



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202415706 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：112112114

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl.：

**C08G73/10 (2006.01)****G03F7/004 (2006.01)****G03F7/038 (2006.01)****H05K1/03 (2006.01)****H05K3/46 (2006.01)**

(30)優先權：2022/10/14 日本

2022-165848

(71)申請人：日商日本化藥股份有限公司(日本)NIPPONKAYAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)  
日本(72)發明人：竹田麻央 TAKEDA, MAO (JP)；鏑本麻衣 TSUBAMOTO, MAI (JP)；山本和義  
YAMAMOTO, KAZUYOSHI (JP)；飯塚真之 IIZUKA, MASAYUKI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

樹脂組成物、硬化物、半導體元件及乾膜抗蝕劑

(57)摘要

本發明是有關於一種包含即便於主骨架相互不同的情況下亦相容的馬來醯亞胺樹脂的樹脂組成物，其目的在於提供一種示出優異的光硬化性、耐熱性的硬化性樹脂組成物、及其硬化物。發現藉由製成如下樹脂組成物而成為相容性、光硬化性、耐熱性優異的硬化性樹脂組成物，所述樹脂組成物包含：具有環狀醯亞胺鍵的雙馬來醯亞胺化合物(A)，是使特定的芳香族二胺(a-1)、四元酸二酐(a-3)與馬來酸酐反應而得；以及馬來醯亞胺化合物(B)，包含源自二聚物二胺的結構。

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】樹脂組成物、硬化物、半導體元件及乾膜抗蝕劑

### 【中文】

本發明是有關於一種包含即便於主骨架相互不同的情況下亦相容的馬來醯亞胺樹脂的樹脂組成物，其目的在於提供一種示出優異的光硬化性、耐熱性的硬化性樹脂組成物、及其硬化物。發現藉由製成如下樹脂組成物而成為相容性、光硬化性、耐熱性優異的硬化性樹脂組成物，所述樹脂組成物包含：具有環狀醯亞胺鍵的雙馬來醯亞胺化合物（A），是使特定的芳香族二胺（a-1）、四元酸二酐（a-3）與馬來酸酐反應而得；以及馬來醯亞胺化合物（B），包含源自二聚物二胺的結構。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】樹脂組成物、硬化物、半導體元件及乾膜抗蝕劑

### 【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種使用雙馬來醯亞胺化合物的感光性樹脂組成物、或其硬化物及半導體元件。

### 【先前技術】

【0002】近年來，電子設備的小型化、高性能化不斷發展，於多層印刷配線板中，要求配線的微細化及高密度化。進而，由於在下一代中需要面向高頻帶的材料，且作為雜訊對策，必須減少傳輸損耗，因此要求開發介電特性優異的絕緣材料。

【0003】先前，於半導體元件的表面保護膜或層間絕緣膜等中，廣泛使用耐熱性或機械特性等優異的聚醯亞胺樹脂、聚苯並噁唑樹脂等（專利文獻 1）。於將聚醯亞胺樹脂或聚苯並噁唑樹脂用作表面保護膜或層間絕緣膜的情況下，已知有藉由使用包含該些樹脂的正型的光阻劑的蝕刻方法來形成通孔等的方法。然而，於該方法中問題是需要光阻劑的塗佈或剝離等繁雜的步驟。因此，以作業步驟的合理化為目的，對賦予了感光性的耐熱性材料進行了研究（專利文獻 2）。

【0004】另一方面，於專利文獻 3 中報告了作為非環氧系的材料的包含樹脂組成物的樹脂膜的低介電特性優異，所述樹脂組成物

含有具有長鏈烷基的雙馬來醯亞胺樹脂及硬化劑。

【0005】 進而，於專利文獻 4 及專利文獻 5 中揭示了一種聚醯亞胺，其以由芳香族四羧酸與油酸等不飽和脂肪酸的二聚體即二聚酸衍生的二聚物二胺及脂環式二胺為原料。

【0006】 於專利文獻 8 中，作為用於積層板或樹脂片材的感光性的樹脂組成物，記載了一種包含雙馬來醯亞胺化合物（硬化性樹脂）及光自由基聚合起始劑（硬化劑）的樹脂組成物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開平 11-199557 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 11-24271 號公報

[專利文獻 3]國際公開 2016/114287 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2017-119361 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2019-104843 號公報

[專利文獻 6]WO2018/56466A1

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決之課題]

一般而言，於為了提高耐熱性而欲提高樹脂組成物的  $T_g$  的情況下，大多使用具有環結構的樹脂，但該情況下由於分子中的環結構增加，有對溶劑的溶解性降低的傾向。另外，樹脂彼此的相容性亦降低，即便是馬來醯亞胺樹脂彼此，亦未必相容，特別是於具有多個長鏈脂肪鏈與環結構的樹脂中，一般為不相容的組

合。由使用了不相溶的樹脂彼此的樹脂組成物構成的硬化物的耐熱性差，成為產生龜裂的原因，因此不適合用於可用於半導體元件及半導體基板等的保護膜、層間絕緣膜、再配線層的絕緣膜、及底部填充等用途。

**【0009】** 專利文獻 3 中記載的膜實質上為具有長鏈烷基的雙馬來醯亞胺樹脂與硬質的低分子的芳香族系馬來醯亞胺的組合，但相容性差、容易產生特性或硬化不均。另外，進而，專利文獻 4 及專利文獻 5 中記載的聚醯亞胺難以於單獨硬化時使用，與其他樹脂的相容性亦差。另外，於硬化時聚醯亞胺進行閉環脫水，因此例如於積層再配線層時，根據其使用條件的不同，會產生空隙而無法平坦化。

**【0010】** 於專利文獻 6 中，使用雙馬來醯亞胺化合物作為硬化性樹脂，但通常馬來醯亞胺化合物的光透過性差，因此若包含馬來醯亞胺化合物，則光不會充分到達光硬化起始劑，光硬化起始劑難以產生自由基，其反應性非常低。因此，於專利文獻 3 中，藉由在顯影前進行追加加熱而使馬來醯亞胺化合物硬化，但由於伴隨加熱，因此無法獲得高精細的抗蝕劑圖案。

**【0011】** 本發明是鑒於此種狀況而成，是有關於一種包含即便於主骨架相互不同的情況下亦相容的馬來醯亞胺樹脂的樹脂組成物，目的在於提供一種示出優異的光硬化性、耐熱性的硬化性樹脂組成物、及其硬化物。

藉由使用即便於主骨架相互不同的情況下亦相溶的兩種以上

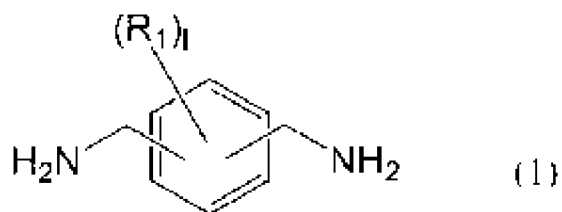
的馬來醯亞胺樹脂，發揮基於各自的主骨架的優點、即長鏈骨架帶來的柔軟性或具有多個環狀結構帶來的高耐熱性，另外，僅藉由光硬化亦能夠製作硬化膜。

【0012】 即，本發明是有關於下述[1]～[7]。

[1]

一種樹脂組成物，包含：具有環狀醯亞胺鍵的雙馬來醯亞胺化合物（A），是使下述式（1）所表示的芳香族二胺（a-1）、四元酸二酐（a-3）與馬來酸酐反應而得；以及馬來醯亞胺化合物（B），包含源自二聚物二胺的結構。

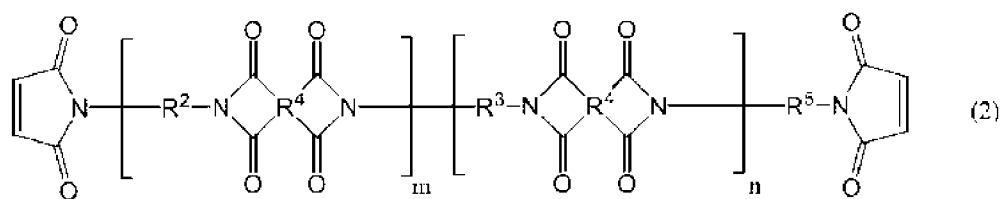
【0013】 [化 1]



（ $R_1$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1～6 的直鏈狀或分支狀的烷基、鹵素原子、羥基、或碳數 1～6 的直鏈狀或分支狀的烷氧基； $1$  各自獨立地表示 1～4 的整數）

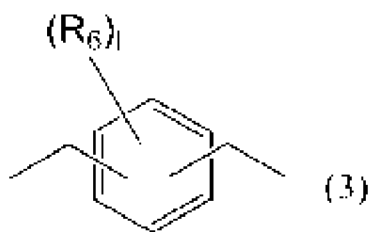
[2]一種樹脂組成物，包含：下述式（2）所表示的雙馬來醯亞胺化合物（A）；以及馬來醯亞胺化合物（B），包含源自二聚物二胺的結構。

【0014】 [化 2]



(式(2)中， $R_4$  獨立地表示包含源自四元酸二酐(a-3)的環狀結構的四價有機基； $R_3$  獨立地為碳數 6~200 的二價烴基； $R_2$  獨立地由下述式(3)

【0015】 [化 3]

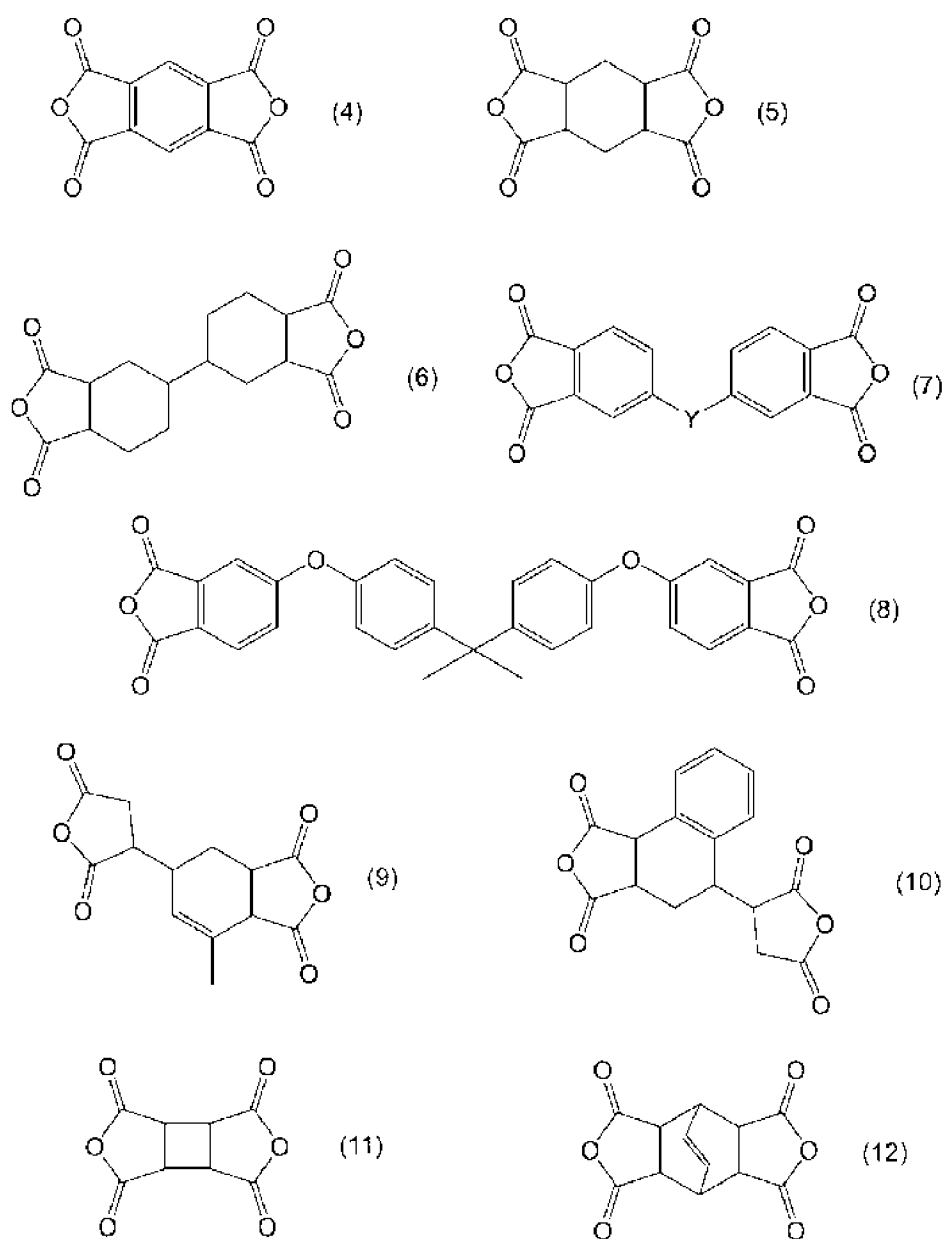


( $R_6$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷基、鹵素原子、羥基、或碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷氧基；1 各自獨立地表示 1~4 的整數) 表示； $R_5$  為  $R_2$  或  $R_4$ ； $m$  為 1~100， $n$  為 0~100；另外，由  $m$  及  $n$  括起來的各重複單元的順序並無限定，鍵結樣式可為交替，亦可為嵌段，亦可為無規)

[3]

