



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117529509 B

(45) 授权公告日 2025.01.10

(21) 申请号 202280043127.4

(22) 申请日 2022.06.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 117529509 A

(43) 申请公布日 2024.02.06

(30) 优先权数据
2021-099115 2021.06.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/023706 2022.06.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/264985 JA 2022.12.22

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 熊泽优音 片桐俊介 铃木卓也

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.
C08F 22/40 (2006.01)
H05K 3/46 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2018090728 A, 2018.06.14
WO 2020262577 A1, 2020.12.30
审查员 夏兰英

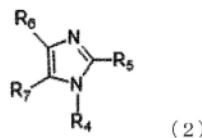
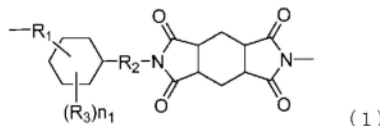
权利要求书3页 说明书57页 附图4页

(54) 发明名称

树脂组合物、树脂片、多层印刷电路板、及半导体装置

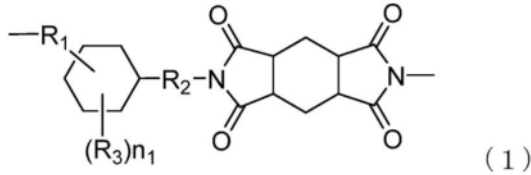
(57) 摘要

本发明提供：在用于多层印刷电路板的制作时，在曝光工序中不阻碍光固化反应、对各种活性能量射线具有优异的光固化性、在显影工序中能够赋予优异的碱显影性、并且得到的绝缘层与钛等粘接性的金属具有优异的密合性的树脂组合物、树脂片、多层印刷电路板、及半导体装置。本发明的树脂组合物包含双马来酰亚胺化合物(A)和下述式(2)所示的咪唑化合物(B)，所述双马来酰亚胺化合物(A)包含下述式(1)所示的结构单元和位于分子链的两末端的马来酰亚胺基。



1. 一种树脂组合物,其包含双马来酰亚胺化合物(A)、咪唑化合物(B)、含有1个以上羧基的化合物(C)和光固化引发剂(E),

所述双马来酰亚胺化合物(A)包含下述式(1)所示的结构单元和位于分子链的两末端的马来酰亚胺基,



式(1)中, R_1 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基, R_2 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基, R_3 各自独立地表示氢原子、碳数1~16的直链状或支链状的烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的烯基, n_1 各自独立地表示1~10的整数,

所述咪唑化合物(B)包含选自由2-十一烷基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-十一烷基咪唑和2,4,5-三苯基咪唑组成的组中的至少1种,

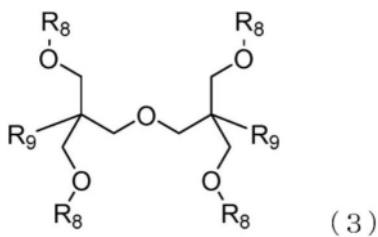
所述双马来酰亚胺化合物(A)的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为30~80质量份,

所述咪唑化合物(B)的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0.3~10质量份,

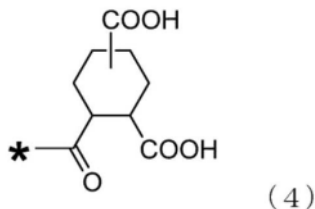
所述光固化引发剂(E)的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0.1~10质量份,

所述含有1个以上羧基的化合物(C)的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0.1~30质量份,

所述含有1个以上羧基的化合物(C)包含下述式(3)所示的化合物,

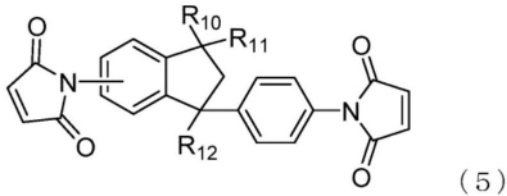


式(3)中, R_8 各自独立地表示下述式(4)所示的基团或氢原子, R_9 各自独立地表示氢原子、或者碳数1~6的直链状或支链状的烷基,其中,至少1个 R_8 为下述式(4)所示的基团,

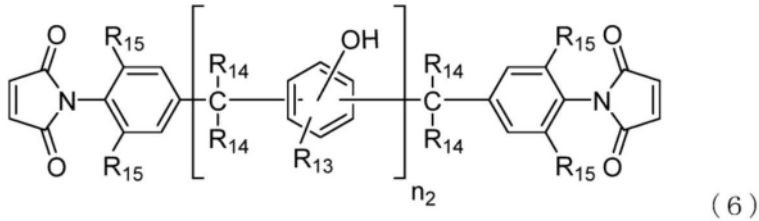


式(4)中,—*表示原子键。

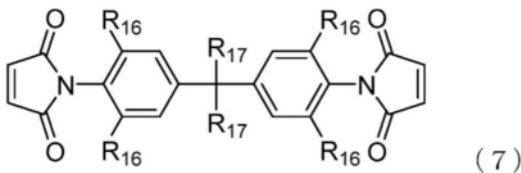
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其还包含选自由下述式(5)所示的化合物、下述式(6)所示的化合物、下述式(7)所示的化合物、下述式(8)所示的化合物、下述式(9)所示的化合物、及下述式(10)所示的化合物组成的组中的至少1种马来酰亚胺化合物(D),



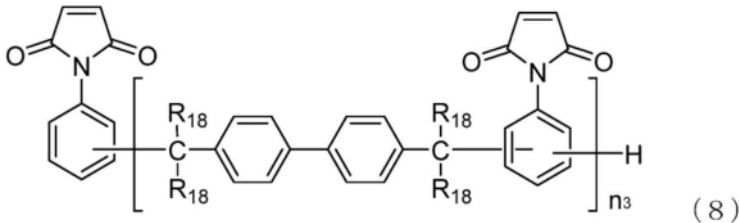
式(5)中, R_{10} 、 R_{11} 、及 R_{12} 各自独立地表示氢原子、或者任选具有取代基的碳数1~8的直链状或支链状的烷基,



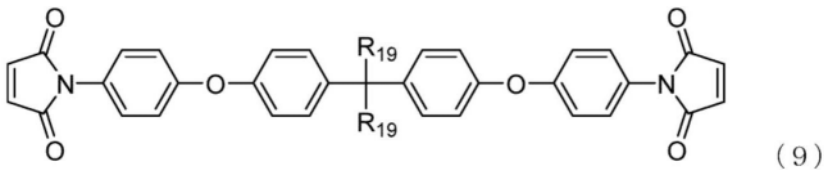
式(6)中, R_{13} 、 R_{14} 、及 R_{15} 各自独立地表示氢原子、羟基、或者任选具有取代基的碳数1~6的直链状或支链状的烷基, n_2 表示1~10的整数,



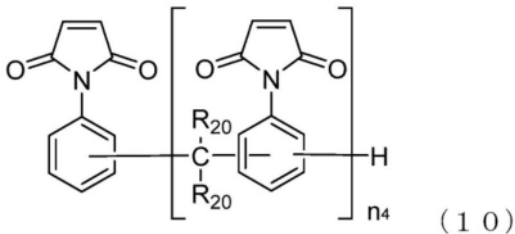
式(7)中, R_{16} 各自独立地表示氢原子、甲基、或乙基, R_{17} 各自独立地表示氢原子或甲基,



式(8)中, R_{18} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_3 表示1~10的整数,



(式(9)中, R_{19} 各自独立地表示氢原子、甲基、或乙基,



式(10)中, R_{20} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_4 表示1~10的整数。

3. 一种树脂片,其具有:支撑体、和配置于所述支撑体的单面或两面的树脂层,所述树脂层包含权利要求1所述的树脂组合物。

4. 根据权利要求3所述的树脂片,其中,所述树脂层的厚度为1~50 μm 。

5. 一种多层印刷电路板,其具有:绝缘层、和形成于所述绝缘层的单面或两面的导体层,
所述绝缘层包含权利要求1所述的树脂组合物。
6. 一种半导体装置,其包含权利要求1所述的树脂组合物。

树脂组合物、树脂片、多层印刷电路板、及半导体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、树脂片、多层印刷电路板及半导体装置。

背景技术

[0002] 由于多层印刷电路板的小型化、及高密度化,正在盛行将多层印刷电路板中使用的层叠板薄型化的研究。随着薄型化,对绝缘层也要求薄型化,正在谋求不含玻璃布的树脂片。作为绝缘层的材料的树脂组合物中,热固化性树脂为主流,用于在绝缘层间获得导通的钻孔通常通过激光加工来进行。

[0003] 另一方面,基于激光加工的钻孔存在孔数越多的高密度基板则加工时间越长的的问题。因此,近年来要求下述树脂片:其通过使用利用光线等的照射,曝光部会进行固化(曝光工序),未曝光部可去除(显影工序)的树脂组合物,从而能通过曝光及显影工序一次性进行钻孔加工。

[0004] 作为曝光的方法,使用将汞灯作为光源并隔着光掩模进行曝光的方法,要求在该汞灯的光源下能够适当地进行曝光的材料。将该汞灯作为光源的曝光法使用ghi混合射线(g射线的波长436nm、h射线的波长405nm、i射线的波长365nm)等,可以选择通用的光固化引发剂。另外,近年来,作为曝光法,基于图案的数字数据,在不隔着光掩模地对感光性树脂组合物层直接描绘的直接描绘曝光法的导入也在进行。该直接描绘曝光法与隔着光掩模的曝光法相比准精度良好,并且能够得到高精度的图案,因此尤其适用于需要高密度的布线形成的基板。其光源使用激光等单色光,其中可形成高精度的抗蚀图案的DMD(数字微镜器件, Digital Micromirror Device)方式的装置中,使用波长405nm(h射线)的光源。进而,为了得到更高精度的图案,也在进行以与ghi混合射线相比色差少的i射线(波长365nm)为光源的曝光方法的导入。

[0005] 作为显影方法,从得到高精度的图案的方面出发,使用碱显影。

[0006] 另外,随着导体布线的微细化、及高密度化,对于导体层,正在进行通过溅射法、离子镀膜法、蒸镀法、及化学镀膜法等,在绝缘层的单面或两面上直接形成铜薄膜的方法。但是,这些方法中,例如有若在吸湿状态下、在回流焊工序等中暴露于高温下则导体层与绝缘层的密合性显著降低的问题。

[0007] 因此,为了提高导体层与绝缘层的密合性,已知通过化学药品、物理手段对绝缘层表面进行粗面化的方法,但在经粗面化的绝缘层表面形成微细的导体布线是困难的。因此,已知有在微细的导体布线形成时,在导体层(铜薄膜)与绝缘层间插入钛等粘接性的金属的方法。

[0008] 作为用于形成绝缘层的感光性树脂组合物,专利文献1中记载了包含双马来酰亚胺化合物(固化性树脂)和光自由基聚合引发剂(固化剂)的树脂组合物。

[0009] 另外,专利文献2有关于包含含多元羧基化合物和环氧树脂等固化性树脂的树脂组合物的记载,所述含多元羧基化合物是使双马来酰亚胺与单胺反应后与酸酐反应而得到的。而且,专利文献2中有关于能够得到具有碱显影性的固化物的含多元羧基化合物的记

载。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:W02018/56466A1

[0013] 专利文献2:日本特开2015-229734公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 但是,专利文献1中,使用双马来酰亚胺化合物作为固化性树脂,但通常马来酰亚胺化合物透光性差,因此若包含马来酰亚胺化合物,则光不会充分到达至光固化引发剂,光固化引发剂难以产生自由基,其反应性非常低。因此,专利文献1中,通过在显影前进行追加加热来使马来酰亚胺化合物固化,但由于伴随加热,因此得不到高精度的图案。另外,存在以下问题:即使在导体层与绝缘层之间插入钛等粘接性的金属,固化后的绝缘层也无法获得与钛等粘接性的金属的充分密合性,若在吸湿状态下、在回流焊工序等中暴露于高温下,则密合强度会显著降低。而且,专利文献1中记载的树脂组合物本来碱显影性就不充分,因此在显影后也会残存未曝光的树脂组合物。因此,专利文献1中得不到高精度的图案,无法用于高密度印刷电路板的制造。

[0016] 专利文献2中没有关于与钛等粘接性的金属的密合性的具体记载。而且,含多元羧基化合物必须是使双马来酰亚胺与单胺反应后与酸酐反应来得到,因此工序烦杂。另外,作为单胺,使用芳香族胺化合物,因此该含多元羧基化合物在其结构中包含具有芳香环的酰胺基。因此,该含多元羧基化合物的透光性差、会阻碍光固化反应,因此实际上,难以用于感光性树脂组合物。

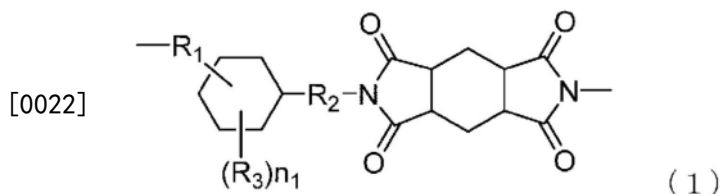
[0017] 因此,本发明是鉴于这样的现有技术的问题而作出的,其提供:用于多层印刷电路板的制作时,在曝光工序中不阻碍光固化反应、对各种活性能量射线具有优异的光固化性,在显影工序中能够赋予优异的碱显影性、并且得到的绝缘层与钛等粘接性的金属具有优异的密合性的树脂组合物、树脂片、多层印刷电路板、及半导体装置。

[0018] 用于解决问题的方案

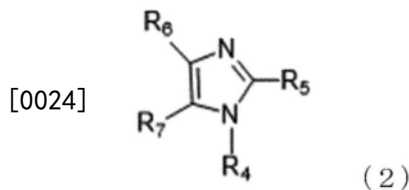
[0019] 本发明人等进行了深入研究,结果发现:对于包含特定的双马来酰亚胺化合物(A)和特定的咪唑化合物(B)的树脂组合物及树脂片,在多层印刷电路板的制作的曝光工序中不阻碍光固化反应,对各种活性能量射线具有优异的光固化性,在显影工序中能够赋予优异的碱显影性,并且,得到的绝缘层与钛等粘接性的金属具有优异的密合性,因此通过使用它们,可得到具有高精度的图案的高密度的印刷电路板、及半导体装置,从而完成了本发明。

[0020] 即,本发明包含以下的内容。

[0021] [1]一种树脂组合物,其包含双马来酰亚胺化合物(A)和下述式(2)所示的咪唑化合物(B),所述双马来酰亚胺化合物(A)包含下述式(1)所示的结构单元和位于分子链的两末端的马来酰亚胺基。



