2(OH)_p$  表示二胺化合物殘基。作為包含  $R^2(OH)_p$  的二胺成分之例，可舉出雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、雙(3-胺基-4-羥基苯基)砒、雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、雙(3-胺基-4-羥基苯基)亞甲基、雙(3-胺基-4-羥基苯基)醚、雙(3-胺基-4-羥基)聯苯、雙(3-胺基-4-羥基苯基)萘等之含羥基的二胺；3-磺酸-4,4'-二胺基二苯基醚等之含磺酸的二胺；二巰基苯二胺等之含硫醇基的二胺；3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、苯炔、間苯二胺、對苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、雙(4-胺基苯氧基苯基)砒、雙(3-胺基苯氧基苯基)砒、雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、

2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯等之芳香族二胺，或此等的芳香族環之氫原子的一部分經碳數 1~10 的烷基或氟烷基、鹵素原子等所取代之化合物；2,4-二胺基-1,3,5-三吡啶(胍胺)、2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶(乙胍胺)、2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡啶(苯并胍胺)、2,4-二胺基-6-乙烯基-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-羥基-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-巰基-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基嘧啶、2,4-二胺基-6-甲基嘧啶、2,4-二胺基-6-苯基嘧啶、2,4-二胺基-6-乙烯基嘧啶、2,4-二胺基-6-羥基嘧啶、2,4-二胺基-6-巰基嘧啶、4,6-二胺基嘧啶、4,6-二胺基-2-甲基嘧啶、4,6-二胺基-2-苯基嘧啶、4,6-二胺基-2-乙烯基嘧啶、4,6-二胺基-2-羥基嘧啶、4,6-二胺基-2-巰基嘧啶等之具有含氮雜芳香族環的二胺；1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-雙(對胺基苯基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-雙(對胺基苯乙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,7-雙(對胺基苯基)-1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基四矽氧烷等之聚矽氧二胺；環己基二胺、亞甲基雙環己基胺等之脂環式二胺；脂肪族二胺等。又，作為含有長鏈的脂肪族基或聚環氧烷基之二胺，可舉出含有聚環氧乙烷基的「Jeffamine」(註冊商標)KH-511、Jeffamine ED-600、Jeffamine ED-900、Jeffamine ED-2003、Jeffamine EDR-148、Jeffamine EDR-176、聚氧丙烯二胺之 Jeffamine D-200、Jeffamine D-400、Jeffamine D-2000、Jeffamine D-4000(以上，商

品名，可從 HUNTSMAN(股)取得)等。此等之二胺係可直接或作為對應的二異氰酸酯化合物、三甲基矽化二胺使用。又，亦可組合此等 2 種類以上的二胺成分而使用。

【0044】若(a-2)成分具有含有長鏈的脂肪族基或聚環氧烷基之二胺殘基，則可降低樹脂的玻璃轉移溫度而較宜。因此，作為(a-2)成分，特佳為使用具有二胺殘基者，該二胺殘基具有由前述通式(2)的結構單元及前述通式(3)的結構單元所選出之結構單元。另一方面，於維持樹脂的高玻璃轉移溫度之觀點上，(a-1)成分較佳為不含此等的結構單元。

【0045】又，於(a-1)成分及/或(a-2)成分的結構單元中較佳為具有氟原子。藉由氟原子，將撥水性賦予至所得的樹脂膜之表面，可在鹼顯影時抑制顯影液從樹脂膜表面之滲透等。(a-1)成分及(a-2)成分中的氟原子含量，為了得到充分的防滲透效果，較佳為 10 質量%以上，且從在鹼水溶液中的溶解性之點來看，較佳為 20 質量%以下。

【0046】另外，於(a-1)成分及/或(a-2)成分中，在不使耐熱性降低之範圍內，作為  $R^2(OH)_p$ ，亦可共聚合具有矽氧烷結構的脂肪族二胺，可提高與支撐基板之接著性。具體而言，作為二胺成分，可舉出共聚合 1~10 莫耳%的雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對胺基苯基)八甲基五矽氧烷等。

【0047】還有，為了提高樹脂組成物的保存安定性，(a-1)成分及(a-2)成分較佳為以單胺、酸酐、單羧酸、單

醯氯化合物、單活性酯化合物等的末端封閉劑封閉主鏈末端。以提高所得之樹脂硬化膜的耐藥品性為目的，作為此等的末端封閉劑，亦可使用具有至少 1 個烯基或炔基的單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等。

【0048】使用單胺作為末端封閉劑時，相對於全部胺成分，其導入比例較佳為 0.1 莫耳%以上，特佳為 5 莫耳%以上。又，相對於全部胺成分，較佳為 60 莫耳%以下，特佳為 50 莫耳%以下。使用酸酐、單羧酸、單醯氯化合物或單活性酯化合物作為末端封閉劑時，相對於二胺成分，其導入比例較佳為 0.1 莫耳%以上，特佳為 5 莫耳%以上。另一方面，於維持樹脂的高分子量之點上，相對於二胺成分，末端封閉劑之導入比例較佳為 100 莫耳%以下，特佳為 90 莫耳%以下。藉由使複數的末端封閉劑反應，可導入複數的不同末端基。

【0049】作為單胺，較佳為苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、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-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、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-

胺基硫酚、3-胺基硫酚、4-胺基硫酚等。亦可使用 2 種類以上的此等。

【0050】作為酸酐、單羧酸、單醯氯化合物或單活性酯化合物，較佳為鄰苯二甲酸酐、順丁烯二酸酐、納迪克酸酐、環己烷二甲酸酐、3-羥基鄰苯二甲酸酐等之酸酐；3-羧基苯酚、4-羧基苯酚、3-羧基硫酚、4-羧基硫酚、1-羥基-7-羧基萘、1-羥基-6-羧基萘、1-羥基-5-羧基萘、1-巯基-7-羧基萘、1-巯基-6-羧基萘、1-巯基-5-羧基萘、3-羧基苯磺酸、4-羧基苯磺酸等之單羧酸類及此等的羧基經醯氯化之單醯氯化合物；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、2,6-二羧基萘等之二羧酸類的僅一方的羧基經醯氯化之單醯氯化合物；藉由單醯氯化合物與 N-羥基苯并三唑或 N-羥基-5-降萘烯-2,3-二羧基醯亞胺之反應而得的活性酯化合物等。亦可使用 2 種類以上的此等。

【0051】導入於(a-1)成分及(a-2)成分中的末端封閉劑，係可用以下之方法檢測出。例如，將導入有末端封閉劑的樹脂溶解於酸性溶液中，分解成構成單元的胺成分與酸酐成分，藉由氣相層析術(GC)或核磁共振(NMR)測定此，可容易地檢測出末端封閉劑。另外，藉由將導入有末端封閉劑的樹脂成分直接以熱分解氣相層析術(PGC)或紅外光譜及  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜測定，亦可容易地檢測出。

【0052】於(a-1)成分中，將經醯亞胺閉環的單元相對於全部的醯亞胺及醯亞胺前驅物單元的總量之莫耳比定義為醯亞胺環閉環率( $R_{IM}(\%)$ )時，於 220℃ 以下的低溫焙燒時之硬化膜的機械特性及耐藥品性之觀點上， $R_{IM}$ 較佳為 30%以上，更佳為 50%以上，尤佳為 70%以上，特佳為 90%以上。同樣地，使用聚醯亞胺作為(a-2)成分時，於 220℃ 以下的低溫焙燒時之硬化膜的機械特性及耐藥品性之觀點上，醯亞胺環閉環率  $R_{IM}$  較佳為 30%以上，更佳為 50%以上，尤佳為 70%以上，特佳 90%以上。

【0053】上述之醯亞胺環閉環率( $R_{IM}(\%)$ )例如可藉由以下之方法求出。首先，測定聚合物的紅外吸收光譜，確認起因於聚醯亞胺的醯亞胺結構之吸收峰(1780 $\text{cm}^{-1}$ 附近、1377 $\text{cm}^{-1}$ 附近)之存在，求出 1377 $\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰強度(X)。接著，將此聚合物在 350℃ 熱處理 1 小時，使醯亞胺環完全地閉環後，測定紅外吸收光譜，求出 1377 $\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰強度(Y)。將波峰強度(X)除以波峰強度(Y)而得之波峰強度比係相當於熱處理前聚合物中之經醯亞胺閉環的單元之莫耳比，即相當於醯亞胺環閉環率( $R_{IM}=X/Y \times 100(\%)$ )。

【0054】(a-1)成分及(a-2)成分，從縮短顯影時間之觀點來看，以前述方法所測定的鹼溶解速度較佳為 100nm/分鐘以上，更佳為 200nm/分鐘以上，尤佳為 500nm/分鐘以上，特佳為 1,000nm/分鐘以上。又，從使所得之圖案的圖案形狀成為良好之觀點來看，鹼溶解速度較佳為 200,000nm/分鐘以下，更佳為 100,000nm/分鐘

以下，尤佳為 50,000nm/分鐘以下，尤更佳為 20,000nm/分鐘以下，特佳為 15,000nm/分鐘以下。

【0055】於硬化膜的機械特性之觀點上，(a-1)成分及(a-2)成分之重量平均分子量較佳為 1,000 以上，更佳為 1,500 以上，尤佳為 5,000 以上，特佳為 10,000 以上。於鹼溶解性之觀點上，重量平均分子量較佳為 100,000 以下，更佳為 50,000 以下，尤佳為 40,000 以下，特佳為 30,000 以下。本發明中的重量平均分子量係以凝膠滲透層析術(GPC)的聚苯乙烯換算所求得之值。詳細如後述。

【0056】本發明之樹脂組成物係視需要亦可含有含苯酚的樹脂。本發明中所謂之含苯酚的樹脂，就是具有苯酚基作為構成單元之樹脂，例如可舉出聚羥基苯乙烯樹脂、鹼可溶性的酚醛清漆樹脂、可溶酚醛樹脂及苄基醚型酚樹脂，惟不受此等所限定。亦可使用 2 種類以上的此等。於此等之中，在硬化膜的可靠性之觀點上，特佳為含有(a-3)聚羥基苯乙烯樹脂(以下，亦簡稱(a-3)成分)。

【0057】(a-3)聚羥基苯乙烯樹脂例如可用眾所周知之方法，使具有不飽和鍵的苯酚衍生物進行加成聚合而得。作為具有不飽和鍵的苯酚衍生物，例如可舉出羥基苯乙烯、二羥基苯乙烯、烯丙基苯酚、香豆酸、2'-羥基查耳酮、N-羥基苯基-5-降萜烯-2,3-二羧酸鹽亞胺、白藜蘆醇、4-羥基二苯乙烯等、亦可使用 2 種以上的此等。又，亦可為與苯乙烯等之不含酚性羥基的單體之共聚物。如此地，鹼溶解速度之調整變容易。

【0058】於鹼溶解速度的調整之觀點上，(a-3)聚羥基苯乙烯樹脂較佳為具有羥基苯乙烯殘基及苯乙烯殘基之共聚物。相對於 100 莫耳%的羥基苯乙烯殘基，苯乙烯殘基之含量較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上，特佳為 15 莫耳%以上。又，相對於 100 莫耳%的羥基苯乙烯殘基，苯乙烯殘基之含量較佳為 60 莫耳%以下，更佳為 40 莫耳%以下，尤佳為 30 莫耳%以下，特佳為 25 莫耳%以下。

【0059】酚醛清漆樹脂、可溶酚醛樹脂及苄基醚型酚樹脂係可藉由眾所周知之方法，將酚類與福馬林等的醛類予以聚縮合而得。

【0060】作為酚類，例如可舉出苯酚、對甲酚、間甲酚、鄰甲酚、2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚、2,4,5-三甲基苯酚、亞甲基雙酚、亞甲基雙(對甲酚)、間苯二酚、兒茶酚、2-甲基間苯二酚、4-甲基間苯二酚、鄰氯苯酚、間氯苯酚、對氯苯酚、2,3-二氯苯酚、間甲氧基苯酚、對甲氧基苯酚、對丁氧基苯酚、鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚、2,3-二乙基苯酚、2,5-二乙基苯酚、對異丙基苯酚、 $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚等。亦可使用 2 種以上的此等。

【0061】又，作為醛類，可舉出福馬林、多聚甲醛、乙醛、苯甲醛、羥基苯甲醛、氯乙醛等。亦可使用 2 種以上的此等。

【0062】於耐藥品性之觀點上，含苯酚的樹脂之重量平均分子量較佳為 500 以上，更佳為 700 以上，尤佳為 1,000 以上，於鹼溶解性之觀點上，較佳為 50,000 以下，更佳為 40,000 以下，尤佳為 30,000 以下，特佳為 20,000 以下。重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析術 (GPC) 的聚苯乙烯換算所求出之值。

【0063】含苯酚的樹脂的玻璃轉移溫度係可使用示差掃描熱量計 (DSC) 求出。於硬化圖案的回焊步驟耐性之觀點上，玻璃轉移溫度較佳為 50℃ 以上，更佳為 70℃ 以上，尤佳為 100℃ 以上。又，於硬化膜的延伸度之觀點上，玻璃轉移溫度較佳為 200℃ 以下，更佳為 170℃ 以下，特佳為 150℃ 以下。

【0064】含苯酚的樹脂之含量，相對於 100 質量份的 (a-1) 成分，於作為感光性樹脂組成物使用時的感度提高之觀點上，較佳為 5 質量份以上，更佳為 10 質量份以上，尤佳為 15 質量份以上，特佳為 18 質量份以上。含苯酚的樹脂之含量，相對於 100 質量份的 (a-1) 成分，於硬化膜的耐熱性之觀點上，較佳為 500 質量份以下，更佳為 300 質量份以下，尤佳為 200 質量份以下，尤更佳為 100 質量份以下，特佳為 50 質量份以下。