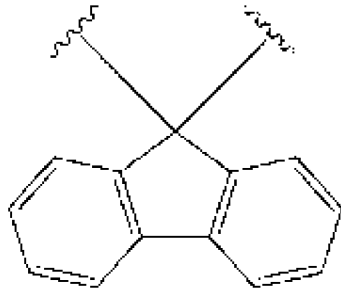
如[1]或[2]所述的樹脂組成物，其中，所述四元酸二酐(a-3)包含所述雙馬來醯亞胺化合物(A)，所述雙馬來醯亞胺化合物(A)包含選自由下述式(4)至式(12)所組成的群組中的化合物。

## 【0016】 [化 4]



【0017】 (式(8)中，Y表示  $C(CF_3)_2$ 、 $SO_2$ 、 $CO$ 、氧原子、直接鍵結或下述式(13))

## 【0018】 [化 5]



(13)

【0019】 所表示的二價連結基)

[4]

如[1]或[2]所述的樹脂組成物，更包含光硬化起始劑 (C)。

[5]

一種硬化物，包含如[1]或[2]所述的樹脂組成物。

[6]

一種半導體元件，包括包含如[1]或[2]所述的含雙馬來醯亞胺化合物的樹脂組成物的表面保護膜、層間絕緣膜、或再配線層的絕緣膜。

[7]

一種乾膜抗蝕劑，是藉由基材夾持如[1]或[2]所述的含雙馬來醯亞胺化合物的樹脂組成物而得。

[發明的效果]

【0020】 藉由本發明，硬化性樹脂組成物的溶液穩定性、相容性優異，作業性大幅提高，並且其硬化物與單獨的硬化相比，光硬化性、耐熱性亦優異。

【實施方式】

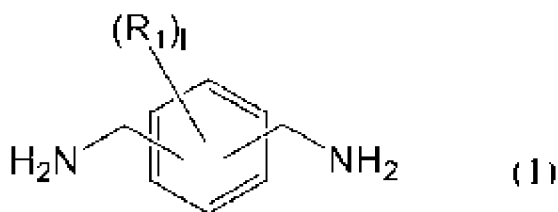
【0021】 以下，對本發明進行詳細說明。

本發明的樹脂組成物含有雙馬來醯亞胺化合物 (A) 與包含源自二聚物二胺的結構的馬來醯亞胺化合物 (B) (以下，亦稱為馬來醯亞胺化合物 (B))。

【0022】 < 雙馬來醯亞胺化合物 (A) >

所述雙馬來醯亞胺化合物 (A) 是具有兩個馬來醯亞胺基的化合物，具有下述式 (1) 所表示的芳香族二胺 (a-1) 與環狀醯亞胺鍵。此種雙馬來醯亞胺化合物 (A) 是使芳香族二胺 (a-1)、四元酸二酐 (a-3) 與馬來酸酐反應而得。進而，視需要亦可使所述芳香族二胺 (a-1) 反應以外的碳數 6~200 的二價有機二胺 (a-2) 反應。

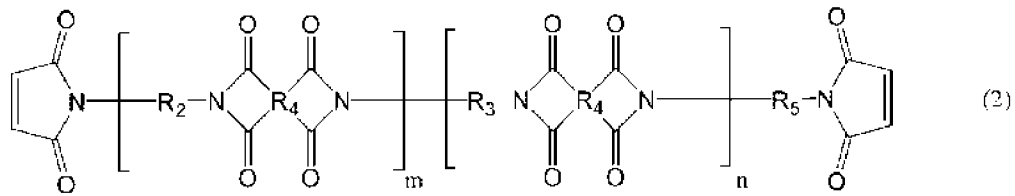
【0023】 [化 6]



【0024】 ( $R_1$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷基、鹵素原子、羥基或碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷氧基；1 各自獨立地表示 1~4 的整數)

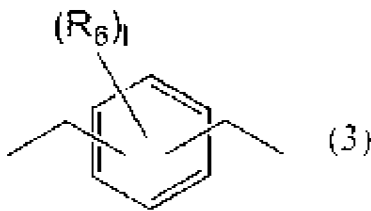
【0025】 所述雙馬來醯亞胺化合物 (A) 為下述通式 (2) 所表示的雙馬來醯亞胺化合物。

【0026】 [化 7]



【0027】 (式(2)中， $R_4$  獨立地表示包含環狀結構的四價有機基； $R_3$  獨立地為碳數 6~200 的二價烴基； $R_2$  獨立地由下述式(3)表示；

【0028】 [化 8]



【0029】 ( $R_6$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷基、鹵素原子、羥基或碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷氧基； $l$  各自獨立地表示 1~4 的整數)； $R_5$  為  $R_2$  或  $R_4$ ； $n$  為 1~100， $m$  為 0~100；另外，由  $n$  及  $m$  括起來的各重複單元的順序並無限定，鏈結樣式可為交替，亦可為嵌段，亦可為無規)

【0030】 所述式(1)中， $R_1$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷基、鹵素原子、羥基或碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷氧基。

【0031】 作為碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷基，並無特別限定，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基。該些中，就除了表現出與晶片及基板等的優異的接著性以外，亦表現出對溶劑的良好的溶解性、低熔點、低吸水性、及與其他樹脂的良好的相容性而言，較佳為碳數 1~4 的烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、及異丙基。

作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

作為碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷氧基，並無特別限定，例如可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、第三丁氧基。該些中，就除了表現出與晶片及基板等的優異的接著性以外，亦表現出對溶劑的良好的溶解性、低熔點、低吸水性、及與其他樹脂的良好的相容性而言，較佳為碳數 1~4 的烷氧基，更佳為甲氧基、乙氧基、正丙氧基、及異丙氧基。

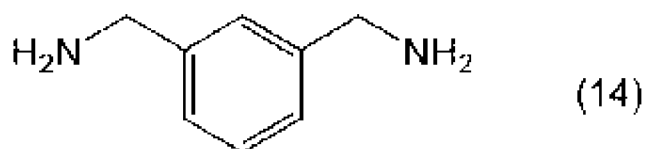
作為  $R_1$ ，就除了表現出與晶片及基板等的優異的接著性以外，亦表現出對溶劑的良好的溶解性、低熔點、低吸水性、及與其他樹脂的良好的相容性而言，較佳為氫原子、甲基、乙基、羥基、甲氧基、及乙氧基，更佳為氫原子、甲基、及羥基，進而佳為氫原子。

【0032】 所述式(1)中，1各自獨立地表示 1~4 的整數。作為 1，就除了表現出與晶片及基板等的優異的接著性以外，亦表現出對

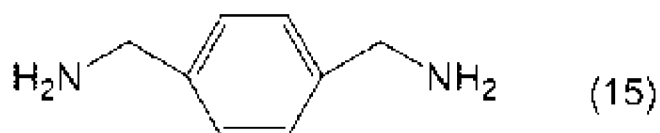
溶劑的良好的溶解性、低熔點、低吸水性、及與其他樹脂的良好的相容性而言，較佳為  $R_1$  全部為氫原子，因此較佳為 4。

【0033】 作為所述式 (1) 所表示的芳香族二胺 (a-1) 的具體例，可列舉間二甲苯二胺 (下述式 (14))、對二甲苯二胺 (下述式 (15))、鄰二甲苯二胺 (下述式 (16)) 般的芳香族二胺。作為市售品，能夠容易地獲取間二甲苯二胺 (m-Xylylenediamine) (MXDA：三菱氣體化學公司製造)。作為所述式 (1) 所表示的芳香族二胺 (a-1)，較佳為間二甲苯二胺 (下述式 (14))。

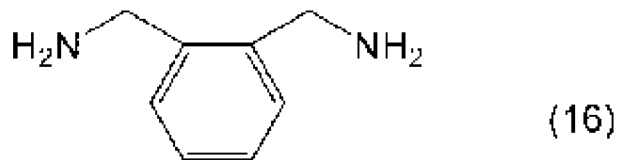
【0034】 [化 9]



【0035】 [化 10]



【0036】 [化 11]



【0037】 本實施方式的馬來醯亞胺化合物只要發揮本發明的效果並無特別限定，但就對溶劑的良好的溶解性、低熔點、低吸水性及與其他樹脂的良好的相容性的方面而言，重量平均分子量較佳為 100~100,000，更佳為 500~30,000。再者，於本實施方式中，所謂「重量平均分子量」，是指藉由凝膠滲透層析（gel permeation chromatography，GPC）法而得的、聚苯乙烯標準換算的重量平均分子量。

【0038】 通常，馬來醯亞胺化合物的光透過性差，因此若樹脂組成物包含馬來醯亞胺化合物，則光不會充分到達於樹脂組成物中分散的光硬化起始劑，光硬化起始劑難以產生自由基。因此，一般而言，馬來醯亞胺化合物的光自由基反應難以進行，即便進行馬來醯亞胺單體的自由基聚合或二聚化反應，其反應性亦非常低。但是，本實施方式的馬來醯亞胺化合物由於馬來醯亞胺基經由亞甲基而與芳香環鍵結，共軛長度短的理由，光透過性非常優異，因此光充分到達光硬化起始劑，從而有效率地引起馬來醯亞胺的光自由基反應。再者，馬來醯亞胺化合物於製備以 1 質量% 包含所述馬來醯亞胺化合物的氯仿溶液、並使用波長 405 nm（h 射線）的光線對該氯仿溶液的光線透過率進行測定的情況下，透

過率為 3%以上而示出非常優異的光透過性。因此，例如，於使用直接描繪曝光法製造具有高密度且高精細的配線形成（圖案）的印刷配線板時，即便於使用包含波長 405 nm（h 射線）的活性能量線的情況下，亦有效率地引起馬來醯亞胺的光自由基反應。

**【0039】** 於使用包含波長 405 nm（h 射線）的活性能量線的情況下，若光硬化起始劑不吸收波長 405 nm（h 射線）的光而產生自由基，則聚合不會進行。因此，該情況下，作為後述的光硬化起始劑，較佳為使用如下的光硬化起始劑：波長 405 nm（h 射線）的吸光度為 0.1 以上而示出對波長 405 nm（h 射線）的光非常優異的吸收性。

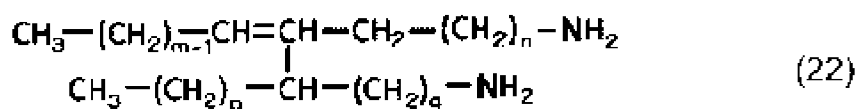
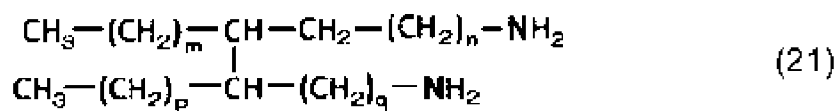
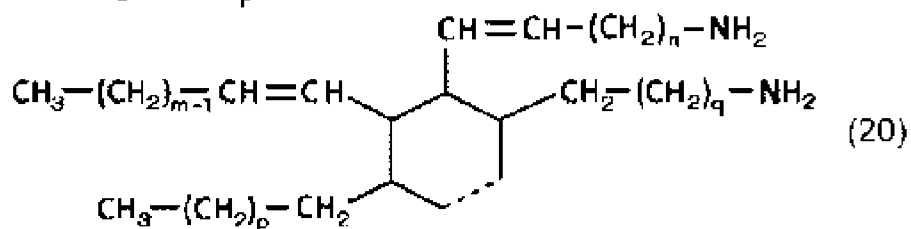
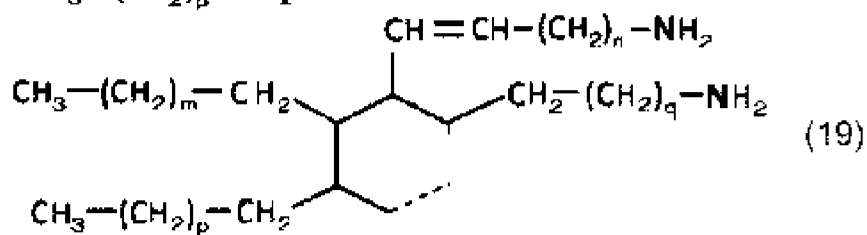
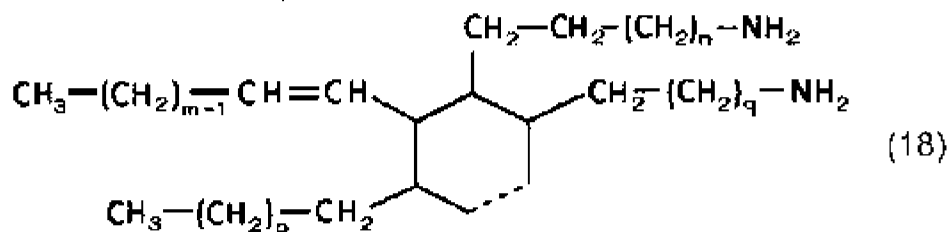
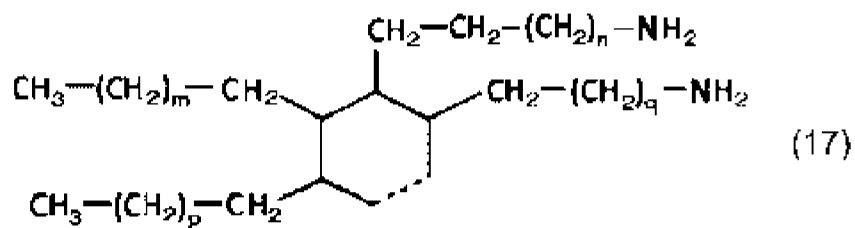
**【0040】** 本實施方式的馬來醯亞胺化合物如上所述般光透過性優異，因此，例如，於使用了波長 405 nm 的光的情況下，光亦充分到達光硬化起始劑，使用了由光硬化起始劑產生的自由基進行自由基反應，於大量調配了馬來醯亞胺化合物的樹脂組成物中，亦能夠進行光硬化。

