



---

(21) 申請案號：112136164

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 22 日

(51) Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

(30) 優先權：2022/11/25 世界智慧財產權組織

PCT/JP2022/043635

(71) 申請人：日商艾曲迪微系統股份有限公司 (日本) HD MICROSYSTEMS, LTD. (JP)  
日本

(72) 發明人：田原真吾 TAHARA, SHINGO (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 53 頁

---

(54) 名稱

聚醯胺酸酯及樹脂組成物

(57) 摘要

聚醯胺酸酯包含源自四羧酸二酐的構成單元 (A) 及源自二胺化合物的構成單元 (B)，所述構成單元 (A) 的至少一部分為具有不飽和雙鍵的化合物，且滿足下述 (1) 或 (2)。(1) 構成單元 (A) 包含所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基未與芳香環鍵結的構成單元 (A1-1)。(2) 構成單元 (A) 包含不含芳香環、或者四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值小於 0.0068 的構成單元 (A1-2)。

A polyamic acid ester includes a compound including a structural unit (A) derived from a tetracarboxylic dianhydride and a structural unit (B) derived from a diamine compound, at least a portion of the structural unit (A) has an unsaturated double bond, and the polyamic acid ester satisfies the following (1) or (2). (1) the structural unit (A) includes a structural unit (A-1) in which neither of two anhydride groups included in the tetracarboxylic dianhydride is bonded with an aromatic ring, (2) the structural unit (A) does not include an aromatic ring or a ratio of the number of an aromatic ring included in the tetracarboxylic dianhydride with respect to a molecular weight of the tetracarboxylic dianhydride is less than 0.0068.

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】聚醯胺酸酯及樹脂組成物

【英文發明名稱】POLYAMIC ACID ESTER AND RESIN

### COMPOSITION

#### 【中文】

聚醯胺酸酯包含源自四羧酸二酐的構成單元 (A) 及源自二胺化合物的構成單元 (B)，所述構成單元 (A) 的至少一部分為具有不飽和雙鍵的化合物，且滿足下述 (1) 或 (2)。(1) 構成單元 (A) 包含所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基未與芳香環鍵結的構成單元 (A1-1)。(2) 構成單元 (A) 包含不含芳香環、或者四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值小於 0.0068 的構成單元 (A1-2)。

#### 【英文】

A polyamic acid ester includes a compound including a structural unit (A) derived from a tetracarboxylic dianhydride and a structural unit (B) derived from a diamine compound, at least a portion of the structural unit (A) has an unsaturated double bond, and the polyamic acid ester satisfies the following (1) or (2). (1) the structural unit (A) includes a structural unit (A-1) in which neither of two anhydride groups included in the tetracarboxylic dianhydride is bonded with an aromatic ring, (2) the structural unit (A) does not include an aromatic ring or a ratio of the number of an aromatic ring

included in the tetracarboxylic dianhydride with respect to a molecular weight of the tetracarboxylic dianhydride is less than 0.0068.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】聚醯胺酸酯及樹脂組成物

【英文發明名稱】POLYAMIC ACID ESTER AND RESIN

### COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本揭示是有關於一種聚醯胺酸酯及樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】近年來，作為半導體積體電路（大型積體電路（large scale integration, LSI））的保護膜材料，廣泛應用聚醯亞胺樹脂等具有高耐熱性的有機材料（例如，參照專利文獻 1）。

使用了此種聚醯亞胺樹脂的保護膜（硬化膜）可藉由如下方式獲得，即，對將聚醯亞胺前驅物或含有聚醯亞胺前驅物的樹脂組成物塗佈於基板上並加以乾燥而形成的樹脂膜進行加熱並使其硬化。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】[專利文獻 1]日本專利特開 2016-199662 號公報

【發明內容】

【0004】[發明所欲解決之課題]

隨著半導體積體電路的微細化，要求樹脂組成物能夠形成優異的圖案形狀。就能夠形成優異的圖案的觀點而言，理想的是聚

醯胺酸酯等聚醯亞胺前驅物或含有聚醯亞胺前驅物的樹脂組成物的透光性優異。

【0005】 本揭示是鑒於所述先前情況而成，其目的在於提供一種透光性優異的聚醯胺酸酯及包含所述聚醯胺酸酯的樹脂組成物。

[解決課題之手段]

【0006】 用於達成所述課題的具體手段如下所述。

<1> 一種聚醯胺酸酯，包含源自四羧酸二酐的構成單元(A)及源自二胺化合物的構成單元(B)，所述構成單元(A)的至少一部分具有不飽和雙鍵，所述構成單元(A)包含所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基未與芳香環鍵結的構成單元(A1-1)。

<2> 一種聚醯胺酸酯，包含源自四羧酸二酐的構成單元(A)及源自二胺化合物的構成單元(B)，所述構成單元(A)的至少一部分具有不飽和雙鍵，所述構成單元(A)包含不含芳香環、或者四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值小於0.0068的構成單元(A1-2)。

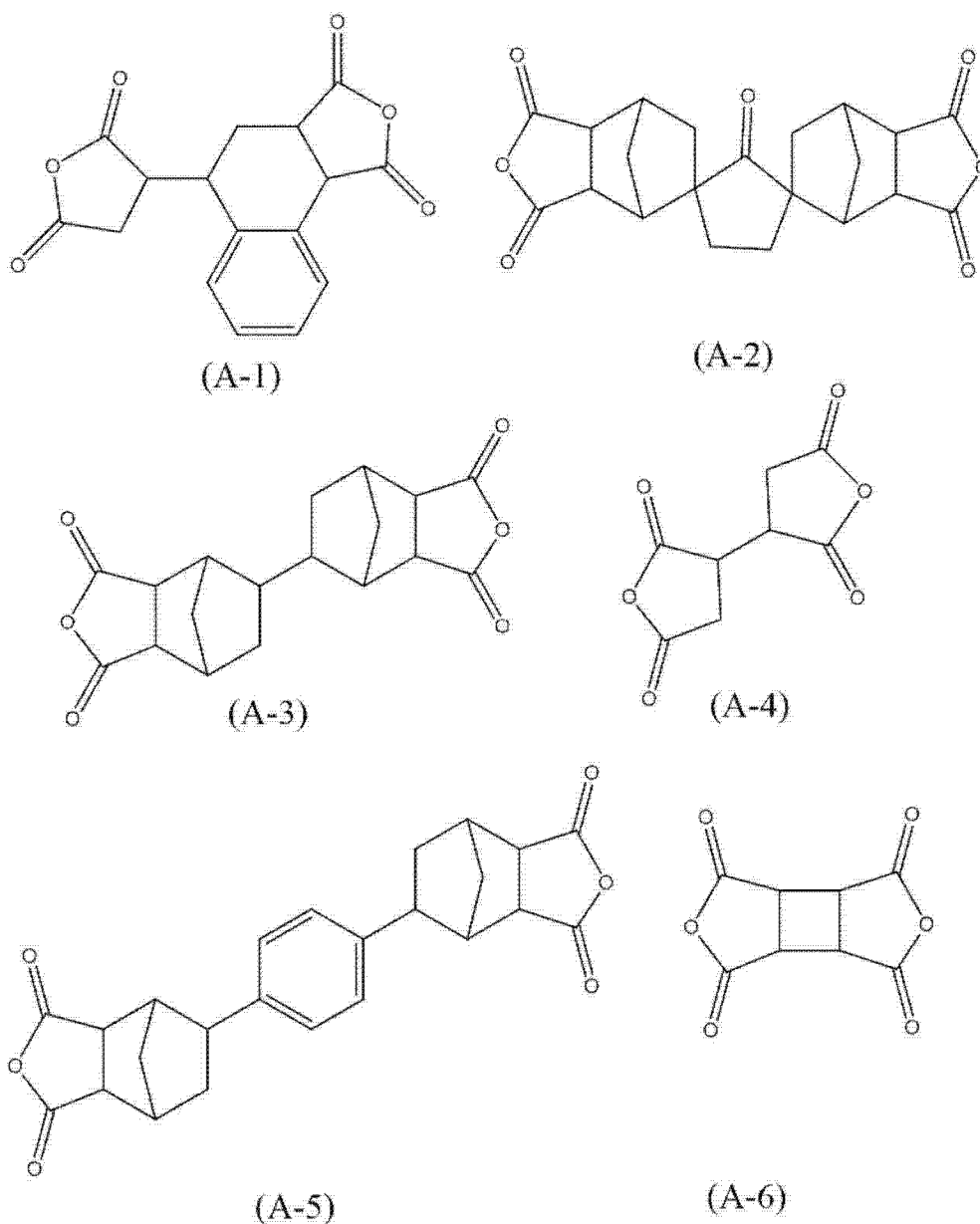
<3> 如<1>所述的聚醯胺酸酯，其中，相對於所述構成單元(A)，在所述構成單元(A)中所述構成單元(A1-1)所佔的含有率為25莫耳%以上。

<4> 如<2>所述的聚醯胺酸酯，其中，相對於所述構成單元(A)，在所述構成單元(A)中所述構成單元(A1-2)所佔的含有率為25莫耳%以上。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的聚醯胺酸酯，其中，

所述四羧酸二酐包含下述化學式 (A-1) ~ 化學式 (A-6) 所表示的化合物中的至少任一個。

[化 1]



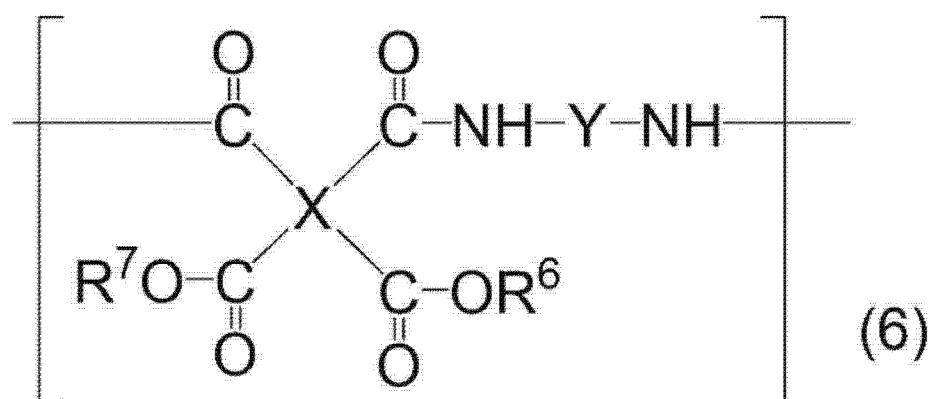
< 6 > 如 < 5 > 所述的聚醯胺酸酯，其中，所述四羧酸二酐包含所述化學式 (A-2) 所表示的化合物、所述化學式 (A-4) 所表

示的化合物及所述化學式 (A-6) 所表示的化合物中的至少任一個。

<7> 如<1>至<6>中任一項所述的聚醯胺酸酯，其中，所述構成單元 (A) 具有所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基與芳香環鍵結的構成單元 (A2)。

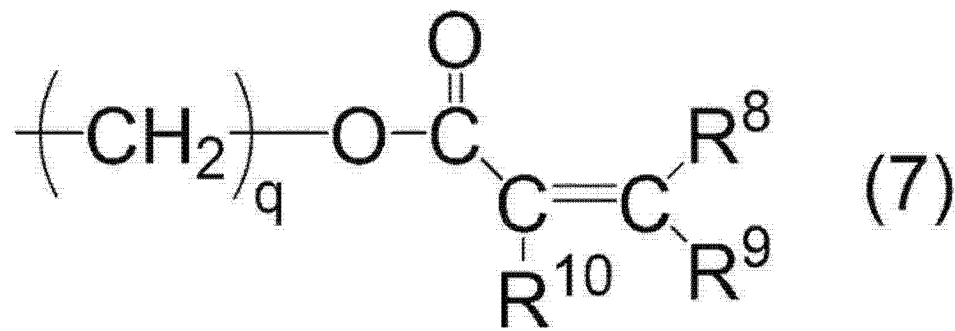
<8> 如<1>至<7>中任一項所述的聚醯胺酸酯，其為具有下述通式 (6) 所表示的構成單元的化合物。

[化 2]



(通式 (6) 中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基；R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 分別獨立地為氫原子、下述通式 (7) 所表示的基或碳數 1~4 的脂肪族烴基，R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 中的至少一者為下述通式 (7) 所表示的基，X 所表示的四價有機基不含芳香環，或者在包含芳香環的情況下芳香環不與四個羰基鍵結；)

[化 3]



(通式(7)中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數1~3的脂肪族烴基， $q$ 表示1~10的整數；)

<9> 如<1>至<8>中任一項所述的聚醯胺酸酯，其中，聚醯胺酸酯的重量平均分子量為20,000以上。

<10> 一種樹脂組成物，包含如<1>至<9>中任一項所述的聚醯胺酸酯。

#### [發明的效果]

【0007】 藉由本揭示，可提供一種透光性優異的聚醯胺酸酯及包含所述聚醯胺酸酯的樹脂組成物。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0008】

圖1是表示各波長下的聚醯胺酸酯2、聚醯胺酸酯4、聚醯胺酸酯10及聚醯胺酸酯12的溶液的透光率的結果的圖表。

圖2是本揭示的一實施形態的電子零件的製造步驟圖。

#### 【實施方式】

【0009】 以下，對用以實施本揭示的形態進行詳細說明。但是，

本揭示並不限定於以下的實施形態。在以下的實施形態中，其構成要素（亦包含要素步驟等）除了特別明示的情況以外，並非必需。關於數值及其範圍亦相同，並不限制本揭示。

【0010】 在本揭示中，使用「～」表示的數值範圍中，包括「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

在本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，在本揭示中記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

在本揭示中，各成分中亦可包含多種相符的物質。於組成物中存在多種與各成分相符的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

在本揭示中，「層」或「膜」這一用語中，當觀察該層或膜所存在的區域時，除了形成於該區域的整體中的情況以外，亦包括僅形成於該區域的一部分中的情況。

在本揭示中，源自四羧酸二酐的構成單元（A）只要是具有四羧酸二酐開環而成的結構的構成單元或該結構的一部分取代為有機基的構成單元即可，本揭示的聚醯亞胺前驅物的原料並不限定於四羧酸二酐，亦可為四羧酸或者四羧酸衍生物。

在本揭示中，源自二胺化合物的構成單元（B）只要是具有自兩個胺基分別去除一個氫原子而得的結構的構成單元即可，本

揭示的聚醯亞胺前驅物的原料並不限定於二胺化合物，亦可為二胺化合物的衍生物。

**【0011】** < 聚醯胺酸酯 >

本揭示的聚醯胺酸酯包含源自四羧酸二酐的構成單元 (A) 及源自二胺化合物的構成單元 (B)，所述構成單元 (A) 的至少一部分具有不飽和雙鍵，且滿足下述 (1) 或 (2)。

(1) 構成單元 (A) 包含所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基未與芳香環鍵結的構成單元 (A1-1)。

(2) 構成單元 (A) 包含不含芳香環、或者四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值小於 0.0068 以下的構成單元 (A1-2)。

**【0012】** 本揭示的聚醯胺酸酯的透光性優異。因此，藉由使用包含聚醯胺酸酯的樹脂組成物，能夠形成優異的圖案形狀。雖該些的理由尚不明確，但推測如下。

首先，在聚醯胺酸酯及包含所述聚醯胺酸酯的樹脂組成物的透光性不充分的情況下，對塗佈於基板等的包含聚醯胺酸酯的感光性膜實施圖案曝光時，光難以照射至該感光性膜的底部。因此，難以獲得具有與圖案曝光對應的高精度圖案形狀的圖案硬化膜。例如，在為負型的感光性膜的情況下，獲得的圖案硬化膜容易成為倒錐形形狀，在為正型的感光性膜的情況下，獲得的圖案硬化膜容易成為錐形形狀。

另一方面，本揭示的聚醯胺酸酯由於具有構成單元 (A1-1)

或構成單元 (A1-2)，因此芳香環的含量少。藉由使用此種聚醯胺酸酯，聚醯胺酸酯及包含所述聚醯胺酸酯的樹脂組成物的透光性提高。另外，藉由提高透光性，在對塗佈於基板等的包含聚醯胺酸酯的感光性膜實施圖案曝光時，光被照射至該感光性膜的底部。藉此，可獲得具有與圖案曝光對應的高精度的圖案形狀的圖案硬化膜。

進而，在構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 包含脂環結構的情況下，能夠實現硬化物的高彈性化，從而具有硬化物的耐久性提高的傾向。

**【0013】** 另外，構成單元 (A1-1) 中，只要兩個酸酐基不與芳香環鍵結即可，亦可包含不與酸酐基鍵結的芳香環。即使在構成單元 (A1-1) 包含芳香環的情況下，芳香環亦不與兩個酸酐基鍵結，而其他官能基、其他結構等與兩個酸酐基鍵結。藉此，推測到構成單元 (A1-1) 中的芳香環的比例下降，聚醯亞胺前驅物及包含該聚醯亞胺前驅物的樹脂組成物的透光性提高。

**【0014】** 本揭示的聚醯胺酸酯可用於要求感光性的材料 (例如負型或正型的感光性樹脂組成物、較佳為負型的感光性樹脂組成物)，亦可用於不要求感光性的材料。本揭示的聚醯胺酸酯具有不飽和雙鍵，因此較佳為用於要求感光性的材料。

**【0015】** 構成聚醯胺酸酯的構成單元 (A) 具有下述構成單元 (A1-1) 或構成單元 (A1-2)。

構成單元 (A1-1) …四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基未與芳

## 香環鍵結的構成單元

構成單元 (A1-2) … 不含芳香環、或者四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值小於 0.0068 的構成單元

**【0016】** 以下，將四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值亦稱為「芳香環量」。

**【0017】** 在構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 中，四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基可藉由單鍵連結，亦可藉由連結基、將兩種以上的連結基組合而成的複合連結基等鍵結。作為連結基，可列舉：伸烷基、鹵化伸烷基、伸苯基（其中、不與酸酐基鍵結）、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-；R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基；)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>；R<sup>B</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數；) 等。

**【0018】** 就製成硬化物時的耐久性的觀點而言，構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 較佳為包含脂環結構。可包含一個脂環結構，亦可包含兩個以上的脂環結構。在包含兩個以上的脂環結構的情況下，亦可兩個脂環藉由單鍵及連結基中的至少一者在兩個部位進行鍵結，在兩個脂環之間形成包含連結基的 5 元環或 6 元環。

脂環可具有取代基，亦可未經取代。作為取代基，可列舉：烷基、氟原子、鹵化烷基、羥基、胺基等。

**【0019】** 作為脂環結構，可列舉：三環癸烷骨架、環己烷骨架、

環戊烷骨架、環丁烯骨架、1,3-金剛烷骨架、氫化雙酚 A 骨架、氫化雙酚 F 骨架、氫化雙酚 S 骨架、異冰片基骨架等。

【0020】 在構成單元 (A1-2) 中，芳香環量可為 0.0067 以下，亦可為 0.0060 以下，亦可為 0.0050 以下，亦可為 0.0040 以下，亦可為 0、即不含芳香環。

【0021】 構成單元 (A1-1) 中只要四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基上未鍵結芳香環即可，可包含不與兩個酸酐基鍵結的芳香環，亦可不包含不與兩個酸酐基鍵結的芳香環。構成單元 (A1-1) 較佳為不包含不與兩個酸酐基鍵結的芳香環。

【0022】 在構成單元 (A1-1) 包含芳香環的情況下，作為芳香環，可列舉苯環、萘環、菲環等。該些中，就提高聚醯胺酸酯在紫外區域的透光性的觀點而言，較佳為苯環。