[0023] (式(1)中, R_1 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。 R_2 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。 R_3 各自独立地表示氢原子、碳数1~16的直链状或支链状的烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的烯基。 n_1 各自独立地表示1~10的整数。)

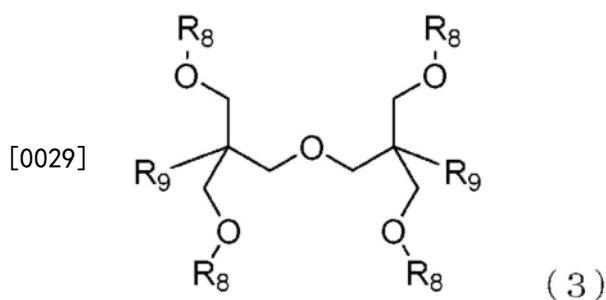


[0025] (式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 各自独立地表示氢原子、醛基、任选具有取代基的碳数1~20的烷基、或任选具有取代基的碳数6~20的芳基, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计为8以上。)

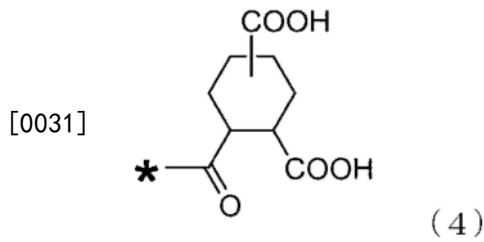
[0026] [2]根据[1]所述的树脂组合物,其中,前述咪唑化合物(B)包含选自由2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1-(三苯基甲基)咪唑、1-(2,6-二异丙基苯基)咪唑、1-(10-羟基癸基)咪唑、1-(2-苯基乙基)-1H-咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-十一烷基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2,4-二苯基-1H-咪唑、4,5-二苯基咪唑、1-三苯甲基咪唑-4-羧基醛、2,4,5-三苯基咪唑、2-(4-羟基苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(4-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(2-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(4-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑、4,5-双(羟基甲基)-2-苯基咪唑、及4-(4,5-二苯基-1H-咪唑-2-基)苯甲腈组成的组中的至少1种以上。

[0027] [3]根据[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,还包含含有1个以上羧基的化合物(C)。

[0028] [4]根据[3]所述的树脂组合物,其中,前述含有1个以上羧基的化合物(C)包含下述式(3)所示的化合物。

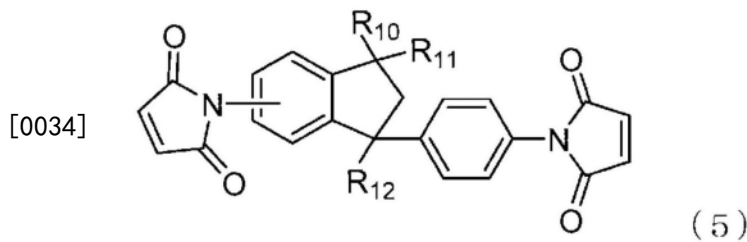


[0030] (式(3)中, R_8 各自独立地表示下述式(4)所示的基团或氢原子。 R_9 各自独立地表示氢原子、或者碳数1~6的直链状或支链状的烷基。其中,至少1个 R_8 为下述式(4)所示的基团。)

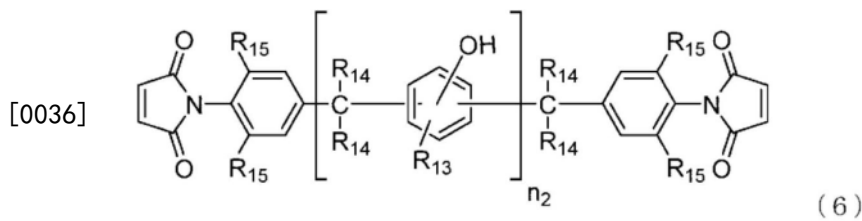


[0032] (式(4)中,—*表示原子键。)

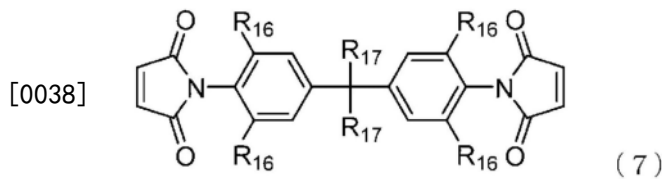
[0033] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的树脂组合物,其还包含选自由下述式(5)所示的化合物、下述式(6)所示的化合物、下述式(7)所示的化合物、下述式(8)所示的化合物、下述式(9)所示的化合物、及下述式(10)所示的化合物组成的组中的至少1种马来酰亚胺化合物(D)。



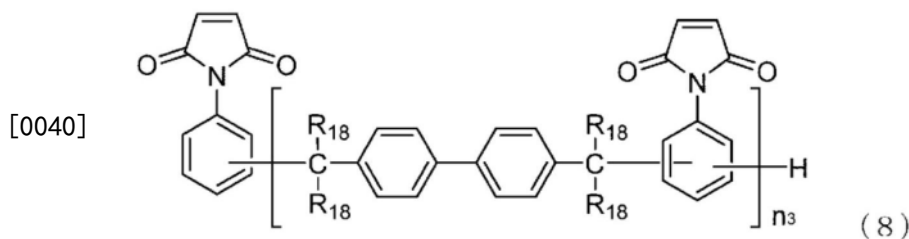
[0035] (式(5)中, R_{10} 、 R_{11} 、及 R_{12} 各自独立地表示氢原子、或者任选具有取代基的碳数1~8的直链状或支链状的烷基。)



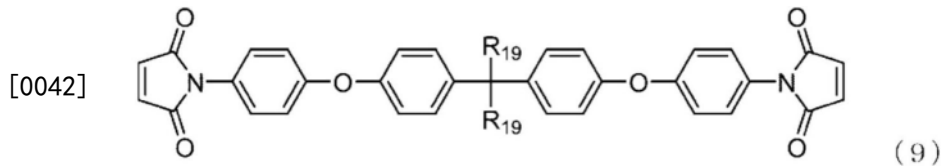
[0037] (式(6)中, R_{13} 、 R_{14} 、及 R_{15} 各自独立地表示氢原子、羟基、或者任选具有取代基的碳数1~6的直链状或支链状的烷基。 n_2 表示1~10的整数。)



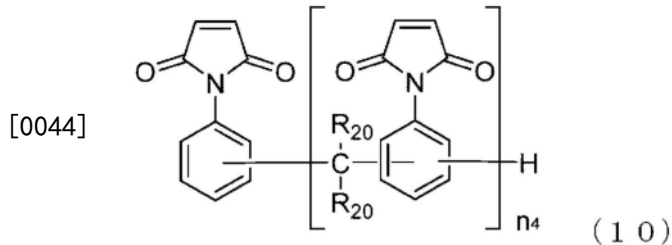
[0039] (式(7)中, R_{16} 各自独立地表示氢原子、甲基、或乙基。 R_{17} 各自独立地表示氢原子或甲基。)



[0041] (式(8)中, R_{18} 各自独立地表示氢原子或甲基。 n_3 表示1~10的整数。)



[0043] (式(9)中, R_{19} 各自独立地表示氢原子、甲基、或乙基。)



[0045] (式(10)中, R_{20} 各自独立地表示氢原子或甲基。 n_4 表示1~10的整数。)

[0046] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物,其还包含光固化引发剂(E)。

[0047] [7]一种树脂片,其具有:支撑体、和配置于前述支撑体的单面或两面的树脂层,前述树脂层包含[1]~[6]中任一项所述的树脂组合物。

[0048] [8]根据[7]所述的树脂片,其中,前述树脂层的厚度为1~50 μm 。

[0049] [9]一种多层印刷电路板,其具有:绝缘层、和形成于前述绝缘层的单面或两面的导体层,前述绝缘层包含[1]~[6]中任一项所述的树脂组合物。

[0050] [10]一种半导体装置,其包含[1]~[6]中任一项所述的树脂组合物。

[0051] 发明的效果

[0052] 利用本发明的树脂组合物及树脂片,在多层印刷电路板的制作的曝光工序中不阻碍光固化反应、对各种活性能量射线具有优异的光固化性,在显影工序中能够赋予优异的碱显影性,并且,得到的绝缘层与钛等粘接性的金属具有优异的密合性,因此通过使用它们,能够提供具有高精细的图案的高密度的印刷电路板、及半导体装置。

附图说明

[0053] 图1为合成例1中得到的光固化引发剂(E1)的 $^1\text{H-NMR}$ 的图。

[0054] 图2为酰胺酸化合物(MA-TMDA)的 $^1\text{H-NMR}$ 的图。

[0055] 图3为马来酰亚胺化合物(TMDM)的 $^1\text{H-NMR}$ 的图。

[0056] 图4为合成例3中得到的化合物(C1)的 $^1\text{H-NMR}$ 的图。

具体实施方式

[0057] 以下,对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)详细地进行说明。以下的本实施方式为用于对本发明进行说明的例示,并不旨在将本发明限定为以下的内容。本发明可以在其要旨的范围内进行适宜变形来实施。

[0058] 需要说明的是,本说明书中的“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”及与其对应的“甲基丙烯酸”这两者。另外,本说明书中,“树脂固体成分”或“树脂组合物中的树脂固体成分”只要没有特别限定,则是指树脂组合物中的除咪唑化合物(B)、含有1个以上羧基的化合物(C)、光固化引发剂(E)、添加剂、溶剂、及填充材料以外的成分,“树脂固体成分100质量份”是指树脂组合物中的除咪唑化合物(B)、含有1个以上羧基的化合物(C)、光固化引发剂(E)、

添加剂、溶剂、及填充材料以外的成分的合计为100质量份。

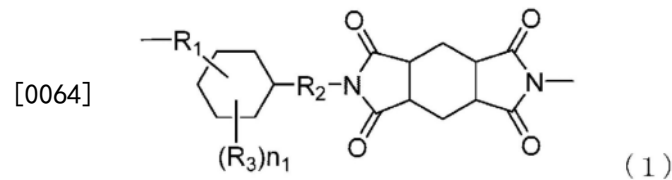
[0059] 本说明书中, M_w 表示质均分子量, M_n 表示数均分子量, M_w/M_n 表示分子量分布。 M_w 、 M_n 、及 M_w/M_n 可以基于凝胶渗透色谱(GPC)法、通过聚苯乙烯标准换算来求出。

[0060] [树脂组合物]

[0061] 本实施方式的树脂组合物包含双马来酰亚胺化合物(A) (也称为成分(A)或双马来酰亚胺化合物(A)) 和式(2)所示的咪唑化合物(B) (也称为成分(B)或化合物(B)), 所述双马来酰亚胺化合物(A)包含式(1)所示的结构单元和位于分子链的两末端的马来酰亚胺基。本实施方式的树脂组合物包含化合物(A)及化合物(B), 适合用于多层印刷电路板的制作。通过使用树脂组合物, 从而在多层印刷电路板的制作的曝光工序中不阻碍光固化反应、对各种活性能量射线具有优异的光固化性, 在显影工序中能够赋予优异的碱显影性, 并且, 得到的绝缘层与钛等粘接性的金属具有优异的密合性。作为钛等粘接性的金属, 例如, 可举出钛、氧化锆、铬、钼、锡、镍、镁、铝、钨、及这些金属的合金。

[0062] (双马来酰亚胺化合物(A))

[0063] 本实施方式的树脂组合物包含双马来酰亚胺化合物(A), 所述双马来酰亚胺化合物(A)包含式(1)所示的结构单元和位于分子链的两末端的马来酰亚胺基。



[0065] 式(1)中, R_1 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。 R_2 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。 R_3 各自独立地表示氢原子、碳数1~16的直链状或支链状的烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的烯基。 n_1 各自独立地表示1~10的整数。

[0066] 关于通过同时包含后述的咪唑化合物(B)和双马来酰亚胺化合物(A), 从而树脂组合物对各种活性能量射线(光线)具有优异的光固化性这点, 本发明人等推测是因为以下的理由。

[0067] 通常, 马来酰亚胺化合物透光性差, 因此若树脂组合物包含马来酰亚胺化合物, 则光不会充分到达至分散于树脂组合物中的光固化引发剂, 光固化引发剂难以产生自由基。因此, 通常马来酰亚胺化合物的光自由基反应难以进行, 即使进行马来酰亚胺单体的自由基聚合、二聚化反应, 其反应性也非常低。

[0068] 但是, 双马来酰亚胺化合物(A)具有式(1)所示的结构单元、即脂环骨架, 因此透光性非常优异。另外, 咪唑化合物(B)也不阻碍透光性, 另外, 不参与光自由基反应, 不与双马来酰亚胺化合物(A)反应。因此, 光充分到达至光固化引发剂, 有效地引起马来酰亚胺的光自由基反应, 使用各种活性能量射线, 能够与根据需要配混的、后述的含有1个以上羧基的化合物(C) (也称为成分(C)或化合物(C))、后述的马来酰亚胺化合物(D) (也称为成分(D)或化合物(D))、及后述的光固化引发剂(E) (也称为成分(E)或引发剂(E))一起光固化。

[0069] 对于双马来酰亚胺化合物, 制备以1质量%包含其的氯仿溶液, 使用包含波长365nm(i射线)的活性能量射线对以1质量%包含双马来酰亚胺化合物的氯仿溶液的透过率进行测定的情况下, 其透过率为5%以上时, 表现非常优异的透光性。另外, 使用包含波长

405nm(h射线)的活性能量射线对以1质量%包含双马来酰亚胺化合物的氯仿溶液的透过率进行测定的情况下,其透过率为5%以上时,表现非常优异的透光性。因此,例如,使用直接描绘曝光法制造高密度且具有高精细的布线形成(图案)的印刷电路板时,即使在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线的情况下,也有效地引起马来酰亚胺的光自由基反应。对于波长365nm(i射线)的透过率,从表现更优异的透光性的方面出发,优选为8%以上、更优选为10%以上。对于波长405nm(h射线)的透过率,从制造更高密度且具有高精细的布线形成(图案)的印刷电路板的方面出发,优选为8%以上、更优选为10%以上。需要说明的是,对于波长365nm(i射线)的透过率、及波长405nm(h射线)的透过率,各自的上限例如为99.9%以下。

