



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I571481 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：104116756

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 26 日

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

C08L79/08 (2006.01)

C08K5/13 (2006.01)

C08K5/3492 (2006.01)

C08K5/42 (2006.01)

C08K5/1535 (2006.01)

C08K5/3415 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/008 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

H01L23/31 (2006.01)

H01B3/30 (2006.01)

G09F9/00 (2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：鄭志龍 JENG, JHY LONG (TW) ; 蔡政禹 TSAI, JENG YU (TW) ; 楊偉達 YANG, WEI TA (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

TW 200538875A

TW 201343719A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 45 頁

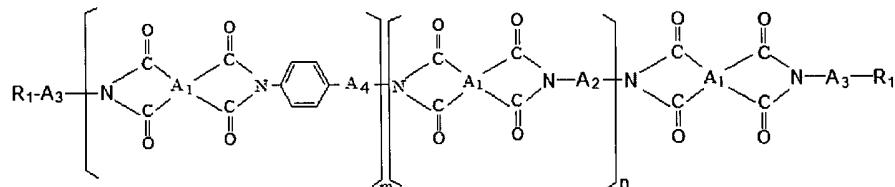
(54)名稱

聚合物、其製造方法、及包含其之光敏性樹脂組合物

POLYMER, METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND A PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION THEREOF

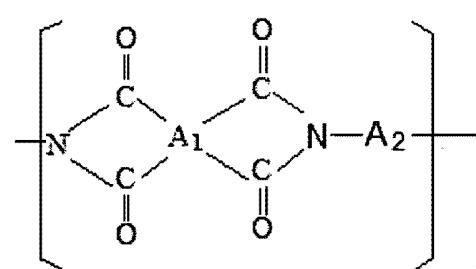
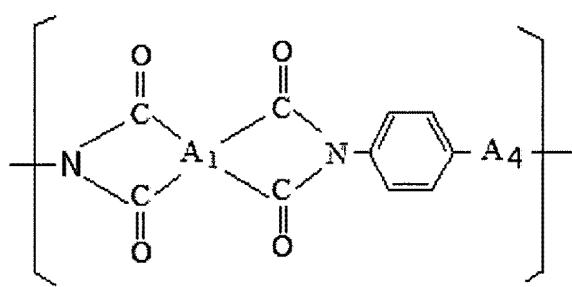
(57)摘要

本發明揭示一種聚合物、其製造方法、及包含其之光敏性樹脂組合物。該聚合物係具有式(I)所示之結構



式 (I)



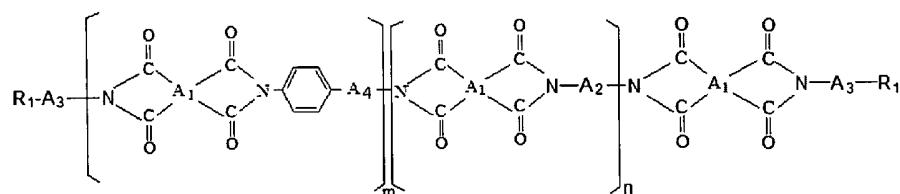


、與該重覆單元

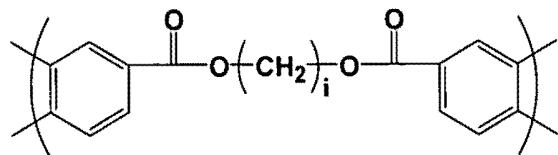
係以

無規方式排列。

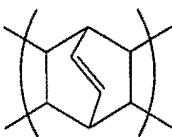
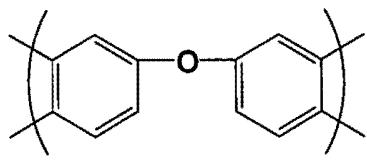
A polymer, a method for preparing the same, and a photosensitive resin composition thereof are provided. The polymer has a structure represented by Formula (I):



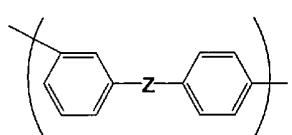
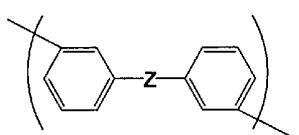
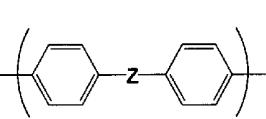
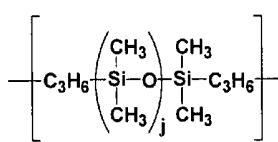
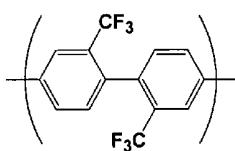
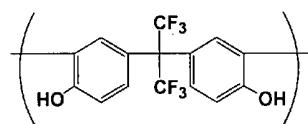
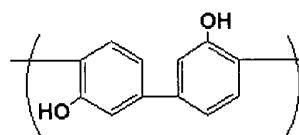
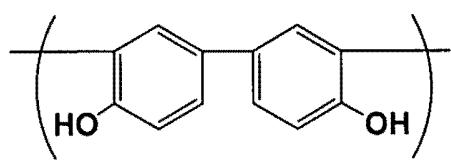
Formula (I)

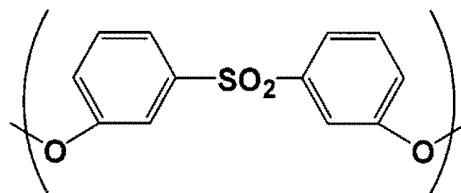
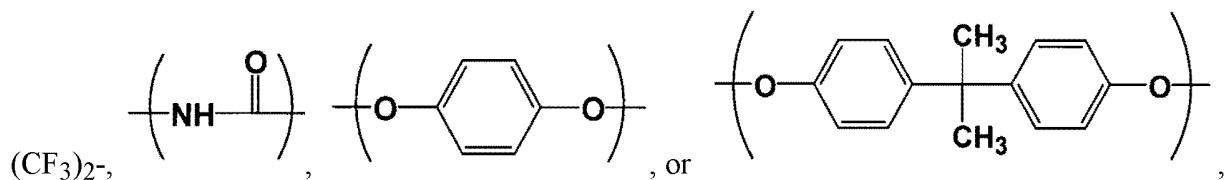
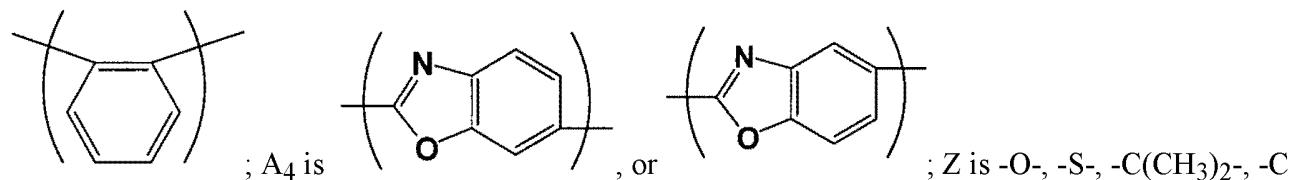
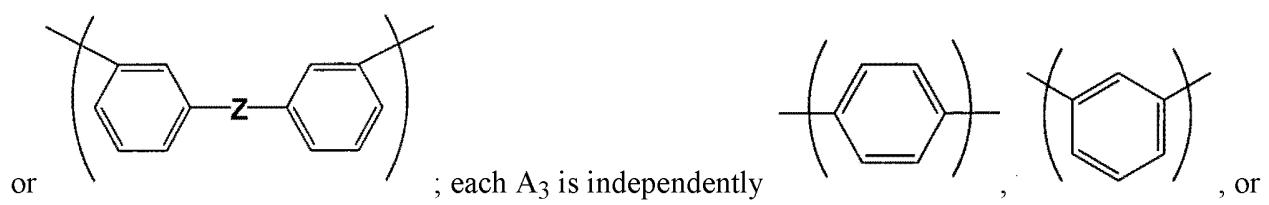


wherein R<sub>1</sub> is -OH, or -COOH; A<sub>1</sub> is

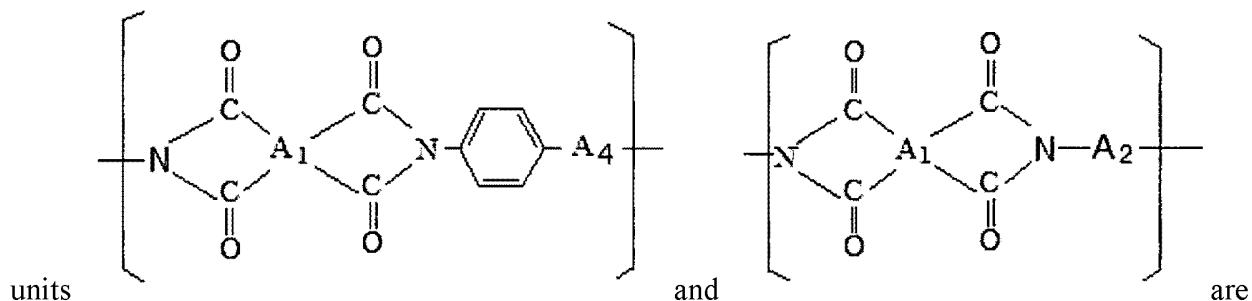


, or , each A<sub>2</sub> is independently



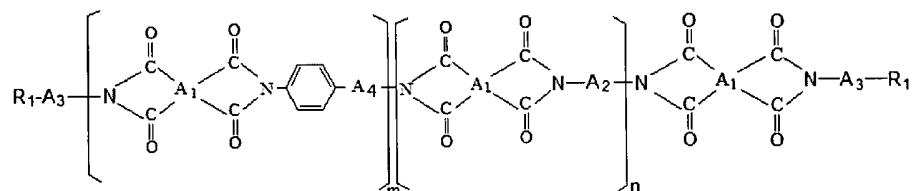


; m is a positive integer more than 1; n is a positive integer more than 1; i is a positive integer between 1 and 3; and, j is a positive integer between 1 and 20; and, the repeat



arranged in a random fashion.

特徵化學式：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

聚合物、其製造方法、及包含其之光敏性樹脂組合物

Polymer, method for preparing the same, and a photosensitive resin composition thereof

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種聚合物、其製造方法、及包含其之光敏性樹脂組合物。

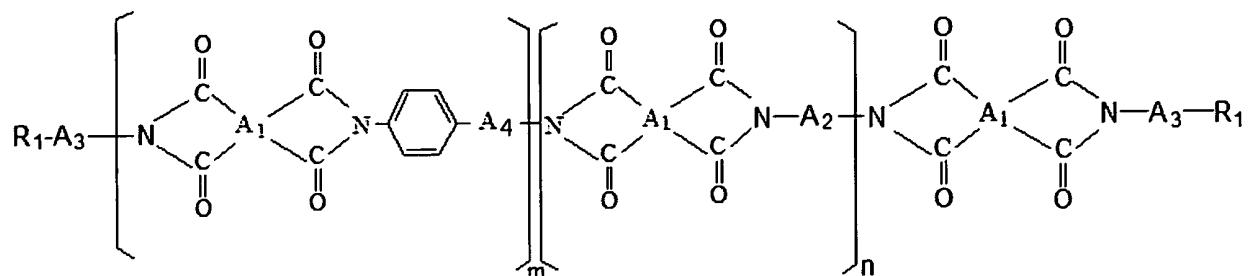
## 【先前技術】

【0002】 聚亞醯胺(polyimide, PI)由於具有優異的熱安定性及良好的機械，電氣及化學性質，被廣泛地應用於半導體及顯示器產業，例如作為半導體晶片保護膜、或顯示器上的絕緣層。隨著當今電子產品的運算速度提升、產品尺寸縮小及功耗降低等高功能的方向需求驅使下，封裝趨勢往立體堆疊與增加集積度的方向前進，如此一來，導致對低固化溫度、低應力的材料需求。然而，傳統感光性聚亞醯胺需在350°C高溫下進行亞醯胺化(imidization)，方能達到優異的熱安定性及良好的機械，電氣及化學性質。此外，傳統感光性聚亞醯胺在高溫固化後容易形成具有高內應力的膜層，導致形成其下的基材彎曲變形、龜裂、或產生脫層現象，而使得半導體元件受損。

【0003】 基於上述，業界需要一種具有低固化溫度及低應力的聚合物材料，以滿足目前半導體及顯示器製程。

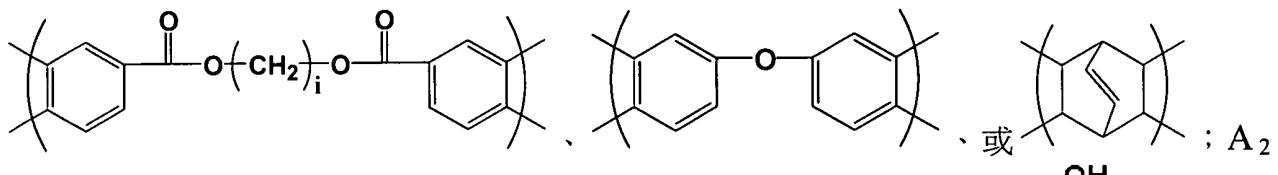
## 【發明內容】

【0004】本發明係揭露一種聚合物，該聚合物係具有式(I)所示之結構

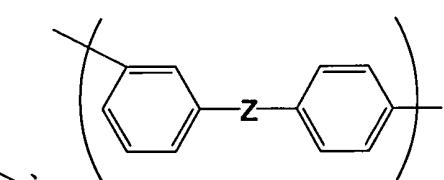
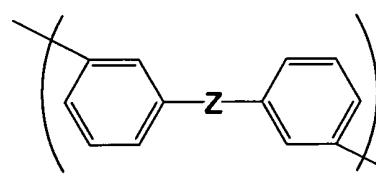
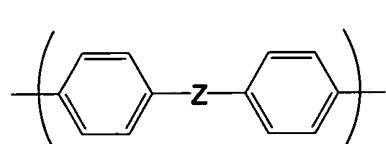
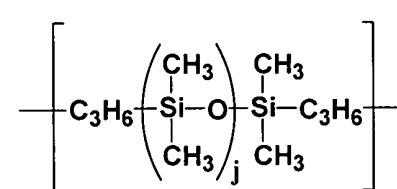
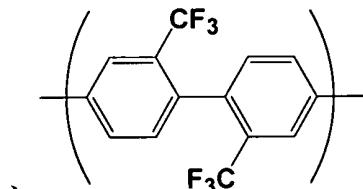
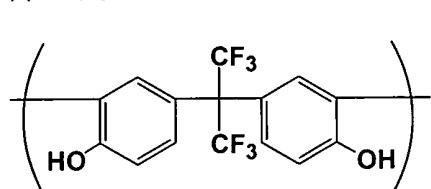
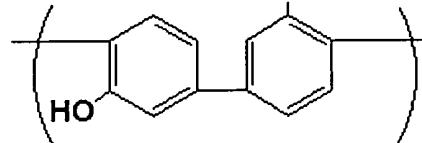
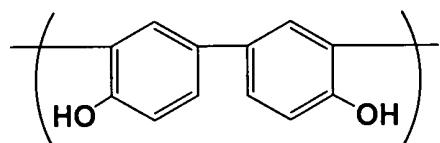


式(I)

【0005】其中， $R_1$  係 -OH 或 -COOH； $A_1$  係

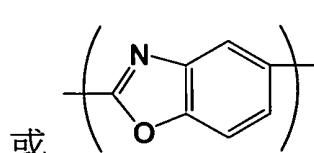
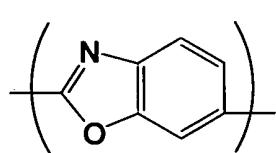
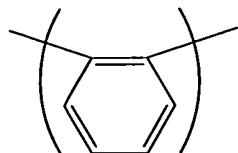


