



(21)申請案號：104118221

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 05 日

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

G03F7/027 (2006.01)

(30)優先權：2014/06/27 日本

2014-132157

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：小山一郎 KOYAMA, ICHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

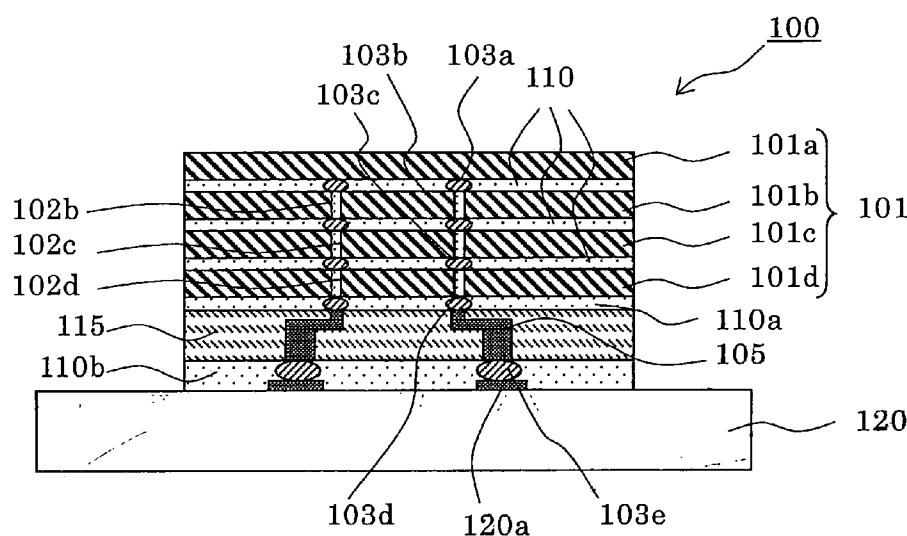
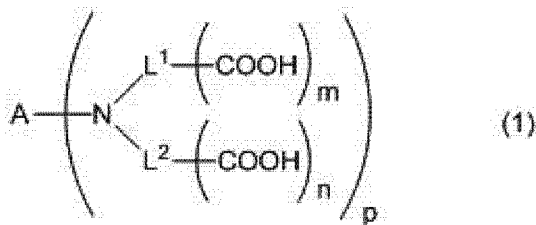
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 90 頁

(54)名稱

熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件

(57)摘要

本發明提供一種可於低溫下進行熱硬化性樹脂的環化反應且穩定性優異的熱硬化性樹脂組成物、使用該熱硬化性樹脂組成物的硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。該熱硬化性樹脂組成物包括由通式 (1) 所表示的化合物與進行環化並進行硬化的熱硬化性樹脂。於通式 (1) 中，A 表示 p 價的有機基， L^1 表示 (m+1) 價的連結基， L^2 表示 (n+1) 價的連結基，m 表示 1 以上的整數，n 表示 1 以上的整數，p 表示 1 以上的整數。



【圖1】

100 . . . 半導體元件

101a~101d . . . 半導體器件

101 . . . 積層體

102b~102d . . . 貫穿電極

103a~103e . . . 金屬凸塊

105 . . . 再配線層

110、110a、110b . . . 底部填充層

115 . . . 絕緣層

120 . . . 配線基板



201600564

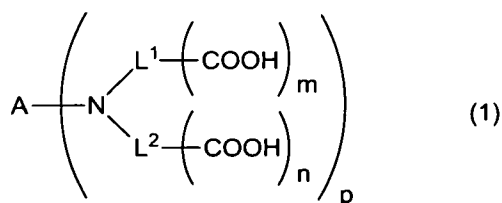
 申請日: 104.6.5
 IPC分類: C08L79/08 (2006.01)
 G31/257

【發明摘要】

【中文發明名稱】熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件

【中文】

本發明提供一種可於低溫下進行熱硬化性樹脂的環化反應且穩定性優異的熱硬化性樹脂組成物、使用該熱硬化性樹脂組成物的硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。該熱硬化性樹脂組成物包括由通式(1)所表示的化合物與進行環化並進行硬化的熱硬化性樹脂。於通式(1)中，A表示p價的有機基，L¹表示(m+1)價的連結基，L²表示(n+1)價的連結基，m表示1以上的整數，n表示1以上的整數，p表示1以上的整數。



【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

100：半導體元件

101a~101d：半導體器件

101：積層體

102b～102d：貫穿電極

103a～103e：金屬凸塊

105：再配線層

110、110a、110b：底部填充層

115：絕緣層

120：配線基板

120a：表面電極

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。具體而言，本發明是有關於一種可較佳地用於半導體元件的絕緣層等的形成的熱硬化性樹脂組成物、使用該熱硬化性樹脂組成物的硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。

【先前技術】

【0002】 進行聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚苯并噁唑樹脂等的環化並進行硬化的熱硬化性樹脂因耐熱性及絕緣性優異，故用於半導體元件的絕緣層等。

另外，所述熱硬化性樹脂因對於溶媒的溶解性低，故以環化反應前的前驅物樹脂（聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂、聚苯并噁唑前驅物樹脂）的狀態使用，於應用於基板等後，進行加熱並對熱硬化性樹脂進行環化而形成硬化膜。

【0003】 例如，於專利文獻 1、專利文獻 2 中揭示有一種包括具有自由基聚合性基的聚醯亞胺前驅物樹脂與光聚合起始劑的組成物。

於專利文獻 3 中揭示有一種含有酯基包含光聚合性烯烴雙鍵的聚醯胺的酯的組成物。

於專利文獻 4 中揭示有一種包括聚醯亞胺前驅物樹脂與藉由放射線而產生鹼性物質的化合物的組成物。

於專利文獻 5 中揭示有一種含有 N-芳香族甘胺酸衍生物與高分子前驅物的感光性樹脂組成物。

於專利文獻 6 中揭示有一種聚醯亞胺前驅物樹脂組成物，其包括：聚醯亞胺前驅物；熱鹼產生劑，包含藉由以 200℃ 以下的溫度進行加熱而引起熱分解並產生二級胺的中性化合物；以及溶媒。

【0004】 另一方面，於專利文獻 7 中揭示有一種具有圖像形成層的平版印刷版原版，所述圖像形成層含有紅外線吸收劑、聚合起始劑、聚合性化合物、疏水性黏合劑及 N-苯基亞胺基二乙酸。

另外，於專利文獻 8 中揭示有一種含有 N-苯基亞胺基二乙酸與黏合劑聚合物的雷射分解性樹脂組成物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 63-27834 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 07-5688 號公報

[專利文獻 3]美國專利第 4548891 號說明書

[專利文獻 4]日本專利特開 2003-084435 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2006-282880 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2007-56196 號公報

[專利文獻 7]日本專利特開 2009-237175 號公報

[專利文獻 8]日本專利特開 2008-63553 號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

【0006】 聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂、聚苯并噁唑前驅物樹脂等藉由鹼而進行環化並進行硬化的熱硬化性樹脂可形成耐熱性優異的硬化膜，但於該些熱硬化性樹脂的環化反應中需要高溫下的熱處理。因此，當使用此種熱硬化性樹脂來形成半導體元件的絕緣層等時，存在因熱硬化性樹脂的環化反應時的加熱，而對電子零件等產生熱損傷等之虞，要求環化溫度的進一步的降低。

【0007】 本發明者對專利文獻 1～專利文獻 4 所揭示的組成物進行了研究，結果可知熱硬化性樹脂的環化反應的溫度高，低溫下的硬化性並不充分。

【0008】 另外，於專利文獻 5 中，如段落號 0014 中所記載般，其是以提供如下的感光性樹脂組成物為目的的發明，即不論聚醯亞胺前驅物樹脂的種類，均可獲得大的溶解性對比度，結果可保持足夠的製程範圍，並獲得形狀良好的圖案，為了達成該目的，而將 N-芳香族甘胺酸衍生物用作光鹼產生劑。即，於專利文獻 5 中，將對 N-芳香族甘胺酸衍生物照射光而產生的胺作為觸媒來進行聚醯亞胺前驅物樹脂的醯亞胺化，藉此使曝光部硬化，而對曝光部與未曝光部之間賦予溶解性的差。

但是，於專利文獻 5 中，並未進行關於使環化溫度下降的研究，於實施例中，在 300℃ 下進行 1 小時加熱來進行醯亞胺化。

【0009】 另外，專利文獻 6 中，使用包含藉由以 200℃ 以下的溫度進行加熱而引起熱分解並產生二級胺的中性化合物的熱鹼產生劑，但根據本發明者的研究，可知該熱鹼產生劑於組成物中，處於解離與非解離的平衡狀態。因此，可知於組成物的保存過程中，聚醯亞胺前驅物樹脂進行環化反應而容易產生膠化等，穩定性欠佳。

【0010】 另一方面，於專利文獻 7、專利文獻 8 中，揭示有將 N-苯基亞胺基二乙酸等羧酸化合物用於平版印刷版原版的圖像形成層、或雷射分解性樹脂組成物，但並無關於使熱硬化性樹脂的環化溫度下降的記載或教示。

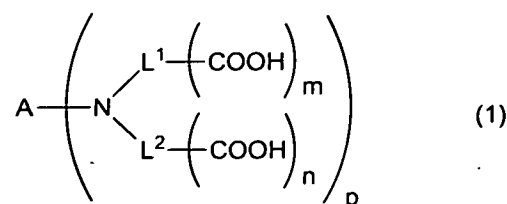
【0011】 因此，本發明的目的在於提供一種可於低溫下進行熱硬化性樹脂的環化反應且穩定性優異的熱硬化性樹脂組成物、使用該熱硬化性樹脂組成物的硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。

[解決課題之手段]

【0012】 本發明者進行詳細研究的結果，發現藉由併用由下述通式(1)所表示的化合物、與利用鹼進行環化並進行硬化的熱硬化性樹脂，可提供熱硬化性樹脂的環化溫度低、且穩定性優異的熱硬化性樹脂組成物，從而完成了本發明。本發明提供以下者。

<1> 一種熱硬化性樹脂組成物，其包括由下述通式(1)所表示的化合物、與利用鹼進行環化並進行硬化的熱硬化性樹脂；

[化 1]



於通式(1)中，A表示p價的有機基，L¹表示(m+1)價的連結基，L²表示(n+1)價的連結基，m表示1以上的整數，n表示1以上的整數，p表示1以上的整數。

<2> 如<1>所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於通式(1)中，A為芳香族環基。

<3> 如<1>或<2>所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於通式(1)中，A為苯環。

<4> 如<1>至<3>中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於通式(1)中，L¹及L²分別獨立地為伸烷基。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於通式(1)中，m、n及p分別為1。

<6> 如<1>至<5>中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中由通式(1)所表示的化合物為N-芳基亞胺基二乙酸。

<7> 如<1>至<6>中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中熱硬化性樹脂為選自聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂及聚苯并噁唑前驅物樹脂中的至少一種。

<8> 如<1>至<7>中任一項所述的熱硬化性樹脂組成

物，其中熱硬化性樹脂具有乙烯性不飽和鍵。

< 9 > 如 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物，其更包括具有乙烯性不飽和鍵的化合物作為聚合性化合物。

< 10 > 如 < 8 > 或 < 9 > 所述的熱硬化性樹脂組成物，其更包括光聚合起始劑。

< 11 > 一種硬化膜，其是使如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物硬化而成。

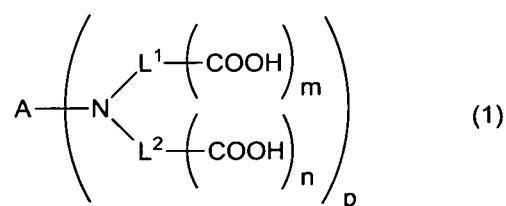
< 12 > 如 < 11 > 所述的硬化膜，其為再配線用層間絕緣膜。

< 13 > 一種硬化膜的製造方法，其包括：將如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物應用於基板上的步驟、及對應用於基板上的熱硬化性樹脂組成物進行硬化的步驟。

< 14 > 一種半導體元件，其包括如 < 11 > 所述的硬化膜、或藉由如 < 13 > 所述的方法所製造的硬化膜。

< 15 > 一種熱鹼產生劑，其為由下述通式（1）所表示的化合物；

[化 2]



於通式（1）中，A 表示 p 價的有機基，L¹ 表示（m+1）價的

連結基， L^2 表示 $(n+1)$ 價的連結基， m 表示 1 以上的整數， n 表示 1 以上的整數， p 表示 1 以上的整數。

< 16 > 如 < 15 > 所述的熱鹼產生劑，其中於通式 (1) 中， A 為芳香族環基。

< 17 > 如 < 15 > 或 < 16 > 所述的熱鹼產生劑，其中於通式 (1) 中， A 為苯環。

< 18 > 如 < 15 > 至 < 17 > 中任一項所述的熱鹼產生劑，其中於通式 (1) 中， L^1 及 L^2 分別獨立地為伸烷基。

< 19 > 如 < 15 > 至 < 18 > 中任一項所述的熱鹼產生劑，其中於通式 (1) 中， m 、 n 及 p 分別為 1。

< 20 > 如 < 15 > 至 < 19 > 中任一項所述的熱鹼產生劑，其中由通式 (1) 所表示的化合物為 N -芳基亞胺基二乙酸。

[發明的效果]

【0013】 藉由本發明，可提供一種可於低溫下進行熱硬化性樹脂的環化反應且穩定性優異的熱硬化性樹脂組成物、使用該熱硬化性樹脂組成物的硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖 1 是表示本發明的半導體元件的一實施形態的構成的概略圖。

【實施方式】

【0015】 以下所記載的本發明中的構成要素的說明有時基於本

發明的具有代表性的實施形態來進行，但本發明並不限定於此種實施形態。

於本說明書中的基（原子團）的表述中，未記載經取代及未經取代的表述包含不具有取代基的基（原子團），並且亦包含具有取代基的基（原子團）。例如，所謂「烷基」，不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。

於本說明書中，「光化射線」是指例如水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（極紫外（Extreme Ultraviolet, EUV）光）、X 射線、電子束等。另外，於本發明中，光是指光化射線或放射線。只要事先無特別說明，則本說明書中的「曝光」不僅包含利用水銀燈、以準分子雷射為代表的遠紫外線、X 射線、EUV 光等進行的曝光，利用電子束、離子束等粒子束進行的描繪亦包含於曝光中。

於本說明書中，使用「～」來表示的數值範圍是指包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

於本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」表示「丙烯酸酯」及「甲基丙烯酸酯」的兩者、或任一者，「(甲基)烯丙基」表示「烯丙基」及「甲基烯丙基」的兩者、或任一者，「(甲基)丙烯酸」表示「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」的兩者、或任一者，「(甲基)丙烯醯基」表示「丙烯醯基」及「甲基丙烯醯基」的兩者、或任一者。

於本說明書中，「步驟」這一用語不僅是指獨立的步驟，即便

於無法與其他步驟明確地加以區分的情形下，只要達成該步驟的預期的作用，則亦包含於本用語中。

於本說明書中，固體成分濃度是指除溶劑以外的其他成分的質量相對於組成物的總質量的質量百分率。另外，只要無特別敘述，則固體成分濃度是指 25℃ 下的濃度。

於本說明書中，重量平均分子量作為藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定所得的聚苯乙烯換算值來定義。於本說明書中，重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）例如可藉由使用 HLC-8220（東曹（Tosoh）（股份）製造），並將 TSKgel Super AWM-H（東曹（股份）製造，6.0 mm 內徑（Inner Diameter，ID）×15.0 cm）用作管柱來求出。只要無特別敘述，則將溶離液設為使用 10 mmol/L 的溴化鋰 N-甲基吡咯啉酮（N-Methylpyrrolidinone，NMP）溶液進行了測定者。

【0016】 <熱硬化性樹脂組成物>

本發明的熱硬化性樹脂組成物包括由通式（1）所表示的化合物、與利用鹼進行環化且硬化得到促進的熱硬化性樹脂。

藉由本發明的熱硬化性樹脂組成物，可於低溫下進行熱硬化性樹脂的環化反應，而可製成穩定性優異的熱硬化性樹脂組成物。推測此種效果是基於以下理由。即，由通式（1）所表示的化合物於室溫下為酸性，但藉由加熱，羧基脫碳酸或脫水環化而消失，藉此之前得到中和而鈍化的胺部位變成活性，由此變成鹼性。而且認為，藉由自由通式（1）所表示的化合物產生的鹼，熱硬化

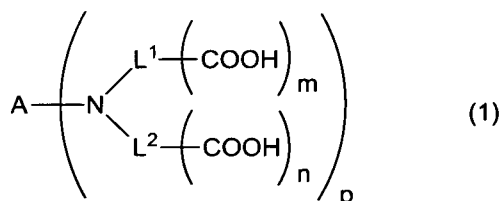
性樹脂的環化反應得到促進。另外，如上所述，由通式（1）所表示的化合物於室溫下為酸性，故無法促進熱硬化性樹脂的環化反應。因此，即便於將由通式（1）所表示的化合物、與利用鹼進行環化且硬化得到促進的熱硬化性樹脂混合的狀態下長期保存，只要不加熱，反應就不會進行，故較佳。

以下對本發明進行詳細說明。

【0017】 <<由通式（1）所表示的化合物>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物包括由通式（1）所表示的化合物。該化合物為藉由加熱產生鹼，從而作為熱鹼產生劑發揮功能者。加熱前通常作為酸性化合物而存在。再者，於本說明書中，所謂酸性化合物，是指如下的化合物：將化合物 1 g 提取至容器中，添加離子交換水與四氫呋喃的混合液（質量比為水/四氫呋喃=1/4）50 mL，並於室溫下攪拌 1 小時。使用 pH 計，於 20℃ 下對該溶液進行測定的值未滿 7。

【0018】 [化 3]



於通式（1）中，A 表示 p 價的有機基，L¹ 表示（m+1）價的連結基，L² 表示（n+1）價的連結基，m 表示 1 以上的整數，n 表

示 1 以上的整數， p 表示 1 以上的整數

【0019】 通式 (1) 中， A 表示 p 價的有機基。作為有機基，可列舉脂肪族基、芳香族環基等，較佳為芳香族環基。藉由將 A 設為芳香族環基，可容易地以更低的溫度產生沸點高的鹼。藉由提高所產生的鹼的沸點，難以因熱硬化性樹脂的硬化時的加熱而揮發或分解，可使熱硬化性樹脂的環化更有效地進行。

作為一價的脂肪族基，例如可列舉：烷基、環烷基、烯基等。

● 烷基的碳數較佳為 1~30，更佳為 1~20，進而更佳為 1~10。烷基可為直鏈、分支的任一種。烷基可具有取代基，亦可未經取代。作為烷基的具體例，可列舉：甲基、乙基、第三丁基、十二基等。

環烷基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~20，進而更佳為 3~10。環烷基可具有取代基，亦可未經取代。作為烷基的具體例，可列舉：環戊基、環己基、環庚基、金剛烷基等。

● 烯基的碳數較佳為 2~30，更佳為 2~20，進而更佳為 2~10。烯基可為直鏈、分支的任一種。烯基可具有取代基，亦可未經取代。作為烯基，可列舉：乙烯基、(甲基)烯丙基等。

作為二價以上的脂肪族基，可列舉自所述一價的脂肪族基中去除 1 個以上的氫原子而成的基。

作為芳香族環基，可為單環，亦可為多環。芳香族環基亦可為含有雜原子的雜芳香族環基。芳香族環基可具有取代基，亦可未經取代。較佳為未經取代。作為芳香族環基的具體例，可列舉

苯環、萘環、戊搭烯環、茛環、萵環、庚搭烯環、二環戊二烯並
 苯環 (indene ring)、茚環、稠五苯環、茚烯環、菲環、蒽環、
 稠四苯環、蒽環 (chrysene ring)、三伸苯環、菲環、聯苯環、吡
 咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡
 嗪環、嘧啶環、噻嗪環、吡嗪環、吡啶環、吡嗪環、苯并呋喃環、苯并
 噻吩環、異苯并呋喃環、喹啉環、喹啉環、酞嗪環、萘啶環、喹
 噁啉環 (quinoxaline ring)、喹噁啉環、異喹啉環、吡嗪環、吡
 啶環、吡啶環、吡啶環、噻蒽環、色烯環(chromene ring)、二苯並
 呋喃環、吡啶噻環、吡噻嗪環、及吡嗪環，最佳為苯環。

芳香族環基亦可使多個芳香環經由單鍵或後述的連結基而連結。作為連結基，例如較佳為伸烷基。伸烷基為直鏈、分支的任一種亦較佳。作為多個芳香環經由單鍵或連結基連結而成的芳香族環基的具體例，可列舉：聯苯、二苯基甲烷、二苯基丙烷、二苯基異丙烷、三苯基甲烷、四苯基甲烷等。

【0020】 作為 A 所表示的有機基可具有的取代基的例子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等鹵素原子；甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等烷氧基；苯氧基及對甲苯氧基等芳氧基；甲氧基羰基、丁氧基羰基及苯氧基羰基等烷氧基羰基；乙醯氧基、丙醯氧基及苯甲醯氧基等醯氧基；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及甲氧草醯基等醯基；甲基巰基及第三丁基巰基等烷基巰基；苯基巰基及對甲苯基巰基等芳基巰基；甲基、乙基、第三丁基及十二基等烷基；環戊基、環己基、環庚基、

金剛烷基等環烷基；苯基、對甲苯基、二甲苯基、枯烯基、萘基、蒽基及菲基等芳基；羥基；羧基；甲醯基；磺基；氰基；烷基胺基羰基；芳基胺基羰基；磺醯胺基；矽烷基；胺基；單烷基胺基；二烷基胺基；芳基胺基；及二芳基胺基硫氧基；或該些的組合。

【0021】 L^1 表示 $(m+1)$ 價的連結基， L^2 表示 $(n+1)$ 價的連結基。作為連結基，並無特別限定，可列舉： $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~10 的直鏈伸烷基或分支伸烷基）、伸環烷基（較佳為碳數 3~10 的伸環烷基）、伸烯基（較佳為碳數 1~10 的直鏈伸烯基或分支伸烯基）或該些的多個連結而成的連結基等。連結基的總碳數較佳為 3 以下。連結基較佳為伸烷基、伸環烷基、伸烯基，更佳為直鏈伸烷基或分支伸烷基，進而更佳為直鏈伸烷基，特佳為伸乙基或亞甲基，進而特佳為亞甲基。

【0022】 m 及 n 表示 1 以上的整數，較佳為 1 或 2，更佳為 1。 m 及 n 的上限為 L^1 及 L^2 所表示的連結基可採用的取代基的最大數。若 m 及 n 為 1，則藉由 200°C 以下的加熱，而容易產生沸點高的三級胺。進而，可提昇熱硬化性樹脂組成物的穩定性。

p 表示 1 以上的整數，較佳為 1 或 2，更佳為 1。 p 的上限為 A 所表示的有機基可採用的取代基的最大數。若 p 為 1，則藉由 200°C 以下的加熱，而容易產生沸點高的三級胺。

【0023】 由通式 (1) 所表示的化合物較佳為 N -芳基亞胺基二乙酸。 N -芳基亞胺基二乙酸是通式 (1) 中的 A 為芳香族環基、 L^1

及 L^2 為亞甲基、 m 為 1、 n 為 1、 p 為 1 的化合物。N-芳基亞胺基二乙酸藉由 200°C 以下的加熱，而容易產生沸點高的三級胺。

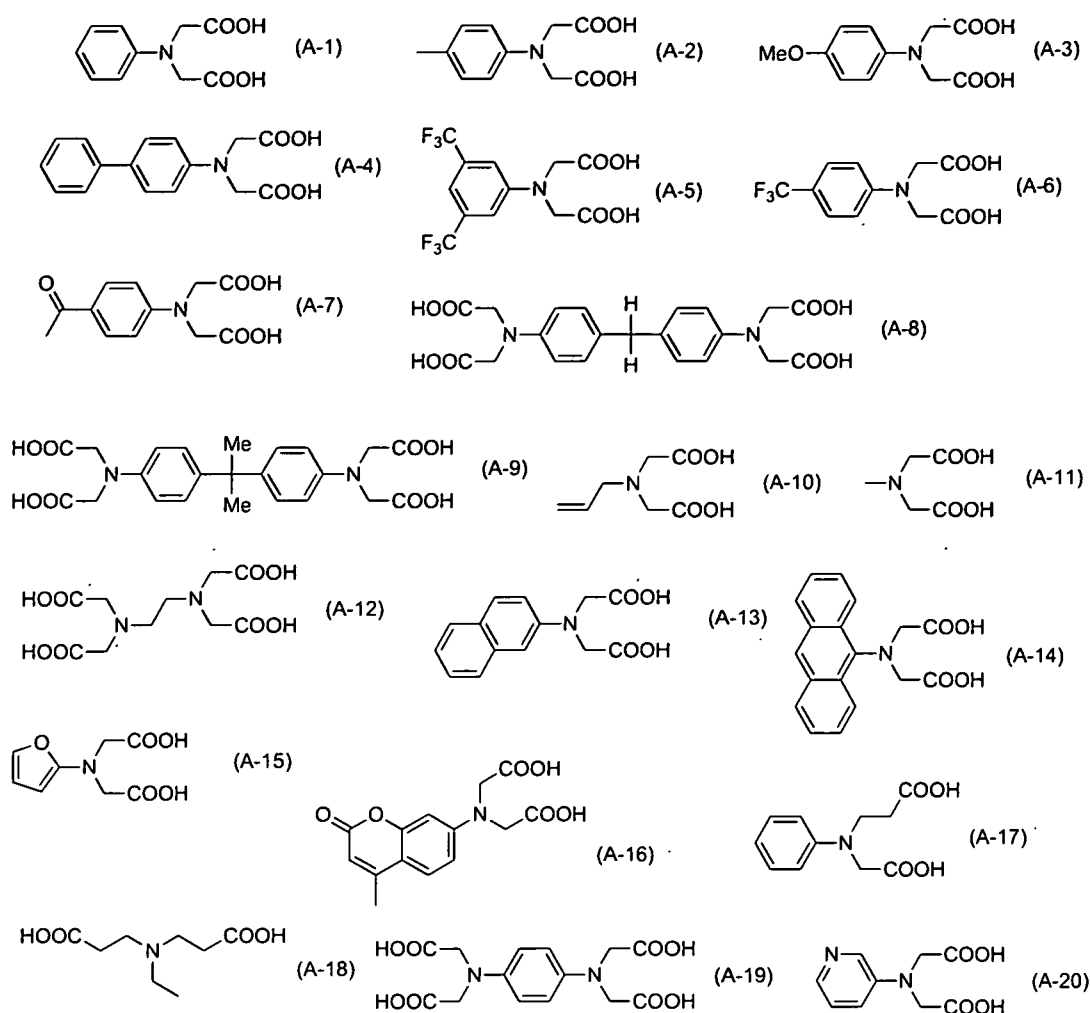
【0024】 由通式 (1) 所表示的化合物較佳為若加熱至 $120^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 則產生鹼的化合物，更佳為於 $120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 下產生鹼的化合物。鹼產生溫度例如可使用示差掃描熱量測定，於耐壓膠囊中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 將化合物加熱至 250°C 為止，讀取溫度最低的發熱峰值的峰值溫度，並將該峰值溫度作為鹼產生溫度來進行測定。

藉由通式 (1) 所表示的化合物所產生的鹼較佳為二級胺或三級胺，更佳為三級胺。三級胺因鹼性高，故可進一步降低熱硬化性樹脂的環化溫度。

藉由通式 (1) 所表示的化合物所產生的鹼的沸點較佳為 80°C 以上，更佳為 100°C 以上，進而更佳為 140°C 以上。另外，所產生的鹼的分子量較佳為 $80 \sim 2000$ 。下限更佳為 100 以上。上限更佳為 500 以下。再者，分子量的值為根據結構式所求出的理論值。

【0025】 以下，記載由通式 (1) 所表示的化合物的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。該些分別可單獨使用、或將兩種以上混合使用。再者，以下的式中的 Me 表示甲基。以下所示的化合物之中，較佳為 (A-1) $\sim$ (A-9)、(A-13) $\sim$ (A-17)、(A-19)、(A-20)，更佳為 (A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-8)、(A-9)、(A-19)。

【0026】 [化 4]



【0027】 相對於本發明的熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，由通式（1）所表示的化合物的含量較佳為 0.1 質量%～50 質量%。下限更佳為 0.5 質量%以上，進而更佳為 1 質量%以上。上限更佳為 30 質量%以下，進而更佳為 20 質量%以下。若由通式（1）所表示的化合物的含量為所述範圍，則可於低溫下進行熱硬化性樹脂的環化，並可藉由低溫下的熱處理來形成耐熱性優異的硬化膜。

本發明的熱硬化性樹脂組成物較佳為相對於熱硬化性樹脂 100 質量份，含有由通式（1）所表示的化合物 0.1 質量份～30 質量份，更較佳為含有 1 質量份～20 質量份。

由通式(1)所表示的化合物可使用一種或兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0028】 <<熱硬化性樹脂>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物包括藉由鹼而進行環化且硬化得到促進的熱硬化性樹脂。熱硬化性樹脂較佳為藉由加熱而產生環化反應並可形成含有雜環的聚合物的含有雜環的聚合物前驅物樹脂。作為含有雜環的聚合物前驅物樹脂，較佳為選自聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂、及聚苯并噁唑前驅物樹脂中的一種以上，更佳為聚醯亞胺前驅物樹脂或聚苯并噁唑前驅物樹脂，進而更佳為聚醯亞胺前驅物樹脂。根據該形態，容易形成耐熱性更優異的硬化膜。另外，該些熱硬化性樹脂的環化溫度高，先前加熱至 300℃ 以上來進行環化，但根據本發明，即便是該些熱硬化性樹脂，亦可藉由 300℃ 以下（較佳為 200℃ 以下，更佳為 180℃ 以下）的加熱來使環化反應充分地進行，從而可更顯著地獲得本發明的效果。

於本發明中，熱硬化性樹脂較佳為具有乙烯性不飽和鍵，更佳為具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂。藉由熱硬化性樹脂具有乙烯性不飽和鍵，容易形成耐熱性更優異的硬化膜。進而，當藉由光微影來進行圖案形成時，可提高感度。

相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，本發明的熱硬化性樹脂組成物中的熱硬化性樹脂的含量較佳為 30 質量%~90 質量%。下限更佳為 40 質量%以上，進而更佳為 50 質量%以上。

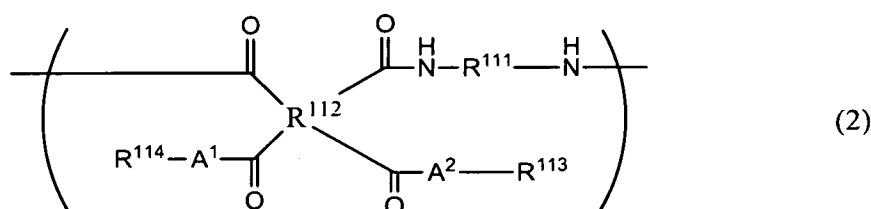
【0029】 <<< 聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂
>>>

作為聚醯亞胺前驅物樹脂，只要是可進行聚醯亞胺化的化合物，則並無特別限定，但較佳為具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂。

另外，聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂只要是可進行聚醯胺醯亞胺化的化合物，則並無特別限定，但較佳為具有乙烯性不飽和鍵的聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂。

聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂最佳為含有由下述通式（2）所表示的重複單元的化合物。

【0030】 [化 5]



通式（2）中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 $-\text{NH}-$ ， R^{111} 表示二價的有機基， R^{112} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

【0031】 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 $-\text{NH}-$ ，較佳為氧原子。