[0070] 通常,光固化引发剂有对于长波长区域的光的吸光度变低的倾向。例如,使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线(光线)的情况下,该波长的光为比较长的波长,因此不会被通常的光固化引发剂吸收,如果不使用能够适当地吸收该光从而产生自由基的光固化引发剂,则聚合不会进行。因此,作为后述的光固化引发剂(E),优选使用在对以0.01质量%包含光固化引发剂(E)的氯仿溶液的吸光度进行测定的情况下对波长405nm(h射线)的光而言其吸光度为0.1以上的、表现非常优异的吸光性的光固化引发剂。

[0071] 双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)如前所述,透光性优异,因此例如即使在使用包含波长365nm的活性能量射线、或包含405nm的活性能量射线的情况下,光也会充分到达至光固化引发剂,使用由光固化引发剂产生的自由基的自由基反应会进行,对于配混有大量双马来酰亚胺化合物(A)的组合物而言也能实现光固化。

[0072] 通常,马来酰亚胺化合物由于水溶性极低,与碱显影液中的碱成分不具有反应性,因此难以获得碱显影性。但是,通过使树脂组合物包含双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B),从而具有优异的光固化性,并且具有非常良好的碱显影性。该理由尚不确定,但本发明人等推测如下。

[0073] 即,双马来酰亚胺化合物(A)具有较长链且柔软的结构,而且,不具有与碱显影液中的碱成分引起相互作用那样的结构。另外,对于咪唑化合物(B),也不具有与碱显影液中的碱成分引起相互作用那样的结构。因此,双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)在碱显影液中,例如在保持根据需要配混的化合物(C)等其他成分的结构的状态下、随着在碱显影液中的溶解,能够溶解于碱显影液。因此,推测在显影工序中,即使碱显影液流入到未曝光部(树脂组合物),双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)也不会阻碍与碱显影液中的碱成分显示相互反应的成分,树脂组合物具有优异的碱显影性。

[0074] 进而,通常,在印刷电路板的制造时,为了提高导体层与绝缘层的密合性,钛等粘接性的金属被插入到导体层(铜薄膜)与绝缘层之间。但是,绝缘层表面不充分存在与钛等金属具有粘接性的官能团的情况下,即使在导体层与绝缘层之间插入钛等粘接性的金属,固化后的绝缘层也无法获得与钛等粘接性的金属的充分的密合性。因此,绝缘层若在吸湿状态下、在回流焊工序等中暴露于高温,则有导体层与绝缘层的密合强度显著降低、发生剥离的担心。另一方面,通过使树脂组合物包含马来酰亚胺化合物(A)和咪唑化合物(B),从而得到的绝缘层与钛等粘接性的金属具有优异的密合性。该理由尚不确定,但本发明人等推测如下。

[0075] 即,咪唑化合物(B)如前述,不参与光自由基反应,不与双马来酰亚胺化合物(A)反

应。因此,在基于双马来酰亚胺化合物(A)的光固化后的固化物(绝缘层)中,咪唑化合物(B)也能够保持其结构的状态下存在。而且,咪唑化合物(B)与特定的官能团一起,由于官能团中包含的碳数的合计为8以上,体积大,因此即使在树脂组合物中包含具有羧基的化合物,也不易形成盐,能够在直到插入钛等粘接性的金属之前,在保持其结构的状态下存在。咪唑化合物与金属的密合性优异,因此,绝缘层能够获得与钛等粘接性的金属的充分的密合性,推测绝缘层即使在吸湿状态下、在回流焊工序等中暴露于高温下,也能够维持与导体层的优异的密合强度。

[0076] 基于以上,本实施方式的树脂组合物在多层印刷电路板的制作的曝光工序中不阻碍光固化反应、对各种活性能量射线具有优异的光固化性,在显影工序中能够赋予优异的碱显影性,并且得到的绝缘层与钛等粘接性的金属具有优异的密合性。另外,得到的固化物的耐热性、绝缘可靠性、及热稳定性也优异。因此,根据本实施方式,能够适当地形成多层印刷电路板及半导体装置中的保护膜、及绝缘层,可得到具有高精度的图案的高密度的印刷电路板、及半导体装置。

[0077] 双马来酰亚胺化合物(A)只要发挥本发明的效果,就没有特别限定,从可得到适当的粘度、能够抑制清漆的粘度上升的方面出发,质均分子量优选为100~5000、更优选为300~4500。

[0078] 接着,对双马来酰亚胺化合物(A)的结构进行说明。

[0079] 双马来酰亚胺化合物(A)的式(1)中, R_1 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。作为 R_1 ,从得到适当的粘度,能够控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为直链状或支链状的亚烷基、更优选为直链状的亚烷基。

[0080] 作为亚烷基的碳数,从得到更适当的粘度、能够更适当地控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0081] 作为直链状或支链状的亚烷基,例如,可举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、2,2-二甲基亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十二烷基、亚十一烷基、亚十三烷基、亚十四烷基、亚十五烷基、亚十六烷基、新亚戊基、二甲基亚丁基、甲基亚己基、乙基亚己基、二甲基亚己基、三甲基亚己基、甲基亚庚基、二甲基亚庚基、三甲基亚庚基、四甲基亚庚基、乙基亚庚基、甲基亚辛基、甲基亚壬基、甲基亚癸基、甲基亚十二烷基、甲基亚十一烷基、甲基亚十三烷基、甲基亚十四烷基、及甲基亚十五烷基。

[0082] 作为亚烯基的碳数,从得到更适当的粘度、能够更适当地控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0083] 作为直链状或支链状的亚烯基,例如,可举出亚乙烯基、1-甲基亚乙烯基、亚芳基、亚丙烯基、亚异丙烯基、1-亚丁烯基、2-亚丁烯基、1-亚戊烯基、2-亚戊烯基、亚异戊基、亚环戊烯基、亚环己烯基、及二亚环戊二烯基等。

[0084] 式(1)中, R_2 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。作为 R_2 ,从得到更适当的粘度、能够进一步控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为直链状或支链状的亚烷基、更优选为直链状的亚烷基。

[0085] 作为亚烷基的碳数,从得到更适当的粘度、能够更适当地控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0086] 作为直链状或支链状的亚烷基,可以参照前述的 R_1 。

[0087] 作为亚烯基的碳数,从得到更适当的粘度、能够更适当地控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0088] 作为直链状或支链状的亚烯基,可以参照前述的 R_1 。

[0089] 式(1)中, R_1 与 R_2 任选相同或不同,从能够更容易地合成双马来酰亚胺化合物(A)的方面出发,优选为相同。

[0090] 式(1)中, R_3 各自独立地表示氢原子、碳数1~16的直链状或支链状的烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的烯基。对于 R_3 ,从得到更适当的粘度、能够进一步控制清漆的粘度上升的方面出发,各自独立地优选为氢原子、或者碳数1~16的直链状或支链状的烷基,更优选 R_3 中1~5个基团(R_3)为碳数1~16的直链状或支链状的烷基、且剩余的基团(R_3)为氢原子,进一步优选 R_3 中1~3个基团(R_3)为碳数1~16的直链状或支链状的烷基、且剩余的基团(R_3)为氢原子。

[0091] 作为烷基的碳数,从得到更适当的粘度、能够更适当地控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0092] 作为直链状或支链状的烷基,例如,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-乙基丙基、正丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、叔戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-己基、3-己基、正庚基、正辛基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、2-甲基戊烷-3-基、及正壬基。

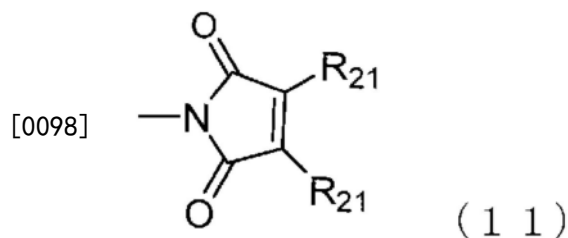
[0093] 作为烯基的碳数,从得到更适当的粘度、能够更适当地控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0094] 作为直链状或支链状的烯基,例如,可举出乙烯基、烯丙基、4-戊烯基、异丙烯基、异戊烯基、2-庚烯基、2-辛烯基、及2-壬烯基。

[0095] 式(1)中, n_1 各自独立地表示1~10的整数。

[0096] 双马来酰亚胺化合物(A)在分子链的两末端具有马来酰亚胺基。两末端是指双马来酰亚胺化合物(A)的分子链中的两个末端,例如,式(1)所示的构成单元处于双马来酰亚胺化合物(A)的分子链的末端的情况下,是指在 R_1 的分子链的末端具有马来酰亚胺基、或在马来酰亚胺环的N原子的分子链的末端具有马来酰亚胺基、或者在这两个末端具有马来酰亚胺基。双马来酰亚胺化合物(A)也可以在分子链的两末端以外具有马来酰亚胺基。

[0097] 马来酰亚胺基由式(11)表示,N原子与双马来酰亚胺化合物(A)的分子链键合。另外,与双马来酰亚胺化合物(A)键合的马来酰亚胺基可以全部相同或不同,优选分子链的两末端的马来酰亚胺基相同。

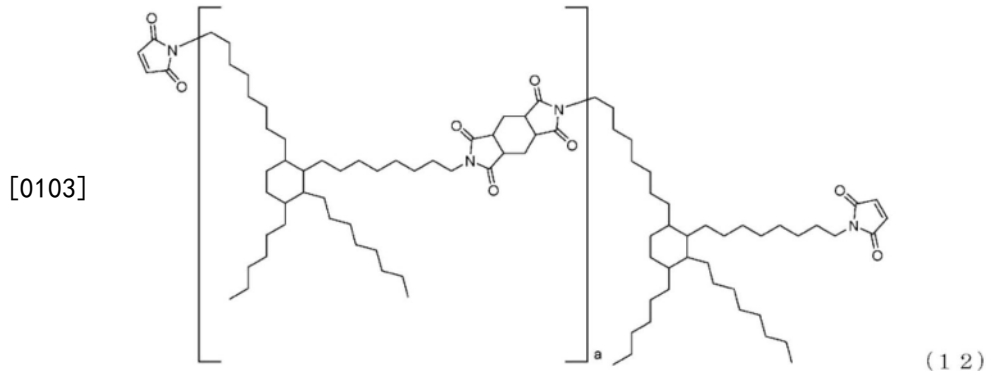


[0099] 式(11)中, R_{21} 各自独立地表示氢原子、或者碳数1~4的直链状或支链状的烷基。从更适当地进行光固化的方面出发,优选两个 R_{21} 均为氢原子。

[0100] 作为烷基的碳数,从更适当地进行光固化的方面出发,优选为1~3、更优选为1~2。

[0101] 作为直链状或支链状的烷基,可以参照前述的 R_3 。

[0102] 作为这样的双马来酰亚胺化合物(A),例如,可举出式(12)所示的马来酰亚胺化合物。这些可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。



[0104] 式(12)中, a 表示1~10的整数。从得到更适当的粘度、能够更适当地控制清漆的粘度上升的方面出发, a 优选为1~6的整数。

[0105] 双马来酰亚胺化合物(A)也可以利用市售品。作为市售品,例如,可举出日本化药公司制MIZ-001(商品名、包含式(12)的马来酰亚胺化合物)。

[0106] 树脂组合物中,对于双马来酰亚胺化合物(A)的含量,从能得到以双马来酰亚胺化合物为主成分的固化物、能够进一步提高光固化性、可得到更优异的耐热性及热稳定性的观点出发,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选包含10~90质量份、更优选包含30~80质量份、进一步优选包含40~75质量份、进一步更优选包含50~70质量份、更进一步优选包含55~65质量份。

[0107] 另外,在树脂组合物中包含双马来酰亚胺化合物(A)和除双马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(D)的情况下,对于双马来酰亚胺化合物(A)的含量,从能得到以双马来酰亚胺化合物为主成分的固化物、能够进一步提高光固化性、可得到更优异的耐热性及热稳定性的观点出发,相对于双马来酰亚胺化合物(A)及马来酰亚胺化合物(D)的合计100质量份,优选包含10~90质量份、更优选包含30~80质量份、进一步优选包含40~75质量份、进一步更优选包含50~70质量份、更进一步优选包含55~65质量份。作为马来酰亚胺化合物(D),优选包含选自由式(5)所示的化合物、式(6)所示的化合物、式(7)所示的化合物、式(8)所示的化合物、式(9)所示的化合物、及式(10)所示的化合物组成的组中的至少1种,更优选包含选自由式(5)所示的化合物、式(6)所示的化合物、及式(7)所示的化合物组成的组中的至少1种,进一步优选包含选自由式(5)所示的化合物及式(6)所示的化合物组成的组中的至少1种。

[0108] 树脂组合物中,在包含双马来酰亚胺化合物(A)和咪唑化合物(B)的同时还包含化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的情况下,对于双马来酰亚胺化合物(A)的含量,从能够赋予更优异的碱显影性、在树脂组合物中不阻碍光固化引发剂、能够表现更良好的固化性的方面出发,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的合计100质量份,优选为10~85质量份、更优选为15~80质量份、进一步优选为30~70质量份、进一步更优选包含40~60质量份。

[0109] 双马来酰亚胺化合物(A)可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0110] (双马来酰亚胺化合物(A)的制造方法)

[0111] 双马来酰亚胺化合物(A)可以通过公知的方法来制造。例如,可以使1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、包含包括二聚体二胺等在内的二胺的单体、马来酸酐在通常80~250℃左右、优选100~200℃左右的温度下、通常进行0.5~50小时左右、优选1~20小时左右的加聚反应而得到加聚物。其后,使加聚物在通常60~120℃左右、优选80~100℃左右的温度下、进行通常0.1~2小时左右、优选0.1~0.5小时左右的酰亚胺化反应即脱水闭环反应,由此得到双马来酰亚胺化合物(A)。

