



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I456003 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：099107150

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08L79/08 (2006.01)

C08L83/10 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/12 日本

2009-058944

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：田上昭平 TAGAMI, SHOHEI (JP)；武田隆信 TAKEDA, TAKANOBU (JP)；菅生道博 SUGO, MICHIMIRO (JP)；加藤英人 KATO, HIDETO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200804462A

JP 2007-272072A

審查人員：李宜儒

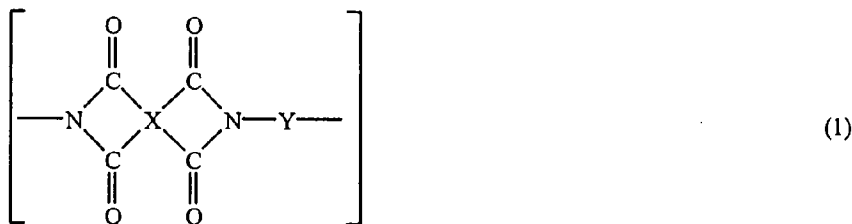
申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

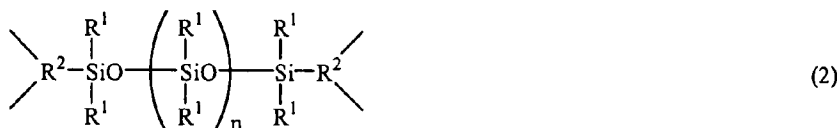
新穎之聚醯亞胺聚矽氧及含其之感光性樹脂組成物以及圖型之形成方法

(57)摘要

[解決手段]一種在分子中具有氫原子之一部分或全部以酸不穩定基所取代之酚性羥基之式(1)的聚醯亞胺聚矽氧。



[X 為四價之基，其至少一部分為式(2)之四價之有機基，



(R¹ 為一價烴基，R² 為三價之基，n 之平均為 1~120)Y 為二價之基，其至少一部分係氫原子之一部分或全部以式(3)之酸不穩定基所取代之含有酚性羥基之基



(R^3 、 R^4 係互相獨立之氫原子或烷基； R^5 為烷基、芳基或芳烷基； R^3 與 R^4 、 R^3 與 R^5 、 R^4 與 R^5 亦可互相鍵結而此等鍵結之碳原子或碳原子與氧原子一起形成環，環形成時， R^3 、 R^4 、 R^5 為伸烷基)。

[效果]藉由使用本發明之組成物，提供可在廣域波長之光下曝光，且可不受到氧抑制(oxygen inhibition)而容易地形成薄膜，也可形成超過 $20\mu\text{m}$ 之厚膜的光硬化性樹脂組成物。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99107150

C08L 7P/58 (2006.01)

※申請日：99年03月11日

※IPC分類：

C08L 83/10 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

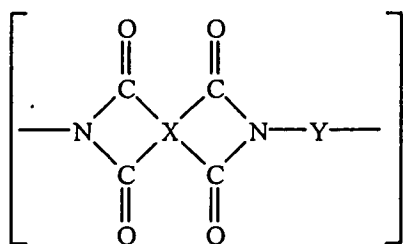
一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/027 (2006.01)

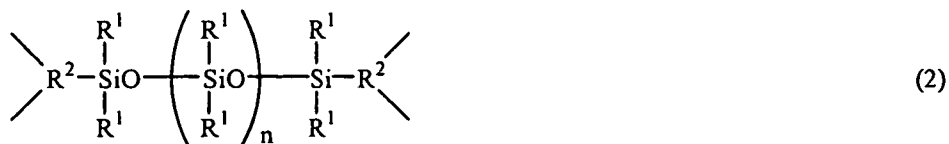
新穎之聚醯亞胺聚矽氧及含其之感光性樹脂組成物以及圖型之形成方法

二、中文發明摘要：

[解決手段]一種在分子中具有氫原子之一部分或全部以酸不穩定基所取代之酚性羥基之式(1)的聚醯亞胺聚矽氧。



[X 為四價之基，其至少一部分為式(2)之四價之有機基，



(R¹ 為一價烴基，R² 為三價之基，n 之平均為 1~120)

Y 為二價之基，其至少一部分係氫原子之一部分或全部以式(3)之酸不穩定基所取代之含有酚性羥基之基



(R³、R⁴ 係互相獨立之氫原子或烷基；R⁵ 為烷基、芳基或芳烷基；R³ 與 R⁴、R³ 與 R⁵、R⁴ 與 R⁵ 亦可互相鍵結而此等鍵結之碳原子或碳原子與氧原子一起形成環，環形成時，R³、R⁴、R⁵ 為伸烷基)]。

[效果]藉由使用本發明之組成物，提供可在廣域波長之光下曝光，且可不受到氧抑制 (oxygen inhibition) 而容易地形成薄膜，也可形成超過 20 μ m 之厚膜的光硬化性樹脂組成物。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎聚醯亞胺聚矽氧及含有此之感光性樹脂組成物，以及其之圖型形成方法。使用此組成物之配線等之保護用被膜，特別係由於其之耐熱性或耐藥品性、絕緣性及可撓性，作為半導體元件用保護絕緣膜、半導體元件再配線絕緣膜、多層印刷基板用絕緣膜、焊接保護膜、覆蓋薄膜、MEMS用途等十分有用。

【先前技術】

以往，感光性之聚醯亞胺系材料已有提出利用聚醯亞胺之前驅物之聚醯胺酸的材料，例如，將感光基藉由酯鍵結導入於聚醯胺酸之羧基者（特開昭 49-115541 號公報及特開昭 55-45746 號公報：專利文獻 1、2）、由具有聚醯胺酸與感光基之胺化合物構成之材料（特開昭 54-145794 號公報：專利文獻 3）等。但，此等之提案中，形成已圖型化之被膜後，為了得到作為目的之聚醯亞胺被膜，超過 300℃ 之高溫下醯亞胺化處理則為必要，為了能承受此高溫，而有其基底材料受到限制，配線之銅受到氧化之問題。

作為此之改善，也有提議出以硬化溫度之低溫化為目的，以使用可溶於已醯亞胺化之溶劑之樹脂的感光性聚醯亞胺（特開平 10-274850 號公報、特開平 10-265571 號公報、特開 2001-335619 號公報：專利文獻 4~6），其皆為

利用（甲基）丙烯酸基將感光性賦予於樹脂上，在光硬化機構上，由於容易受到氧抑制，容易引起顯像時之膜稀化等之理由，解像力之提升為困難，係為無法滿足全部要求之特性的材料。

另一方面，亦有提出將具有酚性羥基之聚醯亞胺骨架（特開平 3-209478 號公報：專利文獻 7）或聚醯胺骨架（特公平 1-46862 號公報、特開平 11-65107 號公報：專利文獻 8、9）與重氮萘醌相組合之正型形式的提案。此等形成超過 $20\ \mu\text{m}$ 般之厚膜，由其組成物之光透過性之觀點則係為困難，又，為了確保顯像性，樹脂分子量為低分子，感光劑之重氮萘醌之添加量相對於樹脂變得較多量，有難以得到樹脂本來之硬化特性等之問題點。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 特開昭 49-115541 號公報

[專利文獻 2] 特開昭 55-45746 號公報

[專利文獻 3] 特開昭 54-145794 號公報

[專利文獻 4] 特開平 10-274850 號公報

[專利文獻 5] 特開平 10-265571 號公報

[專利文獻 6] 特開 2001-335619 號公報

[專利文獻 7] 特開平 3-209478 號公報

[專利文獻 8] 特公平 1-46862 號公報

[專利文獻 9] 特開平 11-65107 號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

本發明係有鑑於上述情事而完成者，以提供可容易進行超過 $20\ \mu\text{m}$ 般之厚膜之微細圖型之形成，且，此圖型形成後，以 200°C 前後之比較低溫之熱處理，可提供薄膜特性或作為保護膜之信賴性優良之被膜的聚醯亞胺聚矽氧、感光性樹脂組成物及圖型形成方法為目的。

[用以解決課題之手段]

本發明者們為了達成上述目的進行銳意檢討，發現由下述一般式（1）所表示之重複單位所構成之，在分子中具有氫原子之一部或全部被下述一般式（3）所示之酸不穩定基所取代之酚性羥基之，數平均分子量為 $5,000\sim 200,000$ 之聚醯亞胺聚矽氧係為有用一事。

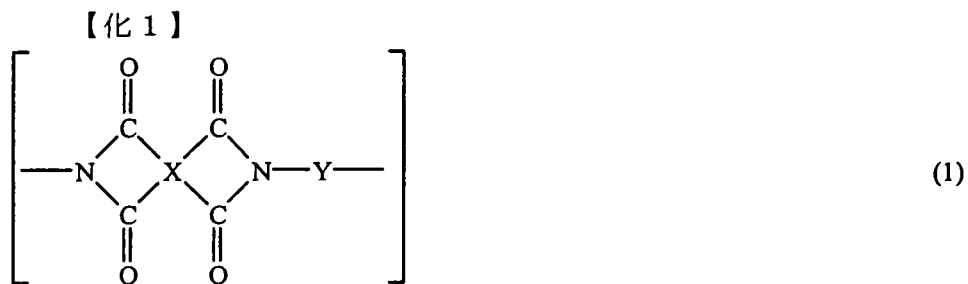
且，含有上述聚醯亞胺聚矽氧，與經由 $250\sim 450\text{nm}$ 之範圍之光照射而產生酸之光酸產生劑之感光性樹脂組成物，更且除上述外更含有三聚氰胺系化合物、乙炔脲系化合物、脲系化合物、環氧系化合物、或 1 分子中含有 2 個以上之羥甲基衍生物之化合物的感光性樹脂組成物，其可以高感度且廣域波長之光進行曝光，且可不受到氧抑制容易地形成超過 $20\ \mu\text{m}$ 般之厚膜，藉由後述之圖型形成方法可形成微細之圖型，更進一步發現對此光硬化性樹脂組成物及圖型形成後進行加熱所得之硬化被膜，其耐熱性、

電絕緣性優良一事，進行達成本發明者。

因此，本發明提供下述聚醯亞胺聚矽氧、感光性樹脂組成物及圖型形成方法。

請求項 1：

在分子中具有氫原子之一部或全部被酸不穩定基所取代之酚性羥基之由下述一般式 (1) 所表示之重複單位構成之數平均分子量為 5,000~200,000 之聚醯亞胺聚矽氧。



〔上式中，X 為四價之基，其至少一部分為下述一般式 (2) 所示之四價之有機基，



(式 (2) 中，R¹ 相互獨立為碳數 1~8 之一價烴基，R² 相互獨立為三價之基，n 係平均為 1~120 之整數)

Y 為二價之有機基，其至少一部分係具有氫原子之一部或全部被下述一般式 (3)



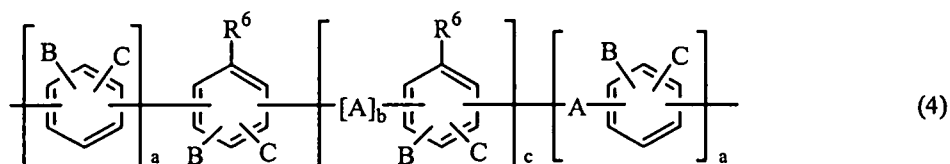
(式(3)中， R^3 、 R^4 相互獨立表示氫原子或碳數 1~6 之直鏈狀、分岐狀或環狀之烷基； R^5 表示碳數 1~30 之直鏈狀、分岐狀或環狀之烷基、碳數 6~20 之芳基或碳數 7~20 之芳烷基； R^3 與 R^4 、 R^3 與 R^5 、 R^4 與 R^5 相互鍵結而此等鍵結之碳原子或碳原子與氧原子亦可一起形成環，形成環之情況，參與環之形成之 R^3 、 R^4 、 R^5 為碳數 1~18 之直鏈狀或分岐狀之伸烷基)