而且，包含本實施方式的樹脂組成物而得的硬化物的光硬化性、耐熱性及熱穩定性優異，因此可適宜地形成保護膜及絕緣層。

**【0041】** 另外，用於所述雙馬來醯亞胺化合物（A）的合成的芳香族二胺（a-1）以外的二價有機二胺（a-2）獨立地為碳數 6~200、較佳為 8~100、更佳為 10~50 的二價烴基。其中，較佳為所述二價烴基中的氫原子的一個以上經碳數 6 個~200 個以上、較佳為 8 個~100 個、更佳為 10 個~50 個烷基或烯基取代的分支狀二價烴

基。作為分支狀二價烴基，可為飽和脂肪族烴基、不飽和烴基中的任一者，亦可於分子鏈的中途具有脂環式結構或芳香族環結構。作為所述分支狀二價烴基，具體而言可列舉源自被稱為二聚物二胺的兩末端二胺的烴基。再者，所謂二聚物二胺，如下述式（17）～式（22）中存在般，是將作為油酸等不飽和脂肪酸的二聚體的二聚酸所具有的兩個羧基取代為一級胺基而成者（參照日本專利特開平 9-12712 號公報等）。作為二聚物二胺的市售品的具體例，可列舉具有 C36 的骨架的二胺為主成分的普瑞阿明（PRIAMINE）1074 以及普瑞阿明（PRIAMINE）1075（均為日本禾大（Croda Japan）股份有限公司製造）、及巴沙明（Versamine）551（日本科寧（Cognis Japan）股份有限公司製造）等。該些可使用一種，亦可混合使用兩種以上。以下，表示二聚物二胺的非限定的通式（於各式中，較佳為  $m+n=6$  至 17，較佳為  $p+q=8$  至 19，虛線部是指碳-碳單鍵或碳-碳雙鍵）。所述普瑞阿明（PRIAMINE）1074 以及普瑞阿明（PRIAMINE）1075 的主成分即具有 C36 的骨架的二胺於下述二聚物二胺的通式（17）～通式（20）中滿足  $m+n+p+q+13=36$  的關係，於下述二聚物二胺的通式（21）及通式（22）中滿足  $m+n+p+q+5=36$  的關係。

【0042】 [化 12]

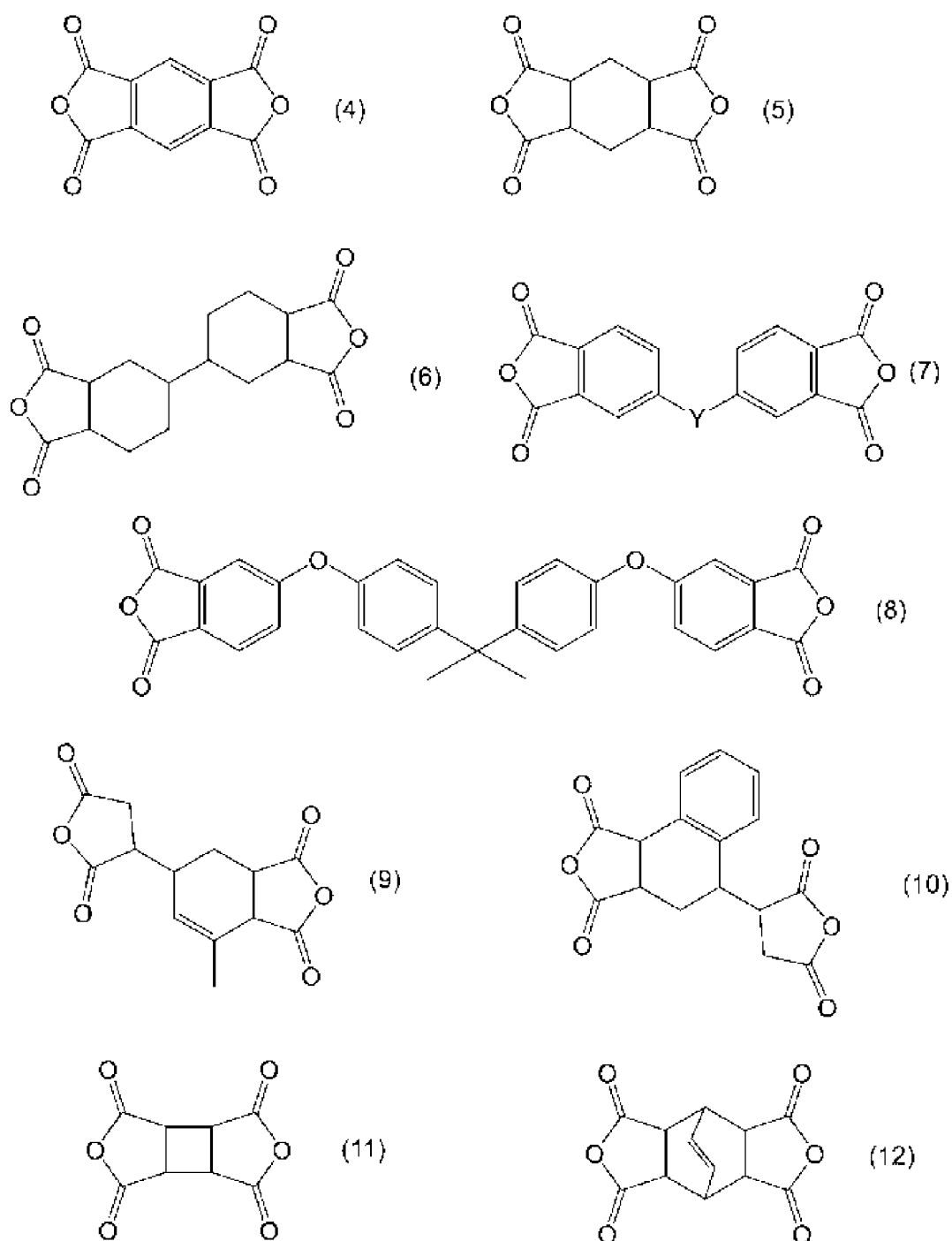


【0043】 另外，用於所述雙馬來醯亞胺化合物（A）的合成的四元酸二酐（a-3）只要是於一分子中具有兩個酸酐基，則並無特別限定。作為（a-3）成分的具體例，可列舉：均苯四甲酸酐、乙二醇-雙(偏苯三酸酐)、甘油-雙(偏苯三酸酐)單乙酸酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基磺酸四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸

二酐、5-(2,5-二氧代四氫-3-呋喃基)-3-甲基環己烯-1,2-二羧酸酐、3a,4,5,9b-四氫-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘並[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、雙環(2,2,2)-辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐及雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、5,5'-((丙烷-2,2-二基雙(4,1-仲苯基))雙(氧基))雙(異苯並呋喃-1,3-二酮)、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、4,4'-雙酚 A 酸二酐等。其中，就溶劑溶解性、對基材的密接性的方面而言，較佳為 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、4,4'-雙酚 A 酸二酐。該些可使用一種，亦可混合使用兩種以上。

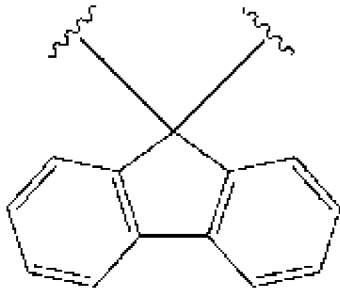
**【0044】** 就最終獲得的雙馬來醯亞胺樹脂的溶劑溶解性的觀點而言，用於所述雙馬來醯亞胺化合物 (A) 的合成的四元酸二酐 (a-3) 較佳為含有選自由下述式 (4) 至式 (12) 所組成的群組中的化合物。

**【0045】** [化 13]



【0046】 式（7）中，Y 表示  $C(CF_3)_2$ 、 $SO_2$ 、 $CO$ 、氧原子、直接鍵結或所述式（13）所表示的二價連結基。

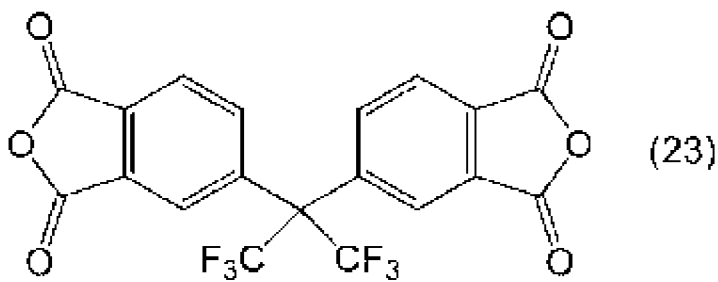
【0047】 [化 14]



(13)

【0048】 所述四元酸二酐（a-3）較佳為下述通式（23）所表示的四元酸二酐（a-3）。

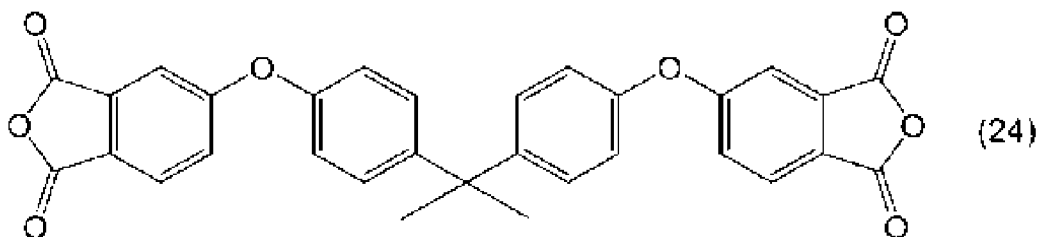
【0049】 [化 15]



(23)

【0050】 所述四元酸二酐（a-3）較佳為下述通式（24）所表示的四元酸二酐（a-3）。

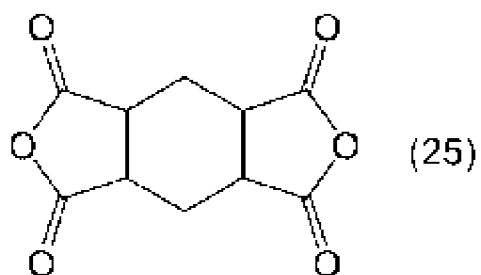
【0051】 [化 16]



(24)

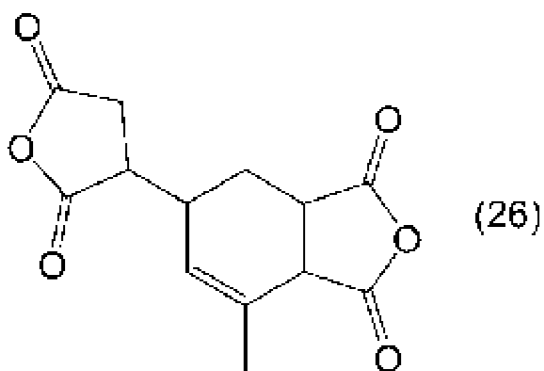
【0052】 所述四元酸二酐 (a-3) 較佳為下述通式 (25) 所表示的四元酸二酐 (a-3)。

【0053】 [化 17]



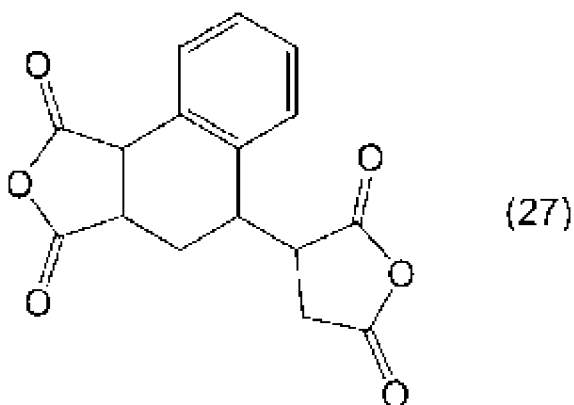
【0054】 所述四元酸二酐 (a-3) 較佳為下述通式 (26) 所表示的四元酸二酐 (a-3)。

【0055】 [化 18]



【0056】 所述四元酸二酐 (a-3) 較佳為下述通式 (27) 所表示的四元酸二酐 (a-3)。

【0057】 [化 19]



【0058】 進而，作為所述雙馬來醯亞胺化合物 (A)，亦可為使所述芳香族二胺 (a-1)、所述芳香族二胺 (a-1) 以外的有機二胺 (a-2)、所述四羧酸二酐 (a-3) 與所述馬來酸酐反應而得的雙馬來醯亞胺化合物。藉由使所述芳香族二胺 (a-1) 以外的有機二胺 (a-2) 共聚，能夠對進一步提高所獲得的硬化物的光硬化性、抗龜裂性之類的視需要的要求物性進行控制。

【0059】 所謂所述芳香族二胺 (a-1) 以外的有機二胺 (a-2) (以下，視情況簡稱為有機二胺 (a-2))，是指所述芳香族二胺 (a-1) 中所含的二胺以外的二胺。作為此種有機二胺 (a-2)，並無特別限制，例如可列舉：1,6-六亞甲基二胺等脂肪族二胺；1,4-二胺基環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、異佛爾酮二胺、降冰片烯二胺等脂環式二胺；4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(胺基甲基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-二胺基苯、1,3-二胺基苯、2,4-二胺

基甲苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷等芳香族二胺；4,4'-二胺基二苯基砒；3,3'-二胺基二苯基砒；4,4'-二胺基二苯甲酮；4,4'-二胺基二苯硫醚；2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷。該些中，就獲得耐熱性高的硬化物的觀點而言，更佳為 1,6-六亞甲基二胺等碳數 6 個～12 個的脂肪族二胺；1,3-雙(胺基甲基)環己烷、異佛爾酮二胺、降冰片烯二胺等二胺基環己烷。另外，於使用該些有機二胺 (a-2) 獲得所述雙馬來醯亞胺化合物 (A) 時，可單獨使用該些有機二胺 (a-2) 中的一種，亦可組合使用兩種以上。