【0065】從使顯影時間成為恰當之觀點來看，含苯酚的樹脂之鹼溶解速度較佳為 100nm/分鐘以上，更佳為 200nm/分鐘以上，尤佳為 500nm/分鐘以上，特佳為 1,000nm/分鐘以上。又，較佳為 200,000nm/分鐘以下，更佳為 100,000nm/分鐘以下，尤佳為 50,000nm/分鐘以

下，尤更佳為 20,000nm/分鐘以下，特佳為 15,000nm/分鐘以下。

【0066】本發明之樹脂組成物含有(b)感光劑。藉由含有(b)感光劑，由於紫外線曝光部在鹼顯影液或有機顯影液中的溶解性變化，於紫外線曝光後，藉由顯影液進行顯影，可得到樹脂圖案。

【0067】本發明之樹脂組成物的較佳態樣係使用(b-1)醌二疊氮化合物作為(b)感光劑。當樹脂組成物含有(b-1)醌二疊氮化合物時，由於在紫外線曝光部產生酸，曝光部在鹼水溶液中的溶解性增大，於紫外線曝光後，藉由鹼顯影可得到正型的樹脂圖案。亦可使用 2 種類以上的醌二疊氮化合物。藉此，可更增大曝光部與未曝光部的溶解速度之比，可得到高感度的感光性樹脂組成物。

【0068】作為(b-1)化合物之例，可舉出由醌二疊氮的磺酸以酯鍵結於多羥基化合物者、醌二疊氮的磺酸以磺醯胺鍵結於多胺基化合物者、醌二疊氮的磺酸以由酯鍵結及磺醯胺鍵結所選出的 1 種類以上鍵結於多羥基多胺基化合物者等。此等多羥基化合物或多胺基化合物之全部的官能基可不被醌二疊氮所取代，但較佳為官能基全體的 50 莫耳%以上被醌二疊氮所取代。藉由使用如此的醌二疊氮化合物，可得到對於一般紫外線的水銀燈之 i 線(365nm)、h 線(405nm)或 g 線(436nm)感光之正型感光性樹脂組成物。

【0069】作為醌二疊氮化合物，較宜使用 5-萘醌二疊氮磺醯基及 4-萘醌二疊氮磺醯基之任一者。可的使用在

同一分子中具有此等之基兩者的化合物，也可併用使用不同基的化合物。

【0070】醌二疊氮化合物係可藉由眾所周知的方法合成。例如，可舉出使 5-萘醌二疊氮磺醯氯與多羥基化合物在三乙胺存在下反應之方法。

【0071】相對於 100 質量份的 (a-1) 成分，樹脂組成物中的 (b-1) 化合物之含量較佳為 1~60 質量份。藉由將醌二疊氮化合物之含量設為此範圍，可謀求樹脂組成物的高感度化，可維持所得之硬化膜的延伸度等之機械特性。為了更高感度化，(b-1) 化合物之含量較佳為 3 質量份以上。又，為了不損害硬化膜的機械特性，(b-1) 化合物之含量較佳為 50 質量份以下，更佳為 40 質量份以下。再者，視需要亦可含有增感劑等。

【0072】本發明之樹脂組成物的另一較佳態樣係使用 (b-2) 光聚合起始劑作為 (b) 感光劑。樹脂組成物含有 (b-2) 光聚合起始劑及後述的 (d) 具有聚合性不飽和鍵基的化合物時，由於藉由紫外線曝光及其後的加熱處理而曝光部在鹼顯影液或有機顯影液中不溶化，故負型的圖案形成成為可能。

【0073】作為 (b-2) 光聚合起始劑，例如可舉出二苯基酮、米其勒酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮、3,3',4,4'-四(三級丁基過氧羰基)二苯基酮等之二苯基酮類；3,5-雙(二乙基胺基亞苺基)-N-甲基-4-哌啶酮、3,5-雙(二乙基胺基亞苺基)-N-乙基-4-哌啶酮等之亞苺基

類；7-二乙基胺基-3-噻吩甲醯基香豆素、4,6-二甲基-3-乙基胺基香豆素、3,3-羰基雙(7-二乙基胺基香豆素)、7-二乙基胺基-3-(1-甲基甲基苯并咪唑基)香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-二乙基胺基香豆素等之香豆素類；2-三級丁基蒽醌、2-乙基蒽醌、1,2-苯并蒽醌等之蒽醌類；苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚等之苯偶姻類；乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)、2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯并噁唑、2-巰基苯并咪唑等之巰基類；N-苯基甘胺酸、N-甲基-N-苯基甘胺酸、N-乙基-N-(對氯苯基)甘胺酸、N-(4-氯基苯基)甘胺酸等之甘胺酸類；1-苯基-1,2-丁二酮-2-(鄰甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰乙氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰苯甲醯基)肟、雙( $\alpha$ -異亞硝基苯丙酮肟)間苯二甲醯基、1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(鄰苯甲醯基肟)、OXE02(商品名，CIBA 特殊化學品(股)製)、「Adeka Arkls」(註冊商標)NCI-831(商品名，(股)ADEKA 製)等之肟類；2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉代苯基)-丁烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉代丙烷-1-酮等之 $\alpha$ -胺基烷基苯酮類；2,2'-雙(鄰氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基聯咪唑等。亦可含有2種以上的此等。

【0074】相對於100質量份的(a-1)成分之樹脂，樹脂組成物中的(b-2)光聚合起始劑之含量較佳為每1種類0.1~40質量份。組合2種以上時，總量較佳成為0.2~60質量份。

【0075】本發明之樹脂組成物較佳為進一步含有(c)熱交聯劑。作為熱交聯劑，較宜使用具有至少2個由烷氧基甲基及羥甲基所選出之1種類以上的基之化合物、或具有至少2個由環氧基及氧雜環丁烷基所選出之1種類以上的基之化合物，惟不受此等所限定。由於樹脂組成物含有(c)熱交聯劑，將使用樹脂組成物所形成的樹脂圖案予以焙燒時，(a-1)成分及(a-2)成分與(c)熱交聯劑係反應而成為交聯結構體，所得之硬化膜的回焊步驟耐性升高。又，熱交聯劑亦可使用2種類以上，藉此可更廣泛地設計。

【0076】作為具有至少2個由烷氧基甲基及羥甲基所選出之1種類以上的基之化合物的較佳例，例如可舉出DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上，商品名，本州化學工業(股)製)、「NIKALAC」(註冊商標)MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC

MW-100LM、NIKALAC MX-750LM(以上，商品名，(股)三和化學製)，可從各公司取得。亦可含有 2 種類以上的此等。

【0077】又，作為具有至少 2 個由環氧基及氧雜環丁烷基所選出之 1 種類以上的基之化合物的較佳例，例如可舉出雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 A 型氧雜環丁烷基樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 F 型氧雜環丁烷基樹脂、丙二醇二環氧丙基醚、聚丙二醇二環氧丙基醚、聚甲基(環氧丙氧基丙基)矽氧烷等之含環氧基的聚矽氧等，惟不受此等所限定。具體而言，可舉出「EPICLON」(註冊商標)850-S、HP-4032、HP-7200、HP-820、HP-4700、EXA-4710、HP-4770、EXA-859CRP、EXA-1514、EXA-4880、EXA-4850-150、EXA-4850-1000、EXA-4816、EXA-4822(以上商品名，DIC(股)製)、「Rikaresin」(註冊商標)BEO-60E(商品名，新日本理化(股)製)、EP-4003S、EP-4000S(商品名，(股)ADEKA 製)、「TECHMORE」(註冊商標)VG3101L、VG3101M80(商品名，(股)PRINTEC 製)等，可從各公司取得。亦可含有 2 種類以上的此等。

【0078】相對於 100 質量份的(a-1)成分，樹脂組成物中的(c)熱交聯劑之含量較佳為 0.5 質量份以上，更佳為 1 質量份以上，尤佳為 10 質量份以上。又，於延伸度等的機械特性維持之觀點上，(c)熱交聯劑之含量較佳為 300 質量份以下，更佳為 200 質量份以下。

【0079】於(b)感光劑為(b-2)光聚合起始劑之態樣中，樹脂組成物較佳為進一步含有(d)具有聚合性不飽和鍵基的化合物。藉由含有前述(b-2)光聚合起始劑及(d)具有聚合性不飽和鍵基的化合物，由於因紫外線曝光及其後的加熱處理而曝光部在鹼或有機的顯影液中不溶化，負型之圖案形成成為可能。

【0080】於(d)成分中，作為聚合性不飽和鍵基，例如可舉出乙烯基、烯丙基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基等之不飽和雙鍵基及炔丙基等之不飽和三鍵基。亦可具有2種以上的此等。於此等之中，由共軛型的乙烯基或丙烯醯基及甲基丙烯醯基所選出的基係在聚合性方面較宜。又，從安定性之點來看，較佳為在1分子中具有1~4個此等之基。

【0081】作為(d)成分之例，例如可舉出二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、1,2-二氫萘、1,3-二異丙烯基苯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-乙烯基萘、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸異苧酯、甲基丙烯酸環己酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-

己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、新戊四醇三甲基丙烯酸酯、新戊四醇四甲基丙烯酸酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、1,3-丙烯醯氧基-2-羥基丙烷、1,3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙烷、亞甲基雙丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、2,2,6,6-四甲基哌啶基甲基丙烯酸酯、2,2,6,6-四甲基哌啶基丙烯酸酯、N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶基甲基丙烯酸酯、N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶基丙烯酸酯等。

【0082】相對於 100 質量份的(a-1)成分，樹脂組成物中的(d)成分之含量較佳為 5~200 質量份，從相溶性之點來看，更佳為 5~150 質量份。

【0083】於(b)感光劑為(b-2)光聚合起始劑之態樣中，樹脂組成物較佳為進一步含有(e)聚合抑制劑。所謂的(e)聚合抑制劑，就是指藉由捕捉曝光時所產生之自由基或因曝光時的自由基聚合所得之聚合物鏈的聚合物生長末端之自由基，作為安定自由基保持，能停止自由基聚合之化合物。

【0084】於(b)感光劑為(b-2)光聚合起始劑之態樣中，由於在樹脂組成物中適量含有(e)聚合抑制劑，可抑制顯影後的殘渣發生，提高顯影後的解析度。此推測係因為藉由聚合抑制劑捕捉曝光時所產生之過剩量的自由基或高分子量的聚合物鏈之生長末端的自由基，而抑制過剩的自由基聚合之進行。

【0085】作為(e)聚合抑制劑，較佳為酚系聚合抑制劑。作為酚系聚合抑制劑，例如可舉出 4-三級丁基苯酚、4-甲氧基苯酚、1,4-氫醌、1,4-苯醌、2-三級丁基-4-甲氧基苯酚、3-三級丁基-4-甲氧基苯酚、4-三級丁基兒茶酚、2-三級丁基-1,4-氫醌、2,6-二-三級丁基苯酚、2,4,6-三-三級丁基苯酚、2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-三級丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二-三級丁基-1,4-氫醌、2,5-二-三級戊基-1,4-氫醌、2-亞硝基-1-萘酚、「IRGANOX」(註冊商標)1010、同 1035、同 1076、同 1098、同 1135、同 1330、同 1726、同 1425、同 1520、同 245、同 259、同 3114、同 565、或同 295(以上，皆 BASF 製)。

【0086】相對於 100 質量份的(d)具有聚合性不飽和鍵基的化合物，樹脂組成物中的(e)聚合抑制劑之含量較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.03 質量份以上，尤佳為 0.05 質量份以上，特佳為 0.1 質量份以上。若含量為上述範圍內，則可提高顯影後的解析度及硬化膜的耐熱性。另一方面，(e)聚合抑制劑之含量較佳為 10 質量份以下，更佳為 8 質量份以下，尤佳為 5 質量份以下，特佳為 3 質量份以下。若含量為上述範圍內，則可提高曝光時的感度。

【0087】本發明之樹脂組成物係視需要亦可含有溶劑。作為溶劑的較佳例，可舉出 N-甲基-2-吡咯啉酮、 $\gamma$ -丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞砜等之極性非質子性溶劑；四氫呋喃、二噁烷、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚等之醚類；丙酮、甲基乙

基酮、二異丁基酮等之酮類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸丙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯等之酯類；乳酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇等之醇類；甲苯、二甲苯等之芳香族烴類等。亦可含有 2 種類以上的此等。

【0088】相對於 100 質量份的(a-1)成分，於樹脂溶解之觀點上，樹脂組成物中的溶劑之含量較佳為 70 質量份以上，更佳為 100 質量份以上。又，於得到適度的膜厚之觀點上，溶劑之含量較佳為 1800 質量份以下，更佳為 1500 質量份以下。

【0089】本發明之樹脂組成物係在上述溶劑之中，較佳為包含(f)具有酯結構的溶劑(以下，亦簡稱(f)溶劑)。於將使用樹脂組成物所形成的樹脂圖案予以加熱處理而得的硬化圖案中，藉由包含少量的(f)溶劑，雖然詳細的理由未明，但是因為具有硬化圖案的延伸度提高或應力減低效果而較宜。作為(f)具有酯結構的溶劑之較佳例，可舉出  $\gamma$ -丁內酯、 $\delta$ -戊內酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸丙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸甲酯等。

【0090】硬化圖案中所包含的(f)溶劑之含量，以相對於硬化圖案而言的重量比表示，較佳為 0.001 質量%以上，更佳為 0.005 質量%以上，尤佳為 0.01 質量%以上，特佳為 0.015 質量%以上。又，(f)溶劑之含量較佳為 1 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以下，尤佳為 0.1 質量%以下，尤更佳為 0.05 質量%以下，特佳為 0.03 質量%以下。

【0091】本發明之樹脂組成物係視需要亦可進一步含有熱酸產生劑。熱酸產生劑係因加熱而產生酸，於(c)熱交聯劑之交聯反應促進及(a-1)及(a-2)成分具有未閉環的醯亞胺環結構及/或呋唑環結構時，促進此等之環化，即使以比通常更低的 150~300℃ 進行焙燒時，也具有更提高所得之硬化膜的機械特性之效果。