[0112] 二聚体二胺例如通过二聚酸的还原氨基化反应来得到,氨基化反应例如可以通过使用氨及催化剂的还原法等公知的方法(例如,日本特开平9-12712号公报中记载的方法)来进行。二聚酸是指不饱和脂肪酸通过分子间聚合反应等进行二聚化而得到的二元酸。根据合成条件及纯化条件而异,通常除了二聚酸以外,还含有少量单体酸、三聚酸等。反应后得到的分子内会残存双键,但本实施方式中,通过氢化反应,存在于分子内的双键被还原从而成为饱和二元酸者也包含在二聚酸中。二聚酸例如可以通过使用路易斯酸及布朗斯台德酸作为催化剂,进行不饱和脂肪酸的聚合来得到。二聚酸可以通过公知的方法(例如,日本特开平9-12712号公报中记载的方法)来制造。作为不饱和脂肪酸,例如,可举出巴豆酸、肉豆蔻油酸、棕榈油酸、油酸、反油酸、异油酸(vaccenic acid)、鳕油酸(gadoleic acid)、二十碳烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、皮诺敛酸、桐酸、米德酸(mead acid)、二高- γ -亚麻酸、二十碳三烯酸(eicosatrienoic acid)、亚麻油酸(stearidonic acid)、花生四烯酸、二十碳四烯酸(eicosatetraenoic acid)、肾上腺酸、5Z,8Z,10E,12E,14Z-二十碳五烯酸(bosseopentaenoic acid)、奥斯本酸(osbond acid)、鱈鱼酸(clupanodonic acid)、二十四碳五烯酸、二十二碳六烯酸及尼生酸(nisinic acid)。不饱和脂肪酸的碳数通常为4~24,优选为14~20。

[0113] 双马来酰亚胺化合物(A)的制造中,包含二胺的单体优选预先在例如氩、氮等非活性气氛中、在有机溶剂中溶解或分散成浆料状,从而制成包含二胺的单体溶液。然后,1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐优选在有机溶剂中溶解或分散成浆料状后或者以固体的状态添加至上述包含二胺的单体溶液中。

[0114] 通过调整1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐的摩尔数与包含二胺的单体及马来酰亚胺化合物的总量的摩尔数,能够得到任意的双马来酰亚胺化合物(A)。

[0115] 进行加聚反应及酰亚胺化反应时,可以使用各种公知的溶剂。作为溶剂,例如,可举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、及N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、及异佛尔酮等酮类; γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、 γ -己内酯、 ϵ -己内酯、 α -甲基- γ -丁内酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、及乙酸丁酯等酯类;甲醇、乙醇、及丙醇等碳数1~10的脂肪族醇类;苯酚、及甲酚等含芳香族基团的酚类;苯甲醇等含芳香族基团的醇类;乙二醇、及丙二醇等二醇类、或这些二醇类与甲醇、乙醇、丁醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、及甲酚等的单醚或二醚、或这些单醚的酯类等二醇醚类;二噁烷、及四氢呋喃等环状醚类;碳酸亚乙酯、及碳酸亚丙酯等碳酸酯类;脂肪族及甲苯、及二甲苯等芳香族烃类;二甲基亚砜等非质子性极性溶剂。这些溶剂根据需要可以单独使用1种或者可以组合使用2种以上。

[0116] 另外,酰亚胺化反应中,优选使用催化剂。作为催化剂,例如,可以使用叔胺、及脱水催化剂。作为叔胺,优选杂环式的叔胺,例如,可举出吡啶、甲基吡啶、喹啉、及异喹啉等。

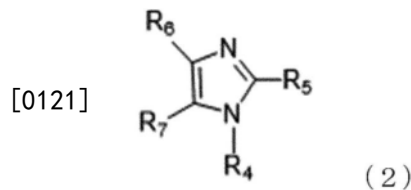
作为脱水催化剂,例如,可举出乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、及三氟乙酸酐等。

[0117] 对于催化剂的添加量,例如,优选将酰亚胺化剂设为相对于酰胺基为0.5~5.0倍摩尔当量程度,将脱水催化剂设为相对于酰胺基为0.5~10.0倍摩尔当量。

[0118] 酰亚胺化反应完成后,可以将该溶液用作双马来酰亚胺化合物(A)溶液,也可以在反应溶剂中投入不良溶剂,将双马来酰亚胺化合物(A)制成固体物质。作为不良溶剂,例如,可举出水、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙二醇、三乙二醇、2-丁醇、2-戊醇、2-己醇、环戊醇、环己醇、苯酚及叔丁醇等。

[0119] (咪唑化合物(B))

[0120] 本实施方式的树脂组合物包含式(2)所示的咪唑化合物(B)。化合物(B)可以单独使用1种或适宜混合2种以上而使用。



[0122] 式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 各自独立地表示氢原子、醛基、任选具有取代基的碳数1~20的烷基、或任选具有取代基的碳数6~20的芳基, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计为8以上。

[0123] 如前述,化合物(B)不阻碍透光性,另外,不参与光自由基反应,不与双马来酰亚胺化合物(A)反应。因此,在多层印刷电路板的制作的曝光工序中,不阻碍光固化反应,能够使用各种活性能量射线适当地得到固化物。

[0124] 另外,化合物(B)不具有与碱显影液中的碱成分引起相互作用这样的结构。因此,在显影工序中,能够得到同时包含双马来酰亚胺化合物(A)和化合物(B)的树脂组合物,曝光后中,能够对未曝光部的树脂组合物赋予优异的碱显影性。

[0125] 进而,化合物(B)具有特定的官能团,并且官能团中包含的碳数的合计为8以上,体积大,因此在光固化后的固化物(绝缘层)中,在直到插入钛等粘接性的金属之前,能够在保持其结构的状态下存在。而且,如前述,咪唑化合物与金属的密合性优异,因此,得到的绝缘层能够获得与钛等粘接性的金属的充分的密合性。因此,绝缘层即使在吸湿状态下、在回流焊工序等中暴露于高温下,也能够维持与导体层的优异的密合强度。

[0126] 对于化合物(B),制备以1质量%包含其的氯仿、或N-甲基吡咯烷酮溶液,使用包含波长365nm(i射线)的活性能量射线对以1质量%包含化合物(B)的氯仿、或N-甲基吡咯烷酮溶液的透过率进行测定的情况下,其透过率优选为5%以上。为该化合物(B)时,表现非常优异的透光性。另外,使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线对以1质量%包含化合物(B)的氯仿、或N-甲基吡咯烷酮溶液的透过率进行测定的情况下,其透过率优选为5%以上。在该情况下也表现非常优异的透光性。若使用这样的化合物(B),则例如有如下倾向:使用直接描绘曝光法制造高密度且具有高精细的布线形成(图案)的印刷电路板时,即使在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线的情况下,也有效地引起马来酰亚胺的光自由基反应。对于波长365nm(i射线)的透过率,从能够得到光固化性更优异的树脂组合物的方面出发,1%以上、2%以上、3%以上、4%以上、及5%以上为依次优选的范围。对于波长405nm(h射线)的透过率,从能够得到光固化性更优异的树脂组合物的方面出发,8%以上、10%以上、20%以上、30%以上、及40%以上为依次优选的范围。需要说明的是,对于波长365nm(i

射线)的透过率、及波长405nm(h射线)的透过率,各自的上限例如为99.9%以下。

[0127] 接着,对咪唑化合物(B)的结构进行说明。

[0128] 咪唑化合物(B)的式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 各自独立地表示氢原子、醛基、任选具有取代基的碳数1~20的烷基、或任选具有取代基的碳数6~20的芳基。

[0129] 作为醛基,例如,可举出甲酰基、或 $*-R_{23}-CHO$ 所示的基团。作为 R_{23} ,例如,可举出碳数的合计为1~20的直链状或支链状的烃基。需要说明的是,*表示与 $R_4 \sim R_7$ 中任意基团的原子键。烃基可以具有取代基。作为这样的取代基,没有特别限定,例如,可举出卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子等)、羟基、氰基、硝基、巯基、杂环基、直链状脂肪族烃基、支链状脂肪族烃基、环状脂肪族烃基、芳基、芳烷基、烷氧基、烯基、酰基、烷氧基羰基、烷酰氧基、芳酰氧基、及烷基甲硅烷基。需要说明的是,作为取代基,优选不含羧基。作为醛基,从得到更良好的相容性的方面出发,优选甲酰基。

[0130] 作为任选具有取代基的碳数1~20的烷基,例如,可举出任选具有取代基的碳数1~20的直链状或支链状的烷基。作为这样的烷基,例如,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、正庚基、正辛基、环己基、2-乙基己基、正壬基、异壬基、对叔丁基环己基、正癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、及二十烷基等。烃基可以具有取代基,作为取代基,可以参照前述。其中,从得到更优异的透光性的方面出发, $R_4 \sim R_7$ 中,优选包含碳数至少为8以上的烷基,更优选包含碳数为10~20的烷基、进一步优选包含碳数为11~18的烷基。另外,从不参与光自由基反应、在固化物中能够使结构保持更长的方面出发,优选不含取代基。包含取代基的情况下、从不参与光自由基反应的方面出发,作为取代基,优选包含卤素原子、羟基、氰基、及芳基。作为取代基中的卤素原子,更优选氟原子、及氯原子。作为取代基中的芳基,更优选苯基。另外,从不易与羧酸形成盐、得到体积更大的结构的方面出发,优选 $R_4 \sim R_7$ 中至少包含苯基甲基、及苯基乙基。

[0131] 作为任选具有取代基的碳数6~20的芳基,例如,可举出苯基、萘基、联苯基、三联苯基、菲基、及蒽基等。作为取代基,可以参照前述。其中,从得到更优异的透光性的方面出发,优选 $R_4 \sim R_7$ 中至少包含苯基。另外,从不参与光自由基反应、在固化物中能够使结构保持更长的方面出发,优选不含取代基。包含取代基的情况下,从不参与光自由基反应的方面出发,作为取代基,优选包含卤素原子、羟基、氰基、直链状脂肪族烃基、及支链状脂肪族烃基。作为取代基中的芳基,更优选苯基。作为取代基中的支链状脂肪族烃基,更优选异丙基。

[0132] 作为 $R_4 \sim R_7$,从得到更优异的透光性、不参与光自由基反应、能够在固化物中使结构保持更长的方面出发,优选至少包含十一烷基、乙基氰基、及苯基。优选 $R_4 \sim R_7$ 中的任意基团包含十一烷基、并且 $R_4 \sim R_7$ 中的任意基团包含乙基氰基,即优选 $R_4 \sim R_7$ 中任意基团包含十一烷基和乙基氰基。优选的是,选自 $R_4 \sim R_7$ 中的3个基团各自具有苯基。

[0133] 在咪唑化合物(B)的式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计为8以上。本说明书中,对碳数进行计数时,例如, $R_4 \sim R_7$ 中包含醛基(-CHO)、氰基(CN)的情况下,这些基团中包含的碳原子也计数在碳数中。即, $R_4 \sim R_7$ 包含甲酰基的情况下,甲酰基的碳数计数为1。甲基氰基(-CH₂CN)的情况下,其碳数为2。另外, $R_4 \sim R_7$ 中的取代基中包含碳原子的情况下,其碳数也进行计数。即,二异丙基苯基的情况下,其碳数为12,氰基苯基的情况下,其碳数为7。另一方面,咪唑环的碳原子不进行计数。即, $R_4 \sim R_7$ 中包含氢原子的情况下,与氢原子键合的咪唑环的碳数不

进行计数,该情况下,碳数为0。即,本说明书中, $R_4 \sim R_7$ 全部为氢原子的咪唑其碳数的合计为0。

[0134] 对于 $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计,从维持不阻碍光固化的透光率、并且不易参与反应、得到体积更大的结构的方面出发,优选为10~20、更优选为11~18。

[0135] 作为咪唑化合物(B),从能够进一步提高与钛等粘接性的金属的密合性的方面出发,优选包含选自由2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1-(三苯基甲基)咪唑、1-(2,6-二异丙基苯基)咪唑、1-(10-羟基癸基)咪唑、1-(2-苯基乙基)-1H-咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-十一烷基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2,4-二苯基-1H-咪唑、4,5-二苯基咪唑、1-三苯甲基咪唑-4-羧基醛、2,4,5-三苯基咪唑、2-(4-羟基苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(4-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(2-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(4-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑、4,5-双(羟基甲基)-2-苯基咪唑、及4-(4,5-二苯基-1H-咪唑-2-基)苯甲腈组成的组中的至少1种以上。其中,作为咪唑化合物(B),从能够更进一步提高与钛等粘接性的金属的密合性的方面出发,更优选包含选自由2-十一烷基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-十一烷基咪唑、及2,4,5-三苯基咪唑组成的组中的至少1种以上。

[0136] 树脂组合物中,对于咪唑化合物(B)的含量,从绝缘层与钛等粘接性的金属具有更充分的密合性、绝缘层即使在吸湿状态下、在回流焊工序等中暴露于高温下也能够维持与导体层的更优异的密合强度、进而不阻碍光固化性的观点出发,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为0.1~50质量份、更优选为0.2~30质量份、进一步优选为0.3~10质量份。

[0137] 另外,在树脂组合物中包含双马来酰亚胺化合物(A)和咪唑化合物(B)的同时还包含化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的情况下,对于咪唑化合物(B)的含量,从绝缘层与钛等粘接性的金属具有更充分的密合性、绝缘层即使在吸湿状态下、在回流焊工序等中暴露于高温下也能够维持与导体层的更优异的密合强度、进而不阻碍光固化性的观点出发,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的合计100质量份,优选为0.1~20质量份、更优选为0.15~15质量份、进一步优选为0.2~10质量份、进一步更优选包含0.3~7.0质量份。

[0138] (含有1个以上羧基的化合物(C))

[0139] 本实施方式的树脂组合物优选还包含含有1个以上羧基的化合物(C)。化合物(C)只要在化合物中包含1个以上羧基,就没有特别限定。羧基可以为钠盐、及钾盐等盐,在分子内包含2个以上羧基的情况下,也可以是它们彼此连接而形成的酸酐。化合物(C)可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0140] 本实施方式中,在多层印刷电路板的制作的曝光工序中,使用在包含双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)的同时还包含化合物(C)和根据需要配混的马来酰亚胺化合物(D)及光固化引发剂(E)的树脂组合物,从而不阻碍光固化反应,能够使用各种活性能量射线适当地得到固化物。另外,在显影工序中,能够得到在包含双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)的同时还包含化合物(C)和根据需要配混的马来酰亚胺化合物(D)及光固化引发剂(E)的树脂组合物,在曝光后中,能够对未曝光部的树脂组合物赋予优异的碱显影性。该理由尚不确定,但本发明人等推测如下。

[0141] 即,在多层印刷电路板的制作的曝光工序中,化合物(C)不具有参与曝光工序的光

固化反应的官能团,不阻碍光固化反应。双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)不具有阻碍透光性的骨架,而具有非常优异的透光性。因此,即使在包含双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)的同时也包含化合物(C)和根据需要配混的化合物(D)及引发剂(E),光聚合也会进行,能够适当地得到固化物。