【0032】 R^{111} 表示二價的有機基。作為二價的有機基，可列舉二胺的胺基去除後所殘存的二胺殘基。作為二胺，可列舉脂肪族二

胺、環式脂肪族二胺或芳香族二胺等。

具體而言，可列舉以下的二胺的胺基去除後所殘存的二胺殘基等。

選自 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷及 1,6-二胺基己烷；1,2-二胺基環戊烷或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷或 1,4-二胺基環己烷、1,2-雙(胺基甲基)環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷或 1,4-雙(胺基甲基)環己烷、雙-(4-胺基環己基)甲烷、雙-(3-胺基環己基)甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷及異佛爾酮二胺；間苯二胺及對苯二胺、二胺基甲苯、4,4'-二胺基聯苯及 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯醚及 3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷及 3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砜及 3,3'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯硫醚及 3,3'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯甲酮及 3,3'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)六氟丙烷、4,4'-二胺基對聯三苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]砜、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基砜、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)]苯醚、3,3'-二乙

基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基八氟聯苯、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、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)-10-氫蒽、3,3',4,4'-四胺基聯苯、3,3',4,4'-四胺基二苯醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基蒽醌、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]砜、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、9,9'-雙(4-胺基苯基)蒽、4,4'-二甲基-3,3'-二胺基二苯基砜、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,4-二胺基枯烯及 2,5-二胺基枯烯、2,5-二甲基-對苯二胺、乙醯肼胺、2,3,5,6-四甲基-對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、2,7-二胺基蒽、2,5-二胺基吡啶、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷、二胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、二胺基蒽醌、1,3-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、1,4-雙(4-胺基苯基)八氟丁烷、1,5-雙(4-胺基苯基)十氟戊烷、1,7-雙(4-胺基苯基)十四氟庚烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-雙(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、對雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-雙(3-胺基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-雙[4-(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯

苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',5,5',6,6'-六氟聯甲苯胺及4,4'''-二胺基四聯苯中的至少一種二胺的胺基去除後所殘存的二胺殘基。

【0033】 R^{112} 表示四價的有機基。作為四價的有機基，可列舉自四羧酸二酐中去除酐基後所殘存的四羧酸殘基等。

具體而言，可列舉自以下的四羧酸二酐中去除酐基後所殘存的四羧酸殘基等。

自選自均苯四甲酸二酐 (Pyromellitic dianhydride, PMDA)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯硫醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、氧基二鄰苯二甲酸的二酐、3,3',4,4'-二苯基氧化物四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、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)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、以及該些的 C1-C6 烷基衍生物及 C1-C6 烷氧基衍生物中的至少一種四羧酸二酐中去除酐基後所殘存的四羧酸殘基。

【0034】 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

作為 R^{113} 及 R^{114} 所表示的一價的有機基，可較佳地使用提昇顯影液的溶解度的取代基。

【0035】 就對於水性顯影液的溶解度的觀點而言， R^{113} 及 R^{114} 較佳為氫原子或一價的有機基。作為一價的有機基，可列舉具有鍵結於芳基碳上的 1 個、2 個或 3 個，較佳為 1 個的酸性基的芳基及芳烷基等。具體而言，可列舉：具有酸性基的碳數 6~20 的芳基、具有酸性基的碳數 7~25 的芳烷基。更具體而言，可列舉具有酸性基的苯基及具有酸性基的苄基。酸性基較佳為 HO 基。

當 R^{113} 、 R^{114} 為氫原子、2-羥基苄基、3-羥基苄基及 4-羥基苄基時，對於水性顯影液的溶解性良好，可特別適宜地用作負型熱硬化性樹脂組成物。

【0036】 就對於有機溶劑的溶解度的觀點而言， R^{113} 及 R^{114} 較佳為一價的有機基。作為一價的有機基，特佳為烷基、環烷基、芳香族環基。

作為烷基，具體而言，較佳為碳數 1~30 的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基、十八基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、1-乙基戊基、及 2-乙基己基。

作為環烷基，具體而言，可為單環的環烷基，亦可為多環的環烷基。作為單環的環烷基，例如可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。作為多環的環烷基，例如可列

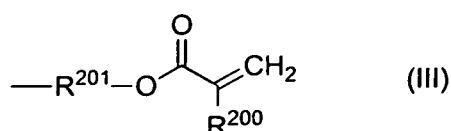
舉：金剛烷基、降冰片基、冰片基、茨烯基 (camphenyl)、十氫萘基、三環癸烷基、四環癸烷基、茨二醯基、二環己基及蒎烯基 (pinenyl)。其中，就與高感度化的並存的觀點而言，最佳為環己基。

作為芳香族環基，具體而言為：經取代或未經取代的苯環、萘環、戊搭烯環、茛環、萵環、庚搭烯環、二環戊二烯並苯環、茈環、稠五苯環、茈烯環、菲環、蔥環、稠四苯環、茱環、三伸苯環、萸環、聯苯環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、吡啶噻嗪環、吡啶噻吩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、異苯并呋喃環、喹啉環、喹啉環、酞嗪環、萘啶環、喹噁啉環、喹噁唑啉環、異喹啉環、呋唑環、啡啶環、吡啶環、啡啉環、噻萸環、色烯環、二苯並呋喃環、啡噁噻環、啡噻噻環或啡噻環。最佳為苯環。

【0037】 通式 (2) 中，較佳為 R^{113} 及 R^{114} 的至少一者表示聚合性基。藉此，可使感度及解析性變得更良好。

【0038】 作為 R^{113} 及 R^{114} 所表示的聚合性基，可列舉：環氧基、氧雜環丁基、具有乙烯性不飽和鍵的基、封閉異氰酸酯基、烷氧基甲基、羥甲基、胺基等。其中，就感度良好這一理由而言，較佳為具有乙烯性不飽和鍵的基。作為具有乙烯性不飽和鍵的基，可列舉：乙烯基、(甲基)烯丙基、由下述式 (III) 所表示的基等。

【0039】 [化 6]



【0040】 式 (III) 中， R^{200} 表示氫或甲基，更佳為甲基。

式 (III) 中， R^{201} 表示碳數 2~12 的伸烷基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ 或碳數 4~30 的聚氧伸烷基。

適宜的 R^{201} 的例子可列舉伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ ，更佳為伸乙基、伸丙基、三亞甲基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ 。

特佳為 R^{200} 為甲基， R^{201} 為伸乙基。

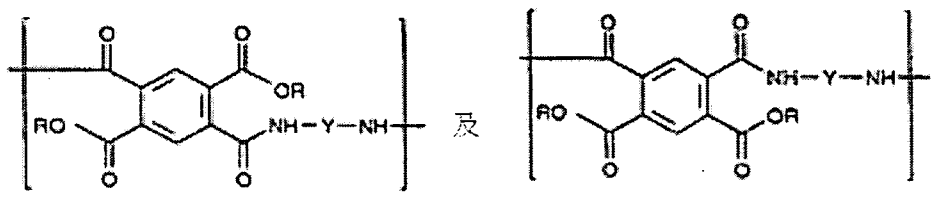
【0041】 通式 (2) 中的 R^{113} 及 R^{114} 為聚合性基的比例以莫耳比計，聚合性基：非聚合性基較佳為 100：0~5：95，更佳為 100：0~20：80，最佳為 100：0~50：50。

【0042】 聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂除可含有全部基於一種 R^{111} 或 R^{112} 的所述通式 (2) 的重複結構單元以外，亦可含有基於該些基的 2 個以上的不同種類之重複單元。另外，聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂可含有相互成為結構異構物的重複單元。作為通式 (2) 的單元的結構異構物對的表現方式，例如以下表示自均苯四甲酸衍生出的 R^{112} 由均苯四甲酸殘基表示的式 (2) 的單元的例子 (A^1 及 $\text{A}^2=\text{—O—}$)。

另外，除所述通式 (2) 的重複單元以外，聚醯亞胺前驅物樹

脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂亦可含有其他種類的重複結構單元。

【0043】 [化 7]

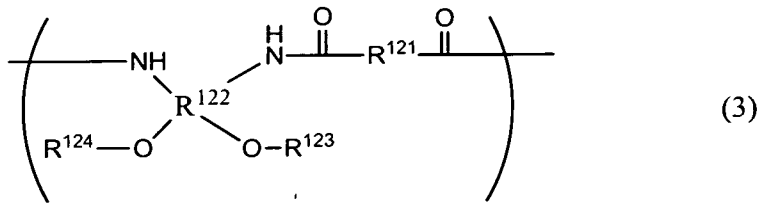


【0044】 聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂的重量平均分子量 (Mw) 較佳為 1,000~100,000，更佳為 3,000~50,000，最佳為 5,000~30,000。聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂的重量平均分子量 (Mw) 例如可藉由利用聚苯乙烯進行了校正的凝膠過濾層析法來測定。

【0045】 <<< 聚苯并噁唑前驅物樹脂 >>>

作為聚苯并噁唑前驅物樹脂，只要是可進行聚苯并噁唑化的化合物，則並無特別限定，但較佳為具有乙烯性不飽和鍵的聚苯并噁唑前驅物樹脂。尤其，最佳為由下述通式 (3) 所表示的化合物。

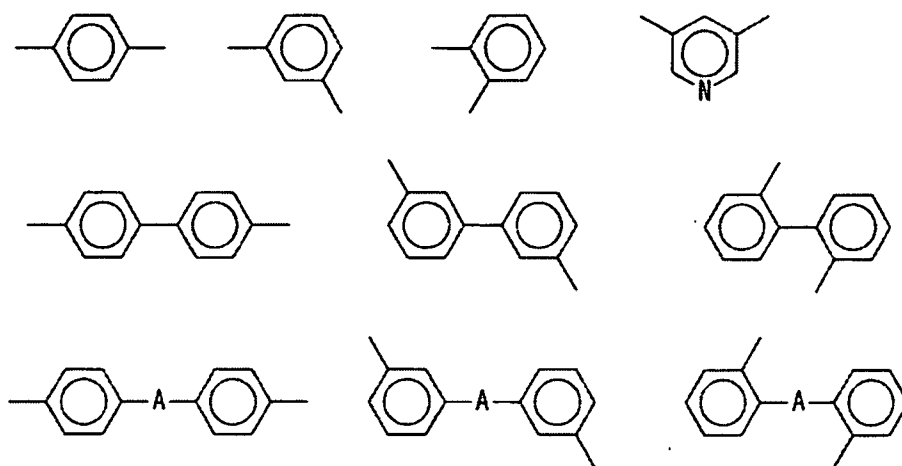
【0046】 [化 8]



通式 (3) 中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

【0047】 R^{121} 表示二價的有機基。作為二價的有機基，較佳為芳香族環基。作為芳香族環基的例子，可列舉下述者。

【0048】 [化 9]



式中，A 表示選自由 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 所組成的群組中的二價的基。

【0049】 R^{122} 表示四價的有機基。作為四價的有機基，較佳為由下述通式 (A) 所表示的雙胺基苯酚的殘基。



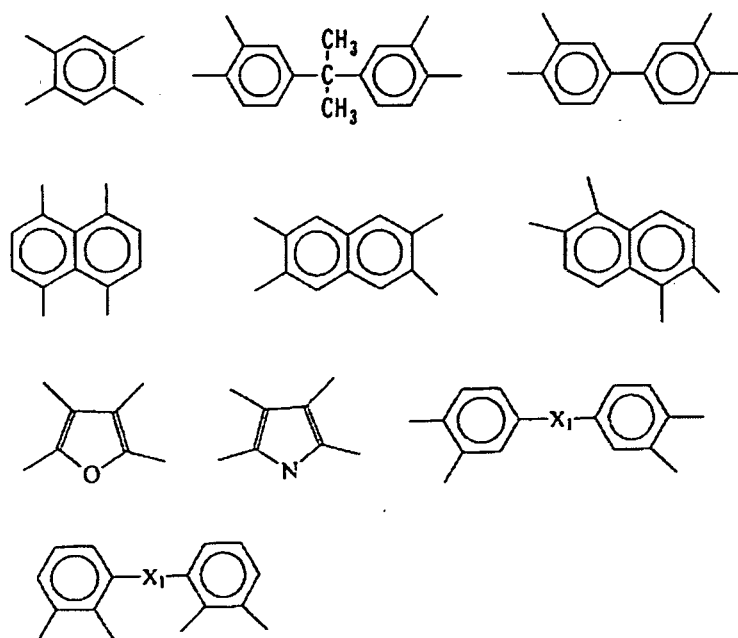
式中，Ar 為芳基。

【0050】 作為所述通式 (A) 的雙酚，例如可列舉：3,3'-二羥基

聯苯胺、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基砒、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯基砒、雙-(3-胺基-4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙-(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷、雙-(4-胺基-3-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(4-胺基-3-羥基苯基)丙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯醚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯醚、1,4-二胺基-2,5-二羥基苯、1,3-二胺基-2,4-二羥基苯、1,3-二胺基-4,6-二羥基苯等。該些雙胺基苯酚可單獨使用或混合使用。

【0051】 由通式 (A) 所表示的雙胺基苯酚之中，特佳為選自下述中的具有芳香族環基的雙胺基苯酚。

【0052】 [化 10]



式中， X_1 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ 。

另外，所述結構中，通式（A）的結構中所含有的 $-OH$ 與 $-NH_2$ 相互鍵結於鄰位（鄰接位）上。

【0053】 R^{123} 及 R^{124} 表示氫原子或一價的有機基，較佳為 R^{123} 及 R^{124} 的至少一者表示聚合性基。作為聚合性基，所述通式（2）的 R^{113} 及 R^{114} 中所說明的形態相同，較佳的範圍亦相同。

【0054】 除所述通式（3）的重複單元以外，聚苯并噁唑前驅物樹脂亦可含有其他種類的重複結構單元。

【0055】 聚苯并噁唑前驅物樹脂的重量平均分子量（ M_w ）較佳為 1,000～100,000，更佳為 3,000～50,000，特佳為 5,000～30,000。聚苯并噁唑前驅物樹脂的重量平均分子量（ M_w ）例如可藉由利用聚苯乙烯進行了校正的凝膠過濾層析法來測定。

【0056】 <<聚合性化合物>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物亦可含有所述由通式(1)所表示的化合物及熱硬化性樹脂以外的聚合性化合物。藉由含有聚合性化合物，可形成耐熱性更優異的硬化膜。進而，亦可藉由光微影來進行圖案形成。

聚合性化合物為具有聚合性基的化合物，可使用可藉由自由基來進行聚合的公知的化合物。所謂聚合性基，是指可藉由光化射線、放射線、或自由基的作用來進行聚合的基，例如可列舉具有乙烯性不飽和鍵的基等。作為具有乙烯性不飽和鍵的基，較佳為苯乙烯基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基及(甲基)烯丙基，更佳為(甲基)丙烯醯基。即，本發明中所使用的聚合性化合物較佳為具有乙烯性不飽和鍵的化合物，更佳為(甲基)丙烯酸酯化合物，進而更佳為丙烯酸酯化合物。

聚合性化合物為產業領域中廣為人知者，於本發明中可無特別限定地使用該些聚合性化合物。該些聚合性化合物例如可為單體、預聚物、寡聚物或該些的混合物以及該些的多聚體等化學形態的任一種。

【0057】 於本發明中，單體型的聚合性化合物（以下，亦稱為聚合性單體）是與高分子化合物不同的化合物。聚合性單體典型的是低分子化合物，較佳為分子量為 2000 以下的低分子化合物，更佳為分子量為 1500 以下的低分子化合物，進而更佳為分子量為 900 以下的低分子化合物。再者，聚合性單體的分子量通常為 100

以上。

另外，寡聚物型的聚合性化合物（以下，亦稱為聚合性寡聚物）典型的是分子量比較低的聚合物，較佳為 10 個～100 個聚合性單體鍵結而成的聚合物。作為分子量，藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）所得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量較佳為 2000～20000，更佳為 2000～15000，最佳為 2000～10000。

● **【0058】** 本發明中的聚合性化合物的官能基數是指 1 分子中的聚合性基的數量。

就解析性的觀點而言，聚合性化合物較佳為包含至少一種含有 2 個以上的聚合性基的二官能以上的聚合性化合物，更佳為包含至少一種三官能以上的聚合性化合物。

● 另外，就形成三維交聯結構而可提昇耐熱性這一觀點而言，本發明中的聚合性化合物較佳為包含至少一種三官能以上的聚合性化合物。另外，亦可為二官能以下的聚合性化合物與三官能以上的聚合性化合物的混合物。

【0059】 作為聚合性化合物的具體例，可列舉不飽和羧酸（例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸等）或其酯類、醯胺類、以及該些的多聚體，較佳為不飽和羧酸與多元醇化合物的酯、及不飽和羧酸與多元胺化合物的醯胺類、以及該些的多聚體。另外，亦可適宜地使用具有羥基或胺基、巰基等親核性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類、與單官能或多官能

異氰酸酯類或環氧類的加成反應物，或者與單官能或多官能的羧酸的脫水縮合反應物等。另外，具有異氰酸酯基或環氧基等親電子性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的加成反應物，進而，具有鹵基或甲苯磺醯氧基等脫離性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦適宜。另外，作為其他例，亦可使用替換成不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙基醚等的化合物群組來代替所述不飽和羧酸。

【0060】 作為多元醇化合物與不飽和羧酸的酯的單體的具體例，作為丙烯酸酯，有乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亞甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯醯氧基丙基)醚、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、三(丙烯醯氧基乙基)異三聚氰酸酯、異三聚氰酸環氧乙烷改質三丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯寡聚物等。

【0061】 作為甲基丙烯酸酯，有四亞甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二

甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨糖醇三甲基丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、雙〔對(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基〕二甲基甲烷、雙-〔對(甲基丙烯醯氧基乙氧基)苯基〕二甲基甲烷等。

【0062】 作為衣康酸酯，有乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、四亞甲基二醇二衣康酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯等。

【0063】 作為巴豆酸酯，有乙二醇二巴豆酸酯、四亞甲基二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四-二巴豆酸酯等。

【0064】 作為異巴豆酸酯，有乙二醇二異巴豆酸酯、季戊四醇二異巴豆酸酯、山梨糖醇四異巴豆酸酯等。

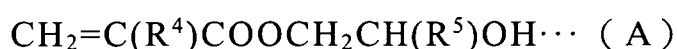
【0065】 作為順丁烯二酸酯，有乙二醇二順丁烯二酸酯、三乙二醇二順丁烯二酸酯、季戊四醇二順丁烯二酸酯、山梨糖醇四順丁烯二酸酯等。

【0066】 作為其他酯的例子，例如亦可適宜地使用日本專利特公昭 46-27926 號公報、日本專利特公昭 51-47334 號公報、日本專利特開昭 57-196231 號公報記載的脂肪族醇系酯類，或日本專利特開昭 59-5240 號公報、日本專利特開昭 59-5241 號公報、日本專利特開平 2-226149 號公報記載的具有芳香族系骨架者，日本專利特開平 1-165613 號公報記載的含有胺基者等。

【0067】 另外，作為多元胺化合物與不飽和羧酸的醯胺的單體的具體例，有亞甲基雙-丙烯醯胺、亞甲基雙-甲基丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙-丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙-甲基丙烯醯胺、二乙三胺三丙烯醯胺、伸二甲苯基雙丙烯醯胺、伸二甲苯基雙甲基丙烯醯胺等。

【0068】 作為其他較佳的醯胺系單體的例子，可列舉日本專利特公昭 54-21726 號公報記載的具有伸環己基結構者。

【0069】 另外，利用異氰酸酯與羥基的加成反應所製造的胺基甲酸酯系加成聚合性單體亦適宜，作為此種具體例，例如可列舉：日本專利特公昭 48-41708 號公報中所記載的於 1 分子中具有 2 個以上的異氰酸酯基的聚異氰酸酯化合物中加成由下述通式 (A) 所表示的含有羥基的乙烯基單體而成的 1 分子中含有 2 個以上的聚合性乙烯基的乙烯基胺基甲酸酯化合物等。



(其中， R^4 及 R^5 表示 H 或 CH_3)

另外，如日本專利特開昭 51-37193 號公報、日本專利特公平 2-32293 號公報、日本專利特公平 2-16765 號公報中所記載的丙烯酸胺基甲酸酯類，或日本專利特公昭 58-49860 號公報、日本專利特公昭 56-17654 號公報、日本專利特公昭 62-39417 號公報、日本專利特公昭 62-39418 號公報記載的具有環氧乙烷系骨架的胺基甲

酸酯化合物類亦適宜。

【0070】 另外，於本發明中，作為聚合性化合物，亦可適宜地使用日本專利特開 2009-288705 號公報的段落號 0095～段落號 0108 中所記載的化合物。

【0071】 另外，作為聚合性化合物，於常壓下具有 100℃ 以上的沸點的化合物亦較佳。作為其例，可列舉：聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等單官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯酸鹽氧基丙基)醚、三(丙烯酸鹽氧基乙基)異三聚氰酸酯、甘油或三羥甲基乙烷等在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行(甲基)丙烯酸酯化而成者，如日本專利特公昭 48-41708 號公報、日本專利特公昭 50-6034 號公報、日本專利特開昭 51-37193 號公報中所記載的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯類，日本專利特開昭 48-64183 號公報、日本專利特公昭 49-43191 號公報、日本專利特公昭 52-30490 號公報中所記載的聚酯丙烯酸酯類，作為環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應產物的環氧丙烯酸酯類等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、以及該些的混合物。另外，日本專利特開 2008-292970 號公報的段落號 0254～段落號 0257 中所記載的化合物亦適宜。另外，亦可列舉使多官能羧酸與(甲基)

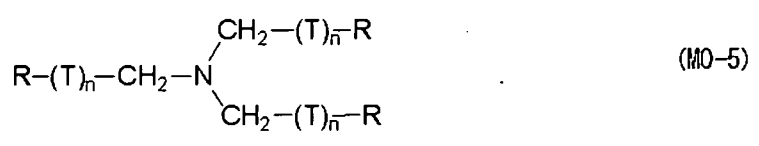
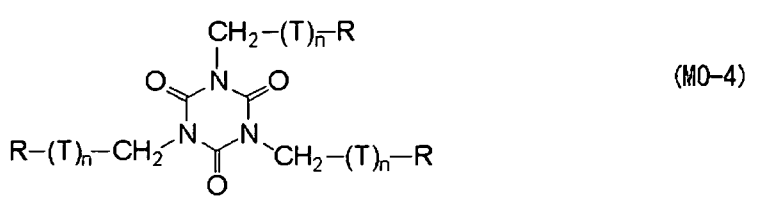
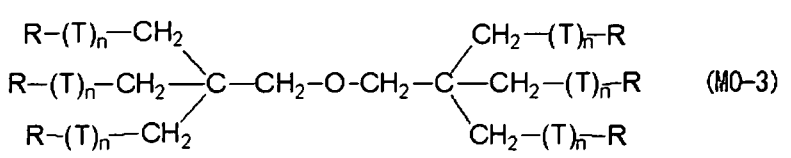
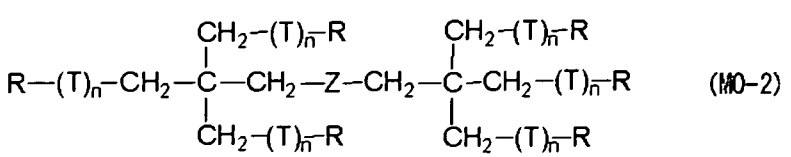
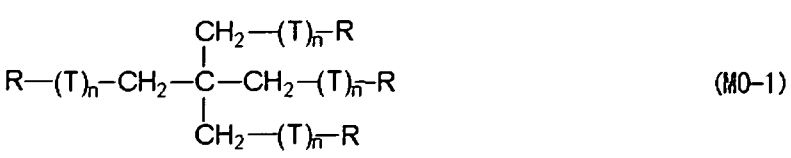
丙烯酸縮水甘油酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和基的化合物進行反應而獲得的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

另外，作為其他較佳的聚合性化合物，亦可使用日本專利特開 2010-160418 號公報、日本專利特開 2010-129825 號公報、日本專利第 4364216 號等中所記載的具有茛環、且具有 2 個以上的含有乙烯性不飽和鍵的基的化合物，卡多 (cardo) 樹脂。

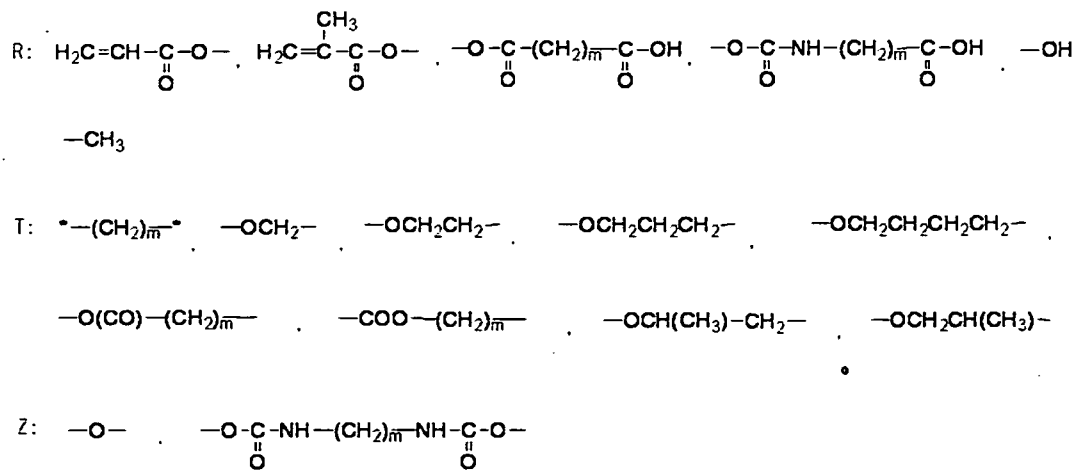
進而，作為聚合性化合物的其他例，亦可列舉日本專利特公昭 46-43946 號公報、日本專利特公平 1-40337 號公報、日本專利特公平 1-40336 號公報記載的特定的不飽和化合物、或日本專利特開平 2-25493 號公報記載的乙烯基膦酸系化合物等。另外，於某種情況下，適宜地使用日本專利特開昭 61-22048 號公報記載的含有全氟烷基的結構。進而，亦可使用「日本接著協會誌」vol.20、No.7、300 頁～308 頁 (1984 年) 中作為光硬化性單體及寡聚物所介紹者。

【0072】 除所述以外，亦可適宜地使用由下述通式 (MO-1) ～ 通式 (MO-5) 所表示的聚合性化合物。再者，式中，當 T 為氧基伸烷基時，碳原子側的末端與 R 鍵結。

【0073】 [化 11]



【 0074 】 [化 12]



【0075】 於通式中， n 為 0~14 的整數， m 為 1~8 的整數。一分子內存在多個的 R 、 T 分別可相同，亦可不同。

於由所述通式 (MO-1) ~ 通式 (MO-5) 所表示的各聚合性化合物中，多個 R 中的至少一個表示由 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、或 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 所表示的基。

於本發明中，作為由所述通式 (MO-1) ~ 通式 (MO-5) 所表示的聚合性化合物的具體例，亦可適宜地使用日本專利特開 2007-269779 號公報的段落號 0248~段落號 0251 中所記載的化合物。

【0076】 另外，於日本專利特開平 10-62986 號公報中作為通式 (1) 及通式 (2) 且與其具體例一同記載的如下化合物亦可用作聚合性化合物，該化合物是於多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物。

【0077】 作為聚合性化合物，較佳為二季戊四醇三丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得 (KAYARAD) D-330；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇四丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得 (KAYARAD) D-320；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得 (KAYARAD) D-310；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得 (KAYARAD) DPHA；日本化藥股份有限公司製造）、以及該些的(甲基)丙烯酸酯基隔著乙二醇殘基、丙二醇殘基的結構。亦可使用該些的寡聚物型。

【0078】 聚合性化合物亦可為具有羧基、磺酸基、磷酸基等酸基的多官能單體。具有酸基的多官能單體較佳為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯，更佳為使脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基與非芳香族羧酸酐進行反應而具有酸基的多官能單體，特佳為於該酯中，脂肪族多羥基化合物為季戊四醇及/或二季戊四醇者。作為市售品，例如可列舉作為東亞合成股份有限公司製造的多元酸改質丙烯酸寡聚物的 M-510、M-520 等。

● 具有酸基的多官能單體可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合使用。另外，視需要，亦可併用不具有酸基的多官能單體與具有酸基的多官能單體。

具有酸基的多官能單體的較佳的酸價為 0.1 mgKOH/g～40 mgKOH/g，特佳為 5 mgKOH/g～30 mgKOH/g。若多官能單體的酸價為所述範圍，則製造或處理性優異，進而，顯影性優異。另外，硬化性良好。

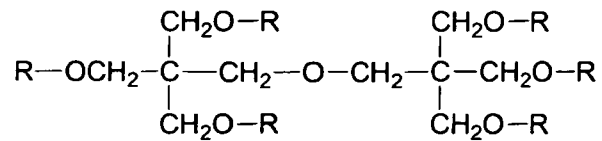
● 【0079】 聚合性化合物亦可使用具有己內酯結構的聚合性化合物。

作為具有己內酯結構的聚合性化合物，只要分子內具有己內酯結構，則並無特別限定，例如可列舉藉由將三羥甲基乙烷、二-三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、甘油、二甘油、三羥甲基三聚氰胺等多元醇與(甲基)丙烯酸及 ϵ -己內酯加以酯化而獲得的 ϵ -己內酯改質多官能(甲基)丙烯酸酯。其中，較佳為由下述通式 (B) 所表示的

具有己內酯結構的聚合性化合物。

【0080】 通式 (B)

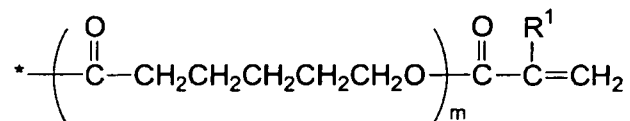
[化 13]



【0081】 (式中, 6 個 R 均為由下述通式 (C) 所表示的基、或者 6 個 R 中的 1 個~5 個為由下述通式 (C) 所表示的基, 剩餘為由下述通式 (D) 所表示的基)

【0082】 通式 (C)

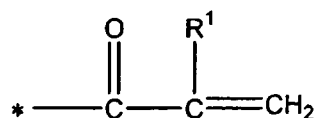
[化 14]



【0083】 (式中, R^1 表示氫原子或甲基, m 表示 1 或 2 的數, 「 $\ast$ 」表示結合鍵)

【0084】 通式 (D)

[化 15]



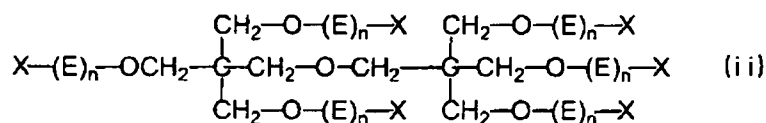
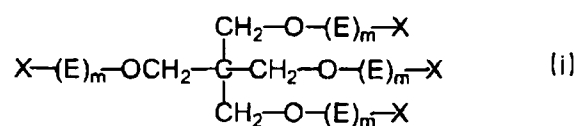
【0085】（式中， R^1 表示氫原子或甲基，「*」表示結合鍵）

【0086】此種具有己內酯結構的聚合性化合物例如作為卡亞拉得（KAYARAD）DPCA 系列而由日本化藥（股份）市售，可列舉：DPCA-20（所述通式（B）～通式（D）中， $m=1$ ，由通式（C）所表示的基的數量=2， R^1 均為氫原子的化合物）、DPCA-30（所述通式（B）～通式（D）中， $m=1$ ，由通式（C）所表示的基的數量=3， R^1 均為氫原子的化合物）、DPCA-60（所述通式（B）～通式（D）中， $m=1$ ，由通式（C）所表示的基的數量=6， R^1 均為氫原子的化合物）、DPCA-120（所述通式（B）～通式（D）中， $m=2$ ，由通式（C）所表示的基的數量=6， R^1 均為氫原子的化合物）等。