【0092】熱酸產生劑之熱分解開始溫度較佳為 50℃~270℃，更佳為 220℃ 以下，尤佳為 180℃ 以下。又，若選擇於將樹脂組成物塗布於支撐基板後的乾燥(預烘烤：約 70~140℃)時不產生酸，但於經過其後的曝光及顯影而形成樹脂圖案後之最終加熱(硬化：約 100~400℃)時產生酸者，則由於可抑制顯影時的感度降低而較宜。本發明之樹脂組成物係由於即使硬化用的加熱處理步驟之最大溫度為 150℃ 以上 220℃ 以下，也於回焊步驟中的硬化圖案之形狀變化小之點優異，因此作為熱酸產生劑，較宜使用熱分解開始溫度為該加熱處理步驟之最大溫度以下者。

【0093】作為從熱酸產生劑所產生的酸，較佳為強酸，例如較佳為對甲苯磺酸、苯磺酸等之芳基磺酸、甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸等的烷基磺酸或三氟甲磺酸等之鹵烷基磺酸等。此等係作為如鎘鹽之鹽或作為如醯亞胺磺酸酯之共價鍵化合物使用。

【0094】相對於 100 質量份的(a-1)成分，樹脂組成物中的熱酸產生劑之含量，於交聯反應及樹脂的未閉環結構之環化促進之觀點上，較佳為 0.01 質量份以上，更

佳為 0.1 質量份以上。又，於硬化膜的電絕緣性之觀點上，熱酸產生劑之含量較佳為 20 質量份以下，更佳為 15 質量份以下，尤佳為 10 質量份以下。

【0095】本發明之樹脂組成物係視需要亦可進一步含有具有酚性羥基的低分子化合物。藉由含有具有酚性羥基的低分子化合物，樹脂圖案形成時的鹼溶解性之調節變容易。

【0096】相對於 100 質量份的(a-1)成分，具有酚性羥基的低分子化合物之含量較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 1 質量份以上。又，於延伸度等的機械特性維持之觀點上，含量較佳為 30 質量份以下，更佳為 15 質量份以下。

【0097】本發明之樹脂組成物係視需要亦可進一步含有以提高與支撐基板的潤濕性為目的之界面活性劑；乳酸乙酯或丙二醇單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、二噁烷等之醚類等。

【0098】相對於 100 質量份的(a-1)成分，此等之以提高與支撐基板的潤濕性為目的而使用的化合物之較佳含量為 0.001 質量份以上。又，於得到適度的膜厚之觀點上，含量較佳為 1800 質量份以下，更佳為 1500 質量份以下。

【0099】本發明之樹脂組成物亦可進一步含有無機粒子。作為較佳的具體例，可舉出氧化矽、氧化鈦、鈦酸鋇、氧化鋁、滑石等，惟不受此等所限定。

【0100】於感度維持之觀點上，此等無機粒子的一次粒徑較佳為 100nm 以下，特佳為 60nm 以下。作為無機粒子的一次粒徑之求法，於數量平均粒徑，可舉出由比表面積求出之算法。比表面積係定義為單位質量的粉體中所包含的表面積之總和。作為比表面積的測定法，可舉出 BET 法，可使用比表面積測定裝置(Mountech 公司製 HM model-1201 等)測定。

【0101】又，為了提高與矽基板的接著性，於樹脂組成物中，亦可進一步含有三甲氧基胺基丙基矽烷、三甲氧基環氧基矽烷、三甲氧基乙烯基矽烷、三甲氧基硫醇基丙基矽烷等之矽烷偶合劑。

【0102】相對於 100 質量份的(a-1)成分，此等之提高與矽基板的接著性用之化合物的較佳含量為 0.01 質量份以上。又，於延伸度等的機械特性維持之觀點上，含量較佳為 5 質量份以下。

【0103】樹脂組成物之黏度較佳為 2~5000mPa·s。藉由以黏度成為 2mPa·s 以上之方式調整固體成分濃度，容易使用樹脂組成物得到所欲的膜厚。另一方面，若黏度為 5000mPa·s 以下，則容易得到均勻性高的塗布膜。具有如此的黏度之樹脂組成物，例如可藉由使固體成分濃度成為 5~60 質量%而容易獲得。

【0104】接著，說明使用本發明之樹脂組成物來形成硬化圖案之方法。

【0105】本發明之硬化圖案係使用本發明之樹脂組成物，將形成有指定形狀的樹脂圖案予以硬化而成者。

即，本發明之硬化圖案包含本發明之樹脂組成物的硬化物。

【0106】硬化圖案係可藉由包含以下步驟的方法製造，將本發明之樹脂組成物塗布於支撐基板上及乾燥，得到樹脂膜之步驟，將由前述步驟所得之樹脂膜予以曝光之步驟，使用鹼水溶液將前述曝光後的樹脂膜予以顯影而形成樹脂圖案之步驟，及加熱處理前述顯影後的樹脂圖案之步驟。又，硬化圖案亦可藉由包含以下步驟的方法製造，將本發明之樹脂組成物塗布於基材上後，去除有機溶劑，得到樹脂片之步驟，將由前述步驟所得之樹脂片貼合於另一支撐基板上之步驟，將前述貼合後的樹脂片予以曝光之步驟，使用鹼水溶液將前述曝光後的樹脂片予以顯影而形成樹脂圖案之步驟，及加熱處理前述顯影後的樹脂圖案之步驟。

【0107】於形成硬化圖案之方法，更詳細為如下。首先，將本發明之樹脂組成物塗布於支撐基板。作為支撐基板，使用矽、陶瓷類、砷化鎵等之晶圓或在其上形成有金屬作為電極及/或配線者，惟不受此等所限定。但，由於本發明之樹脂組成物係與包含銅元素的金屬表面之密著性亦優異，故支撐基板為形成有包含銅元素的金屬配線及包含銅元素的金屬電極中的至少1種類以上之基板，於得到高耐久性的半導體元件之觀點上較宜。

【0108】作為塗布方法，有使用旋轉器的旋轉塗布、噴霧塗布、狹縫塗布、輥塗等之方法。又，塗布樹脂組成物而得的塗布膜之膜厚係隨著塗布手法、組成物的固

體成分濃度、黏度等而不同，但通常以乾燥後的膜厚成為 0.1~150 $\mu\text{m}$  之方式塗布。

【0109】爲了提高支撐基板與樹脂組成物之接著性，亦可對於支撐基板，用前述的矽烷偶合劑進行前處理。例如，使用在異丙醇、乙醇、甲醇、水、四氫呋喃、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等之溶劑中以濃度 0.5~20 質量%溶解有矽烷偶合劑之溶液，藉由旋轉塗布、浸漬、噴霧塗布、蒸氣處理等之手法，進行支撐基板的表面處理。按照需要，其後進行 50~300 $^{\circ}\text{C}$  之熱處理，而使支撐基板與矽烷偶合劑之反應進行。

【0110】接著，使塗布有樹脂組成物的支撐基板乾燥，得到樹脂膜。乾燥較佳爲使用烘箱、熱板、紅外線等，於 50~150 $^{\circ}\text{C}$  之範圍中進行 1 分鐘~數小時。

【0111】隨後，對於前述步驟所得之樹脂膜，通過具有所欲圖案的遮罩，照射化學線，將樹脂膜曝光。作爲曝光所用的化學線，有紫外線、可見光線、電子線、X 射線等，但於本發明中較宜使用水銀燈的 i 線(365nm)、h 線(405nm)或 g 線(436nm)或包含此等的混合波長之化學線。

【0112】按照需要，於照射化學線後，亦可進行曝光後烘烤。藉由進行曝光後烘烤，可期待顯影後的解析度提高或顯影條件的容許度增大等之效果。曝光後烘烤係可使用烘箱、熱板、紅外線、閃光退火裝置或雷射退火裝置等進行。曝光後烘烤溫度較佳爲 50~180 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳

為 60~150℃。曝光後烘烤時間較佳為 10 秒~數小時。若曝光後烘烤時間為上述範圍內，則反應良好地進行，有能縮短顯影時間之情況。

【0113】藉由使用顯影液，將曝光後的樹脂膜予以顯影，形成所欲的樹脂圖案。作為顯影液，較佳為鹼水溶液。作為鹼水溶液，較佳為氫氧化四甲銨、二乙醇胺、二乙基胺基乙醇、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、二甲基胺基乙醇、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、環己胺、乙二胺、己二胺等之顯示鹼性的化合物之水溶液。又，視情況而定，於此等之鹼水溶液中，可將 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞砷、 $\gamma$ -丁內酯、二甲基丙烯酸醯胺等之極性溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇等之醇類；乳酸乙酯、丙二醇單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而添加。顯影後，較佳為以水進行沖洗處理。此處，亦可將乙醇、異丙醇等之醇類、乳酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等之酯類等加到水中，進行沖洗處理。

【0114】藉由加熱處理顯影後的樹脂圖案，使樹脂圖案硬化，而得到硬化圖案。樹脂圖案之硬化較佳為對於樹脂圖案施加 150~500℃ 之溫度，使熱交聯反應、醯亞胺閉環反應、噁唑閉環反應等進行，可提高如此所得之硬化圖案的耐熱性及耐藥品性。本發明之樹脂組成物係即使硬化用的加熱處理步驟之最大溫度為 150℃ 以上

220℃ 以下，也於回焊步驟中的硬化圖案之形狀變化小之點優異，此加熱處理步驟之最大溫度較佳為 150℃ 以上 220℃ 以下。又，由於加熱處理步驟之最大溫度比(a-1)成分的玻璃轉移溫度低，且比(a-2)成分的玻璃轉移溫度高，可在硬化時僅提高(a-2)成分的流動性，於延伸度提高之觀點上較宜。加熱處理較佳為選擇溫度而階段地升溫，或選擇某溫度範圍，一邊連續地升溫，一邊實施 5 分鐘~5 小時。作為一例，可舉出在 110℃、160℃ 及 200℃，各 30 分鐘熱處理之方法。或者，可舉出從室溫到 200℃ 為止，費 1 小時直線地升溫之方法。於如此的加熱處理步驟中，將溫度變最高時的溫度定義為最大溫度。

【0115】接著，說明使用本發明之樹脂組成物來製作樹脂片，使用此樹脂片，形成硬化圖案之方法。

【0116】本發明之樹脂片係將本發明之樹脂組成物成形為片狀而成者。惟，當樹脂組成物包含溶劑時，本發明之樹脂片係從本發明之樹脂組成物中去除該溶劑者。藉由將前述的樹脂組成物塗布於基材上，可製作樹脂片。當樹脂組成物包含溶劑時，於基材上塗布後，藉由去除樹脂組成物中所包含的溶劑，而得到樹脂片。

【0117】作為塗布樹脂組成物之基材，可使用聚對酞酸乙二酯(PET)薄膜等。將本發明之樹脂片貼合於矽晶圓等的支撐基板後，必須剝離作為基材的 PET 薄膜時，若使用在表面上塗布有聚矽氧樹脂等的脫模劑之 PET 薄膜作為基材，則由於可容易地剝離樹脂片與基材而較宜。基材之厚度係沒有特別的限定，但從作業性之觀點來看，較佳為 30~80 $\mu\text{m}$  之範圍。

【0118】作為將樹脂組成物塗布到基材上之方法，可使用網版印刷、噴霧塗布機、棒塗布機、刮刀塗布機、模塗布機、旋轉塗布機等。

【0119】作為去除樹脂組成物中所包含的有機溶劑之方法，可舉出藉由烘箱或熱板的加熱、真空乾燥、藉由紅外線或微波等的電磁波加熱等。較佳為使用烘箱，在 50~140℃ 之範圍中進行 1 分鐘~1 小時。此處，當有機溶劑的去除為不充分時，有藉由其次的硬化處理而得之硬化物變成未硬化狀態，或熱機械特性變不良之情況。

【0120】為了保護樹脂片之表面防止大氣中的灰塵等，亦可在樹脂片之表面上貼合覆蓋膜。又，當所得之樹脂片的膜厚比所欲的膜厚更薄時，可貼合 2 片以上的樹脂片，成為所欲的膜厚。

【0121】將上述方法所製作的樹脂片貼合於另一支撐基板上時，可使用輥積層機或真空積層機等的積層裝置，也可在經熱板上所加熱的支撐基板，使用橡膠輥以手動貼合。將樹脂片貼合到支撐基板後，充分冷卻後，藉由剝離基材，可得到在支撐基板上積層有樹脂片的積層體。

【0122】對於所得之積層體，與使用前述的樹脂組成物形成硬化圖案之方法同樣地，經過：通過具有所欲圖案的遮罩，將化學線照射至支撐基板上的樹脂片之步驟，視需要在化學線照射後進行曝光後烘烤之步驟，使用顯影液去除曝光部或非曝光部而形成樹脂圖案之步驟，施加 150℃~500℃ 之溫度而使樹脂圖案硬化之步驟，可得到硬化圖案。

【0123】本發明之樹脂組成物係可適用於半導體電子零件、半導體裝置等之用途。具體而言，如前述，使用本發明之樹脂組成物所形成的硬化圖案係適用於層間絕緣膜、半導體保護膜等之用途。詳細而言，適用將包含本發明之樹脂組成物的硬化物之硬化圖案配置作為半導體的鈍化膜、半導體元件的保護膜、高密度安裝用多層配線的層間絕緣膜、有機電場發光元件的絕緣層等之半導體電子零件或半導體裝置。

## 實施例

【0124】以下，舉出實施例來說明本發明，惟本發明不受此等之例所限定。首先，說明各實施例及比較例中的評價方法。再者，於樹脂組成物(以下稱為清漆)之評價中，使用預先經  $1\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯製的過濾器(住友電氣工業(股)製)所過濾之清漆。