係 獨 立 爲



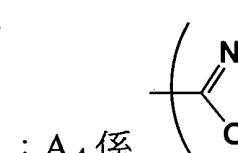
或

;  $A_3$  系獨立爲



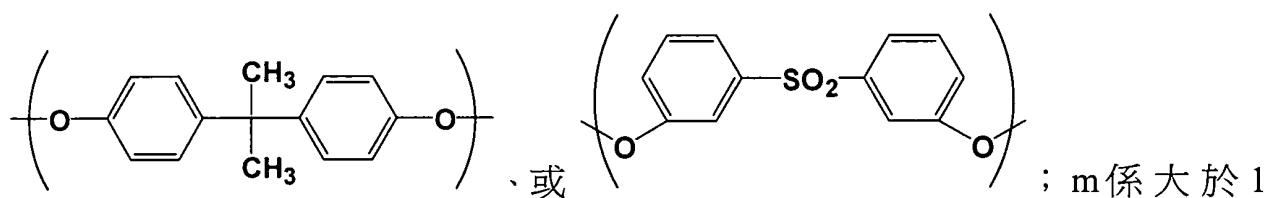
; A<sub>4</sub> 係

; A<sub>3</sub>係獨立爲 、、或



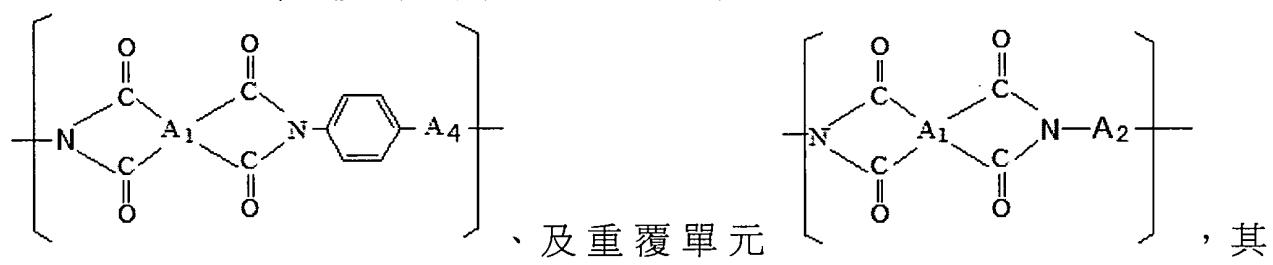
-SO<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、

2

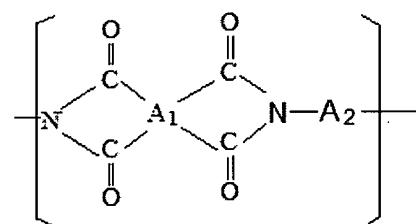


之整數，例如介於 2 至 100 之整數；n 係大於 1 之整數，例如介於 2 至 100 之整數；i 係介於 1 至 5 之整數；以及，j 係介於 1 至 20 之整數，例如介於 1 至 10 之整數。

**【0006】**本發明所述之聚合物可具有重覆單元

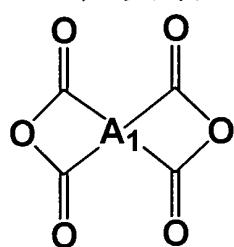


中該重覆單元  $\left[ \text{N} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{A}_1 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{N}(\text{---} \text{A}_4) \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{A}_4 \right]$  與該重覆單元

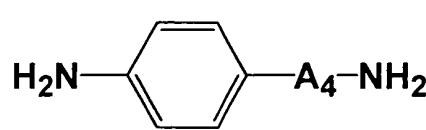


可以有序或是無規方式排列。

**【0007】**根據本發明某些實施例，本發明提供一種聚合物之製造方法，包含：對一組合物進行一聚合反應，得到本發明上述聚合物。其中，該組合物包含至少一種具有式 (II) 的酸酐、至少一種具有式 (III) 的二胺、至少一種具有式 (IV) 的二胺、以及至少一種具有式 (V) 的化合物：



式 (II)

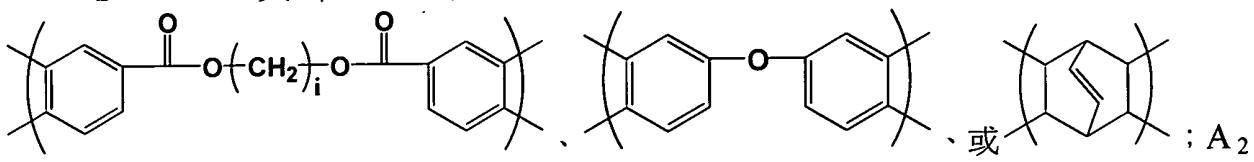


式 (III)



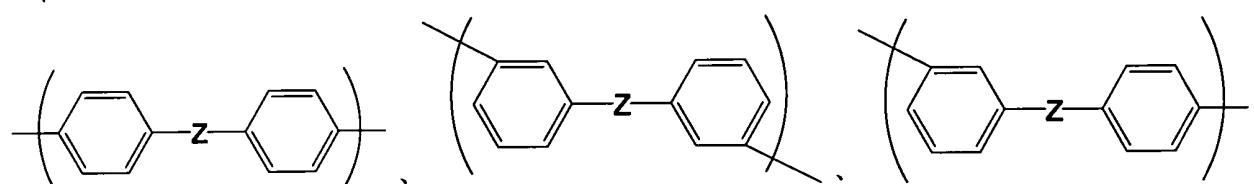
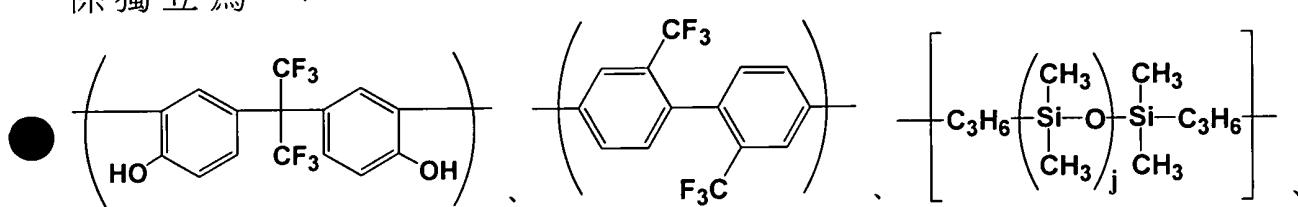
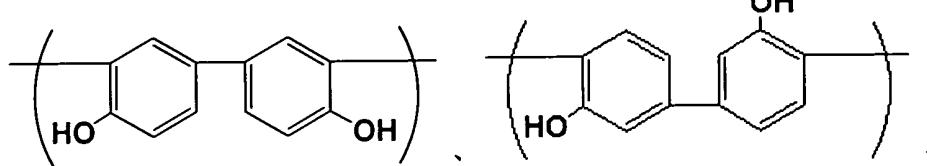
式(V)

【0008】其中， $\text{R}_1$ 係-OH、或-COOH； $\text{A}_1$ 係

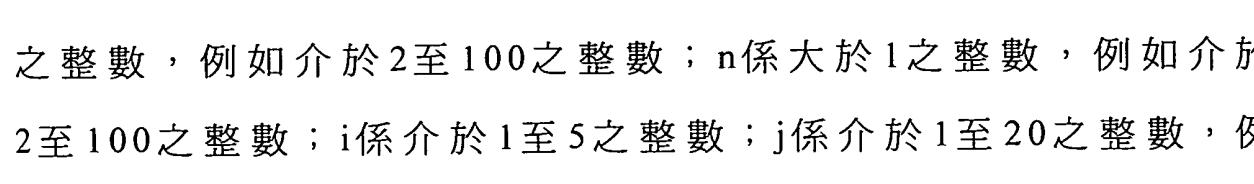
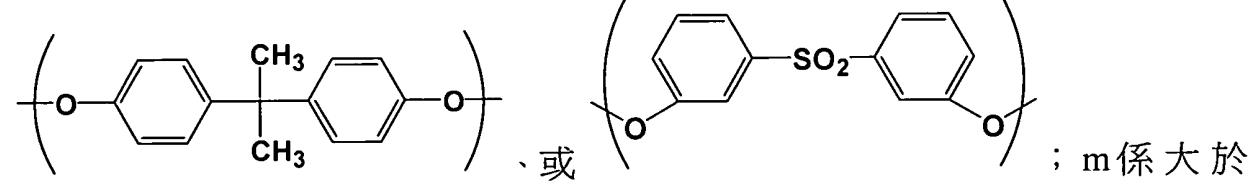
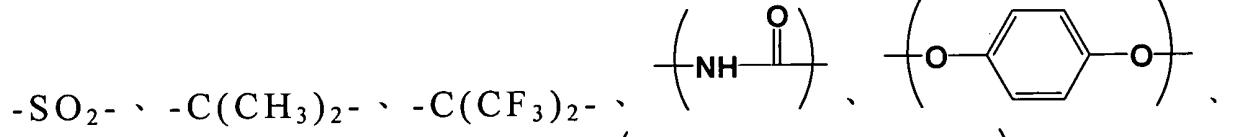
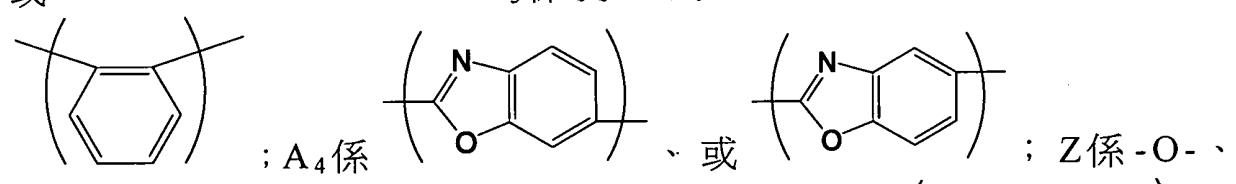


、或

係獨立爲



或



之整數，例如介於2至100之整數；n係大於1之整數，例如介於

2至100之整數；i係介於1至5之整數；j係介於1至20之整數，例

如介於1至10之整數。

**【0009】** 根據本發明實施例，本發明亦提供一種光敏性樹脂組合物，包含以下成份均勻分散於一溶劑中：成份(A)上述具有公式(I)之聚合物；成份(B)具有酚基(phenol group)之化合物；以及，成份(C)感光劑。

**【0010】** 為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，作詳細說明如下：

### 【圖式簡單說明】

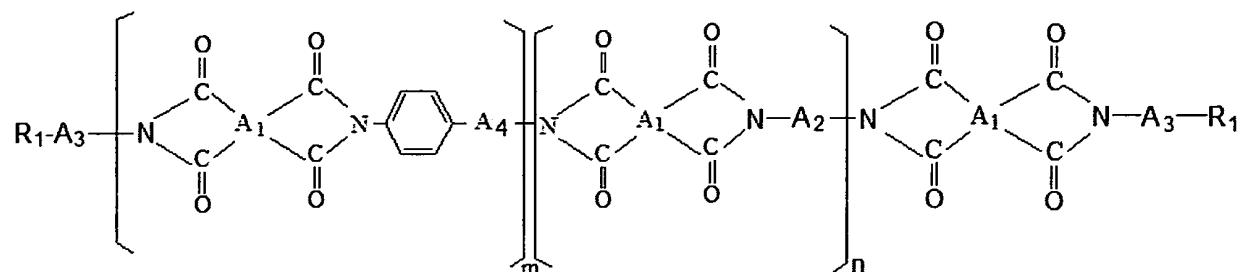
#### 【0011】

無。

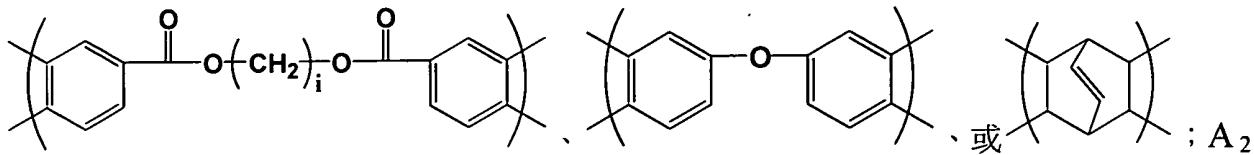
### 【實施方式】

**【0012】** 根據本發明實施例，本發明提供一種聚合物，藉由將苯并噁唑(phenylbenzoxazole)結構導入於聚合物主鏈中，並藉由末端封止基具有羥基或羧基的結構設計，使得所得之聚合物可溶於有機溶劑中。該聚合物可進一步搭配酚類硬化劑、與感光劑製備為本發明所述之光敏性樹脂組合物。值得注意的是，本發明所述之光敏性樹脂組合物在黃光微影製程後，可在相等或低於約230°C的烘烤溫度下，完成交聯固化，並具備有良好的顯影性、解析度、電氣特性、與耐化性。

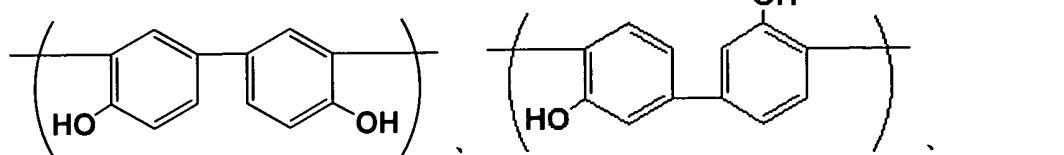
**【0013】** 根據本發明實施例，本發明所述之聚合物可具有式(I)所示之結構



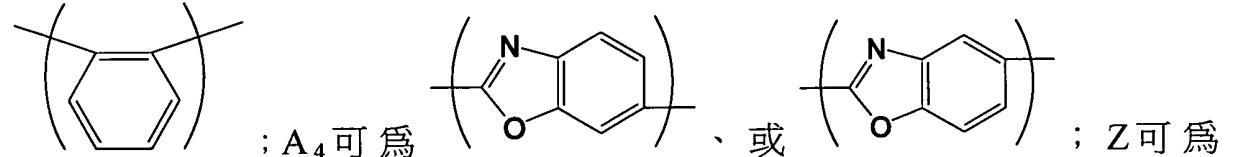
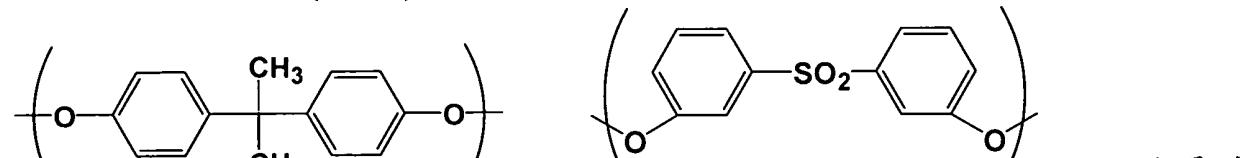
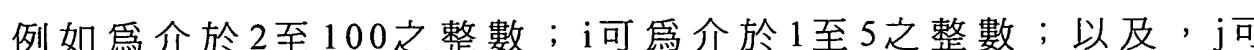
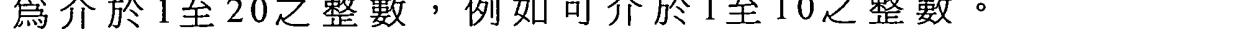
式(I)