於本發明中，具有己內酯結構的聚合性化合物可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0087】聚合性化合物為選自由下述通式（i）或通式（ii）所表示的化合物的群組中的至少一種亦較佳。

【0088】[化 16]



【0089】 通式 (i) 及通式 (ii) 中，E 分別獨立地表示 $\text{--}((\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O})\text{--}$ 、或 $\text{--}((\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})\text{--}$ ，y 分別獨立地表示 0~10 的整數，X 分別獨立地表示(甲基)丙烯醯基、氫原子、或羧基。

通式 (i) 中，(甲基)丙烯醯基的合計為 3 個或 4 個，m 分別獨立地表示 0~10 的整數，各 m 的合計為 0~40 的整數。但當各 m 的合計為 0 時，X 中的任一個為羧基。

通式 (ii) 中，(甲基)丙烯醯基的合計為 5 個或 6 個，n 分別獨立地表示 0~10 的整數，各 n 的合計為 0~60 的整數。但當各 n 的合計為 0 時，X 中的任一個為羧基。

【0090】 通式 (i) 中，m 較佳為 0~6 的整數，更佳為 0~4 的整數。

另外，各 m 的合計較佳為 2~40 的整數，更佳為 2~16 的整數，特佳為 4~8 的整數。

通式 (ii) 中，n 較佳為 0~6 的整數，更佳為 0~4 的整數。

另外，各 n 的合計較佳為 3~60 的整數，更佳為 3~24 的整數，特佳為 6~12 的整數。

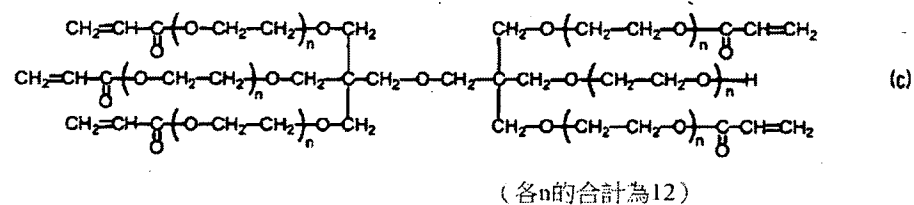
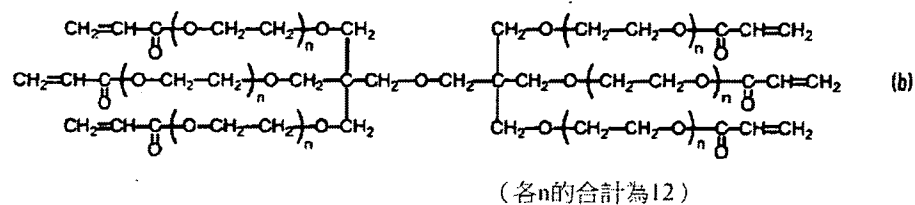
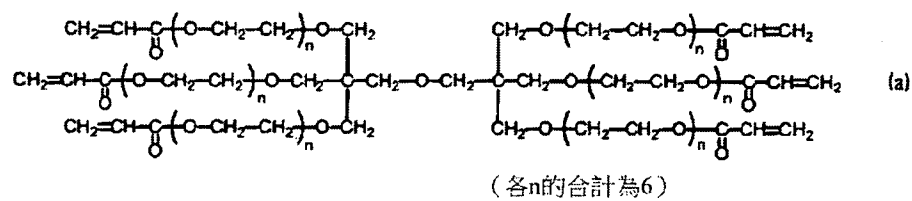
通式(i)或通式(ii)中的-((CH₂)_yCH₂O)-或-((CH₂)_yCH(CH₃)O)-較佳為氧原子側的末端鍵結於 X 上的形態。尤其，較佳為於通式(ii)中，6 個 X 均為丙烯醯基的形態。

【0091】 由通式(i)或通式(ii)所表示的化合物可由作為先前公知的步驟的如下步驟來合成：藉由使季戊四醇或二季戊四醇與環氧乙烷或環氧丙烷進行開環加成反應來使開環骨架鍵結的步驟、以及使開環骨架的末端羥基與例如(甲基)丙烯醯氯進行反應來導入(甲基)丙烯醯基的步驟。各步驟是廣為人知的步驟，本領域從業人員可容易地合成由通式(i)或通式(ii)所表示的化合物。

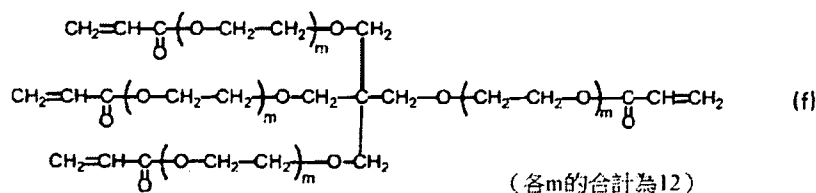
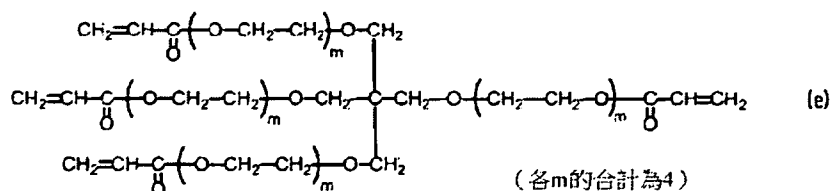
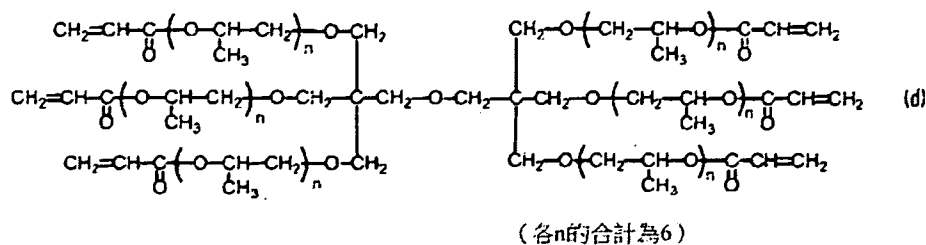
【0092】 由通式(i)、通式(ii)所表示的化合物之中，更佳為季戊四醇衍生物及/或二季戊四醇衍生物。

具體而言，可列舉由下述式(a)～式(f)所表示的化合物(以下，亦稱為「例示化合物(a)～例示化合物(f)」)，其中，較佳為例示化合物(a)、例示化合物(b)、例示化合物(e)、例示化合物(f)。

【0093】 [化 17]



【0094】 [化 18]



【0095】 作為由通式 (i)、通式 (ii) 所表示的聚合性化合物的市售品，例如可列舉：沙多瑪 (Sartomer) 公司製造的作為具有 4 個伸乙氧基鏈的四官能丙烯酸酯的 SR-494、日本化藥股份有限公司製造的作為具有 6 個伸戊氧基鏈的六官能丙烯酸酯的 DPCA-60、作為具有 3 個伸異丁氧基鏈的三官能丙烯酸酯的 TPA-330 等。

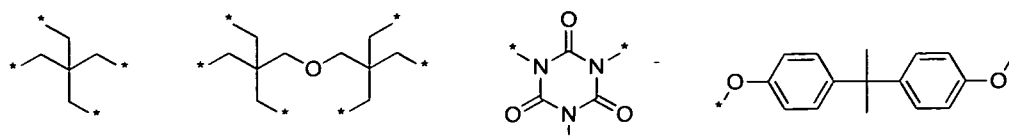
【0096】 作為聚合性化合物，如日本專利特公昭 48-41708 號、日本專利特開昭 51-37193 號公報、日本專利特公平 2-32293 號公報、日本專利特公平 2-16765 號公報中所記載的丙烯酸胺基甲酸酯類，或日本專利特公昭 58-49860 號公報、日本專利特公昭

56-17654 號公報、日本專利特公昭 62-39417 號公報、日本專利特公昭 62-39418 號公報記載的具有環氧乙烷系骨架的胺基甲酸酯化合物類亦適宜。進而，作為聚合性化合物，亦可使用日本專利特開昭 63-277653 號公報、日本專利特開昭 63-260909 號公報、日本專利特開平 1-105238 號公報中所記載的分子內具有胺基結構或硫醚基結構的加成聚合性單體類。

作為聚合性化合物的市售品，可列舉：胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140（山陽國策紙漿（Sanyo Kokusaku Pulp）公司製造），NK 酯（NK ESTER）M-40G、NK 酯（NK ESTER）4G、NK 酯（NK ESTER）M-9300、NK 酯（NK ESTER）A-9300、UA-7200（新中村化學公司製造），DPHA-40H（日本化藥公司製造），UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共榮社製造），布蘭莫（Blemmer）PME400（日油（股份）公司製造）等。

【0097】就耐熱性的觀點而言，聚合性化合物較佳為具有由下述式所表示的部分結構。

【0098】[化 19]



式中的*為連結鍵。

【0099】 作為具有所述部分結構的聚合性化合物的具體例，例如可列舉三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸環氧乙烷改質二(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸環氧乙烷改質三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、四羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯等，於本發明中，可特佳地使用該些聚合性化合物。

● 【0100】 於本發明的熱硬化性樹脂組成物中，就良好的硬化性與耐熱性的觀點而言，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，聚合性化合物的含量較佳為 1 質量%～50 質量%。下限更佳為 5 質量%以上。上限更佳為 30 質量%以下。聚合性化合物可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合使用。

● 另外，熱硬化性樹脂與聚合性化合物的質量比例（熱硬化性樹脂/聚合性化合物）較佳為 98/2～10/90，更佳為 95/5～30/70，最佳為 90/10～50/50。若熱硬化性樹脂與聚合性化合物的質量比例為所述範圍，則可形成硬化性及耐熱性更優異的硬化膜。

● 【0101】 <<熱聚合起始劑>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物亦可含有熱聚合起始劑。作為熱聚合起始劑，可使用公知的熱聚合起始劑。

熱聚合起始劑為藉由熱的能量而產生自由基，並使聚合性化合物的聚合反應開始或加以促進的化合物。藉由添加熱聚合起始劑，當使熱硬化性樹脂的環化反應進行時，可使聚合性化合物的

聚合反應進行。另外，當熱硬化性樹脂含有乙烯性不飽和鍵時，亦可使熱硬化性樹脂的環化與熱硬化性樹脂的聚合反應一同進行，因此可達成更高的耐熱化。

作為熱聚合起始劑，可列舉：芳香族酮類、鎘鹽化合物、有機過氧化物、硫化合物、六芳基聯咪唑化合物、酮肟酯化合物、硼酸鹽化合物、吡嗪鎘化合物、茂金屬化合物、活性酯化合物、具有碳鹵素鍵的化合物、偶氮系化合物等。其中，更佳為有機過氧化物或偶氮系化合物，特佳為過氧化物。

具體而言，可列舉日本專利特開 2008-63554 號公報的段落 0074～段落 0118 中所記載的化合物。

於市售品中，可適宜地使用帕比優提（Perbutyl）Z（日油（股份）製造）。

【0102】 當本發明的熱硬化性樹脂組成物具有熱聚合起始劑時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，熱聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量%～50 質量%，更佳為 0.1 質量%～30 質量%，特佳為 0.1 質量%～20 質量%。另外，相對於聚合性化合物 100 質量份，較佳為含有熱聚合起始劑 0.1 質量份～50 質量份，更佳為含有 0.5 質量份～30 質量份。根據該形態，容易形成耐熱性更優異的硬化膜。

熱聚合起始劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當熱聚合起始劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0103】 <<增感色素>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物亦可含有增感色素。增感色素吸收特定的活性放射線而成為電子激發狀態。成為電子激發狀態的增感色素與由通式(1)所表示的化合物、熱聚合起始劑、光聚合起始劑等接觸，而產生電子移動、能量移動、發熱等作用。藉此，由通式(1)所表示的化合物、熱聚合起始劑、光聚合起始劑發生化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

【0104】 作為較佳的增感色素的例子，可列舉屬於以下的化合物類、且於 300 nm～450 nm 區域中具有吸收波長者。例如可列舉：多核芳香族類（例如菲、蒽、芘、苊、三伸苯、9,10-二烷氧基蒽）、咕噸類（例如螢光素、曙紅、赤蘚紅、玫瑰紅 B、孟加拉玫瑰紅）、硫雜蒽酮類、花青類（例如硫雜羰花青、氧雜羰花青）、部花青類（例如部花青、羰部花青）、噻嗪類（例如噻嗪、亞甲藍、甲苯胺藍）、吡啶類（例如吡啶橙、氯黃素、吡啶黃素）、蒽醌類（例如蒽醌）、方酸內鎘鹽類（例如方酸內鎘鹽）、香豆素（coumarin）類（例如 7-二乙基胺基-4-甲基香豆素）、啡噻嗪類、苯乙烯基苯類、二苯乙烯基苯類、呋唑類等等。

【0105】 其中，於本發明中，就起始效率的觀點而言，較佳為與多核芳香族類（例如菲、蒽、芘、苊、三伸苯）、硫雜蒽酮類、二苯乙烯基苯類、苯乙烯基苯類進行組合，更佳為使用具有蒽骨架的化合物。作為特佳的具體的化合物，可列舉 9,10-二乙氧基蒽、9,10-二丁氧基蒽等。

【0106】 當本發明的熱硬化性樹脂組成物含有增感色素時，相對

於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，增感色素的含量較佳為 0.01 質量%~20 質量%，更佳為 0.1 質量%~15 質量%，進而更佳為 0.5 質量%~10 質量%。增感色素可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0107】 <<光聚合起始劑>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物亦可含有光聚合起始劑。藉由本發明的熱硬化性樹脂組成物含有光聚合起始劑，於將熱硬化性樹脂組成物應用於半導體晶圓等而形成層狀的組成物層後，照射光，藉此產生由自由基或酸所引起的硬化，可使光照射部中的溶解性下降。因此，例如隔著具有僅掩蓋電極部的圖案的光罩對所述組成物層進行曝光，藉此具有可根據電極的圖案，簡便地製作溶解性不同的區域這一優點。

作為光聚合起始劑，只要具有使聚合性化合物的聚合反應(交聯反應)開始的能力，則並無特別限制，可自公知的光聚合起始劑中適宜選擇。例如，較佳為對於紫外線區域至可見光線具有感光性者。另外，可為與經光激發的增感劑產生某種作用，而生成活性自由基的活性劑。

光聚合起始劑較佳為含有至少一種如下的化合物，該化合物於約 300 nm~800 nm (較佳為 330 nm~500 nm) 的範圍內至少具有約 50 的分子吸光係數。化合物的莫耳吸光係數可使用公知的方法來測定，具體而言，例如較佳為藉由紫外可見分光光度計(瓦里安 (Varian) 公司製造的 Cary-5 分光光度計

(spectrophotometer))，並利用乙酸乙酯溶劑，以 0.01 g/L 的濃度進行測定。

【0108】 作為光聚合起始劑，可無限制地使用公知的化合物，例如可列舉：鹵化烴衍生物（例如具有三嗪骨架者、具有噁二唑骨架者、具有三鹵甲基者等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基聯咪唑、脲衍生物等脲化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎘鹽、酮脲醚、胺基苯乙酮化合物、羥基苯乙酮、偶氮系化合物、疊氮基化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。

【0109】 作為具有三嗪骨架的鹵化烴化合物，例如可列舉：若林等著，「日本化學學會通報 (Bull. Chem. Soc. Japan)」,42, 2924 (1969) 記載的化合物，英國專利 1388492 號說明書記載的化合物，日本專利特開昭 53-133428 號公報記載的化合物，德國專利 3337024 號說明書記載的化合物，F.C.謝弗 (F. C. Schaefer) 等的「有機化學期刊 (J. Org. Chem.)」, 29, 1527 (1964) 記載的化合物，日本專利特開昭 62-58241 號公報記載的化合物，日本專利特開平 5-281728 號公報記載的化合物，日本專利特開平 5-34920 號公報記載的化合物，美國專利第 4212976 號說明書中所記載的化合物等。

【0110】 作為美國專利第 4212976 號說明書中所記載的化合物，例如可列舉：具有噁二唑骨架的化合物（例如 2-三氯甲基-5-苯基-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-氯苯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲

基-5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(2-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-苯基-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-(2-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-苯乙烯基-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-氯苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-甲氧基苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-正丁氧基苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-苯乙烯基-1,3,4-噁二唑等)等。

【0111】 另外，作為所述以外的光聚合起始劑，可列舉：吡啶衍生物（例如 9-苯基吡啶、1,7-雙(9,9'-吡啶基)庚烷等）、N-苯基甘氨酸等、聚鹵素化合物（例如四溴化碳、苯基三溴甲基磺、苯基三氯甲基酮等）、香豆素類（例如 3-(2-苯并呋喃基)-7-二乙基胺基香豆素、3-(2-苯并呋喃基)-7-(1-吡咯啶基)香豆素、3-苯甲酰基-7-二乙基胺基香豆素、3-(2-甲氧基苯甲酰基)-7-二乙基胺基香豆素、3-(4-二甲基胺基苯甲酰基)-7-二乙基胺基香豆素、3,3'-羰基雙(5,7-二-正丙氧基香豆素)、3,3'-羰基雙(7-二乙基胺基香豆素)、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素、3-(2-呋喃基)-7-二乙基胺基香豆素、3-(4-二乙基胺基桂皮基)-7-二乙基胺基香豆素、7-甲氧基-3-(3-吡啶基羰基)香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二丙氧基香豆素、7-苯并三唑-2-基香豆素，另外，日本專利特開平 5-19475 號公報、日本專利特開平 7-271028 號公報、日本專利特開 2002-363206 號公報、日本專利特開 2002-363207 號公報、日本專利特開 2002-363208 號公報、日本專利特開 2002-363209 號公報等中所記載的香豆素

化合物等)、醯基氧化膦類(例如雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基苯基氧化膦、璐希舜(Lucirin) TPO 等)、茂金屬類(例如雙(η 5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦、 η 5-環戊二烯基- η 6-枯烯基-鐵(1+)-六氟磷酸酯(1-)等)、日本專利特開昭 53-133428 號公報、日本專利特公昭 57-1819 號公報、日本專利特公昭 57-6096 號公報、及美國專利第 3615455 號說明書中所記載的化合物等。

● 【0112】 作為酮化合物，例如可列舉：二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-甲氧基二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4-溴二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮、2-乙氧基羧基二苯甲酮、二苯甲酮四羧酸或其四甲酯、4,4'-雙(二烷基胺基)二苯甲酮類(例如 4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二環己基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二羥基乙基胺基)二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4-二甲基胺基二苯甲酮、4-二甲基胺基苯乙酮、苯偶醯、蒽醯、2-第三丁基蒽醯、2-甲基蒽醯、菲醯、氧雜蒽酮、硫雜蒽酮、2-氯-硫雜蒽酮、2,4-二乙基硫雜蒽酮、萘酮、2-苄基-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-1-丁酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-1-丙酮、2-羥基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙醇寡聚物、安息香、安息香醚類(例如安息香甲醚、安息香乙醚、安息香丙醚、安息香異丙醚、安息香苯醚、苄基二甲基縮酮)、吡啶酮、氯吡啶酮、N-甲基吡啶酮、N-丁基吡啶酮、N-丁基-氯吡

啉酮等。

於市售品中，亦可適宜地使用卡亞庫（Kayacure）DETX（日本化藥製造）。

【0113】 作為光聚合起始劑，亦可適宜地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物、及醯基膦化合物。更具體而言，例如亦可使用日本專利特開平 10-291969 號公報中所記載的胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號公報中所記載的醯基氧化膦系起始劑。

作為羥基苯乙酮系起始劑，可使用豔佳固（IRGACURE）-184、達羅卡（DAROCUR）-1173、豔佳固（IRGACURE）-500、豔佳固（IRGACURE）-2959、豔佳固（IRGACURE）-127（商品名：均為巴斯夫（BASF）公司製造）。

作為胺基苯乙酮系起始劑，可使用作為市售品的豔佳固（IRGACURE）-907、豔佳固（IRGACURE）-369、及豔佳固（IRGACURE）-379（商品名：均為巴斯夫公司製造）。

作為胺基苯乙酮系起始劑，亦可使用吸收波長與 365 nm 或 405 nm 等的長波光源匹配的日本專利特開 2009-191179 號公報中所記載的化合物。

作為醯基膦系起始劑，可使用作為市售品的豔佳固（IRGACURE）-819 或達羅卡（DAROCUR）-TPO（商品名：均為巴斯夫公司製造）。

【0114】 作為光聚合起始劑，更佳為可列舉肟系化合物。作為肟

系起始劑的具體例，可使用日本專利特開 2001-233842 號記載的化合物、日本專利特開 2000-80068 號記載的化合物、日本專利特開 2006-342166 號記載的化合物。

作為較佳的脞化合物，例如可列舉：3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺醯氧基)亞胺基丁烷-2-酮、以及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。

【0115】 作為脞化合物，可列舉：「英國化學會誌，柏爾金匯刊 II (J. C. S. Perkin II)」(1979 年) pp.1653-1660、「英國化學會誌，柏爾金匯刊 II」(1979 年) pp.156-162、「光聚合物科學與技術雜誌 (Journal of Photopolymer Science and Technology)」(1995 年) pp.202-232、日本專利特開 2000-66385 號公報記載的化合物、日本專利特開 2000-80068 號公報、日本專利特表 2004-534797 號公報、日本專利特開 2006-342166 號公報的各公報中所記載的化合物等。

市售品亦可適宜地使用豔佳固 (IRGACURE) -OXE01 (巴斯夫公司製造)、豔佳固 (IRGACURE) -OXE02 (巴斯夫公司製造)、N-1919 (艾迪科 (ADEKA) 公司製造)。

【0116】 另外，亦可使用呋唑的 N 位上連結有脞的日本專利特表 2009-519904 號公報中所記載的化合物、二苯甲酮部位上導入有雜

取代基的美國專利 7626957 號公報中所記載的化合物、色素部位上導入有硝基的日本專利特開 2010-15025 號公報及美國專利公開 2009-292039 號記載的化合物、國際公開專利 2009-131189 號公報中所記載的酮肟系化合物、同一分子內含有三嗪骨架與肟骨架的美國專利 7556910 號公報中所記載的化合物、於 405 nm 下具有最大吸收且對於 g 射線光源具有良好的感度的日本專利特開 2009-221114 號公報記載的化合物等。

另外，亦可適宜地使用日本專利特開 2007-231000 號公報、及日本專利特開 2007-322744 號公報中所記載的環狀肟化合物。環狀肟化合物之中，尤其日本專利特開 2010-32985 號公報、日本專利特開 2010-185072 號公報中所記載的於吡啶色素中縮環的環狀肟化合物具有高的光吸收性，就高感度化的觀點而言較佳。

另外，亦可適宜地使用作為於肟化合物的特定部位上具有不飽和鍵的化合物的日本專利特開 2009-242469 號公報中所記載的化合物。

最佳的肟化合物可列舉：日本專利特開 2007-269779 號公報中所示的具有特定取代基的肟化合物、或日本專利特開 2009-191061 號公報中所示的具有硫代芳基的肟化合物等。

【0117】 就曝光感度的觀點而言，光聚合起始劑較佳為選自由三鹵甲基三嗪化合物、苄基二甲基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三烯丙基咪唑二聚體、鎘化合物、苯并噻唑化合物、

二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯-苯-鐵錯化合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物所組成的群組中的化合物。

更佳為三鹵甲基三嗪化合物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎘化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，特佳為選自由三鹵甲基三嗪化合物、 α -胺基酮化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物所組成的群組中的至少一種化合物，最佳為使用肟化合物。

【0118】 另外，光聚合起始劑亦可較佳地使用產生 pK_a 為 4 以下的酸的化合物，更佳為產生 pK_a 為 3 以下的酸的化合物。

作為產生酸的化合物的例子，可列舉：三氯甲基-均三嗪類、銻鹽或銲鹽、四級銲鹽類、重氮甲烷化合物、醯亞胺磺酸酯化合物、及肟磺酸酯化合物等。該些之中，就高感度的觀點而言，較佳為使用肟磺酸酯化合物。該些酸產生劑可單獨使用一種、或將兩種以上組合使用。

具體而言，可列舉日本專利特開 2012-8223 號公報的段落號〔0073〕～段落號〔0095〕記載的酸產生劑。

【0119】 當熱硬化性樹脂組成物含有光聚合起始劑時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，光聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量%～30 質量%，更佳為 0.1 質量%～20 質量%，進而更佳為 0.1 質量%～10 質量%。另外，相對於聚合性化合物 100 質量份，較佳

為含有光聚合起始劑 1 質量份～20 質量份，更佳為含有 3 質量份～10 質量份。

光聚合起始劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當光聚合起始劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0120】 << 鏈轉移劑 >>

本發明的熱硬化性樹脂組成物亦可含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如於高分子辭典第三版（高分子學會編，2005 年）683 頁-684 頁中有定義。作為鏈轉移劑，例如可使用分子內具有 SH、PH、SiH、GeH 的化合物群組。該些鏈轉移劑對低活性的自由基種提供氫，而生成自由基，或者被氧化後，進行脫質子，藉此可生成自由基。尤其，可較佳地使用硫醇化合物（例如 2-巰基苯并咪唑類、2-巰基苯并噻唑類、2-巰基苯并噁唑類、3-巰基三唑類、5-巰基四唑類等）。

【0121】 當熱硬化性樹脂組成物含有鏈轉移劑時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分 100 質量份，鏈轉移劑的較佳的含量較佳為 0.01 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～10 質量份，特佳為 1 質量份～5 質量份。

鏈轉移劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當鏈轉移劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0122】 << 聚合抑制劑 >>

為了於製造過程中或保存過程中，防止熱塑性樹脂及聚合性化合物的不需要的熱聚合，較佳為於本發明的熱硬化性樹脂組成

物中添加少量的聚合抑制劑。

作為聚合抑制劑，例如可適宜地列舉：對苯二酚、對甲氧基苯酚、二-第三丁基-對甲酚、五倍子酚、第三丁基兒茶酚、苯醌、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁鹽。

當熱硬化性樹脂組成物含有聚合抑制劑時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，聚合抑制劑的含量較佳為 0.01 質量%～5 質量%。

聚合抑制劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當聚合抑制劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0123】 <<高級脂肪酸衍生物等>>

於本發明的熱硬化性樹脂組成物中，為了防止由氧所引起的聚合阻礙，亦可添加如二十二酸或二十二醯胺般的高級脂肪酸衍生物等，並使其於塗佈後的乾燥的過程中偏向存在於熱硬化性樹脂組成物的表面。

當熱硬化性樹脂組成物含有高級脂肪酸衍生物時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，高級脂肪酸衍生物的含量較佳為 0.1 質量%～10 質量%。

高級脂肪酸衍生物等可僅為一種，亦可為兩種以上。當高級脂肪酸衍生物等為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0124】 <<溶劑>>

當藉由塗佈來使本發明的熱硬化性樹脂組成物變成層狀時，

較佳為調配溶劑。只要可將熱硬化性樹脂組成物形成為層狀，則溶劑可無限制地使用公知者。

作為酯類，例如可適宜地列舉乙酸乙酯、乙酸-正丁酯、乙酸異丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、氧基乙酸烷基酯（例如：氧基乙酸甲酯、氧基乙酸乙酯、氧基乙酸丁酯（例如甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-氧基丙酸烷基酯類（例如：3-氧基丙酸甲酯、3-氧基丙酸乙酯等（例如 3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-氧基丙酸烷基酯類（例如：2-氧基丙酸甲酯、2-氧基丙酸乙酯、2-氧基丙酸丙酯等（例如 2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-氧基-2-甲基丙酸乙酯（例如 2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及，作為醚類，例如可適宜地列舉二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及，作為酮類，例如可適宜地列舉甲基乙基

酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等，以及，作為芳香族烴類，例如可適宜地列舉甲苯、二甲苯、大茴香醚、檸檬烯等，作為亞砒類，可適宜地列舉二甲基亞砒。

【0125】就塗佈表面狀態的改良等的觀點而言，將兩種以上的溶劑混合的形態亦較佳。於此情況下，特佳為如下的混合溶液，其包含選自上述的 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纖劑乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砒、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚、及丙二醇甲醚乙酸酯中的兩種以上。

【0126】當熱硬化性樹脂組成物含有溶劑時，就塗佈性的觀點而言，溶劑的含量較佳為設為熱硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度變成 5 質量%～80 質量%的量，更佳為設為熱硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度變成 5 質量%～70 質量%的量，特佳為設為熱硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度變成 10 質量%～60 質量%的量。

溶劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當溶劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0127】<<界面活性劑>>

於本發明的熱硬化性樹脂組成物中，就進一步提昇塗佈性的觀點而言，亦可添加各種界面活性劑。作為界面活性劑，可使用氟系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、

陰離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。

尤其，藉由含有氟系界面活性劑，作為塗佈液來製備時的液體特性（特別是流動性）進一步提昇，因此可進一步改善塗佈厚度的均一性或省液性。

當使用含有氟系界面活性劑的塗佈液來形成膜時，使被塗佈面與塗佈液的界面張力下降，藉此對於被塗佈面的潤濕性得到改善，且對於被塗佈面的塗佈性提昇。因此，就即便於以少量的液量形成幾 μm 左右的薄膜的情況下，亦可更適宜地進行厚度不均小的厚度均一的膜形成的觀點而言有效。

【0128】 氟系界面活性劑的氟含有率適宜的是 3 質量%～40 質量%，更佳為 5 質量%～30 質量%，特佳為 7 質量%～25 質量%。氟含有率為該範圍內的氟系界面活性劑就塗佈膜的厚度的均一性或省液性的觀點而言有效，溶解性亦良好。

作為氟系界面活性劑，例如可列舉：美佳法 (Megafac) F171、美佳法 (Megafac) F172、美佳法 (Megafac) F173、美佳法 (Megafac) F176、美佳法 (Megafac) F177、美佳法 (Megafac) F141、美佳法 (Megafac) F142、美佳法 (Megafac) F143、美佳法 (Megafac) F144、美佳法 (Megafac) R30、美佳法 (Megafac) F437、美佳法 (Megafac) F475、美佳法 (Megafac) F479、美佳法 (Megafac) F482、美佳法 (Megafac) F554、美佳法 (Megafac) F780、美佳法 (Megafac) F781（以上，迪愛生 (DIC) (股份) 製造），弗洛德 (Fluorad) FC430、弗洛德 (Fluorad) FC431、弗洛德 (Fluorad)

FC171（以上，住友 3M（Sumitomo 3M）（股份）製造），沙福隆（Surflon）S-382、沙福隆（Surflon）SC-101、沙福隆（Surflon）SC-103、沙福隆（Surflon）SC-104、沙福隆（Surflon）SC-105、沙福隆（Surflon）SC1068、沙福隆（Surflon）SC-381、沙福隆（Surflon）SC-383、沙福隆（Surflon）S393、沙福隆（Surflon）KH-40（以上，旭硝子（股份）製造），PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（歐諾法（OMNOVA）公司製造）等。