### 【0125】

#### (1)膜厚

支撐基板上的樹脂膜之膜厚係使用光干涉式膜厚測定裝置((股)SCREEN HOLDINGS 製 Lambda Ace VM-1030)測定。再者，樹脂膜的折射率係以聚醯亞胺為對象，作為 1.629 測定。

### 【0126】

#### (2)樹脂的玻璃轉移溫度

使用示差掃描熱量計((股)島津製作所製 DSC-50)，於氮氣流下，在升溫速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 、測定溫度  $30\sim 350^{\circ}\text{C}$  之條件下測定樹脂粉末，求出玻璃轉移溫度。此時所

謂的玻璃轉移溫度，就是從熱量變化，藉由依據 JIS K 7121-2012「塑膠的轉移溫度測定方法」之方法所算出的中間點玻璃轉移溫度。

### 【0127】

#### (3)鹼溶解速度

以固體成分濃度成為 35 質量%之方式，將樹脂溶解於  $\gamma$ -丁內酯(以下稱為 GBL)中。將此溶液塗布於 6 吋矽晶圓上，使用熱板，在 120℃ 預烘烤 4 分鐘，形成膜厚  $10\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$  的樹脂膜。將此浸漬於溫度  $23\pm 1^\circ\text{C}$  的 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液中 1 分鐘，從浸漬前後的樹脂膜之膜厚變化，求出每 1 分鐘溶解的樹脂膜之膜厚，當作鹼溶解速度。再者，當樹脂膜以少於 1 分鐘的時間完全溶解時，測定溶解所花費的時間，由此與浸漬前的樹脂膜之膜厚，求出每 1 分鐘溶解的膜厚，將其當作鹼溶解速度。

### 【0128】

#### (4)重量平均分子量

樹脂之分子量係使用凝膠滲透層析術(GPC)裝置(日本 WATERS(股)製 Waters 2690-996)，展開溶劑為 N-甲基-2-吡咯啉酮(以下稱為 NMP)，進行測定，計算聚苯乙烯換算的重量平均分子量( $M_w$ )。

### 【0129】

#### (5)醯亞胺環閉環率( $R_{IM}(\%)$ )

以濃度成為 35 質量%之方式，將具有醯亞胺或醯亞胺前驅物結構的樹脂溶解於 GBL 中。使用旋轉器

(MIKASA(股)製 1H-DX)，以旋轉塗布法，將此溶液塗布於 4 吋的矽晶圓上，接著在 120℃ 的熱板上烘烤 3 分鐘，製作厚度 4~5 $\mu\text{m}$  的樹脂膜。將此附有樹脂膜的晶圓予以 2 分割，將其中一者，使用潔淨烘箱(光洋熱系統(股)製 CLH-21CD-S)，於氮氣流下(氧濃度 20ppm 以下)在 140℃ 30 分鐘，接著進一步升溫，在 320℃ 硬化 1 小時，使醯亞胺環完全地閉環。使用紅外分光光度計((股)堀場製作所製 FT-720)，分別測定硬化前後的樹脂膜之穿透紅外吸收光譜，確認起因於聚醯亞胺的醯亞胺結構之吸收峰(1780 $\text{cm}^{-1}$  附近、1377 $\text{cm}^{-1}$  附近)之存在後，求出 1377 $\text{cm}^{-1}$  附近的波峰強度(硬化前：X、硬化後：Y)。算出將波峰強度(X)除以波峰強度(Y)而得之波峰強度比，求出熱處理前聚合物中的醯亞胺基之含量，即醯亞胺環閉環率( $R_{\text{IM}} = X/Y \times 100(\%)$ )。

### 【 0130 】

#### (6)硬化膜之斷裂點延伸度

使用塗布顯影裝置(東京電子(股)製 ACT-8)，以旋轉塗布法，將清漆塗布於 8 吋的矽晶圓上。塗布係以將所得之樹脂膜在 120℃ 預烘烤 3 分鐘後的樹脂膜之膜厚成為 11 $\mu\text{m}$  之方式進行。接著，在 120℃ 的熱板上進行 3 分鐘預烘烤。

【 0131 】使用負型清漆時，對於預烘烤後之附有樹脂膜的矽晶圓，使用曝光裝置(UNION 光學(股)製遮罩對準器 PEM-6M)，將包含水銀燈的 i 線、h 線及 g 線之波長的化學線，以 g 線成為 5,000 $\text{J}/\text{m}^2$  的曝光量之方式，追加照射到晶圓全面之步驟。

【0132】對於此附有樹脂膜的矽晶圓，使用潔淨烘箱 CLH-21CD-S，於氮氣流下(氧濃度 20ppm 以下)，在 120℃ 30 分鐘，接著進一步升溫，在 180℃ 進行 1 小時加熱處理。然後，於溫度下降至 50℃ 以下時，取出晶圓，藉由在 45 質量%的氫氟酸中浸漬 5 分鐘，而從晶圓剝落硬化膜。將此硬化膜切割成寬度 1cm、長度 9cm 的長方形狀，使用萬能試驗機((股)ORIENTEC 製 Tensilon RTM-100)，在 23℃ 以拉伸速度 50mm/分鐘拉伸，進行斷裂點延伸度之測定。測定係對於每 1 試樣 10 片的長方形進行，求出上位 5 點的平均值。將斷裂點延伸度之值為 15%以上時當作極良好(3)，將 5%以上小於 15%時當作良好(2)，將小於 5%或因膜強度不充分而無法測定時當作不良(1)。

### 【0133】

#### (7)硬化膜之應力測定

使用塗布顯影裝置(東京電子(股)製 ACT-8)，以旋轉塗布法，將清漆塗布於 8 吋的矽晶圓上。塗布係以將所得之樹脂膜在 120℃ 預烘烤 3 分鐘後的樹脂膜之膜厚成為 11 $\mu$ m 之方式進行。接著，在 120℃ 的熱板上進行 3 分鐘預烘烤。

【0134】使用負型清漆時，對於預烘烤後之附有樹脂膜的矽晶圓，使用曝光裝置(UNION 光學(股)製遮罩對準器 PEM-6M)，將包含水銀燈的 i 線、h 線及 g 線之波長的化學線，以 g 線成為 5,000J/m<sup>2</sup> 的曝光量之方式，追加照射到晶圓全面之步驟。

【0135】對於此附有樹脂膜的矽晶圓，使用潔淨烘箱 CLH-21CD-S，於氮氣流下(氧濃度 20ppm 以下)，在 120℃ 30 分鐘，接著進一步升溫，在 210℃ 進行 1 小時加熱處理。以應力測定裝置 (KLA Tencor 公司製 FLX2908)，測定加熱處理後之附有硬化膜的晶圓。結果，將應力值為 30MPa 以上者當作不充分(1)，將 20MPa 以上小於 30MPa 之情況當作良好(2)，將小於 20MPa 者當作極良好(3)。

#### 【0136】

#### (8)硬化圖案之回焊步驟耐性

使用塗布顯影裝置 ACT-8，以旋轉塗布法，將清漆塗布於 8 吋的矽晶圓上。塗布係以將所得之樹脂膜在 120℃ 預烘烤 3 分鐘後的樹脂膜之膜厚成為 5~7 $\mu\text{m}$  之方式進行。接著，在 120℃ 的熱板上進行 3 分鐘預烘烤。

【0137】接著於曝光步驟中，使用正型清漆時，於曝光機 i 線步進曝光機((股)NIKON 製 NSR-2005i9C)上設置經圖案切割的遮罩，對於預烘烤後之附有樹脂膜的矽晶圓，於 100~900 $\text{mJ}/\text{cm}^2$  之範圍，以 10 $\text{mJ}/\text{cm}^2$  步距一邊變更曝光量一邊曝光。

【0138】另一方面，使用負型清漆時，於曝光裝置 (UNION 光學(股)製遮罩對準器 PEM-6M)上設置經圖案切割的遮罩，對於預烘烤後之附有樹脂膜的矽晶圓，將包含水銀燈的 i 線、h 線及 g 線之波長的化學線，以 g 線成為 5,000 $\text{J}/\text{m}^2$  的曝光量之方式進行曝光，進一步於曝光後，在 ACT-8 的熱板上以 100℃ 烘烤 1 分鐘。

【0139】曝光後，使用 ACT-8 的顯影裝置，使用 2.38 質量%的氫氧化四甲銨(以下稱為 TMAH)水溶液(東京應化工業(股)製 NMD-3)，進行顯影步驟，形成樹脂圖案。顯影步驟係使用水坑(旋覆浸沒)法(puddle developing method)，於顯影液的吐出時間 5 秒之條件下，重複 2 次的旋覆浸沒(時間係適宜調整)顯影後，以純水沖洗後，旋轉乾燥。

【0140】對於顯影後之附著樹脂圖案的矽晶圓，使用潔淨烘箱 CLH-21CD-S，於氮氣流下(氧濃度 20ppm 以下)，在 120℃ 30 分鐘，接著進一步升溫，在 180℃ 硬化 1 小時，而使樹脂圖案硬化，得到硬化圖案。然後，於溫度下降至 50℃ 以下時，取出矽晶圓，測定硬化圖案之膜厚。

【0141】以硬化後的硬化圖案之膜厚成為 5 $\mu$ m 之方式，調整樹脂膜之膜厚及顯影旋覆浸沒時間等。對於各個級別，各加工 2 片矽晶圓，將其一者在 250℃ 的熱板烘烤 5 分鐘後，從熱板取下，放置冷卻到室溫為止，重複 3 次此處理。以鑽石筆切斷此等之附有硬化圖案的矽晶圓，使用掃描型電子顯微鏡(SEM，(股)日立高科技製 S-4800)，觀察 20 $\mu$ m 寬度的溝渠圖案之剖面。於無 250℃ 烘烤處理的硬化圖案，確認 20.0~20.5 $\mu$ m 開口時的曝光量，觀察相同曝光條件下之有 250℃ 烘烤處理的硬化圖案之對應部分的剖面，比較兩者之形狀。將看不到因 250℃ 烘烤處理之有無而圖案形狀變化者當作極良好(4)，將雖然因 250℃ 烘烤處理而錐角變小，但是錐角的

變化量小於  $20^\circ$ 者當作良好(3)，將因  $250^\circ\text{C}$  烘烤處理而錐角變小，且錐角的變化量為  $20^\circ$ 以上者當作不良(2)，將因  $250^\circ\text{C}$  烘烤處理而圖案形狀顯著變化， $20\mu\text{m}$  寬度的溝渠圖案之開口部狹窄到  $15\mu\text{m}$  以下者，及因  $250^\circ\text{C}$  烘烤處理而在硬化圖案中導入裂痕者當作極不良(1)。

# 【0142】

## (9)硬化膜中的溶劑含量之測定

以與前述(6)同樣之方法，製作硬化膜的膜厚為  $10\mu\text{m}$  之附有硬化膜的矽晶圓，以鑽石筆切斷成長  $1\text{cm}$ 、寬  $2\text{cm}$  之小片，當作試料片。使用程式溫控脫附質量分析(TPD-MS)裝置，於氮  $50\text{mL}/\text{分鐘}$  氣流下，以從室溫起以  $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  升溫到  $300^\circ\text{C}$  為止後，在  $300^\circ\text{C}$  保持  $60$  分鐘之程式，分析所發生的氣體。從所得之測定光譜的  $m/z$  與溶劑的分子量，進行波峰歸屬，求出對應於溶劑的發生氣體量。另外，將與測定所用者不同的試料片浸漬於  $45$  質量%的氫氟酸中  $5$  分鐘，而從晶圓剝落硬化膜，測定其硬化膜的重量。從長  $1\text{cm}$ 、寬  $2\text{cm}$  之硬化膜的重量與發生氣體量，算出硬化膜中的溶劑含量。

# 【0143】

## (10)硬化膜之密著強度測定

用以下之方法，進行與銅的密著強度測定。

【0144】首先，將銅濺鍍於矽晶圓上，準備以  $200\text{nm}$  之厚度形成有銅的濺鍍基板。於此基板上，使用旋轉器(MIKASA(股)製)，以旋轉塗布法塗布清漆，接著使用熱板，在  $120^\circ\text{C}$  烘烤  $3$  分鐘，製作厚度  $5\sim 7\mu\text{m}$  的預烘烤膜。

【0145】接著於曝光步驟中，使用正型清漆時，於曝光機 i 線步進曝光機((股)NIKON 製 NSR-2005i9C)上設置經圖案切割的遮罩，對於預烘烤後之附有樹脂膜的矽晶圓，於  $100\sim 900\text{mJ}/\text{cm}^2$  之範圍，以  $10\text{mJ}/\text{cm}^2$  步距一邊變更曝光量一邊曝光。

【0146】另一方面，使用負型清漆時，於曝光裝置(UNION 光學(股)製遮罩對準器 PEM-6M) 上設置經圖案切割的遮罩，對於預烘烤後之附有樹脂膜的矽晶圓，將包含水銀燈的 i 線、h 線及 g 線之波長的化學線，以 g 線成為  $5,000\text{J}/\text{m}^2$  的曝光量之方式進行曝光，進一步於曝光後，在熱板以  $100^\circ\text{C}$  烘烤 1 分鐘。

【0147】曝光後，使用經純水稀釋而調整至 0.8 重量%的四甲基銨水溶液(多摩化學工業(股)製)，以浸漬法進行顯影，然後以純水沖洗，得到膜厚  $5\sim 6\mu\text{m}$  的樹脂圖案。

【0148】將附有此樹脂圖案的基板，使用潔淨烘箱 CLH-21CD-S，於氮氣流下(氧濃度 20ppm 以下)，在  $120^\circ\text{C}$  30 分鐘，接著進一步升溫，在  $180^\circ\text{C}$  硬化 1 小時，而使樹脂圖案硬化，得到硬化圖案。