【0014】其中， $R_1$ 可為-OH、或-COOH； $A_1$ 可為

可獨立為

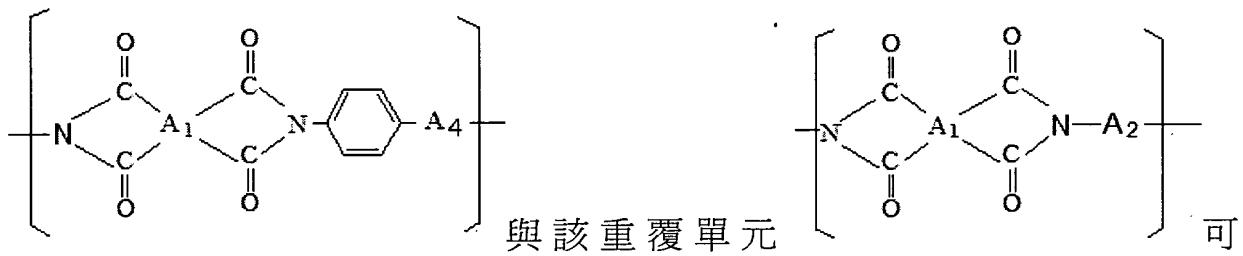
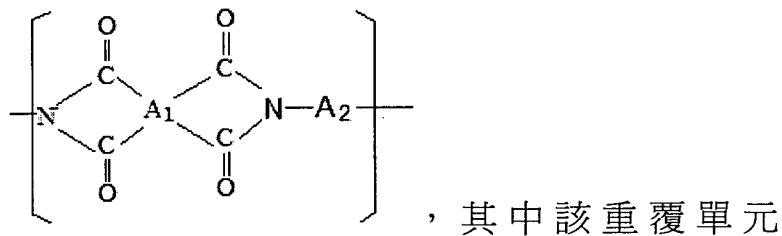
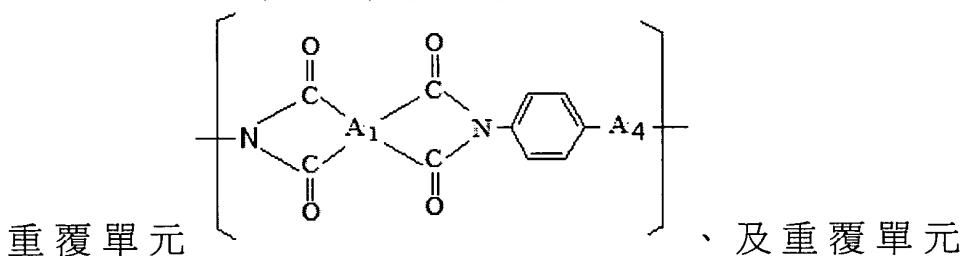


或

 $A_3$ 可獨立為 $A_4$ 可為 $Z$ 可為 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $m$ 可為大於1之整數，例如為介於2至100之整數； $n$ 可為大於1之整數，例如為介於2至100之整數； $i$ 可為介於1至5之整數；以及， $j$ 可

為介於1至20之整數，例如可介於1至10之整數。

**【0015】** 根據本發明實施例，本發明所述之聚合物可具有



以有序或是無規方式排列。

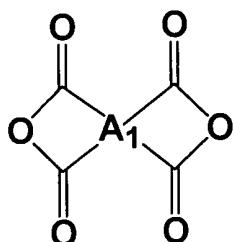
**【0016】** 根據本發明某些實施例，該聚合物可包含  $m$  個具有



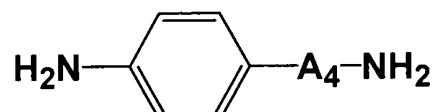
於約 0.05 至 0.9 之間，例如為 0.1 至 0.4 之間。當  $m/(m+n)$  的值小於 0.05 或大於 0.9 時，所得之固化層其顯影性及耐化性較差。在一實施例中，當本發明具有式(I)結構之化合物其  $m/(m+n)$  的值係介於 0.1 至 0.4 之間時，包含其之光敏性樹脂組合物在曝光顯影後可約在  $230^{\circ}\text{C}$  或以下之溫度(例如約  $180^{\circ}\text{C} - 230^{\circ}\text{C}$ )進行固化，

且所得之固化層具有極佳之顯影性(即未被曝光的塗層經顯影後幾乎不會殘留)、及耐化性。根據本發明某些實施例，該聚合物之固有黏度(inherent viscosity、IV)的範圍可介於0.15 dL/g至0.35 dL/g之間。

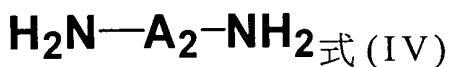
**【0017】** 根據本發明某些實施例，本發明提供一種聚合物的製造方法，用以製備上述具有公式(I)之聚合物。該方法包含對一組合物進行一聚合反應。其中，該組合物之製備方式為，先將至少一種具有式(III)的二胺、至少一種具有式(IV)的二胺、以及至少一種具有式(II)的酸酐均勻分散於一溶劑中，並加入至少一種具有式(V)的化合物：



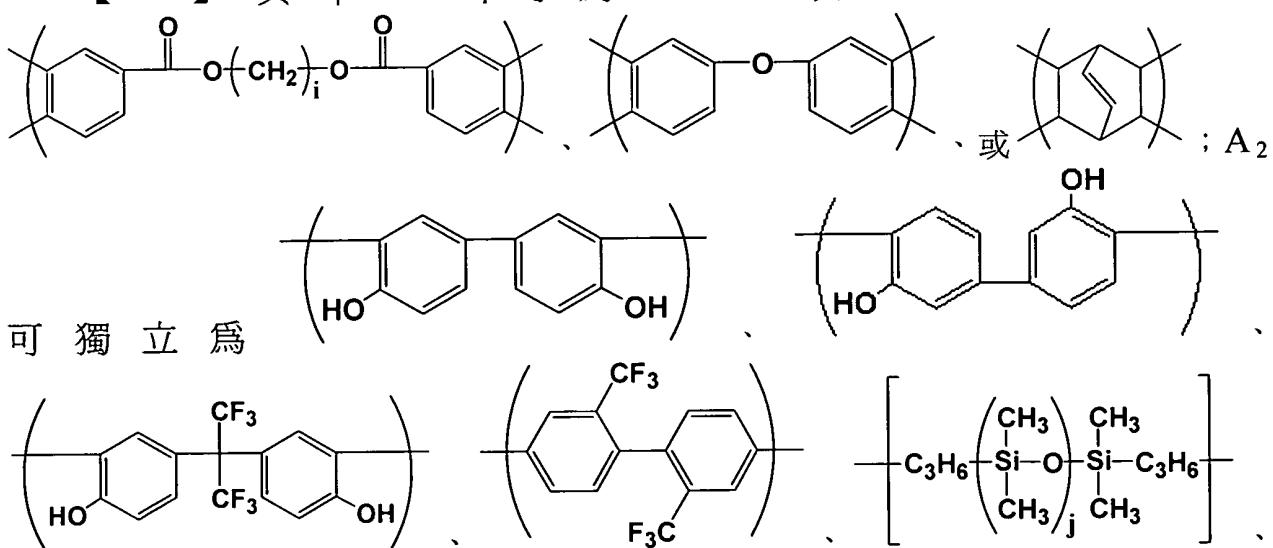
式 (II)

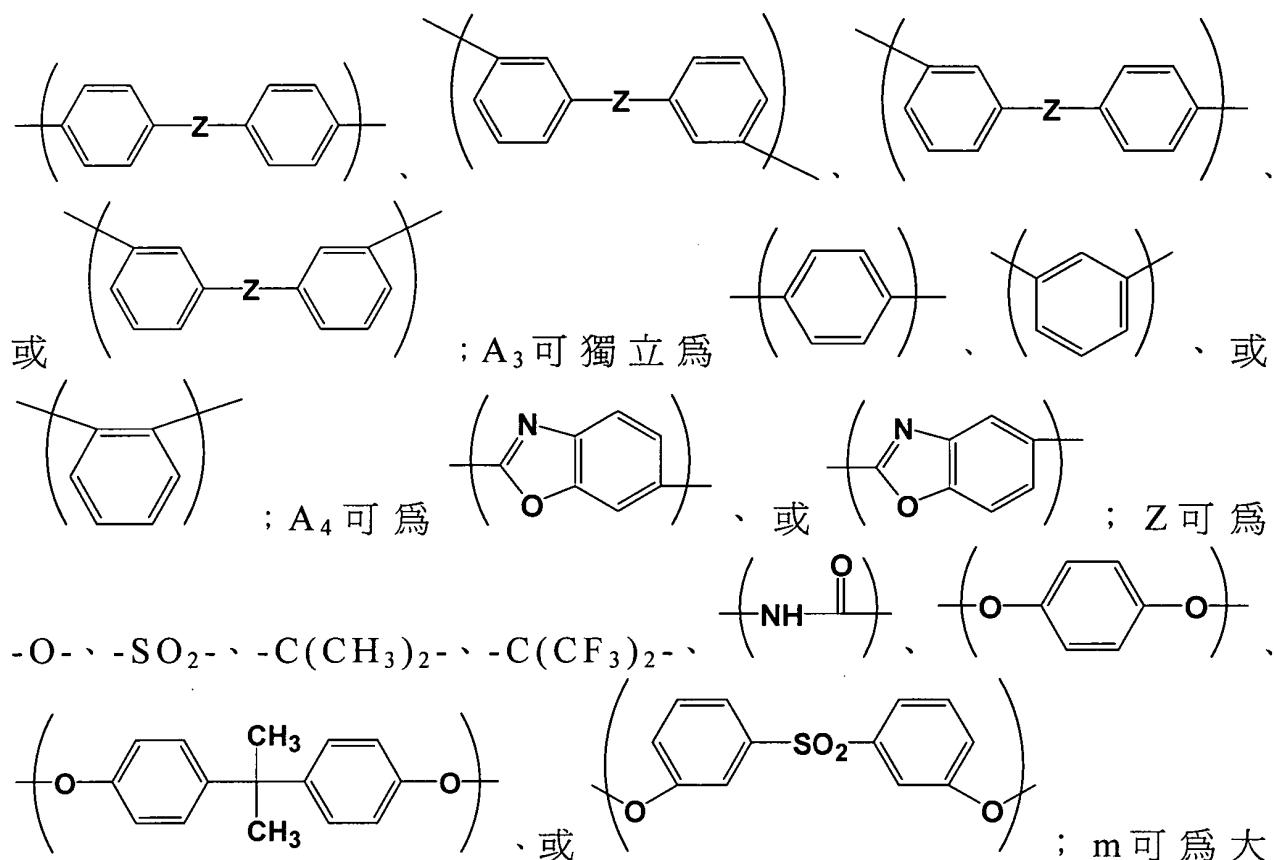


式 (III)



**【0018】** 其中， $\mathbf{R}_1$  可為  $-\text{OH}$ 、或  $-\text{COOH}$ ； $\mathbf{A}_1$  可為





於 1 之 整 數， 例 如 為 介 於 2 至 100 之 整 數；  $n$  可 為 大 於 1 之 整 數， 例 如 為 介 於 2 至 100 之 整 數；  $i$  可 為 介 於 1 至 5 之 整 數；  $j$  可 為 介 於 1 至 20 之 整 數， 例 如 可 介 於 1 至 10 之 整 數。 根 據 本 發 明 實 施 例， 可 對 該 組 合 物 進 行 一 加 熱 製 程 以 進 行 該 聚 合 反 應， 其 中 該 加 熱 製 程 的 溫 度 可 介 於 約 100 至 220°C 之 間。 根 據 本 發 明 實 施 例， 該 溶 劑 可 例 如 為 N- 甲 基 -2- 吡 咯 烷 酮 (N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)、 $\gamma$ - 丁 內 酯 ( $\gamma$ -butyrolactone、GBL)、二 甲 苯 (xylene)、或 其 組 合 。

**【0019】** 根 據 本 發 明 實 施 例， 本 發 明 所 述 之 聚 合 物 的 製 備 方 式 可 包 含 以 下 步 驟。 將 適 量 的 具 有 式 (II) 的 酸 酞 與 具 有 式 (III) 及 式 (IV) 的 二 胺 溶 於 溶 劑 (例 如： N- 甲 基 -2- 吡 咯 烷 酮 (N-methyl-2-pyrrolidone、NMP) 中， 並 於 一 低 於 室 溫 的 溫 度 下 (例 如 0~10°C ) 攪 拌 數 小 時 (例 如 約 1-10 小 時)。 接 著， 再 加 入 具

有式(V)的化合物作為封端劑(endcapped agent)。在攪拌數小時後(例如約1-10小時)，加入溶劑(例如：二甲苯(xylene))並加熱至迴流(加熱溫度視溶劑的沸點而定，例如介於約100至220°C之間)，反應完後(例如反應約1-10小時)將其冷卻，得到主鏈末端具有一羥基或羧基的聚合物溶液，其中該聚合物溶液進一步加入溶劑將溶液稀釋至所需濃度，以備使用。本發明的光敏性樹脂組合物可以取適量的上述聚合物溶液加以製備。

【0020】根據本發明實施例，該具有式(II)的酸酐的用量可約為1莫耳份、該具有式(III)的二胺的用量可約為0.2至0.5莫耳份、該具有式(IV)的二胺的用量可約為0.4至0.9莫耳份、以及該具有式(V)的化合物的用量可約為0.1至0.4莫耳份。此外，該具有式(III)及具有式(IV)的二胺之莫耳數加上半倍的該具有式(V)的化合物之莫耳數與該具有式(II)的酸酐之莫耳數的比值係介於約0.7至1.6之間，即該具有式(III)的二胺之莫耳數M<sub>1</sub>、該具有式(IV)的二胺之莫耳數M<sub>2</sub>、該具有式(V)的化合物之莫耳數M<sub>3</sub>、以及該具有式(II)的酸酐之莫耳數M<sub>4</sub>符合以下方程式： $0.7 \leq [(M_1 + M_2 + M_3/2)/M_4] \leq 1.6$ 。根據本發明其他實施例，該具有式(III)及具有式(IV)的二胺之莫耳數加上半倍的該具有式(V)的化合物之莫耳數與該具有式(II)的酸酐之莫耳數的比值可介於約0.8至1.2之間，即該具有式(III)的二胺之莫耳數M<sub>1</sub>、該具有式(IV)的二胺之莫耳數M<sub>2</sub>、該具有式(V)的化合物之莫耳數M<sub>3</sub>、以及該具有式(II)的酸酐之莫耳數M<sub>4</sub>符合以下方程式： $0.8 \leq [(M_1 + M_2 + M_3/2)/M_4] \leq 1.2$ 。