所示之酸不穩定基所取代之酚性羥基的基)。

請求項 2：

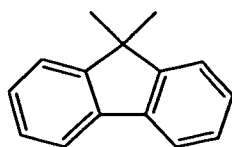
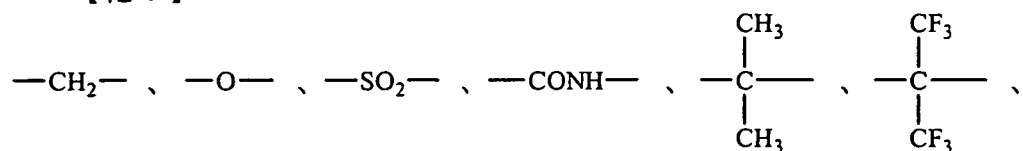
如請求項 1 記載之聚醯亞胺聚矽氧，其中 Y 之具有酚性羥基之二價之有機基、下述一般式(4)所表示之具有氫原子之一部分或全部被上述式(3)所示之酸不穩定基所取代之酚性羥基的基。

【化 4】



(式中，A 相互獨立為下述之二價之有機基之任一式，

【化 5】



B 及 C 係相互獨立為碳數 1~4 之烷基或氫原子，a 為 0 或 1，b 為 0 或 1，c 為 0~10 之整數， R^6 係相互獨立為氫原

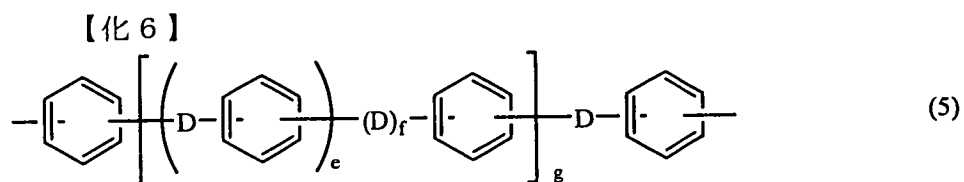
子之一部分或全部被上述一般式(3)所示之酸不穩定基所取代之酚性羥基)。

請求項 3：

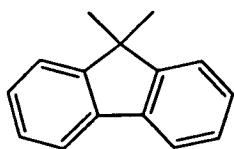
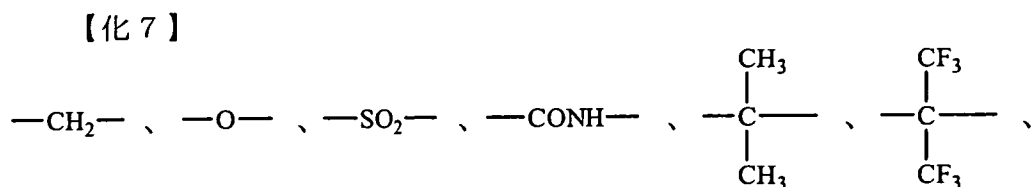
如請求項 1 或 2 記載之聚醯亞胺聚矽氧，其中 Y 之 50 莫耳 % 以上係為具有氫原子之一部分或全部被上述一般式(3)所示之酸不穩定基所取代之酚性羥基的基。

請求項 4：

如請求項 1 至 3 中任一項記載之聚醯亞胺聚矽氧，其中 Y 之殘留之二價之有機基係選自下述一般式(5)所表示之二價之有機基及下述一般式(6)所表示之二價之有機基所成群之至少一種。

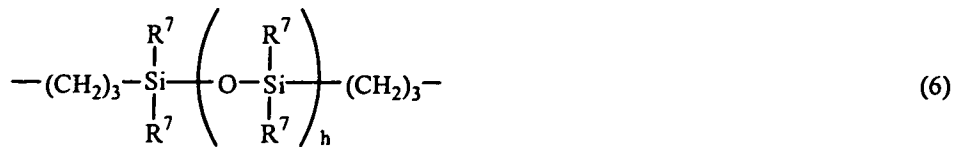


(上述式(5)中，D 相互獨立為下述之二價之有機基之任一式，



e、f 為 0 或 1，g 為 0 或 1)

【化 8】

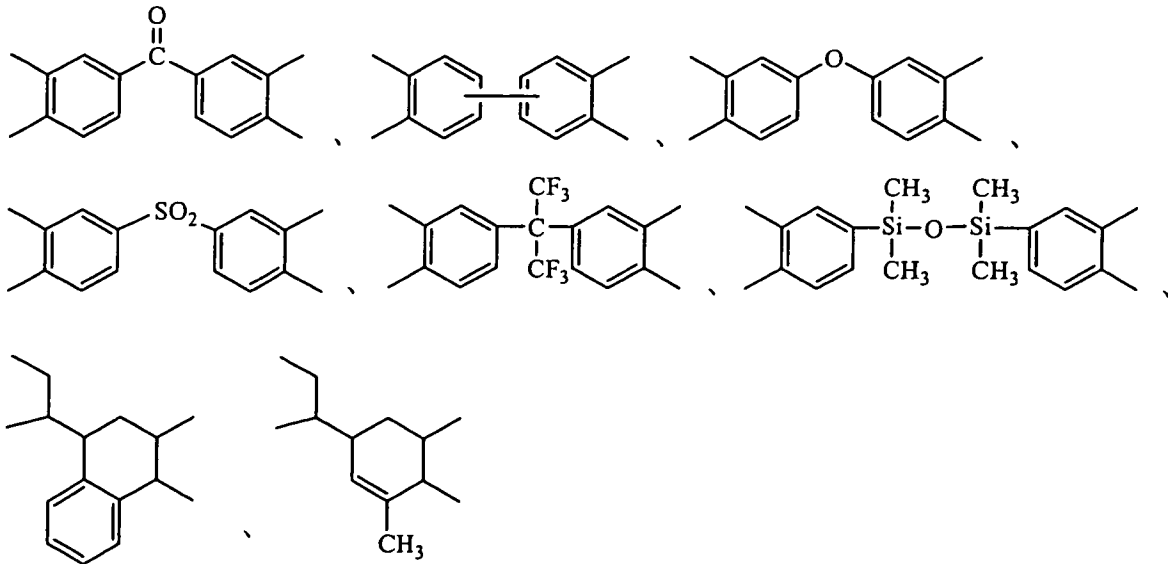


(上述式(6)中， R^7 相互獨立為碳數 1~8 之一價烴基， h 為 1~80 之整數)。

請求項 5：

如請求項 1 至 4 項中任一項記載之聚醯亞胺聚矽氧，其中 X 之殘留之四價之基係下述式中任一式所表示之四價之基 W。

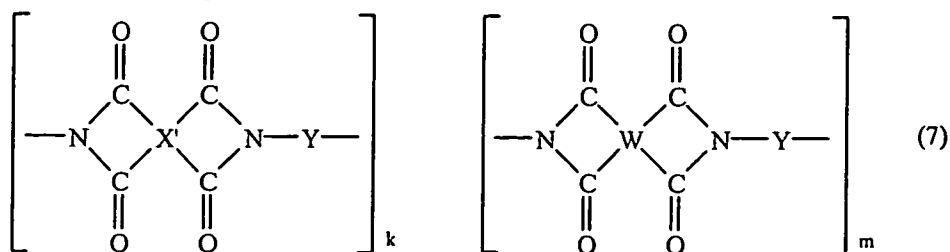
【化 9】



請求項 6：

如請求項 5 記載之聚醯亞胺聚矽氧，其係由下述一般式(7)所表示之 2 種之重複單位所構成，

【化 10】



(上述式(7)中，X'為式(2)所示之基，Y、W係如上述般，k及m為正之整數， $k/(k+m)$ 為0.01以上)。

請求項 7：

一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有如請求項 1 至 6 中任一項記載之聚醯亞胺聚矽氧，與藉由 240~450nm 之範圍之光照射而產生酸之光酸產生劑。

請求項 8：

一種感光性樹脂組成物，其徵為含有

(A) 請求項 1 至 6 中任一項記載之聚醯亞胺聚矽氧

(B) 藉由 240~450nm 之範圍之光照射而產生酸之光酸產生劑、及

(C) 三聚氰胺系化合物、乙炔脲系化合物、脲系化合物、環氧系化合物、或 1 分子中含有 2 個以上之羥甲基衍生物的化合物。

請求項 9：

一種圖型形成方法，其特徵為含有

(i) 將請求項 8 記載之感光性樹脂組成物之層形成於基板上之步驟、

(ii) 使該組成物之層透過光罩以含有波長 240~450nm 之波長之光源進行曝光之步驟、

(iii) 將已曝光之組成物之層在鹼顯像液中顯像之步驟。

請求項 10：

一種圖型形成方法，其特徵為含有

(i) 將請求項 8 記載之感光性樹脂組成物之層形成於基板上之步驟、

(ii) 使該組成物之層透過光罩以含有波長 240~450nm 之波長之光源進行曝光之步驟、

(iii) 將已曝光之組成物之層在鹼顯像液中顯像之步驟、

(iv) 將已顯像之組成物之層在 100~250℃ 之範圍之溫度中進行硬化之步驟。

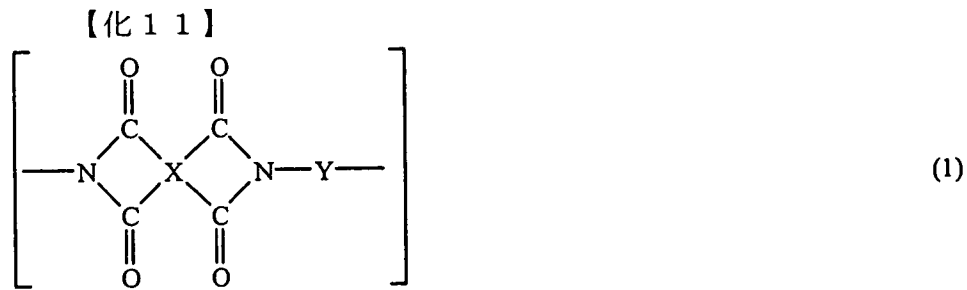
[發明之效果]

藉由使用含有本發明之聚醯亞胺聚矽氧的感光性樹脂組成物，可以廣域波長之光進行曝光，且可不受到氧抑制而容易形成薄膜，可提供可形成超過 20 μ m 般之厚膜的光硬化性樹脂組成物。又，可形成解像力優良之圖型，更且由此組成物所得之硬化被膜，其與基材之密著性、耐熱性、電絕緣性優良，可極適使用作為電器、電子零件、半導體元件等之保護膜。