【0149】使用晶粒剪切測試機(DAGE 日本(股)製 DAGE SERIES 4000)，將長  $30\mu\text{m}$ 、寬  $120\mu\text{m}$  的長方形凸圖案於測試高度  $1\mu\text{m}$ 、以範圍 2.5N 在縱向中剪切並剝離，求出剝離時的最大荷重，對於同尺寸的凸圖案 5 個，各自進行此操作，從其平均值與圖案面積求出與基板的密著強度。將任一基板皆密著強度為 100MPa 以上者當作

極良好(3)，將 60MPa 以上小於 100MPa 者當作良好(2)，將小於 60MPa 者當作不良(1)。

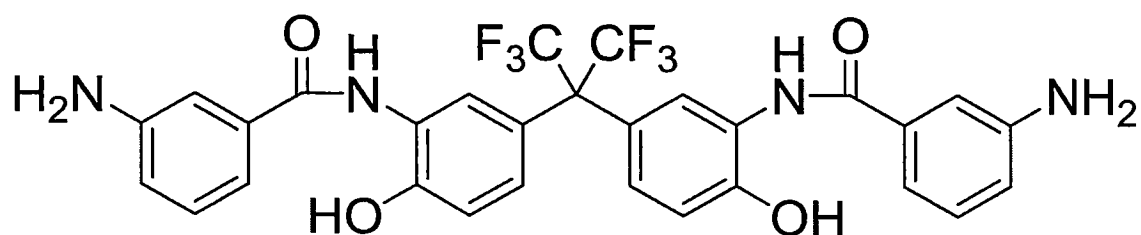
【0150】

[合成例 1] 二胺化合物(HA)之合成

使 164.8g(0.45 莫耳)的 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷(以下稱為 BAHF)溶解於 900mL 的丙酮及 156.8g(2.7 莫耳)的環氧丙烷中，冷卻到 -15℃。於其中，滴下在 900mL 的丙酮中溶解有 183.7g(0.99 莫耳)的 3-硝基苯甲醯氯之溶液。滴下結束後，在 -15℃ 反應 4 小時，然後回到室溫。過濾分離所析出的白色固體，在 50℃ 真空乾燥。

【0151】將 270g 的所得之固體置入 3L 的不銹鋼高壓釜內，使其分散於 2400mL 的甲基賽璐蘇中，添加 5g 的 5%鈹-碳。於其中，使用氣球導入氫氣，於室溫進行還原反應。2 小時後，確認氣球不再縮小後，結束反應。反應結束後，過濾去除作為觸媒的鈹化合物，以旋轉蒸發器濃縮，得到下述式所示的二胺化合物(以下稱為 HA)。

【0152】



【0153】

[合成例 2] 鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-1)之合成

於乾燥氮氣流下，使 102.55g(0.28 莫耳)的 BAHF、11.23g(0.06 莫耳)的 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡、4.97g(0.02 莫耳)的 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷及 8.73g(0.08 莫耳)作為末端封閉劑的 4-胺基苯酚溶解於 1200g 的 NMP 中。於其中，將 124.09g(0.4 莫耳)的雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐連同 40g 的 NMP 一起添加，在 20℃ 反應 1 小時，接著在 50℃ 反應 4 小時。然後，添加 40g 的二甲苯，一邊將水與二甲苯一起共沸蒸餾，一邊在 150℃ 攪拌 5 小時。攪拌結束後，將溶液冷卻到室溫後，將溶液投入 10L 的水中而得到沉澱物。過濾收集此沉澱物，以水洗淨 3 次後，在 80℃ 的真空乾燥機中乾燥 20 小時，得到鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-1)之粉末。

【0154】

[合成例 3] 鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-2)之合成

除了將二胺變更為 124.53g(0.34 莫耳)的 BAHF 與 4.97g(0.02 莫耳)的 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷以外，以與合成例 2 同樣之方法進行聚合反應，得到鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-2)之粉末。

【0155】

[合成例 4] 鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-3)之合成

於乾燥氮氣流下，使 54.94g(0.15 莫耳)的 BAHF、4.00g(0.02 莫耳)的 4,4'-二胺基二苯基醚、2.49g(0.01 莫耳)的 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷及 4.37g(0.04 莫耳)作為末端封閉劑的 4-胺基苯酚溶解於 600g 的 NMP

中。於其中，將 62.04g(0.2 莫耳)的雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐連同 20g 的 NMP 一起添加，在 20℃ 反應 1 小時，接著在 50℃ 反應 4 小時。然後，添加 20g 的二甲苯，一邊將水與二甲苯一起共沸蒸餾，一邊在 150℃ 攪拌 5 小時。攪拌結束後，將溶液冷卻到室溫後，將溶液投入 5L 的水中而得到沉澱物。過濾收集此沉澱物，以水洗淨 3 次後，在 80℃ 的真空乾燥機中乾燥 20 小時，得到鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-3)之粉末。

#### 【0156】

[合成例 5] 鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-4)之合成

除了將二胺添加量變更爲 32.96g(0.09 莫耳)的 BAHF、34.40g(0.08 莫耳)的 Jeffamine D-400 (HUNTSMAN(股)製聚氧丙烯二胺)與 2.49g(0.01 莫耳)1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷以外，以與合成例 4 同樣之方法進行聚合反應，得到鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-4)之粉末。

#### 【0157】

[合成例 6] 鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-5)之合成

除了將二胺添加量變更爲 47.61g(0.13 莫耳)的 BAHF、17.20g(0.04 莫耳)的 Jeffamine D-400 與 2.49g(0.01 莫耳)的 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷以外，以與合成例 4 同樣之方法進行聚合反應，得到鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-5)之粉末。

#### 【0158】

[合成例 7] 鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-6)之合成

除了將二胺變更爲 32.96g(0.09 莫耳)的 BAHF、5.19g(0.07 莫耳)的 1,3-二胺基丙烷與 2.49g(0.01 莫耳)的 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷，將末端封閉劑量變更爲 6.55g(0.06 莫耳)的 4-胺基苯酚以外，以與合成例 4 同樣之方法進行聚合反應，得到鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-6)之粉末。

### 【0159】

[合成例 8] 鹼可溶性聚醯亞胺-苯并喹啉前驅物樹脂(A-7)之合成

於乾燥氮氣流下，使 62.04g(0.2 莫耳)的雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐溶解於 630g 的 NMP 中。於其中，將 106.39g(0.176 莫耳)的 HA 與 1.99g(0.008 莫耳)的 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷連同 20g 的 NMP 一起添加，在 20℃ 反應 1 小時，接著在 50℃ 反應 2 小時。隨後，將 3.49g(0.032 莫耳)作為末端封閉劑的 4-胺基苯酚連同 10g 的 NMP 一起添加，在 50℃ 反應 2 小時。然後，費 10 分鐘滴下 42.90g(0.36 莫耳)的 N,N-二甲基甲醯胺二甲基縮醛經 80g 的 NMP 所稀釋之溶液。滴下後，在 50℃ 攪拌 3 小時。攪拌結束後，將溶液冷卻到室溫後，將溶液投入 5L 的水中而得到沉澱物。過濾收集此沉澱物，以水洗淨 3 次後，在 80℃ 的真空乾燥機中乾燥 20 小時，得到鹼可溶性聚醯亞胺-苯并喹啉前驅物樹脂(A-7)之粉末。

### 【0160】

## [合成例 9] 鹼可溶性聚醯胺醯亞胺樹脂(A-8)之合成

於乾燥氮氣流下，使 47.61g(0.13 莫耳)的 BAHF、8.01g(0.04 莫耳)的 4,4'-二胺基二苯基醚、2.49g(0.01 莫耳)的 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷及 4.37g(0.04 莫耳)作為末端封閉劑的 4-胺基苯酚溶解於 400g 的 NMP 中。於其中，將 42.11g(0.2 莫耳)的氯化苯偏三酸酐連同 20g 的 NMP 一起添加，以不變成 30℃ 以上之方式一邊冷卻一邊攪拌。然後，在 30℃ 攪拌 4 小時，得到鹼可溶性聚醯胺醯亞胺前驅物溶液(固體成分濃度 20 質量%)。將此溶液投入 5L 的水中而得到沉澱物後，過濾收集此沉澱物，以水洗淨 3 次，得到鹼可溶性聚醯胺醯亞胺前驅物之粉末。將此粉末在 150℃ 乾燥 5 小時後，藉由在 200℃ 1 小時、220℃ 2 小時乾燥，而得到鹼可溶性聚醯胺醯亞胺樹脂(A-8)之粉末。

## 【0161】

## [合成例 10] 鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-9)之合成

除了將二胺添加量變更為 51.28g(0.14 莫耳)的 BAHF、12.90g(0.03 莫耳)的 Jeffamine D-400 與 2.49g(0.01 莫耳)的 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷以外，以與合成例 4 同樣之方法進行聚合反應，得到鹼可溶性聚醯亞胺樹脂(A-9)之粉末。

## 【0162】

## [合成例 11] 聚羥基苯乙烯樹脂(A-10)之合成

於 2400g 的四氫呋喃中加有 2.56g(0.04 莫耳)作為起始劑的二級丁基鋰之混合溶液中，添加 84.60g(0.48 莫耳)

的對三級丁氧基苯乙烯與 12.50g(0.12 莫耳)的苯乙烯，一邊攪拌 3 小時一邊使其聚合後，添加 12.82g(0.4 莫耳)的甲醇而進行聚合停止反應。接著，爲了純化聚合物，將反應混合物注入 3L 的甲醇中，使所沈降的聚合物乾燥。將所得之聚合物溶解於 1.6L 的丙酮中，在 60℃ 添加 2g 的濃鹽酸，攪拌 7 小時，將對三級丁氧基苯乙烯予以脫保護而轉化成羥基苯乙烯。反應結束後，將溶液注入水中而使聚合物沉澱，所得之沉澱物以水洗淨 3 次後，在 50℃ 的真空乾燥機中乾燥 24 小時，得到相對於 100 莫耳 % 的羥基苯乙烯殘基而言具有 25 莫耳 % 的苯乙烯殘基之聚羥基苯乙烯樹脂(A-10)。

#### 【0163】

[合成例 12] 聚羥基苯乙烯樹脂(A-11)之合成

除了將苯乙烯類之添加量變更爲 74.03g(0.42 莫耳)的對三級丁氧基苯乙烯與 18.75g(0.18 莫耳)的苯乙烯以外，以與合成例 11 同樣之方法進行聚合反應，得到相對於 100 莫耳 % 的羥基苯乙烯殘基而言具有 43 莫耳 % 的苯乙烯殘基之聚羥基苯乙烯樹脂(A-11)。

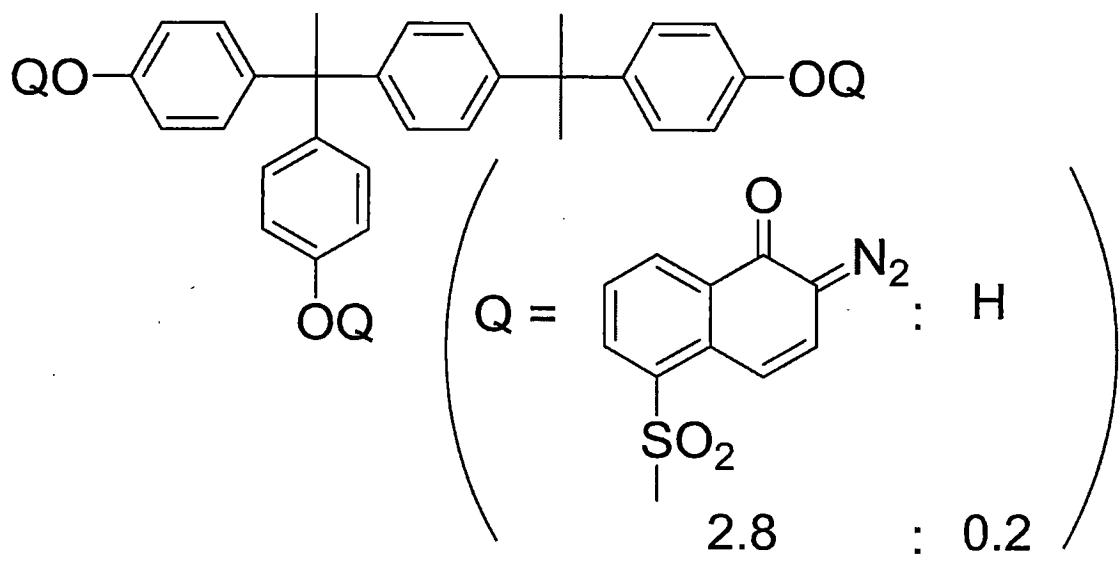
#### 【0164】

[合成例 13] 醌二疊氮化合物(B-1)之合成

於乾燥氮氣流下，使 42.45g(0.1 莫耳)的 TrisP-PA(商品名，本州化學工業(股)製)與 75.23g(0.28 莫耳)的 5-萘醌二疊氮磺醯氯(NAC-5，東洋合成工業(股)製)溶解於 1000g 的 1,4-二噁烷中。一邊將反應容器冰冷，一邊以系統內不變成 35℃ 以上之方式將 150g 的 1,4-二噁烷與

30.36g(0.3 莫耳)的三乙胺之混合液滴下。滴下後在 30℃ 攪拌 2 小時攪拌。過濾去除三乙胺鹽，將濾液投入 7L 的純水中而得到沉澱物。過濾收集此沉澱物，進一步以 2L 的 1 質量%鹽酸洗淨。然後，進一步以 5L 的純水洗淨 2 次。將此沉澱物在 50℃ 的真空乾燥機中乾燥 24 小時，得到下述式所示的醌二疊氮化合物(B-1)。取代基 Q 的 3 個中平均 2.8 個被 5-萘醌二疊氮磺酸酯化。