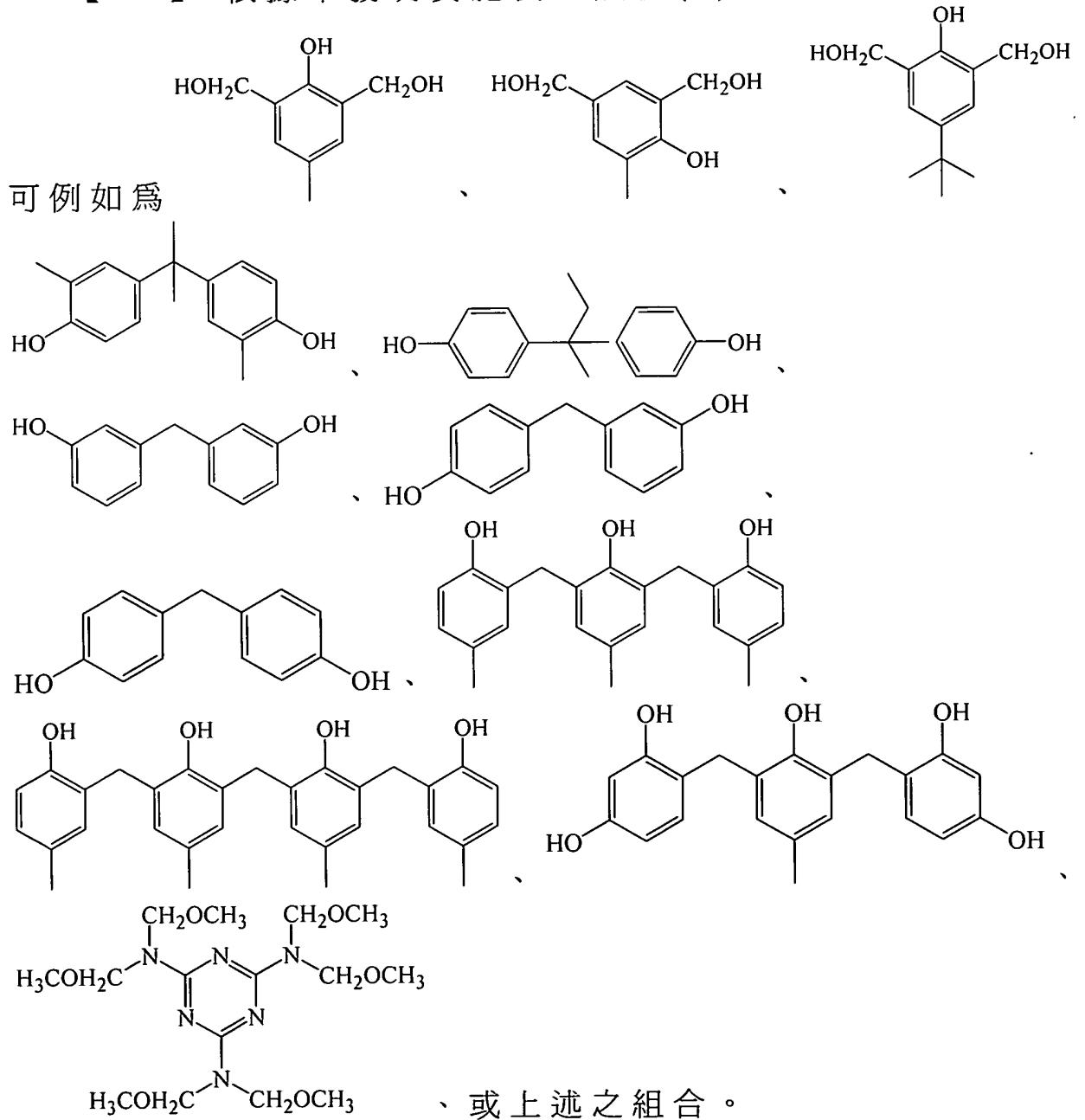
**【0021】**另一方面，該具有式(III)的二胺之莫耳數與該具有式(III)及式(IV)的二胺之莫耳數總合的比值可介於0.05及0.9之間，即該具有式(III)的二胺之莫耳數M<sub>1</sub>、以及該具有式(IV)的二胺之莫耳數M<sub>2</sub>符合以下方程式： $0.05 \leq [M_1/(M_1+M_2)] \leq 0.9$ 。根據本發明其他實施例，為使後續包含該聚合物的光敏性樹脂組合物，其硬化膜層具有較佳之顯影性、及耐化性，該具有式(III)的二胺之莫耳數與該具有式(III)及式(IV)的二胺之莫耳數總合的比值可介於0.1及0.4之間，即該具有式(III)的二胺之莫耳數M<sub>1</sub>、以及該具有式(IV)的二胺之莫耳數M<sub>2</sub>符合以下方程式： $0.1 \leq [M_1/(M_1+M_2)] \leq 0.4$ 。

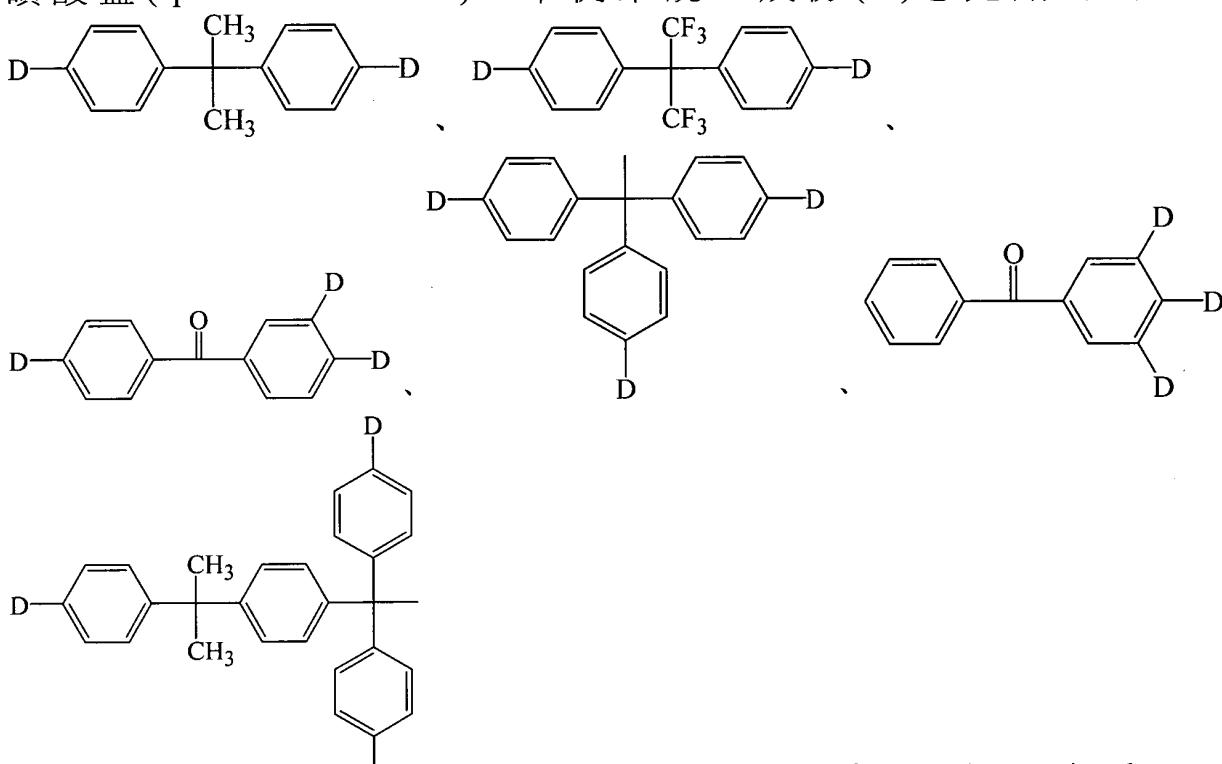
**【0022】**再者，根據本發明實施例，為使後續包含該聚合物的光敏性樹脂組合物，在兼顧顯影特性下，其固化層可以在硬烤時，提升與交聯劑(酚基之化合物)之交聯反應，該具有式(V)的化合物之莫耳數與該具有式(II)的酸酐之莫耳數的比值可介於至0.1至0.3之間，即該具有式(V)的化合物之莫耳數M<sub>3</sub>、以及該具有式(II)的酸酐之莫耳數M<sub>4</sub>符合以下方程式： $0.1 \leq (M_3/M_4) \leq 0.3$ 。若低於0.1，則使後續包含該聚合物的光敏性樹脂組合物較難顯影乾淨；若高於0.3，則使後續包含該聚合物的光敏性樹脂組合物較不耐顯影液。

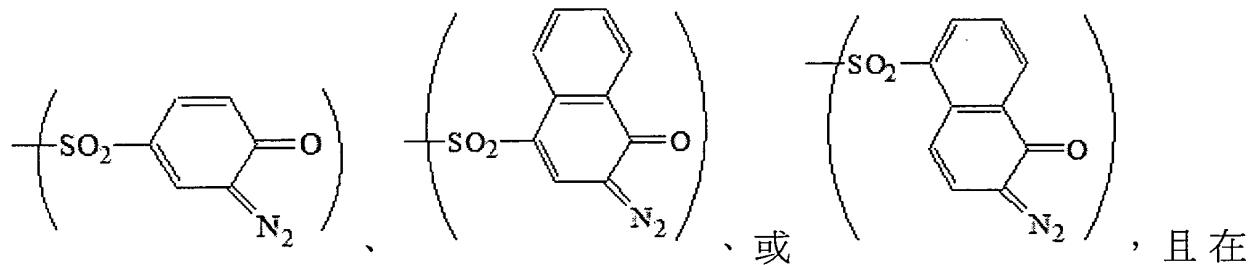
**【0023】**根據本發明其他實施例，本發明提供一種光敏性樹脂組合物，其可用鹼性水溶液在短時間內顯影完成，並具有高光感度、良好的解析度、低的硬烤溫度、高膜厚保持率、及高的耐化性。此外，本發明所述光敏性樹脂組合物在室溫下具有良好的儲存性。

**【0024】** 本發明所述之光敏性樹脂組合物包含以下成份均勻分散於一溶劑中：(A)本發明所述具有式(I)之聚合物；(B)具有酚基之化合物；以及(C)感光劑。其中，成份(A)的含量可約為100重量份、成份(B)的含量可約為1-50重量份(例如約為5-25重量份)、以及成份(C)的含量可約為1-50重量份(例如約為5-25重量份)。

**【0025】** 根據本發明實施例，成份(B)具有酚基之化合物，



【0026】根據本發明實施例，成份(C)感光劑可包含醌疊氮  
磺酸鹽(quinonediazide)。舉例來說，成份(C)感光劑可為  
  
 、或上述之組合。其中，D係獨立為-OH、



同一化合物中，至少一者D非為-OH。

【0027】根據本發明實施例，該溶劑可例如為N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)、 $\gamma$ -丁內酯( $\gamma$ -butyrolactone、GBL)、或其組合。

【0028】本發明所述之光敏性樹脂組合物可以下述方式進行微影製程：(i)將光敏性樹脂組合物塗佈於一適當的基材上；(ii)預烤；(iii)曝光；(iv)顯影；及(v)硬烤。於上述步驟(i)中，該基材可例如為一矽基材、玻璃、或ITO玻璃，且該基材上可

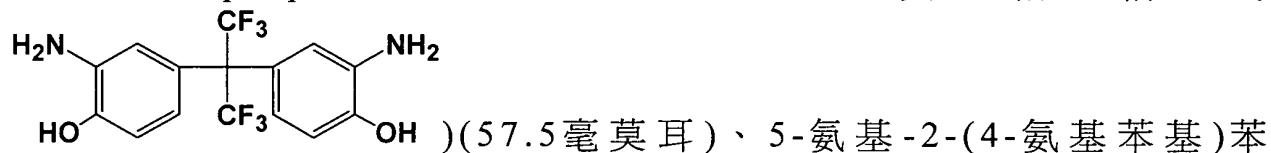
已形成任何所需的膜層。塗佈該光敏性樹脂組合物的方法可例如為旋轉塗佈法(spin coating)、滾輪塗佈法(roller coating)、網版塗佈法(screen coating)、淋幕塗佈法(curtain coating)、浸鍍法(dip coating)、或噴灑塗佈法(spray coating)，但並不侷限於上述塗佈方法。於本發明實施例中，經塗佈所形成之薄膜可先於約60-120°C下預烤(pre-bake)數分鐘以蒸除其中之溶劑。接著將上述經塗佈之基材於一光罩下經由光化射線曝光，上述之光化射線例如為X光射線、電子束射線、紫外光射線、可見光射線或其他可作為光化射線之光源等。曝光後上述經塗佈之基材隨後藉由一鹼性水性顯影劑顯影，來洗去該薄膜的被曝光部份而得到一圖形。上述之鹼性水性顯影劑包含一鹼性水溶液，可為無機鹼(例如：氫氧化鉀、或氫氧化鈉)、一級胺(例如：乙胺)、二級胺(例如：二乙胺)、三級胺(例如：三乙胺)、或四級銨鹽(例如：四甲基氫氧化銨(tetramethylammonium hydroxide))的水溶液，其中以含有四甲基氫氧化銨之水溶液為較佳。顯影可藉由浸泡、噴灑或覆液或使用其他已知顯影方法而完成。上述經顯影後之光阻圖形隨後經由去離子水清洗後。由於該光敏性樹脂組合物具有本發明所述特定的聚合物(即具有公式(I)的聚合物)，因此可在約230°C或以下之溫度(例如約180°C-230°C)下進行硬烤，得到具有高顯影性、解析度、電氣特性、與耐化性的固化層。

**【0029】** 為了讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉數實施例及比較實施例，來說明本發明所述之聚合物及光敏性樹脂組合物。

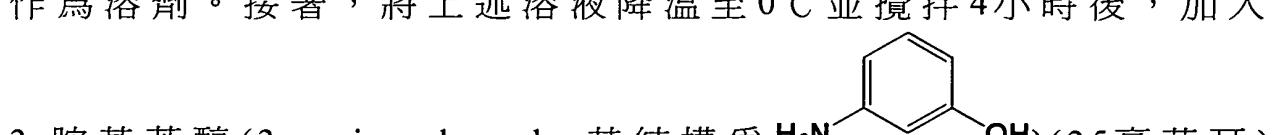
## 【0030】具有式(I)結構之聚合物製備

## 【0031】實施例1：

【0032】提供一反應瓶，在氮氣下加入2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)、BisAPAF，其結構為



(20毫莫耳)、1,3-雙(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)(siloxane 248)，其結構為



作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(I)。請參照表1，係顯示實施例1所使用的成份及含

量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(I)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.21dL/g。

### 【0033】 實施例2：

【0034】 提供一反應瓶，在氮氣下加入2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)(BisAPAF)(57.5毫莫耳)、6-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并噁唑(6-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole、

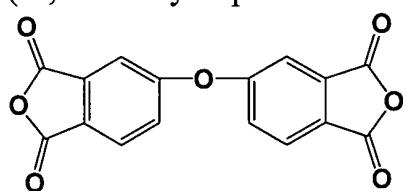
6-ABO，其結構為

1,3-雙(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)(siloxane 248)(10毫莫耳)、以及乙二醇雙苯偏三酸酐(ethylene glycol bisanhydrotrimellitate、TMEG)(100毫莫耳)於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入3-胺基苯醇(3-aminophenol)(25毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(II)。請參照表1，係顯示實施例2所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(II)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.22dL/g。

### 【0035】 實施例3：

【0036】 提供一反應瓶，在氮氣下加入2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)

hexafluoropropane)(BisAPAF)(57.5毫莫耳)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并噁唑(5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)(5-ABO)(20毫莫耳)、1,3-雙(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)(siloxane 248)(10毫莫耳)、以及4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐(4,4'-Oxydiphthalic dianhydride、ODPA)，其結構為



(100毫莫耳)於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入3-氨基苯醇(3-aminophenol)(25毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(III)。請參照表1，係顯示實施例3所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(III)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.25dL/g。

#### 【0037】 實施例4：

【0038】 提供一反應瓶，在氮氣下加入2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)(BisAPAF)(57.5毫莫耳)、6-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并噁唑(6-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)(6-ABO)(20毫莫耳)

耳)、1,3-雙(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)(siloxane 248)(10毫莫耳)、以及4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐(4,4'-Oxydiphthalic dianhydride、ODPA)(100毫莫耳)於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入3-氨基苯醇(3-aminophenol)(25毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(IV)。請參照表1，係顯示實施例4所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(IV)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.24dL/g。

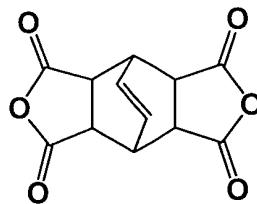
#### 【0039】 實施例5：

【0040】 提供一反應瓶，在氮氣下加入2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)(BisAPAF)(52.5毫莫耳)、6-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并噁唑(6-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)(6-ABO)(35毫莫耳)、以及4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐(4,4'-Oxydiphthalic dianhydride、ODPA)(100毫莫耳)於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入3-氨基苯醇(3-aminophenol)(25毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3