**【0060】** 於所述樹脂組成物中，雙馬來醯亞胺化合物 (A) 的含量較佳為於硬化性樹脂組成物總量中為 10 重量%以上且未滿 95 重量%，更佳為 40 重量%以上且未滿 90 重量%，進而佳為 50 重量%以上且未滿 90 重量%。雙馬來醯亞胺化合物 (A) 的含量理想的是大於馬來醯亞胺化合物 (B)。於所述範圍的情況下，有於硬化物的物性方面保持良好的光硬化性的同時耐熱性亦變得良好的傾向。再者，硬化性樹脂組成物總量中不包含溶劑量。

**【0061】** < 雙馬來醯亞胺化合物 (A) 的製造方法 >

關於所述雙馬來醯亞胺化合物 (A) 的製造方法，並無特別限制，例如可藉由以下所示的方法有效率地製造。

作為基本流程，經過利用四元酸二酐與二胺合成醯胺酸、進行閉環脫水的步驟 A，接著經過使馬來酸酐反應、合成馬來醯胺酸、最後進行閉環脫水從而利用馬來醯亞胺基將分子鏈末端封端的步驟 B，藉此可獲得雙馬來醯亞胺化合物。

【0062】 於所述製造方法中，各步驟可大致分為醯胺酸或馬來醯胺酸的合成反應與閉環脫水反應的兩種，以下進行詳述。

【0063】 於步驟 A 中，首先，藉由使特定的四元酸二酐與特定的二胺反應而合成醯胺酸。關於該反應，一般而言於有機溶媒（例如，非極性溶媒或高沸點非質子性極性溶媒）中於室溫（25°C）～100°C 下反應進行。

繼而，醯胺酸的閉環脫水反應是於 90°C～120°C 的條件下反應後，於將藉由縮合反應而副產生的水自體系中去除的同時進行。為了促進閉環脫水反應，亦可添加有機溶媒（例如，非極性溶媒、高沸點非質子性極性溶媒等）或酸觸媒。

【0064】 作為有機溶媒，可列舉：甲苯、二甲苯、苯甲醚、聯苯、萘、N,N-二甲基甲醯胺（N,N-Dimethylformamide, DMF）、二甲基亞砜（Dimethyl sulfoxide, DMSO）等。該些可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。另外，作為酸觸媒，可列舉：硫酸、甲磺酸、三氟甲磺酸等。該些可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

二胺與四元酸二酐的莫耳比較佳為設為二胺/四元酸二水合物=2.5～1.02/1.0，更佳為設為二胺/四元酸二酐=2.0～1.15/1.0。藉由以該比進行調配，結果可合成兩末端含胺基的共聚物。

【0065】 於步驟 B 中，藉由使步驟 B 中獲得的兩末端具有胺基的二胺與馬來酸酐於室溫（25°C）～100°C 下反應而合成馬來醯胺酸，最後將於 95°C～120°C 的條件下副產生的體系中的水去除的同時進行閉環脫水，藉此利用馬來醯亞胺基將分子鏈末端封端，可

獲得作為目標的雙馬來醯亞胺化合物。若於 120°C 以下進行所述分子鏈末端的利用馬來醯亞胺基的封端反應，則難以產生副反應或高分子量體，因此較佳。

若為此種製造方法，則所獲得的雙馬來醯亞胺化合物具有嵌段共聚物結構，因此可均勻且提高所合成的樹脂的相容性。

**【0066】** <馬來醯亞胺化合物 (B)>

所述馬來醯亞胺化合物 (B) 具有源自二聚酸的二價烴基 (b) 及環狀醯亞胺鍵。所述馬來醯亞胺化合物 (B) 是雙馬來醯亞胺化合物 (A) 以外的馬來醯亞胺化合物。具體而言，不包含所述式 (3) 的結構。此種馬來醯亞胺化合物 (B) 可使由二聚酸衍生的二胺 (b-1)、四羧酸二酐 (b-2) 與馬來酸酐反應而得。

**【0067】** 所謂所述源自二聚酸的二價烴基 (b)，是指自二聚酸中所含有的二羧酸中去除兩個羧基後的二價殘基。於本發明中，此種源自二聚酸的二價烴基 (b) 可藉由使二胺 (b-1) 與後述的四羧酸二酐 (b-2) 及馬來酸酐反應而形成醯亞胺鍵從而導入至馬來醯亞胺樹脂中，所述二胺 (b-1) 是藉由將二聚酸中所含有的二羧酸所具有的兩個羧基取代為胺基而得。

**【0068】** 所述二聚酸較佳為碳數 20~60 的二羧酸。作為所述二聚酸的具體例，可列舉使亞麻油酸、油酸、次亞麻油酸等不飽和羧酸的不飽和鍵二聚化，其後進行蒸餾精製而得的二聚酸。所述具體例的二聚酸主要含有碳數 36 個的二羧酸，通常以約 5 質量% 為限度分別包含碳數 54 個的三羧酸及單羧酸。所述由二聚酸衍生

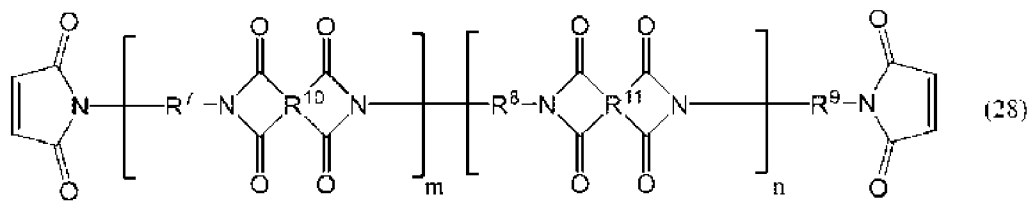
的二胺 (b-1) (以下，視情況稱為源自二聚酸的二胺 (b-1)) 是藉由將所述二聚酸中所含有的各二羧酸所具有的兩個羧基取代為胺基而得的二胺，通常為混合物。作為此種源自二聚酸的二胺 (b-1)，例如可列舉[3,4-雙(1-胺基庚基)6-己基-5-(1-辛烯基)]環己烷等二胺、或含有藉由對該些二胺進一步氫化而使不飽和鍵飽和的二胺的二胺。

【0069】 作為使用此種由二聚酸衍生的二胺 (b-1) 導入至馬來醯亞胺樹脂中的、所述源自二聚酸的二價烴基 (b)，較佳為自所述由二聚酸衍生的二胺 (b-1) 中去除兩個胺基後的殘基。另外，於使用所述由二聚酸衍生的二胺 (b-1) 獲得所述馬來醯亞胺化合物 (B) 時，作為所述由二聚酸衍生的二胺 (b-1)，可單獨使用一種，亦可組合使用組成不同的兩種以上。進而，作為此種由二聚酸衍生的二胺 (b-1)，例如亦可使用「普瑞阿明 (PRIAMINE) 1074」(日本禾大 (Croda Japan) 股份有限公司製造) 等市售品。

【0070】 所謂所述四羧酸二酐 (b-2)，是與酸酐基鄰接地具有脂環結構的四羧酸二酐，且是於反應後製成雙馬來醯亞胺化合物時，具有醯亞胺環鄰接部位成為脂環結構般的結構的四羧酸二酐。若醯亞胺環鄰接部位成為脂環結構，則此外於其結構內亦可包含其他芳香環。

【0071】 所述馬來醯亞胺化合物 (B) 較佳為下述式 (28)。式 (2) 中， $R^5$  及  $R^6$  為源自四羧酸二酐 (b-2) 的結構。

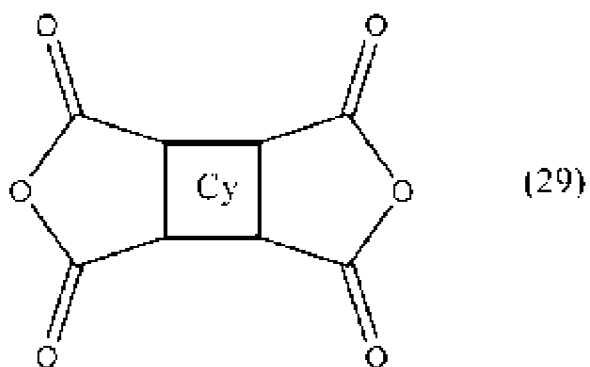
【0072】 [化 20]



【0073】（式（28）中， $R^7$  表示源自二聚酸的二價烴基（b）， $R^8$  表示源自二聚酸的二價烴基（b）以外的二價有機基（c）， $R^9$  表示選自由源自二聚酸的二價烴基（b）、及源自二聚酸的二價烴基（b）以外的二價有機基（c）所組成的群組中的任意一種， $R^{10}$  及  $R^{11}$  分別獨立地表示選自具有單環式或縮合多環式的脂環結構的碳數 4~40（較佳為碳數 6~40）的四價有機基、具有單環式的脂環結構的有機基直接或經由交聯結構而相互連結的碳數 8~40 的四價有機基、及具有同時包括脂環結構與芳香環的半脂環結構的碳數 8~40 的四價有機基中的一個以上的有機基； $m$  為 0~30 的整數， $n$  為 0~30 的整數， $R^{10}$  及  $R^{11}$  可分別相同亦可不同）

【0074】所述四羧酸二酐（b-2）較佳為下述式（29）所表示的具有脂環結構的四羧酸二酐（b-2）。下述式（29）所表示的具有脂環結構的四羧酸二酐（b-2）與酸酐基鄰接地具有脂環結構。

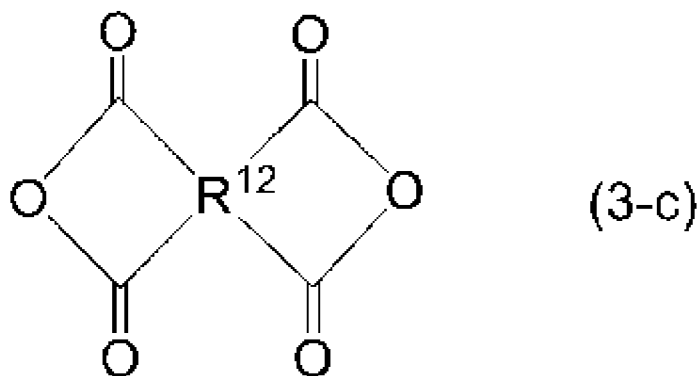
【0075】 [化 21]



【0076】（式（29）中，Cy 為包含烴環的碳數 4~40 的四價有機基，該有機基亦可包含芳香族環）

【0077】所述式（29）所表示的具有脂環結構的四羧酸二酐（b-2）具體而言可表示為下述式（3-c）。

[化 22]



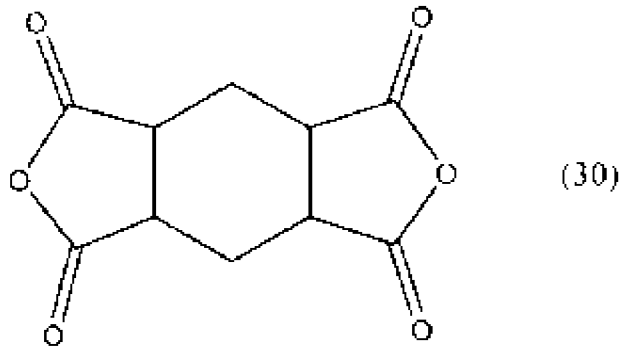
（式（3-c）中， $R^{12}$  為包含烴環的碳數 4~40 的四價有機基，該有機基亦可包含芳香族環）

【0078】所述四羧酸二酐（b-2）亦可使用具有單環式或縮合多環式的脂環結構的碳數 4~40（較佳為碳數 6~40）的四價有機基、

具有單環式的脂環結構的有機基直接或經由交聯結構而相互連結的碳數 8~40 的四價有機基、或具有同時包括脂環結構與芳香環的半脂環結構的碳數 8~40 的四價有機基的四羧酸二酐。作為具有脂環結構的四羧酸二酐 (b-2)，具體而言可列舉：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, CBDA)、1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐 (1,2,4,5-cyclohexanetetracarboxylic dianhydride, H-PMDA)、1,1'-雙環己烷-3,3',4,4'-四羧酸-3,4:3',4'-二酐 (1,1'-bicyclohexane-3,3',4,4'-tetracarboxylic-3,4:3',4'-dianhydride, H-BPDA)、4-(2,5-二氧代四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸酐、5-(2,5-二氧代四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、2,3,4,5-四氫呋喃四羧酸二酐、3,5,6-三羧基-2-降冰片烷乙酸二酐之類的脂環式四羧酸二酐或者該些的芳香族環經烷基或鹵素原子取代而成的化合物、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)萘並[1,2-c]呋喃-1,3-二酮之類的半脂環式四羧酸二酐或者該些的芳香族環的氫原子經烷基或鹵素原子取代而成的化合物。

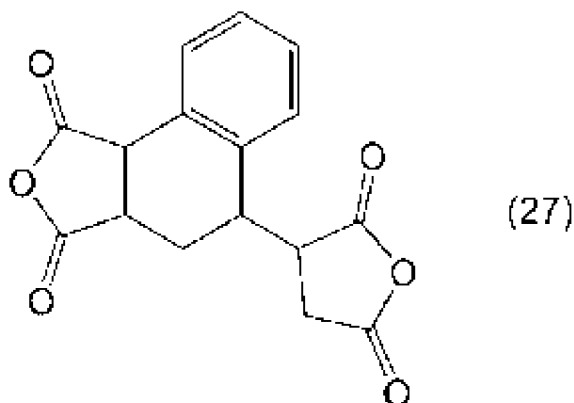
**【0079】** 所述四羧酸二酐 (b-2) 較佳為下述式 (30) 所表示的具有脂環結構的四羧酸二酐 (b-2)。