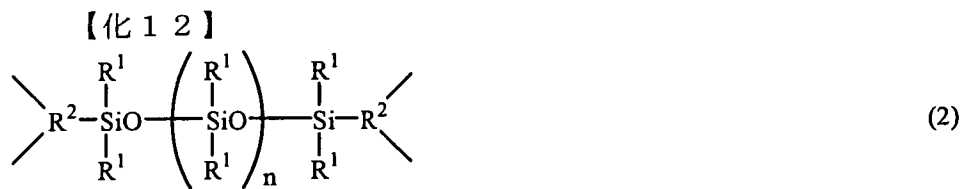
【實施方式】

以下，更詳細說明關於本發明。

本發明中之聚醯亞胺聚矽氧係由下述一般式 (1) 所示之重複單位構成者。

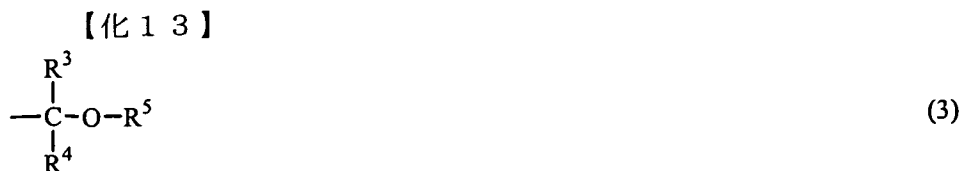


〔上式中，X 為四價之基，其至少一部分係下述一般式（2）所示之四價之有機基



（式（2）中，R¹ 相互獨立為碳數 1~8 之一價烴基，R² 相互獨立為三價之基，n 係平均為 1~120 之整數）

，Y 為二價之有機基，其至少一部分係具有氫原子之一部分或全部被下述一般式（3）



（式（3）中，R³、R⁴ 相互獨立表示氫原子或碳數 1~6 之直鏈狀、分岐狀或環狀之烷基。R⁵ 表示、碳數 1~30 之直鏈狀、分岐狀或環狀之烷基、碳數 6~20 之芳基或碳數 7~20 之芳烷基。R³ 與 R⁴、R³ 與 R⁵、R⁴ 與 R⁵ 相互鍵結而此等鍵結之碳原子或碳原子與氧原子亦可一起形成環，形成環時，參與環之形成之 R³、R⁴、R⁵ 為碳數 1~18 之直鏈狀或分岐狀之伸烷基）

所示之酸不穩定基所取代之酚性羥基的基〕。

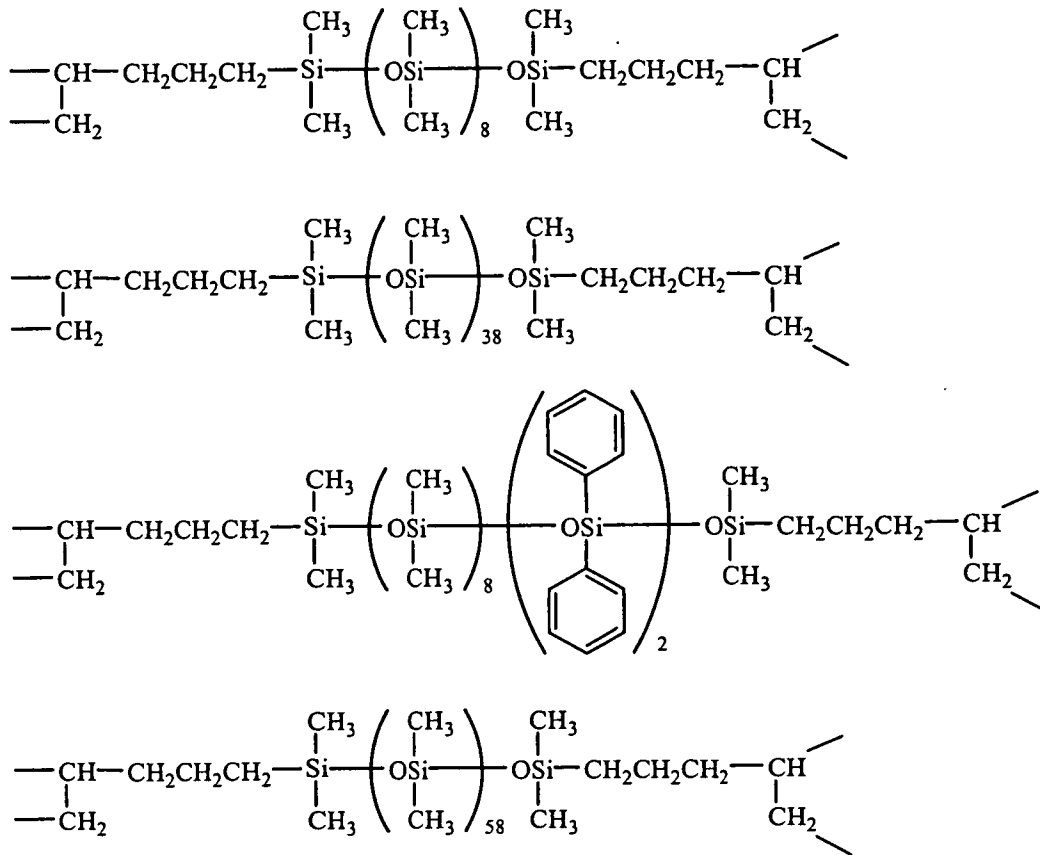
本發明之聚醯亞胺聚矽氧，其特徵為 X 之至少一部

分係具有上述式(2)所示之構造 X' 。藉由含有該單位而成爲可撓性之樹脂。上述式(2)中、 R^1 相互獨立爲碳數 1~8 之一價烴基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等之烷基；環戊基、環己基等之環烷基；苯基等之芳基；苜基、苜乙基等之芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基等之烯基。由容易取得原料之觀點，以甲基、乙基、苯基、乙烯基爲佳。

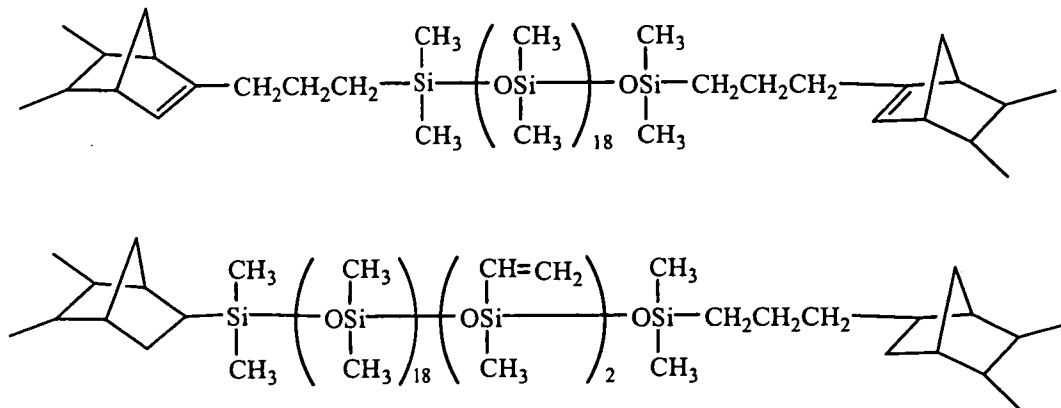
式(2)中， R^2 爲烷基琥珀酸酐，例如可舉出由丙基琥珀酸酐、降苳基酸酐、丙基那迪克酸酐、酞酸酐等，將羧基或羧基無水物除去之殘基。較佳爲烷基琥珀酸酐，特別係由丙基琥珀酸酐將羧基無水物所除去之殘基。又， n 係平均爲 1~120 之整數，較佳爲 3~80，更佳爲 5~50。

X 中之式(2)之四價之有機基 X' ，可舉出下述之構造。

【化 1 4】



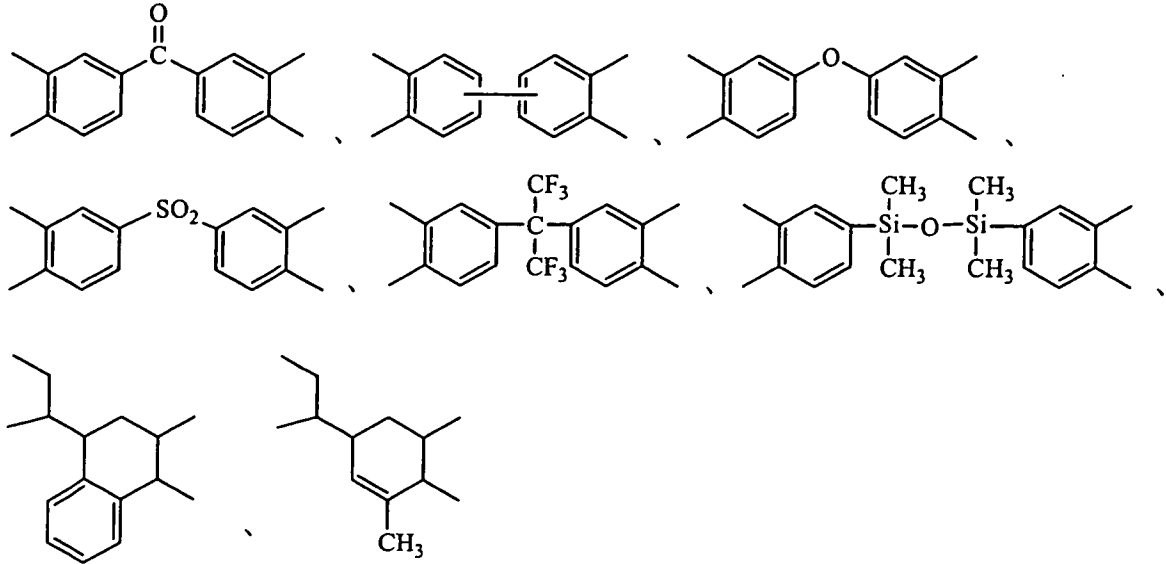
【化 1 5】



上述 X 係可由使具有不飽和基之上述酸酐，例如琥珀酸酐、降莖基酸酐、丙基那迪克酸酐、或酞酸酐等，與有機氫聚矽氧烷反應而得之變性聚矽氧所衍生。依據該有機氫聚矽氧烷中之矽氧烷單位數之分布，所得之酸酐變性聚矽氧烷之矽氧烷單位數也分布，故，式（2）之 n 係表示其平均值。

X 之殘留之四價之基（以下，稱爲 W）可爲公知之各種之基，可例示出下述之基。

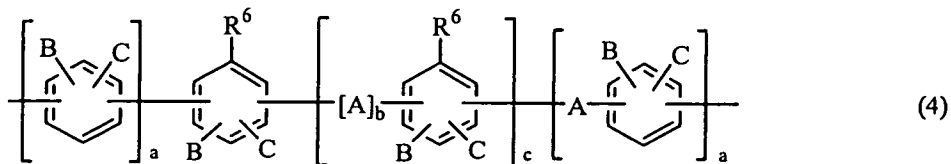
【化 1 6】



此時，X'（上述式（2）之基），W 之比係如後述般。

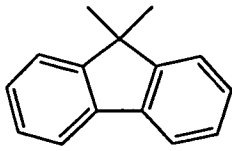
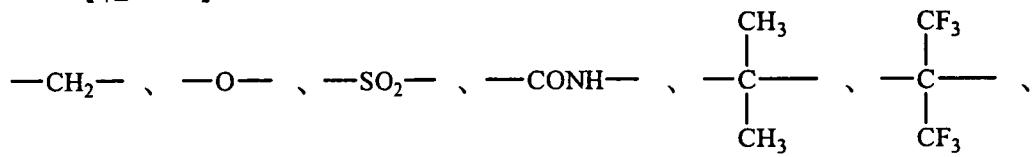
式（1）中之 Y 爲二價之有機基，其至少一部分具有氫原子之一部分或全部被上述一般式（3）所示之酸不穩定基所取代之酚性羥基，較佳爲下述式（4）所表示之基。