● 【0129】 作為非離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷以及該些的乙氧基化物及丙氧基化物（例如甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等）、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脫水山梨糖醇脂肪酸酯（巴斯夫公司製造的普盧蘭尼克（Pluronic）L10、普盧蘭尼克（Pluronic）L31、普盧蘭尼克（Pluronic）L61、普盧蘭尼克（Pluronic）L62、普盧蘭尼克（Pluronic）10R5、普盧蘭尼克（Pluronic）17R2、普盧蘭尼克（Pluronic）25R2，泰羅尼克（Tetronic）304、泰羅尼克（Tetronic）701、泰羅尼克（Tetronic）704、泰羅尼克（Tetronic）901、泰羅尼克（Tetronic）904、泰羅尼克（Tetronic）150R1），索努帕斯（Solsperse）20000（日本路博潤（Lubrizol）（股份）製造）等。

● 【0130】 作為陽離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：酞菁衍生物（商品名：埃夫卡（EFKA）-745，森下產業（股份）製造），

有機矽氧烷聚合物 KP341（信越化學工業（股份）製造），（甲基）丙烯酸系（共）聚合物珀利弗洛（Polyflow）No.75、珀利弗洛（Polyflow）No.90、珀利弗洛（Polyflow）No.95（共榮社化學（股份）製造），W001（裕商（股份）製造）等。

【0131】 作為陰離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：W004、W005、W017（裕商（股份）公司製造）等。

【0132】 作為矽酮系界面活性劑，例如可列舉：東麗·道康寧（股份）製造的「東麗矽酮（Toray Silicone）DC3PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH7PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）DC11PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH21PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH28PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH29PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH30PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH8400」，邁圖高新材料（Momentive Performance Materials）公司製造的「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」，信越矽利光（Shinetsu silicone）股份有限公司製造的「KP341」、「KF6001」、「KF6002」，畢克化學（BYK Chemie）公司製造的「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等。

【0133】 當熱硬化性樹脂組成物含有界面活性劑時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.001 質量%～2.0 質量%，更佳為 0.005 質量%～1.0 質量%。

界面活性劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當界面活性劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0134】 <<其他添加劑>>

於無損本發明的效果的範圍內，本發明中的熱硬化性樹脂組成物視需要可調配各種添加物，例如硬化劑、硬化觸媒、矽烷偶合劑、填充劑、密接促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗凝聚劑等、抗腐蝕劑。當調配該些添加劑時，較佳為將其合計調配量設為熱硬化性樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下。

【0135】 <熱硬化性樹脂組成物的製備>

本發明的熱硬化性樹脂組成物可將所述各成分混合來製備。混合方法並無特別限定，可藉由先前公知的方法來進行。

【0136】 <熱硬化性樹脂組成物的用途>

本發明的熱硬化性樹脂組成物可形成耐熱性及絕緣性優異的硬化膜，因此可較佳地用於半導體元件的絕緣膜、再配線用層間絕緣膜等。尤其，可較佳地用於三維安裝元件中的再配線用層間絕緣膜等。

另外，亦可用於電子學用的光阻劑（伽伐尼（電解）抗蝕劑（galvanic resist）、蝕刻抗蝕劑、頂焊抗蝕劑（solder top resist））等。

另外，亦可用於平版版面或網版版面等版面的製造，針對成形零件的蝕刻的使用，電子學、特別是微電子學中的保護塗漆及介電層的製造等。

【0137】 <硬化膜的形成方法>

其次，對本發明的硬化膜的形成方法進行說明。

本發明的硬化膜的形成方法包括：將本發明的熱硬化性樹脂組成物應用於基板上的步驟、及對應用於基板上的熱硬化性樹脂組成物進行硬化的步驟。

【0138】 <<將熱硬化性樹脂組成物應用於基板上的步驟>>

作為熱硬化性樹脂組成物朝基板上的應用方法，可列舉旋塗（spinning）、浸漬、刮刀塗佈、懸澆（suspended casting）、塗佈、噴霧、靜電噴霧、反輥塗佈等，就可均勻地應用於基板上這一理由而言，較佳為靜電噴霧及反輥塗佈。例如，亦可如利用由積層所引起的層的移動的銅被膜印刷電路基板般，將感光性層導入至暫時的具有柔軟性的載體上，繼而塗佈於最終的基板上。

【0139】 作為基板，可列舉：無機基板、樹脂、樹脂複合材料等。

作為無機基板，例如可列舉：玻璃，石英，矽，氮化矽，以及於如該些般的基板上蒸鍍鋁、鈦、鋁、銅等而成的複合基板。

可列舉包含聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚砒、聚醚砒、聚芳酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚苯并唑、聚苯硫醚、聚環烯烴、降冰片烯樹脂、聚氯三氟乙烯等氟樹脂、液晶聚合物、丙烯酸樹脂、環氧樹脂、矽酮樹脂、離子聚合物樹脂、氰酸酯樹脂、交聯反丁烯二酸二酯、環狀聚烯烴、芳香族醚、順丁烯二醯亞胺-烯烴、纖維素、環硫化合物等合成樹脂作為樹脂的基板。該些基板直接以所述形態使用的情況少，通常根據最終製品的形態，例如形成

有如薄膜電晶體（Thin Film Transistor，TFT）器件般的多層積層結構。

【0140】 應用熱硬化性樹脂組成物的量（層的厚度）及基板的種類（層的載體）依存於所期望的用途的領域。特別有利的是熱硬化性樹脂組成物能夠以可廣泛地變化的層的厚度來使用。層的厚度的範圍較佳為 $0.5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0141】 較佳為將熱硬化性樹脂組成物應用至基板上後，進行乾燥。乾燥較佳為例如於 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下進行 10 秒 $\sim$ 2 分鐘。

<< 加熱步驟 >>

對應用於基板上的熱硬化性樹脂組成物進行加熱，藉此熱硬化性樹脂進行環化反應，可形成耐熱性優異的硬化膜。

加熱溫度較佳為 $50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ ，更佳為 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ，特佳為 $100^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 。

根據本發明，自由通式（1）所表示的化合物所產生的胺種作為熱硬化性樹脂的環化反應的觸媒發揮作用，可促進熱硬化性樹脂的環化反應，因此亦可於更低的溫度下進行熱硬化性樹脂的環化反應。因此，即便是 200°C 以下的低溫處理，亦可形成耐熱性優異的硬化膜。

【0142】 於本發明中，在將所述熱硬化性樹脂組成物應用於基板上的步驟與所述加熱步驟之間，亦可進行圖案形成步驟。圖案形成步驟例如可藉由光微影法來進行。例如可列舉經由曝光步驟與進行顯影處理的步驟來進行的方法。對藉由光微影法來進行圖案

形成的情況進行說明。

【0143】 <<曝光步驟>>

於曝光步驟中，對應用於基板上的熱硬化性樹脂組成物照射規定的圖案的光化射線或放射線。

光化射線或放射線的波長根據熱硬化性樹脂組成物的組成而不同，但較佳為 200 nm～600 nm，更佳為 300 nm～450 nm。

作為光源，可使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、化學燈、發光二極體（Light Emitting Diode，LED）光源、準分子雷射產生裝置等，可較佳地使用 i 射線（365 nm）、h 射線（405 nm）、g 射線（436 nm）等具有波長 300 nm 以上、450 nm 以下的波長的光化射線。另外，視需要亦可通過如長波長截止濾波器、短波長截止濾波器、帶通濾波器般的分光濾波器來調整照射光。曝光量較佳為 1 mJ/cm²～500 mJ/cm²。

作為曝光裝置，可使用鏡面投影對準曝光器（mirror projection aligner），步進機，掃描器，近接式、接觸式、微透鏡陣列式、透鏡掃描器式、雷射曝光式等各種方式的曝光機。

再者，(甲基)丙烯酸酯及類似的烯烴不飽和化合物的光聚合如公知般，尤其於薄層中因空氣中的氧而得到防止。該效果例如可藉由聚乙烯醇的暫時的被膜層導入、或於惰性氣體中的前曝光或前調整等公知的先前方法來加以緩和。

【0144】 <<進行顯影處理的步驟>>

於進行顯影處理的步驟中，使用顯影液對熱硬化性樹脂組成

物的未曝光的部分進行顯影。作為顯影液，可使用水性鹼性顯影液、有機溶劑等。

作為水性鹼性顯影液中所使用的鹼性化合物，例如可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、矽酸鈉、矽酸鉀、偏矽酸鈉、偏矽酸鉀、氨或胺等。作為胺，例如可列舉：乙胺、正丙胺、二乙胺、二-正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、烷醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四級銨氫氧化物、氫氧化四甲基銨（Tetramethyl Ammonium Hydroxide，TMAH）或氫氧化四乙基銨等。其中，較佳為不含金屬的鹼性化合物。適宜的水性鹼性顯影液通常鹼為至 0.5 N 為止，但亦可於使用前適當地進行稀釋。例如，約 0.15 N~0.4 N、較佳為 0.20 N~0.35 N 的水性鹼性顯影液亦適當。鹼性化合物可僅為一種，亦可為兩種以上。當鹼性化合物為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

作為有機溶劑，可使用與可用於所述熱硬化性樹脂組成物的溶劑相同者。

【0145】 於可應用本發明的硬化膜的 formed 方法的領域中，可較佳地用於半導體元件的絕緣膜、再配線用層間絕緣膜等。尤其，因解析性良好，故可較佳地用於三維安裝元件中的再配線用層間絕緣膜等。

另外，亦可用於電子學用的光阻劑（伽伐尼（電解）抗蝕劑（galvanic resist）、蝕刻抗蝕劑、頂焊抗蝕劑（solder top resist）等。

另外，亦可用於平版版面或網版版面等版面的製造，針對成形零件的蝕刻的使用，電子學、特別是微電子學中的保護塗漆及介電層的製造等。

【0146】 <半導體元件>

繼而，對將本發明的熱硬化性樹脂組成物用於再配線用層間絕緣膜的半導體元件的一實施形態進行說明。

圖 1 所示的半導體元件 100 是所謂的三維安裝元件，將積層有多個半導體器件（半導體晶片）101a～半導體器件（半導體晶片）101d 的積層體 101 配置於配線基板 120 上。

再者，於該實施形態中，以半導體器件（半導體晶片）的積層數為 4 層的情況為中心進行說明，但半導體器件（半導體晶片）的積層數並無特別限定，例如可為 2 層、8 層、16 層、32 層等。另外，亦可為 1 層。

【0147】 多個半導體器件 101a～半導體器件 101d 均包含矽基板等的半導體晶圓。

最上段的半導體器件 101a 不具有貫穿電極，於其一面上形成有電極墊（未圖示）。

半導體器件 101b～半導體器件 101d 具有貫穿電極 102b～貫穿電極 102d，於各半導體器件的兩面上設置有一體地設置於貫穿電極上的連接墊（未圖示）。

【0148】 積層體 101 具有將不具有貫穿電極的半導體器件 101a、及具有貫穿電極 102b～貫穿電極 102d 的半導體器件 101b～半導

體器件 101d 覆晶連接而成的結構。

即，不具有貫穿電極的半導體器件 101a 的電極墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102b 的半導體器件 101b 的半導體器件 101a 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103a 來連接，具有貫穿電極 102b 的半導體器件 101b 的另一側的連接墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102c 的半導體器件 101c 的半導體器件 101b 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103b 來連接。同樣地，具有貫穿電極 102c 的半導體器件 101c 的另一側的連接墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102d 的半導體器件 101d 的半導體器件 101c 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103c 來連接。

【0149】 於各半導體器件 101a～半導體器件 101d 的間隙中形成有底部填充層 110，各半導體器件 101a～半導體器件 101d 經由底部填充層 110 而積層。

【0150】 積層體 101 積層於配線基板 120 上。

作為配線基板 120，例如使用將樹脂基板、陶瓷基板、玻璃基板等絕緣基板用作基材的多層配線基板。作為應用樹脂基板的配線基板 120，可列舉多層覆銅積層板（多層印刷配線板）等。

【0151】 於配線基板 120 的一面上設置有表面電極 120a。

在配線基板 120 與積層體 101 之間配置有形成有再配線層 105 的絕緣層 115，配線基板 120 與積層體 101 經由再配線層 105 而電性連接。絕緣層 115 是使用本發明的熱硬化性樹脂組成物所形成者。

即，再配線層 105 的一端經由焊料凸塊等金屬凸塊 103d，而與形成於半導體器件 101d 的再配線層 105 側的面上的電極墊連接。另外，再配線層 105 的另一端經由焊料凸塊等金屬凸塊 103e 而與配線基板的表面電極 120a 連接。

而且，在絕緣層 115 與積層體 101 之間形成有底部填充層 110a。另外，在絕緣層 115 與配線基板 120 之間形成有底部填充層 110b。

[實施例]

【0152】 以下，藉由實施例來更具體地說明本發明，但只要本發明不超出其主旨，則並不限定於以下的實施例。再者，只要事先無特別說明，則「%」及「份」為質量基準。

【0153】 （由通式（1）所表示的化合物的合成例）[A-1～A-10]

將水 5 ml 加入至 50 ml 茄型燒瓶中，並於 5℃ 以下攪拌 5 分鐘。添加氫氧化鈉 23 毫莫耳，並滴加氯乙酸 23 毫莫耳。滴加對應的芳基胺、或烯丙基胺 10 毫莫耳，並添加 4.6 毫莫耳的碘化鉀。昇溫至 90℃，並攪拌 5 小時。放置冷卻至室溫為止後，對所析出的固體進行過濾。於水 2 ml 中對所獲得的固體進行再漿料化，然後進行風乾而獲得目標物。

【0154】 （比較化合物的合成例）[X-7、X-8]

將水 5 ml 與苯胺 10 毫莫耳及戊烯二酸或順丁烯二酸 10 毫莫耳加入至 50 ml 茄型燒瓶中，並攪拌 5 分鐘。添加氫氧化鈉 23 毫莫耳，並於 100℃ 下持續加熱 24 小時。放置冷卻至室溫為止後，

對所析出的固體進行過濾。於水 2 ml 中對所獲得的固體進行再漿料化，然後進行風乾而獲得目標物。

【0155】（合成例 1）[來自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二苯胺及 3-羥基苄醇的聚醯亞胺前驅物樹脂（B-1；不具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂）的合成]

使 14.06 g（64.5 毫莫耳）的均苯四甲酸二酐（於 140℃ 下乾燥 12 小時）、與 16.33 g（131.58 毫莫耳）的 3-羥基苄醇懸浮於 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中，並利用分子篩進行乾燥。於 100℃ 下對懸浮液進行 3 小時加熱。進行加熱後幾分鐘後獲得透明的溶液。將反應混合物冷卻至室溫，並添加 21.43 g（270.9 毫莫耳）的吡啶及 90 ml 的 N-甲基吡咯啉酮。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃ ± 4℃，一面歷時 10 分鐘添加 16.12 g（135.5 毫莫耳）的 SOCl₂。於添加 SOCl₂ 的期間內，黏度增加。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於室溫下將反應混合物攪拌 2 小時。繼而，於 20℃ ~ 23℃ 下，歷時 20 分鐘將使 11.08 g（58.7 毫莫耳）的 4,4'-氧基二苯胺溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中。繼而，於室溫下將反應混合物攪拌 1 夜。繼而，使聚醯亞胺前驅物樹脂於 5 升的水中沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅物樹脂混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物樹脂進行過濾後加以去除，於 4 升的水中再次攪拌 30 分鐘並再次進行過濾。繼而，於減壓下，在 45℃ 下將所獲得的聚醯亞胺前驅物樹脂乾燥 3 日。

【0156】（合成例 2）[來自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二苯胺及苄醇的聚醯亞胺前驅物樹脂（B-2；不具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂）的合成]

使 14.06 g（64.5 毫莫耳）的均苯四甲酸二酐（於 140℃ 下乾燥 12 小時）、及 14.22 g（131.58 毫莫耳）的苄醇懸浮於 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中，並利用分子篩進行乾燥。於 100℃ 下對懸浮液進行 3 小時加熱。進行加熱後幾分鐘後獲得透明的溶液。將反應混合物冷卻至室溫，並添加 21.43 g（270.9 毫莫耳）的吡啶及 90 ml 的 N-甲基吡咯啉酮。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃ ± 4℃，一面歷時 10 分鐘添加 16.12 g（135.5 毫莫耳）的 SOCl₂。於添加 SOCl₂ 的期間內，黏度增加。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於室溫下將反應混合物攪拌 2 小時。繼而，於 20℃ ~ 23℃ 下，歷時 20 分鐘將使 11.08 g（58.7 毫莫耳）的 4,4'-氧基二苯胺溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中。繼而，於室溫下將反應混合物攪拌 1 夜。繼而，使聚醯亞胺前驅物樹脂於 5 升的水中沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅物樹脂混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物樹脂進行過濾後加以去除，於 4 升的水中再次攪拌 30 分鐘並再次進行過濾。繼而，於減壓下，在 45℃ 下將所獲得的聚醯亞胺前驅物樹脂乾燥 3 日。

【0157】（合成例 3）[來自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二苯胺及甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物樹脂（B-3；具有乙烯性

不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂)的合成]

將 14.06 g (64.5 毫莫耳)的均苯四甲酸二酐(於 140°C 下乾燥 12 小時)、18.6 g (129 毫莫耳)的甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、0.05 g 的對苯二酚、10.7 g 的吡啶、及 140 g 的二甘醇二甲醚混合，並於 60°C 的溫度下攪拌 18 小時，而製造均苯四甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯。繼而，藉由 SOCl_2 對所獲得的二酯進行氯化後，以與合成例 1 相同的方法，藉由 4,4'-氧基二苯胺來轉換成聚醯亞胺前驅物樹脂，並以與合成例 1 相同的方法獲得聚醯亞胺前驅物樹脂。

【0158】 (合成例 4) [來自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二苯胺、3-羥基苳醇及甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物樹脂 (B-4；具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂)的合成]

將 14.06 g (64.5 毫莫耳)的均苯四甲酸二酐(於 140°C 下乾燥 12 小時)、18.6 g (129 毫莫耳)的甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、0.05 g 的對苯二酚、10.7 g 的吡啶、及 140 g 的二甘醇二甲醚混合，並於 60°C 的溫度下攪拌 18 小時，而製造均苯四甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯。

另外，使 14.06 g (64.5 毫莫耳)的均苯四甲酸二酐(於 140°C 下乾燥 12 小時)、及 16.33 g (131.58 毫莫耳)的 3-羥基苳醇懸浮於 50 ml 的 N-甲基吡咯啶酮中，利用分子篩進行乾燥後，於 100°C 下對懸浮液進行 3 小時加熱，而製造均苯四甲酸與 3-羥基苳醇的二酯。

藉由 SOCl_2 對均苯四甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯、及均苯四甲酸與 3-羥基苄醇的二酯的等莫耳混合物進行氯化後，以與合成例 1 相同的方法，藉由 4,4'-氧基二苯胺來轉換成聚醯亞胺前驅物樹脂，並以與合成例 1 相同的方法獲得聚醯亞胺前驅物樹脂。

【0159】（合成例 5）[來自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二苯胺、苄醇及甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物樹脂（B-5；具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂）的合成]

將 14.06 g（64.5 毫莫耳）的均苯四甲酸二酐（於 140°C 下乾燥 12 小時）、18.6 g（129 毫莫耳）的甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、0.05 g 的對苯二酚、10.7 g 的吡啶、及 140 g 的二甘醇二甲醚混合，並於 60°C 的溫度下攪拌 18 小時，而製造均苯四甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯。

另外，使 14.06 g（64.5 毫莫耳）的均苯四甲酸二酐（於 140°C 下乾燥 12 小時）、及 14.22 g（131.58 毫莫耳）的苄醇懸浮於 50 ml 的 N-甲基吡咯啶酮中，利用分子篩進行乾燥後，於 100°C 下對懸浮液進行 3 小時加熱，而製造均苯四甲酸與苄醇的二酯。

藉由 SOCl_2 對均苯四甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯、及均苯四甲酸與苄醇的二酯的等莫耳混合物進行氯化後，以與合成例 1 相同的方法，藉由 4,4'-氧基二苯胺來轉換成聚醯亞胺前驅物樹脂，並以與合成例 1 相同的方法獲得聚醯亞胺前驅物樹脂。

【0160】＜鹼產生溫度＞

使用示差掃描熱量測定 (Q2000 TA 公司製造)，於耐壓膠囊中以 5°C/min 將 (A) 特定化合物加熱至 250°C 為止，讀取溫度最低的發熱峰值的峰值溫度，並將該峰值溫度作為鹼產生溫度進行測定。

【0161】 <試驗例 1>

[實施例 1～實施例 20、比較例 1～比較例 9]

將下述記載的成分混合，而製備熱硬化性樹脂組成物的塗佈液。

<熱硬化性樹脂組成物的組成>

(A) 特定化合物：表 1 記載的質量%

(B) 聚醯亞胺前驅物樹脂：表 1 記載的質量%

(C) 聚合性化合物：表 1 記載的質量%

(D) 熱聚合起始劑：表 1 記載的質量%

(其他成分)

γ -丁內酯：60 質量%

【0162】 使各熱硬化性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器來進行加壓過濾後，旋塗於矽晶圓上 (3500 rpm, 30 秒) 來應用。於加熱板上，以 100°C 將應用熱硬化性樹脂組成物的矽晶圓乾燥 5 分鐘，而於矽晶圓上形成厚度為 10 μm 的均勻的樹脂層。

【0163】 [實施例 21]

<熱硬化性樹脂組成物的組成>

(A) 特定化合物：表 1 記載的質量%

(B) 聚醯亞胺前驅物樹脂：表 1 記載的質量%

(C) 聚合性化合物：表 1 記載的質量%

(E) 光聚合起始劑：表 1 記載的質量%

(其他成分)

γ -丁內酯：60 質量%

【0164】 使熱硬化性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器來進行加壓過濾後，旋塗於矽晶圓上（3500 rpm，30 秒）來應用。於加熱板上，以 100℃ 將應用熱硬化性樹脂組成物的矽晶圓乾燥 5 分鐘，而於矽晶圓上形成厚度為 10 μm 的均勻的膜，使用對準器（Karl-Suss MA150）以 500 mJ 進行曝光。曝光是利用高壓水銀燈來進行，測定波長 365 nm 下的曝光能量。

【0165】 <評價>

[硬化性]

使熱硬化性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器來進行加壓過濾後，旋塗於矽晶圓上（1200 rpm，30 秒）來應用。於加熱板上，以 100℃ 將應用熱硬化性樹脂組成物的矽晶圓乾燥 5 分鐘，而於矽晶圓上形成厚度為 10 μm 的均勻的膜。

自矽晶圓上剝取所述膜，於氮氣中，進行維持為 250℃ 的狀態下的熱重量分析（熱重分析（Thermal Gravimetric Analysis，TGA）測定），並評價環化時間。聚醯亞胺前驅物樹脂伴隨環化反應的進行，產生質量減少，因此藉由以下的基準來評價不再產生質量減少為止的時間。時間越短，表示環化速度變得越快，而成

為較佳的結果。

A：超過 10 分鐘且為 30 分鐘以下

B：超過 30 分鐘且為 60 分鐘以下

C：超過 60 分鐘且為 120 分鐘以下

D：超過 200 分鐘。或者未進行環化。

【0166】 [穩定性]

於製備熱硬化性樹脂組成物後，將加入有熱硬化性樹脂組成物 10 g 的容器密閉，並於 25℃、濕度 65%的環境下靜置。以熱硬化性樹脂組成物進行環化，至固體析出為止的時間來評價穩定性。時間越長，組成物的穩定性越高，而成為較佳的結果。固體的析出是利用孔徑為 0.8 μm 的網眼進行過濾，並以目視觀察有無網眼狀的異物。

A：即便超過 30 日，亦未看到固體的析出

B：於超過 20 日、30 日以內固體析出

C：於超過 10 日、20 日以內固體析出

D：於超過 5 日、10 日以內固體析出

E：於 5 日以內固體析出

【0167】 [耐熱性]

自矽晶圓上剝取所述膜，於氮氣中，進行維持為 350℃、3 小時的狀態下的熱重量分析 (TGA 測定)，並評價質量減少率。藉由以下的基準評價耐熱性。3 小時後的質量減少率越小表示耐熱性越高，而成為較佳的結果，作為評價結果，於實用方面而言，較

佳為 A～C。

A：1 質量%以下

B：超過 1 質量%且為 5 質量%以下

C：超過 5 質量%且為 10 質量%以下

D：超過 10 質量%者

【0168】 [表 1]

	(A) 特定化合物		(B) 聚醣亞胺前驅物		(C) 聚合性化合物		(D) 熱聚合起始劑		(E) 光聚合起始劑		結果		
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	硬化性	穩定性	耐熱性
實施例 1	A-1	5	B-1	35							A	A	C
實施例 2	A-1	5	B-2	35							A	A	C
實施例 3	A-1	5	B-3	35							A	A	B
實施例 4	A-1	5	B-4	35							A	A	B
實施例 5	A-1	5	B-5	35							A	A	B
實施例 6	A-2	5	B-3	35							A	A	B
實施例 7	A-3	5	B-3	35							A	A	B
實施例 8	A-4	5	B-3	35							A	A	B
實施例 9	A-5	5	B-3	35							A	A	B
實施例 10	A-6	5	B-3	35							A	A	B
實施例 11	A-7	5	B-3	35							A	A	B
實施例 12	A-8	5	B-3	35							A	A	B
實施例 13	A-9	5	B-3	35							A	A	B
實施例 14	A-10	5	B-3	35							B	B	B
實施例 15	A-11	5	B-3	35							B	B	B
實施例 16	A-12	5	B-3	35							B	B	B
實施例 17	A-1	5	B-3	30	C-1	5					A	A	A
實施例 18	A-1	5	B-3	30	C-2	5					A	A	A
實施例 19	A-1	5	B-3	30	C-3	5					A	A	A
實施例 20	A-1	4.5	B-3	30	C-3	5	D-1	0.5			A	A	A
實施例 21	A-1	4.5	B-3	30	C-3	5			E-1	0.5	A	A	A
比較例 1	X-1	5	B-3	35							A	D	B
比較例 2	X-2	5	B-3	35							A	E	B
比較例 3	X-3	5	B-3	35							A	E	B
比較例 4	X-4	5	B-3	30	C-1	5					D	D	A
比較例 5	X-5	5	B-3	30	C-2	5					D	D	A
比較例 6	X-6	5	B-3	30	C-3	5					D	D	A
比較例 7	X-7	5	B-3	30	C-3	5					C	A	A
比較例 8	X-8	4.5	B-3	30	C-3	5	D-1	0.5			C	A	A
比較例 9	X-1	5	B-1	35							A	D	D

【0169】 根據所述結果，可知實施例 1～實施例 21 的熱硬化性樹脂組成物的硬化性及穩定性優異。

相對於此，比較例 1～比較例 9 的熱硬化性樹脂組成物的硬化性及穩定性的至少一者比實施例的熱硬化性樹脂組成物差。

【0170】 表 1 中所記載的略稱如下所述。

(A) 特定化合物

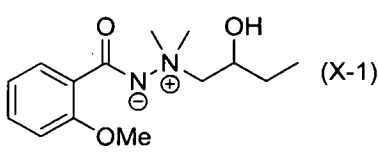
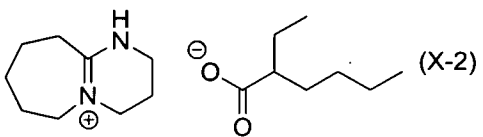
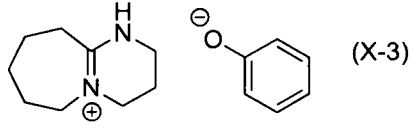
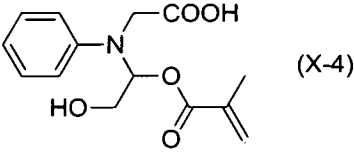
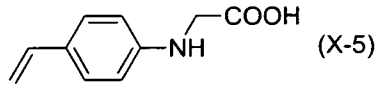
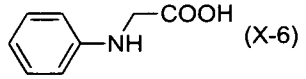
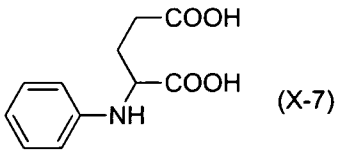
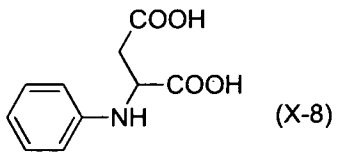
A-1～A-12：下述結構（式中，Me 表示甲基）。

[表 2]

結構	提供方	鹼產生溫度
(A-1)	合成品	145℃
(A-2)	合成品	140℃
(A-3)	合成品	140℃
(A-4)	合成品	150℃
(A-5)	合成品	155℃
(A-6)	合成品	155℃
(A-7)	合成品	155℃
(A-8)	合成品	145℃
(A-9)	合成品	140℃
(A-10)	合成品	190℃
(A-11)	和光公司製造	225℃
(A-12)	和光公司製造	225℃

·X-1～X-8(比較用化合物):下述結構(式中,Me表示甲基)。

[表 3]

結構	提供方	鹼產生溫度
 (X-1)	藉由WO2009/084229記載的方法來合成	80℃
 (X-2)	三亞普羅 (San-Apro) 公司製造	90℃
 (X-3)	三亞普羅 (San-Apro) 公司製造	90℃
 (X-4)	藉由日本專利特開2006-282880號公報中所記載的方法來合成	超過250℃
 (X-5)	藉由日本專利特開2006-282880號公報中所記載的方法來合成	超過250℃
 (X-6)	和光公司製造	超過250℃
 (X-7)	合成品	超過200℃
 (X-8)	合成品	超過200℃

【0171】 (B) 聚醯亞胺前驅物樹脂

B-1～B-5：合成例 1～合成例 5 中所合成的聚醯亞胺前驅物
樹脂 B-1～聚醯亞胺前驅物樹脂 B-5

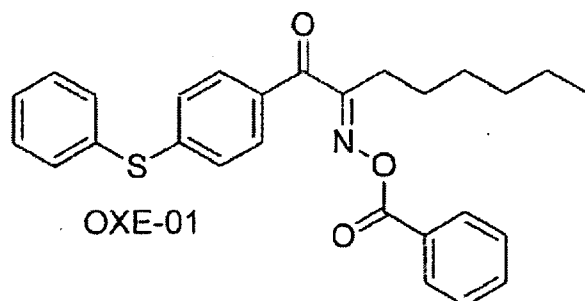
【0173】 (D) 熱聚合起始劑

D-1：帕比優提 (Perbutyl) Z (日油 (股份) 製造，過氧化苯甲酸第三丁酯，分解溫度 (10 小時半衰期溫度=104℃))

【0174】 (E) 光聚合起始劑

E-1：豔佳固 (IRGACURE) OXE-01 (巴斯夫公司製造)

[化 23]



【0175】 < 實施例 100 >

使實施例 1 的熱硬化性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器來進行加壓過濾後，旋塗於形成有銅薄層的樹脂基板上 (3500 rpm, 30 秒) 來應用。於 100℃ 下，將應用於樹脂基板上的熱硬化性樹脂組成物乾燥 5 分鐘。

繼而，於 180℃ 下進行 20 分鐘加熱。如此，形成再配線用層間絕緣膜。

該再配線用層間絕緣膜的絕緣性優異。

另外，使用該再配線用層間絕緣膜來製造半導體元件的結果，確認無問題地進行動作。

再者，即便將聚醯亞胺前驅物樹脂變更成聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂、聚苯并噁唑前驅物，亦可獲得相同的效果。

【符號說明】

【0176】

100：半導體元件

101a～101d：半導體器件

101：積層體

102b～10d：貫穿電極

103a～103e：金屬凸塊

105：再配線層

110、110a、110b：底部填充層

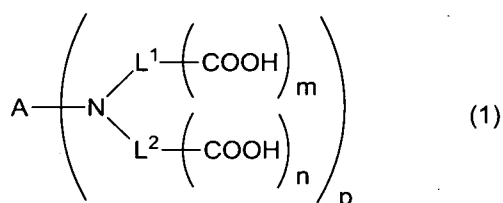
115：絕緣層

120：配線基板

120a：表面電極

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種熱硬化性樹脂組成物，其包括由下述通式 (1) 所表示的化合物、與利用鹼進行環化並進行硬化的熱硬化性樹脂；