小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(V)。請參照表1，係顯示實施例5所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(V)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.3dL/g。

#### 【0041】 實施例6：

【0042】 提供一反應瓶，在氮氣下加入2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)(BisAPAF)(57.5毫莫耳)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并噁唑(5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)(5-ABO)(20毫莫耳)、1,3-雙(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)(siloxane 248)(10毫莫耳)、以及雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride、B1317，其結構為



)(100毫莫耳)於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入3-氨基苯醇(3-aminophenol)(25毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(VI)。請參照表1，係顯示實施例6所使用的

成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(VI)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.21dL/g。

**【0043】 實施例7：**

**【0044】** 提供一反應瓶，在氮氣下加入2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)(BisAPAF)(57.5毫莫耳)、6-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并噁唑(6-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)(6-ABO)(20毫莫耳)、1,3-雙(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)(siloxane 248)(10毫莫耳)、以及雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride、B1317)(100毫莫耳)於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入3-氨基苯醇(3-aminophenol)(25毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(VII)。請參照表1，係顯示實施例7所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(VII)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.2dL/g。

**【0045】 比較實施例1：**

**【0046】** 提供一反應瓶，在氮氣下加入2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)

hexafluoropropane)(BisAPAF)(77.5毫莫耳)、1,3-雙(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(1,3-bis(3-aminopropyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)(siloxane 248)(10毫莫耳)、以及乙二醇雙苯偏三酸酐(ethylene glycol bisanhydrotrimellitate、TMEG)(100毫莫耳)於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入3-氨基苯醇(3-aminophenol)(25毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3小時。冷卻後，得到聚合物溶液(VIII)。請參照表1，係顯示比較實施例1所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(VIII)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.28dL/g。

#### 【0047】比較實施例2：

【0048】提供一反應瓶，在氮氣下加入2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)(BisAPAF)(43.75毫莫耳)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并噁唑(5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)(5-ABO)(43.75毫莫耳)、以及乙二醇雙苯偏三酸酐(ethylene glycol bisanhydrotrimellitate、TMEG)(100毫莫耳)於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入3-氨基苯醇(3-aminophenol)(25毫莫耳)作為封端劑，並於室溫

下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(IX)。請參照表1，係顯示比較實施例2所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(IX)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.39dL/g。

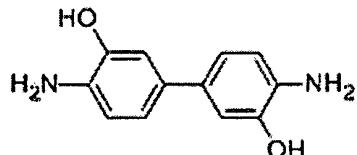
【0049】表1

	具有式(II) 的酸酐/毫 莫耳	具有式(III)的二 胺/毫莫耳	具有式 (IV)的二 胺/毫莫耳	3-胺基 苯醇(毫 莫耳)	$m/(m+n)$ (對應式 (I))
實施例1	TMEG/100	BisAPAF/57.5 siloxane 248/10	5-ABO/20	25	0.228
實施例2	TMEG/100	BisAPAF/57.5 siloxane 248/10	6-ABO/20	25	0.228
實施例3	ODPA/100	BisAPAF/57.5 siloxane 248/10	5-ABO/20	25	0.228
實施例4	ODPA/100	BisAPAF/57.5 siloxane 248/10	6-ABO/20	25	0.228
實施例5	ODPA/100	BisAPAF/52.5	6-ABO/35	25	0.4
實施例6	B1317/100	BisAPAF/57.5 siloxane 248/10	5-ABO/20	25	0.228
實施例7	B1317/100	BisAPAF/57.5 siloxane 248/10	6-ABO/20	25	0.228
比較實 施例 1	TMEG/100	BisAPAF/77.5 siloxane 248/10	-	25	0
比較實 施例 2	TMEG/100	BisAPAF/43.75	5-ABO/ 43.75	25	0.5

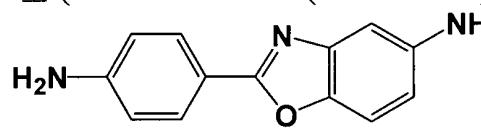
【0050】 備註： $m/(m+n)$ 係以具有式(IV)的二胺之毫莫耳代入 $m$ ，並以具有式(III)的二胺之毫莫耳總合代入 $n$ 所求出。

【0051】 實施例8：

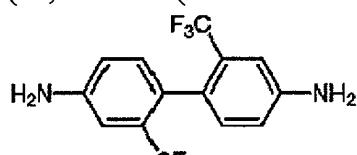
【0052】 提供一反應瓶，在氮氣下加入3,3'-二羥基-4,4'-聯苯二胺(3,3'-Dihydroxybenzidine)、P-HAB，其結構為



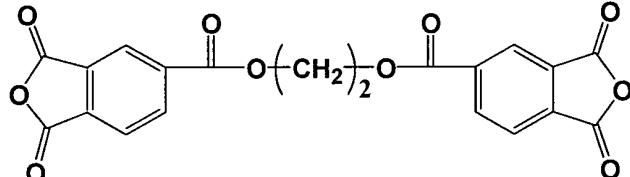
(55毫莫耳)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并噁唑(5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)、5-ABO，其結構為



(20毫莫耳)、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine、TFMB)，其結構為



(10毫莫耳)、以及乙二醇雙苯偏三酸酐(ethylene glycol bisanhydrotrimellitate、TMEG)，其結構為



(100毫莫耳)於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入

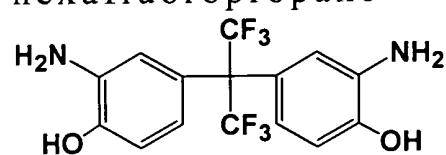
3-胺基苯醇(3-aminophenol，其結構為H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH)(30毫莫耳)

作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(X)。請參照表2，係顯示實施例8所使用的成份及

含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(X)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為 0.19 dL/g。

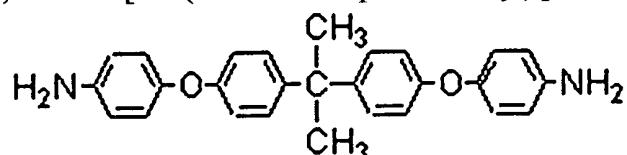
**【0053】 實施例 9：**

**【0054】** 提供一反應瓶，在氮氣下加入 2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷 (2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane、BisAPAF)，其結構為



(55毫莫耳)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并噁唑 (5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole、5-ABO，其結構

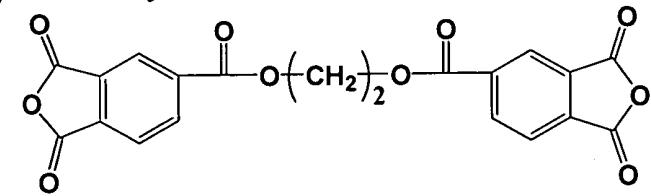
為 (20毫莫耳)、2,2'-雙[4-(4-氨基苯氧基苯基)]丙烷 (2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] propane、



BAPP)，其結構為 (10毫莫耳)、

以 及 乙 二 醇 雙 苯 偏 三 酸 酈 (ethylene glycol

bisanhydrotrimellitate、TMEG)，其結構為



) (100毫莫耳)於反應瓶中，並加

入 200 克 之 N-甲基-2-吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone、NMP) 作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至 0°C 並攪拌 4 小時後，加入

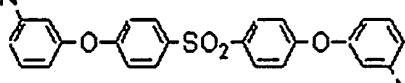
3-胺基苯醇 (3-aminophenol，其結構為

(30毫莫耳) 作為封端劑，並於室溫下再攪拌 4 小時。接著，加入 80 克 之 二甲苯 (xylene) 後升溫至 180°C 攪拌 3 小時。冷卻後，得到黏稠之

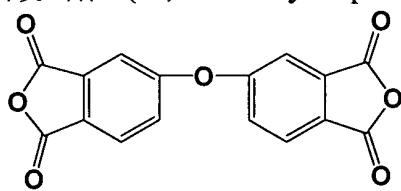
聚合物溶液(XI)。請參照表2，係顯示實施例9所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(XI)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.22dL/g。

### 【0055】 實施例10：

【0056】 提供一反應瓶，在氮氣下加入2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)(BisAPAF)(52.5毫莫耳)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)并噁唑(5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)(5-ABO)(25毫莫耳)、4,4'-雙(3-氨基苯氧基)二苯基峰)砜(Bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] Sulfone、m-BAPS，其結構為



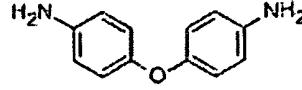
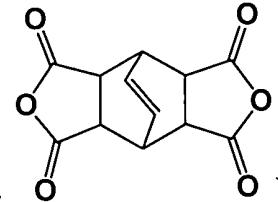
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ (10毫莫耳)、以及4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐(4,4'-Oxydiphthalic dianhydride、ODPA，其結構為



$\text{O}=\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}=\text{C}(\text{O})$ (100毫莫耳)於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入3-氨基苯醇(3-aminophenol)(25毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至180°C攪拌3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(XII)。請參照表2，係顯示實施例10所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最

後，量測聚合物溶液(XII)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為 0.21 dL/g。

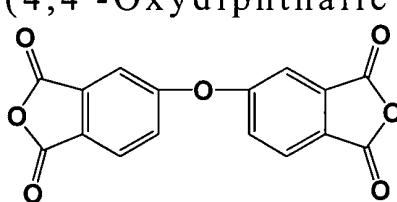
### 【0057】 實施例 11：

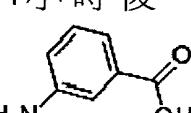
【0058】 提供一反應瓶，在氮氣下加入 2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷 (2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)(BisAPAF)(55 毫莫耳)、5-氨基-2-(4-氨基苯基) 苯 并 噻 哌 (5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)(5-ABO)(20 毫莫耳)、4,4'-二氨基二苯醚 4,4'-Oxydianiline 、ODA，其結構為  
 (10 毫莫耳)、以及雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐 (bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride)、B1317，其結構為  


(100 毫莫耳)於反應瓶中，並加入 200 克之 N-甲基-2-吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至 0°C 並攪拌 4 小時後，加入 3-胺基苯醇 (3-aminophenol)(30 毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌 4 小時。接著，加入 80 克之二甲苯(xylene)後升溫至 180°C 攪拌 3 小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(XIII)。請參照表 2，係顯示實施例 11 所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(XIII)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為 0.23 dL/g。

### 【0059】 實施例 12：

【0060】 提供一反應瓶，在氮氣下加入 2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷 (2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)(BisAPAF)(52.5毫莫耳)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并噁唑 (5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)(5-ABO)(25毫莫耳)、1,3-雙(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 (1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)(siloxane 248) (10毫莫耳)、以及 4,4'-氧化雙鄰苯二甲酸酐 (4,4'-Oxydiphthalic dianhydride)、ODPA，其結構為



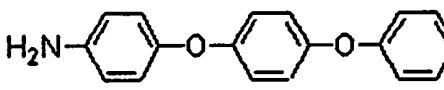
(100毫莫耳)於反應瓶中，並加入 200克之 N-甲基-2-吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至 0°C 並攪拌 4小時後，加入 3-胺基苯甲酸 (3-Aminobenzoic acid，其結構為 )(25毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌 4小時。接著，加入 80克之二甲苯 (xylene)後升溫至 180°C 攪拌 3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液 (XIV)。請參照表 2，係顯示實施例 12 所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液 (XIV) 之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為 0.22 dL/g。

### 【0061】 實施例 13:

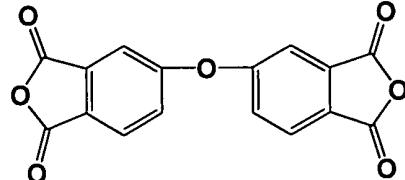
【0062】 提供一反應瓶，在氮氣下加入 2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)六氟丙烷 (2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane)(BisAPAF)(55毫莫耳)、5-氨基-2-(4-氨基苯

基 ) 莓 并 噪 咪

(5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole)(5-ABO)(20 毫莫耳)、1,4-雙(4-氨基苯氧基)苯基(1,4-Bis(4-aminophenoxy)

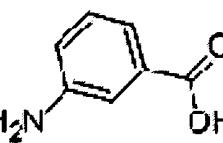
benzene、TPE-Q，其結構為  (10毫莫耳)

耳)、以及4,4'-氧化雙鄰苯二甲酸酐(4,4'-Oxydiphthalic



dianhydride、ODPA，其結構為

於反應瓶中，並加入200克之N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)作為溶劑。接著，將上述溶液降溫至0°C並攪拌4小時後，加入3-氨基苯甲酸(3-Aminobenzoic

acid，其結構為  (30毫莫耳)作為封端劑，並於室溫下再攪拌4小時。接著，加入80克之二甲苯(xylene)後升溫至

180°C攪拌3小時。冷卻後，得到黏稠之聚合物溶液(XV)。請參照表2，係顯示實施例13所使用的成份及含量，以及重覆單元的比例。最後，量測聚合物溶液(XV)之聚合物的固有黏度，所得之固有黏度其值為0.19dL/g。

【0063】表2

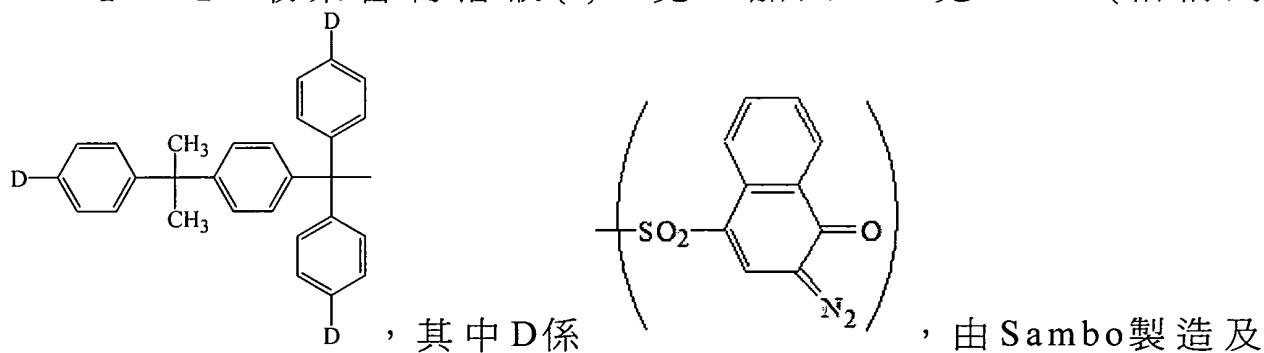
	具有式(II)的 酸酐/毫莫耳	具有式(III)的二 胺/毫莫耳	具有式(IV) 的二胺/毫 莫耳	3-氨基苯 醇(毫莫 耳)	$m/(m+n)$ ( 對應式(I))
實施例8	TMEG/100	P-HAB/55 TFMB/10	5-ABO/20	30	0.235
實施例9	TMEG/100	BisAPAF/55	5-ABO/20	30	0.235

		BAPP/10			
實施例 10	ODPA/100	BisAPAF/52.5 m-BAPS/10	5-ABO/25	25	0.285
實施例 11	B1317/100	BisAPAF/55 ODA/10	5-ABO/20	30	0.235
	具有式(II)的 酸酐/毫莫耳	具有式(III)的二 胺/毫莫耳	具有式(IV) 的二胺/毫 莫耳	3-胺基苯 甲酸(毫 莫耳)	$m/(m+n)($ 對應式(I))
實施例 12	ODPA/100	BisAPAF/52.5 siloxane 248/10	5-ABO/25	25	0.285
實施例 13	ODPA/100	BisAPAF/55 TPE-Q/10	5-ABO/20	30	0.235