【化 1 7】



（式中，A 相互獨立爲下述之二價之有機基之任一式）

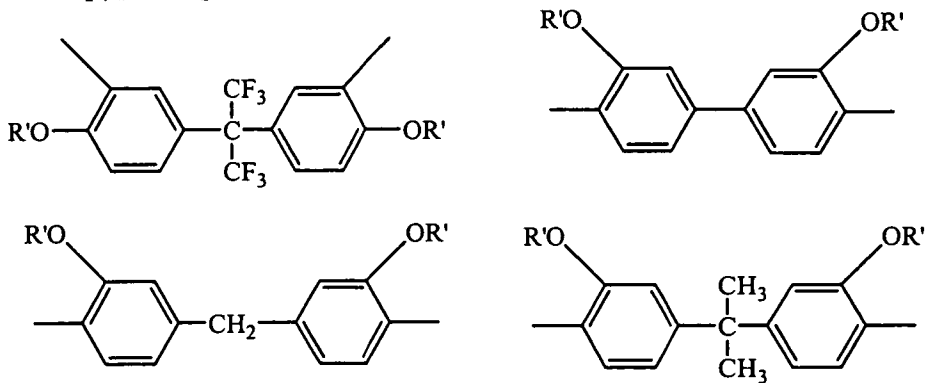
【化18】



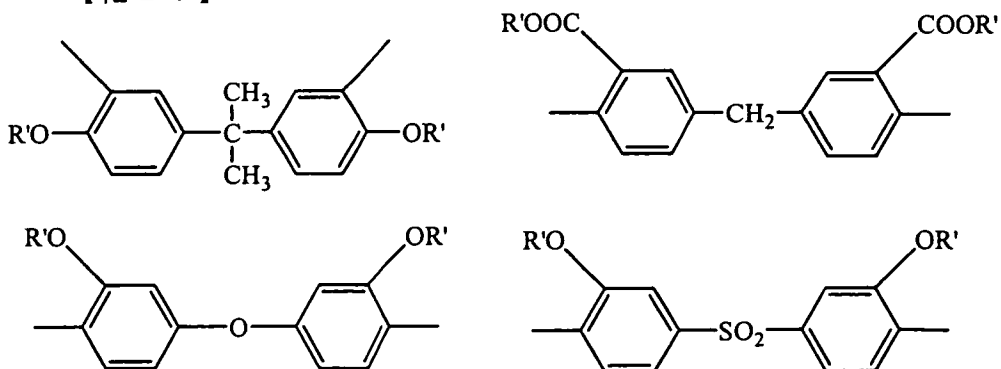
a 為 0 或 1，b 為 0 或 1，c 為 0~10 之整數。B 及 C 相互獨立為碳數 1~4 之烷基或氫原子，例如可舉出甲基、乙基、丙基、丁基，其中以甲基、氫原子係由原料容易取得之觀點為佳。上述式 (4) 中， R^6 相互獨立為氫原子之一部或全部被上述一般式 (3) 所示之酸不穩定基所取代之酚性羥基。

式 (4) 所表之基，可舉出下述之基。

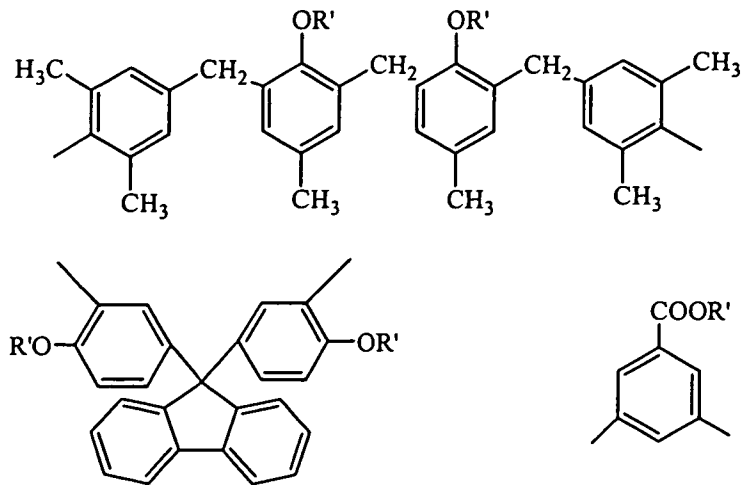
【化19】



【化20】



【化 2 1】

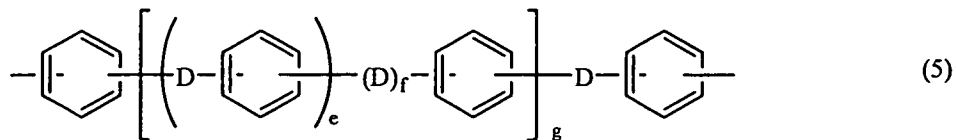


(上式中，R' 為氫原子或上述式 (3) 所示之酸不穩定基)

此時，酚性羥基之氫原子之 30~100 莫耳%，較佳為 40~80 莫耳% 被上述式 (3) 之酸不穩定基所取代為佳。取代率若過少，則有顯像時圖型流動，顯像後，殘膜率變差之情況，取代率若過多，則有感度下降之情況。

Y 之殘留之二價之有機基，係以下述一般式 (5) 及 / 或一般式 (6) 所表示。

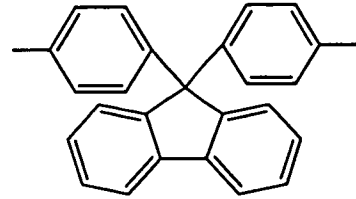
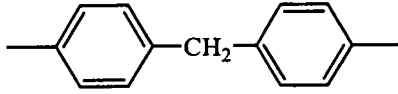
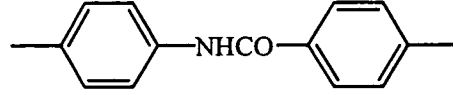
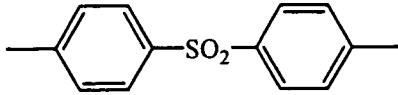
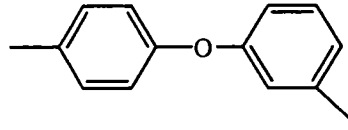
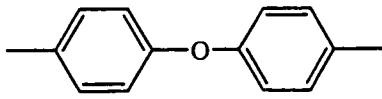
【化 2 2】



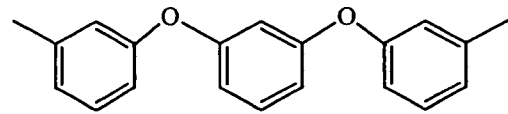
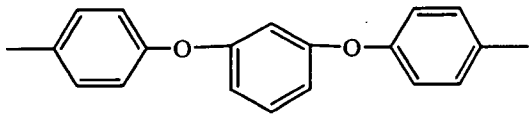
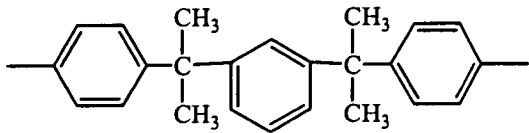
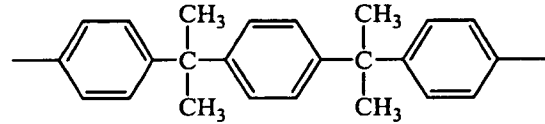
(上述式中，D 係與上述 A 同樣之二價之有機基。e、f 為 0 或 1，g 為 0 或 1)

式 (5) 可舉出下述之基。

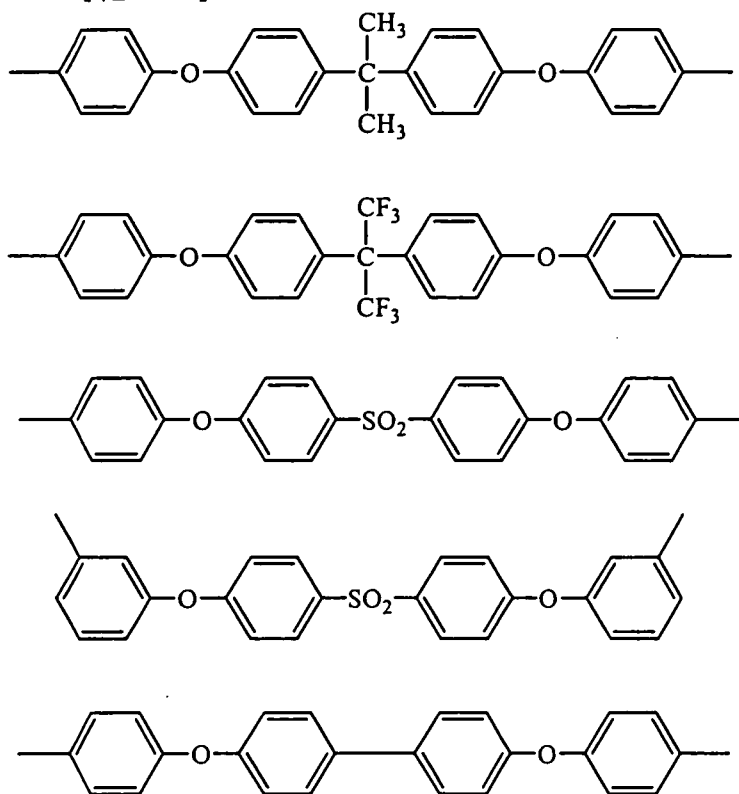
【化 2 3】



【化 2 4】

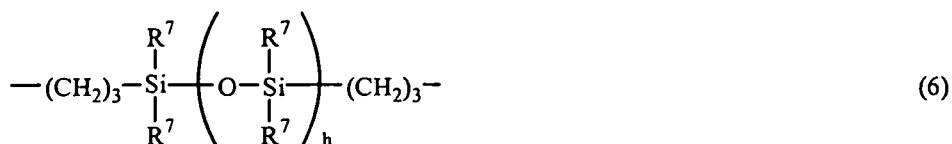


【化 2 5】



下述式 (6) 所表示之基中，

【化 2 6】



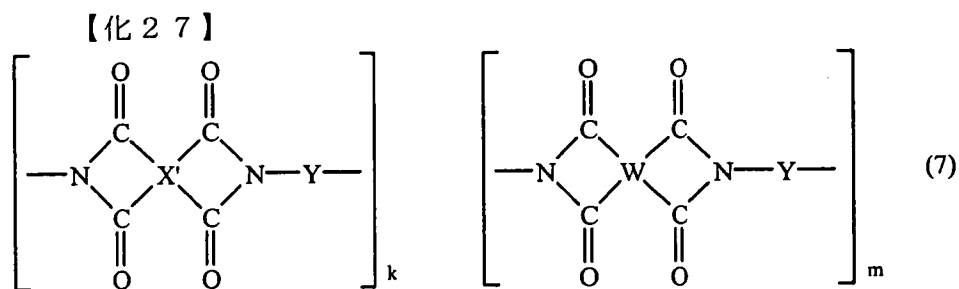
R^7 相互獨立為碳數 1~8 之一價烴基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等之烷基、環戊基、環己基等之環烷基、苯基等之芳基、苄基、苯乙基等之芳烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基等之烯基等。由容易取得原料之觀點以甲基、乙基、苯基、乙烯基為佳。又， h 為 1~80 之整數，較佳為 3~70，更佳為 5~50。

此時， Y 之 50 莫耳% 以上，較佳為 80 莫耳% 以上係具有氫原子之一部分或全部被上述式 (3) 所示之酸不穩

定基所取代之酚性羥基之基。其之比若過少時，有無法充分得到鹼顯像性之情況。

具有上述各構造之本發明之聚醯亞胺聚矽氧，藉由凝膠滲透層析法（GPC）所得之聚苯乙烯換算數平均分子量為 5,000~200,000，較佳為 8,000~100,000。分子量未滿前述下限值之聚醯亞胺聚矽氧，由其所得之被膜之強度低。另一方面，分子量超過前述上限值之聚醯亞胺聚矽氧，對溶劑之相溶性不足操作困難。