[0142] 而且,化合物(C)可以存在于未曝光部的树脂组合物中。因此,在显影工序中,碱显影液流入到未曝光部时,碱显影液中的碱成分与化合物(C)中的羧基能够适当地形成盐,水溶性会提高,因此得到优异的碱显影性。

[0143] 对于化合物(C),制备以1质量%包含其的N-甲基吡咯烷酮溶液,使用包含波长365nm(i射线)的活性能量射线对以1质量%包含化合物(C)的N-甲基吡咯烷酮溶液的透过率进行测定的情况下,其透过率优选为5%以上。这样的化合物(C)表现非常优异的透光性。另外,使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线对以1质量%包含化合物(C)的N-甲基吡咯烷酮溶液的透过率进行测定的情况下,其透过率为5%以上。在该情况下也表现非常优异的透光性。若使用这样的化合物(C),则例如使用直接描绘曝光法制造高密度且具有高精细的布线形成(图案)的印刷电路板时,即使在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线的情况下,也有效地引起马来酰亚胺的光自由基反应。对于波长365nm(i射线)的透过率,从能够得到光固化性更优异的树脂组合物的方面出发,8%以上、10%以上、20%以上、30%以上、及40%以上依次为优选的范围。对于波长405nm(h射线)的透过率,从能够得到光固化性更优异的树脂组合物的方面出发,8%以上、10%以上、20%以上、30%以上、及40%以上为依次优选的范围。需要说明的是,对于波长365nm(i射线)的透过率、及波长405nm(h射线)的透过率,各自的上限例如为99.9%以下。

[0144] 本实施方式中,从得到更优异的碱显影性的方面出发,优选化合物(C)的分子中以2~20的整数包含羧基。

[0145] 对于化合物(C)的分子量,从进一步提高显影性的方面出发,优选为50~10000、更优选为100~8000、进一步优选为130~6000、进一步更优选为150~5000。

[0146] 对于化合物(C)的质均分子量,从进一步提高显影性的方面出发,优选为50~10000、更优选为100~8000、进一步优选为150~5000。

[0147] 树脂组合物中,对于化合物(C)的含量,从能够赋予更优异的碱显影性、在树脂组合物中不阻碍光固化反应、能够表现良好的固化性的方面出发,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为0.1~30质量份、更优选为0.5~15质量份、进一步优选为1.0~15质量份、进一步优选为1.5~10质量份、更进一步优选为2.0~10质量份。

[0148] 在树脂组合物中包含双马来酰亚胺化合物(A)、化合物(B)及化合物(C)的同时还包含化合物(D)及引发剂(E)的情况下,对于化合物(C)的含量,从能够赋予更优异的碱显影性、在树脂组合物中不阻碍光固化反应、能够表现良好的固化性的方面出发,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的合计100质量份,优选为0.1~20质量份、更优选为0.5~15质量份、进一步优选为1.0~10质量份、进一步更优选为1.5~5.0质量份。

[0149] 作为化合物(C),例如,可举出甲酸、含有1个以上羧基的脂肪族化合物、含有1个以上羧基的芳香族化合物、及含有1个以上羧基的杂原子化合物、以及酸酐。这些化合物(C)可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0150] (含有1个以上羧基的脂肪族化合物)

[0151] 作为含有1个以上羧基的脂肪族化合物,例如,可举出链状脂肪族单羧酸、脂环式单羧酸、链状脂肪族多元羧酸、及脂环式多元羧酸。这些化合物在分子内可以氢原子、以及烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、氨基烷基、羟基、氨基、及羧基烷基等取代基。另外,这些化合物在分子内具有2个以上羧基的情况下,也可以为它们彼此连接而形成的酸酐。这些化合物在分子内具有羧基烷基的情况下,也可以为羧基烷基与羧基彼此连接而形成的酸酐。这些化合物在分子内具有2个以上羧基烷基的情况下,也可以为它们彼此连接而形成的酸酐。

[0152] 作为烷基,例如,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、及正辛基。

[0153] 作为烷氧基,例如,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正己氧基、及2-甲基丙氧基等。

[0154] 作为芳氧基,例如,可举出苯氧基、及对甲苯氧基。

[0155] 作为芳基,例如,可举出苯基、甲苯基、苄基、甲基苄基、二甲苯基、三甲苯基、萘基、及蒽基。

[0156] 作为氨基烷基,例如,可举出氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基、氨基二甲基、氨基二乙基、氨基二丙基、氨基丁基、氨基己基、及氨基壬基等。

[0157] 作为羧基烷基,例如,可举出羧基甲基、羧基乙基、羧基丙基、羧基丁基、羧基己基、及羧基壬基等。

[0158] 作为链状脂肪族单羧酸,例如,可举出乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、戊酸、己酸、乳酸、琥珀酸、辛酸、壬酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸、十七烷酸、及十八烷酸等饱和脂肪酸、油酸、反油酸、芥酸、神经酸、亚麻酸、亚麻油酸、二十碳五烯酸、亚油酸、及亚麻酸等不饱和脂肪酸。

[0159] 作为脂环式单羧酸,例如,可举出环丙烷羧酸、环丙烯羧酸、环丁烷羧酸、环丁烯羧酸、环戊烷羧酸、环戊烯羧酸、环己烷羧酸、环己烯羧酸、环庚烷羧酸、环庚烯羧酸、环辛烷羧酸、及环辛烯羧酸等单环式羧酸、降冰片烷羧酸、三环癸烷羧酸、四环十二烷羧酸、金刚烷羧酸、甲基金刚烷羧酸、乙基金刚烷羧酸、及丁基金刚烷羧酸等多环式或有桥脂环式羧酸等。

[0160] 作为链状脂肪族多元羧酸,可举出对链状脂肪族单羧酸进而附加1个以上羧基而成的羧酸。例如,可举出丙二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、及十八烷二酸等。

[0161] 作为脂环式多元羧酸,可举出对脂环式单羧酸进而附加1个以上羧基而成的羧酸。例如,可举出环丙烷二羧酸、环丙烯二羧酸、环丙烷三羧酸、环丙烯三羧酸、环丁烷二羧酸、环丁烯二羧酸、环丁烷三羧酸、环丁烯三羧酸、环丁烷四羧酸、环丁烯四羧酸、环戊烷二羧酸、环戊烯二羧酸、环戊烷三羧酸、环戊烯三羧酸、环戊烷四羧酸、环戊烯四羧酸、环戊烷五羧酸、环戊烯五羧酸、环己烷二羧酸、环己烯二羧酸、环己烷三羧酸、环己烯三羧酸、环己烷四羧酸、环己烯四羧酸、环己烷五羧酸、环己烯五羧酸、环己烷六羧酸、环己烯六羧酸、环庚烷二羧酸、环庚烯二羧酸、环辛烷二羧酸、及环辛烯二羧酸等单环式羧酸、降冰片烷二羧酸、及金刚烷二羧酸等多环式或有桥脂环式二羧酸等。

[0162] (含有1个以上羧基的芳香族化合物)

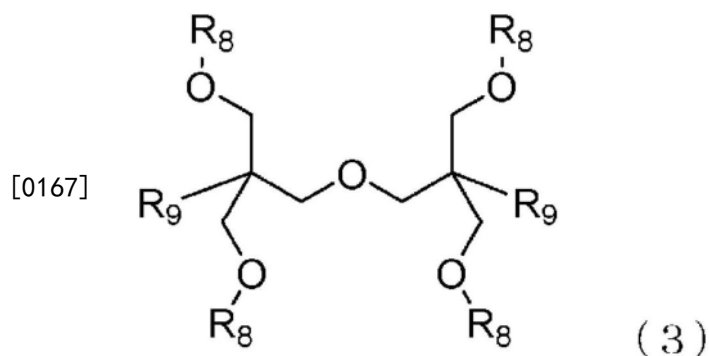
[0163] 作为包含1个以上羧基的芳香族化合物的母体骨架,例如,可举出苯甲酸、亚苯基

乙酸、水杨酸、苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四甲酸、五羧基苯、六羧基苯、萘羧酸、萘二羧酸、萘三羧酸、萘四羧酸、蒽羧酸、蒽二羧酸、蒽三羧酸、蒽四羧酸、蒽五羧酸等。芳香族化合物可以在这些母体骨架的芳香环上具有例如氢原子、以及烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、氨基烷基、羟基、氨基、及羧基烷基等取代基。另外,这些化合物在分子内具有2个以上的羧基时,任选为它们彼此连接而形成的酸酐。这些化合物在分子内具有羧基烷基的情况下,可以为羧基烷基与羧基彼此连接而形成的酸酐。这些化合物在分子内具有2个以上羧基烷基的情况下,任选为它们彼此连接而形成的酸酐。对于这些取代基,可以参照前述。

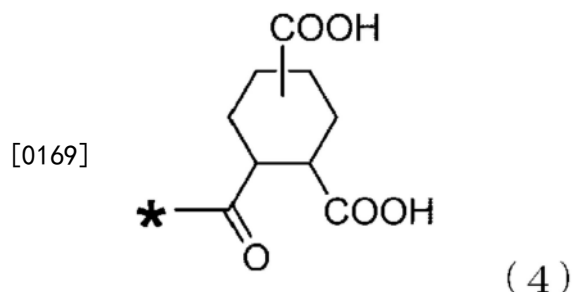
[0164] (含有1个以上羧基的杂原子化合物)

[0165] 作为包含1个以上羧基的杂原子化合物的母体骨架,例如,可举出在呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、吡喃、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、吡啶、嘌呤、喹啉、异喹啉、奎宁环、色烯(chromene)、噻蒽、吩噻嗪、吩噻嗪、氧杂蒽、吡啶、吩嗪、及吡啶等杂环上包含1个以上的羧基的化合物。杂原子化合物可以在这些母体骨架上具有例如氢原子、以及烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、氨基烷基、羟基、氨基、及羧基烷基等取代基。另外,这些化合物在分子内具有2个以上的羧基时,任选为它们彼此连接而形成的酸酐。这些化合物在分子内具有羧基烷基的情况下,可以为羧基烷基与羧基彼此连接而形成的酸酐。这些化合物在分子内具有2个以上羧基烷基的情况下,任选为它们彼此连接而形成的酸酐。对于这些取代基,可以参照前述。

[0166] 作为化合物(C),从与双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)的相容性更优异、能够与碱显影液中的碱成分快速且适当地形成盐、水溶性进一步提高的理由出发,优选包含式(3)所示的化合物。



[0168] 式(3)中, R_8 各自独立地表示式(4)所示的基团或氢原子。 R_9 各自独立地表示氢原子、或者碳数1~6的直链状或支链状的烷基。其中,至少1个 R_8 为式(4)所示的基团。

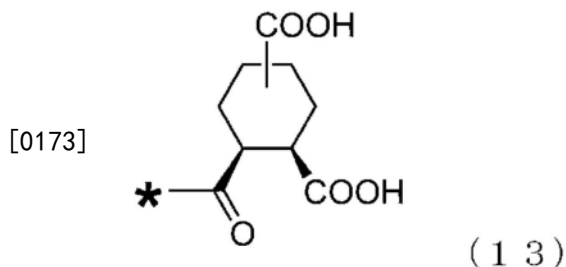


[0170] 式(4)中,—*表示与和式(3)中的 R_8 直接连接的氧原子(O)的原子键。

[0171] 式(3)中,对于 R_8 ,从能够赋予更优异的碱显影性的方面出发,优选包含2个以上式(4)所示的基团、更优选包含3个以上式(4)所示的基团,进一步优选 R_8 全部为式(4)所示的

基团。对于式(4)所示的基团,在相对于环己烷环将羰基的位置设为1位的情况下,只要羧基相对于该羰基键合在2位的位置,则另一个羧基可以键合在环己烷环的3~6位中的任意位置。另外,式(3)所示的化合物由于式(4)所示的基团中键合于环己烷环的羰基与2个羧基的结构具有立体结构,因此以顺式体、反式体、及顺式体与反式体的混合物的形式存在。即,式(3)所示的化合物可以为单独1种,或者也可以为包含2种以上异构体的混合物。

[0172] 式(3)中,对于 R_8 ,从能够赋予更优异的碱显影性的方面出发,优选至少1个 R_8 为式(13)所示的基团。即,优选在式(13)所示的基团中,键合于环己烷环的1位的羰基与2位的羧基的立体结构为顺式体。关于另1个羧基,其立体结构可以为顺式体,也可以为反式体。对于 R_8 ,从能够进一步赋予更优异的碱显影性的方面出发,优选包含2个以上式(13)所示的基团,更优选包含3个以上式(13)所示的基团,进一步优选 R_8 全部为式(13)所示的基团。关于至少1个 R_8 为式(13)所示的基团时能够赋予更优异的碱显影性这点,尚不确定,但本发明人等推测如下。即,若键合于1位的羰基与键合于2位的羧基为顺式体,则在树脂组合物中能够获得2位的羧基与碱显影液中的碱成分更容易形成盐的立体结构。因此,推测是因为水溶性进一步提高,进一步促进碱显影液向树脂组合物中的流入。



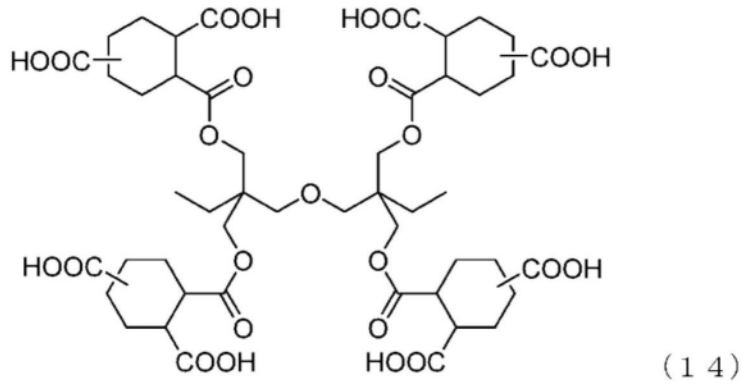
[0174] 式(13)中,—*表示与和式(3)中的 R_8 直接连接的氧原子(O)的原子键。