【 0165】



【 0166】

< 其它實施例所用之化合物 >

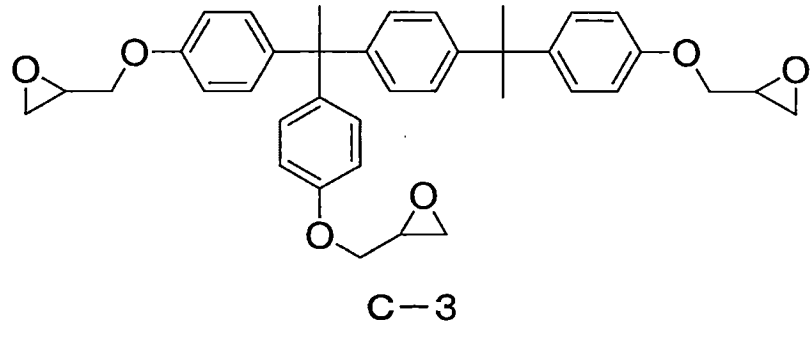
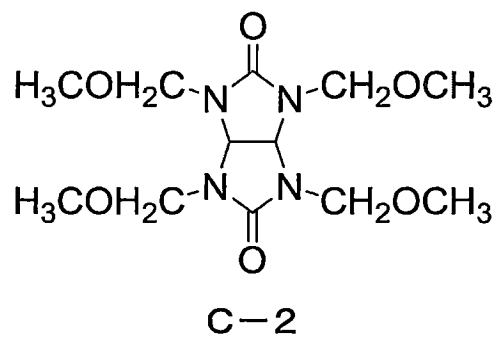
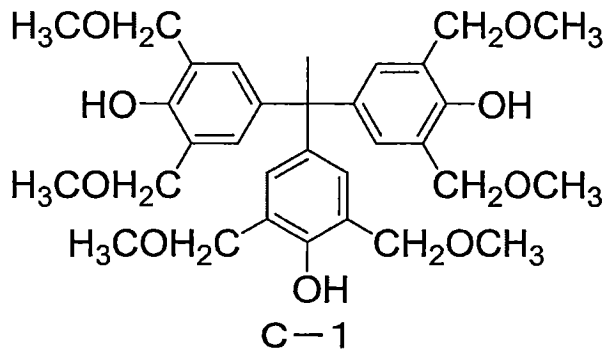
作為(b-2)光聚合起始劑，使用「Adeka Arkls」(註冊商標)NCI-831(商品名，(股)ADEKA製，肪酯系光聚合起始劑)(B-2)。

【 0167】

(c)熱交聯劑

以下顯示 HMOM-TPHAP(商品名，本州化學工業(股)製)(C-1)、NIKALAC MX-270(商品名，(股)三和化學製)(C-2)、TECHMORE VG3101L(商品名，(股)Printec製)(C-3)。

【 0168 】

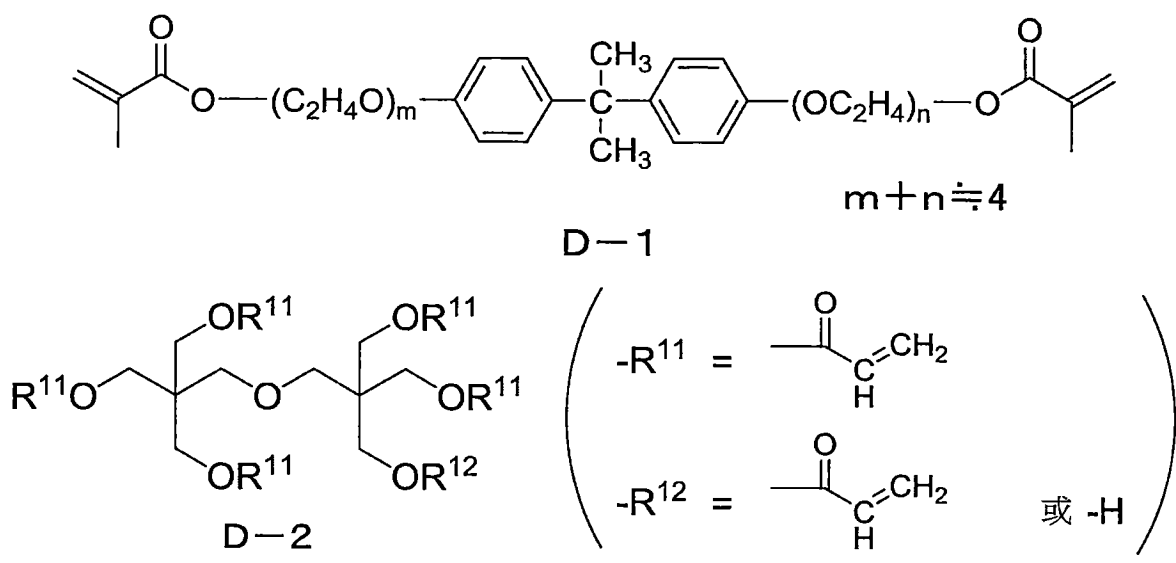


【 0169 】

(d)具有聚合性不飽和鍵基的化合物

以下顯示「Blemmer」(註冊商標)PDBE-200A(商品名，日油(股)製)(D-1)、二新戊四醇六丙烯酸酯(商品名DPHA，日本化藥(股)製)(D-2)。

【 0170 】

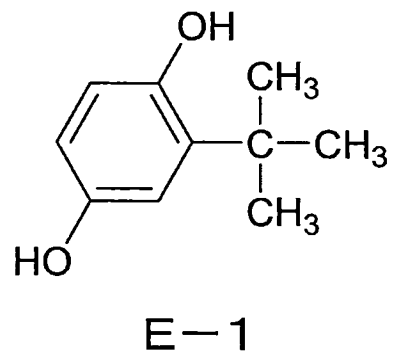


【 0171 】

(e) 聚合抑制劑

以下顯示 2-三級丁基 -1,4-氫醌 (E-1) 。

【 0172 】



【 0173 】 關於合成例 2~12 所得之鹼可溶性樹脂 (A-1~11)，表 1 中顯示是否相當於 (a-1) 成分、(a-2) 成分、(a-3) 成分及其它樹脂之任一者的分類結果，與以上述方法所求得的玻璃轉移溫度、鹼溶解速度、重量平均分子量及醯亞胺環閉環率 ( $R_{IM}(\%)$ )。

【 0174 】 表 1

| 樹脂   | 分類      | 玻璃轉移溫度<br>Tg(℃) | 鹼溶解速度<br>(nm/min) | 重量平均分子量<br>MW | 醯亞胺環閉環率<br>R <sub>M</sub> (%) |
|------|---------|-----------------|-------------------|---------------|-------------------------------|
| A-1  | (a-1)成分 | 204             | 6693              | 21000         | 100                           |
| A-2  | (a-1)成分 | 258             | 4318              | 24700         | 100                           |
| A-3  | (a-1)成分 | 279             | 2492              | 22100         | 100                           |
| A-4  | (a-2)成分 | 74              | 9172              | 19200         | 98                            |
| A-5  | (a-2)成分 | 117             | 7026              | 23100         | 98                            |
| A-6  | (a-2)成分 | 104             | 2661              | 13800         | 99                            |
| A-7  | (a-2)成分 | 134             | 1988              | 24600         | 13                            |
| A-8  | (a-2)成分 | 110             | 1585              | 18300         | 97                            |
| A-9  | 其它樹脂    | 172             | 6548              | 23900         | 100                           |
| A-10 | (a-3)成分 | 143             | 7487              | 4300          | -                             |
| A-11 | (a-3)成分 | 160             | 4680              | 4100          | -                             |

【 0175 】

[清漆之製作]

於容量 32mL 的聚丙烯小瓶中以表 2~5 所示之組成加入各成分，使用攪拌脫泡裝置((股)THINKY 製 ARE-310)，於攪拌 10 分鐘、脫泡 1 分鐘之條件下混合後，以 1μm 的聚四氟乙烯製過濾器(住友電氣工業(股)製)過濾去除微小異物，製作清漆(W-1~69)。再者，表中的「GBL」表示 γ-丁內酯，「EL」表示乳酸乙酯，「PGME」表示丙二醇單甲基醚，「DAA」表示二丙酮醇。

【 0176 】 表 2

| 清漆   | 樹脂          |             |              |      | (b)感光劑           |  | (c)熱交聯劑     |  | 溶劑              |               |
|------|-------------|-------------|--------------|------|------------------|--|-------------|--|-----------------|---------------|
|      | (a-1)<br>成分 | (a-2)<br>成分 | (a-3)<br>成分  | 其它樹脂 | (b-1)<br>醃二疊氮化合物 |  |             |  | (f)具有酯結<br>構的溶劑 | 其它溶劑          |
| W-1  | A-1<br>4.8g | A-4<br>1.2g |              |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>12.2g    |               |
| W-2  | A-1<br>4.8g | A-4<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-3  | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g |              |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>12.2g    |               |
| W-4  | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-5  | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-2<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-6  | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-3<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-7  | A-1<br>5.4g | A-5<br>0.6g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-8  | A-1<br>4.5g | A-5<br>1.5g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-9  | A-1<br>4.5g | A-5<br>1.5g | A-11<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-10 | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | EL<br>14.0g     |               |
| W-11 | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  |                 | PGME<br>14.0g |
| W-12 | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  |                 | DAA<br>14.0g  |
| W-13 | A-2<br>4.8g | A-4<br>1.2g |              |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>12.2g    |               |
| W-14 | A-2<br>4.8g | A-4<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-15 | A-2<br>5.4g | A-4<br>0.6g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-16 | A-2<br>5.4g | A-4<br>0.6g | A-11<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-17 | A-2<br>4.8g | A-4<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | EL<br>14.0g     |               |
| W-18 | A-2<br>4.8g | A-4<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  |                 | PGME<br>14.0g |
| W-19 | A-2<br>4.8g | A-4<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  |                 | DAA<br>14.0g  |
| W-20 | A-2<br>4.8g | A-5<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-21 | A-2<br>4.8g | A-6<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-22 | A-2<br>4.8g | A-7<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-23 | A-2<br>4.8g | A-8<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-24 | A-3<br>4.8g | A-4<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |
| W-25 | A-3<br>4.8g | A-5<br>1.2g | A-10<br>1.2g |      | B-1<br>0.9g      |  | C-1<br>1.2g |  | GBL<br>14.0g    |               |

【0177】表 3

| 清漆   | 樹脂          |             |              |             | (b)感光劑           | (c)熱交聯劑     | 溶劑           |      |
|------|-------------|-------------|--------------|-------------|------------------|-------------|--------------|------|
|      | (a-1)<br>成分 | (a-2)<br>成分 | (a-3)<br>成分  | 其它樹脂        | (b-1)<br>醃二疊氮化合物 |             | (f)具有酯結構的溶劑  | 其它溶劑 |
| W-26 | A-1<br>4.2g | A-5<br>1.8g | A-10<br>1.2g |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>14.0g |      |
| W-27 | A-1<br>3.6g | A-5<br>2.4g | A-10<br>1.2g |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>14.0g |      |
| W-28 | A-2<br>3.6g | A-4<br>2.4g | A-10<br>1.2g |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>14.0g |      |
| W-29 | A-1<br>6.0g |             |              |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>12.2g |      |
| W-30 | A-2<br>6.0g |             |              |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>12.2g |      |
| W-31 | A-3<br>6.0g |             |              |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>12.2g |      |
| W-32 |             | A-4<br>6.0g |              |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>12.2g |      |
| W-33 |             | A-5<br>6.0g |              |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>12.2g |      |
| W-34 |             | A-6<br>6.0g |              |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>12.2g |      |
| W-35 |             | A-7<br>6.0g |              |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>12.2g |      |
| W-36 |             | A-8<br>6.0g |              |             | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>12.2g |      |
| W-37 |             |             |              | A-9<br>6.0g | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>12.2g |      |
| W-38 |             |             | A-10<br>1.2g | A-9<br>6.0g | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>14.0g |      |
| W-39 | A-2<br>4.8g |             | A-10<br>1.2g | A-9<br>1.2g | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>14.0g |      |
| W-40 |             | A-5<br>4.8g | A-10<br>1.2g | A-9<br>1.2g | B-1<br>0.9g      | C-1<br>1.2g | GBL<br>14.0g |      |

【 0178 】 表 4

| 清漆   | 樹脂          |             |      | (b)感光劑              | (c)熱交聯劑     | (d)具有聚合性不飽和鍵基的化合物<br>(e)聚合抑制劑                       | 溶劑           |               |
|------|-------------|-------------|------|---------------------|-------------|-----------------------------------------------------|--------------|---------------|
|      | (a-1)<br>成分 | (a-2)<br>成分 | 其它樹脂 | (b-2)<br>光聚合<br>起始劑 |             |                                                     | (f)具有酯結構的溶劑  | 其它溶劑          |
| W-41 | A-1<br>4.8g | A-4<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g | D-1<br>1.8g<br><br>D-2<br>0.6g<br><br>E-1<br>0.006g | GBL<br>14.4g |               |
| W-42 | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |               |
| W-43 | A-1<br>5.4g | A-5<br>0.6g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |               |
| W-44 | A-1<br>4.5g | A-5<br>1.5g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |               |
| W-45 | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         |             |                                                     | GBL<br>13.5g |               |
| W-46 | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | EL<br>14.4g  |               |
| W-47 | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     |              | PGME<br>14.4g |
| W-48 | A-1<br>4.8g | A-5<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     |              | DAA<br>14.4g  |
| W-49 | A-2<br>4.8g | A-4<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |               |
| W-50 | A-2<br>4.8g | A-5<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |               |
| W-51 | A-2<br>4.8g | A-6<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |               |
| W-52 | A-2<br>4.8g | A-7<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |               |
| W-53 | A-2<br>4.8g | A-8<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |               |
| W-54 | A-3<br>4.8g | A-4<br>1.2g |      | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |               |