本發明之聚醯亞胺聚矽氧較佳為由下述式（7）所表示之 2 種之重複單位所構成。



式中，X'、Y、W 係如上述般，k 及 m 為正之整數， $k/(k+m)$ 為 0.01 以上。K 與 m 之合計係該聚醯亞胺聚矽氧之數平均分子量為上述之範圍之數，典型而言係滿足 $3 \leq k \leq 400$ 、 $0 \leq m \leq 400$ 之整數。又，此等 2 種之重複單位之結合可為嵌段狀亦可為雜亂狀。

更且，含有 X' 之重複單位數 k 之比， $k/(k+m)$ 為 0.01 以上，較佳為 0.2 以上，更佳為 0.5 以上。該比若未滿前述值，難以達成充分之可撓性。尚，該比並無特別上限，理論之數值為 1.0。

本發明之聚醯亞胺聚矽氧係可由使具有衍生式（1）

之 Y 用之酚構造的二胺、與衍生 X 用之酸酐變性聚矽氧、及根據希望衍生 W 用之酸二酐、更且不具有酚性羥基之任一者之二胺及 / 或二胺基聚矽氧以後述之方法反應，得到聚醯胺酸後，升溫至 80~200°C，較佳為 140~180°C 之溫度範圍，或藉由對聚醯胺酸溶液添加無水乙酸 / 吡啶混合溶液，其次將所得之溶液升溫至 50°C 前後，使聚醯胺酸之酸醯胺部分進行脫水閉環反應而得。

具有酚構造之二胺，可舉出 3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、2,2'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、2,2'-雙(4-胺基-3-羥基苯基)丙烷、2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、9,9'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)蒽、2,2'-亞甲基雙〔6-(4-胺基-3,5-二甲基苄基)-4-甲基〕酚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基醚、2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷等。又，可併用 3,5-二胺基安息香酸、2,4-二胺基安息香酸、3,3'-二羧基-4,4'-二胺二苯甲烷、4,4'-二胺基聯苯-3,3'-二羧酸、4,4'-二胺基聯苯-2,2'-二羧酸、3,3'-二羧基-4,4'-二胺基二苯基醚等。

衍生 X' 用之酸酐變性聚矽氧可使用作為 X' 所例示之上述之構造之兩端成為酸酐構造者。

衍生 W 用之酸二酐可舉出 3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4-聯苯四羧酸二酐、5-(2,5-二側氧四氫-3-咪喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、4-(2,5-二側氧四氫咪喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、

3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-六氟亞丙基雙酞酸二酐、2,2-雙(p-三甲氧基苯基)丙烷、1,3-四甲基二矽氧烷雙酞酸二酐、4,4'-氧二酞酸二酐等。

又，不具有酚性羥基之二胺可舉出 4,4'-二胺基苯甲醯胺、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-(p-伸苯基二亞異丙基)二苯胺、4,4'-(m-伸苯基二亞異丙基)二苯胺、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯基、9,9'-雙(4-胺基苯基)菲等。

聚醯胺酸之合成中，相對於四羧酸二酐成分總量之二胺成分總量之比，可依據聚醯亞胺之分子量等適宜決定，以莫耳比係 0.95~1.05 為佳，較佳為 0.98~1.02 之範圍。尚，為了調整聚醯亞胺之分子量，也可添加無水酞酸、苯胺等之一官能之酸酐及胺化合物。此時之添加量係相對於四羧酸二酐成分或二胺成分總量以 10 莫耳% 以下為佳。

二胺與酸二酐之反應通常係在溶劑中進行。溶劑只要係可聚醯亞胺聚矽氧者即可。溶劑之具體例可溶解舉出二甘二甲醚、三甘二甲醚、四氫呋喃、大茴香醚等之醚類；環己酮、2-丁酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、2-辛酮、苯乙酮等之酮類；乙酸丁酯、安息香酸甲酯、 γ -丁內酯等之

酯類；丁基溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等之溶纖劑類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等之醯胺類及甲苯、萘等之芳香族烴類，較佳為二甘二甲醚、環己酮、 γ -丁內酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、N,N'-二甲基乙醯胺、n-甲基-2-吡咯啉酮。此些之溶劑可1種單獨或將2種以上組合使用亦可。通常，每1批之收量，考慮到溶解黏度等，調整聚醯亞胺之濃度成為10~40質量%之範圍。

其次，說明關於將此聚醯亞胺聚矽氧之酚性羥基之氫原子以酸不安定性基取代之方法。一般式(3)之酸不穩定基， R^3 及 R^4 之碳數1~6之直鏈狀、分岐狀或環狀之烷基之例可舉出甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、n-戊基、異戊基、新戊基、己基、環戊基、環己基等。

R^5 之碳數1~30之直鏈狀、分岐狀或環狀之烷基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、n-戊基、異戊基、新戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-癸基、n-十二基、n-己基、十六醯基、n-十八醯基、環丙基、三環癸烷基、膽固醇基等。碳數6~20之芳基可舉出苯基、甲苯基、乙基苯基、丙基苯基、二甲基苯基、甲基乙基苯基、萘基、呋喃基、聯苯基等。碳數7~20之芳烷基可舉出苣基、甲基苣基、丙基苣基、二甲基苣基等。

本發明之新穎聚醯亞胺聚矽氧係可將上述前驅物聚醯

亞胺聚矽氧在酸觸媒下，例如以甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、*n*-丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、*n*-丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、*sec*-丁基乙烯基醚、乙基-1-丙烯基醚、環己基乙烯基醚、甲基-1-丙烯基醚、異丙烯基甲基醚、異丙烯基乙基醚、二氫呋喃、二氫吡喃等之烷烯基醚化合物或乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,3-丙烷二醇二乙烯基醚、1,3-丁烷二醇二乙烯基醚、1,4-丁烷二醇二乙烯基醚、新戊基二醇二乙烯基醚、己烷二醇二乙烯基醚、1,4-環己烷二醇二乙烯基醚、季戊四醇二乙烯基醚、乙二醇二仲乙基乙烯基醚等之二烷烯基醚化合物之加成反應而得。酚性羥基之氫原子之中所導入之酸不穩定基之比為 30~100 莫耳%，較佳為 40~80 莫耳%。

更進一步，導入酸不穩定基時之反應條件，作為溶媒可單獨使用二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、四氫呋喃、1,4-二噁烷、乙酸乙酯、二甘二甲醚等之非質子性極性溶媒或將 2 種以上混合使用。觸媒之酸可使用鹽酸、硫酸、三氟甲磺酸、*p*-甲苯磺酸、甲磺酸、*p*-甲苯磺酸吡啶鎊等。

本發明之聚醯亞胺聚矽氧可有效作為感光性樹脂組成物之基質樹脂，而提供將此有機聚矽氧烷化合物與光酸產生劑溶於溶劑之感光性樹脂組成物。

其次，說明關於 (B) 之光酸產生劑。光酸產生劑只要係可藉由 240~450nm 之範圍之光照射而產生酸者即可，具體可舉出例如、三氟甲磺酸二苯基鎊鎊、三氟甲磺酸

(*p*-*tert*-丁氧基苯基) 苯基鎰鎊、*p*-甲苯磺酸二苯基鎰鎊、*p*-甲苯磺酸(*p*-*tert*-丁氧基苯基) 苯基鎰鎊、三氟甲磺酸三苯基鎊、三氟甲磺酸(*p*-*tert*-丁氧基苯基) 二苯基鎊、三氟甲磺酸雙(*p*-*tert*-丁氧基苯基) 苯基鎊、三氟甲磺酸參(*p*-*tert*-丁氧基苯基) 鎊、*p*-甲苯磺酸三苯基鎊、*p*-甲苯磺酸(*p*-*tert*-丁氧基苯基) 二苯基鎊、*p*-甲苯磺酸雙(*p*-*tert*-丁氧基苯基) 苯基鎊、*p*-甲苯磺酸參(*p*-*tert*-丁氧基苯基) 鎊、九氟丁烷磺酸三苯基鎊、丁烷磺酸三苯基鎊、三氟甲磺酸三甲基鎊、*p*-甲苯磺酸三甲基鎊、三氟甲磺酸環己基甲基(2-側氧基環己基) 鎊、*p*-甲苯磺酸環己基甲基(2-側氧基環己基) 鎊、三氟甲磺酸二甲基苯基鎊、*p*-甲苯磺酸二甲基苯基鎊、三氟甲磺酸二環己基苯基鎊、*p*-甲苯磺酸二環己基苯基鎊、雙(4-*tert*-丁基苯基) 鎰鎊六氟磷酸鹽、二苯基(4-硫代苯氧基苯基) 鎊六氟鎊酸鹽等之鎊鹽；

雙(苯磺醯基) 重氮甲烷、雙(*p*-甲苯磺醯基) 重氮甲烷、雙(苄磺醯基) 重氮甲烷、雙(環己基磺醯基) 重氮甲烷、雙(環戊基磺醯基) 重氮甲烷、雙(*n*-丁基磺醯基) 重氮甲烷、雙(異丁基磺醯基) 重氮甲烷、雙(*sec*-丁基磺醯基) 重氮甲烷、雙(*n*-丙基磺醯基) 重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基) 重氮甲烷、雙(*tert*-丁基磺醯基) 重氮甲烷、雙(*n*-戊基磺醯基) 重氮甲烷、雙(異戊基磺醯基) 重氮甲烷、雙(*sec*-戊基磺醯基) 重氮甲烷、雙(*tert*-戊基磺醯基) 重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(*tert*-丁

基磺醯基)重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(tert-戊基磺醯基)重氮甲烷、1-tert-戊基磺醯基-1-(tert-丁基磺醯基)重氮甲烷等之重氮甲烷衍生物；

雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二肼、雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二環己基乙二肼、雙-o-(p-甲苯磺醯基)-2,3-戊二酮乙二肼、雙-(p-甲苯磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二肼、雙-o-(n-丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(n-丁烷磺醯基)- α -二苯基乙二肼、雙-o-(n-丁烷磺醯基)- α -二環己基乙二肼、雙-o-(n-丁烷磺醯基)-2,3-戊二酮乙二肼、雙-o-(n-丁烷磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二肼、雙-o-(甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(三氟甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(1,1,1-三氟乙烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(tert-丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(全氟辛烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(環己烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(p-氟苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(p-tert-丁基苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(荏磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-o-(樟腦磺醯基)- α -二甲基乙二肼等之乙二肼衍生物；

α -(苯銻氧基亞胺基)-4-甲基苯基乙腈等之肼磺酸鹽衍生物；

2-環己基羰基-2-(p-甲苯磺醯基)丙烷、2-異丙基羰

基-2-(p-甲苯磺醯基)丙烷等之 β -酮磺衍生物；

二苯基二磺、二環己基二磺等之二磺衍生物；

p-甲苯磺酸 2,6-二硝基苄基、p-甲苯磺酸 2,4-二硝基苄基等之硝基苄基磺酸鹽衍生物；

1,2,3-參(甲烷磺醯氧基)苯、1,2,3-參(三氟甲烷磺醯氧基)苯、1,2,3-參(p-甲苯磺醯氧基)苯等之磺酸酯衍生物；

酞醯亞胺-基-三氟甲磺醯鹽、酞醯亞胺-基-甲苯磺醯鹽、5-降莖烯-2,3-二羧基醯亞胺-基-三氟甲磺醯鹽、5-降莖烯-2,3-二羧基醯亞胺-基-甲苯磺醯鹽、5-降莖烯-2,3-二羧基醯亞胺-基-n-丁基磺酸鹽、n-三氟甲基磺醯氧基萘基醯亞胺等之醯亞胺-基-磺酸鹽衍生物等。