於通式 (1) 中，A 表示 p 價的有機基，L¹ 表示 (m+1) 價的連結基，L² 表示 (n+1) 價的連結基，m 表示 1 以上的整數，n 表示 1 以上的整數，p 表示 1 以上的整數。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於所述通式 (1) 中，A 為芳香族環基。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於所述通式 (1) 中，A 為苯環。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於所述通式 (1) 中，L¹ 及 L² 分別獨立地為伸烷基。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於通式 (1) 中，m、n 及 p 分別為 1。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中由所述通式 (1) 所表示的化合物為 N-芳基亞胺基二乙酸。

【第 7 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中所述熱硬化性樹脂為選自聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂及聚苯并噁唑前驅物樹脂中的至少一種。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中所述熱硬化性樹脂具有乙烯性不飽和鍵。

【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其更包括具有乙烯性不飽和鍵的化合物作為聚合性化合物。

【第 10 項】如申請專利範圍第 8 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其更包括光聚合起始劑。

【第 11 項】一種硬化膜，其是使如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物硬化而成。

【第 12 項】如申請專利範圍第 11 項所述的硬化膜，其為再配線用層間絕緣膜。

【第 13 項】一種硬化膜的製造方法，其包括：將如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物應用於基板上的步驟、及對應用於基板上的所述熱硬化性樹脂組成物進行硬化的步驟。

【第 14 項】一種半導體元件，其包括如申請專利範圍第 11 項所述的硬化膜、或藉由如申請專利範圍第 13 項所述的方法所製造的硬化膜。



為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【發明說明書】

【中文發明名稱】熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。具體而言，本發明是有關於一種可較佳地用於半導體元件的絕緣層等的形成的熱硬化性樹脂組成物、使用該熱硬化性樹脂組成物的硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。

【先前技術】

【0002】 進行聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚苯并噁唑樹脂等的環化並進行硬化的熱硬化性樹脂因耐熱性及絕緣性優異，故用於半導體元件的絕緣層等。

另外，所述熱硬化性樹脂因對於溶媒的溶解性低，故以環化反應前的前驅物樹脂（聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂、聚苯并噁唑前驅物樹脂）的狀態使用，於應用於基板等後，進行加熱並對熱硬化性樹脂進行環化而形成硬化膜。

【0003】 例如，於專利文獻 1、專利文獻 2 中揭示有一種包括具有自由基聚合性基的聚醯亞胺前驅物樹脂與光聚合起始劑的組成物。

於專利文獻 3 中揭示有一種含有酯基包含光聚合性烯烴雙鍵的聚醯胺的酯的組成物。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

於專利文獻 4 中揭示有一種包括聚醯亞胺前驅物樹脂與藉由放射線而產生鹼性物質的化合物的組成物。

於專利文獻 5 中揭示有一種含有 N-芳香族甘胺酸衍生物與高分子前驅物的感光性樹脂組成物。

於專利文獻 6 中揭示有一種聚醯亞胺前驅物樹脂組成物，其包括：聚醯亞胺前驅物；熱鹼產生劑，包含藉由以 200℃ 以下的溫度進行加熱而引起熱分解並產生二級胺的中性化合物；以及溶媒。

【0004】 另一方面，於專利文獻 7 中揭示有一種具有圖像形成層的平版印刷版原版，所述圖像形成層含有紅外線吸收劑、聚合起始劑、聚合性化合物、疏水性黏合劑及 N-苯基亞胺基二乙酸。

另外，於專利文獻 8 中揭示有一種含有 N-苯基亞胺基二乙酸與黏合劑聚合物的雷射分解性樹脂組成物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 63-27834 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 07-5688 號公報

[專利文獻 3]美國專利第 4548891 號說明書

[專利文獻 4]日本專利特開 2003-084435 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2006-282880 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2007-56196 號公報

[專利文獻 7]日本專利特開 2009-237175 號公報

[專利文獻 8]日本專利特開 2008-63553 號公報

第 2 頁，共 84 頁(發明說明書)

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

【0006】 聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂、聚苯并噁唑前驅物樹脂等藉由鹼而進行環化並進行硬化的熱硬化性樹脂可形成耐熱性優異的硬化膜，但於該些熱硬化性樹脂的環化反應中需要高溫下的熱處理。因此，當使用此種熱硬化性樹脂來形成半導體元件的絕緣層等時，存在因熱硬化性樹脂的環化反應時的加熱，而對電子零件等產生熱損傷等之虞，要求環化溫度的進一步的降低。

【0007】 本發明者對專利文獻 1～專利文獻 4 所揭示的組成物進行了研究，結果可知熱硬化性樹脂的環化反應的溫度高，低溫下的硬化性並不充分。

【0008】 另外，於專利文獻 5 中，如段落號 0014 中所記載般，其是以提供如下的感光性樹脂組成物為目的的發明，即不論聚醯亞胺前驅物樹脂的種類，均可獲得大的溶解性對比度，結果可保持足夠的製程範圍，並獲得形狀良好的圖案，為了達成該目的，而將 N-芳香族甘胺酸衍生物用作光鹼產生劑。即，於專利文獻 5 中，將對 N-芳香族甘胺酸衍生物照射光而產生的胺作為觸媒來進行聚醯亞胺前驅物樹脂的醯亞胺化，藉此使曝光部硬化，而對曝光部與未曝光部之間賦予溶解性的差。

但是，於專利文獻 5 中，並未進行關於使環化溫度下降的研究，於實施例中，在 300℃ 下進行 1 小時加熱來進行醯亞胺化。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【0009】 另外，專利文獻 6 中，使用包含藉由以 200℃ 以下的溫度進行加熱而引起熱分解並產生二級胺的中性化合物的熱鹼產生劑，但根據本發明者的研究，可知該熱鹼產生劑於組成物中，處於解離與非解離的平衡狀態。因此，可知於組成物的保存過程中，聚醯亞胺前驅物樹脂進行環化反應而容易產生膠化等，穩定性欠佳。

【0010】 另一方面，於專利文獻 7、專利文獻 8 中，揭示有將 N-苯基亞胺基二乙酸等羧酸化合物用於平版印刷版原版的圖像形成層、或雷射分解性樹脂組成物，但並無關於使熱硬化性樹脂的環化溫度下降的記載或教示。

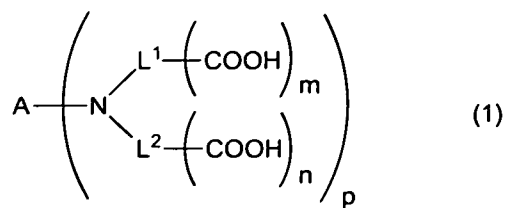
【0011】 因此，本發明的目的在於提供一種可於低溫下進行熱硬化性樹脂的環化反應且穩定性優異的熱硬化性樹脂組成物、使用該熱硬化性樹脂組成物的硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。

[解決課題之手段]

【0012】 本發明者進行詳細研究的結果，發現藉由併用由下述通式(1)所表示的化合物、與利用鹼進行環化並進行硬化的熱硬化性樹脂，可提供熱硬化性樹脂的環化溫度低、且穩定性優異的熱硬化性樹脂組成物，從而完成了本發明。本發明提供以下者。

<1> 一種熱硬化性樹脂組成物，其包括由下述通式(1)所表示的化合物、與利用鹼進行環化並進行硬化的熱硬化性樹脂；

[化 1]



於通式(1)中，A表示p價的有機基，L¹表示(m+1)價的連結基，L²表示(n+1)價的連結基，m表示1以上的整數，n表示1以上的整數，p表示1以上的整數。

<2> 如<1>所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於通式(1)中，A為芳香族環基。

<3> 如<1>或<2>所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於通式(1)中，A為苯環。

<4> 如<1>至<3>中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於通式(1)中，L¹及L²分別獨立地為伸烷基。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於通式(1)中，m、n及p分別為1。

<6> 如<1>至<5>中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中由通式(1)所表示的化合物為N-芳基亞胺基二乙酸。

<7> 如<1>至<6>中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中熱硬化性樹脂為選自聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂及聚苯并噁唑前驅物樹脂中的至少一種。

<8> 如<1>至<7>中任一項所述的熱硬化性樹脂組成

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

物，其中熱硬化性樹脂具有乙烯性不飽和鍵。

< 9 > 如 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物，其更包括具有乙烯性不飽和鍵的化合物作為聚合性化合物。

< 10 > 如 < 8 > 或 < 9 > 所述的熱硬化性樹脂組成物，其更包括光聚合起始劑。

< 11 > 一種硬化膜，其是使如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物硬化而成。

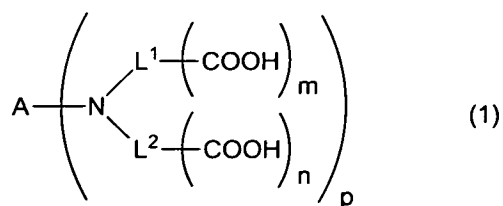
< 12 > 如 < 11 > 所述的硬化膜，其為再配線用層間絕緣膜。

< 13 > 一種硬化膜的製造方法，其包括：將如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物應用於基板上的步驟、及對應用於基板上的熱硬化性樹脂組成物進行硬化的步驟。

< 14 > 一種半導體元件，其包括如 < 11 > 所述的硬化膜、或藉由如 < 13 > 所述的方法所製造的硬化膜。

< 15 > 一種熱鹼產生劑，其為由下述通式 (1) 所表示的化合物；

[化 2]



於通式 (1) 中，A 表示 p 價的有機基，L¹ 表示 (m+1) 價的

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

連結基， L^2 表示 $(n+1)$ 價的連結基， m 表示 1 以上的整數， n 表示 1 以上的整數， p 表示 1 以上的整數。

<16> 如<15>所述的熱鹼產生劑，其中於通式(1)中， A 為芳香族環基。

<17> 如<15>或<16>所述的熱鹼產生劑，其中於通式(1)中， A 為苯環。

<18> 如<15>至<17>中任一項所述的熱鹼產生劑，其中於通式(1)中， L^1 及 L^2 分別獨立地為伸烷基。

<19> 如<15>至<18>中任一項所述的熱鹼產生劑，其中於通式(1)中， m 、 n 及 p 分別為 1。

<20> 如<15>至<19>中任一項所述的熱鹼產生劑，其中由通式(1)所表示的化合物為 N -芳基亞胺基二乙酸。

[發明的效果]

【0013】 藉由本發明，可提供一種可於低溫下進行熱硬化性樹脂的環化反應且穩定性優異的熱硬化性樹脂組成物、使用該熱硬化性樹脂組成物的硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖 1 是表示本發明的半導體元件的一實施形態的構成的概略圖。

【實施方式】

【0015】 以下所記載的本發明中的構成要素的說明有時基於本

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

發明的具有代表性的實施形態來進行，但本發明並不限定於此種實施形態。

於本說明書中的基（原子團）的表述中，未記載經取代及未經取代的表述包含不具有取代基的基（原子團），並且亦包含具有取代基的基（原子團）。例如，所謂「烷基」，不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。

於本說明書中，「光化射線」是指例如水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（極紫外（Extreme Ultraviolet, EUV）光）、X 射線、電子束等。另外，於本發明中，光是指光化射線或放射線。只要事先無特別說明，則本說明書中的「曝光」不僅包含利用水銀燈、以準分子雷射為代表的遠紫外線、X 射線、EUV 光等進行的曝光，利用電子束、離子束等粒子束進行的描繪亦包含於曝光中。

於本說明書中，使用「～」來表示的數值範圍是指包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

於本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」表示「丙烯酸酯」及「甲基丙烯酸酯」的兩者、或任一者，「(甲基)烯丙基」表示「烯丙基」及「甲基烯丙基」的兩者、或任一者，「(甲基)丙烯酸」表示「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」的兩者、或任一者，「(甲基)丙烯醯基」表示「丙烯醯基」及「甲基丙烯醯基」的兩者、或任一者。

於本說明書中，「步驟」這一用語不僅是指獨立的步驟，即便

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

於無法與其他步驟明確地加以區分的情形下，只要達成該步驟的預期的作用，則亦包含於本用語中。

於本說明書中，固體成分濃度是指除溶劑以外的其他成分的質量相對於組成物的總質量的質量百分率。另外，只要無特別敘述，則固體成分濃度是指 25℃ 下的濃度。

於本說明書中，重量平均分子量作為藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定所得的聚苯乙烯換算值來定義。於本說明書中，重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）例如可藉由使用 HLC-8220（東曹（Tosoh）（股份）製造），並將 TSKgel Super AWM-H（東曹（股份）製造，6.0 mm 內徑（Inner Diameter，ID）×15.0 cm）用作管柱來求出。只要無特別敘述，則將溶離液設為使用 10 mmol/L 的溴化鋰 N-甲基吡咯啉酮（N-Methylpyrrolidinone，NMP）溶液進行了測定者。

【0016】 <熱硬化性樹脂組成物>

本發明的熱硬化性樹脂組成物包括由通式（1）所表示的化合物、與利用鹼進行環化且硬化得到促進的熱硬化性樹脂。

藉由本發明的熱硬化性樹脂組成物，可於低溫下進行熱硬化性樹脂的環化反應，而可製成穩定性優異的熱硬化性樹脂組成物。推測此種效果是基於以下理由。即，由通式（1）所表示的化合物於室溫下為酸性，但藉由加熱，羧基脫碳酸或脫水環化而消失，藉此之前得到中和而鈍化的胺部位變成活性，由此變成鹼性。而且認為，藉由自由通式（1）所表示的化合物產生的鹼，熱硬化

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

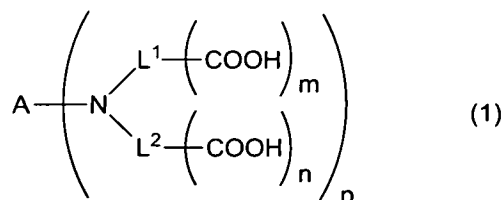
性樹脂的環化反應得到促進。另外，如上所述，由通式（1）所表示的化合物於室溫下為酸性，故無法促進熱硬化性樹脂的環化反應。因此，即便於將由通式（1）所表示的化合物、與利用鹼進行環化且硬化得到促進的熱硬化性樹脂混合的狀態下長期保存，只要不加熱，反應就不會進行，故較佳。

以下對本發明進行詳細說明。

【0017】 <<由通式（1）所表示的化合物>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物包括由通式（1）所表示的化合物。該化合物為藉由加熱產生鹼，從而作為熱鹼產生劑發揮功能者。加熱前通常作為酸性化合物而存在。再者，於本說明書中，所謂酸性化合物，是指如下的化合物：將化合物 1 g 提取至容器中，添加離子交換水與四氫呋喃的混合液（質量比為水/四氫呋喃=1/4）50 mL，並於室溫下攪拌 1 小時。使用 pH 計，於 20℃ 下對該溶液進行測定的值未滿 7。

【0018】 [化 3]



於通式（1）中，A 表示 p 價的有機基，L¹ 表示（m+1）價的連結基，L² 表示（n+1）價的連結基，m 表示 1 以上的整數，n 表

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

示 1 以上的整數， p 表示 1 以上的整數

【0019】 通式 (1) 中， A 表示 p 價的有機基。作為有機基，可列舉脂肪族基、芳香族環基等，較佳為芳香族環基。藉由將 A 設為芳香族環基，可容易地以更低的溫度產生沸點高的鹼。藉由提高所產生的鹼的沸點，難以因熱硬化性樹脂的硬化時的加熱而揮發或分解，可使熱硬化性樹脂的環化更有效地進行。

作為一價的脂肪族基，例如可列舉：烷基、環烷基、烯基等。

烷基的碳數較佳為 1~30，更佳為 1~20，進而更佳為 1~10。烷基可為直鏈、分支的任一種。烷基可具有取代基，亦可未經取代。作為烷基的具體例，可列舉：甲基、乙基、第三丁基、十二基等。

環烷基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~20，進而更佳為 3~10。環烷基可具有取代基，亦可未經取代。作為環烷基的具體例，可列舉：環戊基、環己基、環庚基、金剛烷基等。

烯基的碳數較佳為 2~30，更佳為 2~20，進而更佳為 2~10。烯基可為直鏈、分支的任一種。烯基可具有取代基，亦可未經取代。作為烯基，可列舉：乙烯基、(甲基)烯丙基等。

作為二價以上的脂肪族基，可列舉自所述一價的脂肪族基中去除 1 個以上的氫原子而成的基。

作為芳香族環基，可為單環，亦可為多環。芳香族環基亦可為含有雜原子的雜芳香族環基。芳香族環基可具有取代基，亦可未經取代。較佳為未經取代。作為芳香族環基的具體例，可列舉

修正日期:104 年 9 月 16 日

【0020】 作為 A 所表示的有機基可具有的取代基的例子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等鹵素原子；甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等烷氧基；苯氧基及對甲苯氧基等芳氧基；甲氧基羰基、丁氧基羰基及苯氧基羰基等烷氧基羰基；乙醯氧基、丙醯氧基及苯甲醯氧基等醯氧基；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及甲氧草醯基等醯基；甲基巰基及第三丁基巰基等烷基巰基；苯基巰基及對甲苯基巰基等芳基巰基；甲基、乙基、第三丁基及十二基等烷基；環戊基、環己基、環庚基、

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

金剛烷基等環烷基；苯基、對甲苯基、二甲苯基、枯烯基、萘基、蒽基及菲基等芳基；羥基；羧基；甲醯基；磺基；氰基；烷基胺基羰基；芳基胺基羰基；磺醯胺基；矽烷基；胺基；單烷基胺基；二烷基胺基；芳基胺基；及二芳基胺基；硫氧基；或該些的組合。

【0021】 L^1 表示 $(m+1)$ 價的連結基， L^2 表示 $(n+1)$ 價的連結基。作為連結基，並無特別限定，可列舉： $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~10 的直鏈伸烷基或分支伸烷基）、伸環烷基（較佳為碳數 3~10 的伸環烷基）、伸烯基（較佳為碳數 1~10 的直鏈伸烯基或分支伸烯基）或該些的多個連結而成的連結基等。連結基的總碳數較佳為 3 以下。連結基較佳為伸烷基、伸環烷基、伸烯基，更佳為直鏈伸烷基或分支伸烷基，進而更佳為直鏈伸烷基，特佳為伸乙基或亞甲基，進而特佳為亞甲基。

【0022】 m 及 n 表示 1 以上的整數，較佳為 1 或 2，更佳為 1。 m 及 n 的上限為 L^1 及 L^2 所表示的連結基可採用的取代基的最大數。若 m 及 n 為 1，則藉由 200℃ 以下的加熱，而容易產生沸點高的三級胺。進而，可提昇熱硬化性樹脂組成物的穩定性。

p 表示 1 以上的整數，較佳為 1 或 2，更佳為 1。 p 的上限為 A 所表示的有機基可採用的取代基的最大數。若 p 為 1，則藉由 200℃ 以下的加熱，而容易產生沸點高的三級胺。

【0023】 由通式 (1) 所表示的化合物較佳為 N -芳基亞胺基二乙酸。 N -芳基亞胺基二乙酸是通式 (1) 中的 A 為芳香族環基、 L^1

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

及 L^2 為亞甲基、 m 為 1、 n 為 1、 p 為 1 的化合物。N-芳基亞胺基二乙酸藉由 200°C 以下的加熱，而容易產生沸點高的三級胺。

【0024】 由通式 (1) 所表示的化合物較佳為若加熱至 $120^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 則產生鹼的化合物，更佳為於 $120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 下產生鹼的化合物。鹼產生溫度例如可使用示差掃描熱量測定，於耐壓膠囊中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 將化合物加熱至 250°C 為止，讀取溫度最低的發熱峰值的峰值溫度，並將該峰值溫度作為鹼產生溫度來進行測定。

藉由通式 (1) 所表示的化合物所產生的鹼較佳為二級胺或三級胺，更佳為三級胺。三級胺因鹼性高，故可進一步降低熱硬化性樹脂的環化溫度。

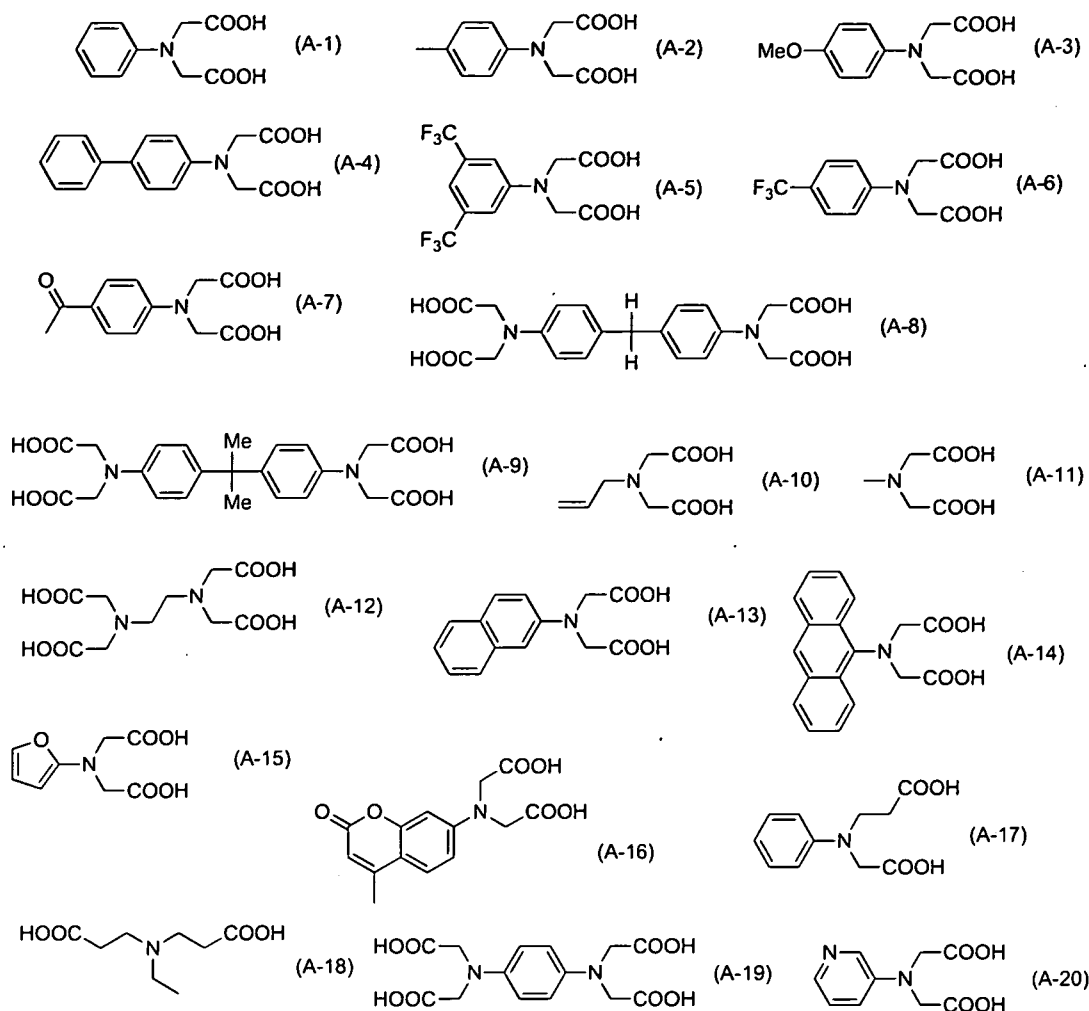
藉由通式 (1) 所表示的化合物所產生的鹼的沸點較佳為 80°C 以上，更佳為 100°C 以上，進而更佳為 140°C 以上。另外，所產生的鹼的分子量較佳為 $80 \sim 2000$ 。下限更佳為 100 以上。上限更佳為 500 以下。再者，分子量的值為根據結構式所求出的理論值。

【0025】 以下，記載由通式 (1) 所表示的化合物的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。該些分別可單獨使用、或將兩種以上混合使用。再者，以下的式中的 Me 表示甲基。以下所示的化合物之中，較佳為 (A-1) ~ (A-9)、(A-13) ~ (A-17)、(A-19)、(A-20)，更佳為 (A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-8)、(A-9)、(A-19)。

【0026】 [化 4]

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日



【0027】 相對於本發明的熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，由通式（1）所表示的化合物的含量較佳為 0.1 質量%～50 質量%。下限更佳為 0.5 質量%以上，進而更佳為 1 質量%以上。上限更佳為 30 質量%以下，進而更佳為 20 質量%以下。若由通式（1）所表示的化合物的含量為所述範圍，則可於低溫下進行熱硬化性樹脂的環化，並可藉由低溫下的熱處理來形成耐熱性優異的硬化膜。

本發明的熱硬化性樹脂組成物較佳為相對於熱硬化性樹脂 100 質量份，含有由通式（1）所表示的化合物 0.1 質量份～30 質量份，更較佳為含有 1 質量份～20 質量份。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

由通式(1)所表示的化合物可使用一種或兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0028】 <<熱硬化性樹脂>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物包括藉由鹼而進行環化且硬化得到促進的熱硬化性樹脂。熱硬化性樹脂較佳為藉由加熱而產生環化反應並可形成含有雜環的聚合物的含有雜環的聚合物前驅物樹脂。作為含有雜環的聚合物前驅物樹脂，較佳為選自聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂、及聚苯并噁唑前驅物樹脂中的一種以上，更佳為聚醯亞胺前驅物樹脂或聚苯并噁唑前驅物樹脂，進而更佳為聚醯亞胺前驅物樹脂。根據該形態，容易形成耐熱性更優異的硬化膜。另外，該些熱硬化性樹脂的環化溫度高，先前加熱至 300℃ 以上來進行環化，但根據本發明，即便是該些熱硬化性樹脂，亦可藉由 300℃ 以下（較佳為 200℃ 以下，更佳為 180℃ 以下）的加熱來使環化反應充分地進行，從而可更顯著地獲得本發明的效果。

於本發明中，熱硬化性樹脂較佳為具有乙烯性不飽和鍵，更佳為具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂。藉由熱硬化性樹脂具有乙烯性不飽和鍵，容易形成耐熱性更優異的硬化膜。進而，當藉由光微影來進行圖案形成時，可提高感度。

相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，本發明的熱硬化性樹脂組成物中的熱硬化性樹脂的含量較佳為 30 質量%~90 質量%。下限更佳為 40 質量%以上，進而更佳為 50 質量%以上。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

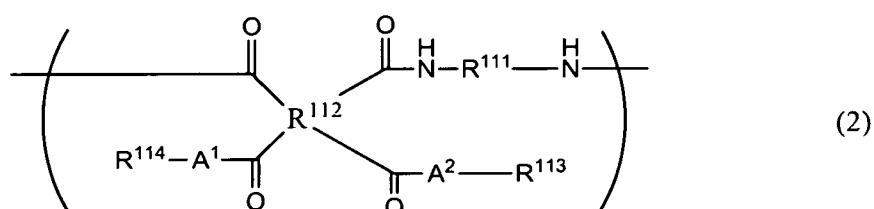
【0029】 <<< 聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂
>>>

作為聚醯亞胺前驅物樹脂，只要是可進行聚醯亞胺化的化合物，則並無特別限定，但較佳為具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂。

另外，聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂只要是可進行聚醯胺醯亞胺化的化合物，則並無特別限定，但較佳為具有乙烯性不飽和鍵的聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂。

聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂最佳為含有由下述通式(2)所表示的重複單元的化合物。

【0030】 [化 5]



通式(2)中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 $-\text{NH}-$ ， R^{111} 表示二價的有機基， R^{112} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

【0031】 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 $-\text{NH}-$ ，較佳為氧原子。

【0032】 R^{111} 表示二價的有機基。作為二價的有機基，可列舉二胺的胺基去除後所殘存的二胺殘基。作為二胺，可列舉脂肪族二

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

胺、環式脂肪族二胺或芳香族二胺等。

具體而言，可列舉以下的二胺的胺基去除後所殘存的二胺殘基等。

選自 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷及 1,6-二胺基己烷；1,2-二胺基環戊烷或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷或 1,4-二胺基環己烷、1,2-雙(胺基甲基)環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷或 1,4-雙(胺基甲基)環己烷、雙-(4-胺基環己基)甲烷、雙-(3-胺基環己基)甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷及異佛爾酮二胺；間苯二胺及對苯二胺、二胺基甲苯、4,4'-二胺基聯苯及 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯醚及 3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷及 3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒及 3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯硫醚及 3,3'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯甲酮及 3,3'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)六氟丙烷、4,4'-二胺基對聯三苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]砒、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基砒、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)]苯醚、3,3'-二乙

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基八氟聯苯、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、9,9-雙(4-胺基苯基)-10-氫蒽、3,3',4,4'-四胺基聯苯、3,3',4,4'-四胺基二苯醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基蒽醌、3,3-二羟基-4,4'-二胺基聯苯、9,9'-雙(4-胺基苯基)萸、4,4'-二甲基-3,3'-二胺基二苯基砜、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,4-二胺基枯烯及 2,5-二胺基枯烯、2,5-二甲基-對苯二胺、乙醯胍胺、2,3,5,6-四甲基-對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、2,7-二胺基萸、2,5-二胺基吡啶、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷、二胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、二胺基蒽醌、1,3-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、1,4-雙(4-胺基苯基)八氟丁烷、1,5-雙(4-胺基苯基)十氟戊烷、1,7-雙(4-胺基苯基)十四氟庚烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-雙(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、對雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-雙(3-胺基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-雙[4-(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',5,5',6,6'-六氟聯甲苯胺及 4,4'-二胺基四聯苯中的至少一種二胺的胺基去除後所殘存的二胺殘基。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【0033】 R^{112} 表示四價的有機基。作為四價的有機基，可列舉自四羧酸二酐中去除酐基後所殘存的四羧酸殘基等。

具體而言，可列舉自以下的四羧酸二酐中去除酐基後所殘存的四羧酸殘基等。

自選自均苯四甲酸二酐 (Pyromellitic dianhydride, PMDA)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯硫醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、氧基二鄰苯二甲酸的二酐、3,3',4,4'-二苯基氧化物四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、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)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、以及該些的 C1-C6 烷基衍生物及 C1-C6 烷氧基衍生物中的至少一種四羧酸二酐中去除酐基後所殘存的四羧酸殘基。

【0034】 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

作為 R^{113} 及 R^{114} 所表示的一價的有機基，可較佳地使用提昇顯影液的溶解度的取代基。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【0035】 就對於水性顯影液的溶解度的觀點而言， R^{113} 及 R^{114} 較佳為氫原子或一價的有機基。作為一價的有機基，可列舉具有鍵結於芳基碳上的 1 個、2 個或 3 個，較佳為 1 個的酸性基的芳基及芳烷基等。具體而言，可列舉：具有酸性基的碳數 6~20 的芳基、具有酸性基的碳數 7~25 的芳烷基。更具體而言，可列舉具有酸性基的苯基及具有酸性基的苄基。酸性基較佳為 HO 基。

當 R^{113} 、 R^{114} 為氫原子、2-羥基苄基、3-羥基苄基及 4-羥基苄基時，對於水性顯影液的溶解性良好，可特別適宜地用作負型熱硬化性樹脂組成物。

【0036】 就對於有機溶劑的溶解度的觀點而言， R^{113} 及 R^{114} 較佳為一價的有機基。作為一價的有機基，特佳為烷基、環烷基、芳香族環基。

作為烷基，具體而言，較佳為碳數 1~30 的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基、十八基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、1-乙基戊基、及 2-乙基己基。