在構成單元 (A1-1) 包含芳香環的情況下，各芳香環可具有取代基，亦可未經取代。作為芳香環的取代基，可列舉烷基、氟原子、鹵化烷基、羥基、胺基等。

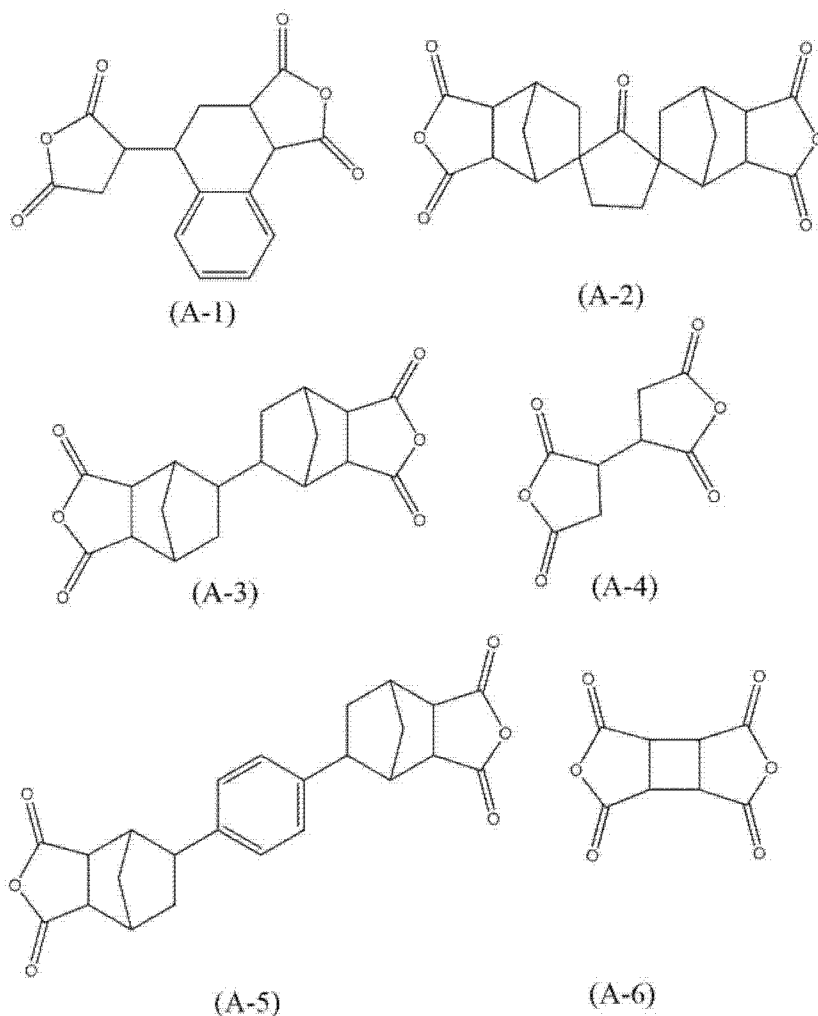
【0023】 在構成單元 (A1-1) 包含芳香環的情況下，構成單元 (A1-1) 中的芳香環的個數較佳為 1 個~4 個，更佳為 1 個~3 個，進而佳為 1 個或 2 個，特佳為 1 個。

在構成單元 (A1-1) 包含兩個以上的芳香環的情況下，各芳香環可藉由單鍵連結，亦可藉由連結基、將兩種以上的連結基組合而成的複合連結基等鍵結。作為連結基，可列舉：伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵

( $-\text{Si}(\text{R}^{\text{A}})_2-$ ； $\text{R}^{\text{A}}$  分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基；)、矽氧烷鍵 ( $-\text{O}-(\text{Si}(\text{R}^{\text{B}})_2-\text{O}-)_n$ ； $\text{R}^{\text{B}}$  分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基， $n$  表示 1 或 2 以上的整數；) 等。另外，亦可兩個苯環藉由單鍵及連結基中的至少一者於兩個部位進行鍵結，於兩個芳香環之間形成包含連結基的 5 元環或 6 元環。

【0024】 四羧酸二酐較佳為包含下述化學式(A-1)~化學式(A-6)所表示的化合物中的至少任一個。下述化學式(A-1)~化學式(A-6)所表示的化合物是構成構成單元(A1-1)的四羧酸二酐及構成構成單元(A1-2)的四羧酸二酐的較佳例。

【0025】 [化 4]



【0026】 再者，化學式（A-1）所表示的化合物及化學式（A-5）所表示的化合物是包含不與兩個酸酐基鍵結的芳香環的四羧酸二酐。

化學式（A-2）～化學式（A-4）所表示的化合物及化學式（A-6）所表示的化合物是不含芳香環的四羧酸二酐。

【0027】 四羧酸二酐較佳為包含所述化學式（A-2）所表示的化合物、所述化學式（A-4）所表示的化合物及所述化學式（A-6）所表示的化合物中的至少任一個。藉由使用包含源自該化合物的構成單元的聚醯胺酸酯，容易獲得低應力的硬化物。

【0028】 構成單元 (A) 亦可具有四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基與芳香環鍵結的構成單元 (A2)。藉由包含構成單元 (A2)，製成硬化物時的耐久性提高。再者，即使在構成單元 (A) 包含構成單元 (A2) 的情況下，由於包含構成單元 (A1-1) 或構成單元 (A1-2)，因此構成單元 (A) 整體中芳香環所佔的比例變低，結果，聚醯胺酸酯及包含所述聚醯胺酸酯的樹脂組成物具有透光性優異的傾向。

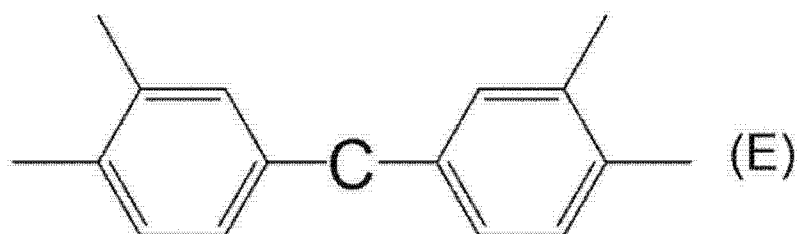
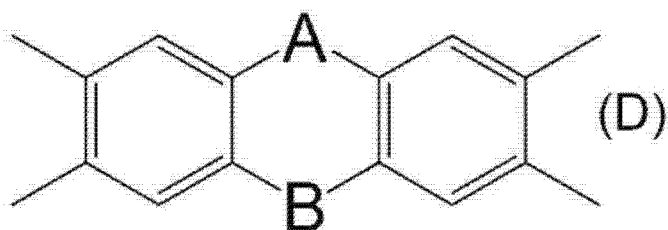
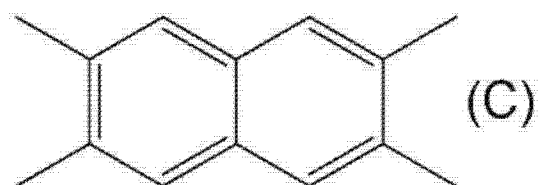
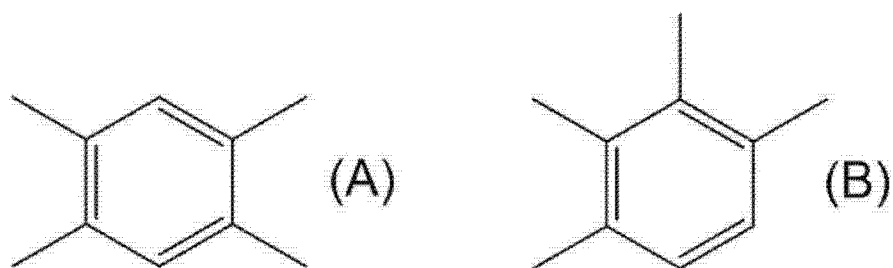
【0029】 構成單元 (A2) 中所含的芳香環的較佳形態與構成單元 (A1-1) 中可包含的芳香環的較佳形態相同。

構成單元 (A2) 中的芳香環的個數較佳為 1 個～4 個，更佳為 1 個～3 個，進而佳為 1 個或 2 個，特佳為 1 個。

【0030】 構成單元 (A2) 中，芳香環量可為 0.0045 以上，亦可為 0.0050 以上，亦可為 0.0060 以上。作為上限值，例如可為 0.0100，亦可為 0.0080，亦可為 0.0070。

【0031】 構成單元 (A2) 亦可包含下述通式 (A)～下述通式 (E) 所表示的基。

【0032】 [化 5]

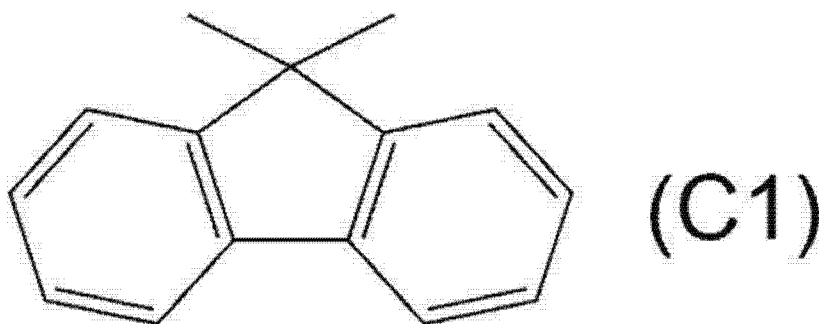


【0033】於通式 (D) 中，A 及 B 分別獨立地表示單鍵、亞甲基、鹵化亞甲基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-) 或矽烯鍵 (-Si(R<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-；R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)，A 及 B 兩者不會成為單鍵。

【0034】於通式 (E) 中，C 表示單鍵或伸烷基、鹵化伸烷基、羰

基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R<sup>A</sup>)<sub>2</sub>- ; R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub> ; R<sup>B</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數) 或者將該些至少組合兩個而成的二價基。另外，C 可為下述式 (C1) 所表示的結構。

【0035】 [化 6]



【0036】 作為通式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基，較佳為碳數 1~10 的伸烷基，更佳為碳數 1~5 的伸烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的伸烷基。

作為通式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基的具體例，可列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等直鏈狀伸烷基；甲基亞甲基、甲基伸乙基、乙基亞甲基、二甲基亞甲基、1,1-二甲基伸乙基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、乙基伸乙基、1-甲基四亞甲基、2-甲基四亞甲基、1-乙基三亞甲基、2-乙基三亞甲基、1,1-二甲基三亞甲基、1,2-二甲基三亞甲基、2,2-二甲基三亞甲基、1-甲基五亞甲基、2-甲基五亞甲基、3-甲基五亞

甲基、1-乙基四亞甲基、2-乙基四亞甲基、1,1-二甲基四亞甲基、1,2-二甲基四亞甲基、2,2-二甲基四亞甲基、1,3-二甲基四亞甲基、2,3-二甲基四亞甲基、1,4-二甲基四亞甲基等支鏈狀伸烷基等。該些中，較佳為亞甲基。

**【0037】** 作為通式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基，較佳為碳數 1~10 的鹵化伸烷基，更佳為碳數 1~5 的鹵化伸烷基，進而佳為碳數 1~3 的鹵化伸烷基。

作為通式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基的具體例，可列舉所述通式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的伸烷基。該些中，較佳為氟亞甲基、二氟亞甲基、六氟二甲基亞甲基等。

**【0038】** 作為所述矽烯鍵或矽氧烷鍵中所含的  $R^A$  或  $R^B$  所表示的烷基，較佳為碳數 1~5 的烷基，更佳為碳數 1~3 的烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷基。作為  $R^A$  或  $R^B$  所表示的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等。

**【0039】** 通式 (D) 中的 A 與 B 的組合並無特別限定，較佳為亞甲基與醚鍵的組合、亞甲基與硫醚鍵的組合、羰基與醚鍵的組合等。

作為通式 (E) 中的 C，較佳為單鍵、醚鍵、羰基等。

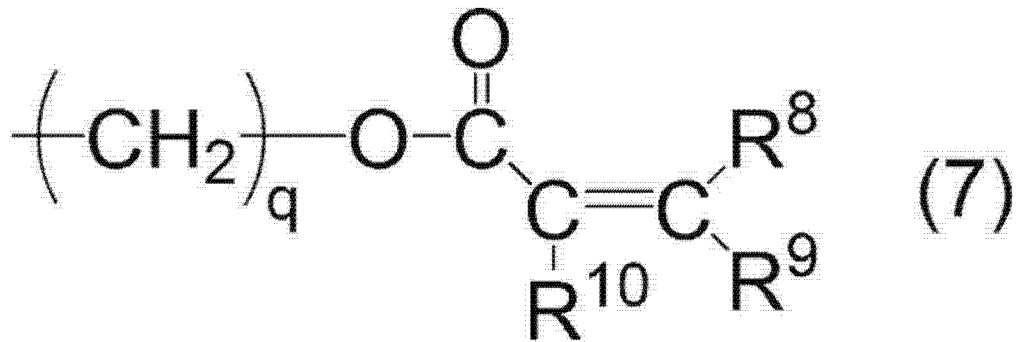
**【0040】** 構成單元 (A2) 的四羧酸二酐，可列舉：均苯四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-

二苯甲酮四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、間聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、對聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、2,2-雙{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-磺醯基二鄰苯二甲酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)芴二酐等。

**【0041】** 構成單元(A)中構成單元(A1-1)所佔的含有率及構成單元(A)中構成單元(A1-2)所佔的含有率分別獨立地較佳為25莫耳%以上，更佳為30莫耳%以上，進而佳為40莫耳%以上。該比例的上限值並無特別限制，上限並無特別限定，可為100莫耳%，亦可為80莫耳%以下，亦可為60莫耳%以下。

**【0042】** 構成單元(A)的至少一部分具有不飽和雙鍵。構成單元(A)中所含的不飽和雙鍵可存在於四羧酸二酐的酯部分。在此種情況下，-COOR基的R具有不飽和雙鍵。R較佳為包含下述通式(7)所表示的基。

**【0043】** [化 7]



【0044】 通式（7）中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  分別獨立地表示氫原子或碳數 1～3 的脂肪族烴基， $q$  表示 1～10 的整數。

【0045】 通式（7）中的  $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  所表示的脂肪族烴基的碳數為 1～3，較佳為 1 或 2。作為  $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  所表示的脂肪族烴基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基等，較佳為甲基。

【0046】 作為通式（7）中的  $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  的組合，較佳為  $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  為氫原子且  $\text{R}^{10}$  為氫原子或甲基的組合。

【0047】 通式（7）中的  $q$  較佳為 1～10 的整數，更佳為 2～5 的整數，進而佳為 2 或 3。

【0048】 聚醯胺酸酯包含源自二胺化合物的構成單元（B）。作為構成單元（B），只要包含源自二胺化合物的結構則並無特別限定，可包含芳香環亦可不包含芳香環，就製成硬化物時的耐久性的觀點而言，較佳為包含芳香環。

【0049】 構成單元（B）較佳為包含由  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$  表示的構成單元。 $\text{Y}$  是二價有機基。

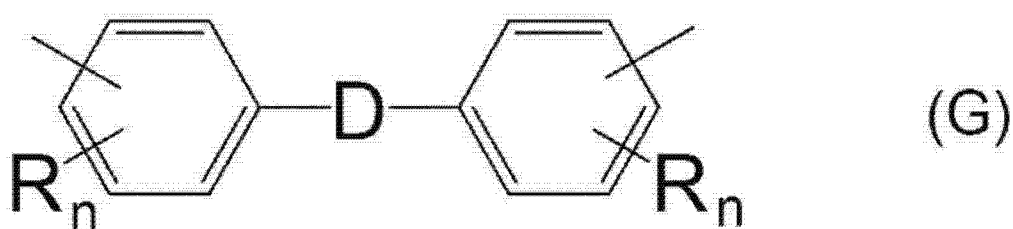
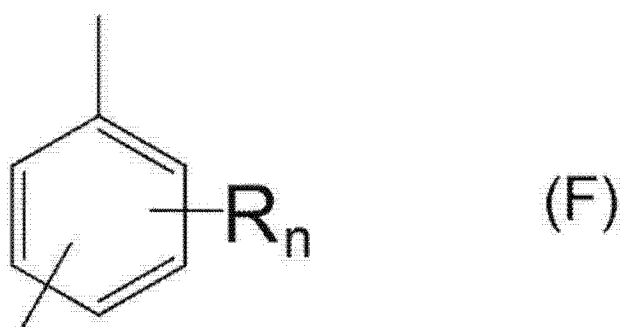
$\text{Y}$  所表示的二價有機基的碳數較佳為 6～25，更佳為 6～14，

進而佳為 12~14。

Y 所表示的二價有機基可為二價脂肪族基，亦可為二價芳香族基。就耐熱性及高彈性的觀點而言，Y 所表示的二價有機基較佳為二價芳香族基。

【0050】 作為 Y 所表示的二價芳香族基的具體例，可列舉下述通式 (F) 及下述通式 (G) 所表示的基。

【0051】 [化 8]



【0052】 於通式 (F) 或通式 (G) 中，R 分別獨立地表示烷基、烷氧基、鹵化烷基或苯基，n 分別獨立地表示 0~4 的整數。

於通式 (G) 中，D 表示單鍵或伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-)；R<sup>A</sup> 分別

獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鏈 ( $-\text{O}-(\text{Si}(\text{R}^{\text{B}})_2-\text{O}-)_n$ ； $\text{R}^{\text{B}}$  分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基， $n$  表示 1 或 2 以上的整數) 或者將該些至少組合兩個而成的二價基。另外， $\text{D}$  亦可為所述式 (C1) 所表示的結構。通式 (G) 中的  $\text{D}$  的具體例與通式 (E) 中的  $\text{C}$  的具體例相同。

作為通式 (G) 中的  $\text{D}$ ，較佳為單鍵。

**【0053】** 作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的烷基，較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~5 的烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷基。

作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等。

**【0054】** 作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的烷氧基，較佳為碳數 1~10 的烷氧基，更佳為碳數 1~5 的烷氧基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷氧基。

作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的烷氧基的具體例，可列舉甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基等。

**【0055】** 作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的鹵化烷基，較佳為碳數 1~5 的鹵化烷基，更佳為碳數 1~3 的鹵化烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的鹵化烷基。

作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的鹵化烷基的具體

例，可列舉通式 (F) 或通式 (G) 中的 R 所表示的烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的烷基。該些中，較佳為氟甲基、二氟甲基、三氟甲基等。

**【0056】** 通式 (F) 或通式 (G) 中的 n 分別獨立地較佳為 0~2，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

**【0057】** 作為 Y 所表示的二價脂肪族基的具體例，可列舉直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、伸環烷基、具有聚環氧烷結構的二價基、具有聚矽氧烷結構的二價基等。

**【0058】** 作為 Y 所表示的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，較佳為碳數 1~20 的伸烷基，更佳為碳數 1~15 的伸烷基，進而佳為碳數 1~10 的伸烷基。

作為 Y 所表示的伸烷基的具體例，可列舉：四亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基、十一亞甲基、十二亞甲基、2-甲基五亞甲基、2-甲基六亞甲基、2-甲基七亞甲基、2-甲基八亞甲基、2-甲基九亞甲基、2-甲基十亞甲基等。

**【0059】** 作為 Y 所表示的伸環烷基，較佳為碳數 3~10 的伸環烷基，更佳為碳數 3~6 的伸環烷基。

作為 Y 所表示的伸環烷基的具體例，可列舉伸環丙基、伸環己基等。

**【0060】** 作為 Y 所表示的具有聚環氧烷結構的二價基中所含的單元結構，較佳為碳數 1~10 的環氧烷結構，更佳為碳數 1~8 的環氧烷結構，進而佳為碳數 1~4 的環氧烷結構。其中，作為聚環氧

烷結構，較佳為聚環氧乙烷結構或聚環氧丙烷結構。環氧烷結構中的伸烷基可為直鏈狀亦可為分支狀。聚環氧烷結構中的單元結構可為一種，亦可為兩種以上。

**【0061】** 作為 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基，可列舉：聚矽氧烷結構中的矽原子與氫原子、碳數 1~20 的烷基或碳數 6~18 的芳基鍵結的具有聚矽氧烷結構的二價基。

作為與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 1~20 的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正辛基、2-乙基己基、正十二基等。該些中，較佳為甲基。

與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 6~18 的芳基可為未經取代，亦可經取代基取代。作為芳基具有取代基時的取代基的具體例，可列舉鹵素原子、烷氧基、羥基等。作為碳數 6~18 的芳基的具體例，可列舉苯基、萘基、苝基等。該些中，較佳為苯基。

聚矽氧烷結構中的碳數 1~20 的烷基或碳數 6~18 的芳基可為一種，亦可為兩種以上。

構成 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基的矽原子可經由亞甲基、伸乙基等伸烷基、伸苯基等伸芳基等與通式 (6) 中的 NH 基鍵結。