#### 【0064】光敏性樹脂組合物

#### 【0065】實施例14

【0066】取聚合物溶液(I)50克，加入3.28克PAC-4(結構爲



販售)、1.96克2,6-雙(羥甲基)-p-甲酚(2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol、DML-PC)後混和均勻，可得感光性樹脂組合物(I)。接著，利用旋轉塗佈法將感光性樹脂組合物(I)塗佈於一晶圓上，並在110°C下進行2分鐘之軟烤程序(pre-bake)，得到一膜厚約爲2 μm之薄膜。接著，將上述利用一未經過濾之汞弧光燈(其所測得之波長介於250~400nm)照射該薄

膜，投予約 $150\text{ mJ/cm}^2$ 之能量，而加以曝光。接著，以氫氧化四甲基銨(tetramethylammonium hydroxide; TMAH)水溶液(重量百分比為 $2.38\text{ wt\%}$ )顯影劑加以顯影，顯影時間為60秒。隨後在熱風循環烘箱 $230^\circ\text{C}$ 下，經60分鐘的硬烤程序(post-cure)，得到固化層(I)。量測所得之固化層(I)之顯影性及耐化性，結果如表3所示。該顯影性的評估方式為在顯影後，以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscop、SEM)觀察顯影區域之感光性樹脂組成物的殘留狀態，無殘留記錄為O，有殘留則記錄為X。耐化性的評估方式為將固化層浸於加熱至 $70^\circ\text{C}$ 的TOK-106(商品名，由東京應化工業製造)10分鐘後，以水沖洗5分鐘，觀察經此處理之固化層的膜厚及形狀是否改變，膜厚及形狀無明顯改變記錄為O，膜厚及形狀改變記錄為X。

### 【0067】 實施例15

【0068】 以實施例14所述之相同方式進行感光性樹脂組合物之製備，除了將聚合物溶液(I)改為聚合物溶液(II)，得到感光性樹脂組合物(II)。接著，以實施例14所述之相同方式將感光性樹脂組合物形成固化層，除了將感光性樹脂組合物(I)改為感光性樹脂組合物(II)，得到固化層(II)。量測所得之固化層(II)之顯影性及耐化性，結果如表3所示。

### 【0069】 實施例16

【0070】 取聚合物溶液(III)50克，加入3.12克PAC-4、1.875克2,6-雙(羥甲基)-p-甲酚(2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol、DML-PC)後混和均勻，可得感光性樹脂組合物(III)。接著，利用旋轉塗佈法將感光性樹脂組合物(III)塗佈於一晶圓上，並在 $110^\circ\text{C}$ 下進行2

分鐘之軟烤程序(pre-bake)，得到一膜厚約為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 之薄膜。接著，將上述利用一未經過濾之汞弧光燈(其所測得之波長介於 $250\sim400\text{nm}$ )照射該薄膜，投予約 $150\text{ mJ/cm}^2$ 之能量，而加以曝光。接著，以氫氧化四甲基銨(tetramethylammonium hydroxide; TMAH)水溶液(重量百分比為 $2.38\text{wt\%}$ )顯影劑加以顯影，顯影時間為60秒。隨後在熱風循環烘箱 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 下，經60分鐘的硬烤程序(post-cure)，得到固化層(III)。量測所得之固化層(III)之顯影性及耐化性，結果如表3所示。

#### 【0071】 實施例17-20

【0072】 實施例17-20以實施例16所述之相同方式進行感光性樹脂組合物之製備，除了將聚合物溶液(III)分別改為聚合物溶液(IV)-(VII)，得到感光性樹脂組合物(IV)-(VII)。接著，實施例17-20以實施例16所述之相同方式將感光性樹脂組合物形成固化層，除了將感光性樹脂組合物(III)分別改為感光性樹脂組合物(IV)-(VII)，得到固化層(IV)-(VII)。分別量測所得之固化層(IV)-(VII)之顯影性及耐化性，結果如表3所示。

#### 【0073】 比較實施例3

【0074】 取聚合物溶液(VIII)50克，加入3.4克PAC-4、2.03克2,6-雙(羥甲基)-p-甲酚(2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol、DML-PC)後混和均勻，可得感光性樹脂組合物(VIII)。接著，利用旋轉塗佈法將感光性樹脂組合物(VIII)塗佈於一晶圓上，並在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下進行2分鐘之軟烤程序(pre-bake)，得到一膜厚約為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 之薄膜。接著，將上述利用一未經過濾之汞弧光燈(其所測得之波長介於 $250\sim400\text{nm}$ )照射該薄膜，投予約 $150\text{ mJ/cm}^2$ 之能量，而加以曝光。

接著，以氫氧化四甲基銨(tetramethylammonium hydroxide; TMAH)水溶液(重量百分比為2.38wt%)顯影劑加以顯影，顯影時間為60秒。隨後在熱風循環烘箱230°C下，經60分鐘的硬烤程序(post-cure)，得到固化層(VIII)。量測所得之固化層(VIII)之顯影性及耐化性，結果如表3所示。

#### 【0075】 比較實施例4

【0076】 以比較實施例3所述之相同方式進行感光性樹脂組合物之製備，除了將聚合物溶液(VIII)改為聚合物溶液(IX)，得到感光性樹脂組合物(IX)。接著，以實施例8所述之相同方式將感光性樹脂組合物形成固化層，除了將感光性樹脂組合物(VIII)改為感光性樹脂組合物(IX)，得到固化層(IX)。量測所得之固化層(IX)之顯影性及耐化性，結果如表3所示。

【0077】 表3

	顯影性	耐化性	所使用之聚合物之m/(m+n)值
實施例14	O	O	0.228
實施例15	O	O	0.228
實施例16	O	O	0.228
實施例17	O	O	0.228
實施例18	O	O	0.4
實施例19	O	O	0.228
實施例20	O	O	0.228
比較實施例3	O	X	0
比較實施例4	X	O	0.5

**【0078】** 由表3可知，當本發明具有式(I)結構之化合物其  $m/(m+n)$  的值係介於 0.1 至 0.4 之間時，包含其之光敏性樹脂組合物在曝光顯影後，所得之固化層具有極佳之顯影性(即未被曝光的塗層經顯影後不會殘留)、及耐化性。反之，當  $m/(m+n)$  的值小於 0.1 小於 0.1 時固化層耐化性較差，而大於等於 0.5 時其操作性及顯影性較差。

### **【0079】 實施例 21-26**

**【0080】** 實施例 21-26 以實施例 16 所述之相同方式進行感光性樹脂組合物之製備，除了將聚合物溶液(III)分別改為聚合物溶液(X)-(XV)，得到感光性樹脂組合物(X)-(XV)。接著，實施例 21-26 以實施例 16 所述之相同方式將感光性樹脂組合物形成固化層，除了將感光性樹脂組合物(III)分別改為感光性樹脂組合物(X)-(XV)，得到固化層(X)-(XV)。分別量測所得之固化層(X)-(XV)之顯影性及耐化性，結果如表4所示。

**【0081】 表4**

	顯影性	耐化性	所使用之聚合物 之 $m/(m+n)$ 值
實施例 21	O	O	0.235
實施例 22	O	O	0.235
實施例 23	O	O	0.285
實施例 24	O	O	0.235
實施例 25	O	O	0.285
實施例 26	O	O	0.235

【0082】 雖然本發明的實施例及其優點已揭露如上，但應該瞭解的是，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動、替代與潤飾。此外，本發明之保護範圍並未侷限於說明書內所述特定實施例中的製程、機器、製造、物質組成、裝置、方法及步驟，任何所屬技術領域中具有通常知識者可從本發明揭示內容中理解現行或未來所發展出的製程、機器、製造、物質組成、裝置、方法及步驟，只要可以在此處所述實施例中實施大抵相同功能或獲得大抵相同結果皆可根據本發明使用。因此，本發明之保護範圍包括上述製程、機器、製造、物質組成、裝置、方法及步驟。另外，每一申請專利範圍構成個別的實施例，且本發明之保護範圍也包括各個申請專利範圍及實施例的組合。

#### 【符號說明】

#### 【0083】

無。

## 發明摘要

※ 申請案號：104116156

※ 申請日：104.5.26

※ IPC 分類：

C08G73/10(2006.01)  
 C08L79/08(2006.01)  
 C08K5/13(2006.01)  
 C08K5/3492(2006.01)  
 C08K5/42(2006.01)  
 C08K5/1535(2006.01)  
 C08K5/3415(2006.01)  
 G03F7/004(2006.01)  
 G03F7/008(2006.01)  
 H01L23/29(2006.01)  
 H01L23/31(2006.01)  
 H01B3/30(2006.01)  
 G09F9/00(2006.01)

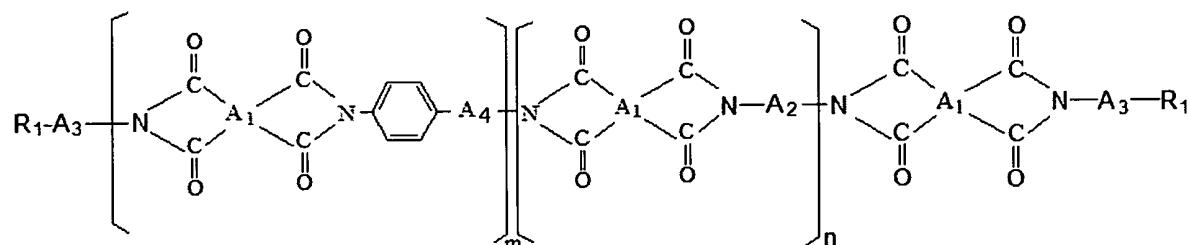
## 【發明名稱】

聚合物、其製造方法、及包含其之光敏性樹脂組合物

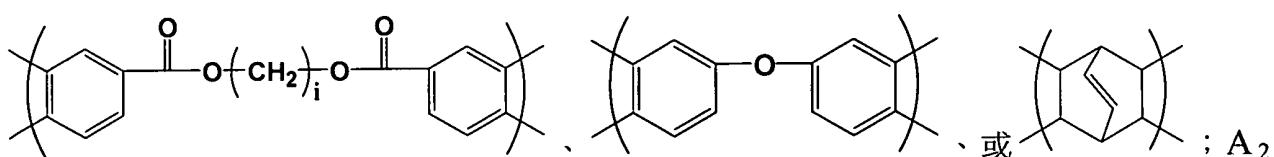
Polymer, method for preparing the same, and a  
photosensitive resin composition thereof

## 【中文】

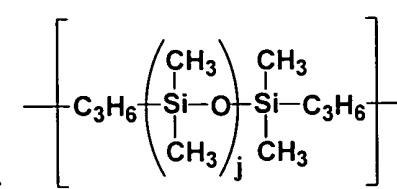
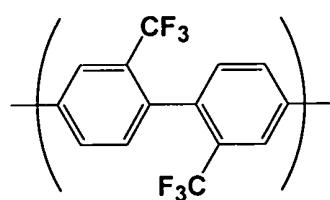
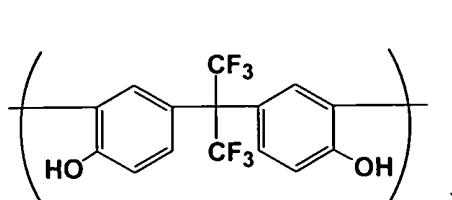
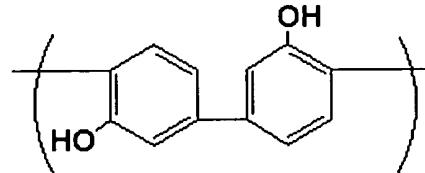
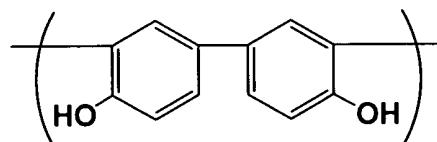
本發明揭示一種聚合物、其製造方法、及包含其之光敏性樹脂組合物。該聚合物係具有式(I)所示之結構

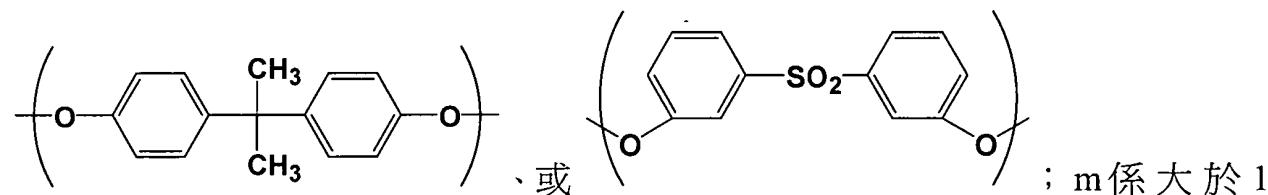
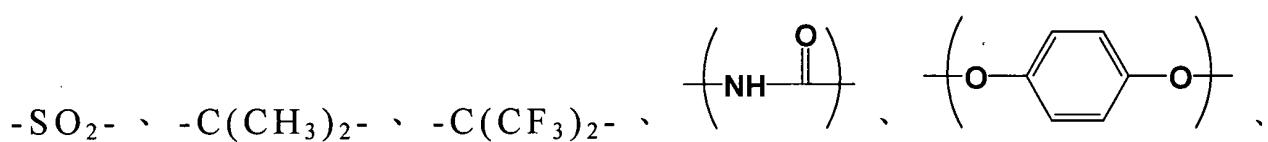
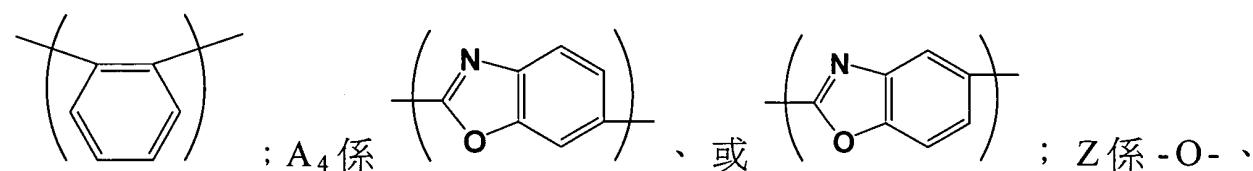
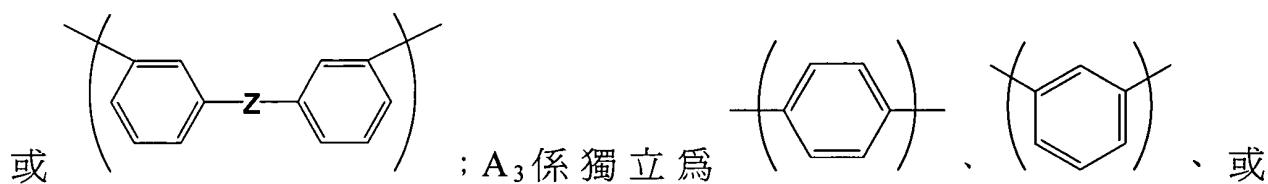
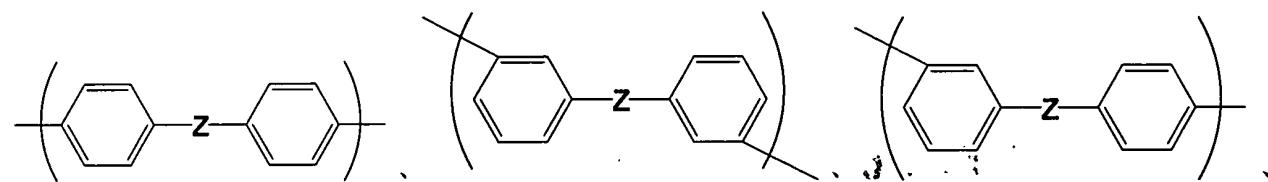