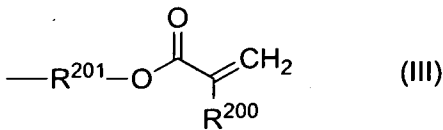
作為環烷基，具體而言，可為單環的環烷基，亦可為多環的環烷基。作為單環的環烷基，例如可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。作為多環的環烷基，例如可列舉：金剛烷基、降冰片基、冰片基、莰烯基 (camphenyl)、十氫萘基、三環癸烷基、四環癸烷基、莰二醯基、二環己基及蒎烯基 (pinenyl)。其中，就與高感度化的並存的觀點而言，最佳為環己

修正日期:104 年 9 月 16 日

作為芳香族環基，具體而言為：經取代或未經取代的苯環、萘環、戊搭烯環、茛環、萵環、庚搭烯環、二環戊二烯並苯環、芘環、稠五苯環、茕烯環、菲環、蔥環、稠四苯環、茷環、三伸苯環、萹環、聯苯環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、吲哚嗪環、吲哚環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、異苯并呋喃環、喹嗪環、喹啉環、酞嗪環、茶啶環、喹噁啉環、喹噁唑啉環、異喹啉環、吡唑環、啡啶環、吡啶環、啡啉環、噻萵環、色烯環、二苯並呋喃環、啡噁噻環、啡噻嗪環或啡嗪環。最佳為苯環。

【0038】 作為 R^{113} 及 R^{114} 所表示的聚合性基，可列舉：環氧基、氧雜環丁基、具有乙烯性不飽和鍵的基、封閉異氰酸酯基、烷氧基甲基、羥甲基、胺基等。其中，就感度良好這一理由而言，較佳為具有乙烯性不飽和鍵的基。作為具有乙烯性不飽和鍵的基，可列舉：乙烯基、(甲基)烯丙基、由下述式 (III) 所表示的基等。

【0039】 [化 6]



為第 104118221 號中文說明書無割線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【0040】 式 (III) 中, R^{200} 表示氫或甲基, 更佳為甲基。

式 (III) 中, R^{201} 表示碳數 2~12 的伸烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 或碳數 4~30 的聚氧伸烷基。

適宜的 R^{201} 的例子可列舉伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, 更佳為伸乙基、伸丙基、三亞甲基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 。

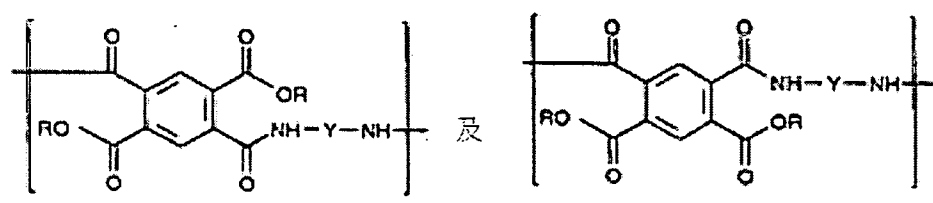
特佳為 R^{200} 為甲基, R^{201} 為伸乙基。

【0041】 通式 (2) 中的 R^{113} 及 R^{114} 為聚合性基的比例以莫耳比計, 聚合性基: 非聚合性基較佳為 100: 0~5: 95, 更佳為 100: 0~20: 80, 最佳為 100: 0~50: 50。

【0042】 聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂除可含有全部基於一種 R^{111} 或 R^{112} 的所述通式 (2) 的重複結構單元以外, 亦可含有基於該些基的 2 個以上的不同種類之重複單元。另外, 聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂可含有相互成為結構異構物的重複單元。作為通式 (2) 的單元的結構異構物對的表現方式, 例如以下表示自均苯四甲酸衍生出的 R^{112} 由均苯四甲酸殘基表示的式 (2) 的單元的例子 (A^1 及 $A^2=-\text{O}-$)。

另外, 除所述通式 (2) 的重複單元以外, 聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂亦可含有其他種類之重複結構單元。

【0043】 [化 7]

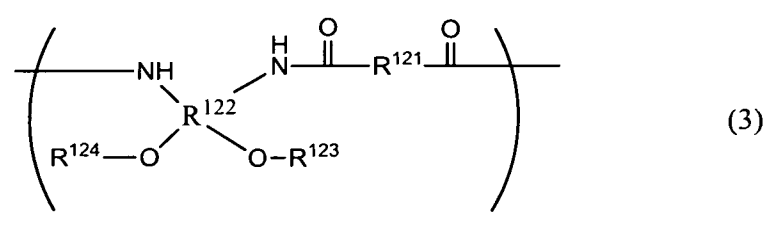


【0044】 聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂的重量平均分子量（Mw）較佳為 1,000～100,000，更佳為 3,000～50,000，最佳為 5,000～30,000。聚醯亞胺前驅物樹脂及聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂的重量平均分子量（Mw）例如可藉由利用聚苯乙烯進行了校正的凝膠過濾層析法來測定。

【0045】 <<< 聚苯并噁唑前驅物樹脂 >>>

作為聚苯并噁唑前驅物樹脂，只要是可進行聚苯并噁唑化的化合物，則並無特別限定，但較佳為具有乙烯性不飽和鍵的聚苯并噁唑前驅物樹脂。尤其，最佳為由下述通式（3）所表示的化合物。

【0046】 [化 8]



通式（3）中，R¹²¹ 表示二價的有機基，R¹²² 表示四價的有機基，R¹²³ 及 R¹²⁴ 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

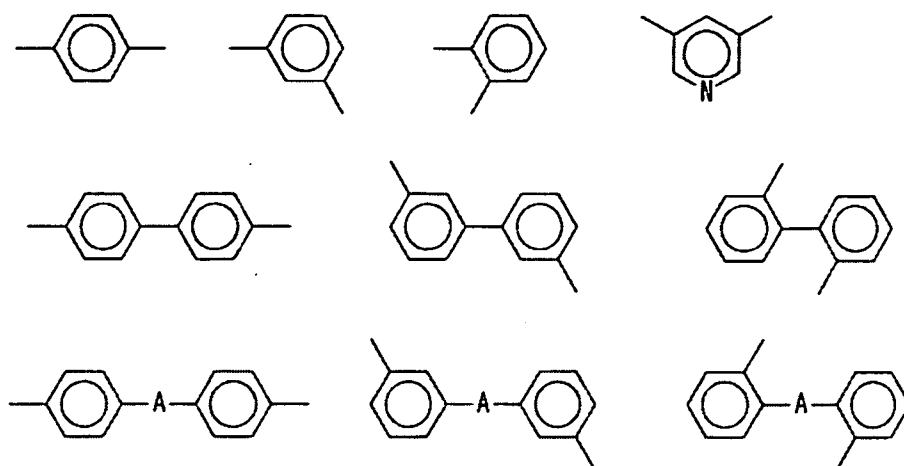
【0047】 R¹²¹ 表示二價的有機基。作為二價的有機基，較佳為芳

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

香族環基。作為芳香族環基的例子，可列舉下述者。

【0048】 [化 9]



式中，A 表示選自由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 所組成的群組中的二價的基。

【0049】 R^{122} 表示四價的有機基。作為四價的有機基，較佳為由下述通式 (A) 所表示的雙胺基苯酚的殘基。



式中，Ar 為芳基。

【0050】 作為所述通式 (A) 的雙酚，例如可列舉：3,3'-二羥基聯苯胺、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯基醚、雙-(3-胺基-4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙-(4-胺基-3-羥

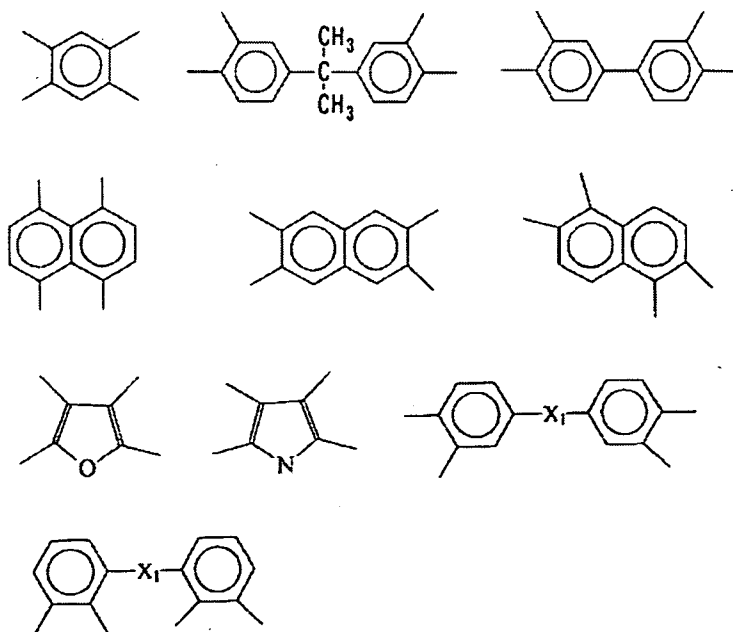
為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

基苯基)六氟丙烷、雙-(4-胺基-3-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(4-胺基-3-羥基苯基)丙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯醚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯醚、1,4-二胺基-2,5-二羥基苯、1,3-二胺基-2,4-二羥基苯、1,3-二胺基-4,6-二羥基苯等。該些雙胺基苯酚可單獨使用或混合使用。

【0051】 由通式 (A) 所表示的雙胺基苯酚之中，特佳為選自下述中的具有芳香族環基的雙胺基苯酚。

【0052】 [化 10]



式中， X_1 表示 -O-、-S-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-、-SO₂-、-NHCO-。

另外，所述結構中，通式 (A) 的結構中所含有的 -OH 與 -NH₂ 相

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

互鍵結於鄰位（鄰接位）上。

【0053】 R^{123} 及 R^{124} 表示氫原子或一價的有機基，較佳為 R^{123} 及 R^{124} 的至少一者表示聚合性基。作為聚合性基，與所述通式（2）的 R^{113} 及 R^{114} 中所說明的形態相同，較佳的範圍亦相同。

【0054】 除所述通式（3）的重複單元以外，聚苯并噁唑前驅物樹脂亦可含有其他種類的重複結構單元。

【0055】 聚苯并噁唑前驅物樹脂的重量平均分子量（Mw）較佳為 1,000～100,000，更佳為 3,000～50,000，特佳為 5,000～30,000。聚苯并噁唑前驅物樹脂的重量平均分子量（Mw）例如可藉由利用聚苯乙烯進行了校正的凝膠過濾層析法來測定。

【0056】 <<聚合性化合物>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物亦可含有所述由通式（1）所表示的化合物及熱硬化性樹脂以外的聚合性化合物。藉由含有聚合性化合物，可形成耐熱性更優異的硬化膜。進而，亦可藉由光微影來進行圖案形成。

聚合性化合物為具有聚合性基的化合物，可使用可藉由自由基來進行聚合的公知的化合物。所謂聚合性基，是指可藉由光化射線、放射線、或自由基的作用來進行聚合的基，例如可列舉具有乙烯性不飽和鍵的基等。作為具有乙烯性不飽和鍵的基，較佳為苯乙烯基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基及(甲基)烯丙基，更佳為(甲基)丙烯醯基。即，本發明中所使用的聚合性化合物較佳為具有乙烯性不飽和鍵的化合物，更佳為(甲基)丙烯酸酯化合物，進而更佳

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

為丙烯酸酯化合物。

聚合性化合物為產業領域中廣為人知者，於本發明中可無特別限定地使用該些聚合性化合物。該些聚合性化合物例如可為單體、預聚物、寡聚物或該些的混合物以及該些的多聚體等化學形態的任一種。

【0057】 於本發明中，單體型的聚合性化合物（以下，亦稱為聚合性單體）是與高分子化合物不同的化合物。聚合性單體典型的是低分子化合物，較佳為分子量為 2000 以下的低分子化合物，更佳為分子量為 1500 以下的低分子化合物，進而更佳為分子量為 900 以下的低分子化合物。再者，聚合性單體的分子量通常為 100 以上。

另外，寡聚物型的聚合性化合物（以下，亦稱為聚合性寡聚物）典型的是分子量比較低的聚合物，較佳為 10 個～100 個聚合性單體鍵結而成的聚合物。作為分子量，藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）所得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量較佳為 2000～20000，更佳為 2000～15000，最佳為 2000～10000。

【0058】 本發明中的聚合性化合物的官能基數是指 1 分子中的聚合性基的數量。

就解析性的觀點而言，聚合性化合物較佳為包含至少一種含有 2 個以上的聚合性基的二官能以上的聚合性化合物，更佳為包含至少一種三官能以上的聚合性化合物。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

另外，就形成三維交聯結構而可提昇耐熱性這一觀點而言，本發明中的聚合性化合物較佳為包含至少一種三官能以上的聚合性化合物。另外，亦可為二官能以下的聚合性化合物與三官能以上的聚合性化合物的混合物。

【0059】 作為聚合性化合物的具體例，可列舉不飽和羧酸（例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸等）或其酯類、醯胺類、以及該些的多聚體，較佳為不飽和羧酸與多元醇化合物的酯、及不飽和羧酸與多元胺化合物的醯胺類、以及該些的多聚體。另外，亦可適宜地使用具有羥基或胺基、巰基等親核性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類、與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類的加成反應物，或者與單官能或多官能的羧酸的脫水縮合反應物等。另外，具有異氰酸酯基或環氧基等親電子性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的加成反應物，進而，具有鹵基或甲苯磺醯氧基等脫離性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦適宜。另外，作為其他例，亦可使用替換成不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙基醚等的化合物群組來代替所述不飽和羧酸。

【0060】 作為多元醇化合物與不飽和羧酸的酯的單體的具體例，作為丙烯酸酯，有乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亞甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

基丙烷三(丙烯醯氧基丙基)醚、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、三(丙烯醯氧基乙基)異三聚氰酸酯、異三聚氰酸環氧乙烷改質三丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯寡聚物等。

【0061】 作為甲基丙烯酸酯，有四亞甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨糖醇三甲基丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、雙〔對(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基〕二甲基甲烷、雙-〔對(甲基丙烯醯氧基乙氧基)苯基〕二甲基甲烷等。

【0062】 作為衣康酸酯，有乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、四亞甲基二醇二衣康酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯等。

【0063】 作為巴豆酸酯，有乙二醇二巴豆酸酯、四亞甲基二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四-二巴豆酸酯等。

【0064】 作為異巴豆酸酯，有乙二醇二異巴豆酸酯、季戊四醇二

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

異巴豆酸酯、山梨糖醇四異巴豆酸酯等。

【0065】 作為順丁烯二酸酯，有乙二醇二順丁烯二酸酯、三乙二醇二順丁烯二酸酯、季戊四醇二順丁烯二酸酯、山梨糖醇四順丁烯二酸酯等。

【0066】 作為其他酯的例子，例如亦可適宜地使用日本專利特公昭 46-27926 號公報、日本專利特公昭 51-47334 號公報、日本專利特開昭 57-196231 號公報記載的脂肪族醇系酯類，或日本專利特開昭 59-5240 號公報、日本專利特開昭 59-5241 號公報、日本專利特開平 2-226149 號公報記載的具有芳香族系骨架者，日本專利特開平 1-165613 號公報記載的含有胺基者等。

【0067】 另外，作為多元胺化合物與不飽和羧酸的醯胺的單體的具體例，有亞甲基雙-丙烯醯胺、亞甲基雙-甲基丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙-丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙-甲基丙烯醯胺、二乙三胺三丙烯醯胺、伸二甲苯基雙丙烯醯胺、伸二甲苯基雙甲基丙烯醯胺等。

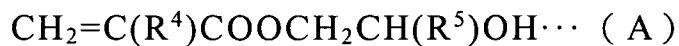
【0068】 作為其他較佳的醯胺系單體的例子，可列舉日本專利特公昭 54-21726 號公報記載的具有伸環己基結構者。

【0069】 另外，利用異氰酸酯與羥基的加成反應所製造的胺基甲酸酯系加成聚合性單體亦適宜，作為此種具體例，例如可列舉：日本專利特公昭 48-41708 號公報中所記載的於 1 分子中具有 2 個以上的異氰酸酯基的聚異氰酸酯化合物中加成由下述通式 (A) 所表示的含有羥基的乙烯基單體而成的 1 分子中含有 2 個以上的聚

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

合性乙烯基的乙烯基胺基甲酸酯化合物等。



(其中, R^4 及 R^5 表示 H 或 CH_3)

另外, 如日本專利特開昭 51-37193 號公報、日本專利特公平 2-32293 號公報、日本專利特公平 2-16765 號公報中所記載的丙烯酸胺基甲酸酯類, 或日本專利特公昭 58-49860 號公報、日本專利特公昭 56-17654 號公報、日本專利特公昭 62-39417 號公報、日本專利特公昭 62-39418 號公報記載的具有環氧乙烷系骨架的胺基甲酸酯化合物類亦適宜。

【0070】 另外, 於本發明中, 作為聚合性化合物, 亦可適宜地使用日本專利特開 2009-288705 號公報的段落號 0095~段落號 0108 中所記載的化合物。

【0071】 另外, 作為聚合性化合物, 於常壓下具有 100°C 以上的沸點的化合物亦較佳。作為其例, 可列舉: 聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等單官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯; 聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯酸鹽氧基丙基)醚、三(丙烯酸鹽氧基

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

乙基)異三聚氰酸酯、甘油或三羥甲基乙烷等在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行(甲基)丙烯酸酯化而成者，如日本專利特公昭 48-41708 號公報、日本專利特公昭 50-6034 號公報、日本專利特開昭 51-37193 號公報中所記載的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯類，日本專利特開昭 48-64183 號公報、日本專利特公昭 49-43191 號公報、日本專利特公昭 52-30490 號公報中所記載的聚酯丙烯酸酯類，作為環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應產物的環氧丙烯酸酯類等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、以及該些的混合物。另外，日本專利特開 2008-292970 號公報的段落號 0254～段落號 0257 中所記載的化合物亦適宜。另外，亦可列舉使多官能羧酸與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和基的化合物進行反應而獲得的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

另外，作為其他較佳的聚合性化合物，亦可使用日本專利特開 2010-160418 號公報、日本專利特開 2010-129825 號公報、日本專利第 4364216 號等中所記載的具有茛環、且具有 2 個以上的含有乙烯性不飽和鍵的基的化合物，卡多 (cardo) 樹脂。

進而，作為聚合性化合物的其他例，亦可列舉日本專利特公昭 46-43946 號公報、日本專利特公平 1-40337 號公報、日本專利特公平 1-40336 號公報記載的特定的不飽和化合物、或日本專利特開平 2-25493 號公報記載的乙烯基膦酸系化合物等。另外，於某種情況下，適宜地使用日本專利特開昭 61-22048 號公報記載的含有全氟烷基的結構。進而，亦可使用「日本接著協會誌」vol.20、

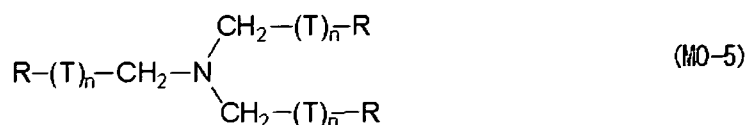
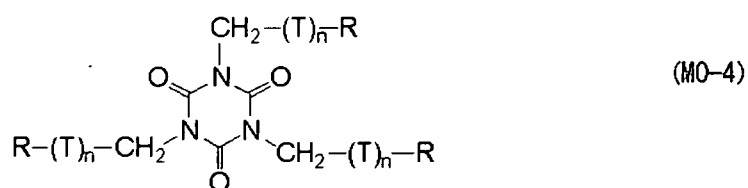
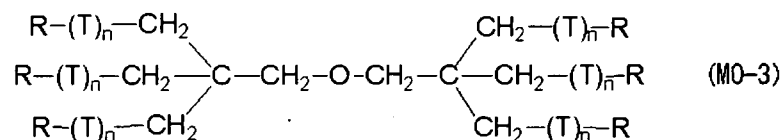
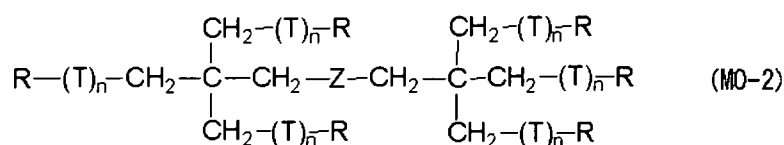
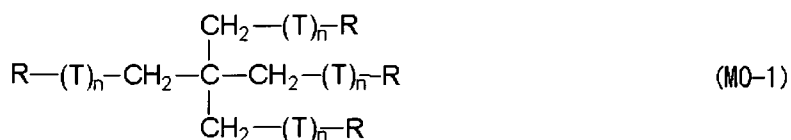
為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

No.7、300 頁～308 頁（1984 年）中作為光硬化性單體及寡聚物所介紹者。

【0072】 除所述以外，亦可適宜地使用由下述通式（MO-1）～通式（MO-5）所表示的聚合性化合物。再者，式中，當 T 為氧基伸烷基時，碳原子側的末端與 R 鍵結。

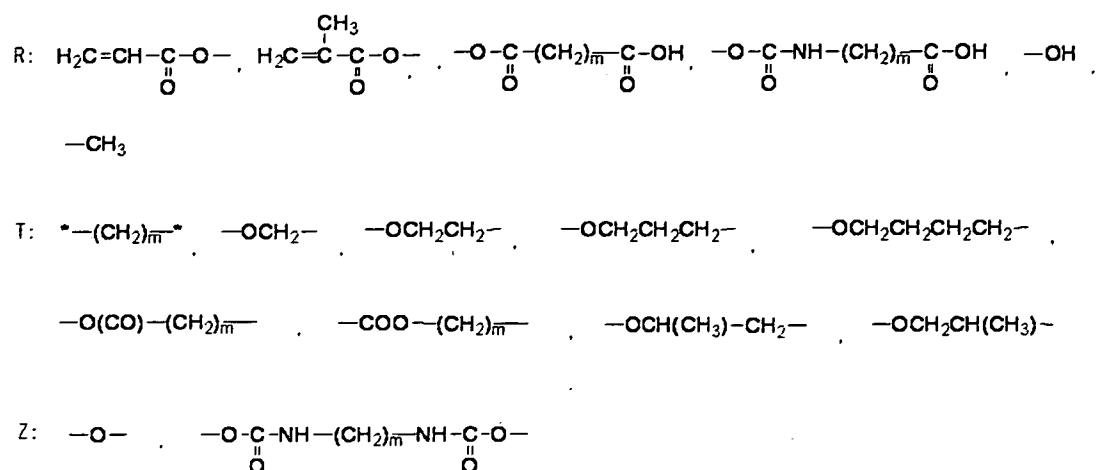
【0073】 [化 11]



為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【0074】 [化 12]



【0075】 於通式中，n 為 0~14 的整數，m 為 1~8 的整數。一分子內存在多個的 R、T 分別可相同，亦可不同。

於由所述通式 (MO-1) ~ 通式 (MO-5) 所表示的各聚合性化合物中，多個 R 中的至少一個表示由 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、或 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 所表示的基。

於本發明中，作為由所述通式 (MO-1) ~ 通式 (MO-5) 所表示的聚合性化合物的具體例，亦可適宜地使用日本專利特開 2007-269779 號公報的段落號 0248~段落號 0251 中所記載的化合物。

【0076】 另外，於日本專利特開平 10-62986 號公報中作為通式 (1) 及通式 (2) 且與其具體例一同記載的如下化合物亦可用作聚合性化合物，該化合物是於多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物。

【0077】 作為聚合性化合物，較佳為二季戊四醇三丙烯酸酯 (市

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

售品為卡亞拉得 (KAYARAD) D-330; 日本化藥股份有限公司製造)、二季戊四醇四丙烯酸酯 (市售品為卡亞拉得 (KAYARAD) D-320; 日本化藥股份有限公司製造)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯 (市售品為卡亞拉得 (KAYARAD) D-310; 日本化藥股份有限公司製造)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯 (市售品為卡亞拉得 (KAYARAD) DPHA; 日本化藥股份有限公司製造)、以及該些的(甲基)丙烯酸酯基隔著乙二醇殘基、丙二醇殘基的結構。亦可使用該些的寡聚物型。

【0078】 聚合性化合物亦可為具有羧基、磺酸基、磷酸基等酸基的多官能單體。具有酸基的多官能單體較佳為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯，更佳為使脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基與非芳香族羧酸酐進行反應而具有酸基的多官能單體，特佳為於該酯中，脂肪族多羥基化合物為季戊四醇及/或二季戊四醇者。作為市售品，例如可列舉作為東亞合成股份有限公司製造的多元酸改質丙烯酸寡聚物的 M-510、M-520 等。

具有酸基的多官能單體可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合使用。另外，視需要，亦可併用不具有酸基的多官能單體與具有酸基的多官能單體。

具有酸基的多官能單體的較佳的酸價為 0.1 mgKOH/g ~ 40 mgKOH/g，特佳為 5 mgKOH/g ~ 30 mgKOH/g。若多官能單體的酸價為所述範圍，則製造或處理性優異，進而，顯影性優異。另外，硬化性良好。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

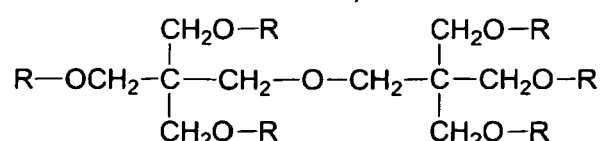
修正日期:104 年 9 月 16 日

【0079】 聚合性化合物亦可使用具有己內酯結構的聚合性化合物。

作為具有己內酯結構的聚合性化合物，只要分子內具有己內酯結構，則並無特別限定，例如可列舉藉由將三羥甲基乙烷、二-三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、甘油、二甘油、三羥甲基三聚氰胺等多元醇與(甲基)丙烯酸及 ϵ -己內酯加以酯化而獲得的 ϵ -己內酯改質多官能(甲基)丙烯酸酯。其中，較佳為由下述通式 (B) 所表示的具有己內酯結構的聚合性化合物。

【0080】 通式 (B)

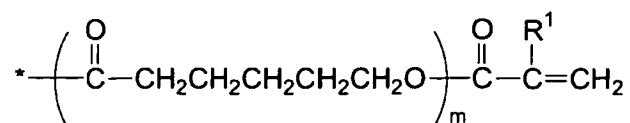
[化 13]



【0081】 (式中，6 個 R 均為由下述通式 (C) 所表示的基、或者 6 個 R 中的 1 個~5 個為由下述通式 (C) 所表示的基，剩餘為由下述通式 (D) 所表示的基)

【0082】 通式 (C)

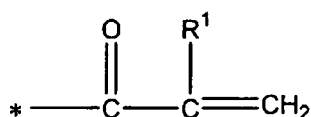
[化 14]



【0083】（式中， R^1 表示氫原子或甲基， m 表示 1 或 2 的整數，「*」表示結合鍵）

【0084】 通式（D）

[化 15]



【0085】（式中， R^1 表示氫原子或甲基，「*」表示結合鍵）

【0086】 此種具有己內酯結構的聚合性化合物例如作為卡亞拉得（KAYARAD）DPCA 系列而由日本化藥（股份）市售，可列舉：DPCA-20（所述通式（B）～通式（D）中， $m=1$ ，由通式（C）所表示的基的數量=2， R^1 均為氫原子的化合物）、DPCA-30（所述通式（B）～通式（D）中， $m=1$ ，由通式（C）所表示的基的數量=3， R^1 均為氫原子的化合物）、DPCA-60（所述通式（B）～通式（D）中， $m=1$ ，由通式（C）所表示的基的數量=6， R^1 均為氫原子的化合物）、DPCA-120（所述通式（B）～通式（D）中， $m=2$ ，由通式（C）所表示的基的數量=6， R^1 均為氫原子的化合物）等。

於本發明中，具有己內酯結構的聚合性化合物可單獨使用、

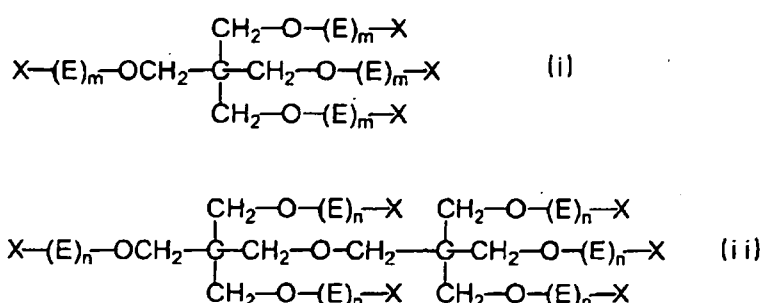
為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

或者將兩種以上混合使用。

【0087】 聚合性化合物為選自由下述通式 (i) 或通式 (ii) 所表示的化合物的群組中的至少一種亦較佳。

【0088】 [化 16]



【0089】 通式 (i) 及通式 (ii) 中，E 分別獨立地表示 $\text{--}((\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O})\text{--}$ 、或 $\text{--}((\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})\text{--}$ ，y 分別獨立地表示 0~10 的整數，X 分別獨立地表示(甲基)丙烯醯基、氫原子、或羧基。

通式 (i) 中，(甲基)丙烯醯基的合計為 3 個或 4 個，m 分別獨立地表示 0~10 的整數，各 m 的合計為 0~40 的整數。但當各 m 的合計為 0 時，X 中的任一個為羧基。

通式 (ii) 中，(甲基)丙烯醯基的合計為 5 個或 6 個，n 分別獨立地表示 0~10 的整數，各 n 的合計為 0~60 的整數。但當各 n 的合計為 0 時，X 中的任一個為羧基。

【0090】 通式 (i) 中，m 較佳為 0~6 的整數，更佳為 0~4 的整數。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

另外，各 m 的合計較佳為 2~40 的整數，更佳為 2~16 的整數，特佳為 4~8 的整數。

通式 (ii) 中， n 較佳為 0~6 的整數，更佳為 0~4 的整數。

另外，各 n 的合計較佳為 3~60 的整數，更佳為 3~24 的整數，特佳為 6~12 的整數。

通式(i)或通式(ii)中的 $-((CH_2)_yCH_2O)-$ 或 $-((CH_2)_yCH(CH_3)O)-$ 較佳為氧原子側的末端鍵結於 X 上的形態。尤其，較佳為於通式(ii)中，6 個 X 均為丙烯醯基的形態。

【0091】 由通式 (i) 或通式 (ii) 所表示的化合物可由作為先前公知的步驟的如下步驟來合成：藉由使季戊四醇或二季戊四醇與環氧乙烷或環氧丙烷進行開環加成反應來使開環骨架鍵結的步驟、以及使開環骨架的末端羥基與例如(甲基)丙烯醯氯進行反應來導入(甲基)丙烯醯基的步驟。各步驟是廣為人知的步驟，本領域從業人員可容易地合成由通式 (i) 或通式 (ii) 所表示的化合物。