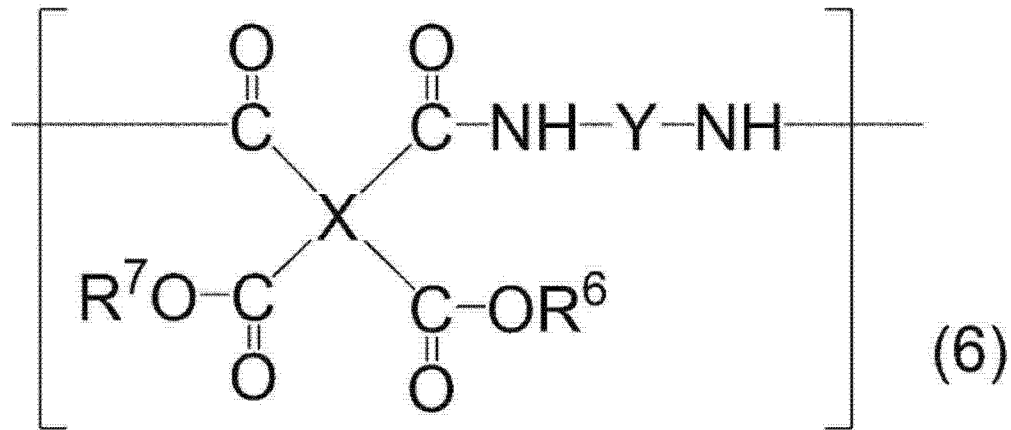
**【0062】** 作為構成單元 (B) 的二胺化合物，可列舉：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、對苯二胺、間苯二胺、對苯二甲基二胺、間苯二甲基二胺、1,5-二胺基萘、聯苯

胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、2,4'-二胺基二苯基醚、2,2'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、2,4'-二胺基二苯基砜、2,2'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、2,4'-二胺基二苯基硫醚、2,2'-二胺基二苯基硫醚、鄰聯甲苯胺、鄰聯甲苯胺砜、4,4'-亞甲基雙(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二異丙基苯胺)、2,4-二胺基均三甲苯、1,5-二胺基萘、4,4'-二苯甲酮二胺、雙-{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}砜、2,2-雙{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、雙{4-(3'-胺基苯氧基)苯基}砜、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)芴、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、2-甲基-1,5-二胺基戊烷、2-甲基-1,6-二胺基己烷、2-甲基-1,7-二胺基庚烷、2-甲基-1,8-二胺基辛烷、2-甲基-1,9-二胺基壬烷、2-甲基-1,10-二胺基癸烷、1,4-環己烷二胺、1,3-環己烷二胺、二胺基聚矽氧烷等。

二胺化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

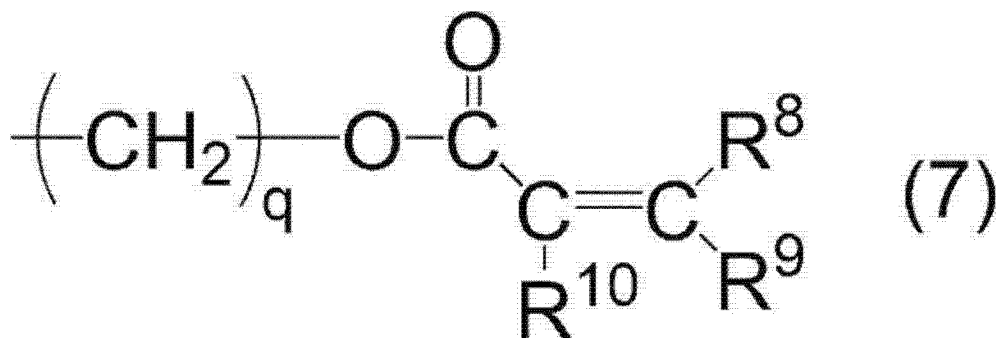
**【0063】** 具有不飽和雙鍵的聚醯胺酸酯例如亦可為具有下述通式(6)所表示的構成單元的聚醯胺酸酯。

**【0064】** [化 9]



【0065】 通式（6）中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基。  
 $R^6$  及  $R^7$  分別獨立地為氫原子、下述通式（7）所表示的基或碳數 1  
 ~4 的脂肪族烴基， $R^6$  及  $R^7$  中的至少一者為下述通式（7）所表示  
 的基，X 所表示的四價有機基不含芳香環，或者在包含芳香環的  
 情況下芳香環不與四個羰基鍵結。

【0066】 [化 10]



【0067】 通式（7）中， $R^8 \sim R^{10}$  分別獨立地表示氫原子或碳數 1  
 ~3 的脂肪族烴基，q 表示 1~10 的整數。

【0068】 通式(6)中的  $R^6$  及  $R^7$  所表示的脂肪族烴基的碳數為 1~4，較佳為 1 或 2。作為  $R^6$  及  $R^7$  所表示的脂肪族烴基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基等。

【0069】 於通式(6)中， $R^6$  及  $R^7$  中的至少一者為所述通式(7)所表示的基，更佳為  $R^6$  及  $R^7$  此兩者為所述通式(7)所表示的基。

【0070】 通式(7)為與構成單元(A)中所說明的通式(7)為相同含義。

通式(6)中的 Y 與構成單元(B)中所說明的 Y 為相同含義。

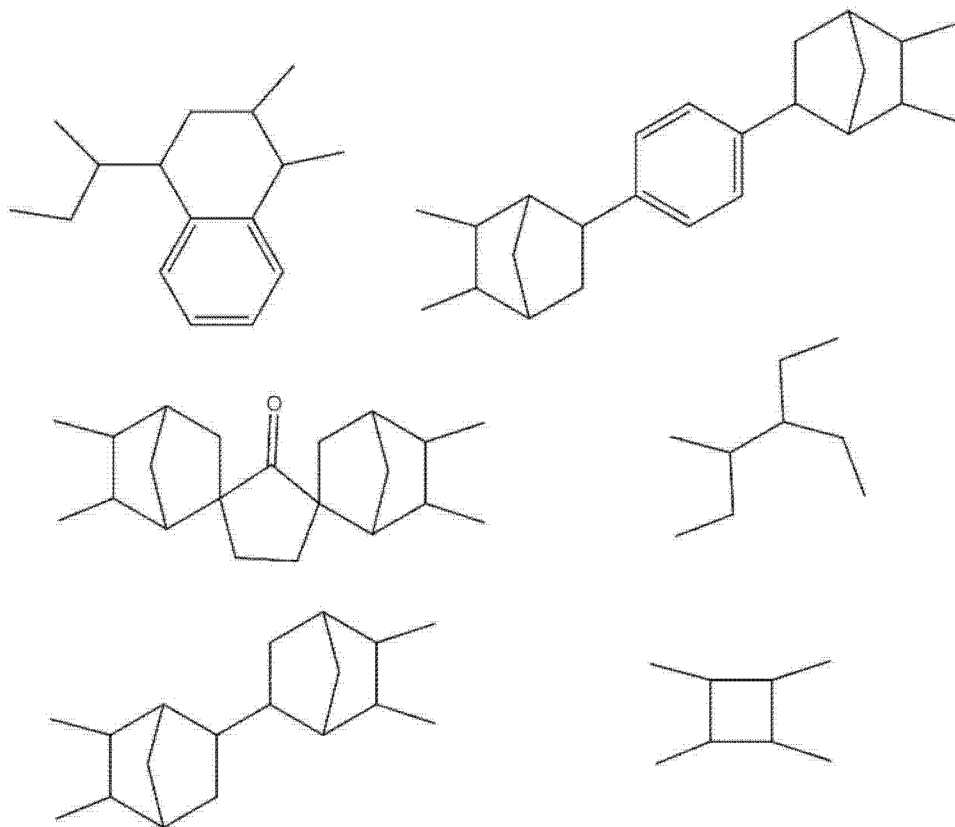
通式(6)中的 X 可列舉在構成單元(A1-1)及構成單元(A1-2)中所說明的連結基及複合連結基。

【0071】 在通式(6)中，X 所表示的四價有機基的碳數較佳為 4~25，更佳為 4~13，進而佳為 6~12。

【0072】 X 所表示的四價有機基亦可包含芳香環。在 X 包含芳香環的情況下，該芳香環不與四個羰基鍵結。

【0073】 在通式(6)中，作為 X 的具體例，可列舉下述所表示的基，但本揭示並不限定於下述具體例。

【0074】 [化 11]

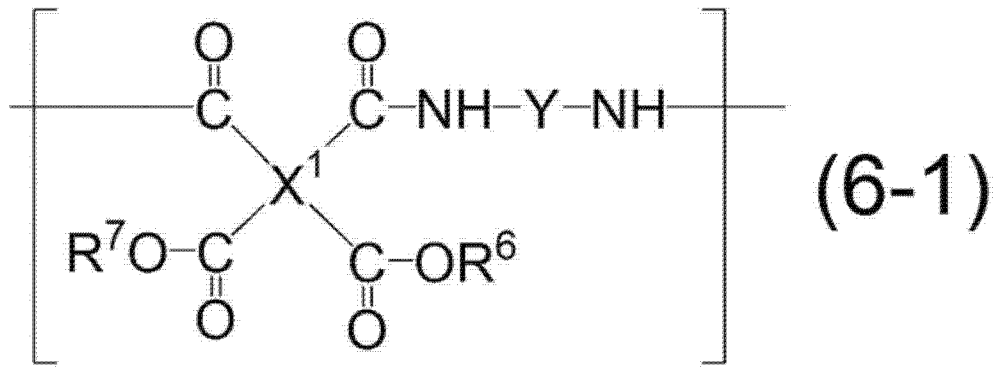


【0075】 在 X 相當於源自四羧酸二酐的殘基的情況下，作為成為該殘基的來源的四羧酸二酐的具體例，可列舉：構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 中所例示的四羧酸二酐。

【0076】 在通式 (6) 中， $-\text{COOR}^6$  基與  $-\text{CONH}-$  基較佳為相互處於鄰位位置， $-\text{COOR}^7$  基與  $-\text{CO}-$  基較佳為相互處於鄰位位置。

【0077】 具有不飽和雙鍵的聚醯胺酸酯除了具有通式 (6) 所表示的構成單元以外，亦可進而具有下述通式 (6-1) 所表示的構成單元。

【0078】 [化 12]



【0079】 通式(6-1)中， $X^1$ 表示四價有機基， $Y$ 表示二價有機基。 $R^6$ 及 $R^7$ 分別獨立地為氫原子、下述通式(7)所表示的基或碳數1~4的脂肪族烴基， $R^6$ 及 $R^7$ 中的至少一者為下述通式(7)所表示的基， $X^1$ 所表示的四價有機基包含芳香環。通式(6-1)中的4個羰基較佳為與 $X^1$ 所含的芳香環鍵結，更佳為通式(6-1)中的兩個羰基與 $X^1$ 所含的一個芳香環(第一芳香環)鍵結、且剩下的兩個羰基與 $X^1$ 所含的另一個芳香環(第二芳香環)鍵結。

【0080】 通式(6-1)中的 $Y$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 與通式(6)中的 $Y$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 分別為相同含義。

【0081】 作為通式(6-1)中的 $X^1$ 的具體例，可列舉在構成單元(A2)中所說明的通式(A)~通式(E)。

【0082】 在 $X$ 相當於源自四羧酸二酐的殘基的情況下，作為成為該殘基的來源的四羧酸二酐的具體例，可列舉在構成單元(A2)中所說明的四羧酸二酐。

【0083】 聚醯胺酸酯亦可具有通式(6)及通式(6-1)以外的其他構成單元。作為其他構成單元，可列舉通式(6)及通式(6-1)

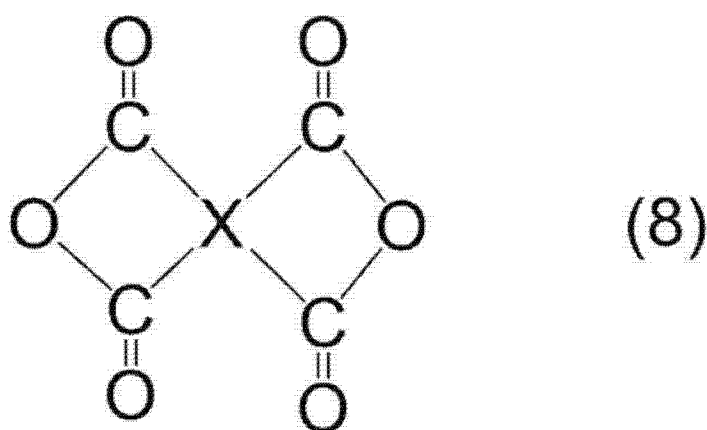
中的  $R^6$  及  $R^7$  均並非通式 (7) 所表示的基的構成單元。

【0084】 相對於聚醯胺酸酯中所含有的全部構成單元，在聚醯胺酸酯中通式 (6) 所表示的構成單元所佔的含有率較佳為 25 莫耳%以上，更佳為 30 莫耳%以上，進而佳為 40 莫耳%以上。所述比例的上限值並無特別限制，上限可無特別限定地為 100 莫耳%，亦可為 80 莫耳%以下，亦可為 60 莫耳%以下。

【0085】 相對於聚醯胺酸酯中所含有的全部構成單元，在聚醯胺酸酯中通式 (6) 所表示的構成單元與通式 (6-1) 所表示的構成單元所佔的合計含有率較佳為 50 莫耳%以上，更佳為 80 莫耳%以上且 100 莫耳%以下，進而佳為 90 莫耳%以上且 100 莫耳%以下。

【0086】 聚醯胺酸酯亦可為使用四羧酸二酐與二胺化合物合成的物質。在此種情況下，X 相當於源自四羧酸二酐的殘基，Y 相當於源自二胺化合物的殘基。再者，聚醯胺酸酯亦可為代替四羧酸二酐而使用四羧酸合成的物質。

【0087】 [化 13]



【0088】 在通式（8）中，X 與通式（6）中的 X 相同，具體例及較佳例亦相同。

【0089】 聚醯胺酸酯例如可藉由如下方式獲得：使下述通式（8）所表示的四羧酸二酐與 R-OH 所表示的化合物在 N-甲基-2-吡咯啉酮等有機溶劑中反應而形成二酯衍生物，之後使二酯衍生物與 H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> 所表示的二胺化合物進行縮合反應或者使四羧酸二酐與 H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> 所表示的二胺化合物在有機溶劑中反應而獲得聚醯胺酸，加入 R-OH 所表示的化合物，在有機溶劑中反應，從而導入酯基。

此處，H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> 所表示的二胺化合物中的 Y 與通式（6）中的 Y 相同，具體例及較佳例亦相同。另外，R-OH 所表示的化合物中的 R 表示通式（7）所表示的基或碳數 1~4 的脂肪族烴基，具體例及較佳例與通式（6）中的 R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 的情況相同。

【0090】 式（8）所表示的四羧酸二酐、H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> 所表示的二胺化合物及 R-OH 所表示的化合物可分別單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

另外，聚醯胺酸酯可藉由如下方式獲得：使 R-OH 所表示的化合物作用於下述通式（8）所表示的四羧酸二酐而形成二酯衍生物，之後使亞硫醯氯等氯化劑作用而轉化為醯氯，繼而使 H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> 所表示的二胺化合物與醯氯反應。

進而，聚醯胺酸酯可藉由如下方式獲得：使 R-OH 所表示的化合物作用於下述通式（8）所表示的四羧酸二酐而形成二酯衍生

物，之後在碳二醯亞胺化合物的存在下使  $H_2N-Y-NH_2$  所表示的二胺化合物與二酯衍生物反應。

進而，聚醯胺酸酯可藉由如下方式獲得：使下述通式(8)所表示的四羧酸二酐與  $H_2N-Y-NH_2$  所表示的二胺化合物反應而形成聚醯胺酸後，在三氟乙酸酐的存在下將聚醯胺酸異醯亞胺化，繼而使  $R-OH$  所表示的化合物作用。在此種情況下，亦可預先使  $R-OH$  所表示的化合物作用於四羧酸二酐的一部分後，使部分酯化的四羧酸二酐與  $H_2N-Y-NH_2$  所表示的二胺化合物反應而形成聚醯胺酸。

**【0091】** 作為用於合成聚醯胺酸酯的  $R-OH$  所表示的化合物，可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、甲基丙烯酸-2-羥乙酯、丙烯酸-2-羥乙酯等。

**【0092】** 聚醯胺酸酯的分子量並無特別限制，例如，以重量平均分子量計可為 10,000~200,000，亦可為 20,000~150,000，亦可為 30,000~100,000。

重量平均分子量例如可藉由凝膠滲透層析法進行測定，可藉由使用標準聚苯乙烯校準曲線進行換算來求出。

**【0093】** 就獲得低應力的硬化物的觀點而言，聚醯胺酸酯的重量平均分子量較佳為 20,000 以上，更佳為 30,000 以上，進而佳為 40,000 以上。聚醯胺酸酯的重量平均分子量可為 200,000 以下，亦可為 150,000 以下，亦可為 100,000 以下。

**【0094】** 在構成單元(A)包含源自化學式(A-2)所表示的化合

物的構成單元及源自化學式 (A-4) 所表示的化合物的構成單元中的至少一者的情況下 (較佳為不包含源自化學式 (A-6) 所表示的化合物的構成單元的情況), 就獲得低應力的硬化物的觀點而言, 聚醯胺酸酯的重量平均分子量較佳為 35,000 以上, 更佳為 35,000 以上, 進而佳為 40,000 以上。

**【0095】** 在構成單元 (A) 包含源自化學式 (A-6) 所表示的化合物的構成單元的情況下, 就獲得低應力的硬化物的觀點而言, 聚醯胺酸酯的重量平均分子量較佳為 50,000 以上, 更佳為 60,000 以上, 進而佳為 70,000 以上。

**【0096】** <樹脂組成物>

本揭示的樹脂組成物包含本揭示的聚醯胺酸酯。樹脂組成物亦可包含本揭示的聚醯胺酸酯以外的其他成分。作為其他成分, 例如可列舉本揭示的聚醯胺酸酯以外的樹脂成分、聚合性單體、光聚合起始劑、熱聚合起始劑、溶劑、增感劑、穩定劑、偶合劑、界面活性劑、調平劑及防鏽劑。作為本揭示的聚醯胺酸酯以外的樹脂成分, 例如可列舉本揭示的聚醯胺酸酯以外的聚醯胺酸酯及聚醯胺酸酯以外的樹脂成分。

**【0097】** 本揭示的樹脂組成物可為感光性樹脂組成物, 亦可為藉由加熱而硬化的熱硬化性樹脂組成物。

本揭示的樹脂組成物可為例如藉由光照射、加熱等而獲得硬化物的組成物。在樹脂組成物為感光性樹脂組成物的情況下, 亦可使用該感光性樹脂組成物而形成圖案硬化物。

【0098】 由本揭示的樹脂組成物獲得的硬化物可用作層間絕緣膜、面塗層或表面保護膜。進而，硬化物可用作鈍化膜、緩衝塗膜等。

使用選自由所述鈍化膜、緩衝塗膜、層間絕緣膜、面塗層及表面保護膜等所組成的群組中的一種以上，可製造可靠性高的半導體裝置、多層配線板、各種電子器件、積層器件（多晶粒扇出晶圓級封裝（Multi-die Fan out Wafer Level Package）等）等電子零件等。

【0099】 < 電子零件 >

本揭示的電子零件包括將所述本揭示的樹脂組成物硬化而成的硬化物。

【0100】 參照圖式說明本揭示的電子零件的製造步驟的一例。

圖 2 是本揭示的一實施形態的多層配線結構的電子零件的製造步驟圖。

於圖 2 中，具有電路元件的 Si 基板等半導體基板 1 中除電路元件的規定部分以外由矽氧化膜等保護膜 2 等被覆，並於露出的電路元件上形成第一導體層 3。其後，於半導體基板 1 上形成層間絕緣膜 4。

【0101】 接著，於層間絕緣膜 4 上形成氯化橡膠(chlorinated rubber)系、苯酚酚醛清漆系等感光性樹脂層 5，藉由公知的光刻技術以使規定部分的層間絕緣膜 4 露出的方式設置窗 6A。

【0102】 窗 6A 已露出的層間絕緣膜 4 選擇性地受到蝕刻，從而設置窗 6B。

繼而，使用如不腐蝕自窗 6B 露出的第一導體層 3 而腐蝕感光性樹脂層 5 般的蝕刻溶液將感光性樹脂層 5 去除。

【0103】 進而，使用公知的光刻技術，形成第二導體層 7，並進行與第一導體層 3 的電性連接。

於形成三層以上的多層配線構造的情況下，可反覆進行所述步驟來形成各層。

【0104】 接著，使用本揭示的樹脂組成物，藉由圖案曝光而開設窗 6C，並形成表面保護膜 8。表面保護膜 8 保護第二導體層 7 免受來自外部的應力、 $\alpha$  射線等的影響，所獲得的電子零件的可靠性優異。