**【0080】** [化 23]



【0081】 所述四羧酸二酐（b-2）較佳為下述式（27）所表示的具有脂環結構的四羧酸二酐（b-2）。

【0082】 [化 24]



【0083】 除了加入所述具有脂環結構的四羧酸二酐（b-2）以外，亦可加入不具有脂環結構的酸二酐、或與酸酐基鄰接地包含芳香環的酸二酐。酸二酐總量中，四羧酸二酐（b-2）的下限值較佳為 40 莫耳%以上，進而佳為 80 莫耳%以上，特佳為 90 莫耳%以上。上限可為 100 莫耳%以下。於酸二酐總量中的四羧酸二酐（a-2）的含量未滿 40 莫耳%的情況下，聚光率低，而處於無法獲得小圖

案的開口的傾向，因此有所獲得的圖案的分辨率降低之虞。

【0084】 作為與所述四羧酸二酐（b-2）以外的酸酐基鄰接地包含芳香環的酸二酐，具體而言可列舉：均苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、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、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐等芳香族四羧酸二酐或雙(3,4-二羧基苯基)砜二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐或者該些化合物的芳香族環經烷基或鹵素原子取代而成的化合物、及具有醯胺基的酸二酐等芳香族酸二酐。該些可與碳數為 4~40 的脂環結構或含有半脂環結構的酸二酐組合使用兩種以上。

【0085】 進而，作為馬來醯亞胺化合物（B），亦可為使所述源自二聚酸的二胺（b-1）、所述源自二聚酸的二胺（b-1）以外的有機二胺（b-3）、所述四羧酸二酐（b-2）與所述馬來酸酐反應而得的雙馬來醯亞胺化合物。藉由使所述源自二聚酸的二胺（b-1）以外的有機二胺（b-3）共聚，能夠對進一步降低所獲得的硬化物的拉伸彈性模數之類的視需要的要求物性進行控制。

【0086】 所謂所述由二聚酸衍生的二胺（b-1）以外的有機二胺

(b-3) (以下，視情況簡稱為有機二胺 (b-3))，是指所述由二聚酸衍生的二胺 (b-1) 中所含的二胺以外的二胺。作為此種有機二胺 (b-3)，並無特別限制，例如可列舉：1,6-六亞甲基二胺等脂肪族二胺；1,4-二胺基環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷等脂環式二胺；4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(胺基甲基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-二胺基苯、1,3-二胺基苯、2,4-二胺基甲苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷等芳香族二胺；4,4'-二胺基二苯基砜；3,3'-二胺基二苯基砜；4,4'-二胺基二苯甲酮；4,4'-二胺基二苯硫醚；2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷。該些中，就獲得拉伸彈性模數更低的硬化物的觀點而言，更佳為 1,6-六亞甲基二胺等碳數 6 個～12 個的脂肪族二胺；1,4-二胺基環己烷等二胺基環己烷；2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷等於芳香族骨架中具有碳數 1 個～4 個的脂肪族結構的芳香族二胺。另外，於使用該些有機二胺 (b-3) 獲得所述馬來醯亞胺化合物 (B) 時，可單獨使用該些有機二胺 (b-3) 中的一種，亦可將組合使用兩種以上。

**【0087】** 作為使所述由二聚酸衍生的二胺 (b-1)、所述具有脂環結構的四羧酸二酐 (b-2) 與所述馬來酸酐反應的方法、或使所述由二聚酸衍生的二胺 (b-1)、所述有機二胺 (b-3)、所述具有脂環結構的四羧酸二酐 (b-2) 與所述馬來酸酐反應的方法，並無特別限制，可適宜採用公知的方法。例如，首先，將所述源自二聚酸的二胺 (b-1)、所述四羧酸二酐 (b-2)、視需要的所述有機二胺 (b-3)

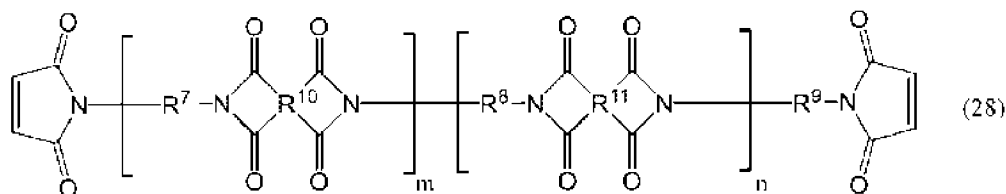
於甲苯、二甲苯、四氫化萘、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等溶媒或該些的混合溶媒等溶媒中，於室溫（23°C左右）下攪拌 30 分鐘～60 分鐘，藉此合成聚醯胺酸，繼而，向所獲得的聚醯胺酸中加入馬來酸酐，於室溫（23°C左右）下攪拌 30 分鐘～60 分鐘，藉此合成於兩末端加成有馬來酸的聚醯胺酸。於該聚醯胺酸中進一步加入甲苯等與水共沸的溶媒，於將伴隨醯亞胺化而生成的水去除的同時於溫度 100°C～160°C 下回流 3 小時～6 小時，藉此可獲得作為目標的雙馬來醯亞胺化合物（A）。另外，於此種方法中，亦可進一步添加吡啶、甲磺酸等觸媒。

【0088】 作為所述反應中的原料的混合比，較佳為使得（由二聚酸衍生的二胺（b-1）中所含的全部二胺及有機二胺（b-3）的合計莫耳數）：（具有脂環結構的四羧酸二酐（b-2）的合計莫耳數+馬來酸酐的莫耳數的 1/2）為 1：1。另外，於使用所述有機二胺（b-3）的情況下，就表現出源自二聚酸的柔軟性、處於獲得更低彈性模數的硬化物的傾向的觀點而言，（有機二胺（b-3）的莫耳數）/（由二聚酸衍生的二胺（b-1）中所含的全部二胺的莫耳數）較佳為 1 以下，更佳為 0.4 以下。再者，於使用所述有機二胺（b-3）的情況下，包含由二聚酸衍生的二胺（b-1）及具有脂環結構的四羧酸二酐（b-2）的醯胺酸單元、與包含有機二胺（b-3）及具有脂環結構的四羧酸二酐（b-2）的醯胺酸單元的聚合形態可為無規聚合，亦可為嵌段聚合。

【0089】 作為以此方式獲得的馬來醯亞胺化合物（B），較佳為下

述式 (28) 所表示的馬來醯亞胺化合物 (B)。

【0090】 [化 25]



【0091】 (式 (28) 中,  $R^7$  表示源自二聚酸的二價烴基 (b),  $R^8$  表示源自二聚酸的二價烴基 (b) 以外的二價有機基 (c),  $R^9$  表示選自由源自二聚酸的二價烴基 (b)、及源自二聚酸的二價烴基 (b) 以外的二價有機基 (c) 所組成的群組中的任意一種,  $R^{10}$  及  $R^{11}$  分別獨立地表示選自具有單環式或縮合多環式的脂環結構的碳數 4~40 (較佳為碳數 6~40) 的四價有機基、具有單環式的脂環結構的有機基直接或經由交聯結構而相互連結的碳數 8~40 的四價有機基、及具有同時包括脂環結構與芳香環的半脂環結構的碳數 8~40 的四價有機基中的一個以上的有機基;  $m$  為 0~30 的整數,  $n$  為 0~30 的整數,  $R^{10}$  及  $R^{11}$  可分別相同亦可不同)

【0092】 作為所述式 (28) 中的所述源自二聚酸的二價烴基 (b), 如上所述。另外, 所謂所述式 (2) 中的源自二聚酸的二價烴基 (b) 以外的二價有機基 (c), 是指自所述有機二胺 (b-3) 中去除兩個胺基後的二價殘基。但是, 於相同化合物中, 所述源自二聚酸的二價烴基 (b) 與所述二價有機基 (c) 並不相同。進而, 所謂所

述式(2)中的所述四價有機基，是指自所述四羧酸二酐中去除兩個-CO-O-CO-所表示的基後的四價殘基。

**【0093】** 於所述式(28)中， $m$  為包含所述源自二聚酸的二價烴基( $b$ )的重複單元(以下，視情況稱為源自二聚酸的結構)的數，表示 0~30 的整數。於  $m$  的值超過所述上限的情況下，有於溶媒中的溶解性降低、特別是於後述的顯影時於顯影液中的溶解性降低的傾向。另外，作為  $m$  的值，就顯影時與顯影液中的溶解性變得適合的觀點而言，特佳為 0~10。

**【0094】** 所述式(28)中， $n$  為包含所述二價有機基( $c$ )的重複單元(以下，視情況稱為源自有機二胺的結構)的數，表示 0~30 的整數。於  $n$  的值超過所述上限的情況下，有所獲得的硬化物的柔軟性劣化，成為硬且脆的樹脂的傾向。另外，作為  $n$  的值，就處於可獲得低彈性模數的硬化物的傾向的觀點而言，特佳為 0~10。

**【0095】** 進而，於所述式(28)中的  $m$  為 2 以上的情況下， $R^7$  及  $R^{10}$  於各自的重複單元間可相同亦可不同。另外，於所述式(2)中的  $n$  為 2 以上的情況下， $R^8$  及  $R^{11}$  於各自的重複單元間可相同亦可不同。進而，作為所述式(2)所表示的雙馬來醯亞胺化合物，所述源自二聚酸的結構及所述源自有機二胺的結構可為無規亦可為嵌段。

**【0096】** 另外，於自所述由二聚酸衍生的二胺( $b-1$ )、所述馬來酸酐、所述四羧酸二酐( $b-2$ )及視需要的所述有機二胺( $b-3$ )獲

得所述馬來醯亞胺化合物 (B) 的情況下，反應率為 100% 時，所述 n 及 m 藉由所述由二聚酸衍生的二胺 (b-1) 中所含的全部二胺、所述有機二胺 (b-3)、所述馬來酸酐及所述四羧酸二酐 (b-2) 的混合莫耳比來表示。即， $(m+n) : (m+n+2)$  由 (由二聚酸衍生的二胺 (b-1) 中所含的全部二胺及有機二胺 (b-3) 的合計莫耳數) : (馬來酸酐及四羧酸二酐 (b-2) 的合計莫耳數) 表示， $m : n$  由 (由二聚酸衍生的二胺 (b-1) 中所含的全部二胺的莫耳數) : (有機二胺 (b-3) 的莫耳數) 表示， $2 : (m+n)$  由 (馬來酸酐的莫耳數) : (四羧酸二酐 (b-2) 的莫耳數) 表示。

**【0097】** 進而，於馬來醯亞胺化合物 (B) 中，作為所述式 (28) 中的 m 與 n 之和  $(m+n)$ ，就處於獲得更低彈性模數的硬化物的傾向的觀點而言，較佳為 2~30。另外，作為所述 m 與 n 的比率  $(n/m)$ ，就表現出源自二聚酸的柔軟性、處於獲得更低彈性模數的硬化物的傾向的觀點而言，較佳為 1 以下，更佳為 0.4 以下。

**【0098】** 作為所述馬來醯亞胺化合物 (B)，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

**【0099】** 所述馬來醯亞胺化合物 (B) 的含量較佳為於硬化性樹脂組成物總量中為 3 重量% 以上且未滿 60 重量%，更佳為 5 重量% 以上且未滿 50 重量%，進而佳為 10 重量% 以上且未滿 40 重量%。雙馬來醯亞胺化合物 (A) 的含量理想的是大於馬來醯亞胺化合物 (B)。於所述範圍的情況下，有於硬化物的物性方面保持良好的光硬化性的同時耐熱性亦變得良好的傾向。再者，硬化性樹

脂組成物總量中不包含溶劑量。

【0100】 雙馬來醯亞胺化合物 (A) 與馬來醯亞胺化合物 (B) 的特徵在於相容性優異。於本申請案中，所謂「相容」，是指於形成將兩種以上的樹脂均勻地混合而成的硬化性樹脂組成物時，於為液狀的情況下，溶液的霧度未滿 50，並且是指於形成硬化物的情況下，對該硬化性樹脂組成物僅測定一處玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>) 的狀態。換言之，於「不相容」狀態時，於為液狀的情況下，霧度為 50 以上，另外，於硬化物中，即便將樹脂彼此均勻地混合，亦可測定多個 T<sub>g</sub>。

【0101】 <光聚合起始劑 (C)>

作為所述光聚合起始劑 (C)，並無特別限制，可適當採用先前使用的光聚合起始劑，例如可列舉：苯乙酮、2,2-二甲氧基苯乙酮、對二甲基胺基苯乙酮、米其勒酮、二苯乙二酮、安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香正丙醚、安息香異丙醚、安息香正丁醚、苯偶醯二甲基縮酮、硫雜蒎酮、2-氯硫雜蒎酮、2-甲基硫雜蒎酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-嗎啉丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉苯基)-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮、2-(O-

苯甲醯基脞)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脞)、2,4-二甲基硫雜蒽酮等光聚合起始劑。作為此種光聚合起始劑(C),可單獨使用一種,亦可組合使用兩種以上。