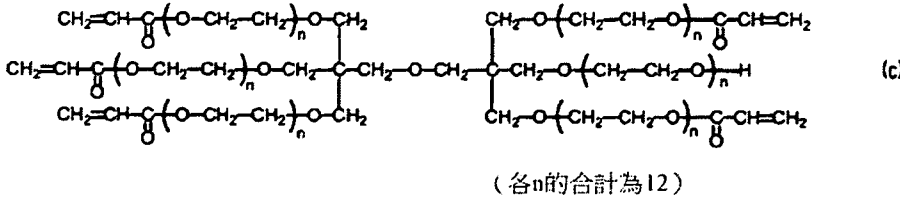
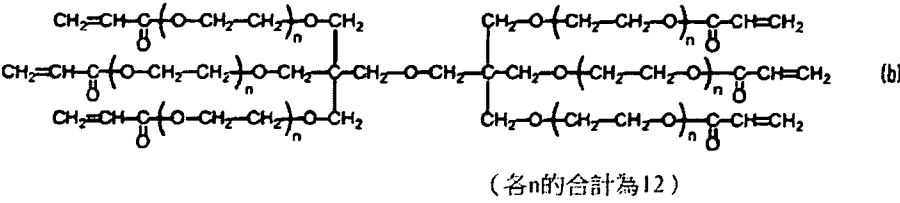
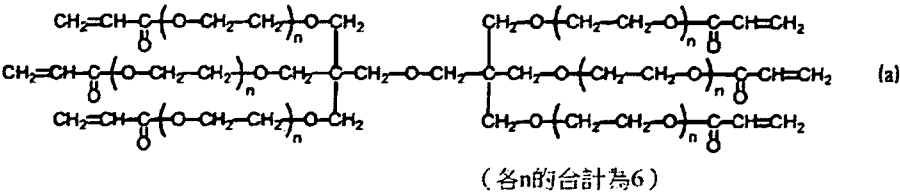
【0092】 由通式 (i)、通式 (ii) 所表示的化合物之中，更佳為季戊四醇衍生物及/或二季戊四醇衍生物。

具體而言，可列舉由下述式 (a) ~ 式 (f) 所表示的化合物（以下，亦稱為「例示化合物 (a) ~ 例示化合物 (f)」），其中，較佳為例示化合物 (a)、例示化合物 (b)、例示化合物 (e)、例示化合物 (f)。

【0093】 [化 17]

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

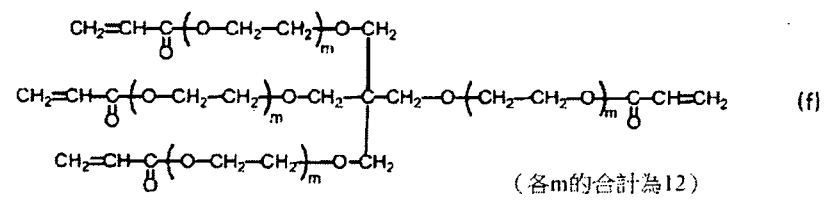
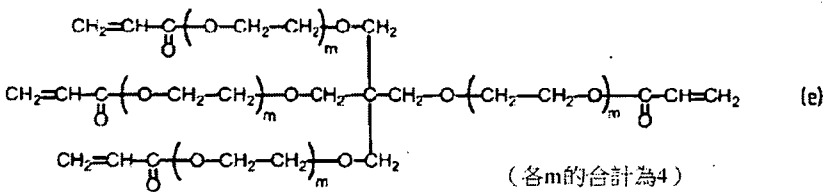
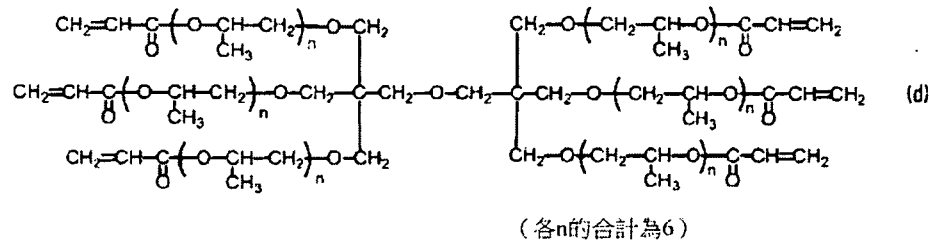
修正日期:104 年 9 月 16 日



【0094】 [化 18]

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日



【0095】 作為由通式 (i)、通式 (ii) 所表示的聚合性化合物的市售品，例如可列舉：沙多瑪 (Sartomer) 公司製造的作為具有 4 個伸乙氧基鏈的四官能丙烯酸酯的 SR-494、日本化藥股份有限公司製造的作為具有 6 個伸戊氧基鏈的六官能丙烯酸酯的 DPCA-60、作為具有 3 個伸異丁氧基鏈的三官能丙烯酸酯的 TPA-330 等。

【0096】 作為聚合性化合物，如日本專利特公昭 48-41708 號、日本專利特開昭 51-37193 號公報、日本專利特公平 2-32293 號公報、日本專利特公平 2-16765 號公報中所記載的丙烯酸胺基甲酸酯類，或日本專利特公昭 58-49860 號公報、日本專利特公昭

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

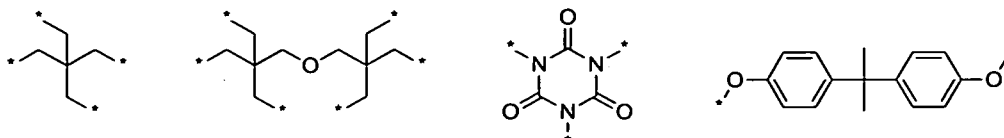
修正日期:104 年 9 月 16 日

56-17654 號公報、日本專利特公昭 62-39417 號公報、日本專利特公昭 62-39418 號公報記載的具有環氧乙烷系骨架的胺基甲酸酯化合物類亦適宜。進而，作為聚合性化合物，亦可使用日本專利特開昭 63-277653 號公報、日本專利特開昭 63-260909 號公報、日本專利特開平 1-105238 號公報中所記載的分子內具有胺基結構或硫醚基結構的加成聚合性單體類。

作為聚合性化合物的市售品，可列舉：胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140（山陽國策紙漿（Sanyo Kokusaku Pulp）公司製造），NK 酯（NK ESTER）M-40G、NK 酯（NK ESTER）4G、NK 酯（NK ESTER）M-9300、NK 酯（NK ESTER）A-9300、UA-7200（新中村化學公司製造），DPHA-40H（日本化藥公司製造），UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共榮社製造），布蘭莫（Blemmer）PME400（日油（股份）公司製造）等。

【0097】就耐熱性的觀點而言，聚合性化合物較佳為具有由下述式所表示的部分結構。

【0098】 [化 19]



式中的*為連結鍵。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【0099】 作為具有所述部分結構的聚合性化合物的具體例，例如可列舉三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸環氧乙烷改質二(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸環氧乙烷改質三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯等，於本發明中，可特佳地使用該些聚合性化合物。

【0100】 於本發明的熱硬化性樹脂組成物中，就良好的硬化性與耐熱性的觀點而言，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，聚合性化合物的含量較佳為 1 質量%~50 質量%。下限更佳為 5 質量%以上。上限更佳為 30 質量%以下。聚合性化合物可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合使用。

另外，熱硬化性樹脂與聚合性化合物的質量比例（熱硬化性樹脂/聚合性化合物）較佳為 98/2~10/90，更佳為 95/5~30/70，最佳為 90/10~50/50。若熱硬化性樹脂與聚合性化合物的質量比例為所述範圍，則可形成硬化性及耐熱性更優異的硬化膜。

【0101】 <<熱聚合起始劑>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物亦可含有熱聚合起始劑。作為熱聚合起始劑，可使用公知的熱聚合起始劑。

熱聚合起始劑為藉由熱的能量而產生自由基，並使聚合性化合物的聚合反應開始或加以促進的化合物。藉由添加熱聚合起始劑，當使熱硬化性樹脂的環化反應進行時，可使聚合性化合物的

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

聚合反應進行。另外，當熱硬化性樹脂含有乙烯性不飽和鍵時，亦可使熱硬化性樹脂的環化與熱硬化性樹脂的聚合反應一同進行，因此可達成更高的耐熱化。

作為熱聚合起始劑，可列舉：芳香族酮類、鎘鹽化合物、有機過氧化物、硫化合物、六芳基聯咪唑化合物、酮肟酯化合物、硼酸鹽化合物、吡嗪鎘化合物、茂金屬化合物、活性酯化合物、具有碳鹵素鍵的化合物、偶氮系化合物等。其中，更佳為有機過氧化物或偶氮系化合物，特佳為有機過氧化物。

具體而言，可列舉日本專利特開 2008-63554 號公報的段落 0074～段落 0118 中所記載的化合物。

於市售品中，可適宜地使用帕比優提（Perbutyl）Z（日油（股份）製造）。

【0102】 當本發明的熱硬化性樹脂組成物具有熱聚合起始劑時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，熱聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量%～50 質量%，更佳為 0.1 質量%～30 質量%，特佳為 0.1 質量%～20 質量%。另外，相對於聚合性化合物 100 質量份，較佳為含有熱聚合起始劑 0.1 質量份～50 質量份，更佳為含有 0.5 質量份～30 質量份。根據該形態，容易形成耐熱性更優異的硬化膜。

熱聚合起始劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當熱聚合起始劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0103】 <<增感色素>>

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

本發明的熱硬化性樹脂組成物亦可含有增感色素。增感色素吸收特定的活性放射線而成為電子激發狀態。成為電子激發狀態的增感色素與由通式(1)所表示的化合物、熱聚合起始劑、光聚合起始劑等接觸，而產生電子移動、能量移動、發熱等作用。藉此，由通式(1)所表示的化合物、熱聚合起始劑、光聚合起始劑發生化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

【0104】 作為較佳的增感色素的例子，可列舉屬於以下的化合物類、且於 300 nm~450 nm 區域中具有吸收波長者。例如可列舉：多核芳香族類（例如菲、蒽、芘、芘、三伸苯、9,10-二烷氧基蒽）、咕噸類（例如螢光素、曙紅、赤蘚紅、玫瑰紅 B、孟加拉玫瑰紅）、硫雜蒽酮類、花青類（例如硫雜羰花青、氧雜羰花青）、部花青類（例如部花青、羰部花青）、噻嗪類（例如噻嗪、亞甲藍、甲苯胺藍）、吡啶類（例如吡啶橙、氯黃素、吡啶黃素）、蒽醌類（例如蒽醌）、方酸內鎢鹽類（例如方酸內鎢鹽）、香豆素（coumarin）類（例如 7-二乙基氨基-4-甲基香豆素）、啡噻嗪類、苯乙烯基苯類、二苯乙烯基苯類、呋唑類等。

【0105】 其中，於本發明中，就起始效率的觀點而言，較佳為與多核芳香族類（例如菲、蒽、芘、芘、三伸苯）、硫雜蒽酮類、二苯乙烯基苯類、苯乙烯基苯類進行組合，更佳為使用具有蒽骨架的化合物。作為特佳的具體的化合物，可列舉 9,10-二乙氧基蒽、9,10-二丁氧基蒽等。

【0106】 當本發明的熱硬化性樹脂組成物含有增感色素時，相對

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，增感色素的含量較佳為 0.01 質量%~20 質量%，更佳為 0.1 質量%~15 質量%，進而更佳為 0.5 質量%~10 質量%。增感色素可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0107】 <<光聚合起始劑>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物亦可含有光聚合起始劑。藉由本發明的熱硬化性樹脂組成物含有光聚合起始劑，於將熱硬化性樹脂組成物應用於半導體晶圓等而形成層狀的組成物層後，照射光，藉此產生由自由基或酸所引起的硬化，可使光照射部中的溶解性下降。因此，例如隔著具有僅掩蓋電極部的圖案的光罩對所述組成物層進行曝光，藉此具有可根據電極的圖案，簡便地製作溶解性不同的區域這一優點。

作為光聚合起始劑，只要具有使聚合性化合物的聚合反應(交聯反應)開始的能力，則並無特別限制，可自公知的光聚合起始劑中適宜選擇。例如，較佳為對於紫外線區域至可見光線具有感光性者。另外，可為與經光激發的增感劑產生某種作用，而生成活性自由基的活性劑。

光聚合起始劑較佳為含有至少一種如下的化合物，該化合物於約 300 nm~800 nm (較佳為 330 nm~500 nm) 的範圍內至少具有約 50 的分子吸光係數。化合物的莫耳吸光係數可使用公知的方法來測定，具體而言，例如較佳為藉由紫外可見分光光度計(瓦里安 (Varian) 公司製造的 Cary-5 分光光度計

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

(spectrophotometer))，並利用乙酸乙酯溶劑，以 0.01 g/L 的濃度進行測定。

【0108】 作為光聚合起始劑，可無限制地使用公知的化合物，例如可列舉：鹵化烴衍生物（例如具有三嗪骨架者、具有噁二唑骨架者、具有三鹵甲基者等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基聯咪唑、脲衍生物等脲化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎘鹽、酮脲醚、胺基苯乙酮化合物、羥基苯乙酮、偶氮系化合物、疊氮基化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。

【0109】 作為具有三嗪骨架的鹵化烴化合物，例如可列舉：若林等著，「日本化學學會通報 (Bull. Chem. Soc. Japan)」,42，2924（1969）記載的化合物，英國專利 1388492 號說明書記載的化合物，日本專利特開昭 53-133428 號公報記載的化合物，德國專利 3337024 號說明書記載的化合物，F.C.謝弗 (F. C. Schaefer) 等的「有機化學期刊 (J. Org. Chem.)」, 29，1527（1964）記載的化合物，日本專利特開昭 62-58241 號公報記載的化合物，日本專利特開平 5-281728 號公報記載的化合物，日本專利特開平 5-34920 號公報記載的化合物，美國專利第 4212976 號說明書中所記載的化合物等。

【0110】 作為美國專利第 4212976 號說明書中所記載的化合物，例如可列舉：具有噁二唑骨架的化合物（例如 2-三氯甲基-5-苯基-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-氯苯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

基-5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(2-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-苯基-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-(2-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-苯乙烯基-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-氯苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-甲氧基苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-正丁氧基苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-苯乙烯基-1,3,4-噁二唑等)等。

【0111】 另外，作為所述以外的光聚合起始劑，可列舉：吡啶衍生物（例如 9-苯基吡啶、1,7-雙(9,9'-吡啶基)庚烷等）、N-苯基甘胺酸等、聚鹵素化合物（例如四溴化碳、苯基三溴甲基碘、苯基三氯甲基酮等）、香豆素類（例如 3-(2-苯并呋喃基)-7-二乙基胺基香豆素、3-(2-苯并呋喃基)-7-(1-吡咯基)香豆素、3-苯甲酰基-7-二乙基胺基香豆素、3-(2-甲氧基苯甲酰基)-7-二乙基胺基香豆素、3-(4-二甲基胺基苯甲酰基)-7-二乙基胺基香豆素、3,3'-羰基雙(5,7-二-正丙氧基香豆素)、3,3'-羰基雙(7-二乙基胺基香豆素)、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素、3-(2-呋喃基)-7-二乙基胺基香豆素、3-(4-二乙基胺基桂皮基)-7-二乙基胺基香豆素、7-甲氧基-3-(3-吡啶基羰基)香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二丙氧基香豆素、7-苯并三唑-2-基香豆素，另外，日本專利特開平 5-19475 號公報、日本專利特開平 7-271028 號公報、日本專利特開 2002-363206 號公報、日本專利特開 2002-363207 號公報、日本專利特開 2002-363208 號公報、日本專利特開 2002-363209 號公報等中所記載的香豆素化合物等）、酰基氧化膦類（例如雙(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基苯基氧化膦、璐希奔 (Lucirin) TPO 等)、茂金屬類 (例如雙(η 5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦、 η 5-環戊二烯基- η 6-枯烯基-鐵(1+)-六氟磷酸酯(1-)等)、日本專利特開昭 53-133428 號公報、日本專利特公昭 57-1819 號公報、日本專利特公昭 57-6096 號公報、及美國專利第 3615455 號說明書中所記載的化合物等。

【0112】 作為酮化合物，例如可列舉：二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-甲氧基二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4-溴二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮、2-乙氧基羰基二苯甲酮、二苯甲酮四羧酸或其四甲酯、4,4'-雙(二烷基胺基)二苯甲酮類 (例如 4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二環己基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二羥基乙基胺基)二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4-二甲基胺基二苯甲酮、4-二甲基胺基苯乙酮)、苯偶醯、蒽醯、2-第三丁基蒽醯、2-甲基蒽醯、菲醯、氧雜蒽酮、硫雜蒽酮、2-氯-硫雜蒽酮、2,4-二乙基硫雜蒽酮、茚酮、2-苄基-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-1-丁酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-1-丙酮、2-羥基-2-甲基-[4-(1-甲基乙基)苯基]丙醇寡聚物、安息香、安息香醚類 (例如安息香甲醚、安息香乙醚、安息香丙醚、安息香異丙醚、安息香苯醚、苄基二甲基縮酮)、吡啶酮、氯吡啶酮、N-甲基吡啶酮、N-丁基吡啶酮、N-丁基-氯吡啶酮等。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

於市售品中，亦可適宜地使用卡亞庫（Kayacure）DETX（日本化藥製造）。

【0113】 作為光聚合起始劑，亦可適宜地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物、及醯基膦化合物。更具體而言，例如亦可使用日本專利特開平 10-291969 號公報中所記載的胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號公報中所記載的醯基氧化膦系起始劑。

作為羥基苯乙酮系起始劑，可使用豔佳固（IRGACURE）-184、達羅卡（DAROCUR）-1173、豔佳固（IRGACURE）-500、豔佳固（IRGACURE）-2959、豔佳固（IRGACURE）-127（商品名：均為巴斯夫（BASF）公司製造）。

作為胺基苯乙酮系起始劑，可使用作為市售品的豔佳固（IRGACURE）-907、豔佳固（IRGACURE）-369、及豔佳固（IRGACURE）-379（商品名：均為巴斯夫公司製造）。

作為胺基苯乙酮系起始劑，亦可使用吸收波長與 365 nm 或 405 nm 等的長波光源匹配的日本專利特開 2009-191179 號公報中所記載的化合物。

作為醯基膦系起始劑，可使用作為市售品的豔佳固（IRGACURE）-819 或達羅卡（DAROCUR）-TPO（商品名：均為巴斯夫公司製造）。

【0114】 作為光聚合起始劑，更佳為可列舉肟系化合物。作為肟系起始劑的具體例，可使用日本專利特開 2001-233842 號記載的

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

化合物、日本專利特開 2000-80068 號記載的化合物、日本專利特開 2006-342166 號記載的化合物。

作為較佳的脞化合物，例如可列舉：3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺醯氧基)亞胺基丁烷-2-酮、以及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。

【0115】 作為脞化合物，可列舉：「英國化學會誌，柏爾金匯刊 II (J. C. S. Perkin II)」(1979 年) pp.1653-1660、「英國化學會誌，柏爾金匯刊 II」(1979 年) pp.156-162、「光聚合物科學與技術雜誌 (Journal of Photopolymer Science and Technology)」(1995 年) pp.202-232、日本專利特開 2000-66385 號公報記載的化合物、日本專利特開 2000-80068 號公報、日本專利特表 2004-534797 號公報、日本專利特開 2006-342166 號公報的各公報中所記載的化合物等。

市售品亦可適宜地使用豔佳固 (IRGACURE) -OXE01 (巴斯夫公司製造)、豔佳固 (IRGACURE) -OXE02 (巴斯夫公司製造)、N-1919 (艾迪科 (ADEKA) 公司製造)。

【0116】 另外，亦可使用呋唑的 N 位上連結有脞的日本專利特表 2009-519904 號公報中所記載的化合物、二苯甲酮部位上導入有雜取代基的美國專利 7626957 號公報中所記載的化合物、色素部位

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

上導入有硝基的日本專利特開 2010-15025 號公報及美國專利公開 2009-292039 號記載的化合物、國際公開專利 2009-131189 號公報中所記載的酮肟系化合物、同一分子內含有三嗪骨架與肟骨架的美國專利 7556910 號公報中所記載的化合物、於 405 nm 下具有最大吸收且對於 g 射線光源具有良好的感度的日本專利特開 2009-221114 號公報記載的化合物等。

另外，亦可適宜地使用日本專利特開 2007-231000 號公報、及日本專利特開 2007-322744 號公報中所記載的環狀肟化合物。環狀肟化合物之中，尤其日本專利特開 2010-32985 號公報、日本專利特開 2010-185072 號公報中所記載的於吡啶色素中縮環的環狀肟化合物具有高的光吸收性，就高感度化的觀點而言較佳。

另外，亦可適宜地使用作為於肟化合物的特定部位上具有不飽和鍵的化合物的日本專利特開 2009-242469 號公報中所記載的化合物。

最佳的肟化合物可列舉：日本專利特開 2007-269779 號公報中所示的具有特定取代基的肟化合物、或日本專利特開 2009-191061 號公報中所示的具有硫代芳基的肟化合物等。

【0117】 就曝光感度的觀點而言，光聚合起始劑較佳為選自由三鹵甲基三嗪化合物、苄基二甲基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三烯丙基咪唑二聚體、鎢化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯-苯-鐵錯合

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物所組成的群組中的化合物。

更佳為三鹵甲基三嗪化合物、 α -胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎘化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，特佳為選自由三鹵甲基三嗪化合物、 α -胺基酮化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物所組成的群組中的至少一種化合物，最佳為使用肟化合物。

【0118】 另外，光聚合起始劑亦可較佳地使用產生 pK_a 為 4 以下的酸的化合物，更佳為產生 pK_a 為 3 以下的酸的化合物。

作為產生酸的化合物的例子，可列舉：三氯甲基-均三嗪類、銻鹽或銲鹽、四級銨鹽類、重氮甲烷化合物、醯亞胺磺酸酯化合物、及肟磺酸酯化合物等。該些之中，就高感度的觀點而言，較佳為使用肟磺酸酯化合物。該些酸產生劑可單獨使用一種、或將兩種以上組合使用。

具體而言，可列舉日本專利特開 2012-8223 號公報的段落號〔0073〕～段落號〔0095〕記載的酸產生劑。

【0119】 當熱硬化性樹脂組成物含有光聚合起始劑時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，光聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量%～30 質量%，更佳為 0.1 質量%～20 質量%，進而更佳為 0.1 質量%～10 質量%。另外，相對於聚合性化合物 100 質量份，較佳為含有光聚合起始劑 1 質量份～20 質量份，更佳為含有 3 質量份

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

～10 質量份。

光聚合起始劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當光聚合起始劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0120】 <<鏈轉移劑>>

本發明的熱硬化性樹脂組成物亦可含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如於高分子辭典第三版（高分子學會編，2005 年）683 頁-684 頁中有定義。作為鏈轉移劑，例如可使用分子內具有 SH、PH、SiH、GeH 的化合物群組。該些鏈轉移劑對低活性的自由基種提供氫，而生成自由基，或者被氧化後，進行脫質子，藉此可生成自由基。尤其，可較佳地使用硫醇化合物（例如 2-巰基苯并咪唑類、2-巰基苯并噻唑類、2-巰基苯并噁唑類、3-巰基三唑類、5-巰基四唑類等）。

【0121】 當熱硬化性樹脂組成物含有鏈轉移劑時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分 100 質量份，鏈轉移劑的較佳的含量較佳為 0.01 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～10 質量份，特佳為 1 質量份～5 質量份。

鏈轉移劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當鏈轉移劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0122】 <<聚合抑制劑>>

為了於製造過程中或保存過程中，防止熱硬化性樹脂及聚合性化合物的不需要的熱聚合，較佳為於本發明的熱硬化性樹脂組成物中添加少量的聚合抑制劑。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

作為聚合抑制劑，例如可適宜地列舉：對苯二酚、對甲氧基苯酚、二-第三丁基-對甲酚、五倍子酚、第三丁基兒茶酚、苯醌、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁鹽。

當熱硬化性樹脂組成物含有聚合抑制劑時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，聚合抑制劑的含量較佳為 0.01 質量%～5 質量%。

聚合抑制劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當聚合抑制劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0123】 <<高級脂肪酸衍生物等>>

於本發明的熱硬化性樹脂組成物中，為了防止由氧所引起的聚合阻礙，亦可添加如二十二酸或二十二醯胺般的高級脂肪酸衍生物等，並使其於塗佈後的乾燥的過程中偏向存在於熱硬化性樹脂組成物的表面。

當熱硬化性樹脂組成物含有高級脂肪酸衍生物時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，高級脂肪酸衍生物的含量較佳為 0.1 質量%～10 質量%。

高級脂肪酸衍生物等可僅為一種，亦可為兩種以上。當高級脂肪酸衍生物等為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0124】 <<溶劑>>

當藉由塗佈來使本發明的熱硬化性樹脂組成物變成層狀時，較佳為調配溶劑。只要可將熱硬化性樹脂組成物形成為層狀，則

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

溶劑可無限制地使用公知者。

作為酯類，例如可適宜地列舉乙酸乙酯、乙酸-正丁酯、乙酸異丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、氧基乙酸烷基酯（例如：氧基乙酸甲酯、氧基乙酸乙酯、氧基乙酸丁酯（例如甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-氧基丙酸烷基酯類（例如：3-氧基丙酸甲酯、3-氧基丙酸乙酯等（例如 3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-氧基丙酸烷基酯類（例如：2-氧基丙酸甲酯、2-氧基丙酸乙酯、2-氧基丙酸丙酯等（例如 2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-氧基-2-甲基丙酸乙酯（例如 2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及，作為醚類，例如可適宜地列舉二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及，作為酮類，例如可適宜地列舉甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等，以及，作為芳

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

香族烴類，例如可適宜地列舉甲苯、二甲苯、大茴香醚、檸檬烯等，作為亞砜類，可適宜地列舉二甲基亞砜。

【0125】 就塗佈表面狀態的改良等的觀點而言，將兩種以上的溶劑混合的形態亦較佳。於此情況下，特佳為如下的混合溶液，其包含選自上述的 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纖劑乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砜、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚、及丙二醇甲醚乙酸酯中的兩種以上。

【0126】 當熱硬化性樹脂組成物含有溶劑時，就塗佈性的觀點而言，溶劑的含量較佳為設為熱硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度變成 5 質量%~80 質量%的量，更佳為設為熱硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度變成 5 質量%~70 質量%的量，特佳為設為熱硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度變成 10 質量%~60 質量%的量。

溶劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當溶劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0127】 <<界面活性劑>>

於本發明的熱硬化性樹脂組成物中，就進一步提昇塗佈性的觀點而言，亦可添加各種界面活性劑。作為界面活性劑，可使用氟系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

尤其，藉由含有氟系界面活性劑，作為塗佈液來製備時的液體特性（特別是流動性）進一步提昇，因此可進一步改善塗佈厚度的均一性或省液性。

當使用含有氟系界面活性劑的塗佈液來形成膜時，使被塗佈面與塗佈液的界面張力下降，藉此對於被塗佈面的潤濕性得到改善，且對於被塗佈面的塗佈性提昇。因此，就即便於以少量的液量形成幾 μm 左右的薄膜的情況下，亦可更適宜地進行厚度不均小的厚度均一的膜形成的觀點而言有效。

【0128】 氟系界面活性劑的氟含有率適宜的是 3 質量%~40 質量%，更佳為 5 質量%~30 質量%，特佳為 7 質量%~25 質量%。氟含有率為該範圍內的氟系界面活性劑就塗佈膜的厚度的均一性或省液性的觀點而言有效，溶解性亦良好。

作為氟系界面活性劑，例如可列舉：美佳法 (Megafac) F171、美佳法 (Megafac) F172、美佳法 (Megafac) F173、美佳法 (Megafac) F176、美佳法 (Megafac) F177、美佳法 (Megafac) F141、美佳法 (Megafac) F142、美佳法 (Megafac) F143、美佳法 (Megafac) F144、美佳法 (Megafac) R30、美佳法 (Megafac) F437、美佳法 (Megafac) F475、美佳法 (Megafac) F479、美佳法 (Megafac) F482、美佳法 (Megafac) F554、美佳法 (Megafac) F780、美佳法 (Megafac) F781（以上，迪愛生 (DIC) (股份) 製造），弗洛德 (Fluorad) FC430、弗洛德 (Fluorad) FC431、弗洛德 (Fluorad) FC171（以上，住友 3M (Sumitomo 3M) (股份) 製造），沙福隆

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

(Surflon) S-382、沙福隆 (Surflon) SC-101、沙福隆 (Surflon) SC-103、沙福隆 (Surflon) SC-104、沙福隆 (Surflon) SC-105、沙福隆 (Surflon) SC1068、沙福隆 (Surflon) SC-381、沙福隆 (Surflon) SC-383、沙福隆 (Surflon) S393、沙福隆 (Surflon) KH-40 (以上，旭硝子 (股份) 製造)，PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002 (歐諾法 (OMNOVA) 公司製造) 等。

【0129】 作為非離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷以及該些的乙氧基化物及丙氧基化物 (例如甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脫水山梨糖醇脂肪酸酯 (巴斯夫公司製造的普盧蘭尼克 (Pluronic) L10、普盧蘭尼克 (Pluronic) L31、普盧蘭尼克 (Pluronic) L61、普盧蘭尼克 (Pluronic) L62、普盧蘭尼克 (Pluronic) 10R5、普盧蘭尼克 (Pluronic) 17R2、普盧蘭尼克 (Pluronic) 25R2，泰羅尼克 (Tetronic) 304、泰羅尼克 (Tetronic) 701、泰羅尼克 (Tetronic) 704、泰羅尼克 (Tetronic) 901、泰羅尼克 (Tetronic) 904、泰羅尼克 (Tetronic) 150R1)，索努帕斯 (Solsperse) 20000 (日本路博潤 (Lubrizol) (股份) 製造) 等。

【0130】 作為陽離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：酞菁衍生物 (商品名：埃夫卡 (EFKA) -745，森下產業 (股份) 製造)，有機矽氧烷聚合物 KP341 (信越化學工業 (股份) 製造)，(甲基)

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

丙烯酸系（共）聚合物珀利弗洛（Polyflow）No.75、珀利弗洛（Polyflow）No.90、珀利弗洛（Polyflow）No.95（共榮社化學（股份）製造），W001（裕商（股份）製造）等。

【0131】 作為陰離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：W004、W005、W017（裕商（股份）公司製造）等。

【0132】 作為矽酮系界面活性劑，例如可列舉：東麗·道康寧（股份）製造的「東麗矽酮（Toray Silicone）DC3PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH7PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）DC11PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH21PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH28PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH29PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH30PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH8400」，邁圖高新材料（Momentive Performance Materials）公司製造的「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」，信越矽利光（Shinetsu silicone）股份有限公司製造的「KP341」、「KF6001」、「KF6002」，畢克化學（BYK Chemie）公司製造的「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等。

【0133】 當熱硬化性樹脂組成物含有界面活性劑時，相對於熱硬化性樹脂組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.001 質量%～2.0 質量%，更佳為 0.005 質量%～1.0 質量%。

界面活性劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當界面活性劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0134】 <<其他添加劑>>

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

於無損本發明的效果的範圍內，本發明中的熱硬化性樹脂組成物視需要可調配各種添加物，例如硬化劑、硬化觸媒、矽烷偶合劑、填充劑、密接促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗凝聚劑、抗腐蝕劑等。當調配該些添加劑時，較佳為將其合計調配量設為熱硬化性樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下。

【0135】 <熱硬化性樹脂組成物的製備>

本發明的熱硬化性樹脂組成物可將所述各成分混合來製備。混合方法並無特別限定，可藉由先前公知的方法來進行。

【0136】 <熱硬化性樹脂組成物的用途>

本發明的熱硬化性樹脂組成物可形成耐熱性及絕緣性優異的硬化膜，因此可較佳地用於半導體元件的絕緣膜、再配線用層間絕緣膜等。尤其，可較佳地用於三維安裝元件中的再配線用層間絕緣膜等。