再者，於所述例子中，亦能夠使用本揭示的樹脂組成物來形成層間絕緣膜 4。

#### [實施例]

【0105】 以下，基於實施例及比較例來對本揭示進行更具體說明。再者，本揭示並不限定於下述實施例。

#### 【0106】 （聚醯胺酸酯 1 的合成）

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 h 後的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐（sBPDA、芳香環量：0.0068）50.0 g（170 mmol）、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g（357 mmol）以及苯醌 0.183 g 溶解於 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（「KJCPMA-100」（KJ 化學股份有限公司製造））384.8 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下（25°C）下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得

二酯溶液。將所述溶液作為 sBPDA 溶液。

向包括攪拌機、溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入 sBPDA 溶液 340 g，其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g (250 mmol)。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時攪拌，從而獲得 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺 (p-Phenylenediamine, PPD) 11.68 g (108.0 mmol)、吡啶 35.884 g (454 mmol) 及苯醌 0.082 g (0.757 mmol) 的 KJCPA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 1 溶液。將所述聚醯胺酸酯 1 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯胺酸酯 1。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 1 的重量平均分子量為 29,000。

**【0107】** 在本實施例中，聚醯胺酸酯的重量平均分子量是使用凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 法、並藉由標準聚苯乙烯換算而求出。具體而言，使用將聚醯胺酸酯的 0.5 mg 溶解於溶劑 [四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF) / 二甲基甲醯胺 (Dimethyl formamide, DMF) = 1/1 (容積比)] 1 mL 中而得的溶液，並在以下的條件下進行測定。

**【0108】** -測定條件-

測定裝置：島津製作所股份有限公司 SPD-M20A

泵：島津製作所股份有限公司 LC-20AD

管柱烘箱：島津製作所股份有限公司：CTO-20A

測定條件：管柱：Gelpack GL-S300 MDT-5×2 根

洗脫液：THF/DMF=1/1（容積比）

LiBr（0.03 mol/L）、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>（0.06 mol/L）

流速：1.0 mL/min、檢測器：UV 270 nm、管柱溫度：40°C

標準聚苯乙烯：利用東曹製造的 TSKgel 標準聚苯乙烯（standard Polystyrene）型號（Type）F-1、F-4、F-20、F-80、A-2500 製成標準曲線

#### 【0109】（聚醯胺酸酯 2 的合成）

除了在上述的（聚醯胺酸酯 1 的合成）中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 2。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 2 的重量平均分子量為 78,000。

#### 【0110】（聚醯胺酸酯 3 的合成）

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 小時後的化學式（A-2）所表示的化合物（CpODA）65.3 g（170 mmol）、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g（357 mmol）以及苯醌 0.183 g 溶解於 KJCPA-100 369.5 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下（25°C）下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得二酯溶液。將所述溶液作為 CpODA 溶液。

向包括攪拌機及溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入所述獲得的 CpODA 溶液 170 g 以及在（聚醯胺酸酯 1 的合成）中獲得的 sBPDA

溶液 170 g。此時的 CpODA 與 sBPDA 的調配比率( CpODA:sBPDA )以酸酐基的莫耳當量數 ( mol Eq ) 比計而設為 0.5 : 0.5 。

其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時反應，從而獲得 CpODA 與 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺( PPD ) 11.68 g ( 108.0 mmol )、吡啶 35.884 g ( 454 mmol ) 及苯醌 0.082 g ( 0.757 mmol ) 的 KJCPA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 CpODA 與 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 3 溶液。將所述聚醯胺酸酯 3 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯胺酸酯 3。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 3 的重量平均分子量為 28,000。

#### 【0111】 ( 聚醯胺酸酯 4 的合成 )

除了在上述的 ( 聚醯胺酸酯 3 的合成 ) 中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 4。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 4 的重量平均分子量為 40,000。

#### 【0112】 ( 聚醯胺酸酯 5 的合成 )

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 小時後的化學式 ( A-1 ) 所表示的化合物 ( TDA-100 ) 51.0 g ( 170 mmol )、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g ( 357 mmol ) 以及苯醌 0.183 g 溶解

於 KJCPMA-100 383.8 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下（25°C）下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得二酯溶液。將所述溶液作為 TDA-100 溶液。

向包括攪拌機及溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入所述獲得的 TDA-100 溶液 170 g 以及在(聚醯胺酸酯 1 的合成)中獲得的 sBPDA 溶液 170 g。此時的 TDA-100 與 sBPDA 的調配比率（TDA-100：sBPDA）以酸酐基的莫耳當量數（mol Eq）比計而設為 0.5：0.5。

其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時反應，從而獲得 TDA-100 與 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺(PPD)11.68 g(108.0 mmol)、吡啶 35.884 g (454 mmol) 及苯醌 0.082 g (0.757 mmol) 的 KJCPMA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 TDA-100 與 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 5 溶液。將所述聚醯胺酸酯 5 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯胺酸酯 5。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 5 的重量平均分子量為 25,000。

#### 【0113】（聚醯胺酸酯 6 的合成）

除了所述的（聚醯胺酸酯 5 的合成）中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 6。藉由

標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 6 的重量平均分子量為 60,000。

**【0114】**（聚醯胺酸酯 7 的合成）

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 小時後的化學式 (A-5) 所表示的化合物 (BzDAxx) 69.1 g (170 mmol)、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g (357 mmol) 以及苯醌 0.183 g 溶解於 KJCPA-100 365.7 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下 (25°C) 下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得二酯溶液。將所述溶液作為 BzDAxx 溶液。

向包括攪拌機及溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入所述獲得的 BzDAxx 溶液 170 g 以及在(聚醯胺酸酯 1 的合成)中獲得的 sBPDA 溶液 170 g。此時的 BzDAxx 與 sBPDA 的調配比率 (BzDAxx:sBPDA) 以酸酐基的莫耳當量數 (mol Eq) 比計而設為 0.5 : 0.5。

其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時反應，從而獲得 BzDAxx 與 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺 (PPD) 11.68 g (108.0 mmol)、吡啶 35.884 g (454 mmol) 及苯醌 0.082 g (0.757 mmol) 的 KJCPA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 BzDAxx 與 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 7 溶液。將所述聚醯胺酸酯 7 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯

胺酸酯 7。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 7 的重量平均分子量為 27,000。

**【0115】**（聚醯胺酸酯 8 的合成）

除了在上述的（聚醯胺酸酯 7 的合成）中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 8。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 8 的重量平均分子量為 39,000。

**【0116】**（聚醯胺酸酯 9 的合成）

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 小時後的化學式（A-4）所表示的化合物（BT-100）33.7 g（170 mmol）、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g（357 mmol）以及苯醌 0.183 g 溶解於 KJCPMA-100 401.1 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下（25°C）下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得二酯溶液。將所述溶液作為 BT-100 溶液。

向包括攪拌機及溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入所述獲得的 BT-100 溶液 170 g 以及在（聚醯胺酸酯 1 的合成）中獲得的 sBPDA 溶液 170 g。此時的 BT-100 與 sBPDA 的調配比率（BT-100:sBPDA）以酸酐基的莫耳當量數（mol Eq）比計而設為 0.5 : 0.5。

其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時反應，從而獲得 BT-100 與 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺（PPD）11.68 g（108.0 mmol）、

吡啶 35.884 g (454 mmol) 及苯醌 0.082 g (0.757 mmol) 的 KJCPA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 BT-100 與 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 9 溶液。將所述聚醯胺酸酯 9 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯胺酸酯 9。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 9 的重量平均分子量為 20,000。

#### 【0117】 (聚醯胺酸酯 10 的合成)

除了所述的 (聚醯胺酸酯 9 的合成) 中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 10。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 10 的重量平均分子量為 47,000。

#### 【0118】 (聚醯胺酸酯 11 的合成)

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 小時後的化學式 (A-6) 所表示的化合物 (環丁烷四甲酸二酐 (Cyclobutane tetracarboxylic dianhydride, CBDA)) 33.3 g (170 mmol)、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g (357 mmol) 以及苯醌 0.183 g 溶解於 KJCPA-100 401.5 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下 (25°C) 下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得二酯溶液。將所述溶液作為 CBDA 溶液。

向包括攪拌機及溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入所述獲得的 CBDA 溶液 170 g 以及在 (聚醯胺酸酯 1 的合成) 中獲得的 sBPDA

溶液 170 g。此時的 CBDA 與 sBPDA 的調配比率( CBDA:sBPDA )以酸酐基的莫耳當量數 ( mol Eq ) 比計而設為 0.5 : 0.5 。

其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時反應，從而獲得 CBDA 與 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺( PPD ) 11.68 g ( 108.0 mmol )、吡啶 35.884 g ( 454 mmol ) 及苯醌 0.082 g ( 0.757 mmol ) 的 KJCPA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 CBDA 與 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 11 溶液。將所述聚醯胺酸酯 11 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯胺酸酯 11。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 11 的重量平均分子量為 46,000。

#### 【0119】 ( 聚醯胺酸酯 12 的合成 )

除了 in 所述的 ( 聚醯胺酸酯 11 的合成 ) 中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 12。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 12 的重量平均分子量為 89,000。

#### 【0120】 ( 樹脂組成物的製備 )

使用所述聚醯胺酸酯 1 ~ 聚醯胺酸酯 12，分別製備樹脂組成物 1 ~ 樹脂組成物 12。在各樹脂組成物的製備中，使用了 30 質量份的聚醯胺酸酯、70 質量份的作為溶劑的 3-甲氧基-N,N-二甲基丙

醯胺（「KJCPMA-100」（KJ 化學股份有限公司製造））。

**【0121】**（應力測定）

藉由旋塗法將所獲得的樹脂組成物塗佈於 6 英吋矽晶圓上，在 100°C 的加熱板上加熱 3 分鐘，使溶劑揮發，從而獲得硬化後膜厚約為 10  $\mu\text{m}$  的塗膜。將其使用光洋利德貝格（Koyo Lind berg）製造的立式擴散爐，在氮氣環境下且在 350°C 下加熱硬化 1 小時，從而獲得聚醯亞胺膜（硬化膜）。硬化後的聚醯亞胺膜的殘留應力是使用科磊（KLA Tencor）公司製造的薄膜應力測定裝置 FLX-2320 在室溫下進行測定。

將結果示於表 1。

**【0122】**（彈性係數測定）

與所述應力測定同樣地，使用所獲得的樹脂組成物獲得聚醯亞胺膜（硬化膜）。將硬化後的聚醯亞胺膜衝壓成長條狀而製成試驗片（寬度：10 mm），使用島津製作所股份有限公司製造的 AGS-100NX，以夾盤間長度 20 mm、拉伸速度 5 mm/分鐘對拉伸彈性係數（GPa）進行測定。

將結果示於表 1。表 1 中的「-」是指未測定。

**【0123】**（透光率測定）

使所述聚醯胺酸酯溶解於作為溶劑的 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（「KJCPMA-100」（KJ 化學股份有限公司製造））中，製備固體成分濃度為 0.1 質量%的透光率測定用的溶液。然後，對各波長下的溶液測定透光率。

將結果示於圖 1。

【0124】 將分別使用聚醯胺酸酯 1～聚醯胺酸酯 12 時的各物性的測定結果示於表 1。表 1 中的酸酐 1 是構成構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 的酸酐，酸酐 2 是構成構成單元 (A2) 的酸酐。酸酐 1 的項目中的「-」表示未使用。

表 1 中的

【0125】 [表 1]

聚醯胺酸酯	酸酐 1	酸酐 2	重量平均分子量	應力 (MPa)	彈性係數 (GPa)
1	-	s-BPDA	29,000	15.3	-
2	-	s-BPDA	78,000	4.2	7.6
3	A-2	s-BPDA	28,000	22.1	-
4	A-2	s-BPDA	40,000	13.4	5.3
5	A-1	s-BPDA	25,000	25.7	-
6	A-1	s-BPDA	60,000	27.8	-
7	A-5	s-BPDA	27,000	29.2	-
8	A-5	s-BPDA	39,000	28.6	-
9	A-4	s-BPDA	20,000	18.7	-
10	A-4	s-BPDA	47,000	17.1	-
11	A-6	s-BPDA	46,000	26.1	-
12	A-6	s-BPDA	89,000	9.3	7.0

【0126】 如圖 1 所示，確認到如下傾向：與僅使用作為酸酐的 s-BPDA 合成的聚醯胺酸酯 2 的溶液相比較，使用構成構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 的酸酐而合成的聚醯胺酸酯的溶液 4、溶液 10 及溶液 12 在相同波長下的透光率優異。

如表 1 所示，確認到如下傾向：藉由增加聚醯胺酸酯的重量平均分子量，應力降低。

【0127】 2022 年 11 月 25 日提出申請的 PCT/JP2022/043635 的揭示整體藉由參照併入本說明書中。

本說明書中記載的所有文獻、專利申請案及技術標準與具體且單獨地記述藉由參照併入各個文獻、專利申請案及技術標準時相同程度地，藉由參照併入本說明書中。

## 【符號說明】

### 【0128】

1:半導體基板

2:保護膜

3:第一導體層

4:層間絕緣膜

5:感光性樹脂層

6A、6B、6C:窗

7:第二導體層

8:表面保護膜

## 【發明申請專利範圍】

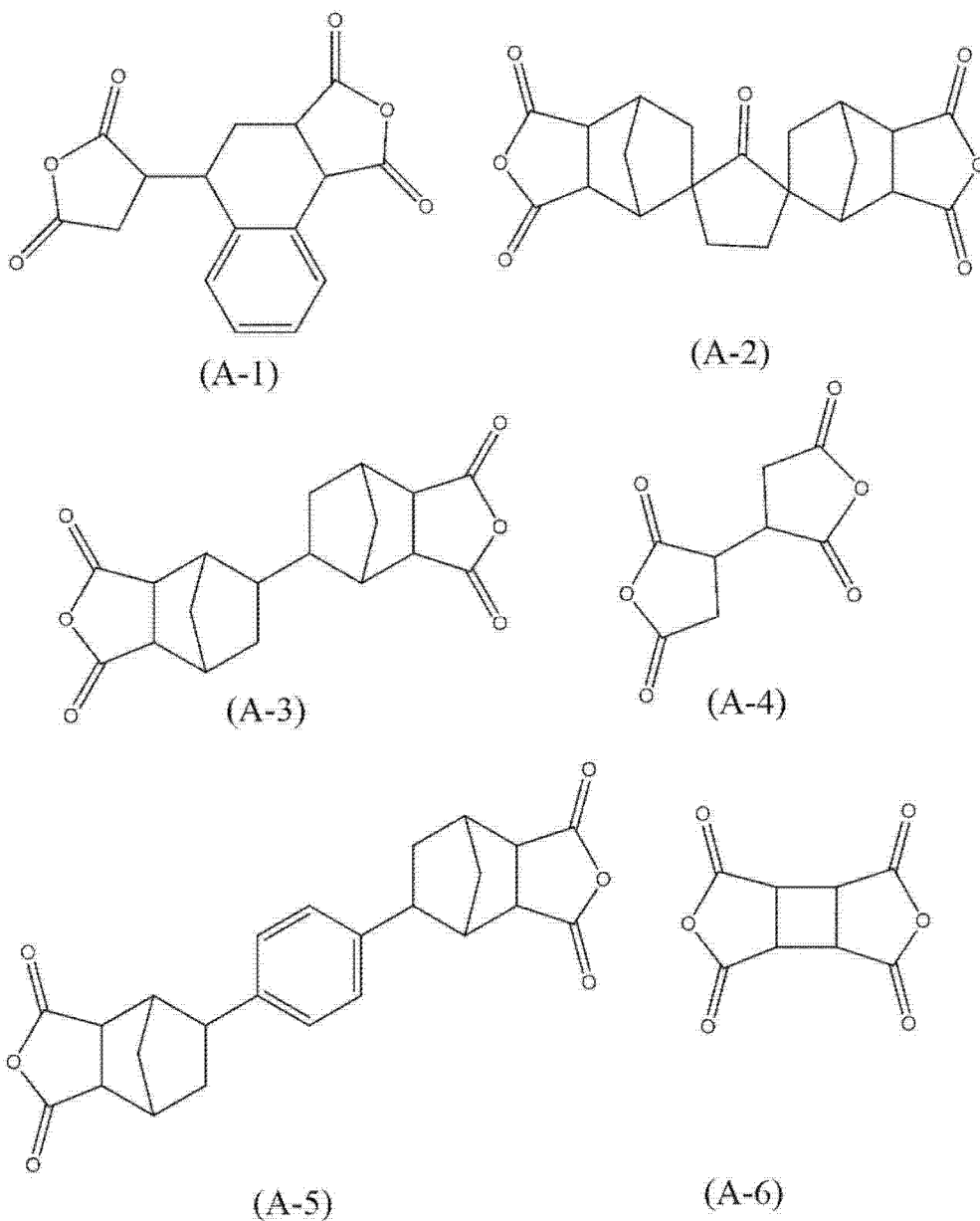
【請求項1】 一種聚醯胺酸酯，包含源自四羧酸二酐的構成單元（A）及源自二胺化合物的構成單元（B），所述構成單元（A）的至少一部分具有不飽和雙鍵，所述構成單元（A）包含所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基未與芳香環鍵結的構成單元（A1-1）。

【請求項2】 一種聚醯胺酸酯，包含源自四羧酸二酐的構成單元（A）及源自二胺化合物的構成單元（B），所述構成單元（A）的至少一部分具有不飽和雙鍵，所述構成單元（A）包含不含芳香環、或者四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值小於 0.0068 的構成單元（A1-2）。

【請求項3】 如請求項 1 所述的聚醯胺酸酯，其中，相對於所述構成單元（A），在所述構成單元（A）中所述構成單元（A1-1）所佔的含有率為 25 莫耳%以上。

【請求項4】 如請求項 2 所述的聚醯胺酸酯，其中，相對於所述構成單元（A），在所述構成單元（A）中所述構成單元（A1-2）所佔的含有率為 25 莫耳%以上。

【請求項5】 如請求項 1 至 4 中任一項所述的聚醯胺酸酯，其中，所述四羧酸二酐包含下述化學式（A-1）～化學式（A-6）所表示的化合物中的至少任一個，

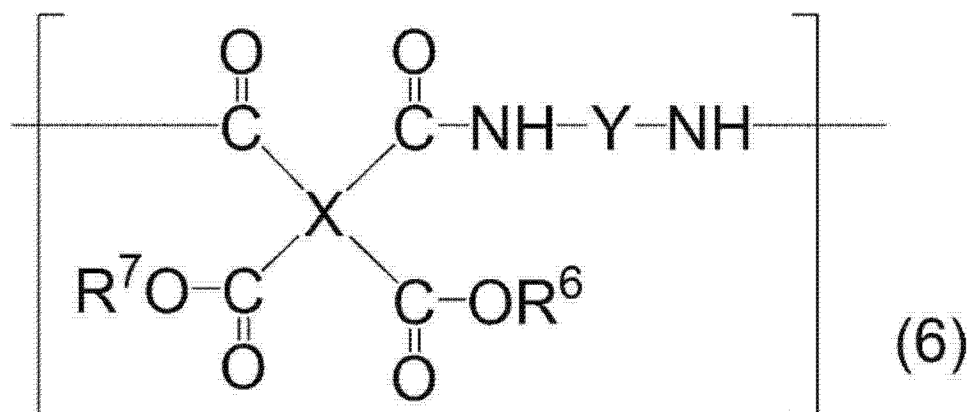


【請求項6】 如請求項 5 所述的聚醯胺酸酯，其中，所述四羧酸二酐包含所述化學式 (A-2) 所表示的化合物、所述化學式 (A-4) 所表示的化合物及所述化學式 (A-6) 所表示的化合物中的至少任一個。

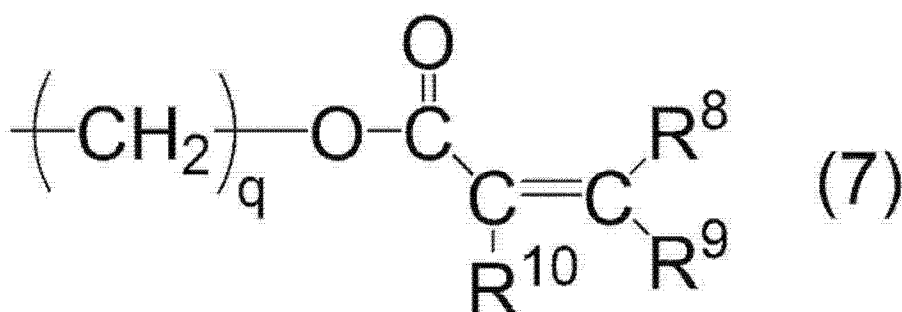
【請求項7】 如請求項 1 至 6 中任一項所述的聚醯胺酸酯，其中，所述構成單元 (A) 具有所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基與芳