【0102】 該些中,作為所述光聚合起始劑(C),就可使用標準地用於半導體的保護膜等的製造步驟的縮小投影曝光機(步進機;光源波長:365 nm、436 nm)形成微細的圖案的觀點而言,較佳為使用在曝光波長310 nm~436 nm(更佳為365 nm)下效率良好地產生自由基的光聚合起始劑。另外,馬來醯亞胺基一般不利用自由基進行均聚合,主要是藉由與由光聚合起始劑產生的自由基的反應,進行雙馬來醯亞胺化合物的二聚化反應而形成交聯結構。因此,本發明者等人推測,與一般用作光聚合性化合物的丙烯酸化合物等相比較,雙馬來醯亞胺化合物於表觀上缺乏反應性。因此,就可更有效率地產生自由基、曝光波長310 nm~436 nm(更佳為365 nm)下的反應性變高的觀點而言,作為所述光聚合起始劑,進而佳為具有脞結構或硫雜蒽酮結構的化合物。

【0103】 作為此種光聚合起始劑,例如可列舉:具有脞結構的1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-,2-(O-苯甲醯基脞)](日本巴斯夫(BASF Japan)製造,「豔佳固(IRGACURE) OXE-01」)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脞)(日本巴斯夫(BASF Japan)製造,「豔佳固(IRGACURE) OXE-02」)、具有硫雜蒽酮結構的2,4-二甲基硫雜蒽酮(日本化藥股份有限公司製造,

「DET-X-S」)。此種利用光的自由基生成能力高的光聚合起始劑在用於通常的丙烯酸化合物等的光聚合的情況下，處於反應性過高而難以控制反應的傾向，但於本發明中可適宜地使用。

【0104】 於樹脂組成物中，關於光硬化起始劑（C）的含量，就與雙馬來醯亞胺化合物（A）及馬來醯亞胺化合物（B）的相容性變得更良好、使該些的光硬化充分進行、於有機溶劑中的顯影性方面使曝光部充分不溶化、進而獲得可抑制龜裂的樹脂片材的觀點而言，相對於雙馬來醯亞胺化合物（A）及馬來醯亞胺化合物（B）的合計 100 質量份，較佳為 0.1 質量份～50 質量份，更佳為 0.2 質量份～30 質量份，進而佳為 0.3 質量份～10 質量份。

【0105】 <有機溶劑（G）>

於本實施方式的樹脂組成物中，視需要亦可含有有機溶劑。若使用有機溶劑，則可調整樹脂組成物的製備時的黏度。關於有機溶劑的種類，只要能夠溶解樹脂組成物中的樹脂的一部分或全部，則並無特別限定。

作為此種有機溶劑，例如可列舉：二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、及氯苯等鹵素溶媒；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、四氫呋喃、二噁烷、及乙腈等非質子性極性溶媒；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、及環己酮等酮溶媒；2-乙氧基乙醇、及丙二醇單甲醚等溶纖劑溶媒；甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、及丁醇等脂肪族醇溶媒；苯酚、及甲酚等含芳香族基的苯酚溶媒；乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異

戊酯、甲氧基丙酸甲酯、羥基異丁酸甲酯、 $\gamma$ -丁內酯、及丙二醇單甲醚乙酸酯等酯系溶媒；甲苯、及二甲苯等芳香族烴溶媒等。

【0106】 該些中，就可表現出對雙馬來醯亞胺化合物（A）及馬來醯亞胺化合物（B）、進而光聚合起始劑（C）及包含一個以上的羧基的化合物（D）等其他樹脂及化合物亦優異的溶解性、容易製備具有良好的溶解性的清漆的方面而言，較佳為環戊酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、及二甲基乙醯胺。該些有機溶劑亦能夠單獨使用一種或適當混合使用兩種以上。

【0107】 <樹脂組成物的製造方法>

本實施方式的樹脂組成物藉由將雙馬來醯亞胺化合物（A）、樹脂或化合物（B）、光硬化起始劑（C）、包含一個以上的羧基的化合物（D）、與視需要的填充材、其他樹脂、其他化合物、及添加劑等適當混合來製備。樹脂組成物可適宜地用作製作後述本實施方式的樹脂片材時的清漆。再者，清漆的製備中使用的有機溶媒並無特別限定，其具體例如上所述。

【0108】 作為所述填充材，較佳為具有絕緣性、且不會阻礙相對於波長 405 nm（h 射線）的透過性。作為填充材，並無特別限定，例如可列舉：二氧化矽（例如，天然二氧化矽、熔融二氧化矽、合成二氧化矽、中空二氧化矽等）、鋁化合物（例如，水鋁石、氫氧化鋁、氧化鋁、氮化鋁等）、硼化合物（例如，氮化硼等）、鎂化合物（例如，氧化鎂、氫氧化鎂等）、鈣化合物（例如，碳酸鈣等）、鋁化合物（例如，氧化鋁、鋁酸鋅等）、鋇化合物（例如，

硫酸鋇、矽酸鋇等)、滑石(例如,天然滑石、煨燒滑石等)、雲母(mica)、玻璃(例如,玻璃短纖維、球狀玻璃、玻璃微粉末(例如,E玻璃、T玻璃、D玻璃等)等)、矽酮粉末、氟樹脂系填充材、胺基甲酸酯樹脂系填充材、(甲基)丙烯酸樹脂系填充材、聚乙烯系填充材、苯乙烯-丁二烯橡膠、及矽酮橡膠等。該些填充材亦能夠單獨使用一種或適當混合使用兩種以上。

【0109】 該些中,較佳為選自由二氧化矽、水鋁石、硫酸鋇、矽酮粉末、氟樹脂系填充材、胺基甲酸酯樹脂系填充材、(甲基)丙烯酸樹脂系填充材、聚乙烯系填充材、苯乙烯-丁二烯橡膠、及矽酮橡膠所組成的群組中的一種以上。

該些填充材亦可利用後述的矽烷偶合劑等進行表面處理。

【0110】 就提高將本發明中的樹脂組成物硬化而得的硬化物的耐熱性、且獲得良好的塗膜性的觀點而言,較佳為二氧化矽,更佳為熔融二氧化矽。作為二氧化矽的具體例,可列舉:電化(Denka)(股)製造的SFP-130MC等、雅都瑪(Admatechs)(股)製造的SC2050-MB、SC1050-MLE、YA010C-MFN、及YA050C-MJA等。

【0111】 填充材的粒徑並無特別限定,通常為 $0.005\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ ,較佳為 $0.01\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 。

【0112】 於本發明中的樹脂組成物中,填充材的含量並無特別限定,就使硬化物的耐熱性良好的觀點而言,相對於樹脂組成物中的樹脂固體成分100質量份,較佳為設為1000質量份以下,更佳為設為500質量份以下,最佳為設為300質量份以下。再者,於

含有填充材的情況下，下限值並無特別限定，就獲得提高塗膜性、耐熱性等諸特性的效果之觀點而言，相對於樹脂組成物中的樹脂固體成分 100 質量份，通常為 1 質量份。

【0113】 樹脂組成物的製造方法例如可列舉將上述各成分依次調配至溶劑中並充分攪拌的方法。樹脂組成物的光硬化性優異，由樹脂組成物獲得的硬化物的耐熱性、熱穩定性、及絕緣可靠性優異。

【0114】 於製造樹脂組成物時，視需要可進行用於使各成分均勻地溶解或分散的公知的處理（攪拌、混合、混練處理等）。具體而言，藉由使用附設了具有恰當的攪拌能力的攪拌機的攪拌槽進行攪拌分散處理，可提高樹脂組成物中的各成分的分散性。攪拌、混合、混練處理例如可使用超音波均質機等以分散為目的的攪拌裝置、三輥、球磨機、珠磨機、砂磨機等以混合為目的的裝置、以及公轉或自轉型的混合裝置等公知的裝置適當進行。另外，於製備樹脂組成物時，視需要可使用有機溶劑。關於有機溶劑的種類，只要能夠溶解樹脂組成物中的樹脂，則並無特別限定，其具體例如上所述。

【0115】 樹脂組成物可適宜地用作製作後述本實施方式的樹脂片材時的清漆。清漆可藉由公知的方法獲得。例如，清漆可藉由以下方式獲得：相對於本實施方式的樹脂組成物中的除有機溶媒以外的成分 100 質量份，加入有機溶劑 10 質量份～900 質量份，並進行所述公知的混合處理（攪拌、混練處理等）。

**【0116】 [用途]**

樹脂組成物可較佳地用於需要絕緣可靠性的樹脂組成物的用途。作為用途，例如可用於感光性膜、帶支撐體的感光性膜、預浸體、樹脂片材、電路基板（積層板用途、多層印刷配線板用途等）、阻焊劑、底部填充（**underfill**）材、黏晶材、半導體密封材、孔填充樹脂、及零件埋入樹脂等。該些中，樹脂組成物由於光硬化性、耐熱性及熱穩定性優異，因此可適宜地用作多層印刷配線板的絕緣層用途、或阻焊劑用途。

**【0117】 [硬化物]**

硬化物是使本實施方式的樹脂組成物硬化而成。硬化物例如可藉由使樹脂組成物熔融或溶解於溶媒後流入模具內、並使用光於通常的條件下使其硬化而獲得。關於光的波長區域，較佳為於藉由光聚合起始劑等有效率地進行硬化的 100 nm～500 nm 的範圍內加以硬化。

**【0118】 [樹脂片材]**

本實施方式的樹脂片材是具有支撐體、以及配置於支撐體的單面或兩面的樹脂層且樹脂層包含樹脂組成物的、帶支撐體的樹脂片材。可將樹脂組成物塗佈於支撐體上並進行乾燥來製造樹脂片材。樹脂片材中的樹脂層具有優異的耐熱性、熱穩定性及絕緣可靠性。

**【0119】** 支撐體可使用公知者，但較佳為樹脂膜。作為樹脂膜，例如可列舉：聚醯亞胺膜、聚醯胺膜、聚酯膜、聚對苯二甲酸乙

二酯（polyethylene terephthalate，PET）膜、聚對苯二甲酸丁二酯（polybutylene terephthalate，PBT）膜、聚丙烯（polypropylene，PP）膜、聚乙烯（polyethylene，PE）膜、聚萘二甲酸乙二酯膜、聚乙烯基醇膜、及三乙醯基乙酸酯膜等。該些中，較佳為 PET 膜。

【0120】 為了容易自樹脂層剝離，樹脂膜較佳為於表面塗佈剝離劑。樹脂膜的厚度較佳為 5  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  的範圍，更佳為 10  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$  的範圍。若該厚度小於 5  $\mu\text{m}$ ，則有於顯影前進行支撐體剝離時支撐體容易破裂的傾向，若厚度超過 100  $\mu\text{m}$ ，則有自支撐體上曝光時的解析度降低的傾向。

【0121】 另外，為了減少曝光時的光散射，樹脂膜較佳為透明性優異的膜。

【0122】 進而，於本實施方式中的樹脂片材中，其樹脂層亦可由保護膜保護。

藉由利用保護膜保護樹脂層側，可防止於樹脂層表面附著灰塵等或產生損傷。作為保護膜，可使用由與樹脂膜同樣的材料構成的膜。保護膜的厚度較佳為 1  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$  的範圍，更佳為 5  $\mu\text{m}$  ~ 40  $\mu\text{m}$  的範圍。於厚度小於 1  $\mu\text{m}$  時，處於保護膜的操作性降低的傾向，若超過 50  $\mu\text{m}$ ，則處於廉價性變差的傾向。再者，保護膜較佳為相對於樹脂層與支撐體的接著力，樹脂層與保護膜的接著力較小。

【0123】 本實施方式的樹脂片材的製造方法例如可列舉以下方法等：將本實施方式的樹脂組成物塗佈於 PET 膜等支撐體，藉由

乾燥來去除有機溶劑，藉此製造樹脂片材。

關於塗佈方法，例如可藉由使用輥塗機、逗點塗佈機、凹版塗佈機、模塗機、棒塗機、唇塗佈機、刮刀塗佈機、及擠壓塗佈機等的公知的方法進行。乾燥例如可藉由於  $60^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$  的乾燥機中加熱 1 分鐘  $\sim$  60 分鐘的方法等進行。

【0124】 關於樹脂層中殘存的有機溶劑量，就防止於後續的步驟中有機溶劑擴散的觀點而言，相對於樹脂層的總質量，較佳為設為 5 質量%以下。就提高操作性的觀點而言，樹脂層的厚度較佳為設為  $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

【0125】 樹脂片材可較佳地用作多層印刷配線板的絕緣層的製造用途。

#### 【0126】 [多層印刷配線板]

本實施方式的多層印刷配線板具有絕緣層、以及形成於絕緣層的單面或兩面的導體層，且絕緣層包含樹脂組成物。例如亦可將一片以上的樹脂片材重疊並進行硬化而獲得絕緣層。絕緣層與導體層各自的積層數並無特別限定，可根據目標用途適當設定積層數。另外，絕緣層與導體層的順序亦無特別限定。作為導體層，可為用於各種印刷配線板材料的金屬箔，例如可列舉銅及鋁等的金屬箔。作為銅的金屬箔，可列舉軋製銅箔及電解銅箔等銅箔。導體層的厚度通常為  $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 。具體而言，可藉由以下的方法製造。