【 0179】 表 5

| 清漆   | 樹脂          |             |             | (b)感光劑              | (c)熱交聯劑     | (d)具有聚合性不飽和鍵基的化合物<br>(e)聚合抑制劑                       | 溶劑           |      |
|------|-------------|-------------|-------------|---------------------|-------------|-----------------------------------------------------|--------------|------|
|      | (a-1)<br>成分 | (a-2)<br>成分 | 其它樹脂        | (b-2)<br>光聚合<br>起始劑 |             |                                                     | (f)具有酯結構的溶劑  | 其它溶劑 |
| W-55 | A-1<br>4.2g | A-5<br>1.8g |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g | D-1<br>1.8g<br><br>D-2<br>0.6g<br><br>E-1<br>0.006g | GBL<br>14.4g |      |
| W-56 | A-1<br>3.6g | A-5<br>2.4g |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-57 | A-2<br>3.6g | A-4<br>2.4g |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-58 | A-1<br>6.0g |             |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-59 | A-2<br>6.0g |             |             | B-2<br>0.6g         |             |                                                     | GBL<br>13.5g |      |
| W-60 | A-2<br>6.0g |             |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-61 | A-3<br>6.0g |             |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-62 |             | A-4<br>6.0g |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-63 |             | A-5<br>6.0g |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-64 |             | A-6<br>6.0g |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-65 |             | A-7<br>6.0g |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-66 |             | A-8<br>6.0g |             | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-67 |             |             | A-9<br>6.0g | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-68 | A-2<br>4.8g |             | A-9<br>1.2g | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |
| W-69 |             | A-5<br>4.8g | A-9<br>1.2g | B-2<br>0.6g         | C-2<br>0.6g |                                                     | GBL<br>14.4g |      |

【 0180】

[實施例 1~25、比較例 1~15]

使用如上述所製作的正型清漆，以上述方法進行斷裂點延伸度測定、應力測定及評價回焊步驟耐性，表 6 及表 7 中顯示結果。表中亦一併記載在(a-2)成分及其它樹脂之至少一者中，是否包含通式(2)或通式(3)的結構單元。再者，表 7 中的「nd」表示因為膜強度不充分而無法測定者。

【0181】表 6

|        | 清漆   | 有無通式(2)或(3)的結構單元 | 斷裂點延伸度    |    | 應力      |    | 回焊步驟耐性           |    |
|--------|------|------------------|-----------|----|---------|----|------------------|----|
|        |      |                  | 斷裂點延伸度(%) | 判定 | 應力(MPa) | 判定 | 形狀變化             | 判定 |
| 實施例 1  | W-1  | 有                | 20        | 3  | 15      | 3  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 2  | W-2  | 有                | 17        | 3  | 16      | 3  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 3  | W-3  | 有                | 18        | 3  | 19      | 3  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 4  | W-4  | 有                | 16        | 3  | 20      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 5  | W-5  | 有                | 14        | 2  | 16      | 3  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 6  | W-6  | 有                | 14        | 2  | 20      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 7  | W-7  | 有                | 10        | 2  | 24      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 8  | W-8  | 有                | 15        | 3  | 18      | 3  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 9  | W-9  | 有                | 12        | 2  | 19      | 3  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 10 | W-10 | 有                | 13        | 2  | 20      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 11 | W-11 | 有                | 7         | 2  | 26      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 12 | W-12 | 有                | 9         | 2  | 24      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 13 | W-13 | 有                | 19        | 3  | 19      | 3  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 14 | W-14 | 有                | 15        | 3  | 22      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 15 | W-15 | 有                | 9         | 2  | 25      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 16 | W-16 | 有                | 11        | 2  | 25      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 17 | W-17 | 有                | 13        | 2  | 23      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 18 | W-18 | 有                | 7         | 2  | 28      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 19 | W-19 | 有                | 6         | 2  | 21      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 20 | W-20 | 有                | 11        | 2  | 22      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 21 | W-21 | 無                | 14        | 2  | 26      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 22 | W-22 | 無                | 14        | 2  | 29      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 23 | W-23 | 無                | 16        | 3  | 27      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 24 | W-24 | 有                | 12        | 2  | 24      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 25 | W-25 | 有                | 9         | 2  | 29      | 2  | 無形狀變化            | 4  |

【 0182】 表 7

|        | 清漆   | 有無通式(2)或(3)的結構單元 | 斷裂點延伸度     |    | 應力       |    | 回焊步驟耐性        |    |
|--------|------|------------------|------------|----|----------|----|---------------|----|
|        |      |                  | 斷裂點延伸度 (%) | 判定 | 應力 (MPa) | 判定 | 形狀變化          | 判定 |
| 比較例 1  | W-26 | 有                | 14         | 2  | 18       | 3  | 錐角降低 (20°以上)  | 2  |
| 比較例 2  | W-27 | 有                | 16         | 3  | 16       | 3  | 錐角降低 (20°以上)  | 2  |
| 比較例 3  | W-28 | 有                | 15         | 3  | 17       | 3  | 錐角降低 (20°以上)  | 2  |
| 比較例 4  | W-29 | 無                | 4          | 1  | 29       | 2  | 錐角降低 (小於 20°) | 3  |
| 比較例 5  | W-30 | 無                | 3          | 1  | 31       | 1  | 無形狀變化         | 4  |
| 比較例 6  | W-31 | 無                | nd         | 1  | 33       | 1  | 裂痕            | 1  |
| 比較例 7  | W-32 | 有                | 25         | 3  | 14       | 3  | 圖案開口部狹小化      | 1  |
| 比較例 8  | W-33 | 有                | 19         | 3  | 15       | 3  | 圖案開口部狹小化      | 1  |
| 比較例 9  | W-34 | 無                | 12         | 2  | 20       | 2  | 圖案開口部狹小化      | 1  |
| 比較例 10 | W-35 | 無                | 15         | 3  | 22       | 2  | 圖案開口部狹小化      | 1  |
| 比較例 11 | W-36 | 無                | 24         | 3  | 15       | 3  | 圖案開口部狹小化      | 1  |
| 比較例 12 | W-37 | 有                | 13         | 2  | 24       | 2  | 錐角降低 (20°以上)  | 2  |
| 比較例 13 | W-38 | 有                | 10         | 2  | 26       | 2  | 錐角降低 (20°以上)  | 2  |
| 比較例 14 | W-39 | 有                | 4          | 1  | 24       | 2  | 錐角降低 (小於 20°) | 3  |
| 比較例 15 | W-40 | 有                | 7          | 2  | 20       | 2  | 錐角降低 (20°以上)  | 2  |

【 0183】 實施例 1~25 中所示者皆斷裂點延伸度為 5%以上，應力值小於 30MPa，而且關於回焊步驟耐性評價中的圖案形狀，看不到變化或停留在小於 20°的錐角降低，為良好或極良好之結果。

【 0184】 另一方面，相對於 100 質量份的 (a-1)成分，(a-2)成分之含量超過 40 質量份之比較例 1~3，雖然斷裂點延伸度及應力值良好，但是於回焊步驟耐性評價中有 20°以上的錐角降低。不含 (a-2)成分之比較例 4~6 係斷裂

點延伸度不充分，不含(a-1)成分之比較例 7~11 係回焊步驟耐性極不良。不含(a-1)成分及(a-2)成分之任一者，代替其使用成為(a-1)成分與(a-2)成分之中間的玻璃轉移溫度之鹼可溶性聚醯亞胺(A-9)之比較例 12~15，雖然應力值良好，但是為無法兼顧斷裂點延伸度與回焊步驟耐性之結果。

【0185】又，關於有無通式(2)或通式(3)的結構單元，例如與在(a-2)成分中使用不含通式(2)或通式(3)的結構單元之 W-21、W-22 及 W-23 之例比較下，使用包含通式(2)及通式(3)的結構單元之 W-19 及 W-20 之例為應力更低的結果。

【0186】另外，關於(a-1)成分與(a-2)成分的玻璃轉移溫度之差(Tg 差)，例如與使用 W-24(Tg 差：205℃)之例比較下，使用 W-14(Tg 差：184℃)之例為延伸度更高。與使用 W-22(Tg 差：124℃)之例比較下，使用 W-2(Tg 差：130℃)、W-20(Tg 差：141℃)、W-21(Tg 差：154℃)及 W-23(Tg 差：148℃)之例為應力更低的結果。

#### 【0187】

[實施例 26~39、比較例 16~30]

使用如上述所製作之負型清漆，以上述方法進行斷裂點延伸度測定、應力測定及評價回焊步驟耐性，表 8 及表 9 中顯示結果。表中亦一併記載在(a-2)成分及其它樹脂之至少一者中，是否包含通式(2)或通式(3)的結構單元。

【0188】表 8

|        | 清漆   | 有無通式(2)或(3)的結構單元 | 斷裂點延伸度    |    | 應力      |    | 回焊步驟耐性           |    |
|--------|------|------------------|-----------|----|---------|----|------------------|----|
|        |      |                  | 斷裂點延伸度(%) | 判定 | 應力(MPa) | 判定 | 形狀變化             | 判定 |
| 實施例 26 | W-41 | 有                | 18        | 3  | 17      | 3  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 27 | W-42 | 有                | 15        | 3  | 19      | 3  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 28 | W-43 | 有                | 13        | 2  | 23      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 29 | W-44 | 有                | 15        | 3  | 17      | 3  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 30 | W-45 | 有                | 12        | 2  | 16      | 3  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 31 | W-46 | 有                | 11        | 2  | 19      | 3  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 32 | W-47 | 有                | 9         | 2  | 24      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 33 | W-48 | 有                | 9         | 2  | 22      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 34 | W-49 | 有                | 13        | 2  | 18      | 3  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 35 | W-50 | 有                | 11        | 2  | 24      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 36 | W-51 | 無                | 6         | 2  | 28      | 2  | 錐角降低<br>(小於 20°) | 3  |
| 實施例 37 | W-52 | 無                | 10        | 2  | 29      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 38 | W-53 | 無                | 17        | 3  | 26      | 2  | 無形狀變化            | 4  |
| 實施例 39 | W-54 | 有                | 12        | 2  | 24      | 2  | 無形狀變化            | 4  |

【0189】表 9

|        | 清漆   | 有無通式(2)或(3)的結構單元 | 斷裂點延伸度    |    | 應力      |    | 回焊步驟耐性       |    |
|--------|------|------------------|-----------|----|---------|----|--------------|----|
|        |      |                  | 斷裂點延伸度(%) | 判定 | 應力(MPa) | 判定 | 形狀變化         | 判定 |
| 比較例 16 | W-55 | 有                | 15        | 3  | 21      | 2  | 錐角降低(20°以上)  | 2  |
| 比較例 17 | W-56 | 有                | 16        | 3  | 19      | 3  | 錐角降低(20°以上)  | 2  |
| 比較例 18 | W-57 | 有                | 17        | 3  | 16      | 3  | 錐角降低(20°以上)  | 2  |
| 比較例 19 | W-58 | 無                | 6         | 2  | 32      | 1  | 無形狀變化        | 4  |
| 比較例 20 | W-59 | 無                | 5         | 2  | 34      | 1  | 錐角降低(小於 20°) | 3  |
| 比較例 21 | W-60 | 無                | 4         | 1  | 38      | 1  | 無形狀變化        | 4  |
| 比較例 22 | W-61 | 無                | 3         | 1  | 39      | 1  | 無形狀變化        | 4  |
| 比較例 23 | W-62 | 有                | 17        | 3  | 15      | 3  | 圖案開口部狹小化     | 1  |
| 比較例 24 | W-63 | 有                | 15        | 3  | 17      | 3  | 圖案開口部狹小化     | 1  |
| 比較例 25 | W-64 | 無                | 7         | 2  | 25      | 2  | 錐角降低(20°以上)  | 2  |
| 比較例 26 | W-65 | 無                | 8         | 2  | 29      | 2  | 錐角降低(20°以上)  | 2  |
| 比較例 27 | W-66 | 無                | 12        | 2  | 24      | 2  | 錐角降低(20°以上)  | 2  |
| 比較例 28 | W-67 | 有                | 10        | 2  | 25      | 2  | 錐角降低(20°以上)  | 2  |
| 比較例 29 | W-68 | 有                | 8         | 2  | 28      | 2  | 錐角降低(20°以上)  | 2  |
| 比較例 30 | W-69 | 有                | 8         | 2  | 17      | 3  | 錐角降低(20°以上)  | 2  |

【0190】實施例 26~39 中所示者皆斷裂點延伸度為 5%以上，應力值小於 30MPa，而且關於回焊步驟耐性評價中的圖案形狀，看不到變化或停留在小於 20°的錐角降低，為良好或極良好之結果。

【0191】另一方面，相對於 100 質量份的(a-1)成分，(a-2)成分之含量超過 40 質量份之比較例 16~18，雖然斷裂點延伸度及應力值良好，但是於回焊步驟耐性評價中有 20°以上的錐角降低。不含(a-2)成分之比較例 19~22

係應力值高，不含(a-1)成分之比較例 23~27 係回焊步驟耐性不良或極不良。不含(a-1)成分及(a-2)成分之任一者，代替其使用成為(a-1)成分與(a-2)成分之中間的玻璃轉移溫度之鹼可溶性聚醯亞胺(A-9)之比較例 28~30 為回焊步驟耐性不充分之結果。

【0192】又，關於有無通式(2)或通式(3)的結構單元，例如與在(a-2)成分中使用不含通式(2)或通式(3)的結構單元之 W-51、W-52 及 W-53 之例比較下，使用包含通式(2)及通式(3)的結構單元之 W-49 及 W-50 之例為應力更低的結果。

【0193】另外，關於(a-1)成分與(a-2)成分的玻璃轉移溫度之差(Tg 差)，例如與使用 W-54(Tg 差：205℃)之例比較下，使用 W-49(Tg 差：184℃)之例為更高延伸度且低應力。與使用 W-52(Tg 差：124℃)之例比較下，使用 W-41(Tg 差：130℃)、W-50(Tg 差：141℃)、W-51(Tg 差：154℃)及 W-53(Tg 差：148℃)之例為應力更低的結果。