香環鍵結的構成單元 (A2)。

【請求項8】 如請求項 1 至 7 中任一項所述的聚醯胺酸酯，其為具有下述通式 (6) 所表示的構成單元的化合物，



通式 (6) 中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基；R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 分別獨立地為氫原子、下述通式 (7) 所表示的基或碳數 1~4 的脂肪族烴基，R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 中的至少一者為下述通式 (7) 所表示的基，X 所表示的四價有機基不含芳香環，或者在包含芳香環的情況下芳香環不與四個羰基鍵結；



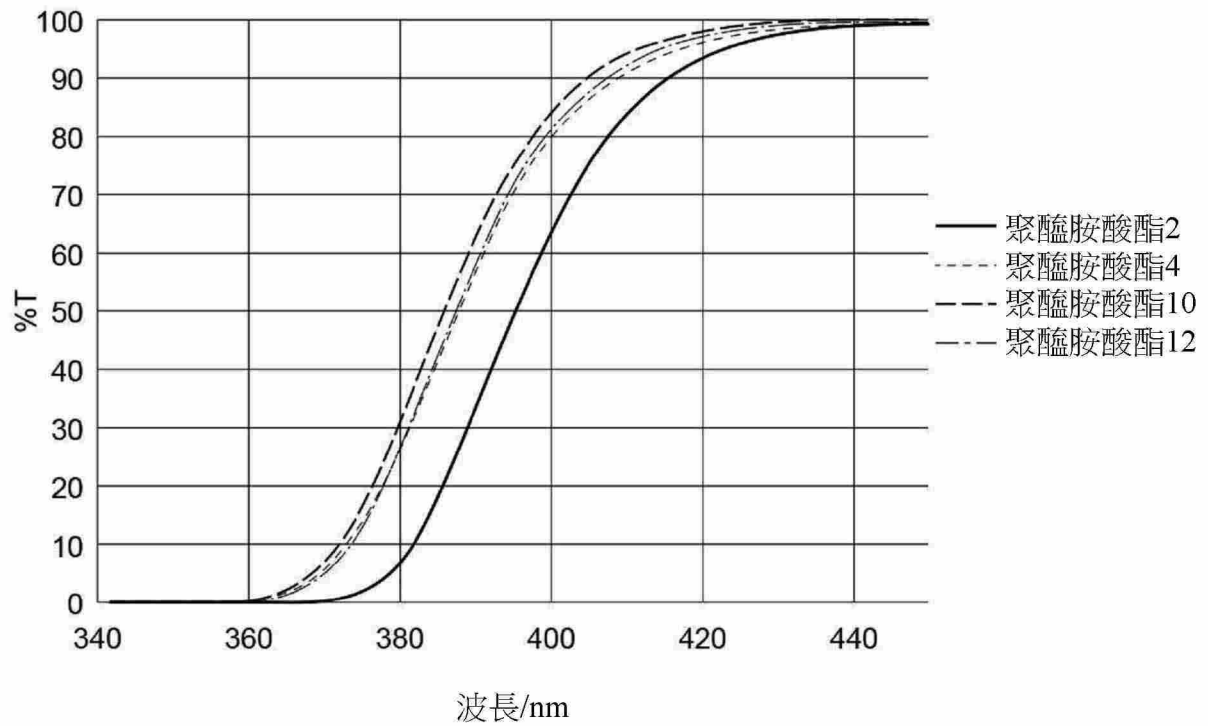
通式 (7) 中，R<sup>8</sup>~R<sup>10</sup> 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3

的脂肪族烴基， $q$  表示 1~10 的整數。

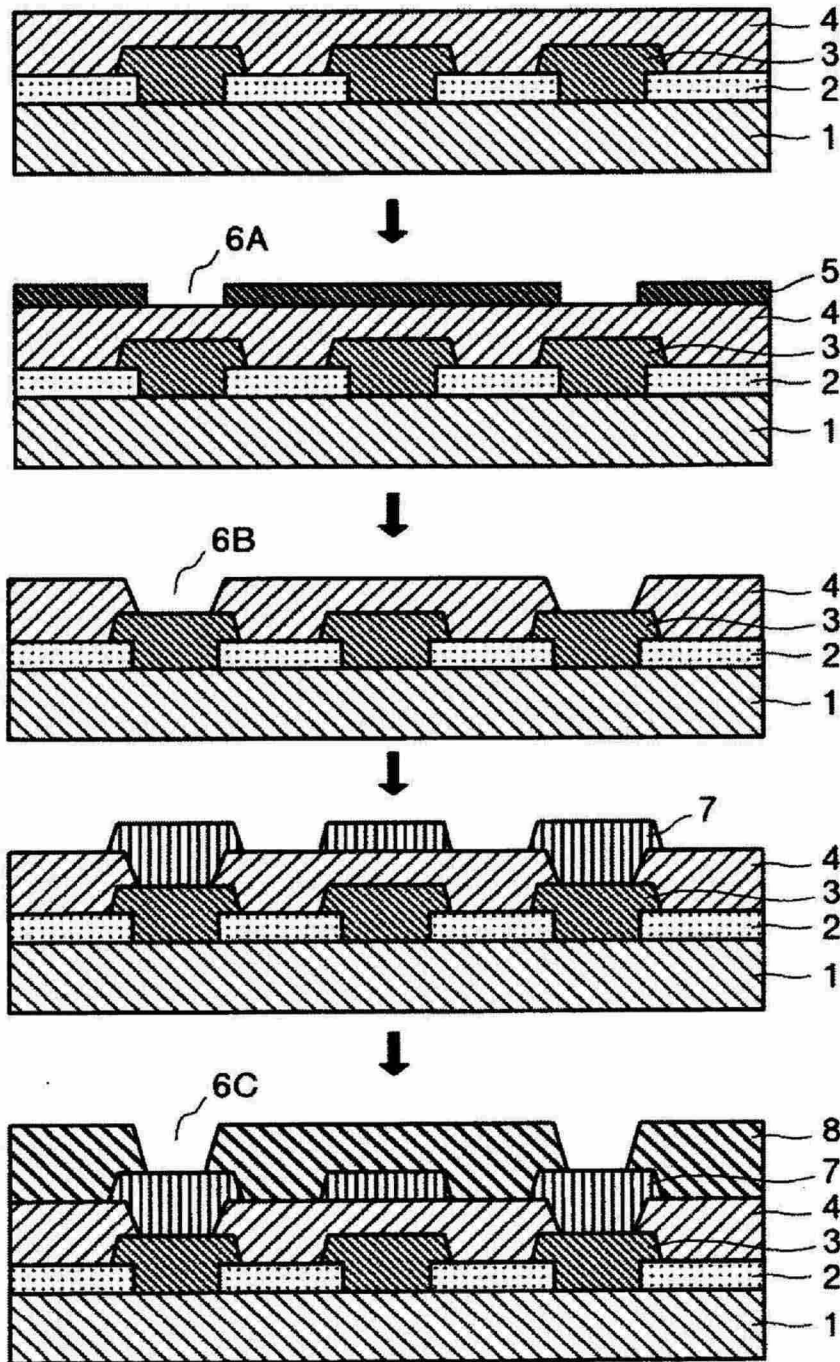
【請求項9】 如請求項 1 至 8 中任一項所述的聚醯胺酸酯，其中，聚醯胺酸酯的重量平均分子量為 20,000 以上。

【請求項10】 一種樹脂組成物，包含如請求項 1 至 9 中任一項所述的聚醯胺酸酯。

## 【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



## 【發明摘要】

【中文發明名稱】聚醯胺酸酯及樹脂組成物

【英文發明名稱】POLYAMIC ACID ESTER AND RESIN

### COMPOSITION

#### 【中文】

聚醯胺酸酯包含源自四羧酸二酐的構成單元 (A) 及源自二胺化合物的構成單元 (B)，所述構成單元 (A) 的至少一部分具有不飽和雙鍵，且滿足下述 (1) 或 (2)。(1) 構成單元 (A) 包含所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基未與芳香環鍵結的構成單元 (A1-1)。(2) 構成單元 (A) 包含不含芳香環、或者四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值小於 0.0068 的構成單元 (A1-2)。

#### 【英文】

A polyamic acid ester includes a compound including a structural unit (A) derived from a tetracarboxylic dianhydride and a structural unit (B) derived from a diamine compound, at least a portion of the structural unit (A) has an unsaturated double bond, and the polyamic acid ester satisfies the following (1) or (2). (1) the structural unit (A) includes a structural unit (A-1) in which neither of two anhydride groups included in the tetracarboxylic dianhydride is bonded with an aromatic ring, (2) the structural unit (A) does not include an aromatic ring or a ratio of the number of an aromatic ring

included in the tetracarboxylic dianhydride with respect to a molecular weight of the tetracarboxylic dianhydride is less than 0.0068.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】聚醯胺酸酯及樹脂組成物

【英文發明名稱】POLYAMIC ACID ESTER AND RESIN

### COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本揭示是有關於一種聚醯胺酸酯及樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】近年來，作為半導體積體電路（大型積體電路（large scale integration, LSI））的保護膜材料，廣泛應用聚醯亞胺樹脂等具有高耐熱性的有機材料（例如，參照專利文獻 1）。

使用了此種聚醯亞胺樹脂的保護膜（硬化膜）可藉由如下方式獲得，即，對將聚醯亞胺前驅物或含有聚醯亞胺前驅物的樹脂組成物塗佈於基板上並加以乾燥而形成的樹脂膜進行加熱並使其硬化。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】[專利文獻 1]日本專利特開 2016-199662 號公報

【發明內容】

【0004】[發明所欲解決之課題]

隨著半導體積體電路的微細化，要求樹脂組成物能夠形成優異的圖案形狀。就能夠形成優異的圖案的觀點而言，理想的是聚

醯胺酸酯等聚醯亞胺前驅物或含有聚醯亞胺前驅物的樹脂組成物的透光性優異。

【0005】 本揭示是鑒於所述先前情況而成，其目的在於提供一種透光性優異的聚醯胺酸酯及包含所述聚醯胺酸酯的樹脂組成物。

[解決課題之手段]

【0006】 用於達成所述課題的具體手段如下所述。

< 1 > 一種聚醯胺酸酯，包含源自四羧酸二酐的構成單元 (A) 及源自二胺化合物的構成單元 (B)，所述構成單元 (A) 的至少一部分具有不飽和雙鍵，所述構成單元 (A) 包含所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基未與芳香環鍵結的構成單元 (A1-1)。

< 2 > 一種聚醯胺酸酯，包含源自四羧酸二酐的構成單元 (A) 及源自二胺化合物的構成單元 (B)，所述構成單元 (A) 的至少一部分具有不飽和雙鍵，所述構成單元 (A) 包含不含芳香環、或者四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值小於 0.0068 的構成單元 (A1-2)。

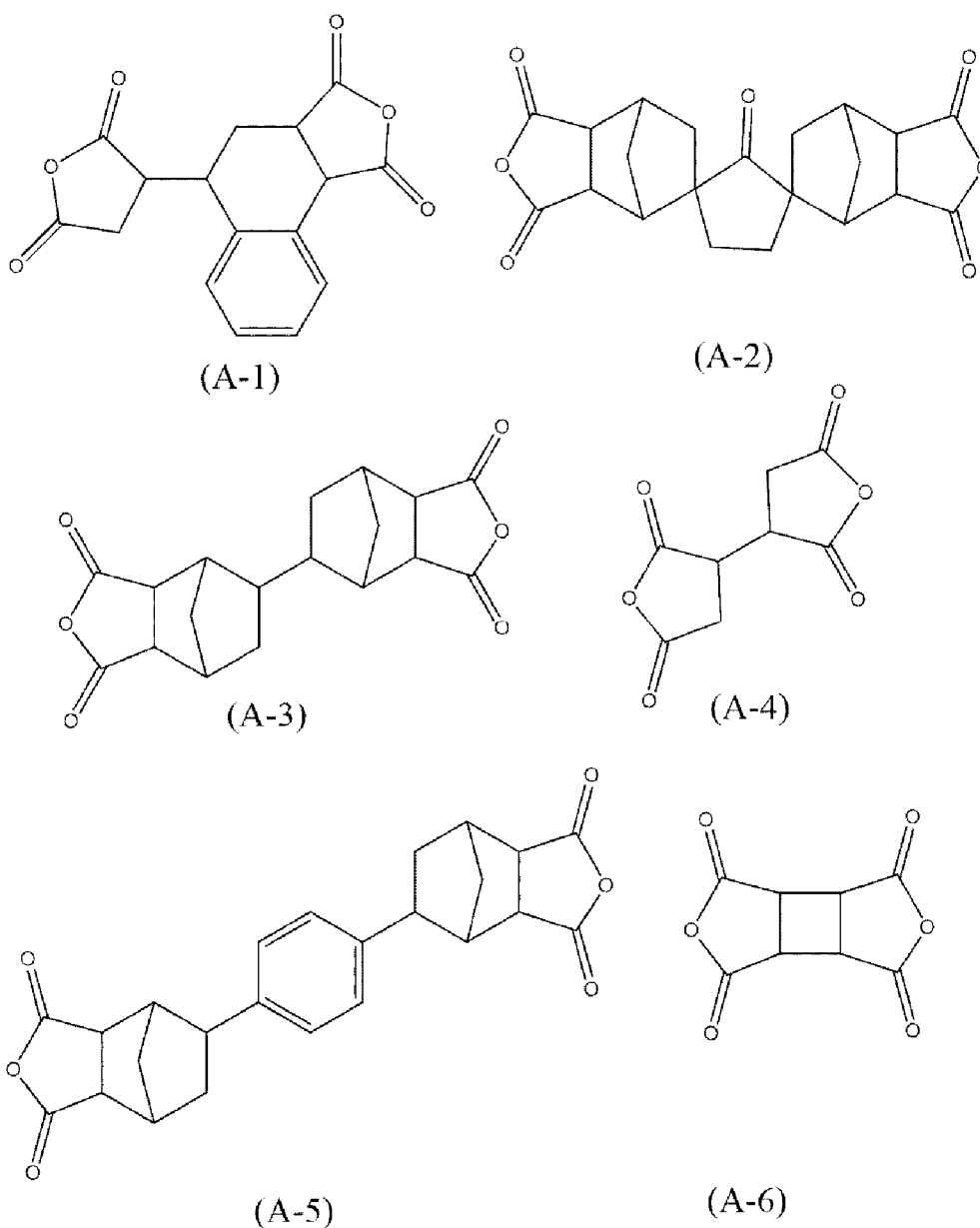
< 3 > 如 < 1 > 所述的聚醯胺酸酯，其中，相對於所述構成單元 (A)，在所述構成單元 (A) 中所述構成單元 (A1-1) 所佔的含有率為 25 莫耳%以上。

< 4 > 如 < 2 > 所述的聚醯胺酸酯，其中，相對於所述構成單元 (A)，在所述構成單元 (A) 中所述構成單元 (A1-2) 所佔的含有率為 25 莫耳%以上。

< 5 > 如 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所述的聚醯胺酸酯，其中，

所述四羧酸二酐包含下述化學式 (A-1) ~ 化學式 (A-6) 所表示的化合物中的至少任一個。

[化 1]



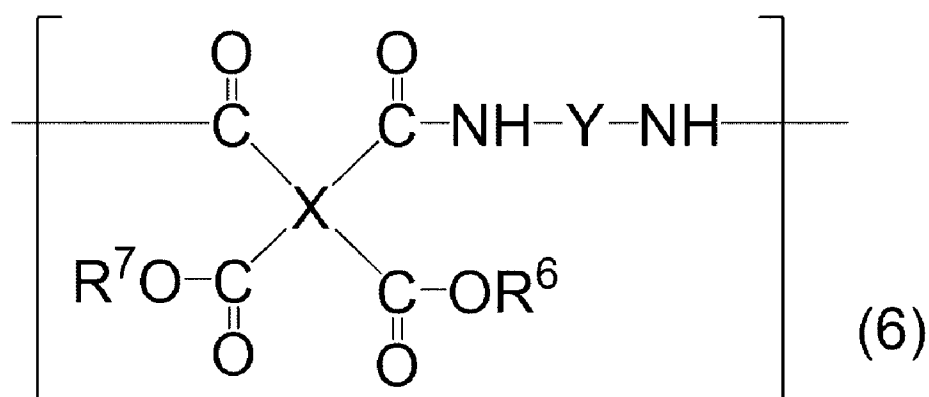
< 6 > 如 < 5 > 所述的聚醯胺酸酯，其中，所述四羧酸二酐包含所述化學式 (A-2) 所表示的化合物、所述化學式 (A-4) 所表

示的化合物及所述化學式 (A-6) 所表示的化合物中的至少任一個。

<7> 如<1>至<6>中任一項所述的聚醯胺酸酯，其中，所述構成單元 (A) 具有所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基與芳香環鍵結的構成單元 (A2)。

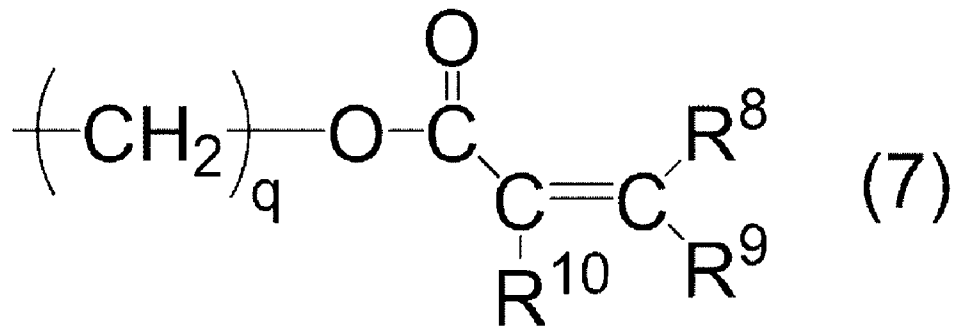
<8> 如<1>至<7>中任一項所述的聚醯胺酸酯，其為具有下述通式 (6) 所表示的構成單元的化合物。

[化 2]



(通式 (6) 中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基；R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 分別獨立地為氫原子、下述通式 (7) 所表示的基或碳數 1~4 的脂肪族烴基，R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 中的至少一者為下述通式 (7) 所表示的基，X 所表示的四價有機基不含芳香環，或者在包含芳香環的情況下芳香環不與四個羰基鍵結；)

[化 3]



(通式(7)中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數1~3的脂肪族烴基， $q$ 表示1~10的整數；)

<9> 如<1>至<8>中任一項所述的聚醯胺酸酯，其中，聚醯胺酸酯的重量平均分子量為20,000以上。

<10> 一種樹脂組成物，包含如<1>至<9>中任一項所述的聚醯胺酸酯。

#### [發明的效果]

【0007】 藉由本揭示，可提供一種透光性優異的聚醯胺酸酯及包含所述聚醯胺酸酯的樹脂組成物。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0008】

圖1是表示各波長下的聚醯胺酸酯2、聚醯胺酸酯4、聚醯胺酸酯10及聚醯胺酸酯12的溶液的透光率的結果的圖表。

圖2是本揭示的一實施形態的電子零件的製造步驟圖。

#### 【實施方式】

【0009】 以下，對用以實施本揭示的形態進行詳細說明。但是，

本揭示並不限定於以下的實施形態。在以下的實施形態中，其構成要素（亦包含要素步驟等）除了特別明示的情況以外，並非必需。關於數值及其範圍亦相同，並不限制本揭示。

**【0010】** 在本揭示中，使用「～」表示的數值範圍中，包括「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

在本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，在本揭示中記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

在本揭示中，各成分中亦可包含多種相符的物質。於組成物中存在多種與各成分相符的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

在本揭示中，「層」或「膜」這一用語中，當觀察該層或膜所存在的區域時，除了形成於該區域的整體中的情況以外，亦包括僅形成於該區域的一部分中的情況。

在本揭示中，源自四羧酸二酐的構成單元（A）只要是具有四羧酸二酐開環而成的結構的構成單元或該結構的一部分取代為有機基的構成單元即可，本揭示的聚醯亞胺前驅物的原料並不限定於四羧酸二酐，亦可為四羧酸或者四羧酸衍生物。