#### 【0127】 [層壓步驟]

於層壓步驟中，使用真空層壓機將樹脂片材的樹脂層側層壓於電路基板的單面或兩面。作為電路基板，例如可列舉：玻璃環氧基板、金屬基板、陶瓷基板、矽基板、半導體密封樹脂基板、聚酯基板、聚醯亞胺基板、雙馬來醯亞胺-三嗪（bismaleimide triazine，BT）樹脂基板、及熱硬化型聚苯醚基板等。再者，所謂電路基板是指於基板的單面或兩面形成有進行了圖案加工的導體層（電路）的基板。另外，於將導體層與絕緣層交替積層而成的多層印刷配線板中，多層印刷配線板的最外層的單面或兩面成為進行了圖案加工的導體層（電路）的基板亦包含於電路基板中。再者，積層於該多層印刷配線板的絕緣層可為將本實施方式的樹脂片材重疊一片以上並進行硬化而獲得的絕緣層，亦可為將本實施方式的樹脂片材與不同於本實施方式的樹脂片材的公知的樹脂片材分別重疊一片以上而獲得的絕緣層。再者，本實施方式的樹脂片材與不同於本實施方式的樹脂片材的公知的樹脂片材的重疊方法並無特別限定。於導體層表面，亦可藉由黑化處理及/或銅蝕刻等預先實施粗糙化處理。於層壓步驟中，於樹脂片材具有保護膜的情況下，於將保護膜剝離去除後視需要對樹脂片材及電路基板進行預加熱，且將樹脂片材的樹脂層一邊加壓及加熱一邊壓接於電路基板。於本實施方式中，可適宜地使用藉由真空層壓法於減壓下將樹脂片材的樹脂層層壓於電路基板的方法。

【0128】 關於層壓步驟的條件，例如較佳為將壓接溫度（層壓溫度）設為  $50^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、將壓接壓力設為  $1 \text{ kgf/cm}^2 \sim 15 \text{ kgf/cm}^2$ 、

將壓接時間設為 5 秒～300 秒、將空氣壓設為 20 mmHg 以下的減壓下進行層壓。另外，層壓步驟可為批次式，亦可為使用輥的連續式。真空層壓法可使用市售的真空層壓器進行。作為市售的真空層壓機，例如可列舉日礦材料（Nikko Materials）（股）製造的兩階段增建層壓機（2 stage build-up laminator）（商品名）等。

#### 【0129】 [曝光步驟]

於曝光步驟中，於藉由層壓步驟而於電路基板上設置了樹脂層後，向樹脂層的規定部分照射作為光源的活性能量線，使照射部的樹脂層硬化。

照射可經由遮罩圖案，亦可使用直接照射的直接描繪法。作為活性能量線，例如可列舉：紫外線、可見光線、電子束、及 X 射線等。作為活性能量線的波長，例如為 200 nm～600 nm 的範圍。於使用紫外線的情況下，其照射量大致為 10 mJ/cm<sup>2</sup>～1000 mJ/cm<sup>2</sup>。另外，於使用步進機曝光法製造具有高密度且高精細的配線形成（圖案）的印刷配線板時，作為活性能量線，例如較佳為使用包含波長 365 nm（i 射線）的活性能量線。於使用包含波長 365 nm（i 射線）的活性能量線的情況下，其照射量大致為 10 mJ/cm<sup>2</sup>～10,000 mJ/cm<sup>2</sup>。於使用直接描繪曝光法製造具有高密度且高精細的配線形成（圖案）的印刷配線板時，作為活性能量線，例如較佳為使用包含波長 405 nm（h 射線）的活性能量線。於使用包含波長 405 nm（h 射線）的活性能量線的情況下，其照射量大致為 10 mJ/cm<sup>2</sup>～10,000 mJ/cm<sup>2</sup>。

經由遮罩圖案的曝光方法有使遮罩圖案與多層印刷配線板密接而進行的接觸曝光法、以及不密接而使用平行光線進行曝光的非接觸曝光法，使用哪一方法均可。另外，於樹脂層上存在支撐體的情況下，可自支撐體上曝光，亦可於將支撐體剝離後曝光。

#### 【0130】 [顯影步驟]

於本實施方式中，視需要亦可包括顯影步驟。

即，於樹脂層上不存在支撐體的情況下，曝光步驟後，藉由濕式顯影將未光硬化的部分（未曝光部）去除而進行顯影，藉此可形成絕緣層的圖案。另外，於樹脂層上存在支撐體的情況下，於曝光步驟後，於將該支撐體去除後藉由濕式顯影將未光硬化的部分（未曝光部）去除而進行顯影，藉此可形成絕緣層的圖案。

【0131】 於濕式顯影的情況下，作為顯影液，只要是將未曝光部分選擇性地溶出的顯影液，則並無特別限定。例如可使用環己酮、環戊酮、及  $\gamma$ -丁內酯等有機溶媒；四甲基氫氧化銨水溶液、碳酸鈉水溶液、碳酸鉀水溶液、氫氧化鈉水溶液、及氫氧化鉀水溶液等鹼性顯影液。該些顯影液亦能夠單獨使用一種或適當混合使用兩種以上。

【0132】 另外，作為顯影方法，例如可藉由浸漬、覆液、噴霧、搖動浸漬、刷洗、刮擦（scraping）等公知的方法進行。於圖案形成中，視需要亦可併用該些顯影方法。另外，作為顯影方法，使用高壓噴霧時會進一步提高解析度，因此適宜。作為採用噴霧方式時的噴霧壓力，較佳為 0.02 MPa~0.5 MPa。

**【0133】 [後烘烤步驟]**

於曝光步驟結束後或顯影步驟結束後進行後烘烤步驟，形成絕緣層（硬化物）。作為後烘烤步驟，可列舉利用高壓水銀燈的紫外線照射步驟、利用潔淨烘箱的加熱步驟等，亦能夠併用該些步驟。於照射紫外線的情況下，可視需要調整其照射量，例如可以  $50 \text{ mJ/cm}^2 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$  左右的照射量進行照射。另外，加熱的條件可視需要適當選擇，但較佳為於  $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  且 20 分鐘～180 分鐘的範圍、更佳為於  $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  且 30 分鐘～60 分鐘的範圍內選擇。

**【0134】 [導體層形成步驟]**

於形成絕緣層（硬化物）後，藉由乾式鍍敷於絕緣層表面形成導體層。作為乾式鍍敷，可使用蒸鍍法、濺鍍法、及離子鍍敷法等公知的方法。蒸鍍法（真空蒸鍍法）例如是將多層印刷配線板放入真空容器內而將金屬加熱蒸發，藉此可於絕緣層上形成金屬膜。濺鍍法例如是亦將多層印刷配線板放入真空容器內，導入氬等惰性氣體並施加直流電壓，使離子化的惰性氣體與靶金屬碰撞，利用敲擊出的金屬而可於絕緣層上形成金屬膜。

**【0135】** 繼而，藉由無電解鍍敷或電解鍍敷等形成導體層。作為之後的圖案形成的方法，例如可使用減成（**subtractive**）法、半加成（**semi-additive**）法等。

**【0136】 [密封用材料]**

本實施方式的密封用材料包含本實施方式的樹脂組成物。作

為密封用材料的製造方法，可適當應用一般公知的方法，並無特別限定。例如，可藉由使用公知的混合器將本實施方式的樹脂組成物與密封材料用途中一般使用的各種公知的添加劑或溶媒等混合來製造密封用材料。再者，混合時，本實施方式的馬來醯亞胺化合物、各種添加劑、溶媒的添加方法可適當應用一般公知的方法，並無特別限定。

#### 【0137】 [纖維加強複合材料]

本實施方式的纖維加強複合材料包含本實施方式的樹脂組成物以及加強纖維。作為加強纖維，可使用一般公知者，並無特別限定。例如可列舉：E 玻璃、D 玻璃、L 玻璃、S 玻璃、T 玻璃、Q 玻璃、UN 玻璃、NE 玻璃、球狀玻璃等玻璃纖維；碳纖維；聚芳醯胺纖維；硼纖維；聚對伸苯基苯並二噁唑（poly-p-phenylene benzobisoxazole，PBO）纖維；高強力聚乙烯纖維；氧化鋁纖維；碳化矽纖維。關於加強纖維的形態及排列，並無特別限定，可自織物、不織布、氈、針織物、絲帶、單向股線、粗紗、及短切材等中適當選擇。另外，作為加強纖維的形態，亦可應用預成形體（將包含加強纖維的織物基布積層而成者或利用縫線將其縫合一體化而成者、或者立體織物或編織物等纖維結構物）。

【0138】 作為該些纖維加強複合材料的製造方法，可適當應用一般公知的方法，並無特別限定。例如可列舉液態複材成型（liquid composite molding）法、樹脂膜浸漬（resin film infusion）法、繞線（filament winding）法、手積層（hand lay-up）法、及拉擠

(pultrusion) 法。該些中，作為液態複材成型法之一的樹脂轉注成形 (resin transfer molding) 法可將金屬板、泡沫芯、蜂窩芯等預成形體以外的原材料預先設置於成形模內，因此能夠應對各種用途，故可較佳地用於以短時間大量生產形狀相對較複雜的複合材料的情況。

#### 【0139】 [接著劑]

本實施方式的接著劑包含本實施方式的樹脂組成物。作為接著劑的製造方法，可適當應用一般公知的方法，並無特別限定。例如，可藉由使用公知的混合器將本實施方式的樹脂組成物與接著劑用途中一般使用的各種公知的添加劑或溶媒等進行混合來製造接著劑。再者，混合時，本實施方式的馬來醯亞胺化合物、各種添加劑、溶媒的添加方法可適當應用一般公知的方法，並無特別限定。

#### 【0140】 [半導體裝置]

由所述樹脂組成物形成的耐熱性樹脂被膜可用於半導體裝置或多層配線板等電子零件、有機電致發光 (electroluminescence, EL) 顯示裝置。具體而言，適宜地用於半導體的鈍化膜、半導體元件的表面保護膜、層間絕緣膜、再配線層的絕緣膜、高密度安裝用多層配線的層間絕緣膜、電感器或表面聲波 (surface acoustic wave, SAW) 濾波器等電子零件的層間絕緣膜、有機電場發光元件的絕緣膜或平坦層等的用途，但並不限定於此，可採用各種結構。

【0141】 所述樹脂組成物亦可以乾膜抗蝕劑的形態使用。即，對於所述樹脂組成物，使用輥塗機、模塗機、刮刀塗佈機、棒塗機、凹版塗佈機等將該化合物及組成物塗佈於基膜上後，於設定為 45℃ 至 140℃ 的乾燥爐中進行乾燥，將規定量的溶劑去除，或視需要積層覆蓋膜等，藉此可製成乾膜抗蝕劑。此時，基膜上的抗蝕劑的厚度被調整為 2 μm 至 200 μm。作為基膜及覆蓋膜，例如使用聚酯、聚丙烯、聚乙烯、三乙醯纖維素 ( triacetyl cellulose, TAC )、聚醯亞胺等的膜。該些膜中，視需要亦可使用藉由矽酮系脫模處理劑或非矽酮系脫模處理劑進行了處理的膜。若作為乾膜抗蝕劑供給，則能夠省略於支撐體上的塗佈及乾燥的步驟，可更簡便地使用感光性樹脂組成物。

#### [實施例]

【0142】 以下，基於實施例及比較例更具體地說明本發明，但本發明並不限定於以下實施例。再者，實施例中的「份」及「%」是質量基準。再者，分別以如下方式進行各實施例及比較例中的相容性及光硬化性、耐熱性（玻璃轉移溫度 ( T<sub>g</sub> )）、熱穩定性（5% 重量減少溫度 ( T<sub>d5</sub> )）的評價。

分子量的測定條件如下所述。

機型：東曹 ( TOSOH ) HLC-8220GPC

管柱：Super HZM-N

溶離液：四氫呋喃 ( tetrahydrofuran, THF )；0.35 ml/min、40℃

檢測器：示差折射計（refractive index，RI）

分子量標準：聚苯乙烯

【0143】 < 雙馬來醯亞胺化合物（A） >

【0144】 合成例 1（A-1）

於安裝有溫度計、回流冷卻器、迪安-斯塔克（Dean-Stark）裝置、粉體導入口、氮導入裝置及攪拌裝置的 1 L 的圓底燒瓶中，投入 165 g 的甲苯與 165 g 的 N-甲基吡咯啉酮。接著，加入間二甲苯二胺（三菱氣體化學股份有限公司製造）17.6 g（0.16 mol）與普瑞阿明（PRIAMINE）1075（日本禾大（Croda Japan）股份有限公司製造）29.9 g（0.06 mol），繼而緩慢加入甲磺酸 20.9 g（0.22 mol）而形成鹽。攪拌大致 10 分鐘而加以混合，繼而向攪拌而成的混合物中緩慢加入 4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐（48.2 g，0.11 mol）。將混合物加熱回流 6 小時，形成了胺末端的二醯亞胺。至此時，獲得了來自該縮合的生成水的理論量。反應混合物被冷卻至室溫以下，並向燒瓶中加入馬來酸酐 25.5 g（0.26 mol）。將混合物進一步回流 8 小時，獲得期望量的生成水。冷卻至室溫後，利用水（100 ml×五次）清洗有機層，將鹽及未反應的原料去除，獲得雙馬來醯亞胺化合物的清漆。其後，將清漆滴加至 1,000 g 的甲醇中，藉此實施再沈澱步驟，將溶劑去除並使其乾燥，藉此獲得目標淡褐色固體的雙馬來醯亞胺化合物 55 g（產率 55%， $M_w=3,700$ ）（A-1）。