[0175] 式(3)中, R_9 各自独立地表示氢原子、或者碳数1~6的直链状或支链状的烷基。

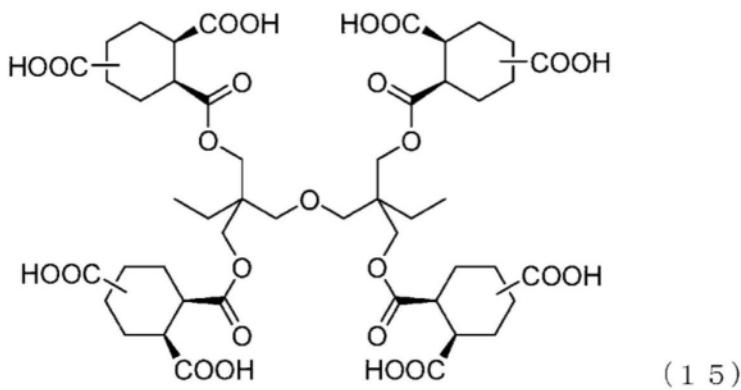
[0176] 作为碳数1~6的直链状或支链状的烷基,例如,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、叔戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-己基、3-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、及2-甲基戊烷-3-基。

[0177] 作为 R_9 ,从表现相对于溶剂的更良好的溶解性的观点出发,优选为碳数1~6的直链状的烷基,更优选为甲基、乙基、正丙基、2-丁基、异丁基、叔丁基、及正戊基,进一步优选为甲基、乙基、及正丙基。

[0178] 对于式(3)所示的化合物,从能够赋予更优异的碱显影性、进而表现相对于溶剂的更良好的溶解性的观点出发,优选为式(14)所示的化合物、及式(15)所示的化合物,更优选为式(15)所示的化合物。



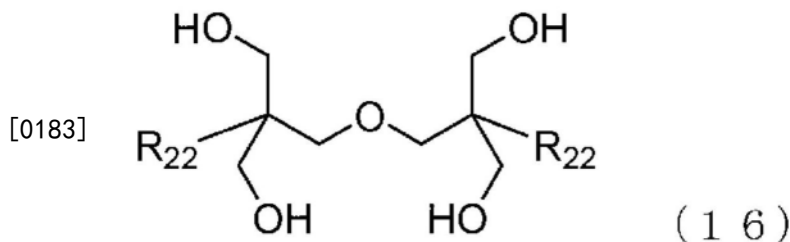
[0179]



[0180] 树脂组合物中,对于式(3)所示的化合物的含量,从能够赋予更优异的碱显影性、在树脂组合物中不阻碍光固化反应、能够表现更良好的固化性的方面出发,相对于化合物(C)的合计100质量份,优选为10~100质量份、更优选为30~99质量份、进一步优选为50~95质量份、进一步更优选为60~93质量份、更进一步优选包含80~90质量份。

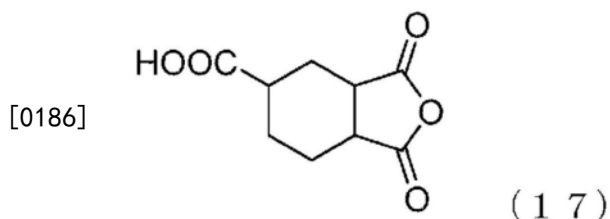
[0181] (式(3)所示的化合物的制造方法)

[0182] 式(3)所示的化合物可以通过公知的方法来制造,例如,可以通过包括使式(16)所示的醇化合物与式(17)所示的酸酐(环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐)进行酯化反应的工序来得到。需要说明的是,式(17)所示的酸酐由于键合于环己烷环的2个羰基与1个羧基的结构具有立体结构,因此以顺式体、反式体、及顺式体与反式体的混合物的形式存在。即,式(17)所示的酸酐可以为单独1种,或者也可以为包含2种以上异构体的混合物。



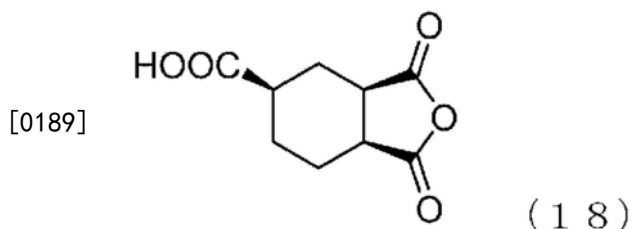
[0184] 式(16)中, R_{22} 各自独立地表示氢原子、或者碳数1~6的直链状或支链状的烷基。

[0185] 作为碳数1~6的直链状或支链状的烷基,也包括其优选的方式在内,可以参照前述的式(3)中的 R_9 。



[0187] 作为式(17)所示的醇化合物,例如,可举出二(三羟甲基)乙烷、二(三羟甲基)丙烷、二(三羟甲基)丁烷、二(三羟甲基)戊烷、2,2'-(氧双(亚甲基))双(丙烷-1,3-二醇)、2,2'-(氧双(亚甲基))双(2-甲基丙烷-1,3-二醇)、及2-((2,2-双(羟基甲基)丁氧基)甲基)-2-甲基丙烷-1,3-二醇等。

[0188] 作为式(17)所示的酸酐,从在使用式(3)所示的化合物制造固化物时能够赋予更优异的碱显影性的方面出发,优选包含式(18)所示的酸酐(顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐)。即,式(18)所示的酸酐中,在相对于环己烷环将羰基的位置设为1位及2位的情况下,相对于该羰基键合在4位的位置的羰基与2个羰基的立体结构优选为顺式体。



[0190] 酯化反应在溶剂中进行,也可以在没有溶剂下进行。作为溶剂,只要为不与醇化合物和酸酐反应的溶剂,就没有特别限定。

[0191] 作为这样的溶剂,例如,可举出二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、及氯苯等含卤素溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、二噁烷、及乙腈等非质子性极性溶剂;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、及环己酮等酮溶剂;2-乙氧基乙醇、及丙二醇单甲基醚等溶纤剂溶剂;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、及丁醇等脂肪族醇溶剂;苯酚、及甲酚等含芳香族基团的酚溶剂;乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、甲氧基丙酸甲酯、羟基异丁酸甲酯、 γ -丁内酯、及丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯溶剂;甲苯、及二甲苯等芳香族烃溶剂。这些溶剂可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0192] 这些中,从能够将醇化合物及酸酐充分溶解的方面出发,优选含卤素溶剂、非质子性极性溶剂、酮溶剂、及酯溶剂。

[0193] 作为含卤素溶剂,优选二氯甲烷。作为非质子性极性溶剂,优选二甲基乙酰胺。作为酮溶剂,优选甲乙酮。作为溶纤剂溶剂,优选丙二醇单甲基醚。作为酯溶剂,优选乙酸丁酯、 γ -丁内酯、及丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0194] 使用溶剂时的用量相对于醇化合物及酸酐的合计100质量份通常为20~2000质量份。

[0195] 酯化反应可以在无催化剂下,也可以使用催化剂。

[0196] 使用催化剂的情况下,作为催化剂,可举出盐酸、硫酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、硝酸、三氟乙酸、及三氯乙酸等酸性化合物;氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、及氢氧化镁等金属氢氧化物;三乙基胺、三丙基胺、二异丙基乙基胺、及三丁基胺等胺化合物;苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、及苄基胺等具有芳香环的脂肪族胺类;吡啶、4-二甲基氨

基吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、咪唑、三唑、及四唑等杂环式化合物；四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三甲基乙基氢氧化铵、三甲基丙基氢氧化铵、三甲基丁基氢氧化铵、三甲基鲸蜡基氢氧化铵、三辛基甲基氢氧化铵、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四甲基碘化铵、四甲基乙酸铵、及三辛基甲基乙酸铵等季铵盐；原钛酸四乙酯、及原钛酸四甲酯等原钛酸类；辛酸锡、辛酸钴、辛酸锌、辛酸锰、辛酸钙、辛酸钠、及辛酸钾等金属皂类。这些催化剂可以单独使用1种或适宜混合2种以上而使用。这些中，从反应性良好的方面出发，优选胺化合物、具有芳香环的脂肪族胺类、及杂环式化合物，更优选三乙基胺、及4-二甲基氨基吡啶。另外，使用催化剂的情况下的用量相对于醇化合物1质量份通常为0.0001~1000质量份。

[0197] 催化剂的添加方法例如可举出：直接添加到醇化合物和/或酸酐中的方法、将溶解于可溶性的溶剂等而成的溶液添加到醇化合物、酸酐、和/或包含它们的溶剂中的方法。

[0198] 使用催化剂进行酯化的情况下，酯化的反应温度根据催化剂量、及使用溶剂而不同，没有特别限定，通常为-20~150℃。另外，反应时间也没有特别限定，通常为0.5~100小时。反应可以以1个阶段完结，也可以通过2个阶段以上来进行。

[0199] 本实施方式中，式(16)所示的醇化合物与式(17)所示的酸酐的反应性比较高，因此即使是在无催化剂下也能够进行酯化。作为式(17)所示的酸酐，从与醇化合物的反应性更高的角度出发，优选包含式(18)所示的酸酐。本说明书中，无催化剂是指不添加或仅添加非常少量的有助于酯化反应的催化剂。具体而言是指，在反应中，相对于式(16)所示的醇化合物1质量份，使催化剂为50ppm以下。另外，反应中，有助于酯化反应的催化剂优选为0ppm。

[0200] 在无催化剂下进行酯化的情况下，作为溶剂，从能够将醇化合物及酸酐充分溶解、得到的式(3)所示的化合物也能够充分溶解的方面出发，优选含卤素溶剂、酮溶剂、及酯溶剂。另外，从能够表现更优异的溶解性、能够抑制酸酐的水解的方面出发，更优选为含卤素溶剂、及酯溶剂。进而，从能够使醇化合物与酸酐良好地反应、能够抑制酸酐的水解、实现环境负担的降低的方面出发，进一步优选为酯溶剂。作为含卤素溶剂，从能够表现更优异的溶解性的方面出发，优选二氯甲烷。作为酮溶剂，从能够表现更优异的溶解性的方面出发，优选甲乙酮。作为酯溶剂，从能够表现更优异的溶解性的方面出发，优选乙酸丁酯、 γ -丁内酯、及丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0201] 通过无催化剂下使用这样的溶剂，从而也可以节省从后述的反应混合物中分离式(3)所示的化合物的工序、纯化工序。需要说明的是，关于反应温度、及反应时间，如后述。

[0202] 关于其理由尚不确定，但本发明人等推测如下。即，通过使用含卤素溶剂、酮溶剂、及酯溶剂，从而能够适当地抑制式(17)所示的酸酐的水解，抑制目标酯化反应以外的副反应。因此，推测不易产生杂质、能够得到纯度高的目标物。

[0203] 另外，溶剂的用量相对于醇化合物及酸酐的合计100质量份通常为20~2000质量份，从进一步实现环境负担的降低的方面出发，优选为20~1000质量份、更优选为20~500质量份。

[0204] 在无催化剂下进行酯化的情况下，酯化的反应温度可以根据使用溶剂来适宜设定，通常为-20~150℃，从更良好地进行酯化的方面出发，更优选为0~150℃、更优选为20~120℃。

[0205] 在无催化剂下进行酯化的情况下，反应时间通常为0.5~100小时，从抑制副反应、

更良好地进行酯化的方面出发,更优选为0.5~80小时、更优选为0.5~50小时。需要说明的是,反应可以以1个阶段完结,也可以通过2个阶段以上来进行。

[0206] 若使用酯溶剂作为溶剂,则能够在无催化剂下使醇化合物与酸酐充分进行酯化,因此能削减催化剂所耗费的费用,能省略去除催化剂的工序,不易产生杂质,能够得到纯度较高的化合物。因此,为该制造条件时,也可以节省从后述的反应混合物中分离式(3)所示的化合物的工序、纯化工序。需要说明的是,关于反应温度、及反应时间,如前所述。

[0207] 关于其理由尚不确定,但本发明人等推测如下。即,酯溶剂能够进一步抑制式(17)所示的酸酐的水解,能够进一步抑制目标酯化反应以外的副反应。因此,推测与其他溶剂相比,更不易产生杂质,能够得到纯度更高的目标物。

[0208] 对于从包含式(3)所示的化合物的反应混合物中分离作为目标物的化合物的方法,目标物从反应溶剂中析出的情况下,可以通过滤取或离心分离进行分离。另外,目标物溶解于反应溶剂的情况下,可以在减压下将溶剂馏去、或在反应混合物中加入适当的不良溶剂、或将反应混合物排出到不良溶剂中等而使其析出,通过滤取或离心分离,进行分离。需要说明的是,作为不良溶剂,例如,可举出己烷、庚烷、环己烷、甲苯、及二甲苯等烃。这些溶剂可以单独使用1种或适宜混合2种以上而使用。

[0209] 需要进一步对分离的化合物进行纯化的情况下,可以采用公知方法进行纯化。作为这样的方法,例如,可举出蒸馏纯化法、重结晶法、柱色谱法、污泥处理、及活性炭处理等。

[0210] 得到的式(3)所示的化合物可以通过NMR(核磁共振分析)等公知的方法进行鉴定。化合物的纯度例如可以通过GPC、液相色谱、及IR光谱法等进行分析。化合物中的副产物及残存溶剂等挥发成分例如可以通过GPC、及气相色谱法进行定量分析。残存于化合物中的卤素化物例如可以利用液相色谱质谱仪进行鉴定,也可以通过使用硝酸银溶液的电位差滴定或在基于燃烧法的分解后利用离子色谱法进行定量。

[0211] 另外,本实施方式中,作为化合物(C),从能够对树脂组合物赋予更优异的碱显影性的方面出发,更优选包含芳香族多元羧酸的完全氢化物、和/或芳香族多元羧酸的部分氢化物的酸酐。从能够对树脂组合物赋予更优异的碱显影性的方面出发,进一步优选这些化合物与式(3)所示的化合物一起使用。

[0212] 作为芳香族多元羧酸的完全氢化物的酸酐、及芳香族多元羧酸的部分氢化物的酸酐,例如,可举出1,2,4-环己烷三羧酸-1,2-酐、及1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐等酸酐;1,2,3-苯三羧酸、1,2,4-萘三羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-联苯四羧酸、2,2',3,3'-联苯四羧酸、2,3,3',4'-联苯四羧酸、4,4'-氧双邻苯二甲酸、二苯基甲烷四羧酸、1,2,5,6-萘四羧酸、2,3,6,7-萘四羧酸、3,4,9,10-蒽四羧酸、蒽四羧酸、4,4'-(六氟亚异丙基)二邻苯二甲酸、苯五羧酸、及苯六羧酸等的完全氢化物的酸酐或部分氢化物的酸酐。