更進而可舉出(5-(4-甲基苯基)磺醯氧基亞胺基-5H-噁吩-2-亞烷基)-(2-甲基苯基)乙腈、(5-(4-(4-甲基苯基磺醯氧基)苯基磺醯氧基亞胺基)-5H-噁吩-2-亞烷基)-(2-甲基苯基)-乙腈等之亞胺基磺酸鹽，或2-甲基-2[(4-甲基苯基)磺醯基]-1-[(4-甲基硫代)苯基]-1-丙烷等。此些之中可適宜使用醯亞胺-基-磺酸鹽類或亞胺基磺酸鹽類、肟磺酸鹽類等。

上述光酸產生劑可單獨使用1種或將2種以上混合使用。光酸產生劑之配合量，相對於本發明之聚醯亞胺聚矽氧100質量份為0.05~20質量份，特別係以0.2~5質量份為佳。配合量若不滿0.05質量份，由無法得到充分對比(對曝光部與未曝光部之顯像液的溶解速度差)之情況，

若超過 20 質量份，則有因為光酸產生劑自身之光吸收而解像性惡化之情況。

其次，說明關於 (C) 之熱硬化劑。熱硬化劑只要係藉由本發明之聚醯亞胺聚矽氧中之酚性羥基或熱硬化劑彼此以縮合或加成反應所成之交聯而硬化者則無特別限定，例如可舉出三聚氰胺系化合物、乙炔脲系化合物、脲系化合物、環氧系化合物、或 1 分子中含有 2 個以上之羥甲基衍生物的化合物等。

三聚氰胺系化合物之例可舉出六羥甲基三聚氰胺六甲基醚、六羥甲基三聚氰胺六丁基醚、四甲氧基甲基苯并胍胺、四丁氧基甲基苯并胍胺等。

乙炔脲系化合物之例可舉出四甲氧基甲基乙炔脲、四丁氧基甲基乙炔脲等。

脲系化合物之例可舉出四甲氧基甲基脲、二甲氧基甲基乙烯脲、二甲氧基甲基丙烯脲等。

環氧系化合物之例可舉出酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚醛清漆型環氧樹脂、二環氧丙基雙酚 A 等之雙酚 A 型環氧樹脂、二環氧丙基雙酚 F 等之雙酚 F 型環氧樹脂、三酚基丙烷三環氧丙基醚等之三苯基甲烷型環氧樹脂、3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯等之環狀脂肪族環氧樹脂、二環氧丙基酞酸酯、二環氧丙基六氫酞酸酯、二甲基環氧丙基酞酸酯等之環氧丙基酯系樹脂、四環氧丙基二胺基二苯基甲烷、三環氧丙基-p-胺基酚、二環氧丙基苯胺、二環氧丙基甲苯胺、四環氧丙基雙胺基甲基環

己烷等之環氧丙基胺系樹脂等。

羥甲基衍生物之例可舉出，在 1 分子中含有 2 個以上羥甲基或烷氧基甲基等之羥甲基衍生物的化合物，具體而言，2 官能型可舉出（2-羥基-5-甲基）-1,3-苯二甲醇、2,6-二（甲氧基甲基）-4-甲基酚、6-羥基-5-甲基-1,3-苯二甲醇、2,4-二（羥基甲基）-6-環己基酚、2,6-二（甲氧基甲基）-4-（1,1'-二-甲基乙基）酚、3,3'-亞甲基雙（2-羥基-5-甲基苯甲醇）、4,4'-[1,4-伸苯基雙（1-甲基亞乙基）雙[2-甲基-6-羥基甲基酚]、2-羥基-5-乙基-1,3-苯二甲醇、2-羥基-4,5-二甲基-1,3-苯二甲醇、4-（1,1'-二甲基乙基）-2-羥基-1,3-苯二甲醇、2-羥基-5-環己基-1,3-苯二甲醇、2-羥基-5-（1,1',3,3'-四甲基丁基）-1,3-苯二甲醇、2-羥基-5-氟-1,3-苯二甲醇、4,4'-亞甲基雙（2-甲基-6-羥基甲基酚）、2,6-雙[（2-羥基-3-羥基甲基-5-甲基苯基）甲基]-4-甲基酚等，3 官能型可舉出 2-羥基-1,3,5-苯三甲醇、3,5-二甲基-2,4,6-三羥基甲基酚等，4 官能型可舉出 3,3',5,5'-肆（羥基甲基）[（1,1'-聯苯基）-4,4'-二醇]、2,3,5,6-四（羥基甲基）-1,4-苯二醇、4,4'-亞甲基雙[2,6-雙（羥基甲基）酚]、4,4'-（1-甲基亞乙基）雙[2,6-雙（羥基甲基）酚]、3,3',5,5'-肆（甲氧基甲基）[（1,1'-聯苯基）-4,4'-二醇]等，6 官能型可舉出 4,4',4''-次甲基參（2,6-二羥基甲基酚）、4,4',4''-次乙基參（2,6-二羥基甲基酚）等。

上述熱硬化劑可 1 種單獨或將 2 種以上混合使用。熱

硬化劑之配合量係相對於本發明之聚醯亞胺聚矽氧 100 質量份為 0.1~50 質量份，特別係以 2~40 質量份為佳。配合量若未滿 0.1 質量份，則有無法得到充分之交聯密度的情況，若超過 50 質量份，則有因熱硬化劑自身之光吸收而透明性惡化、儲藏安定性降低之情況。

其次，作為溶劑，只要係對本發明之 (A) 聚醯亞胺聚矽氧、(B) 光酸產生劑、及 (C) 熱硬化劑具有充分溶解度、可賦予良好塗膜性之溶劑者則無特別限制即可使用。

例如可舉出環己酮、環戊酮、甲基-2-n-戊基酮等之酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等之醇類；丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等之醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 tert-丁酯、丙酸 tert-丁酯、丙二醇-單-tert-丁基醚乙酸酯、 γ -丁內酯等之酯類等，此些可 1 種單獨使用或將 2 種以上併用。

此等之中特別係以對本發明之 (A) 聚醯亞胺聚矽氧、(B) 光酸產生劑、及 (C) 熱硬化劑，其溶解性最為優良之環己酮、環戊酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、 γ -丁內酯及其混合溶劑為佳。

上述有機溶劑之使用量係相對於 (A) ~ (C) 成分之

全固形分 100 質量份為 50~2,000 質量份，特別係以 100~1,000 質量份為佳。若未滿 50 質量份，則有上述各成分 (A) ~ (C) 之相溶性不充分之情況，反之既使超過 2,000 質量份，相溶性也並無太大變化，且有黏度變得過低而變得不適於樹脂之塗布之虞。

其他，對本發明之聚醯亞胺聚矽氧，除上述各成分以外更可配合其它添加成分。

添加成分之一，例如可添加使塗布性提升用之慣用之界面活性劑。界面活性劑以非離子性者為佳，例如氟系界面活性劑，具體可舉出全氟烷基聚氧乙烯乙醇、氟化烷酯、氧化全氟烷基胺、含氟有機矽氧烷系化合物等。

此些可使用市售者，例如可舉出 Fluorad 「FC-4430」(住友 3M (股) 製)、Surflon 「S-141」及「S-145」(皆為旭硝子 (股) 製)、Unidyne 「DS-401」、「DS-4031」及「DS-451」(皆為大金工業 (股) 製)、Megafac 「F-8151」(DIC (股) 製)、「X-70-093」(信越化學工業 (股) 製) 等。此等之中以 Fluorad 「FC-4430」(住友 3M (股) 製) 及「X-70-093」(信越化學工業 (股) 製) 為佳。

又，其他添加成分可添加使環境安定性、圖型形狀或置放經時安定性提升用之含氮化合物。含氮化合物可舉出胺，特別係第 2 級或第 3 級之脂肪族胺。此第 2 級或第 3 級胺之例可舉出二乙基胺、二-n-丙基胺、二乙醇胺、三甲基胺、三乙基胺、三-n-丙基胺、三乙醇胺、三丙醇胺

等。

其次，說明關於使用本發明之感光性樹脂組成物的圖型形成方法。本發明之感光性樹脂組成物可藉由浸塗法、旋轉塗布法、輥塗法等之公知之手法塗布於基板上，形成光阻層，依據需要以加熱板、烤箱等之加熱裝置對光阻層進行預烘烤處理。

尚，基板可使用例如矽晶圓、塑膠或陶瓷製電路基板等。

又，上述光阻層之厚度可設為 $0.1\sim 50\ \mu\text{m}$ ，特別係 $1.0\sim 30\ \mu\text{m}$ ，藉由本發明可形成 $10\ \mu\text{m}$ 以上，特別係 $20\ \mu\text{m}$ 以上之厚膜。

其次，使用階段式曝光機 (stepper)、光罩對準曝光機 (Mask Aligner) 等之曝光裝置，以各種之波長之光，例如 g 線、i 線等之紫外線光等之光通過光罩使所使用之部分曝光。曝光後可依據需要為了更提高顯像感度，曝光後亦可進行加熱處理。

上述曝光後或曝光且加熱後，在顯像液中進行顯像。顯像液係使用以氫氧化四甲基銨之水溶液等所代表之公知之鹼顯像液溶劑。顯像可藉由通常之方法，例如藉由將圖型形成物浸漬等進行。其後，依據需要進行洗淨、潤洗、乾燥等，得到所希望之圖型。

在此，本發明之聚醯亞胺聚矽氧，藉由酚性羥基之氫原子之一部分或全部被酸不穩定基所保護，雖難溶或不溶於鹼顯像液，以藉由上述曝光由光酸產生劑所發生之酸之

作用，上述曝光部分之酸不穩定基因酚性羥基而不受到保護，藉此曝光部分因鹼顯像液而被溶解，而形成所用之正型圖型者。

其後，依據需要，藉由將所得之圖型更使用烤箱或加熱板在 100~250℃ 中加熱 10 分~10 小時左右，可提升交聯密度，除去殘留之揮發成分，形成耐熱性、透明性、低介電率特性及耐溶劑性優良之硬化膜。

如此般，由上述感光性樹脂組成物所得之硬化被膜，與基材之密著性、耐熱性、電絕緣性、機械特性優良，不僅可適宜使用作為電器、電子零件、半導體元件等之保護膜，且可形成微細圖型，經形成之被膜對基材之接著性、電特性、機械特性等優良，可適宜使用作為半導體元件之保護膜、配線保護膜、覆蓋薄膜（coverlay film）、抗焊劑、MEMS 用途等。

[實施例]

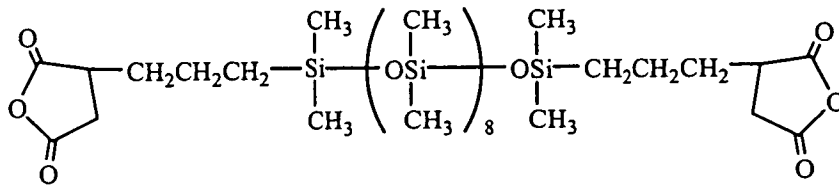
以下，展示合成例、實施例及比較例更詳細說明本發明，但本發明係不受下述例所限制者。

[合成例 1] 聚醯亞胺聚矽氧 A 之合成

對具備有攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶內放入 4,4'-氧基二酞酸二酐 50.2g (0.05 莫耳)、平均構造為下述式所示之酸酐變性矽氧烷 51.7g (0.05 莫耳) 及二甘二甲醚 300g。其次，一邊調節使反應系統之溫度不超過 50