在本揭示中，源自二胺化合物的構成單元（B）只要是具有自兩個胺基分別去除一個氫原子而得的結構的構成單元即可，本

揭示的聚醯亞胺前驅物的原料並不限定於二胺化合物，亦可為二胺化合物的衍生物。

**【0011】** < 聚醯胺酸酯 >

本揭示的聚醯胺酸酯包含源自四羧酸二酐的構成單元 (A) 及源自二胺化合物的構成單元 (B)，所述構成單元 (A) 的至少一部分具有不飽和雙鍵，且滿足下述 (1) 或 (2)。

(1) 構成單元 (A) 包含所述四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基未與芳香環鍵結的構成單元 (A1-1)。

(2) 構成單元 (A) 包含不含芳香環、或者四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值小於 0.0068 的構成單元 (A1-2)。

**【0012】** 本揭示的聚醯胺酸酯的透光性優異。因此，藉由使用包含聚醯胺酸酯的樹脂組成物，能夠形成優異的圖案形狀。雖該些的理由尚不明確，但推測如下。

首先，在聚醯胺酸酯及包含所述聚醯胺酸酯的樹脂組成物的透光性不充分的情況下，對塗佈於基板等的包含聚醯胺酸酯的感光性膜實施圖案曝光時，光難以照射至該感光性膜的底部。因此，難以獲得具有與圖案曝光對應的高精度圖案形狀的圖案硬化膜。例如，在為負型的感光性膜的情況下，獲得的圖案硬化膜容易成為倒錐形形狀，在為正型的感光性膜的情況下，獲得的圖案硬化膜容易成為錐形形狀。

另一方面，本揭示的聚醯胺酸酯由於具有構成單元 (A1-1)

或構成單元 (A1-2)，因此芳香環的含量少。藉由使用此種聚醯胺酸酯，聚醯胺酸酯及包含所述聚醯胺酸酯的樹脂組成物的透光性提高。另外，藉由提高透光性，在對塗佈於基板等的包含聚醯胺酸酯的感光性膜實施圖案曝光時，光被照射至該感光性膜的底部。藉此，可獲得具有與圖案曝光對應的高精度的圖案形狀的圖案硬化膜。

進而，在構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 包含脂環結構的情況下，能夠實現硬化物的高彈性化，從而具有硬化物的耐久性提高的傾向。

**【0013】** 另外，構成單元 (A1-1) 中，只要兩個酸酐基不與芳香環鍵結即可，亦可包含不與酸酐基鍵結的芳香環。即使在構成單元 (A1-1) 包含芳香環的情況下，芳香環亦不與兩個酸酐基鍵結，而其他官能基、其他結構等與兩個酸酐基鍵結。藉此，推測到構成單元 (A1-1) 中的芳香環的比例下降，聚醯亞胺前驅物及包含該聚醯亞胺前驅物的樹脂組成物的透光性提高。

**【0014】** 本揭示的聚醯胺酸酯可用於要求感光性的材料 (例如負型或正型的感光性樹脂組成物、較佳為負型的感光性樹脂組成物)，亦可用於不要求感光性的材料。本揭示的聚醯胺酸酯具有不飽和雙鍵，因此較佳為用於要求感光性的材料。

**【0015】** 構成聚醯胺酸酯的構成單元 (A) 具有下述構成單元 (A1-1) 或構成單元 (A1-2)。

構成單元 (A1-1) …四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基未與芳

## 香環鍵結的構成單元

構成單元 (A1-2) … 不含芳香環、或者四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值小於 0.0068 的構成單元

**【0016】** 以下，將四羧酸二酐中所含的芳香環的數量除以四羧酸二酐的分子量而得的值亦稱為「芳香環量」。

**【0017】** 在構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 中，四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基可藉由單鍵連結，亦可藉由連結基、將兩種以上的連結基組合而成的複合連結基等鍵結。作為連結基，可列舉：伸烷基、鹵化伸烷基、伸苯基（其中、不與酸酐基鍵結）、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-；R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基；)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>；R<sup>B</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數；) 等。

**【0018】** 就製成硬化物時的耐久性的觀點而言，構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 較佳為包含脂環結構。可包含一個脂環結構，亦可包含兩個以上的脂環結構。在包含兩個以上的脂環結構的情況下，亦可兩個脂環藉由單鍵及連結基中的至少一者在兩個部位進行鍵結，在兩個脂環之間形成包含連結基的 5 元環或 6 元環。

脂環可具有取代基，亦可未經取代。作為取代基，可列舉：烷基、氟原子、鹵化烷基、羥基、胺基等。

**【0019】** 作為脂環結構，可列舉：三環癸烷骨架、環己烷骨架、

環戊烷骨架、環丁烯骨架、1,3-金剛烷骨架、氫化雙酚 A 骨架、氫化雙酚 F 骨架、氫化雙酚 S 骨架、異冰片基骨架等。

【0020】 在構成單元 (A1-2) 中，芳香環量可為 0.0067 以下，亦可為 0.0060 以下，亦可為 0.0050 以下，亦可為 0.0040 以下，亦可為 0、即不含芳香環。

【0021】 構成單元 (A1-1) 中只要四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基上未鍵結芳香環即可，可包含不與兩個酸酐基鍵結的芳香環，亦可不包含不與兩個酸酐基鍵結的芳香環。構成單元 (A1-1) 較佳為不包含不與兩個酸酐基鍵結的芳香環。

【0022】 在構成單元 (A1-1) 包含芳香環的情況下，作為芳香環，可列舉苯環、萘環、菲環等。該些中，就提高聚醯胺酸酯在紫外區域的透光性的觀點而言，較佳為苯環。

在構成單元 (A1-1) 包含芳香環的情況下，各芳香環可具有取代基，亦可未經取代。作為芳香環的取代基，可列舉烷基、氟原子、鹵化烷基、羥基、胺基等。

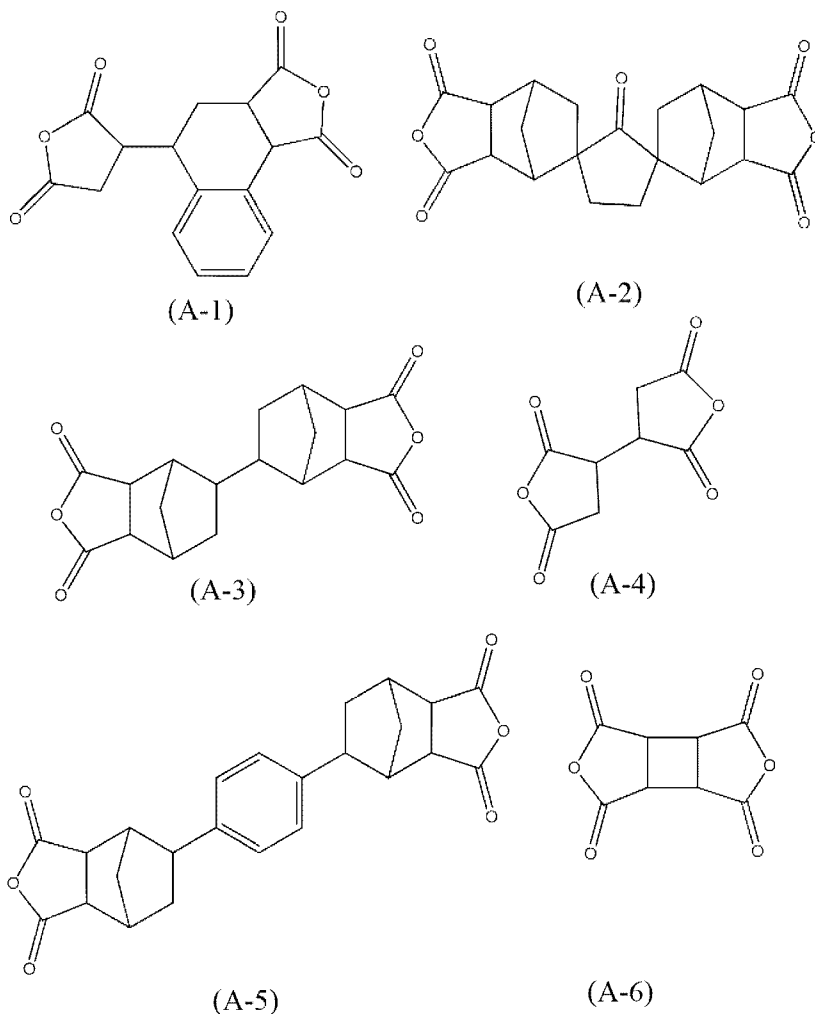
【0023】 在構成單元 (A1-1) 包含芳香環的情況下，構成單元 (A1-1) 中的芳香環的個數較佳為 1 個～4 個，更佳為 1 個～3 個，進而佳為 1 個或 2 個，特佳為 1 個。

在構成單元 (A1-1) 包含兩個以上的芳香環的情況下，各芳香環可藉由單鍵連結，亦可藉由連結基、將兩種以上的連結基組合而成的複合連結基等鍵結。作為連結基，可列舉：伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵

( $-\text{Si}(\text{R}^{\text{A}})_2-$ ； $\text{R}^{\text{A}}$  分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基；)、矽氧烷鍵 ( $-\text{O}-(\text{Si}(\text{R}^{\text{B}})_2-\text{O}-)_n$ ； $\text{R}^{\text{B}}$  分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基， $n$  表示 1 或 2 以上的整數；) 等。另外，亦可兩個苯環藉由單鍵及連結基中的至少一者於兩個部位進行鍵結，於兩個芳香環之間形成包含連結基的 5 元環或 6 元環。

**【0024】** 四羧酸二酐較佳為包含下述化學式(A-1)~化學式(A-6)所表示的化合物中的至少任一個。下述化學式(A-1)~化學式(A-6)所表示的化合物是構成構成單元(A1-1)的四羧酸二酐及構成構成單元(A1-2)的四羧酸二酐的較佳例。

**【0025】** [化 4]



【0026】 再者，化學式 (A-1) 所表示的化合物及化學式 (A-5) 所表示的化合物是包含不與兩個酸酐基鍵結的芳香環的四羧酸二酐。

化學式 (A-2) ~ 化學式 (A-4) 所表示的化合物及化學式 (A-6) 所表示的化合物是不含芳香環的四羧酸二酐。

【0027】 四羧酸二酐較佳為包含所述化學式 (A-2) 所表示的化合物、所述化學式 (A-4) 所表示的化合物及所述化學式 (A-6) 所表示的化合物中的至少任一個。藉由使用包含源自該化合物的構成單元的聚醯胺酸酯，容易獲得低應力的硬化物。

【0028】 構成單元 (A) 亦可具有四羧酸二酐中所含的兩個酸酐基與芳香環鍵結的構成單元 (A2)。藉由包含構成單元 (A2)，製成硬化物時的耐久性提高。再者，即使在構成單元 (A) 包含構成單元 (A2) 的情況下，由於包含構成單元 (A1-1) 或構成單元 (A1-2)，因此構成單元 (A) 整體中芳香環所佔的比例變低，結果，聚醯胺酸酯及包含所述聚醯胺酸酯的樹脂組成物具有透光性優異的傾向。

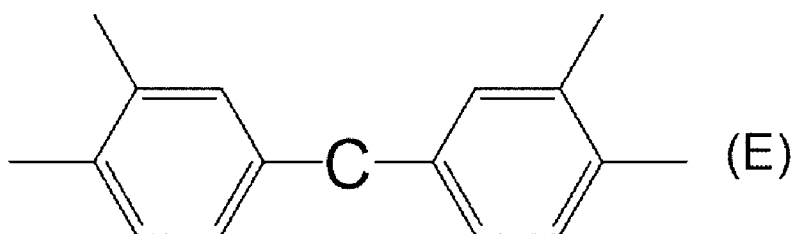
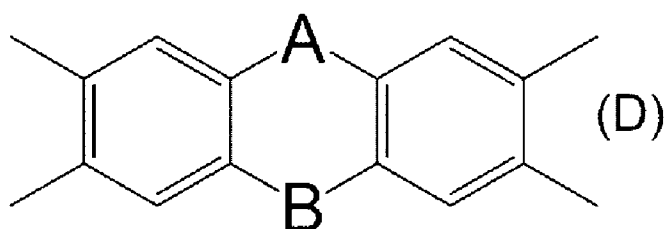
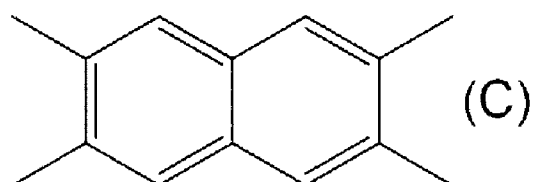
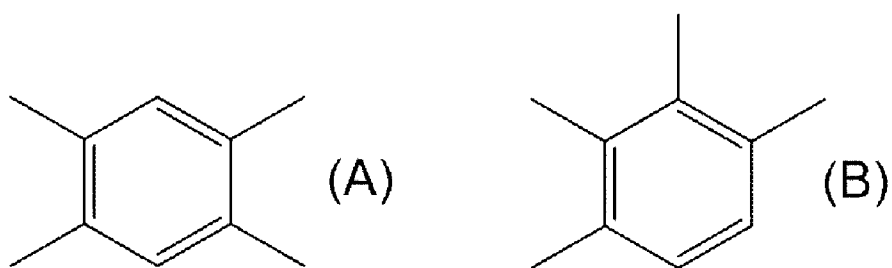
【0029】 構成單元 (A2) 中所含的芳香環的較佳形態與構成單元 (A1-1) 中可包含的芳香環的較佳形態相同。

構成單元 (A2) 中的芳香環的個數較佳為 1 個～4 個，更佳為 1 個～3 個，進而佳為 1 個或 2 個，特佳為 1 個。

【0030】 構成單元 (A2) 中，芳香環量可為 0.0045 以上，亦可為 0.0050 以上，亦可為 0.0060 以上。作為上限值，例如可為 0.0100，亦可為 0.0080，亦可為 0.0070。

【0031】 構成單元 (A2) 亦可包含下述通式 (A)～下述通式 (E) 所表示的基。

【0032】 [化 5]

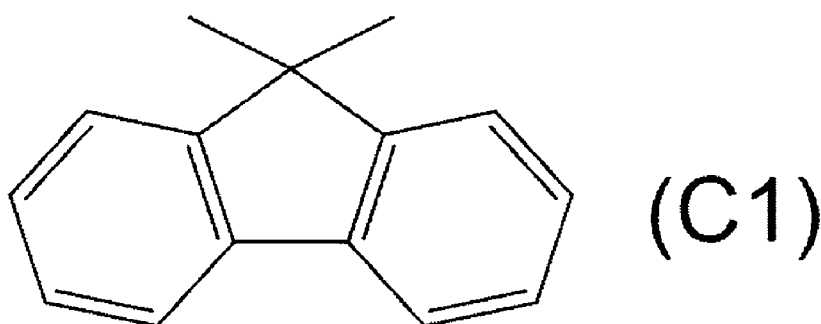


【0033】於通式 (D) 中，A 及 B 分別獨立地表示單鍵、亞甲基、鹵化亞甲基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-) 或矽烯鍵 (-Si(R<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-；R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)，A 及 B 兩者不會成為單鍵。

【0034】於通式 (E) 中，C 表示單鍵或伸烷基、鹵化伸烷基、羰

基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R<sup>A</sup>)<sub>2</sub>- ; R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub> ; R<sup>B</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數) 或者將該些至少組合兩個而成的二價基。另外，C 可為下述式 (C1) 所表示的結構。

【0035】 [化 6]



【0036】 作為通式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基，較佳為碳數 1~10 的伸烷基，更佳為碳數 1~5 的伸烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的伸烷基。

作為通式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基的具體例，可列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等直鏈狀伸烷基；甲基亞甲基、甲基伸乙基、乙基亞甲基、二甲基亞甲基、1,1-二甲基伸乙基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、乙基伸乙基、1-甲基四亞甲基、2-甲基四亞甲基、1-乙基三亞甲基、2-乙基三亞甲基、1,1-二甲基三亞甲基、1,2-二甲基三亞甲基、2,2-二甲基三亞甲基、1-甲基五亞甲基、2-甲基五亞甲基、3-甲基五亞

甲基、1-乙基四亞甲基、2-乙基四亞甲基、1,1-二甲基四亞甲基、1,2-二甲基四亞甲基、2,2-二甲基四亞甲基、1,3-二甲基四亞甲基、2,3-二甲基四亞甲基、1,4-二甲基四亞甲基等支鏈狀伸烷基等。該些中，較佳為亞甲基。

**【0037】** 作為通式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基，較佳為碳數 1~10 的鹵化伸烷基，更佳為碳數 1~5 的鹵化伸烷基，進而佳為碳數 1~3 的鹵化伸烷基。

作為通式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基的具體例，可列舉所述通式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的伸烷基。該些中，較佳為氟亞甲基、二氟亞甲基、六氟二甲基亞甲基等。

**【0038】** 作為所述矽烯鍵或矽氧烷鍵中所含的  $R^A$  或  $R^B$  所表示的烷基，較佳為碳數 1~5 的烷基，更佳為碳數 1~3 的烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷基。作為  $R^A$  或  $R^B$  所表示的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等。

**【0039】** 通式 (D) 中的 A 與 B 的組合並無特別限定，較佳為亞甲基與醚鍵的組合、亞甲基與硫醚鍵的組合、羰基與醚鍵的組合等。

作為通式 (E) 中的 C，較佳為單鍵、醚鍵、羰基等。

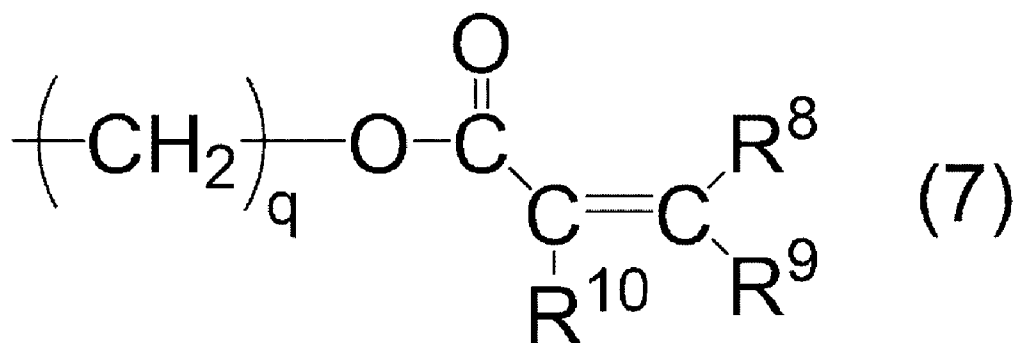
**【0040】** 構成單元 (A2) 的四羧酸二酐，可列舉：均苯四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-

二苯甲酮四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、間聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、對聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、2,2-雙{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-磺醯基二鄰苯二甲酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)芴二酐等。

**【0041】** 構成單元(A)中構成單元(A1-1)所佔的含有率及構成單元(A)中構成單元(A1-2)所佔的含有率分別獨立地較佳為25莫耳%以上，更佳為30莫耳%以上，進而佳為40莫耳%以上。該比例的上限值並無特別限制，上限並無特別限定，可為100莫耳%，亦可為80莫耳%以下，亦可為60莫耳%以下。

**【0042】** 構成單元(A)的至少一部分具有不飽和雙鍵。構成單元(A)中所含的不飽和雙鍵可存在於四羧酸二酐的酯部分。在此種情況下，-COOR基的R具有不飽和雙鍵。R較佳為包含下述通式(7)所表示的基。

**【0043】** [化 7]



【0044】 通式 (7) 中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  分別獨立地表示氫原子或碳數 1 ~ 3 的脂肪族烴基， $q$  表示 1 ~ 10 的整數。

【0045】 通式 (7) 中的  $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  所表示的脂肪族烴基的碳數為 1 ~ 3，較佳為 1 或 2。作為  $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  所表示的脂肪族烴基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基等，較佳為甲基。

【0046】 作為通式 (7) 中的  $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  的組合，較佳為  $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  為氫原子且  $\text{R}^{10}$  為氫原子或甲基的組合。

【0047】 通式 (7) 中的  $q$  較佳為 1 ~ 10 的整數，更佳為 2 ~ 5 的整數，進而佳為 2 或 3。

【0048】 聚醯胺酸酯包含源自二胺化合物的構成單元 (B)。作為構成單元 (B)，只要包含源自二胺化合物的結構則並無特別限定，可包含芳香環亦可不包含芳香環，就製成硬化物時的耐久性的觀點而言，較佳為包含芳香環。

【0049】 構成單元 (B) 較佳為包含由  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$  表示的構成單元。 $\text{Y}$  是二價有機基。