[0213] 对于芳香族多元羧酸的完全氢化物的酸酐、及芳香族多元羧酸的部分氢化物的酸酐,从能够赋予更优异的碱显影性、与式(3)所示的化合物一起使用时与式(3)所示的化合物的相容性优异的方面出发,优选具有环戊烷及环己烷等单环的环烷烃;环丙烯及环己烯等单环的环烯烃;双环十一烷及十氢化萘等二环式烷烃;降冰片烯及降冰片二烯等二环式烯烃等脂环式结构,更优选具有单环的环烷烃或单环的环烯烃。作为这种优选的酸酐,例如,可举出1,2,4-环己烷三羧酸-1,2-酐及1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐等。从能够赋予更优

异的碱显影性、与式(3)所示的化合物一起使用时与式(3)所示的化合物的相容性更优异的方面出发,进一步优选1,2,4-环己烷三羧酸-1,2-酐,更优选顺式,顺式-1,2,4-环己烷三羧酸-1,2-酐。

[0214] 在树脂组合物中,对于芳香族多元羧酸的完全氢化物、及芳香族多元羧酸的部分氢化物的酸酐的合计含量,从能够赋予更优异的碱显影性、在树脂组合物中不阻碍光固化反应、能够表现更良好的固化性的方面出发,相对于化合物(C)的合计100质量份,优选为0.05~40质量份、更优选为0.1~35质量份、进一步优选为1.0~30质量份、进一步更优选为5.0~25质量份、更优选为10~20质量份。

[0215] (马来酰亚胺化合物(D))

[0216] 本实施方式的树脂组合物优选还包含选自由式(5)所示的化合物、式(6)所示的化合物、式(7)所示的化合物、式(8)所示的化合物、式(9)所示的化合物、及式(10)所示的化合物组成的组中的至少1种马来酰亚胺化合物(D)。

[0217] 如前述,通常,马来酰亚胺化合物的光自由基的反应性非常低。但是,双马来酰亚胺化合物(A)如前述,透光性非常优异。另外,咪唑化合物(B)也透光性优异。因此,即使在树脂组合物包含马来酰亚胺化合物(D)的情况下,通过将双马来酰亚胺化合物(A)与化合物(B)和根据需要配混的化合物(C)及引发剂(E)一起使用,从而即使使用各种活性能量射线,光也会充分到达至光固化引发剂,使用了由光固化引发剂产生的自由基的自由基反应会进行,有效地引起马来酰亚胺的光自由基反应,能够光固化。

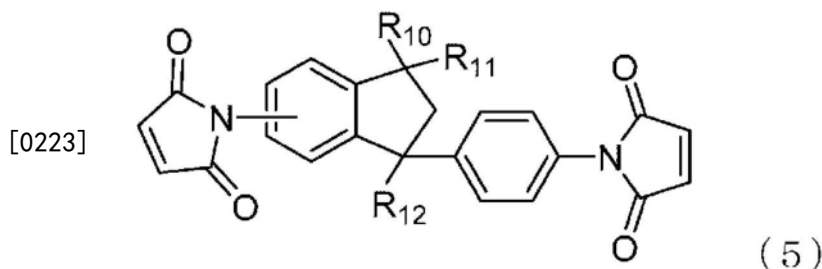
[0218] 对于包含马来酰亚胺化合物(D)的树脂组合物,在多层印刷电路板的制作的曝光工序中,也对各种活性能量射线具有优异的光固化性,在显影工序中能够赋予优异的碱显影性,并且,得到的绝缘层与钛等粘接性的金属具有优异的密合性。另外,得到的固化物的耐热性、绝缘可靠性、及热稳定性也优异。因此,根据本实施方式,能够适当地形成多层印刷电路板及半导体装置中的保护膜、及绝缘层,得到具有高精度的图案的高密度的印刷电路板、及半导体装置。

[0219] 作为马来酰亚胺化合物(D),从能够表现更良好的固化性、耐热性及热稳定性更优异、以及表现在溶剂中的更良好的溶解性、低熔点、低吸水性、及与其他树脂的更良好的相容性的观点出发,优选包含选自由式(5)所示的化合物、式(6)所示的化合物、及式(7)所示的化合物组成的组中的至少1种,更优选包含选自由式(5)所示的化合物及式(6)所示的化合物组成的组中的至少1种。

[0220] 接着,对马来酰亚胺化合物(D)中包含的式(5)所示的化合物~式(10)所示的化合物进行说明。

[0221] (式(5)所示的化合物)

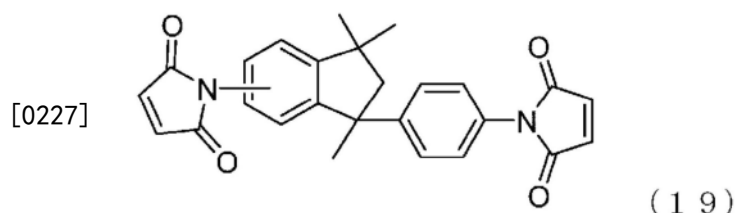
[0222] 式(5)所示的化合物为以下的化合物。



[0224] 式(5)中, R_{10} 、 R_{11} 、及 R_{12} 各自独立地表示氢原子、或任选具有取代基的碳数1~8的直链状或支链状的烷基。

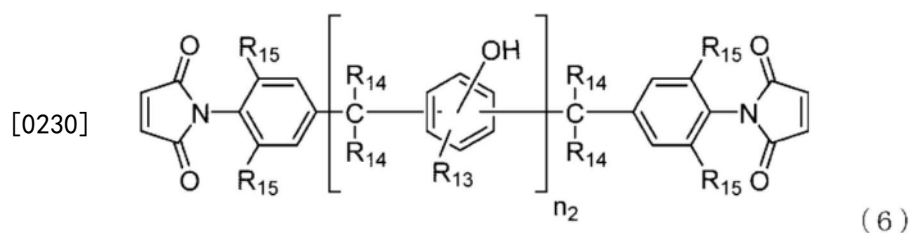
[0225] 作为任选具有取代基的碳数1~8的直链状或支链状的烷基,例如,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、1-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、环戊基、己基、及庚基等。这些烷基中的氢原子可以被氟原子、及氯原子等卤素原子、以及氰基等取代。这些烷基中,从光固化性、耐热性、及热稳定性更优异、以及表现在溶剂中的良好的溶解性、低熔点、低吸水性、及与其他树脂的良好的相容性的观点出发,优选为甲基、乙基、异丙基、及叔丁基,更优选为甲基、乙基、及异丙基,进一步优选为甲基。

[0226] 作为式(5)所示的化合物,从表现更优异的光固化性、耐热性、及热稳定性、在溶剂中的溶解性、低熔点、低吸水性、及与其他树脂的相容性的观点出发,进一步更优选为式(19)所示的化合物(本实施方式中,也称为TMDM)。



[0228] (式(6)所示的化合物)

[0229] 式(6)所示的化合物为以下的化合物。



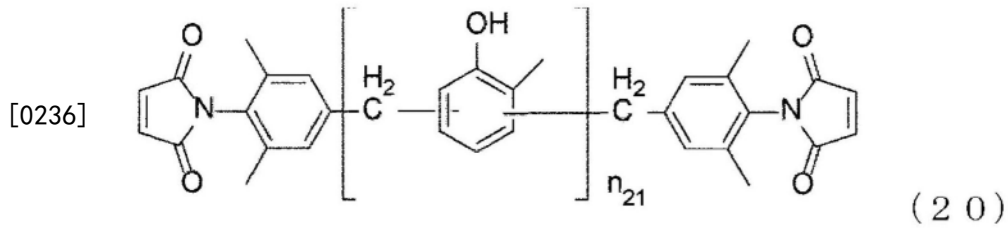
[0231] 式(6)中, R_{13} 、 R_{14} 、及 R_{15} 各自独立地表示氢原子、羟基、或任选具有取代基的碳数1~6的直链状或支链状的烷基。 n_2 表示1~10的整数。

[0232] 作为碳数1~6的直链状或支链状的烷基,可以参照前述的式(1)中的 R_3 。作为烷基,从表现在溶剂中的更良好的溶解性、低熔点、低吸水性、及与其他树脂的更良好的相容性的观点出发,优选甲基、乙基、正丙基、及异丙基,更优选为甲基。

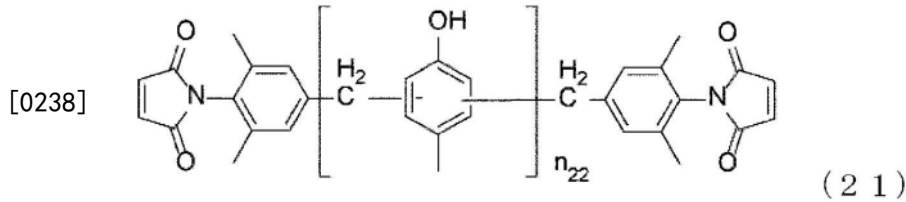
[0233] 另外,对于 R_{13} 、 R_{14} 、及 R_{15} ,从表现更优异的在溶剂中的溶解性的观点出发,优选 R_{13} 及 R_{15} 为碳数1~6的直链状或支链状的烷基,并且 R_{14} 为氢原子。需要说明的是,关于优选的烷基,如前所述。

[0234] 对于 n_2 ,从在溶剂中的溶解性更优异、得到更适当的粘度、并且能够更适当地控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为1~10的整数、更优选为1~6的整数。

[0235] 作为式(6)所示的化合物,可以使用市售品,例如,可举出式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名、 $M_w/M_n=1.0\sim 1.8$)、及群荣化学工业公司制BCPH13(商品名、 $M_w/M_n=1.0\sim 1.6$))、及式(21)所示的化合物(群荣化学工业公司制BMCX426(商品名))。



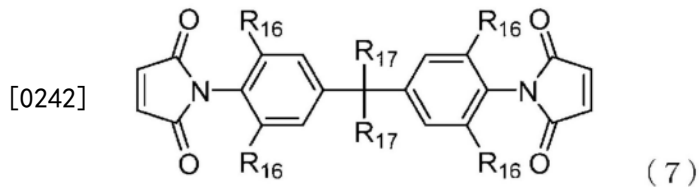
[0237] 式(20)中, n_{21} 为1~5的整数。



[0239] 式(21)中, n_{22} 为1~10的整数。

[0240] (式(7)所示的化合物)

[0241] 式(7)所示的化合物为以下的化合物。

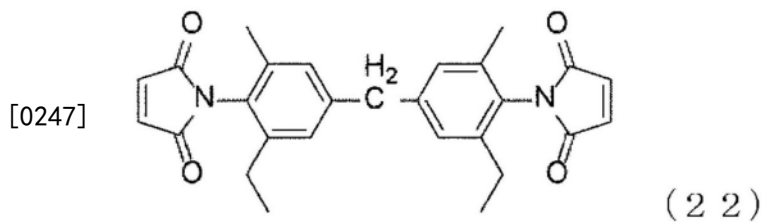


[0243] 式(7)中, R_{16} 各自独立地表示氢原子、甲基、或乙基, R_{17} 各自独立地表示氢原子或甲基。

[0244] 作为 R_{16} , 从表现在溶剂中的更良好的溶解性、低熔点、低吸水性、及与其他树脂的更良好的相容性的观点出发, 优选为甲基、或乙基。

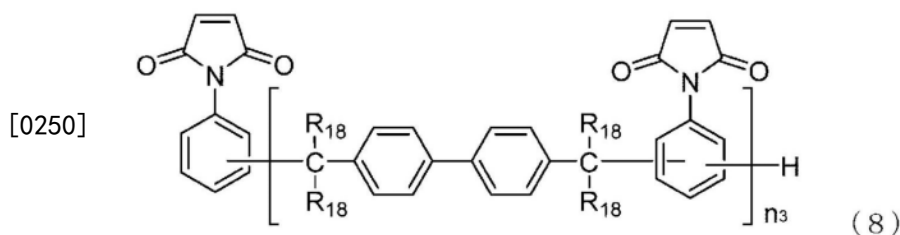
[0245] 作为 R_{17} , 从表现在溶剂中的更良好的溶解性、低熔点、低吸水性、及与其他树脂的更良好的相容性的观点出发, 优选为氢原子。

[0246] 作为式(7)所示的马来酰亚胺化合物, 可以使用市售品, 例如, 可举出式(22)所示的K·I Chemical Industry Co., LTD. 制BMI-70(商品名)。



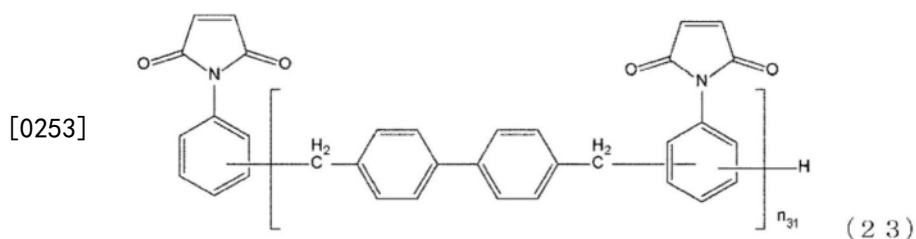
[0248] (式(8)所示的化合物)

[0249] 式(8)所示的化合物为以下的化合物。



[0251] 式(8)中, R_{18} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_3 表示1~10的整数。

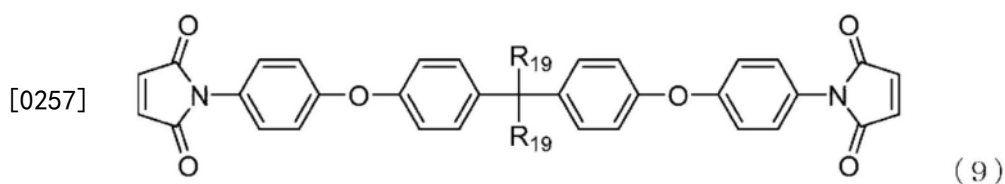
[0252] 作为式(8)所示的马来酰亚胺化合物,可以使用市售品,例如,可举出式(23)所示的日本化药公司制MIR-3000(商品名)。



[0254] 式(23)中, n_{31} 为1~10的整数。

[0255] (式(9)所示的化合物)