式(I)

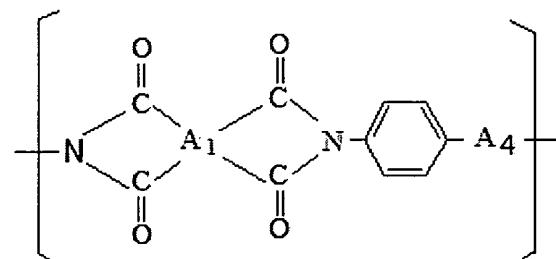
其中， $\text{R}_1$  係  $-\text{OH}$ 、或  $-\text{COOH}$ ； $\text{A}_1$  係

係獨立為

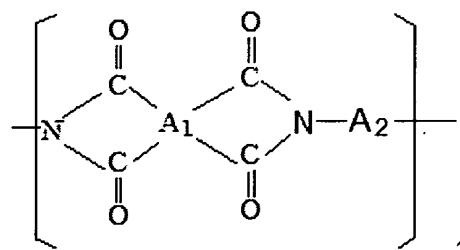




之整數；n 係大於 1 之整數；i 係介於 1 至 3 之整數；以及，j 係介



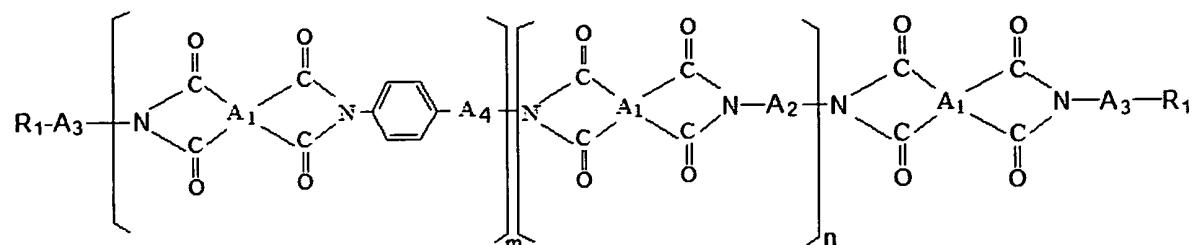
於 1 至 20 之整數，且該重覆單元與



該重覆單元係以無規方式排列。

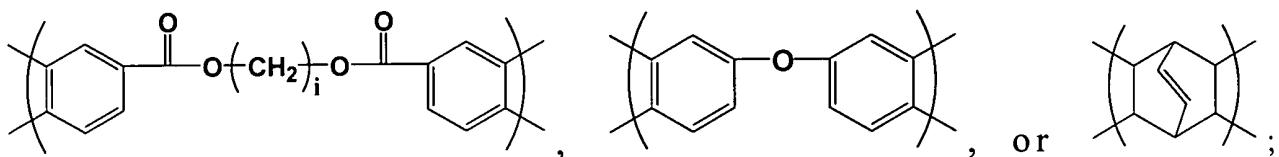
【英文】

A polymer, a method for preparing the same, and a photosensitive resin composition thereof are provided. The polymer has a structure represented by Formula (I):

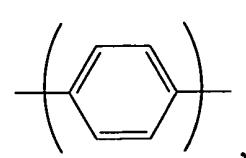
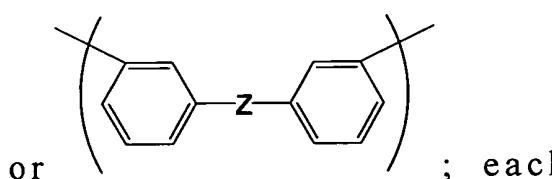
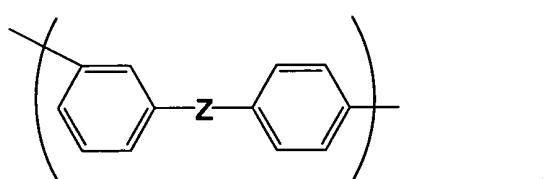
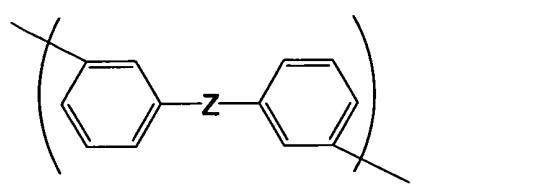
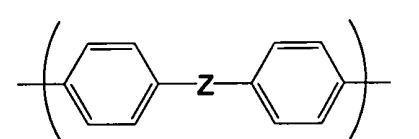
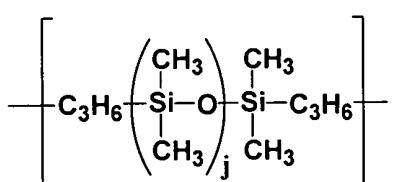
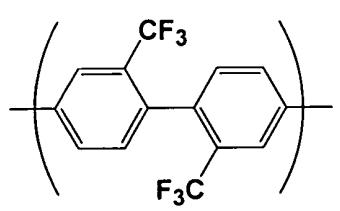
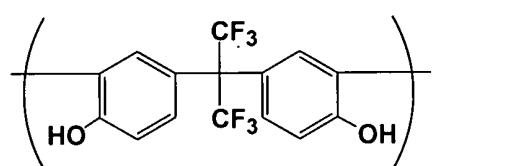
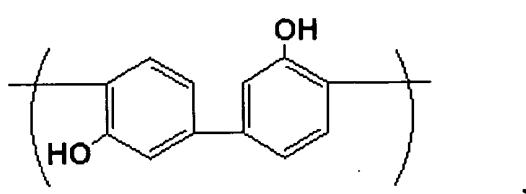
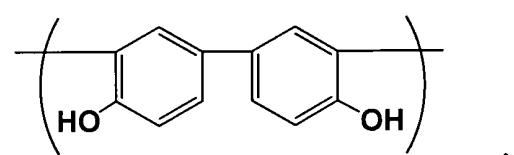


Formula (I)

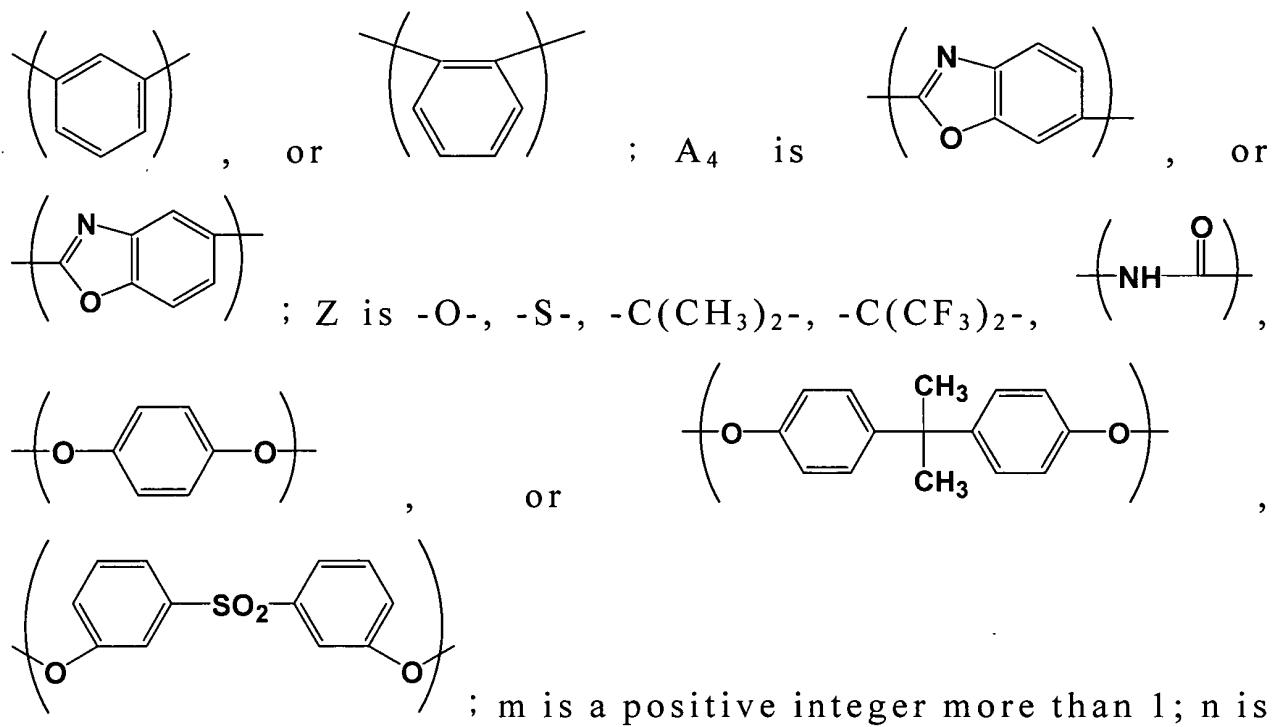
wherein  $R_1$  is  $-\text{OH}$ , or  $-\text{COOH}$ ;  $A_1$  is



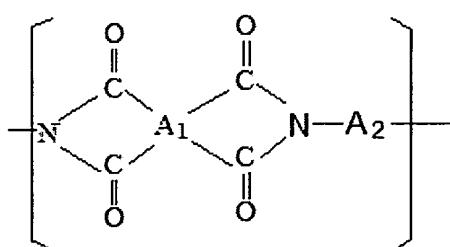
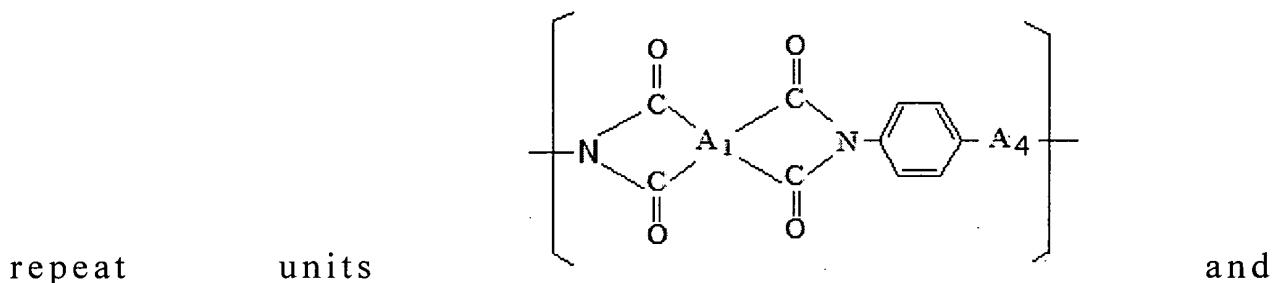
each  $A_2$  is independently



or ; each  $A_3$  is independently



a positive integer more than 1;  $i$  is a positive integer between 1 and 3; and,  $j$  is a positive integer between 1 and 20; and, the



are arranged in a random fashion.

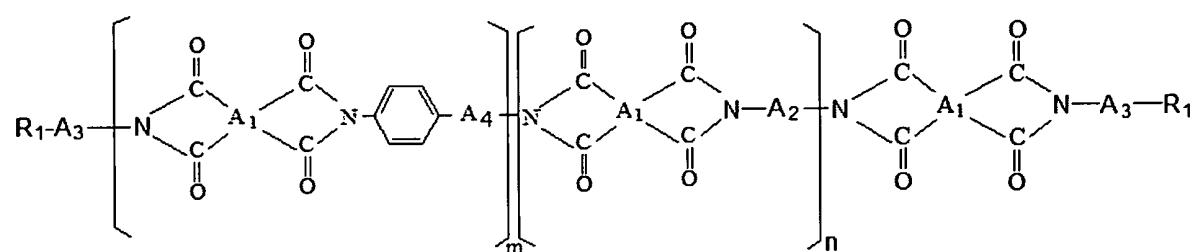
**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

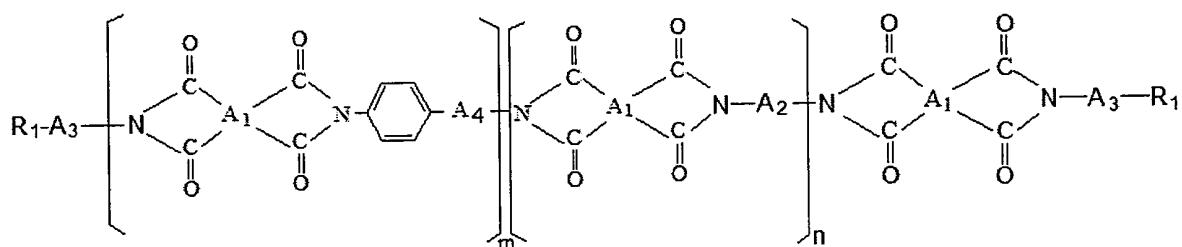
無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：



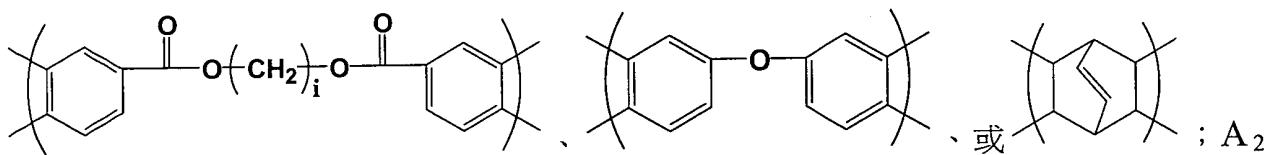
## 申請專利範圍

## 1. 一 種 聚 合 物 , 經 具 有 式 (I) 所 示 之 結 構

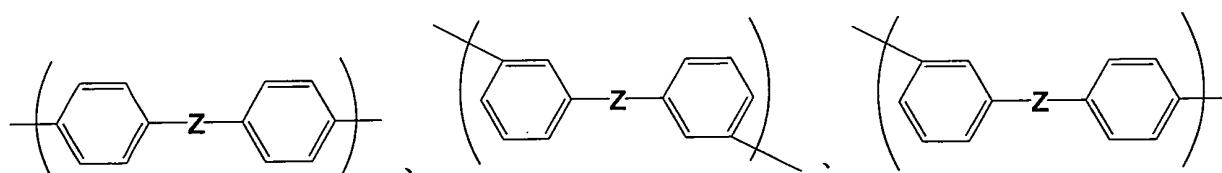
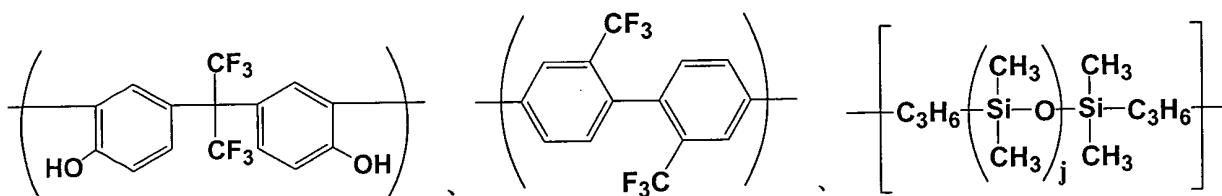


式(I)