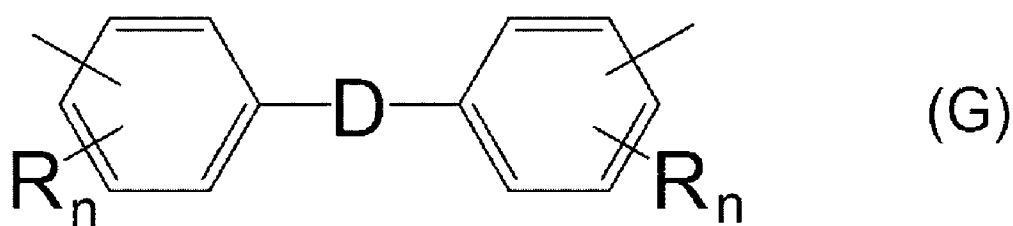
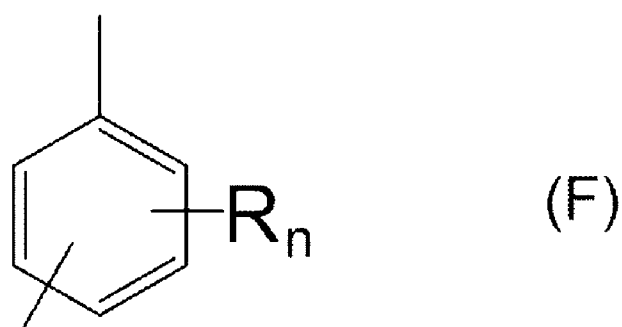
$\text{Y}$  所表示的二價有機基的碳數較佳為 6 ~ 25，更佳為 6 ~ 14，

進而佳為 12~14。

Y 所表示的二價有機基可為二價脂肪族基，亦可為二價芳香族基。就耐熱性及高彈性的觀點而言，Y 所表示的二價有機基較佳為二價芳香族基。

【0050】 作為 Y 所表示的二價芳香族基的具體例，可列舉下述通式 (F) 及下述通式 (G) 所表示的基。

【0051】 [化 8]



【0052】 於通式 (F) 或通式 (G) 中，R 分別獨立地表示烷基、烷氧基、鹵化烷基或苯基，n 分別獨立地表示 0~4 的整數。

於通式 (G) 中，D 表示單鍵或伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-)；R<sup>A</sup> 分別

獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 ( $-\text{O}-(\text{Si}(\text{R}^{\text{B}})_2-\text{O}-)_n$ ； $\text{R}^{\text{B}}$  分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基， $n$  表示 1 或 2 以上的整數) 或者將該些至少組合兩個而成的二價基。另外， $\text{D}$  亦可為所述式 (C1) 所表示的結構。通式 (G) 中的  $\text{D}$  的具體例與通式 (E) 中的  $\text{C}$  的具體例相同。

作為通式 (G) 中的  $\text{D}$ ，較佳為單鍵。

**【0053】** 作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的烷基，較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~5 的烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷基。

作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等。

**【0054】** 作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的烷氧基，較佳為碳數 1~10 的烷氧基，更佳為碳數 1~5 的烷氧基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷氧基。

作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的烷氧基的具體例，可列舉甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基等。

**【0055】** 作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的鹵化烷基，較佳為碳數 1~5 的鹵化烷基，更佳為碳數 1~3 的鹵化烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的鹵化烷基。

作為通式 (F) 或通式 (G) 中的  $\text{R}$  所表示的鹵化烷基的具體

例，可列舉通式 (F) 或通式 (G) 中的 R 所表示的烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的烷基。該些中，較佳為氟甲基、二氟甲基、三氟甲基等。

**【0056】** 通式 (F) 或通式 (G) 中的 n 分別獨立地較佳為 0~2，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

**【0057】** 作為 Y 所表示的二價脂肪族基的具體例，可列舉直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、伸環烷基、具有聚環氧烷結構的二價基、具有聚矽氧烷結構的二價基等。

**【0058】** 作為 Y 所表示的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，較佳為碳數 1~20 的伸烷基，更佳為碳數 1~15 的伸烷基，進而佳為碳數 1~10 的伸烷基。

作為 Y 所表示的伸烷基的具體例，可列舉：四亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基、十一亞甲基、十二亞甲基、2-甲基五亞甲基、2-甲基六亞甲基、2-甲基七亞甲基、2-甲基八亞甲基、2-甲基九亞甲基、2-甲基十亞甲基等。

**【0059】** 作為 Y 所表示的伸環烷基，較佳為碳數 3~10 的伸環烷基，更佳為碳數 3~6 的伸環烷基。

作為 Y 所表示的伸環烷基的具體例，可列舉伸環丙基、伸環己基等。

**【0060】** 作為 Y 所表示的具有聚環氧烷結構的二價基中所含的單元結構，較佳為碳數 1~10 的環氧烷結構，更佳為碳數 1~8 的環氧烷結構，進而佳為碳數 1~4 的環氧烷結構。其中，作為聚環氧

烷結構，較佳為聚環氧乙烷結構或聚環氧丙烷結構。環氧烷結構中的伸烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。聚環氧烷結構中的單元結構可為一種，亦可為兩種以上。

**【0061】** 作為 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基，可列舉：聚矽氧烷結構中的矽原子與氫原子、碳數 1~20 的烷基或碳數 6~18 的芳基鍵結的具有聚矽氧烷結構的二價基。

作為與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 1~20 的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正辛基、2-乙基己基、正十二基等。該些中，較佳為甲基。

與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 6~18 的芳基可為未經取代，亦可經取代基取代。作為芳基具有取代基時的取代基的具體例，可列舉鹵素原子、烷氧基、羥基等。作為碳數 6~18 的芳基的具體例，可列舉苯基、萘基、苺基等。該些中，較佳為苯基。

聚矽氧烷結構中的碳數 1~20 的烷基或碳數 6~18 的芳基可為一種，亦可為兩種以上。

構成 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基的矽原子可經由亞甲基、伸乙基等伸烷基、伸苯基等伸芳基等與通式 (6) 中的 NH 基鍵結。

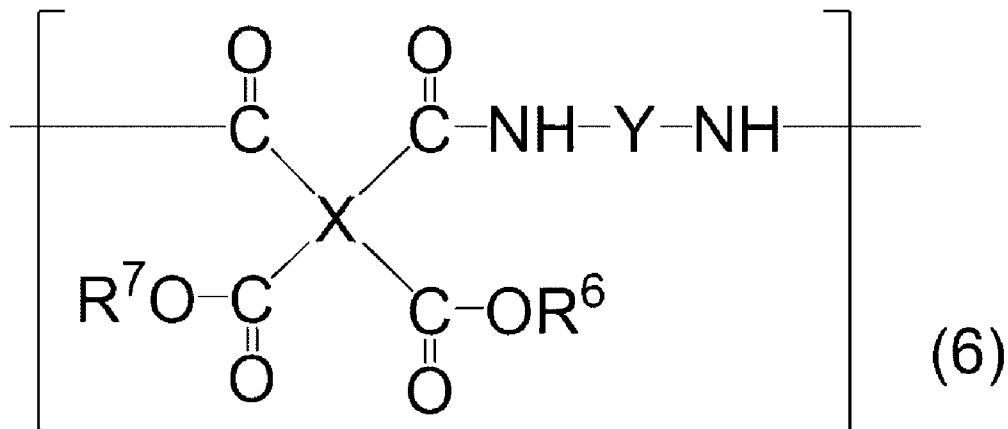
**【0062】** 作為構成單元 (B) 的二胺化合物，可列舉：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、對苯二胺、間苯二胺、對苯二甲基二胺、間苯二甲基二胺、1,5-二胺基萘、聯苯

胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、2,4'-二胺基二苯基醚、2,2'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、2,4'-二胺基二苯基砜、2,2'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、2,4'-二胺基二苯基硫醚、2,2'-二胺基二苯基硫醚、鄰聯甲苯胺、鄰聯甲苯胺砜、4,4'-亞甲基雙(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二異丙基苯胺)、2,4-二胺基均三甲苯、4,4'-二苯甲酮二胺、雙-{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}砜、2,2-雙{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、雙{4-(3'-胺基苯氧基)苯基}砜、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)芴、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、2-甲基-1,5-二胺基戊烷、2-甲基-1,6-二胺基己烷、2-甲基-1,7-二胺基庚烷、2-甲基-1,8-二胺基辛烷、2-甲基-1,9-二胺基壬烷、2-甲基-1,10-二胺基癸烷、1,4-環己烷二胺、1,3-環己烷二胺、二胺基聚矽氧烷等。

二胺化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

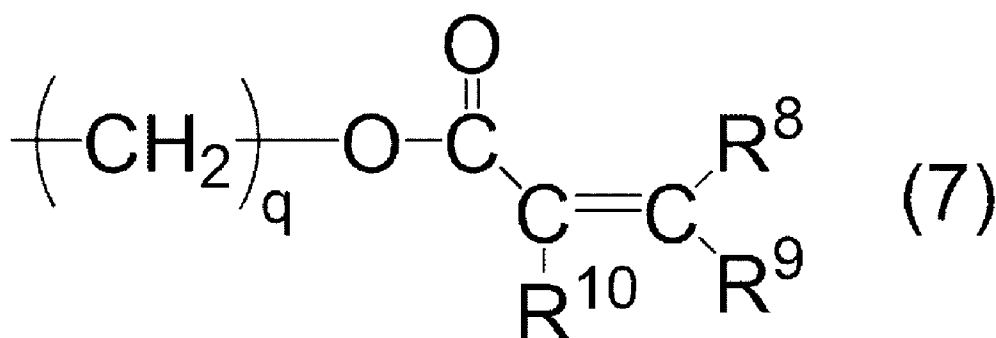
**【0063】** 具有不飽和雙鍵的聚醯胺酸酯例如亦可為具有下述通式(6)所表示的構成單元的聚醯胺酸酯。

**【0064】** [化 9]



【0065】 通式（6）中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基。  
R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 分別獨立地為氫原子、下述通式（7）所表示的基或碳數 1  
~4 的脂肪族烴基，R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 中的至少一者為下述通式（7）所表示  
的基，X 所表示的四價有機基不含芳香環，或者在包含芳香環的  
情況下芳香環不與四個羰基鍵結。

【0066】 [化 10]



【0067】 通式（7）中，R<sup>8</sup>~R<sup>10</sup> 分別獨立地表示氫原子或碳數 1  
~3 的脂肪族烴基，q 表示 1~10 的整數。

【0068】 通式(6)中的  $R^6$  及  $R^7$  所表示的脂肪族烴基的碳數為 1~4, 較佳為 1 或 2。作為  $R^6$  及  $R^7$  所表示的脂肪族烴基的具體例, 可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基等。

【0069】 於通式(6)中,  $R^6$  及  $R^7$  中的至少一者為所述通式(7)所表示的基, 更佳為  $R^6$  及  $R^7$  此兩者為所述通式(7)所表示的基。

【0070】 通式(7)為與構成單元(A)中所說明的通式(7)為相同含義。

通式(6)中的 Y 與構成單元(B)中所說明的 Y 為相同含義。

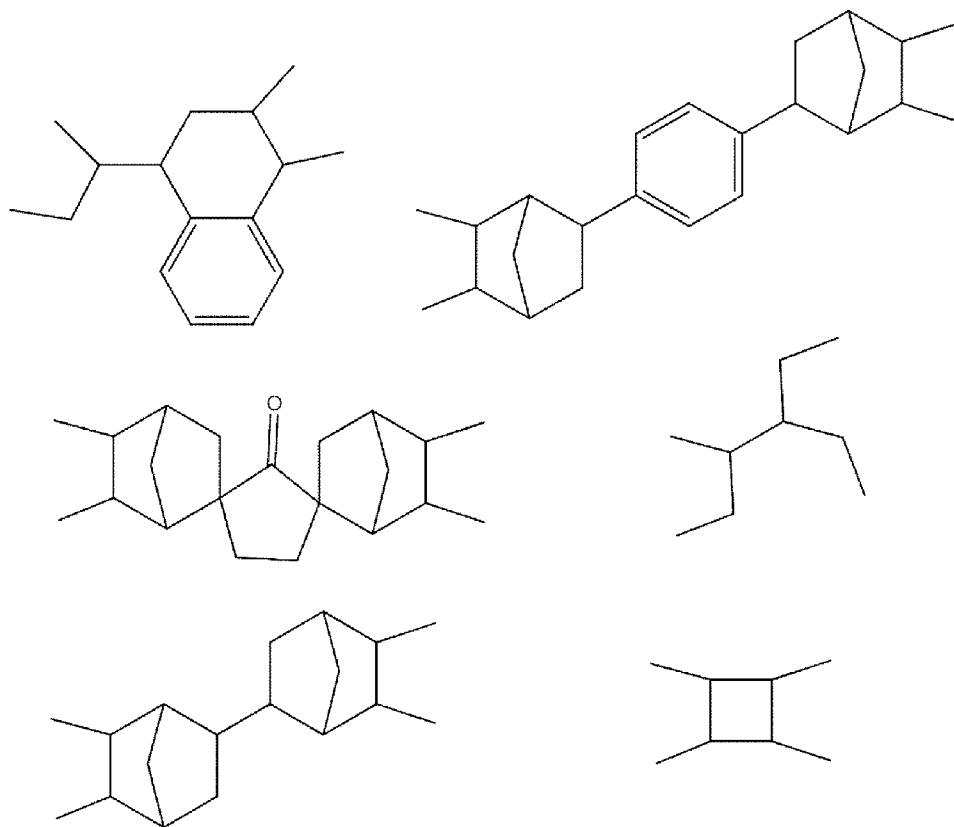
通式(6)中的 X 可列舉在構成單元(A1-1)及構成單元(A1-2)中所說明的連結基及複合連結基。

【0071】 在通式(6)中, X 所表示的四價有機基的碳數較佳為 4~25, 更佳為 4~13, 進而佳為 6~12。

【0072】 X 所表示的四價有機基亦可包含芳香環。在 X 包含芳香環的情況下, 該芳香環不與四個羰基鍵結。

【0073】 在通式(6)中, 作為 X 的具體例, 可列舉下述所表示的基, 但本揭示並不限定於下述具體例。

【0074】 [化 11]

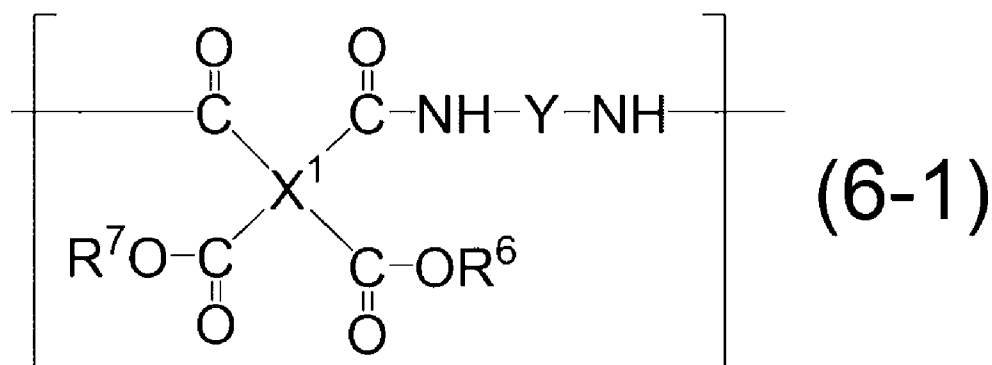


【0075】 在 X 相當於源自四羧酸二酐的殘基的情況下，作為成為該殘基的來源的四羧酸二酐的具體例，可列舉：構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 中所例示的四羧酸二酐。

【0076】 在通式 (6) 中， $-\text{COOR}^6$  基與  $-\text{CONH}-$  基較佳為相互處於鄰位位置， $-\text{COOR}^7$  基與  $-\text{CO}-$  基較佳為相互處於鄰位位置。

【0077】 具有不飽和雙鍵的聚醯胺酸酯除了具有通式 (6) 所表示的構成單元以外，亦可進而具有下述通式 (6-1) 所表示的構成單元。

【0078】 [化 12]



【0079】 通式(6-1)中， $X^1$ 表示四價有機基， $Y$ 表示二價有機基。 $R^6$ 及 $R^7$ 分別獨立地為氫原子、下述通式(7)所表示的基或碳數1~4的脂肪族烴基， $R^6$ 及 $R^7$ 中的至少一者為下述通式(7)所表示的基， $X^1$ 所表示的四價有機基包含芳香環。通式(6-1)中的4個羰基較佳為與 $X^1$ 所含的芳香環鍵結，更佳為通式(6-1)中的兩個羰基與 $X^1$ 所含的一個芳香環(第一芳香環)鍵結、且剩下的兩個羰基與 $X^1$ 所含的另一個芳香環(第二芳香環)鍵結。

【0080】 通式(6-1)中的 $Y$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 與通式(6)中的 $Y$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 分別為相同含義。

【0081】 作為通式(6-1)中的 $X^1$ 的具體例，可列舉在構成單元(A2)中所說明的通式(A)~通式(E)。

【0082】 在 $X$ 相當於源自四羧酸二酐的殘基的情況下，作為成為該殘基的來源的四羧酸二酐的具體例，可列舉在構成單元(A2)中所說明的四羧酸二酐。

【0083】 聚醯胺酸酯亦可具有通式(6)及通式(6-1)以外的其他構成單元。作為其他構成單元，可列舉通式(6)及通式(6-1)

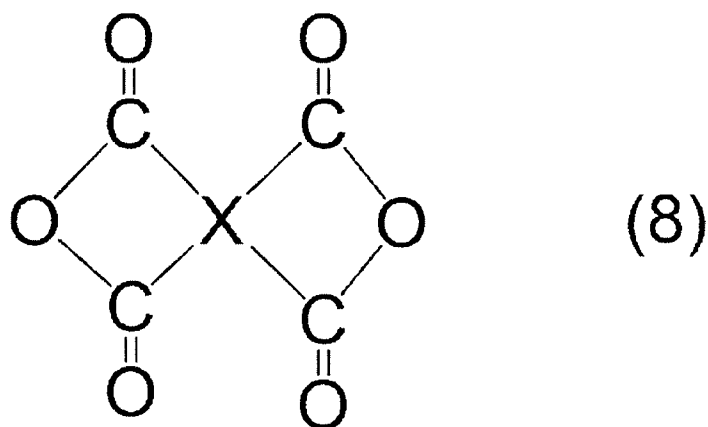
中的  $R^6$  及  $R^7$  均並非通式 (7) 所表示的基的構成單元。

【0084】相對於聚醯胺酸酯中所含有的全部構成單元，在聚醯胺酸酯中通式 (6) 所表示的構成單元所佔的含有率較佳為 25 莫耳%以上，更佳為 30 莫耳%以上，進而佳為 40 莫耳%以上。所述比例的上限值並無特別限制，上限可無特別限定地為 100 莫耳%，亦可為 80 莫耳%以下，亦可為 60 莫耳%以下。

【0085】相對於聚醯胺酸酯中所含有的全部構成單元，在聚醯胺酸酯中通式 (6) 所表示的構成單元與通式 (6-1) 所表示的構成單元所佔的合計含有率較佳為 50 莫耳%以上，更佳為 80 莫耳%以上且 100 莫耳%以下，進而佳為 90 莫耳%以上且 100 莫耳%以下。

【0086】聚醯胺酸酯亦可為使用四羧酸二酐與二胺化合物合成的物質。在此種情況下，X 相當於源自四羧酸二酐的殘基，Y 相當於源自二胺化合物的殘基。再者，聚醯胺酸酯亦可為代替四羧酸二酐而使用四羧酸合成的物質。

【0087】 [化 13]



【0088】 在通式（8）中，X 與通式（6）中的 X 相同，具體例及較佳例亦相同。

【0089】 聚醯胺酸酯例如可藉由如下方式獲得：使下述通式（8）所表示的四羧酸二酐與 R-OH 所表示的化合物在 N-甲基-2-吡咯啉酮等有機溶劑中反應而形成二酯衍生物，之後使二酯衍生物與 H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> 所表示的二胺化合物進行縮合反應或者使四羧酸二酐與 H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> 所表示的二胺化合物在有機溶劑中反應而獲得聚醯胺酸，加入 R-OH 所表示的化合物，在有機溶劑中反應，從而導入酯基。

此處，H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> 所表示的二胺化合物中的 Y 與通式（6）中的 Y 相同，具體例及較佳例亦相同。另外，R-OH 所表示的化合物中的 R 表示通式（7）所表示的基或碳數 1~4 的脂肪族烴基，具體例及較佳例與通式（6）中的 R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 的情況相同。