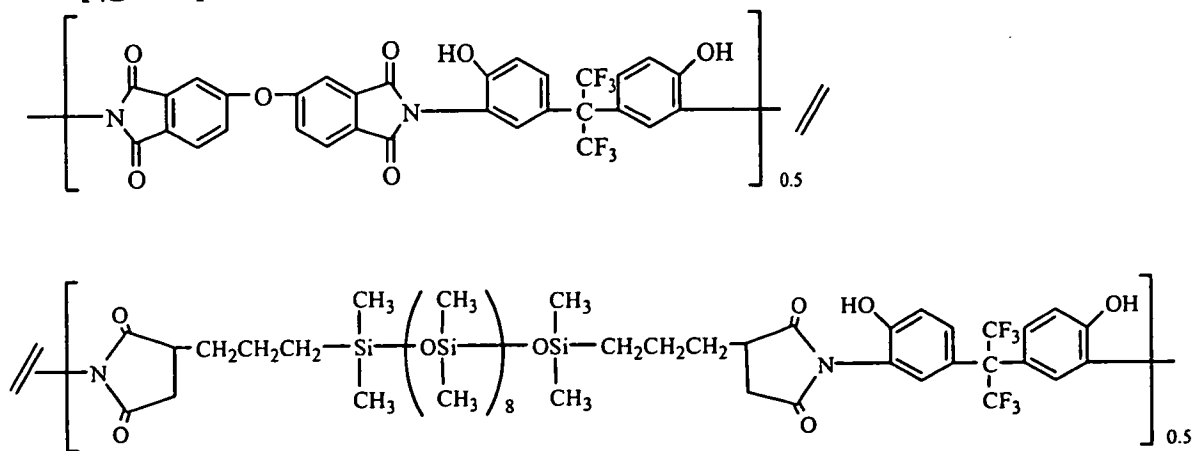
°C 同時添加 2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷 36.6 g (0.1 莫耳) 於上述燒瓶內。其後，更在室溫下攪拌 10 小時。其次，對該燒瓶裝上附水分受納器之還流冷卻器後，加入甲苯 100g，升溫至 150°C 在此溫度保持 6 小時，得到褐色之溶液。

【化 2 8】



將所得之褐色之溶液冷卻至室溫 (25°C) 後，投入甲醇中，將所得之沉澱物過濾分離後，藉由將固體物乾燥，得到具有下述重複單位之聚醯亞胺聚矽氧 A。將其一部分溶解於環戊酮，得到樹脂固形分 35% 之 A1 溶液 15g、樹脂固形分 55% 之 A2 溶液 15g。

【化 2 9】



[合成例 2] 縮醛化聚醯亞胺聚矽氧 B 之合成

在具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶內，將合成例 1 所得之已乾燥之聚醯亞胺聚矽氧 A 之粉末 50g 溶

解於四氫呋喃 450g，添加 0.185g 之甲磺酸攪拌 20 分鐘，更進而添加乙基乙烯基醚 4.855g，在室溫攪拌 12 小時。其次，添加 28% 氨水溶液 0.171g 攪拌 30 分鐘，投入 0.01 莫耳 / L 乙酸水溶液 5L 中。將得之沉澱物以純水洗淨、乾燥後，得到目的之縮醛化聚醯亞胺聚矽氧 B。將此溶解於環戊酮，得到樹脂固形分 40% 之溶液 100g。將此樹脂以 $^1\text{H-NMR}$ 進行分析之結果，為 47 莫耳 % 之縮醛化率。將此溶解於環戊酮，得到樹脂固形分 40% 之 B1 溶液 80g。

[合成例 3 (參考例)] 縮醛化聚醯亞胺聚矽氧 C 之合成

在具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶內將合成例 1 中所得之已乾燥之聚醯亞胺聚矽氧 A 之粉末 10g 溶解於四氫呋喃 90g，添加 0.0273g 之甲磺酸攪拌 20 分鐘，更進而添加乙基乙烯基醚 0.715g，在室溫攪拌 1 小時。其次，添加 28% 氨水溶液 0.0261g 攪拌 30 分鐘，投入 0.01 莫耳 / L 乙酸水溶液 1L 中。將所得之沉澱物以純水洗淨、乾燥後，得到目的之縮醛化聚醯亞胺聚矽氧 C。將此溶解於環戊酮，得到樹脂固形分 40% 之溶液 20g。將此樹脂以 $^1\text{H-NMR}$ 進行分析之結果，為 14 莫耳 % 之縮醛化率。將此溶解於環戊酮，得到樹脂固形分 40% 之 C1 溶液 20g。

[實施例 1]

使合成例 2 中所得之縮醛化聚醯亞胺聚矽氧 B 之環戊酮 B1 溶液 10g 混合於作為光酸產生劑之〔5-(4-(4-甲基苯基磺醯氧基)苯基磺醯氧基亞胺基)-5H-噻吩-2-亞烷基〕-(2-甲基苯基)-乙腈 0.040g 及 0.008g 界面活性劑 X-70-093 且使其溶解後，在 $0.5\ \mu\text{m}$ 之孔徑之薄膜濾器中過濾，調製成光阻液。其次，在 6 吋矽晶圓上，使上述光阻液以旋轉器進行塗布，在加熱板上以 $120^\circ\text{C}/120$ 秒進行預烘烤，形成厚度 $7.0\ \mu\text{m}$ 之光阻膜。更且使用 i 線階段式曝光機（（股）日光製 NSR-1755i7A， $\text{NA}=0.5$ ）進行圖型化曝光，使用氫氧化四甲基銨 2.38 質量%之顯像液進行 200 秒混拌顯像，以純水潤洗後，在（股）日立製作所製 SEM:S-4100 中進行圖型評價。尚，圖型評價係觀察 $1.0\sim 10.0\ \mu\text{m}$ 線寬&線距（line and space）圖型，以感度及最小解像尺寸（線寬&線距）判斷其解像性。圖型評價結果表示於表 2。

[實施例 2~4]

與實施例 1 同樣般地調製組成物相異之光阻液，且進行圖型化評價。將其組成表示於表 1，而其圖型評價結果表示於表 2。尚，實施例 3 係進行混拌顯像 400 秒，觀察 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 線寬&線距圖型。

[參考例 1]

使用合成例 3 所得之聚醯亞胺聚矽氧 C 之環戊酮溶液

(C1 溶液)，使用與實施例 2 相同組成物調製光阻液，且進行圖型化評價。將其組成表示於表 1，而其圖型評價結果表示於表 2。

[比較例 1]

使用合成例 1 所得之未經縮醛化之聚醯亞胺聚矽氧 A 之環戊酮溶液 (A1 溶液) 12g，對感光劑添加重氮萘醌而作成正型光阻液。重氮萘醌係添加三羥基二苯萘醌磺酸鹽 (東洋合成工業 (股) 製，商品名「NT-300P」) 0.8g，除此以外之組成係按照實施例 2 調製光阻液，並進行圖型化評價。將其組成表示於，而其圖型評價結果表示於表 2。

[比較例 2]

使用 A2 溶液以表 1 所示之組成進行與比較例 1 同樣之實驗。將其圖型評價結果表示於表 2。且，進行混拌 (puddle) 顯像 600 秒，觀察 10~100 μ m 線寬 & 線距圖型。

[表 1]

	組成物 (質量)				
	樹脂溶液	感光劑	硬化劑 1	硬化劑 2	界面活性劑
實施例 1	B1 溶液 10g	光酸產生劑 0.04g	-	-	0.008g
實施例 2	B1 溶液 10g	光酸產生劑 0.04g	CL1 0.4g	CL2 0.4g	0.008g
實施例 3	B2 溶液 11g	光酸產生劑 0.06g	CL1 0.6g	CL2 0.6g	0.012g
實施例 4	B1 溶液 10g	光酸產生劑 0.04g	CL1 0.4g	CL3 0.4g	0.008g
參考例 1	C1 溶液 10g	光酸產生劑 0.04g	CL1 0.4g	CL2 0.4g	0.008g
比較例 1	A1 溶液 12g	感光劑 0.8g	CL1 0.4g	CL2 0.4g	0.008g
比較例 2	A2 溶液 11g	感光劑 1.2g	CL1 0.6g	CL2 0.6g	0.012g

光酸產生劑：〔5-(4-(4-甲基苯基磺醯氧基)苯基磺醯氧基亞胺基)-5H-噁吩-2-亞烷基)-(2-甲基苯基)-乙腈

感光劑：NT-300P (東洋合成工業(股)製)

CL1：EXA-850CRP (DIC(股)製)

CL2：四甲氧基甲基乙炔脲

CL3：3,3'-亞甲基雙(2-羥基-5-甲基苯甲醇)

界面活性劑：X-70-093 (信越化學工業(股)製)

[表 2]

	預烘烤後膜厚 (μm)	感度 (mJ)	顯像後膜厚 (μm)	解像性 (μm)
實施例 1	7.0	300	6.9	10.0
實施例 2	7.4	200	7.3	4.0
實施例 3	20.3	1,200	18.3	10.0
實施例 4	7.3	250	7.0	6.0
參考例 1	7.4	未曝光部也 全部溶解	0.0	-
比較例 1	3.2	500	2.4	3.0
比較例 2	19.5	圖型 無法解像	14.6	-

[實施例 5]

使用在實施例 2 中所用之樣本，進行耐溶劑性之評價。與實施例 1 同樣地在 6 吋矽晶圓上以旋轉器形成光阻膜，使用氫氧化四甲基銨 2.38 重量%之顯像液進行 200 秒混拌顯像，以純水潤洗後，在 220°C、N₂ 環境下之烤箱中加熱 1 小時，得到膜厚 6.7 μm 之被膜。將已形成此硬化被膜之晶圓在室溫中浸漬於 N-甲基-2-吡咯啉酮 30 分鐘，以純水潤洗後測量其膜厚，與浸漬前之膜厚相比較，測量其殘膜率與評價耐溶劑性。將結果表示於表 3。

[實施例 6]

使用實施例 4 中所用之樣本進行與實施例 5 同樣之試驗。其結果表示於表 3。

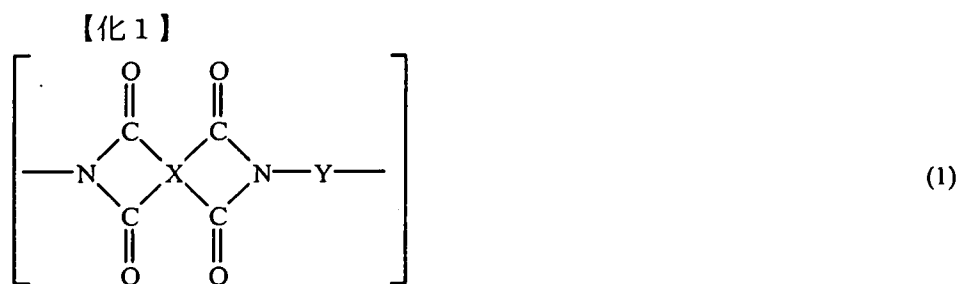
[表 3]

	硬烤後膜厚 (μm)	NMP 浸漬後膜厚 (μm)	殘膜率 (%)
實施例 5	6.7	7.0	104
實施例 6	6.6	5.3	80

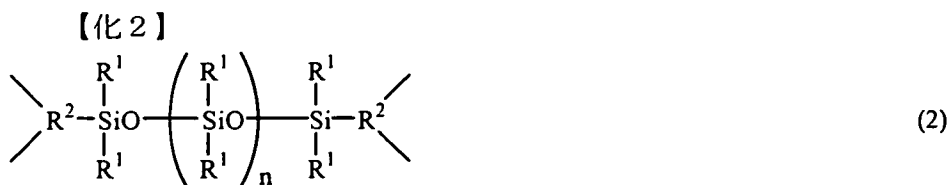
由以上之結果，實施例 1~4 之組成物可形成縱橫比為 2 左右之線寬 & 線距圖型，展現良好解像力，作為感光性材料表現了充分特性。又，實施例 3 中表示即使超過 20 μm 之膜厚也顯示良好之解像力。參考例 1 中，因縮醛化率不足，無法得到充分顯像阻止效果，而未曝光部分也被顯像液所溶化。比較例 1 及 2 中，薄膜所成之圖型雖已解像但殘膜率為差，若為厚膜則因感光劑所造成之光之吸收為大，無法使圖型解像至底部。而添加了熱交聯劑的實施例 5、6 之組成物表現出良好之耐溶劑性。