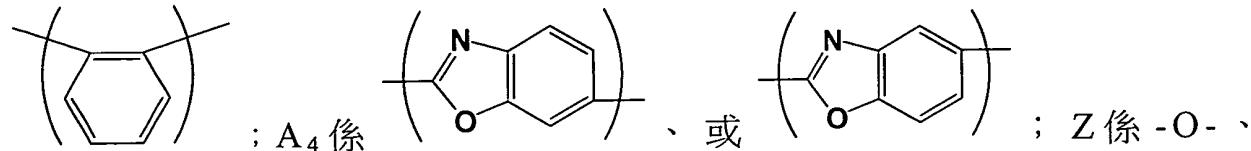
其中， $R_1$  級 -OH 或 -COOH； $A_1$  級

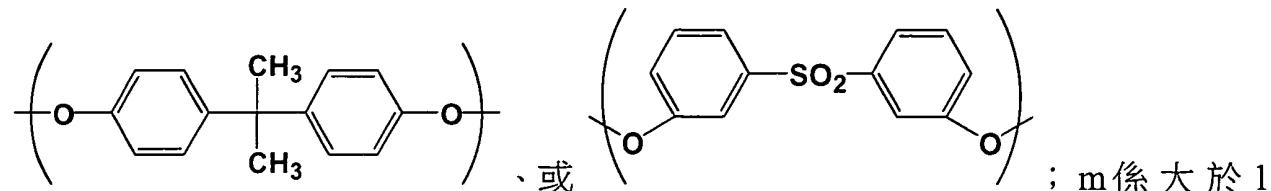
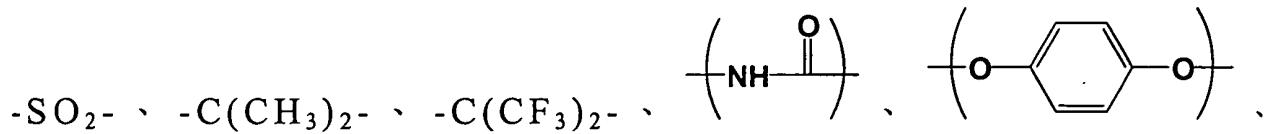


## 係 獨 立 為

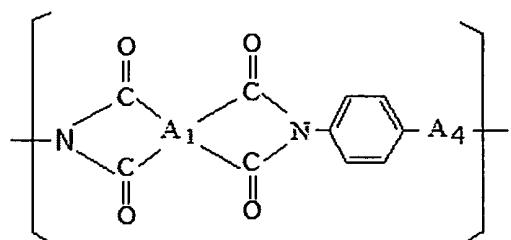


或   ;  $A_3$  級獨立為  、  、 或

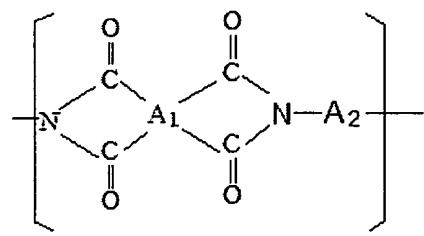




之整數；n 係大於 1 之整數；i 係介於 1 至 3 之整數；以及，j 係介



於 1 至 20 之整數；且該重覆單元

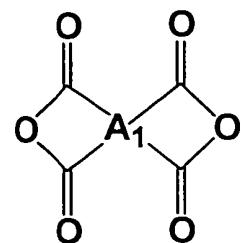


重覆單元 係以無規方式排列，其中  $m/(m+n)$  的值係介於 0.1 至 0.4 之間。

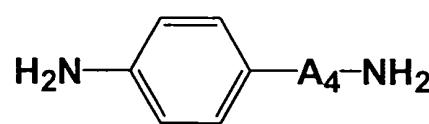
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中  $m/(m+n)$  的值係介於 0.05 至 0.9 之間。

3. 一種聚合物的製造方法，包含：

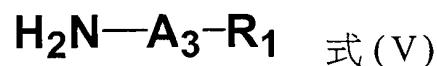
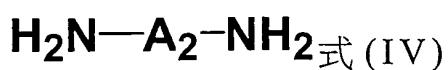
對一組合物進行一聚合反應，得到如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中該組合物包含一具有式 (II) 的酸酐、一具有式 (III) 的二胺、一具有式 (IV) 的二胺、以及一具有式 (V) 的化合物



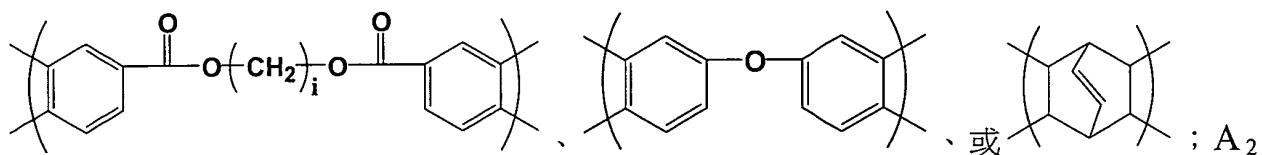
式 (II)



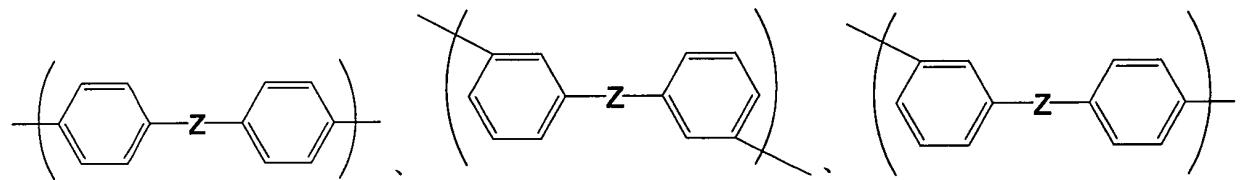
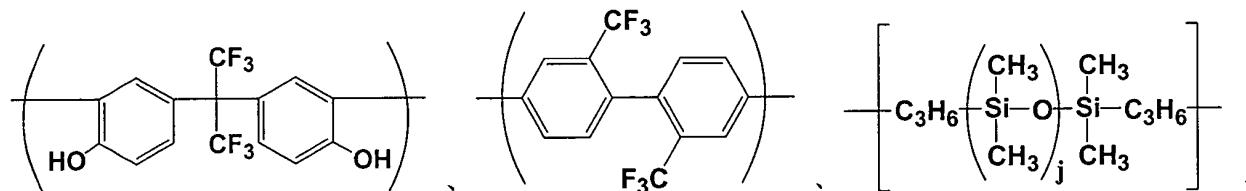
式 (III)



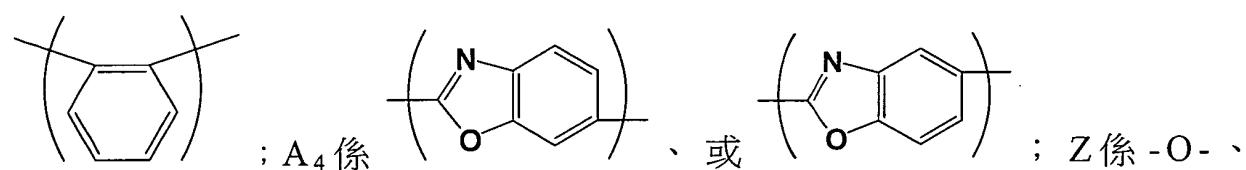
其中， $\text{R}_1$  級 -OH 、或 -COOH ；  $\text{A}_1$  級 、



係獨立為



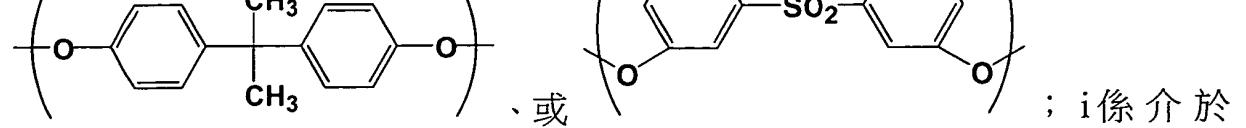
或



；  $\text{A}_3$  級 獨立為



；  $\text{A}_4$  級



；  $i$  級 介於 1

至 3 之整數；以及， $j$  級 介於 1 至 20 之整數，其中該具有式(III)

的二胺之莫耳數與該具有式(III)及式(IV)的二胺之莫耳數總合的比值係介於0.1及0.4之間。

4. 如申請專利範圍第3項所述之聚合物的製造方法，其中該具有式(II)的酸酐的用量為1莫耳份、該具有式(III)的二胺的用量為0.2至0.5莫耳份、該具有式(IV)的二胺的用量為0.4至0.9莫耳份、以及該具有式(V)的化合物的用量為0.1至0.4莫耳份。

5. 如申請專利範圍第3項所述之聚合物的製造方法，其中該具有式(III)及具有式(IV)的二胺之莫耳數加上半倍的該具有式(V)的化合物之莫耳數與該具有式(II)的酸酐之莫耳數的比值係介於0.7至1.6之間。

6. 如申請專利範圍第3項所述之聚合物的製造方法，其中該具有式(III)及具有式(IV)的二胺之莫耳數加入半倍的該具有式(V)的化合物之莫耳數與該具有式(II)的酸酐之莫耳數的比值係介於0.8至1.2之間。

7. 如申請專利範圍第3項所述之聚合物的製造方法，其中該具有式(III)的二胺之莫耳數與該具有式(III)及式(IV)的二胺之莫耳數總合的比值係介於0.05及0.9之間。

8. 如申請專利範圍第3項所述之聚合物的製造方法，其中該具有式(V)的化合物之莫耳數與該具有式(II)的酸酐之莫耳數的比值係介於至0.1至0.3之間。

9. 一種光敏性樹脂組合物，包含以下成份均勻分散於一溶劑中：

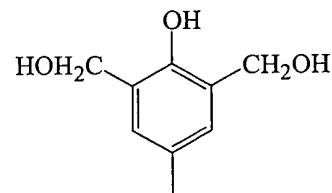
(A)申請專利範圍第1項所述之該聚合物；

(B)一具有酚基之化合物；以及

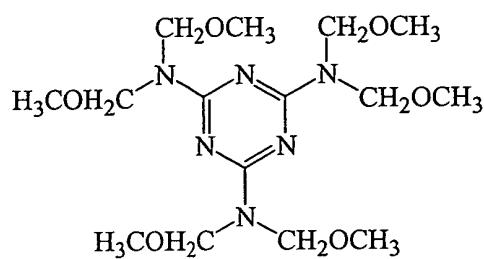
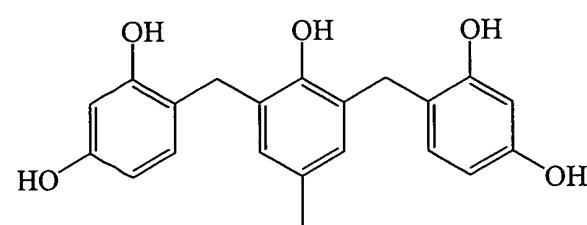
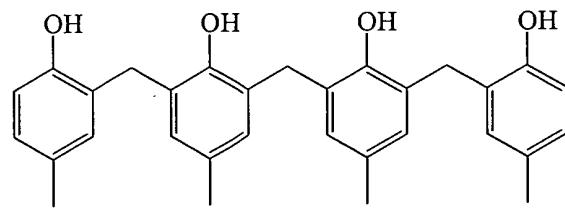
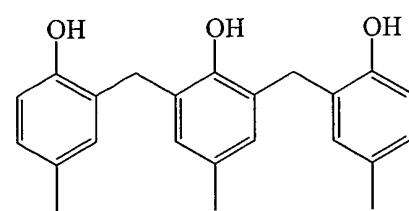
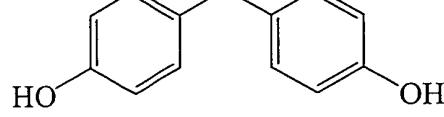
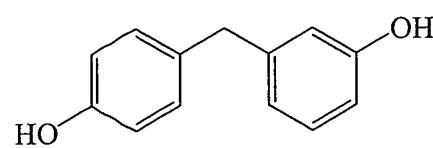
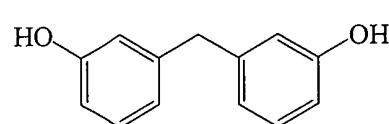
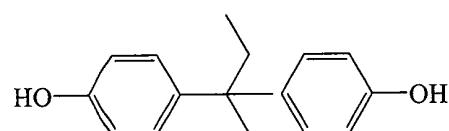
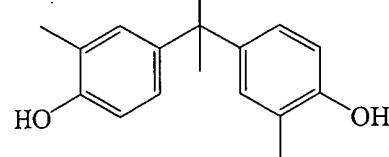
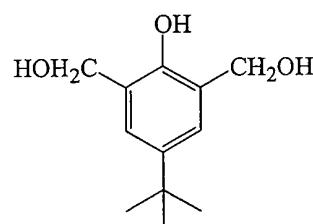
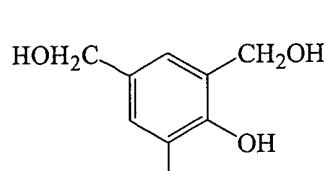
(C)一感光劑。

10. 如申請專利範圍第9項所述之光敏性樹脂組合物，其中成份(A)含量為100重量份、成份(B)含量為1-50重量份、以及成份(C)含量為1-50重量份。

11. 如申請專利範圍第9項所述之光敏性樹脂組合物，其



中成份(B)該具有酚基之化合物係

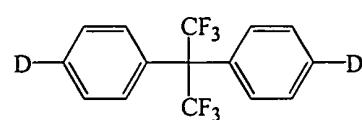
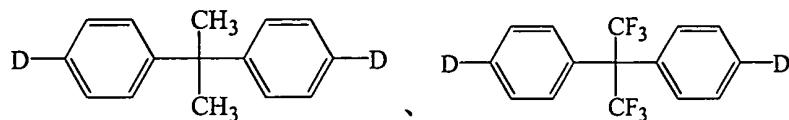


組合。

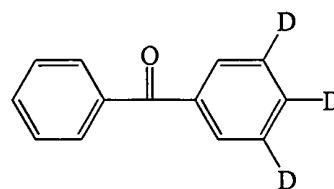
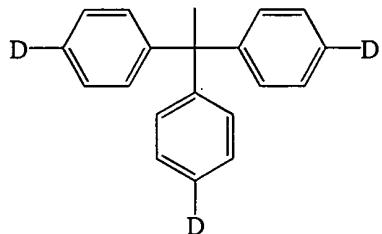
12. 如申請專利範圍第9項所述之光敏性樹脂組合物，其中成份(C)該感光劑包含醣疊氮磺酸鹽。

13. 如申請專利範圍第9項所述之光敏性樹脂組合物，其

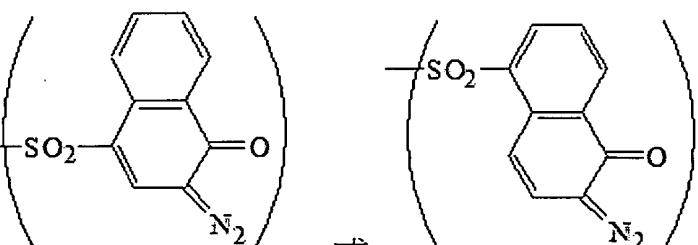
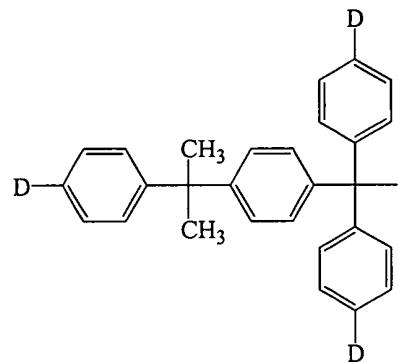
中成份(C)該感光劑係



、



、



、或上述之組合，其中D係獨立為-OH、

、

少一D非為-OH。

14. 如申請專利範圍第9項所述之光敏性樹脂組合物，其中該溶劑係N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁內酯、或其組合。