【0090】 式（8）所表示的四羧酸二酐、H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> 所表示的二胺化合物及 R-OH 所表示的化合物可分別單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

另外，聚醯胺酸酯可藉由如下方式獲得：使 R-OH 所表示的化合物作用於下述通式（8）所表示的四羧酸二酐而形成二酯衍生物，之後使亞硫醯氯等氯化劑作用而轉化為醯氯，繼而使 H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> 所表示的二胺化合物與醯氯反應。

進而，聚醯胺酸酯可藉由如下方式獲得：使 R-OH 所表示的化合物作用於下述通式（8）所表示的四羧酸二酐而形成二酯衍生

物，之後在碳二醯亞胺化合物的存在下使  $H_2N-Y-NH_2$  所表示的二胺化合物與二酯衍生物反應。

進而，聚醯胺酸酯可藉由如下方式獲得：使下述通式（8）所表示的四羧酸二酐與  $H_2N-Y-NH_2$  所表示的二胺化合物反應而形成聚醯胺酸後，在三氟乙酸酐的存在下將聚醯胺酸異醯亞胺化，繼而使  $R-OH$  所表示的化合物作用。在此種情況下，亦可預先使  $R-OH$  所表示的化合物作用於四羧酸二酐的一部分後，使部分酯化的四羧酸二酐與  $H_2N-Y-NH_2$  所表示的二胺化合物反應而形成聚醯胺酸。

**【0091】** 作為用於合成聚醯胺酸酯的  $R-OH$  所表示的化合物，可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、甲基丙烯酸-2-羥乙酯、丙烯酸-2-羥乙酯等。

**【0092】** 聚醯胺酸酯的分子量並無特別限制，例如，以重量平均分子量計可為 10,000～200,000，亦可為 20,000～150,000，亦可為 30,000～100,000。

重量平均分子量例如可藉由凝膠滲透層析法進行測定，可藉由使用標準聚苯乙烯校準曲線進行換算來求出。

**【0093】** 就獲得低應力的硬化物的觀點而言，聚醯胺酸酯的重量平均分子量較佳為 20,000 以上，更佳為 30,000 以上，進而佳為 40,000 以上。聚醯胺酸酯的重量平均分子量可為 200,000 以下，亦可為 150,000 以下，亦可為 100,000 以下。

**【0094】** 在構成單元（A）包含源自化學式（A-2）所表示的化合

物的構成單元及源自化學式 (A-4) 所表示的化合物的構成單元中的至少一者的情況下 (較佳為不包含源自化學式 (A-6) 所表示的化合物的構成單元的情況), 就獲得低應力的硬化物的觀點而言, 聚醯胺酸酯的重量平均分子量較佳為 35,000 以上, 更佳為 35,000 以上, 進而佳為 40,000 以上。

**【0095】** 在構成單元 (A) 包含源自化學式 (A-6) 所表示的化合物的構成單元的情況下, 就獲得低應力的硬化物的觀點而言, 聚醯胺酸酯的重量平均分子量較佳為 50,000 以上, 更佳為 60,000 以上, 進而佳為 70,000 以上。

**【0096】** <樹脂組成物>

本揭示的樹脂組成物包含本揭示的聚醯胺酸酯。樹脂組成物亦可包含本揭示的聚醯胺酸酯以外的其他成分。作為其他成分, 例如可列舉本揭示的聚醯胺酸酯以外的樹脂成分、聚合性單體、光聚合起始劑、熱聚合起始劑、溶劑、增感劑、穩定劑、偶合劑、界面活性劑、調平劑及防鏽劑。作為本揭示的聚醯胺酸酯以外的樹脂成分, 例如可列舉本揭示的聚醯胺酸酯以外的聚醯胺酸酯及聚醯胺酸酯以外的樹脂成分。

**【0097】** 本揭示的樹脂組成物可為感光性樹脂組成物, 亦可為藉由加熱而硬化的熱硬化性樹脂組成物。

本揭示的樹脂組成物可為例如藉由光照射、加熱等而獲得硬化物的組成物。在樹脂組成物為感光性樹脂組成物的情況下, 亦可使用該感光性樹脂組成物而形成圖案硬化物。

【0098】 由本揭示的樹脂組成物獲得的硬化物可用作層間絕緣膜、面塗層或表面保護膜。進而，硬化物可用作鈍化膜、緩衝塗膜等。

使用選自由所述鈍化膜、緩衝塗膜、層間絕緣膜、面塗層及表面保護膜等所組成的群組中的一種以上，可製造可靠性高的半導體裝置、多層配線板、各種電子器件、積層器件（多晶粒扇出晶圓級封裝（Multi-die Fan out Wafer Level Package）等）等電子零件等。

【0099】 < 電子零件 >

本揭示的電子零件包括將所述本揭示的樹脂組成物硬化而成的硬化物。

【0100】 參照圖式說明本揭示的電子零件的製造步驟的一例。

圖 2 是本揭示的一實施形態的多層配線結構的電子零件的製造步驟圖。

於圖 2 中，具有電路元件的 Si 基板等半導體基板 1 中除電路元件的規定部分以外由矽氧化膜等保護膜 2 等被覆，並於露出的電路元件上形成第一導體層 3。其後，於半導體基板 1 上形成層間絕緣膜 4。

【0101】 接著，於層間絕緣膜 4 上形成氯化橡膠(chlorinated rubber)系、苯酚酚醛清漆系等感光性樹脂層 5，藉由公知的光刻技術以使規定部分的層間絕緣膜 4 露出的方式設置窗 6A。

【0102】 窗 6A 已露出的層間絕緣膜 4 選擇性地受到蝕刻，從而設置窗 6B。

繼而，使用如不腐蝕自窗 6B 露出的第一導體層 3 而腐蝕感光性樹脂層 5 般的蝕刻溶液將感光性樹脂層 5 去除。

【0103】 進而，使用公知的光刻技術，形成第二導體層 7，並進行與第一導體層 3 的電性連接。

於形成三層以上的多層配線構造的情況下，可反覆進行所述步驟來形成各層。

【0104】 接著，使用本揭示的樹脂組成物，藉由圖案曝光而開設窗 6C，並形成表面保護膜 8。表面保護膜 8 保護第二導體層 7 免受來自外部的應力、 $\alpha$  射線等的影響，所獲得的電子零件的可靠性優異。

再者，於所述例子中，亦能夠使用本揭示的樹脂組成物來形成層間絕緣膜 4。

#### [實施例]

【0105】 以下，基於實施例及比較例來對本揭示進行更具體說明。再者，本揭示並不限定於下述實施例。

#### 【0106】 （聚醯胺酸酯 1 的合成）

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 h 後的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐（sBPDA、芳香環量：0.0068）50.0 g（170 mmol）、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g（357 mmol）以及苯醌 0.183 g 溶解於 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（「KJCPMA-100」（KJ 化學股份有限公司製造））384.8 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下（25°C）下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得

二酯溶液。將所述溶液作為 sBPDA 溶液。

向包括攪拌機、溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入 sBPDA 溶液 340 g，其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g (250 mmol)。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時攪拌，從而獲得 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺 (p-Phenylenediamine, PPD) 11.68 g (108.0 mmol)、吡啶 35.884 g (454 mmol) 及苯醌 0.082 g (0.757 mmol) 的 KJCPA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 1 溶液。將所述聚醯胺酸酯 1 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯胺酸酯 1。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 1 的重量平均分子量為 29,000。

**【0107】** 在本實施例中，聚醯胺酸酯的重量平均分子量是使用凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 法、並藉由標準聚苯乙烯換算而求出。具體而言，使用將聚醯胺酸酯的 0.5 mg 溶解於溶劑 [四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF) / 二甲基甲醯胺 (Dimethyl formamide, DMF) = 1/1 (容積比)] 1 mL 中而得的溶液，並在以下的條件下進行測定。

**【0108】** -測定條件-

測定裝置：島津製作所股份有限公司 SPD-M20A

泵：島津製作所股份有限公司 LC-20AD

管柱烘箱：島津製作所股份有限公司：CTO-20A

測定條件：管柱：Gelpack GL-S300 MDT-5×2 根

洗脫液：THF/DMF=1/1（容積比）

LiBr（0.03 mol/L）、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>（0.06 mol/L）

流速：1.0 mL/min、檢測器：UV 270 nm、管柱溫度：40°C

標準聚苯乙烯：利用東曹製造的 TSKgel 標準聚苯乙烯（standard Polystyrene）型號（Type）F-1、F-4、F-20、F-80、A-2500 製成標準曲線

#### 【0109】（聚醯胺酸酯 2 的合成）

除了在所述的（聚醯胺酸酯 1 的合成）中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 2。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 2 的重量平均分子量為 78,000。

#### 【0110】（聚醯胺酸酯 3 的合成）

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 小時後的化學式（A-2）所表示的化合物（CpODA）65.3 g（170 mmol）、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g（357 mmol）以及苯醌 0.183 g 溶解於 KJCPA-100 369.5 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下（25°C）下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得二酯溶液。將所述溶液作為 CpODA 溶液。

向包括攪拌機及溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入所述獲得的 CpODA 溶液 170 g 以及在（聚醯胺酸酯 1 的合成）中獲得的 sBPDA

溶液 170 g。此時的 CpODA 與 sBPDA 的調配比率( CpODA:sBPDA )以酸酐基的莫耳當量數 ( mol Eq ) 比計而設為 0.5 : 0.5 。

其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時反應，從而獲得 CpODA 與 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺( PPD ) 11.68 g ( 108.0 mmol )、吡啶 35.884 g ( 454 mmol ) 及苯醌 0.082 g ( 0.757 mmol ) 的 KJCPA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 CpODA 與 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 3 溶液。將所述聚醯胺酸酯 3 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯胺酸酯 3。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 3 的重量平均分子量為 28,000。

#### 【0111】 ( 聚醯胺酸酯 4 的合成 )

除了所述的 ( 聚醯胺酸酯 3 的合成 ) 中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 4。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 4 的重量平均分子量為 40,000。

#### 【0112】 ( 聚醯胺酸酯 5 的合成 )

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 小時後的化學式 ( A-1 ) 所表示的化合物 ( TDA-100 ) 51.0 g ( 170 mmol )、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g ( 357 mmol ) 以及苯醌 0.183 g 溶解

於 KJCPMA-100 383.8 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下（25°C）下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得二酯溶液。將所述溶液作為 TDA-100 溶液。

向包括攪拌機及溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入所述獲得的 TDA-100 溶液 170 g 以及在(聚醯胺酸酯 1 的合成)中獲得的 sBPDA 溶液 170 g。此時的 TDA-100 與 sBPDA 的調配比率（TDA-100：sBPDA）以酸酐基的莫耳當量數（mol Eq）比計而設為 0.5：0.5。

其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時反應，從而獲得 TDA-100 與 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺(PPD)11.68 g(108.0 mmol)、吡啶 35.884 g (454 mmol) 及苯醌 0.082 g (0.757 mmol) 的 KJCPMA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 TDA-100 與 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 5 溶液。將所述聚醯胺酸酯 5 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯胺酸酯 5。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 5 的重量平均分子量為 25,000。

#### 【0113】（聚醯胺酸酯 6 的合成）

除了所述的（聚醯胺酸酯 5 的合成）中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 6。藉由

標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 6 的重量平均分子量為 60,000。

**【0114】**（聚醯胺酸酯 7 的合成）

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 小時後的化學式 (A-5) 所表示的化合物 (BzDA<sub>xx</sub>) 69.1 g (170 mmol)、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g (357 mmol) 以及苯醌 0.183 g 溶解於 KJCPA-100 365.7 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下 (25°C) 下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得二酯溶液。將所述溶液作為 BzDA<sub>xx</sub> 溶液。

向包括攪拌機及溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入所述獲得的 BzDA<sub>xx</sub> 溶液 170 g 以及在(聚醯胺酸酯 1 的合成)中獲得的 sBPDA 溶液 170 g。此時的 BzDA<sub>xx</sub> 與 sBPDA 的調配比率 (BzDA<sub>xx</sub>:sBPDA) 以酸酐基的莫耳當量數 (mol Eq) 比計而設為 0.5 : 0.5。

其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時反應，從而獲得 BzDA<sub>xx</sub> 與 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺 (PPD) 11.68 g (108.0 mmol)、吡啶 35.884 g (454 mmol) 及苯醌 0.082 g (0.757 mmol) 的 KJCPA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 BzDA<sub>xx</sub> 與 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 7 溶液。將所述聚醯胺酸酯 7 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯

胺酸酯 7。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 7 的重量平均分子量為 27,000。

**【0115】**（聚醯胺酸酯 8 的合成）

除了在上述的（聚醯胺酸酯 7 的合成）中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 8。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 8 的重量平均分子量為 39,000。

**【0116】**（聚醯胺酸酯 9 的合成）

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 小時後的化學式（A-4）所表示的化合物（BT-100）33.7 g（170 mmol）、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g（357 mmol）以及苯醌 0.183 g 溶解於 KJCPMA-100 401.1 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下（25°C）下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得二酯溶液。將所述溶液作為 BT-100 溶液。

向包括攪拌機及溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入所述獲得的 BT-100 溶液 170 g 以及在（聚醯胺酸酯 1 的合成）中獲得的 sBPDA 溶液 170 g。此時的 BT-100 與 sBPDA 的調配比率（BT-100:sBPDA）以酸酐基的莫耳當量數（mol Eq）比計而設為 0.5 : 0.5。

其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時反應，從而獲得 BT-100 與 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺（PPD）11.68 g（108.0 mmol）、

吡啶 35.884 g (454 mmol) 及苯醌 0.082 g (0.757 mmol) 的 KJCPA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 BT-100 與 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 9 溶液。將所述聚醯胺酸酯 9 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯胺酸酯 9。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 9 的重量平均分子量為 20,000。

#### 【0117】 (聚醯胺酸酯 10 的合成)

除了所述的 (聚醯胺酸酯 9 的合成) 中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 10。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 10 的重量平均分子量為 47,000。

#### 【0118】 (聚醯胺酸酯 11 的合成)

在 0.5 升的塑膠瓶中，將利用 160°C 的乾燥機乾燥 24 小時後的化學式 (A-6) 所表示的化合物 (環丁烷四甲酸二酐 (Cyclobutane tetracarboxylic dianhydride, CBDA)) 33.3 g (170 mmol)、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 46.5 g (357 mmol) 以及苯醌 0.183 g 溶解於 KJCPA-100 401.5 g 中，添加觸媒量的 1,8-二氮雜雙環十一烯後，在室溫下 (25°C) 下攪拌 24 小時，進行酯化，從而獲得二酯溶液。將所述溶液作為 CBDA 溶液。

向包括攪拌機及溫度計的 0.5 升的燒瓶中加入所述獲得的 CBDA 溶液 170 g 以及在 (聚醯胺酸酯 1 的合成) 中獲得的 sBPDA

溶液 170 g。此時的 CBDA 與 sBPDA 的調配比率( CBDA:sBPDA )以酸酐基的莫耳當量數 ( mol Eq ) 比計而設為 0.5 : 0.5 。

其後，在冰冷卻下以反應溶液溫度保持在 10°C 以下的方式使用滴液漏斗滴加亞硫醯氯 29.7 g。亞硫醯氯的滴加結束後，在冰冷卻下進行 2 小時反應，從而獲得 CBDA 與 sBPDA 的醯氯的溶液。

繼而，使用滴液漏斗，將對苯二胺( PPD ) 11.68 g ( 108.0 mmol )、吡啶 35.884 g ( 454 mmol ) 及苯醌 0.082 g ( 0.757 mmol ) 的 KJCPA-100 69.17 g 溶液在冰冷化下一邊注意反應溶液的溫度不超過 10°C 一邊滴加至 CBDA 與 sBPDA 的醯氯的溶液中，從而獲得聚醯胺酸酯 11 溶液。將所述聚醯胺酸酯 11 溶液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯胺酸酯 11。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 11 的重量平均分子量為 46,000。

#### 【0119】 ( 聚醯胺酸酯 12 的合成 )

除了 in 所述的 ( 聚醯胺酸酯 11 的合成 ) 中將 PPD 添加量變更為與酸酐的莫耳比為 0.99 以外，同樣地獲得聚醯胺酸酯 12。藉由標準聚苯乙烯換算求出的聚醯胺酸酯 12 的重量平均分子量為 89,000。

#### 【0120】 ( 樹脂組成物的製備 )

使用所述聚醯胺酸酯 1 ~ 聚醯胺酸酯 12，分別製備樹脂組成物 1 ~ 樹脂組成物 12。在各樹脂組成物的製備中，使用了 30 質量份的聚醯胺酸酯、70 質量份的作為溶劑的 3-甲氧基-N,N-二甲基丙

醯胺（「KJCPMA-100」（KJ 化學股份有限公司製造））。

**【0121】**（應力測定）

藉由旋塗法將所獲得的樹脂組成物塗佈於 6 英吋矽晶圓上，在 100°C 的加熱板上加熱 3 分鐘，使溶劑揮發，從而獲得硬化後膜厚約為 10  $\mu\text{m}$  的塗膜。將其使用光洋利德貝格（Koyo Lind berg）製造的立式擴散爐，在氮氣環境下且在 350°C 下加熱硬化 1 小時，從而獲得聚醯亞胺膜（硬化膜）。硬化後的聚醯亞胺膜的殘留應力是使用科磊（KLA Tencor）公司製造的薄膜應力測定裝置 FLX-2320 在室溫下進行測定。

將結果示於表 1。

**【0122】**（彈性係數測定）

與所述應力測定同樣地，使用所獲得的樹脂組成物獲得聚醯亞胺膜（硬化膜）。將硬化後的聚醯亞胺膜衝壓成長條狀而製成試驗片（寬度：10 mm），使用島津製作所股份有限公司製造的 AGS-100NX，以夾盤間長度 20 mm、拉伸速度 5 mm/分鐘對拉伸彈性係數（GPa）進行測定。

將結果示於表 1。表 1 中的「-」是指未測定。

**【0123】**（透光率測定）

使所述聚醯胺酸酯溶解於作為溶劑的 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（「KJCPMA-100」（KJ 化學股份有限公司製造））中，製備固體成分濃度為 0.1 質量%的透光率測定用的溶液。然後，對各波長下的溶液測定透光率。

將結果示於圖 1。

【0124】 將分別使用聚醯胺酸酯 1～聚醯胺酸酯 12 時的各物性的測定結果示於表 1。表 1 中的酸酐 1 是構成構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 的酸酐，酸酐 2 是構成構成單元 (A2) 的酸酐。酸酐 1 的項目中的「-」表示未使用。

【0125】 [表 1]

聚醯胺酸酯	酸酐 1	酸酐 2	重量平均分子量	應力 (MPa)	彈性係數 (GPa)
1	-	s-BPDA	29,000	15.3	-
2	-	s-BPDA	78,000	4.2	7.6
3	A-2	s-BPDA	28,000	22.1	-
4	A-2	s-BPDA	40,000	13.4	5.3
5	A-1	s-BPDA	25,000	25.7	-
6	A-1	s-BPDA	60,000	27.8	-
7	A-5	s-BPDA	27,000	29.2	-
8	A-5	s-BPDA	39,000	28.6	-
9	A-4	s-BPDA	20,000	18.7	-
10	A-4	s-BPDA	47,000	17.1	-
11	A-6	s-BPDA	46,000	26.1	-
12	A-6	s-BPDA	89,000	9.3	7.0

【0126】 如圖 1 所示，確認到如下傾向：與僅使用作為酸酐的 s-BPDA 合成的聚醯胺酸酯 2 的溶液相比較，使用構成單元 (A1-1) 及構成單元 (A1-2) 的酸酐而合成的聚醯胺酸酯的溶液 4、溶液 10 及溶液 12 在相同波長下的透光率優異。

如表 1 所示，確認到如下傾向：藉由增加聚醯胺酸酯的重量平均分子量，應力降低。

【0127】 2022 年 11 月 25 日提出申請的 PCT/JP2022/043635 的揭示整體藉由參照併入本說明書中。

本說明書中記載的所有文獻、專利申請案及技術標準與具體且單獨地記述藉由參照併入各個文獻、專利申請案及技術標準時相同程度地，藉由參照併入本說明書中。

## 【符號說明】

### 【0128】

1:半導體基板

2:保護膜

3:第一導體層

4:層間絕緣膜

5:感光性樹脂層

6A、6B、6C:窗

7:第二導體層

8:表面保護膜