另外，亦可用於電子學用的光阻劑（伽伐尼（電解）抗蝕劑（galvanic resist）、蝕刻抗蝕劑、頂焊抗蝕劑（solder top resist）等。

另外，亦可用於平版版面或網版版面等版面的製造，針對成形零件的蝕刻的使用，電子學、特別是微電子學中的保護塗漆及介電層的製造等。

【0137】 <硬化膜的形成方法>

其次，對本發明的硬化膜的形成方法進行說明。

本發明的硬化膜的形成方法包括：將本發明的熱硬化性樹脂

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

組成物應用於基板上的步驟、及對應用於基板上的熱硬化性樹脂組成物進行硬化的步驟。

【0138】 <<將熱硬化性樹脂組成物應用於基板上的步驟>>

作為熱硬化性樹脂組成物朝基板上的應用方法，可列舉旋塗（spinning）、浸漬、刮刀塗佈、懸澆（suspended casting）、塗佈、噴霧、靜電噴霧、反輥塗佈等，就可均勻地應用於基板上這一理由而言，較佳為靜電噴霧及反輥塗佈。例如，亦可如利用由積層所引起的層的移動的銅被膜印刷電路基板般，將感光性層導入至暫時的具有柔軟性的載體上，繼而塗佈於最終的基板上。

【0139】 作為基板，可列舉：無機基板、樹脂、樹脂複合材料等。

作為無機基板，例如可列舉：玻璃，石英，矽，氮化矽，以及於如該些般的基板上蒸鍍鉬、鈦、鋁、銅等而成的複合基板。

可列舉包含聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚砒、聚醚砒、聚芳酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚苯并唑、聚苯硫醚、聚環烯烴、降冰片烯樹脂、聚氯三氟乙烯等氟樹脂、液晶聚合物、丙烯酸樹脂、環氧樹脂、矽酮樹脂、離子聚合物樹脂、氰酸酯樹脂、交聯反丁烯二酸二酯、環狀聚烯烴、芳香族醚、順丁烯二醯亞胺-烯烴、纖維素、環硫化合物等合成樹脂作為樹脂的基板。該些基板直接以所述形態使用的情況少，通常根據最終製品的形態，例如形成有如薄膜電晶體（Thin Film Transistor，TFT）器件般的多層積層

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

結構。

【0140】 應用熱硬化性樹脂組成物的量（層的厚度）及基板的種類（層的載體）依存於所期望的用途的領域。特別有利的是熱硬化性樹脂組成物能夠以可廣泛地變化的層的厚度來使用。層的厚度的範圍較佳為 $0.5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0141】 較佳為將熱硬化性樹脂組成物應用至基板上後，進行乾燥。乾燥較佳為例如於 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下進行 10 秒 $\sim$ 2 分鐘。

<< 加熱步驟 >>

對應用於基板上的熱硬化性樹脂組成物進行加熱，藉此熱硬化性樹脂進行環化反應，可形成耐熱性優異的硬化膜。

加熱溫度較佳為 $50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ ，更佳為 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ，特佳為 $100^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 。

根據本發明，自由通式（1）所表示的化合物所產生的胺種作為熱硬化性樹脂的環化反應的觸媒發揮作用，可促進熱硬化性樹脂的環化反應，因此亦可於更低的溫度下進行熱硬化性樹脂的環化反應。因此，即便是 200°C 以下的低溫處理，亦可形成耐熱性優異的硬化膜。

【0142】 於本發明中，在將所述熱硬化性樹脂組成物應用於基板上的步驟與所述加熱步驟之間，亦可進行圖案形成步驟。圖案形成步驟例如可藉由光微影法來進行。例如可列舉經由曝光步驟與進行顯影處理的步驟來進行的方法。對藉由光微影法來進行圖案形成的情況進行說明。

為第 104118221 號中文說明書無割線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【0143】 <<曝光步驟>>

於曝光步驟中，對應用於基板上的熱硬化性樹脂組成物照射規定的圖案的光化射線或放射線。

光化射線或放射線的波長根據熱硬化性樹脂組成物的組成而不同，但較佳為 200 nm～600 nm，更佳為 300 nm～450 nm。

作為光源，可使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、化學燈、發光二極體（Light Emitting Diode，LED）光源、準分子雷射產生裝置等，可較佳地使用 i 射線（365 nm）、h 射線（405 nm）、g 射線（436 nm）等具有 300 nm 以上、450 nm 以下的波長的光化射線。另外，視需要亦可通過如長波長截止濾波器、短波長截止濾波器、帶通濾波器般的分光濾波器來調整照射光。曝光量較佳為 $1 \text{ mJ/cm}^2 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ 。

作為曝光裝置，可使用鏡面投影對準曝光器（mirror projection aligner），步進機，掃描器，近接式、接觸式、微透鏡陣列式、透鏡掃描器式、雷射曝光式等各種方式的曝光機。

再者，(甲基)丙烯酸酯及類似的烯烴不飽和化合物的光聚合如公知般，尤其於薄層中因空氣中的氧而得到防止。該效果例如可藉由聚乙烯醇的暫時的被膜層導入、或於惰性氣體中的前曝光或前調整等公知的先前方法來加以緩和。

【0144】 <<進行顯影處理的步驟>>

於進行顯影處理的步驟中，使用顯影液對熱硬化性樹脂組成物的未曝光的部分進行顯影。作為顯影液，可使用水性鹼性顯影

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

液、有機溶劑等。

作為水性鹼性顯影液中所使用的鹼性化合物，例如可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、矽酸鈉、矽酸鉀、偏矽酸鈉、偏矽酸鉀、氨或胺等。作為胺，例如可列舉：乙胺、正丙胺、二乙胺、二-正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、烷醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四級銨氫氧化物、氫氧化四甲基銨（Tetramethyl Ammonium Hydroxide，TMAH）或氫氧化四乙基銨等。其中，較佳為不含金屬的鹼性化合物。適宜的水性鹼性顯影液通常鹼為至 0.5 N 為止，但亦可於使用前適當地進行稀釋。例如，約 0.15 N~0.4 N、較佳為 0.20 N~0.35 N 的水性鹼性顯影液亦適當。鹼性化合物可僅為一種，亦可為兩種以上。當鹼性化合物為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

作為有機溶劑，可使用與可用於所述熱硬化性樹脂組成物的溶劑相同者。

【0145】 於可應用本發明的硬化膜的 formed 方法的領域中，可較佳地用於半導體元件的絕緣膜、再配線用層間絕緣膜等。尤其，因解析性良好，故可較佳地用於三維安裝元件中的再配線用層間絕緣膜等。

另外，亦可用於電子學用的光阻劑（伽伐尼（電解）抗蝕劑（galvanic resist）、蝕刻抗蝕劑、頂焊抗蝕劑（solder top resist）等。

另外，亦可用於平版版面或網版版面等版面的製造，針對成

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

形零件的蝕刻的使用，電子學、特別是微電子學中的保護塗漆及介電層的製造等。

【0146】 <半導體元件>

繼而，對將本發明的熱硬化性樹脂組成物用於再配線用層間絕緣膜的半導體元件的一實施形態進行說明。

圖 1 所示的半導體元件 100 是所謂的三維安裝元件，將積層有多個半導體器件（半導體晶片）101a～半導體器件（半導體晶片）101d 的積層體 101 配置於配線基板 120 上。

再者，於該實施形態中，以半導體器件（半導體晶片）的積層數為 4 層的情況為中心進行說明，但半導體器件（半導體晶片）的積層數並無特別限定，例如可為 2 層、8 層、16 層、32 層等。另外，亦可為 1 層。

【0147】 多個半導體器件 101a～半導體器件 101d 均包含矽基板等的半導體晶圓。

最上段的半導體器件 101a 不具有貫穿電極，於其一面上形成有電極墊（未圖示）。

半導體器件 101b～半導體器件 101d 具有貫穿電極 102b～貫穿電極 102d，於各半導體器件的兩面上設置有一體地設置於貫穿電極上的連接墊（未圖示）。

【0148】 積層體 101 具有將不具有貫穿電極的半導體器件 101a、及具有貫穿電極 102b～貫穿電極 102d 的半導體器件 101b～半導體器件 101d 覆晶連接而成的結構。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

即，不具有貫穿電極的半導體器件 101a 的電極墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102b 的半導體器件 101b 的半導體器件 101a 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103a 來連接，具有貫穿電極 102b 的半導體器件 101b 的另一側的連接墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102c 的半導體器件 101c 的半導體器件 101b 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103b 來連接。同樣地，具有貫穿電極 102c 的半導體器件 101c 的另一側的連接墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102d 的半導體器件 101d 的半導體器件 101c 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103c 來連接。

【0149】 於各半導體器件 101a～半導體器件 101d 的間隙中形成有底部填充層 110，各半導體器件 101a～半導體器件 101d 經由底部填充層 110 而積層。

【0150】 積層體 101 積層於配線基板 120 上。

作為配線基板 120，例如使用將樹脂基板、陶瓷基板、玻璃基板等絕緣基板用作基材的多層配線基板。作為應用樹脂基板的配線基板 120，可列舉多層覆銅積層板（多層印刷配線板）等。

【0151】 於配線基板 120 的一面上設置有表面電極 120a。

在配線基板 120 與積層體 101 之間配置有形成有再配線層 105 的絕緣層 115，配線基板 120 與積層體 101 經由再配線層 105 而電性連接。絕緣層 115 是使用本發明的熱硬化性樹脂組成物所形成者。

即，再配線層 105 的一端經由焊料凸塊等金屬凸塊 103d，而

為第 104118221 號中文說明書無割線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

與形成於半導體器件 101d 的再配線層 105 側的面上的電極墊連接。另外，再配線層 105 的另一端經由焊料凸塊等金屬凸塊 103e 而與配線基板的表面電極 120a 連接。

而且，在絕緣層 115 與積層體 101 之間形成有底部填充層 110a。另外，在絕緣層 115 與配線基板 120 之間形成有底部填充層 110b。

[實施例]

● 【0152】 以下，藉由實施例來更具體地說明本發明，但只要本發明不超出其主旨，則並不限定於以下的實施例。再者，只要事先無特別說明，則「%」及「份」為質量基準。

● 【0153】 （由通式（1）所表示的化合物的合成例）[A-1～A-10]

將水 5 ml 加入至 50 ml 茄型燒瓶中，並於 5℃ 以下攪拌 5 分鐘。添加氫氧化鈉 23 毫莫耳，並滴加氯乙酸 23 毫莫耳。滴加對應的芳基胺、或烯丙基胺 10 毫莫耳，並添加 4.6 毫莫耳的碘化鉀。昇溫至 90℃，並攪拌 5 小時。放置冷卻至室溫為止後，對所析出的固體進行過濾。於水 2 ml 中對所獲得的固體進行再漿料化，然後進行風乾而獲得目標物。

● 【0154】 （比較化合物的合成例）[X-7、X-8]

將水 5 ml 與苯胺 10 毫莫耳及戊烯二酸或順丁烯二酸 10 毫莫耳加入至 50 ml 茄型燒瓶中，並攪拌 5 分鐘。添加氫氧化鈉 23 毫莫耳，並於 100℃ 下持續加熱 24 小時。放置冷卻至室溫為止後，對所析出的固體進行過濾。於水 2 ml 中對所獲得的固體進行再漿

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

料化，然後進行風乾而獲得目標物。

【0155】（合成例 1）[來自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二苯胺及 3-羥基苄醇的聚醯亞胺前驅物樹脂（B-1；不具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂）的合成]

使 14.06 g（64.5 毫莫耳）的均苯四甲酸二酐（於 140℃ 下乾燥 12 小時）、與 16.33 g（131.58 毫莫耳）的 3-羥基苄醇懸浮於 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中，並利用分子篩進行乾燥。於 100℃ 下對懸浮液進行 3 小時加熱。進行加熱後幾分鐘後獲得透明的溶液。將反應混合物冷卻至室溫，並添加 21.43 g（270.9 毫莫耳）的吡啶及 90 ml 的 N-甲基吡咯啉酮。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃±4℃，一面歷時 10 分鐘添加 16.12 g（135.5 毫莫耳）的 SOCl₂。於添加 SOCl₂ 的期間內，黏度增加。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於室溫下將反應混合物攪拌 2 小時。繼而，於 20℃～23℃ 下，歷時 20 分鐘將使 11.08 g（58.7 毫莫耳）的 4,4'-氧基二苯胺溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中。繼而，於室溫下將反應混合物攪拌 1 夜。繼而，使聚醯亞胺前驅物樹脂於 5 升的水中沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅物樹脂混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物樹脂進行過濾後加以去除，於 4 升的水中再次攪拌 30 分鐘並再次進行過濾。繼而，於減壓下，在 45℃ 下將所獲得的聚醯亞胺前驅物樹脂乾燥 3 日。

【0156】（合成例 2）[來自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二苯胺及

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

苺醇的聚醯亞胺前驅物樹脂 (B-2; 不具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂) 的合成]

使 14.06 g (64.5 毫莫耳) 的均苯四甲酸二酐 (於 140°C 下乾燥 12 小時)、及 14.22 g (131.58 毫莫耳) 的苺醇懸浮於 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中, 並利用分子篩進行乾燥。於 100°C 下對懸浮液進行 3 小時加熱。進行加熱後幾分鐘後獲得透明的溶液。將反應混合物冷卻至室溫, 並添加 21.43 g (270.9 毫莫耳) 的吡啶及 90 ml 的 N-甲基吡咯啉酮。繼而, 將反應混合物冷卻至 -10°C, 一面將溫度保持為 -10°C ± 4°C, 一面歷時 10 分鐘添加 16.12 g (135.5 毫莫耳) 的 SOCl₂。於添加 SOCl₂ 的期間內, 黏度增加。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後, 於室溫下將反應混合物攪拌 2 小時。繼而, 於 20°C ~ 23°C 下, 歷時 20 分鐘將使 11.08 g (58.7 毫莫耳) 的 4,4'-氧基二苯胺溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中。繼而, 於室溫下將反應混合物攪拌 1 夜。繼而, 使聚醯亞胺前驅物樹脂於 5 升的水中沈澱, 並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅物樹脂混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物樹脂進行過濾後加以去除, 於 4 升的水中再次攪拌 30 分鐘並再次進行過濾。繼而, 於減壓下, 在 45°C 下將所獲得的聚醯亞胺前驅物樹脂乾燥 3 日。

【0157】 (合成例 3) [來自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二苯胺及甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物樹脂 (B-3; 具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂) 的合成]

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

將 14.06 g (64.5 毫莫耳) 的均苯四甲酸二酐 (於 140°C 下乾燥 12 小時)、18.6 g (129 毫莫耳) 的甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、0.05 g 的對苯二酚、10.7 g 的吡啶、及 140 g 的二甘醇二甲醚混合，並於 60°C 的溫度下攪拌 18 小時，而製造均苯四甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯。繼而，藉由 SOCl_2 對所獲得的二酯進行氯化後，以與合成例 1 相同的方法，藉由 4,4'-氧基二苯胺來轉換成聚醯亞胺前驅物樹脂，並以與合成例 1 相同的方法獲得聚醯亞胺前驅物樹脂。

【0158】 (合成例 4) [來自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二苯胺、3-羥基苄醇及甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物樹脂 (B-4；具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂) 的合成]

將 14.06 g (64.5 毫莫耳) 的均苯四甲酸二酐 (於 140°C 下乾燥 12 小時)、18.6 g (129 毫莫耳) 的甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、0.05 g 的對苯二酚、10.7 g 的吡啶、及 140 g 的二甘醇二甲醚混合，並於 60°C 的溫度下攪拌 18 小時，而製造均苯四甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯。

另外，使 14.06 g (64.5 毫莫耳) 的均苯四甲酸二酐 (於 140°C 下乾燥 12 小時)、及 16.33 g (131.58 毫莫耳) 的 3-羥基苄醇懸浮於 50 ml 的 N-甲基吡咯啶酮中，利用分子篩進行乾燥後，於 100°C 下對懸浮液進行 3 小時加熱，而製造均苯四甲酸與 3-羥基苄醇的二酯。

藉由 SOCl_2 對均苯四甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯、

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

及均苯四甲酸與 3-羥基苄醇的二酯的等莫耳混合物進行氯化後，以與合成例 1 相同的方法，藉由 4,4'-氧基二苯胺來轉換成聚醯亞胺前驅物樹脂，並以與合成例 1 相同的方法獲得聚醯亞胺前驅物樹脂。

【0159】（合成例 5）[來自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二苯胺、苄醇及甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物樹脂（B-5；具有乙烯性不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物樹脂）的合成]

將 14.06 g（64.5 毫莫耳）的均苯四甲酸二酐（於 140℃ 下乾燥 12 小時）、18.6 g（129 毫莫耳）的甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、0.05 g 的對苯二酚、10.7 g 的吡啶、及 140 g 的二甘醇二甲醚混合，並於 60℃ 的溫度下攪拌 18 小時，而製造均苯四甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯。

另外，使 14.06 g（64.5 毫莫耳）的均苯四甲酸二酐（於 140℃ 下乾燥 12 小時）、及 14.22 g（131.58 毫莫耳）的苄醇懸浮於 50 ml 的 N-甲基吡咯啶酮中，利用分子篩進行乾燥後，於 100℃ 下對懸浮液進行 3 小時加熱，而製造均苯四甲酸與苄醇的二酯。

藉由 SOCl_2 對均苯四甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯、及均苯四甲酸與苄醇的二酯的等莫耳混合物進行氯化後，以與合成例 1 相同的方法，藉由 4,4'-氧基二苯胺來轉換成聚醯亞胺前驅物樹脂，並以與合成例 1 相同的方法獲得聚醯亞胺前驅物樹脂。

【0160】＜鹼產生溫度＞

使用示差掃描熱量測定（Q2000 TA 公司製造），於耐壓膠囊

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

中以 5°C/min 將 (A) 特定化合物加熱至 250°C 為止，讀取溫度最低的發熱峰值的峰值溫度，並將該峰值溫度作為鹼產生溫度進行測定。

【0161】 <試驗例 1>

[實施例 1～實施例 20、比較例 1～比較例 9]

將下述記載的成分混合，而製備熱硬化性樹脂組成物的塗佈液。

<熱硬化性樹脂組成物的組成>

(A) 特定化合物：表 1 記載的質量%

(B) 聚醯亞胺前驅物樹脂：表 1 記載的質量%

(C) 聚合性化合物：表 1 記載的質量%

(D) 熱聚合起始劑：表 1 記載的質量%

(其他成分)

γ -丁內酯：60 質量%

【0162】 使各熱硬化性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器來進行加壓過濾後，旋塗於矽晶圓上 (3500 rpm, 30 秒) 來應用。於加熱板上，以 100°C 將應用熱硬化性樹脂組成物的矽晶圓乾燥 5 分鐘，而於矽晶圓上形成厚度為 10 μm 的均勻的樹脂層。

【0163】 [實施例 21]

<熱硬化性樹脂組成物的組成>

(A) 特定化合物：表 1 記載的質量%

(B) 聚醯亞胺前驅物樹脂：表 1 記載的質量%

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

(C) 聚合性化合物：表 1 記載的質量%

(E) 光聚合起始劑：表 1 記載的質量%

(其他成分)

γ -丁內酯：60 質量%

【0164】 使熱硬化性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器來進行加壓過濾後，旋塗於矽晶圓上（3500 rpm，30 秒）來應用。於加熱板上，以 100°C 將應用熱硬化性樹脂組成物的矽晶圓乾燥 5 分鐘，而於矽晶圓上形成厚度為 10 μm 的均勻的膜，使用對準器（Karl-Suss MA150）以 500 mJ/cm^2 進行曝光。曝光是利用高壓水銀燈來進行，測定波長 365 nm 下的曝光能量。

【0165】 <評價>

[硬化性]

使熱硬化性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器來進行加壓過濾後，旋塗於矽晶圓上（1200 rpm，30 秒）來應用。於加熱板上，以 100°C 將應用熱硬化性樹脂組成物的矽晶圓乾燥 5 分鐘，而於矽晶圓上形成厚度為 10 μm 的均勻的膜。

自矽晶圓上剝取所述膜，於氮氣中，進行維持為 250°C 的狀態下的熱重量分析（熱重分析（Thermal Gravimetric Analysis，TGA）測定），並評價環化時間。聚醯亞胺前驅物樹脂伴隨環化反應的進行，產生質量減少，因此藉由以下的基準來評價不再產生質量減少為止的時間。時間越短，表示環化速度變得越快，而成為較佳的結果。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

A：超過 10 分鐘且為 30 分鐘以下

B：超過 30 分鐘且為 60 分鐘以下

C：超過 60 分鐘且為 120 分鐘以下

D：超過 200 分鐘。或者未進行環化。

【0166】 [穩定性]

於製備熱硬化性樹脂組成物後，將加入有熱硬化性樹脂組成物 10 g 的容器密閉，並於 25℃、濕度 65%的環境下靜置。以熱硬化性樹脂組成物進行環化，至固體析出為止的時間來評價穩定性。時間越長，組成物的穩定性越高，而成為較佳的結果。固體的析出是利用孔徑為 0.8 μm 的網眼進行過濾，並以目視觀察有無網眼狀的異物。

A：即便超過 30 日，亦未看到固體的析出

B：於超過 20 日、30 日以內固體析出

C：於超過 10 日、20 日以內固體析出

D：於超過 5 日、10 日以內固體析出

E：於 5 日以內固體析出

【0167】 [耐熱性]

自矽晶圓上剝取所述膜，於氮氣中，進行維持為 350℃、3 小時的狀態下的熱重量分析（TGA 測定），並評價質量減少率。藉由以下的基準評價耐熱性。3 小時後的質量減少率越小表示耐熱性越高，而成為較佳的結果，作為評價結果，於實用方面而言，較佳為 A～C。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

A：1 質量%以下

B：超過 1 質量%且為 5 質量%以下

C：超過 5 質量%且為 10 質量%以下

D：超過 10 質量%者

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【0168】 [表 1]

	(A) 特定化合物		(B) 聚醯亞胺前驅物		(C) 聚合性化合物		(D) 熱聚合起始劑		(E) 光聚合起始劑		結果		
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	硬化性	穩定性	耐熱性
實施例 1	A-1	5	B-1	35							A	A	C
實施例 2	A-1	5	B-2	35							A	A	C
實施例 3	A-1	5	B-3	35							A	A	B
實施例 4	A-1	5	B-4	35							A	A	B
實施例 5	A-1	5	B-5	35							A	A	B
實施例 6	A-2	5	B-3	35							A	A	B
實施例 7	A-3	5	B-3	35							A	A	B
實施例 8	A-4	5	B-3	35							A	A	B
實施例 9	A-5	5	B-3	35							A	A	B
實施例 10	A-6	5	B-3	35							A	A	B
實施例 11	A-7	5	B-3	35							A	A	B
實施例 12	A-8	5	B-3	35							A	A	B
實施例 13	A-9	5	B-3	35							A	A	B
實施例 14	A-10	5	B-3	35							B	B	B
實施例 15	A-11	5	B-3	35							B	B	B
實施例 16	A-12	5	B-3	35							B	B	B
實施例 17	A-1	5	B-3	30	C-1	5					A	A	A
實施例 18	A-1	5	B-3	30	C-2	5					A	A	A
實施例 19	A-1	5	B-3	30	C-3	5					A	A	A
實施例 20	A-1	4.5	B-3	30	C-3	5	D-1	0.5			A	A	A
實施例 21	A-1	4.5	B-3	30	C-3	5			E-1	0.5	A	A	A
比較例 1	X-1	5	B-3	35							A	D	B
比較例 2	X-2	5	B-3	35							A	E	B
比較例 3	X-3	5	B-3	35							A	E	B
比較例 4	X-4	5	B-3	30	C-1	5					D	D	A
比較例 5	X-5	5	B-3	30	C-2	5					D	D	A
比較例 6	X-6	5	B-3	30	C-3	5					D	D	A
比較例 7	X-7	5	B-3	30	C-3	5					C	A	A
比較例 8	X-8	4.5	B-3	30	C-3	5	D-1	0.5			C	A	A
比較例 9	X-1	5	B-1	35							A	D	D

【0169】 根據所述結果，可知實施例 1～實施例 21 的熱硬化性樹脂組成物的硬化性及穩定性優異。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

相對於此，比較例 1～比較例 9 的熱硬化性樹脂組成物的硬化性及穩定性的至少一者比實施例的熱硬化性樹脂組成物差。

【0170】 表 1 中所記載的略稱如下所述。

(A) 特定化合物

A-1～A-12：下述結構（式中，Me 表示甲基）。

[表 2]

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

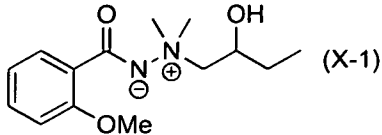
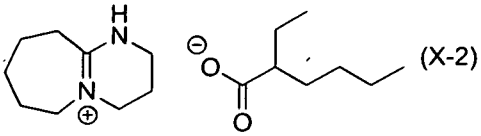
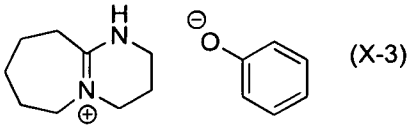
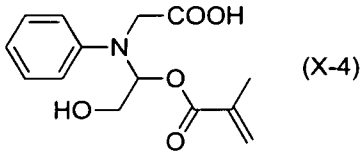
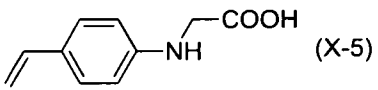
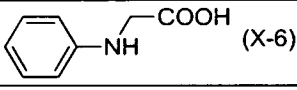
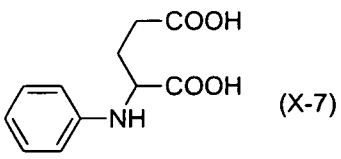
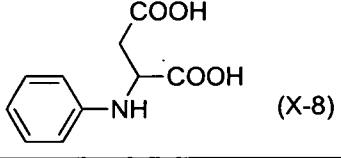
結構	提供方	鹼產生溫度
(A-1)	合成品	145℃
(A-2)	合成品	140℃
(A-3)	合成品	140℃
(A-4)	合成品	150℃
(A-5)	合成品	155℃
(A-6)	合成品	155℃
(A-7)	合成品	155℃
(A-8)	合成品	145℃
(A-9)	合成品	140℃
(A-10)	合成品	190℃
(A-11)	和光公司製造	225℃
(A-12)	和光公司製造	225℃

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

·X-1～X-8(比較用化合物):下述結構(式中,Me表示甲基)。

[表 3]

結構	提供方	鹼產生溫度
 (X-1)	藉由WO2009/084229記載的方法來合成	80℃
 (X-2)	三亞普羅 (San-Apro) 公司製造	90℃
 (X-3)	三亞普羅 (San-Apro) 公司製造	90℃
 (X-4)	藉由日本專利特開2006-282880號公報中所記載的方法來合成	超過250℃
 (X-5)	藉由日本專利特開2006-282880號公報中所記載的方法來合成	超過250℃
 (X-6)	和光公司製造	超過250℃
 (X-7)	合成品	超過200℃
 (X-8)	合成品	超過200℃

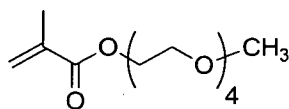
【0171】 (B) 聚醯亞胺前驅物樹脂

B-1～B-5：合成例 1～合成例 5 中所合成的聚醯亞胺前驅物
樹脂 B-1～聚醯亞胺前驅物樹脂 B-5

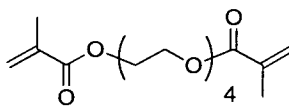
修正日期:104 年 9 月 16 日

C-1: NK 酯 (NK ESTER) M-40G (新中村化學工業 (股份))

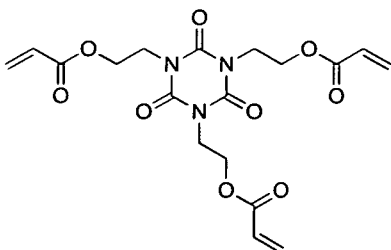
[化 20]



[化 21]



[化 22]



為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

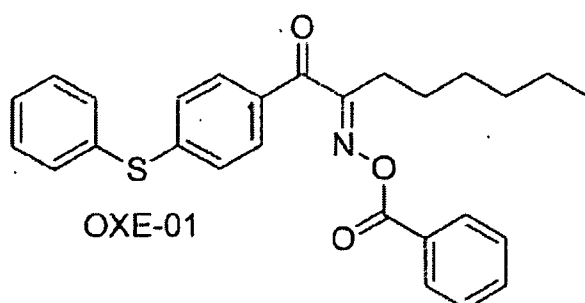
【0173】 (D) 熱聚合起始劑

D-1：帕比優提 (Perbutyl) Z (日油 (股份) 製造，過氧化苯甲酸第三丁酯，分解溫度 (10 小時半衰期溫度=104℃))

【0174】 (E) 光聚合起始劑

E-1：豔佳固 (IRGACURE) OXE-01 (巴斯夫公司製造)

[化 23]



【0175】 < 實施例 100 >

使實施例 1 的熱硬化性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器來進行加壓過濾後，旋塗於形成有銅薄層的樹脂基板上 (3500 rpm, 30 秒) 來應用。於 100℃ 下，將應用於樹脂基板上的熱硬化性樹脂組成物乾燥 5 分鐘。

繼而，於 180℃ 下進行 20 分鐘加熱。如此，形成再配線用層間絕緣膜。

該再配線用層間絕緣膜的絕緣性優異。

另外，使用該再配線用層間絕緣膜來製造半導體元件的結果，確認無問題地進行動作。

為第 104118221 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

再者，即便將聚醯亞胺前驅物樹脂變更成聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂、聚苯并噁唑前驅物，亦可獲得相同的效果。

【符號說明】

【0176】

100：半導體元件

101a～101d：半導體器件

101：積層體

102b～102d：貫穿電極

103a～103e：金屬凸塊

105：再配線層

110、110a、110b：底部填充層

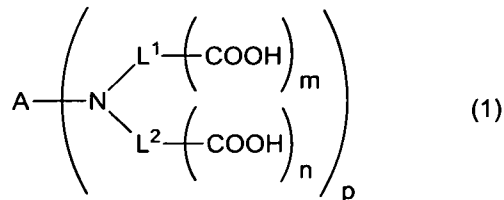
115：絕緣層

120：配線基板

120a：表面電極

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種熱硬化性樹脂組成物，其包括由下述通式（1）所表示的化合物、與利用鹼進行環化並進行硬化的熱硬化性樹脂；



於通式（1）中，A 表示 p 價的有機基，L¹ 表示（m+1）價的連結基，L² 表示（n+1）價的連結基，m 表示 1 以上的整數，n 表示 1 以上的整數，p 表示 1 以上的整數。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於所述通式（1）中，A 為芳香族環基。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於所述通式（1）中，A 為苯環。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於所述通式（1）中，L¹ 及 L² 分別獨立地為伸烷基。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中於通式（1）中，m、n 及 p 分別為 1。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中由所述通式（1）所表示的化合物為 N-芳基亞胺基二乙酸。

為第 104118221 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 16 日

【第 7 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中所述熱硬化性樹脂為選自聚醯亞胺前驅物樹脂、聚醯胺醯亞胺前驅物樹脂及聚苯并噁唑前驅物樹脂中的至少一種。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其中所述熱硬化性樹脂具有乙烯性不飽和鍵。

【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其更包括具有乙烯性不飽和鍵的化合物作為聚合性化合物。

【第 10 項】如申請專利範圍第 8 項所述的熱硬化性樹脂組成物，其更包括光聚合起始劑。

【第 11 項】一種硬化膜，其是使如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物硬化而成。

【第 12 項】如申請專利範圍第 11 項所述的硬化膜，其為再配線用層間絕緣膜。

【第 13 項】一種硬化膜的製造方法，其包括：將如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的熱硬化性樹脂組成物應用於基板上的步驟、及對應用於基板上的所述熱硬化性樹脂組成物進行硬化的步驟。

【第 14 項】一種半導體元件，其包括如申請專利範圍第 11 項所述的硬化膜、或藉由如申請專利範圍第 13 項所述的硬化膜的製造方法所製造的硬化膜。