#### 【0194】

#### [實施例 40~47]

表 10 中顯示使用如上述所製作之清漆，以上述方法測定硬化膜中的溶劑量之結果。再者，表 10 中的「GBL」表示  $\gamma$ -丁內酯，「EL」表示乳酸乙酯，「PGME」表示丙二醇單甲基醚，「DAA」表示二丙酮醇。

【 0195 】 表 10

|        | 清漆   | 溶劑   | 分類          | 硬化膜中的溶劑量 |
|--------|------|------|-------------|----------|
|        |      |      |             | 質量%      |
| 實施例 40 | W-4  | GBL  | (f)具有酯結構的溶劑 | 0.0176   |
| 實施例 41 | W-10 | EL   | (f)具有酯結構的溶劑 | 0.0120   |
| 實施例 42 | W-11 | PGME | 其它溶劑        | 0.0039   |
| 實施例 43 | W-12 | DAA  | 其它溶劑        | 0.0071   |
| 實施例 44 | W-42 | GBL  | (f)具有酯結構的溶劑 | 0.0236   |
| 實施例 45 | W-46 | EL   | (f)具有酯結構的溶劑 | 0.0144   |
| 實施例 46 | W-47 | PGME | 其它溶劑        | 0.0036   |
| 實施例 47 | W-48 | DAA  | 其它溶劑        | 0.0095   |

【 0196 】 使用實施例 40、41、44 及 45 中所示的 (f) 成分之溶劑時，相較於使用其它溶劑時，硬化膜中的溶劑之含量多，為較佳的含量。於前述表 6 中，得到使用對應於此等的 W-4 及 W-10 之例係比使用 W-11 及 W-12 之例更低應力的結果。又，於前述表 8 中，得到使用對應於此等的 W-42 及 W-46 之例係比使用 W-47 及 W-48 之例更低應力的結果。

【 0197 】

[實施例 48~64、比較例 31~47]

表 11 及表 12 中顯示使用如上述所製作的清漆，以上述方法測定與銅的密著強度之結果。表中亦一併記載在 (a-1) 成分中是否包含通式 (4) 的結構單元。

【0198】表 11

|        | 清漆   | 有無通式(4)的結構單元 | 密著強度 |    |
|--------|------|--------------|------|----|
|        |      |              | MPa  | 判定 |
| 實施例 48 | W-2  | 有            | 122  | 3  |
| 實施例 49 | W-3  | 有            | 104  | 3  |
| 實施例 50 | W-4  | 有            | 114  | 3  |
| 實施例 51 | W-7  | 有            | 117  | 3  |
| 實施例 52 | W-8  | 有            | 103  | 3  |
| 實施例 53 | W-14 | 無            | 75   | 2  |
| 實施例 54 | W-20 | 無            | 70   | 2  |
| 實施例 55 | W-21 | 無            | 68   | 2  |
| 實施例 56 | W-22 | 無            | 63   | 2  |
| 實施例 57 | W-23 | 無            | 75   | 2  |
| 比較例 31 | W-29 | 有            | 122  | 3  |
| 比較例 32 | W-30 | 無            | 73   | 2  |
| 比較例 33 | W-31 | 無            | 55   | 1  |
| 比較例 34 | W-32 | 無            | 81   | 2  |
| 比較例 35 | W-33 | 無            | 73   | 2  |
| 比較例 36 | W-34 | 無            | 51   | 1  |
| 比較例 37 | W-35 | 無            | 56   | 1  |
| 比較例 38 | W-36 | 無            | 67   | 2  |
| 比較例 39 | W-37 | 無            | 75   | 2  |

【 0199 】 表 12

|        | 清漆   | 有無通式(4)的結構單元 | 密著強度 |    |
|--------|------|--------------|------|----|
|        |      |              | MPa  | 判定 |
| 實施例 58 | W-41 | 有            | 117  | 3  |
| 實施例 59 | W-42 | 有            | 103  | 3  |
| 實施例 60 | W-49 | 無            | 78   | 2  |
| 實施例 61 | W-50 | 無            | 74   | 2  |
| 實施例 62 | W-51 | 無            | 77   | 2  |
| 實施例 63 | W-52 | 無            | 65   | 2  |
| 實施例 64 | W-53 | 無            | 88   | 2  |
| 比較例 40 | W-58 | 有            | 130  | 3  |
| 比較例 41 | W-60 | 無            | 67   | 2  |
| 比較例 42 | W-61 | 無            | 48   | 1  |
| 比較例 43 | W-62 | 無            | 72   | 2  |
| 比較例 44 | W-63 | 無            | 64   | 2  |
| 比較例 45 | W-64 | 無            | 51   | 1  |
| 比較例 46 | W-65 | 無            | 55   | 1  |
| 比較例 47 | W-66 | 無            | 78   | 2  |

【 0200 】 表 11 中，使用包含通式(4)的結構單元之樹脂作為(a-1)成分的實施例 48~52 及比較例 31，與不含有包含通式(4)的結構單元之樹脂的實施例 53~57 及比較例 32~39 比較下，結果係與銅的密著強度更為良好之結果。同樣地，表 12 中，使用包含通式(4)的結構單元之樹脂作為(a-1)成分的實施例 58 及 59 以及比較例 40，與不含有包含通式(4)的結構單元之樹脂的實施例 60~64 及比較例 41~47 比較下，結果係與銅的密著強度更為良好之結果。

【符號說明】

無。

# 發明摘要

**【發明名稱】(中文/英文)**

樹脂組成物、樹脂片、硬化圖案及半導體電子零件或半導體裝置

**【中文】**

一種樹脂組成物，其含有：(a-1)玻璃轉移溫度為 200℃ 以上 300℃ 以下的鹼可溶性聚醯亞胺樹脂，(a-2)玻璃轉移溫度為 50℃ 以上 150℃ 以下，由鹼可溶性聚醯亞胺、鹼可溶性聚苯并呋啞、鹼可溶性聚醯胺醯亞胺、彼等的前驅物及彼等的共聚物所選出之至少 1 種類的樹脂，以及(b)感光劑，其中相對於 100 質量份的前述(a-1)成分，含有 10 質量份以上 40 質量份以下的前述(a-2)成分。依照本發明，可得到一種樹脂組成物，其係即使硬化用的加熱處理步驟之最大溫度為 150℃ 以上 220℃ 以下，所得之硬化膜也為低應力，且其後的回焊步驟中的硬化圖案之形狀變化小。

**【英文】**

無。

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

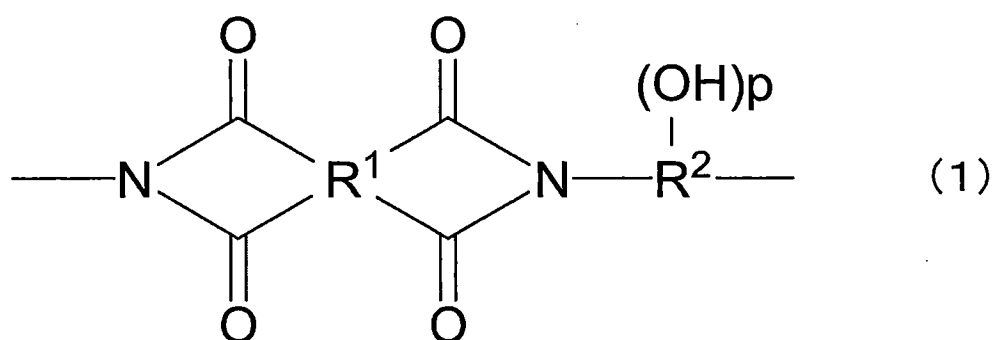
無。

# 申請專利範圍

- 1.一種樹脂組成物，其含有：(a-1)玻璃轉移溫度為 200℃ 以上 300℃ 以下的鹼可溶性聚醯亞胺樹脂，(a-2)玻璃轉移溫度為 50℃ 以上 150℃ 以下，由鹼可溶性聚醯亞胺、鹼可溶性聚苯并呋唑、鹼可溶性聚醯胺醯亞胺、彼等的前驅物及彼等的共聚物所選出之至少 1 種類的樹脂，以及(b)感光劑，

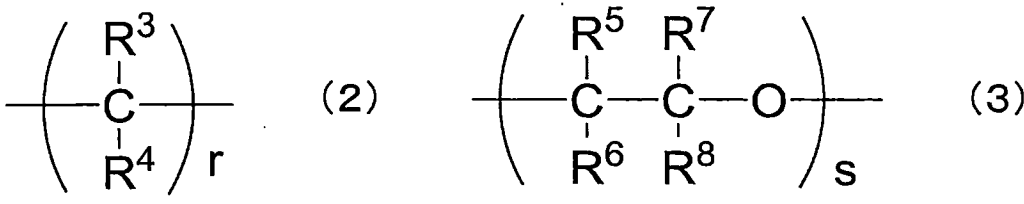
相對於 100 質量份的該(a-1)成分，含有 10 質量份以上 40 質量份以下的該(a-2)成分。

- 2.如請求項 1 之樹脂組成物，其中該(a-1)成分的玻璃轉移溫度與該(a-2)成分的玻璃轉移溫度之差為 130℃ 以上 190℃ 以下。
- 3.如請求項 1 或 2 之樹脂組成物，其中該(a-2)成分具有通式(1)所示的結構單元；



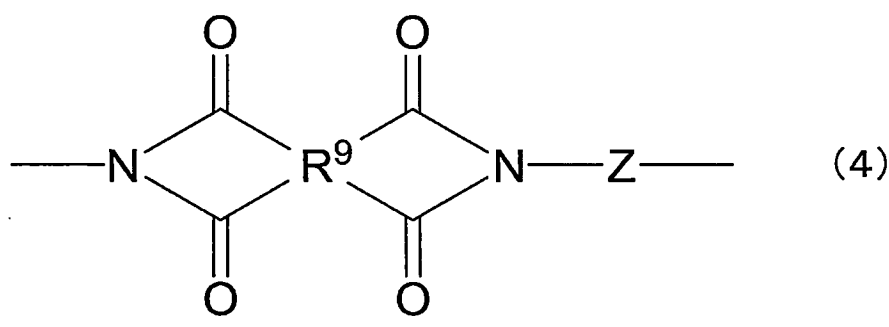
通式(1)中， $\text{R}^1$  表示 4 價的有機基， $\text{R}^2$  表示 2~6 價的有機基， $p$  表示 0~4 之整數。

- 4.如請求項 1 至 3 中任一項之樹脂組成物，其中該(a-2)成分具有由通式(2)及通式(3)所示的結構單元所選出之 1 種類以上的結構單元；



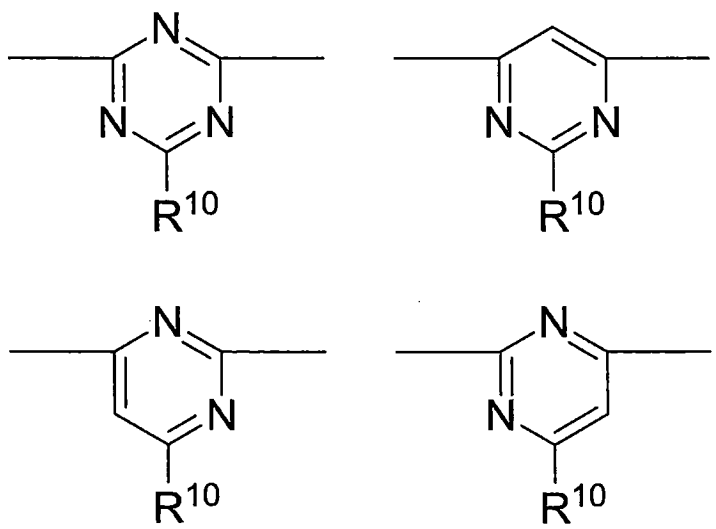
通式(2)及通式(3)中， $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  表示氫原子或碳數 1~6 之 1 價的烴基，可相同或相異；  
 $r$  表示 4~20 之整數， $s$  表示 2~20 之整數。

5.如請求項 1 至 4 中任一項之樹脂組成物，其中該(a-1)成分具有通式(4)所示的結構單元；



通式(4)中， $R^9$  表示 4 價的有機基， $Z$  表示由下述的(Z-1)群組中所選出之 1 種類以上的基；

(Z-1)



$R^{10}$  表示氫原子、烴基、巯基或 1 價之碳數 1~10 的烴基。

- 6.如請求項 1 至 5 中任一項之樹脂組成物，其中該(b)感光劑為(b-1)醌二疊氮化合物。
- 7.如請求項 1 至 6 中任一項之樹脂組成物，其進一步含有(a-3)聚羥基苯乙烯樹脂。
- 8.如請求項 1 至 5 中任一項之樹脂組成物，其中該(b)感光劑為(b-2)光聚合起始劑，該樹脂組成物進一步含有(d)具有聚合性不飽和鍵基的化合物及(e)聚合抑制劑。
- 9.如請求項 1 至 8 中任一項之樹脂組成物，其中將樹脂組成物在 210℃熱硬化所得之硬化膜的應力為 10MPa 以上 30MPa 以下。
- 10.如請求項 1 至 9 中任一項之樹脂組成物，其進一步含有(f)具有酯結構的溶劑。
- 11.一種樹脂片，其係由如請求項 1 至 10 中任一項之樹脂組成物構成。
- 12.一種硬化圖案，其包含如請求項 1 至 10 中任一項之樹脂組成物的硬化物。
- 13.如請求項 12 之硬化圖案，其含有 0.01 質量%以上 0.1 質量%以下的該(f)具有酯結構的溶劑。
- 14.一種硬化圖案之製造方法，其係使用如請求項 1 至 10 中任一項之樹脂組成物來製造硬化圖案之方法，其中加熱處理顯影後的樹脂圖案之步驟的最大溫度係比該(a-1)成分的玻璃轉移溫度低，比該(a-2)成分的玻璃轉移溫度高。
- 15.一種半導體電子零件或半導體裝置，其配置有如請求項 12 或 13 之硬化圖案。