【0145】 合成例 2（A-2）

使用專利文獻日本專利特開 2021-123672 號公報的實施例 1 記載的方法用已知的方法合成。

於安裝有溫度計、回流冷卻器、迪安-斯塔克 (Dean-Stark) 裝置、粉體導入口、氮導入裝置及攪拌裝置的 1 L 的圓底燒瓶中，投入 268 g 的甲苯與 268 g 的 N-甲基吡咯啉酮。接著，加入異氟爾酮二胺 49.0 g (0.29 mol)，繼而緩慢加入甲磺酸 42.6 g (0.44 mol) 而形成鹽。攪拌大致 10 分鐘而加以混合，繼而向攪拌而成的混合物中緩慢加入均苯四甲酸酐 48.3 g (0.22 mol)。將混合物加熱回流 6 小時，形成了胺末端的二醯亞胺。至此時，獲得了來自該縮合的生成水的理論量。反應混合物被冷卻至室溫以下，並向燒瓶中加入馬來酸酐 15.6 g (0.16 mol)。將混合物進一步回流 8 小時，獲得期望量的生成水。冷卻至室溫後，利用水 (100 ml×五次) 清洗有機層，將鹽及未反應的原料去除，獲得雙馬來醯亞胺化合物的清漆。其後，將清漆滴加至 1,000 g 的甲醇中，藉此實施再沈澱步驟，將溶劑去除並使其乾燥，藉此獲得目標淡褐色固體的雙馬來醯亞胺化合物 83 g (產率 83%， $M_w=3,200$ ) (A-2)。

#### 【0146】 <馬來醯亞胺化合物 (B)>

作為馬來醯亞胺化合物 (B)，準備以下兩種化合物。

(B-1) 馬來醯亞胺化合物

日本化藥 (股) 製造，商品名「MIZ-001」

(B-2) 馬來醯亞胺化合物

人工分子公司 (Designer Molecules Inc.) 製造，商品名

「BMI-1500」

【0147】 <光聚合起始劑 (C)>

乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基肟)(日本巴斯夫(BASF Japan)製造,「豔佳固(IRGACURE) OXE-02」)

【0148】 (實施例 1~實施例 5 及比較例 1~比較例 3)

調配表 1 所示的調配量(質量份)的(A)成分~(C)成分、作為有機溶劑(G)的環戊酮 103 質量份,製備實施例 1~實施例 5 及比較例 1~比較例 3 的感光性樹脂組成物。

【0149】 <特性評價>

針對所製作的硬化性樹脂組成物及硬化膜,測定了下述諸特性。將結果示於表 1。

【0150】 [相容性]

所謂目視的相容性,是指對於調配成分(A)~成分(G)並進行攪拌後的硬化性樹脂組成物以目視觀察而得的狀態。相容性良好的情況是指無析出物等而能夠於基材進行塗佈等,相容性差的情況是指有析出物等而難以於基材進行塗佈等。

(評價基準)

○: 無析出物

×: 有析出物

【0151】 [製膜性]

首先,使用敷料器將各實施例及比較例中獲得的感光性樹脂

組成物塗佈於厚度 18  $\mu\text{m}$  的軋製銅箔 (BHY-82F-HA-V2 (商品名), JX 金屬股份有限公司製造) 上後, 於溫度 80°C 下乾燥 30 分鐘, 於銅箔上形成膜狀感光性樹脂組成物。對感光性樹脂組成物的塗佈厚度進行調整, 使得乾燥後的膜狀感光性樹脂組成物的膜厚成為 20  $\mu\text{m}$ 。使用能夠照射包含波長 405 nm (h 射線) 的活性能量線的光源 (牛尾 (USHIO) (股) 製造的超高壓水銀燈 500 W 多光 (MultiLight) (商品名)), 以曝光量 3000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  對該膜狀感光性樹脂組成物進行曝光, 繼而, 於氮環境下於溫度 250°C 下加熱 60 分鐘而使其硬化後, 藉由蝕刻將銅箔去除, 藉此獲得硬化膜。將獲得硬化膜的情況設為硬化性○, 將於蝕刻步驟中無法進行膜取出、難以取得硬化膜的物性的情況設為製膜性×。

#### 【0152】 [玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>) 評價]

使用動態黏彈性測定裝置 (DMA) (TA 儀器 (TA Instruments) 公司製造的 RSA-G2) 對藉由上述而製作的雙馬來醯亞胺的硬化物的動態黏彈性進行測定 (頻率 1 Hz, 拉伸模式, 升溫速度 5°C/min), 藉由損耗角正切 ( $\tan\delta$ ) 的極大值求出玻璃轉移溫度。進而, 就相容性的觀點而言, 對  $\tan\delta$  峰值波形進行驗證, 對峰值的數量進行計數。將結果示於表 1。

#### 【0153】 [耐熱分解性]

將藉由上述而製作的硬化膜切成 4 mm 見方, 於測定用的盤中秤取 1.0 mg~5.0 mg, 於空氣流量 100 mL/sec、升溫速度 10°C/min 的條件下, 測定 5% 重量減少率 (Td5)。測定裝置使用了熱重

分析/差示掃描量熱計 ( thermogravimetric analysis/differential scanning calorimeter , TGA/DSC ) 1 ( 梅特勒 托利多 ( METTLER TOLEDO ) 製造 )。

【0154】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
A-1	20	50	80	50	80			
A-2								50
B-1	80	50	20			100		50
B-2				50	20		100	
C	3	3	3	3	3	3	3	3
G	103	103	103	103	103	103	103	103
相容性	○	○	○	○	○	○	○	×
製膜性	○	○	○	○	○	○	○	無法製膜
Tg (°C)	91	111	164	75	166	71	45	無法測定
Td5 (°C)	325	349	352	345	358	312	315	無法測定

【0155】 如根據表 1 所示的結果而明確般，藉由使用本發明的感光性樹脂組成物，相容性、光硬化性良好，且可達成柔軟性馬來醯亞胺化合物的耐熱性的提高、或芳香族馬來醯亞胺化合物的光硬化性提高。

[產業上之可利用性]

【0156】 如以上說明般，本發明能夠利用光進行光硬化膜製作，能夠有效利用柔軟性馬來醯亞胺的柔軟性 or 高光硬化性，及芳香族馬來醯亞胺的耐熱性此兩者。

因此，此種本發明的雙馬來醯亞胺化合物、感光性樹脂組成物作為半導體元件的表面保護膜、層間絕緣膜、及再配線層的絕緣膜等非常有用。

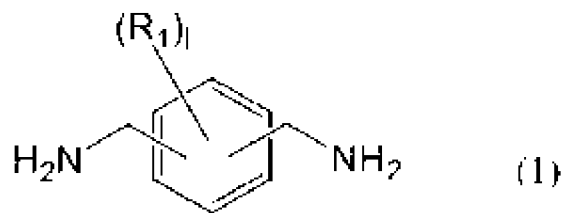
【符號說明】

【0157】

無

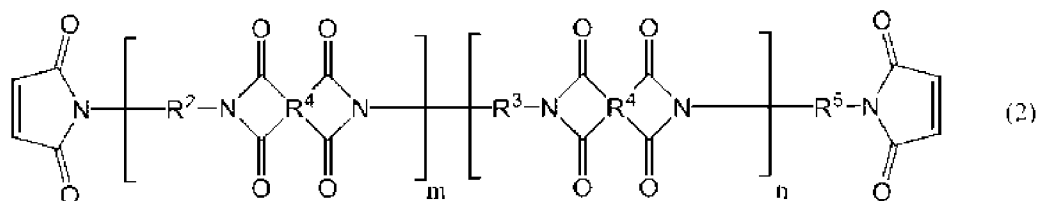
## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種樹脂組成物，包含：具有環狀醯亞胺鍵的雙馬來醯亞胺化合物(A)，是使下述式(1)所表示的芳香族二胺(a-1)、四元酸二酐(a-3)與馬來酸酐反應而得；以及馬來醯亞胺化合物(B)，包含源自二聚物二胺的結構；



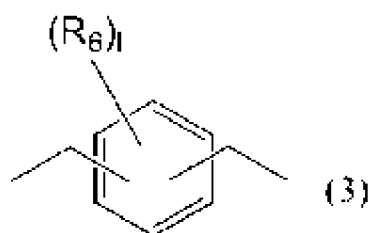
( $R_1$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷基、鹵素原子、羥基、或碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷氧基； $l$  各自獨立地表示 1~4 的整數)。

【請求項2】 一種樹脂組成物，包含：下述式(2)所表示的雙馬來醯亞胺化合物(A)；以及馬來醯亞胺化合物(B)，包含源自二聚物二胺的結構；



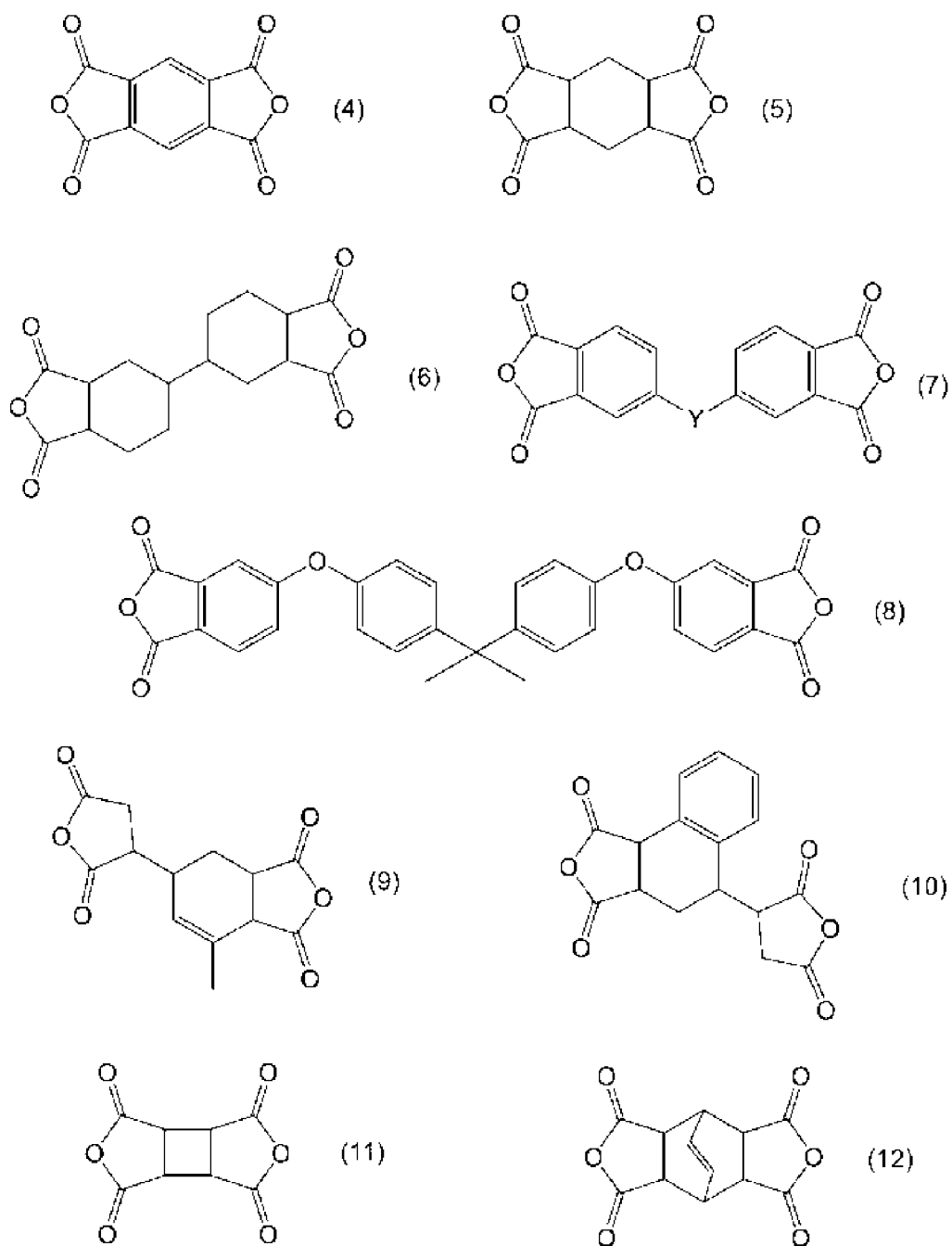
(式(2)中， $R_4$  獨立地表示源自四元酸二酐(a-3)的包含環狀結構的四價有機基； $R_3$  獨立地為碳數 6~200 的二價烴基； $R_2$

獨立地由下述式 (3) 表示； $R_5$  為  $R_2$  或  $R_4$ ； $m$  為 1~100， $n$  為 0~100；另外，由  $m$  及  $n$  括起來的各重複單元的順序並無限定，鏈結樣式可為交替，亦可為嵌段，亦可為無規)；

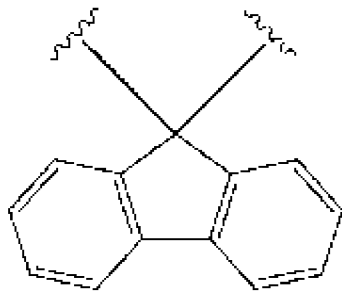


( $R_6$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷基、鹵素原子、羥基、或碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀的烷氧基； $1$  各自獨立地表示 1~4 的整數)。

**【請求項3】** 如請求項 1 或 2 所述的樹脂組成物，包括所述四元酸二酐 (a-3) 包含選自由下述式 (4) 至式 (12) 所組成的群組中的化合物的所述雙馬來醯亞胺化合物 (A)；



(式(8)中，Y表示  $C(CF_3)_2$ 、 $SO_2$ 、 $CO$ 、氧原子、直接鍵結或下述式(13)所表示的二價連結基)；



(13)

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的樹脂組成物，更包含光硬化起始劑（C）。

【請求項5】 一種硬化物，包含如請求項 1 或 2 所述的樹脂組成物。

【請求項6】 一種半導體元件，包括包含如請求項 1 或 2 所述的樹脂組成物的表面保護膜、層間絕緣膜、或再配線層的絕緣膜。

【請求項7】 一種乾膜抗蝕劑，是藉由基材夾持如請求項 1 或 2 所述的樹脂組成物而得。