七、申請專利範圍：

1. 一種聚醯亞胺聚矽氧，其特徵為，藉由使具有衍生下述一般式 (1) 之 Y 用之酚構造的二胺、與衍生 X 用之酸酐變性聚矽氧反應，同時在酸觸媒的存在下，將烯基醚化合物或二烯基醚化合物對上述酚構造之酚性羥基之氫原子進行加成反應，並導入 30~100 莫耳% 之下述一般式 (3) 所表示之酸不穩定基，並中和上述酸觸媒所得之在分子中具有 30~100 莫耳% 之氫原子被酸不穩定基所取代之酚性羥基，並由下述一般式 (1) 所表示之重複單位構成之數平均分子量為 5,000~200,000 之聚醯亞胺聚矽氧，



〔上式中，X 為四價之基，其至少一部分為下述一般式 (2)〕



〔式 (2) 中，R¹ 相互獨立為碳數 1~8 之一價烴基，R² 相互獨立為三價之基，n 係平均為 1~120 之整數〕

所示之四價之有機基，Y 為二價之有機基，其至少一部分係具有氫原子之一部分或全部被下述一般式 (3)

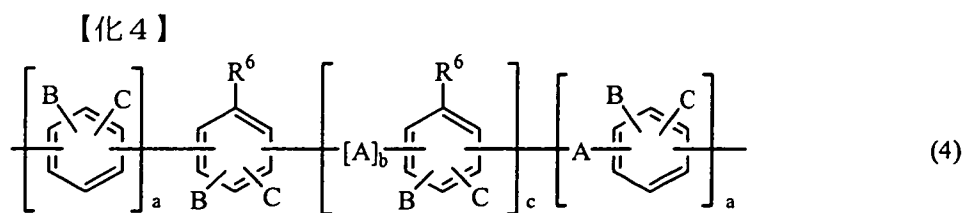


(式 (3) 中， R^3 、 R^4 相互獨立表示氫原子或碳數 1~6 之直鏈狀、分岐狀或環狀之烷基； R^5 表示、碳數 1~30 之直鏈狀、分岐狀或環狀之烷基、碳數 6~20 之芳基或碳數 7~20 之芳烷基； R^3 與 R^4 、 R^3 與 R^5 、 R^4 與 R^5 相互鍵結而此等鍵結之碳原子或碳原子與氧原子亦可一起形成環，形成環之情況，參與環之形成的 R^3 、 R^4 、 R^5 為碳數 1~18 之直鏈狀或分岐狀之伸烷基)

所表示之酸不穩定基所取代之酚性羥基的基)。

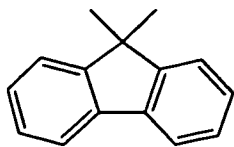
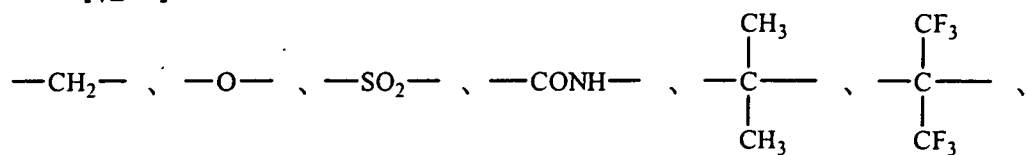
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺聚矽氧，其中酸觸媒之中和為使用氨水溶液與乙酸水溶液來進行。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚醯亞胺聚矽氧，其中 Y 之具有酚性羥基之二價之有機基係下述一般式 (4) 所表示之具有氫原子之 30~100 莫耳%被上述式 (3) 所表示之酸不穩定基所取代之酚性羥基的基，



(式中，A 係相互獨立為下述之二價之有機基之任一式，

【化5】

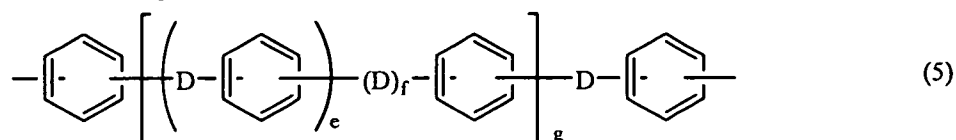


B 及 C 係相互獨立為碳數 1~4 之烷基或氫原子，a 為 0 或 1，b 為 0 或 1，c 為 0~10 之整數，R⁶ 係相互獨立為氫原子之一部分或全部被上述一般式 (3) 所示之酸不穩定基所取代之酚性羥基)。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚醯亞胺聚矽氧，其中 Y 之 50 莫耳% 以上係為具有氫原子之 30~100 莫耳% 被上述一般式 (3) 所表示之酸不穩定基所取代之酚性羥基的基。

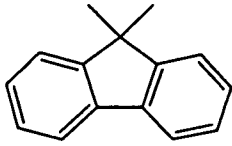
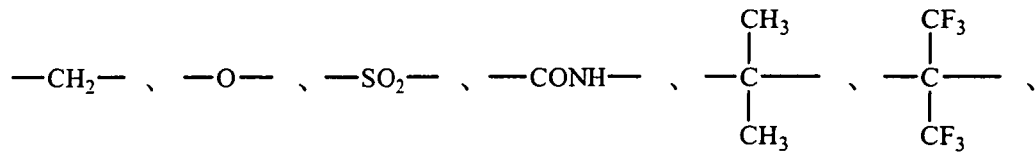
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚醯亞胺聚矽氧，其中 Y 之殘留之二價之有機基係選自下述一般式 (5) 所表示之二價之有機基及下述一般式 (6) 所表之二價之有機基所成群之至少 1 種，

【化6】



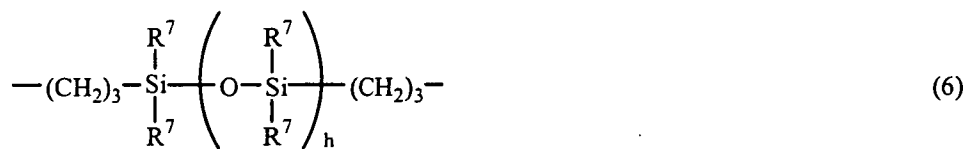
(上述式 (5) 中，D 相互獨立為下述之二價之有機基之任一式，

【化 7】



e、f 為 0 或 1，g 為 0 或 1)。

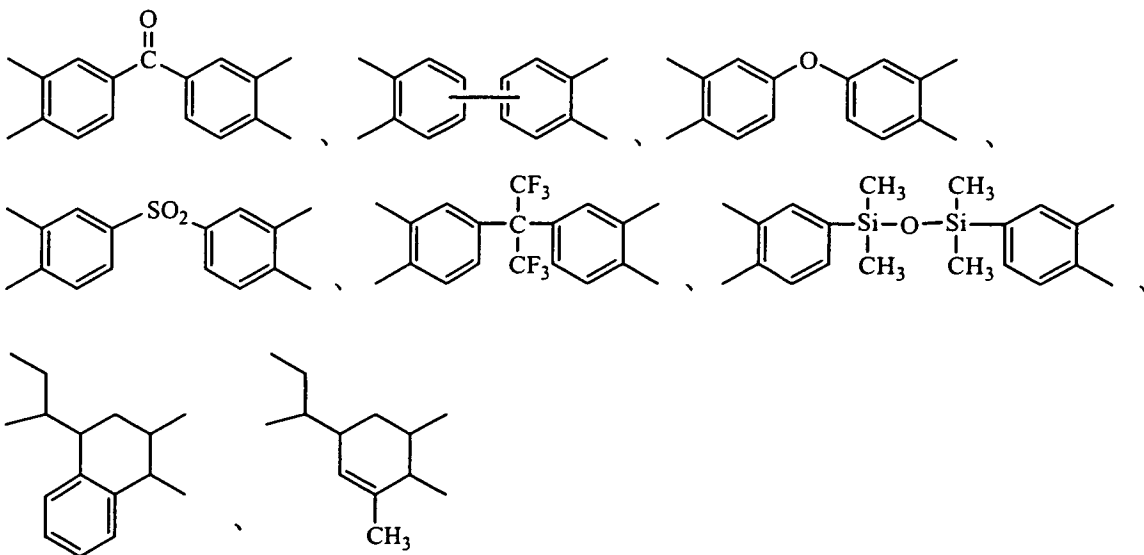
【化 8】



(上述式(6)中， R^7 相互獨立為碳數 1~8 之一價烴基，h 為 1~80 之整數)。

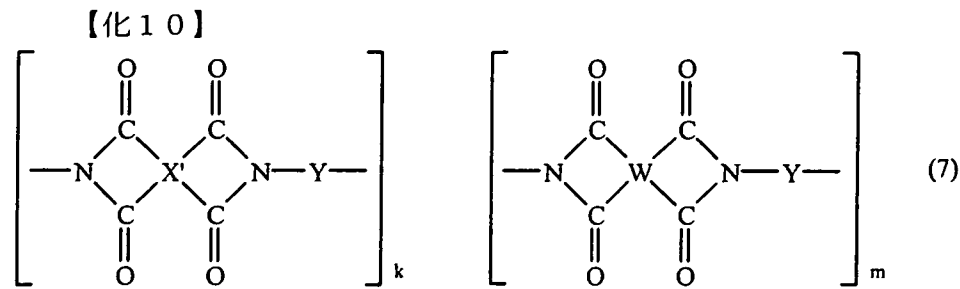
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚醯亞胺聚矽氧，其中 X 之殘留之四價之基係下述式之任一式所表示之四價之基 W，

【化 9】



7. 如申請專利範圍第 6 項記載之聚醯亞胺聚矽氧，其係為由下述一般式(7)所表示之 2 種之重複單位所構

成，



(上述式(7)中，X'為式(2)所表示之基，Y、W係如同上述，k及m為正之整數，k/(k+m)為0.01以上)。

8. 一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第1項至第7項中任一項之聚醯亞胺聚矽氧，與藉由240~450nm之範圍之光照射而產生酸之光酸產生劑。

9. 一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有

(A) 如申請專利範圍第1項至第7項中任一項之聚醯亞胺聚矽氧，

(B) 藉由240~450nm之範圍之光照射而產生酸之光酸產生劑，及

(C) 三聚氰胺系化合物、乙炔脲系化合物、脲系化合物、環氧系化合物、或於1分子中含有2個以上之羥甲基衍生物的化合物。

10. 一種圖型形成方法，其特徵為含有

(i) 在基板上形成如申請專利範圍第9項之感光性樹脂組成物之層的步驟、

(ii) 使該組成物之層通過光罩以含有波長240~450nm之波長之光源的光進行曝光的步驟、

(iii) 將經曝光之組成物之層在鹼顯像液中進行顯像的步驟。

11. 一種圖型形成方法，其特徵為含有

(i) 在基板上形成如申請專利範圍第 9 項之感光性樹脂組成物之層的步驟、

(ii) 使該組成物之層通過光罩以含有波長 240~450nm 之波長之光源的光進行曝光的步驟、

(iii) 將經曝光之組成物之層在鹼顯像液中進行顯像的步驟、

(iv) 使經顯像之組成物之層在 100~250℃ 之範圍之溫度中進行硬化之步驟。