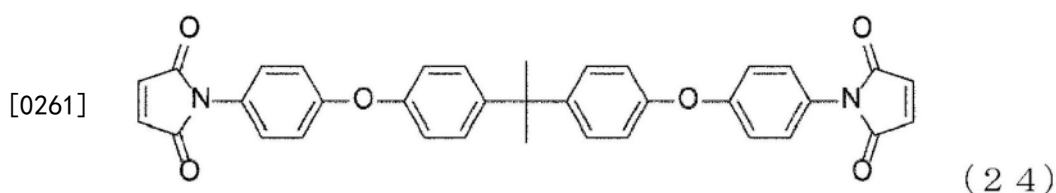
[0256] 式(9)所示的化合物为以下的化合物。



[0258] 式(9)中, R_{19} 各自独立地表示氢原子、甲基、或乙基。

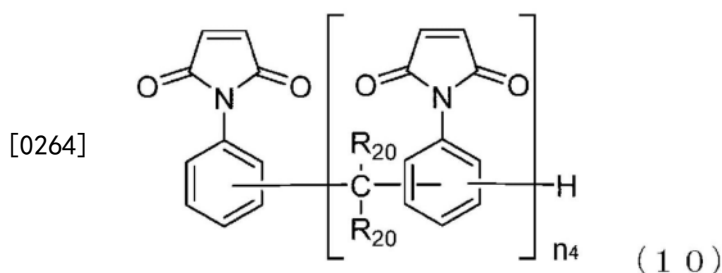
[0259] 作为 R_{19} ,从表现在溶剂中的更良好的溶解性、低熔点、低吸水性、及与其他树脂的更良好的相容性的观点的方面出发,优选为甲基、或乙基。

[0260] 作为式(9)所示的马来酰亚胺化合物,可以使用市售品,例如,可举出式(24)所示的K·I Chemical Industry Co.,LTD.制BMI-80(商品名)。



[0262] (式(10)所示的化合物)

[0263] 式(10)所示的化合物为以下的化合物。

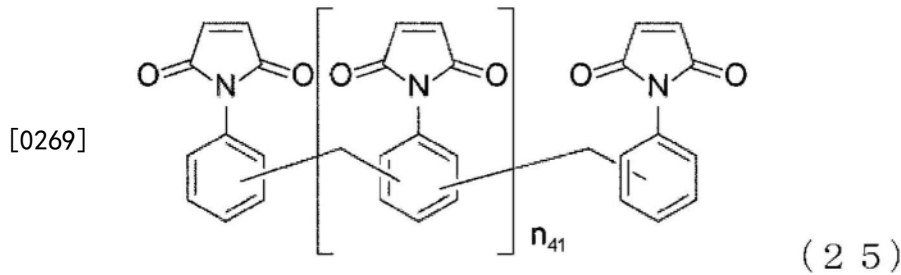


[0265] 式(10)中, R_{20} 各自独立地表示氢原子或甲基。 n_4 表示1~10的整数。

[0266] 作为 R_{20} ,从表现在溶剂中的更良好的溶解性、低熔点、低吸水性、及与其他树脂的更良好的相容性的观点的方面出发,优选为氢原子。

[0267] 作为 n_4 ,从在溶剂中的溶解性更优异、得到更适当的粘度、能够更适当地控制清漆的粘度上升的方面出发,更优选为1~5的整数。

[0268] 作为式(10)所示的马来酰亚胺化合物,可以使用市售品,例如,可举出式(25)所示的大和化成工业公司制BMI-2300(商品名)。



[0270] 式(25)中, n_{41} 为1~5的整数。

[0271] 树脂组合物中,对于马来酰亚胺化合物(D)的合计含量,从得到更优异的耐热性及热稳定性的观点出发,在树脂组合物中的树脂固体成分100质量份中,优选包含10~90质量份、更优选包含20~70质量份、进一步优选包含25~60质量份、进一步更优选包含30~50质量份、更进一步优选包含35~45质量份。

[0272] 另外,在树脂组合物中,对于马来酰亚胺化合物(D)的合计含量,从得到更优异的耐热性及热稳定性的观点出发,相对于双马来酰亚胺化合物(A)及马来酰亚胺化合物(D)的合计100质量份,优选包含10~90质量份、更优选包含20~70质量份、进一步优选包含25~60质量份、进一步更优选包含30~50质量份、更进一步优选包含35~45质量份。

[0273] 在树脂组合物中包含双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)的同时还包含化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的情况下,对于马来酰亚胺化合物(D)的含量,从得到更优异的耐热性及热稳定性的观点出发,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的合计100质量份,优选为10~85质量份、更优选为15~80质量份、进一步优选为20~45质量份、进一步更优选包含25~40质量份。

[0274] (其他马来酰亚胺化合物)

[0275] 本实施方式的树脂组合物还可以包含与双马来酰亚胺化合物(A)及马来酰亚胺化合物(D)不同的其他马来酰亚胺化合物。作为这样的其他马来酰亚胺化合物,只要为分子中具有一个以上马来酰亚胺基的化合物,就没有特别限定。作为其他马来酰亚胺化合物,例如,可举出N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺、N-苯胺基苯基马来酰亚胺、N-羧基苯基马来酰亚胺、N-(4-羧基-3-羟基苯基)马来酰亚胺、6-马来酰亚胺己酸、4-马来酰亚胺丁酸、双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、4,4-二苯基甲烷双马来酰亚胺、双(3,5-二甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3,5-二乙基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、苯基甲烷马来酰亚胺、邻亚苯基双马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、对亚苯基双马来酰亚胺、邻亚苯基双柠康酰亚胺、间亚苯基双柠康酰亚胺、对亚苯基双柠康酰亚胺、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,2-双马来酰亚胺乙烷、1,4-双马来酰亚胺丁烷、1,5-双马来酰亚胺戊烷、1,5-双马来酰亚胺-2-甲基戊烷、1,6-双马来酰亚胺己烷、1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷、1,8-双马来酰亚胺-3,6-二氧杂辛烷、1,11-双马来酰亚胺-3,6,9-三氧杂十一烷、1,3-双(马来酰亚胺甲基)环己烷、1,4-双(马来酰亚胺甲基)环己烷、4,4-二苯基醚双马来酰亚胺、4,4-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯、4,4-二苯基甲烷双柠康酰亚胺、2,2-双[4-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷、双(3,5-二甲基-4-柠康酰亚胺苯基)甲烷、双(3-乙基-5-甲

基-4-柠康酰亚胺苯基)甲烷、双(3,5-二乙基-4-柠康酰亚胺苯基)甲烷、聚苯基甲烷马来酰亚胺、荧光素-5-马来酰亚胺、及这些马来酰亚胺化合物的预聚物、以及马来酰亚胺化合物与胺化合物的预聚物等。这些马来酰亚胺化合物可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0276] 作为其他马来酰亚胺化合物,优选使用透光性优异的化合物。

[0277] 树脂组合物中包含其他马来酰亚胺化合物的情况下,其他马来酰亚胺化合物的合计含量通常在树脂组合物中的树脂固体成分100质量份中为0.01~40质量份左右。

[0278] (光固化引发剂(E))

[0279] 本实施方式的树脂组合物优选还包含光固化引发剂(E)。光固化引发剂(E)没有特别限定,可以使用通常光固化性树脂组合物中使用的领域中公知的物质。光固化引发剂(E)可以使用各种活性能量射线使其光固化。

[0280] 作为光固化引发剂(E),例如,可举出苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻丙基醚、及苯偶姻异丁基醚等苯偶姻类;过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、对氯苯甲酰基过氧化物、及二过邻苯二甲酸二叔丁酯等所例示的有机过氧化物;2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、苯甲酰基-二苯基-氧化膦、及双苯甲酰基-苯基氧化膦等酰基氧化膦类;苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、2-羟基-2-甲基-苯基丙烷-1-酮、二乙氧基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、及2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1等苯乙酮类;2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、2-氯蒽醌、及2-戊基蒽醌等蒽醌类;2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、及2-氯噻吨酮等噻吨酮类;苯乙酮二甲基缩酮、及苯偶酰二甲基缩酮等缩酮类;二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、及4,4'-双甲基氨基二苯甲酮等二苯甲酮类;1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮2-(0-苯甲酰肼)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-乙酮1-(0-乙酰肼)、式(26)所示的光固化引发剂(以下、也称为“光固化引发剂(E1)”)、及式(27)所示的光固化引发剂(以下也称为“光固化引发剂(E2)”)等肼酯类等自由基型光固化引发剂、

[0281] 对甲氧基苯基重氮氟磷酸盐、及N,N-二乙基氨基苯基重氮六氟磷酸盐等路易斯酸的重氮盐;二苯基碘鎗六氟磷酸盐、及二苯基碘鎗六氟铋酸盐等路易斯酸的碘鎗盐;三苯基铈六氟磷酸盐、及三苯基铈六氟铋酸盐等路易斯酸的铈盐;三苯基磷六氟铋酸盐等路易斯酸的磷盐;其他卤化物;三嗪系引发剂;硼酸酯系引发剂;其他光产酸剂等阳离子系光聚合引发剂。

[0282] 光固化引发剂(E)可以利用市售品,例如,可举出IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)369(商品名)、IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名)、IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819DW(商品名)、IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)907(商品名)、IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)TPO(商品名)、IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)TPO-G(商品名)、IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)784(商品名)、BASF Japan Ltd.制Irgacure(注册商标)OXE01(商品名)、及BASF Japan Ltd.制Irgacure(注册商标)OXE02(商品名)等。

[0283] 这些光固化引发剂(E)可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0284] 对于光固化引发剂(E),制备以0.01质量%包含其的氯仿溶液,使用包含波长

365nm(i射线)的活性能量射线对以0.01质量%包含光固化引发剂(E)的氯仿溶液的吸光度进行测定的情况下,其吸光度优选为0.1以上,该光固化引发剂(E)表现非常优异的吸光性。另外,使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线对以0.01质量%包含光固化引发剂(E)的氯仿溶液的吸光度进行测定的情况下,其吸光度优选为0.1以上,该情况下也表现非常优异的吸光性。若使用这样的光固化引发剂(E),则例如使用直接描绘曝光法制造高密度且具有高精细的布线形成(图案)的印刷电路板时,即使在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线的情况下,也有效地引起马来酰亚胺的光自由基反应。需要说明的是,对于波长365nm(i射线)下的吸光度,从能够得到光固化性更优异的树脂组合物的方面出发,更优选为0.15以上。对于波长405nm(h射线)下的吸光度,从能够得到光固化性更优异的树脂组合物的方面出发,更优选为0.15以上。需要说明的是,对于波长365nm(i射线)下的吸光度、及波长405nm(h射线)下的吸光度,各自的上限例如为99.9以下。

[0285] 在树脂组合物中,对于光固化引发剂(E)的含量,从在树脂组合物中不阻碍光固化反应、使光固化充分进行、在碱显影性方面使曝光部更充分地不溶化的观点出发,在树脂组合物中的树脂固体成分100质量份中,优选为0.1~50质量份、更优选为0.2~30质量份、进一步优选为0.3~10质量份、进一步更优选包含1.0~9.0质量份。

[0286] 另外,在树脂组合物中包含双马来酰亚胺化合物(A)和咪唑化合物(B)的同时还包含化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的情况下,对于光固化引发剂(E)的含量,从在树脂组合物中不阻碍光固化反应、使光固化更充分地进行、在碱显影性方面使曝光部更充分地不溶化的观点出发,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的合计100质量份,优选为0.1~20质量份、更优选为0.15~15质量份、进一步优选为0.2~10质量份、更进一步优选包含1.0~9.0质量份。

[0287] 作为光固化引发剂(E),从对各种活性能量射线的灵敏度更高的方面出发,优选脲酯类及酰基氧化膦类。

[0288] 作为脲酯类,从对各种活性能量射线的灵敏度更高、溶剂溶解性更优异的方面出发,更优选1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮2-(0-苯甲酰脲)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-乙酮1-(0-乙酰脲)、式(26)所示的光固化引发剂、及式(27)所示的光固化引发剂,进一步优选式(26)所示的光固化引发剂、及式(27)所示的光固化引发剂。

[0289] 本发明人等对于通过在包含双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)的同时还包含光固化引发剂(E1)、和/或光固化引发剂(E2)从而树脂组合物对各种活性能量射线的灵敏度更高、具有更优异的光固化性这一情况,推测是因为以下的理由。即,光固化引发剂(E1)、及光固化引发剂(E2)与双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)的相容性优异。进而,这些光固化引发剂对各种活性能量射线、尤其是包含波长365nm的i射线的活性能量射线、及包含波长405nm的h射线的活性能量射线具有高的吸光度,因此容易产生活性自由基。因此推测:在曝光工序中,通过照射各种活性能量射线,从而由光固化引发剂快速地产生活性自由基,其自由基快速地与双马来酰亚胺化合物(A)引起反应,因此表现优异的光固化性。

[0290] 因此,树脂组合物在多层印刷电路板的制作的曝光工序中不阻碍光固化反应、对各种活性能量射线具有优异的光固化性,在显影工序中能够赋予优异的碱显影性,并且得到的绝缘层与钛等粘接性的金属具有优异的密合性。另外,得到的固化物的耐热性、绝缘可

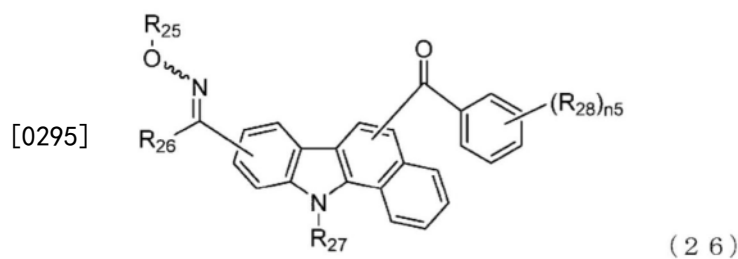
靠性、及热稳定性也优异。因此,根据本实施方式,能够适当地形成多层印刷电路板及半导体装置中的保护膜、及绝缘层,得到具有高精度的图案的高密度的印刷电路板、及半导体装置。

[0291] 在树脂组合物中包含双马来酰亚胺化合物(A)和咪唑化合物(B)的同时还包含化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的情况下,对于光固化引发剂(E1)及光固化引发剂(E2)的合计含量,从能够赋予更优异的碱显影性、在树脂组合物中不阻碍光固化引发剂、能够表现良好的固化性的方面出发,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的合计100质量份,优选为0.1~20质量份、更优选为0.2~15质量份、进一步优选为0.3~10质量份、进一步更优选为0.5~8.0质量份。

[0292] 接着,对光固化引发剂(E1)及光固化引发剂(E2)进行说明。

[0293] (式(26)所示的光固化引发剂(E1))

[0294] 式(26)所示的光固化引发剂(E1)为以下的化合物。



[0296] 式(26)中, R_{25} 表示乙酰基或苯甲酰基。其中,从对各种活性能量射线的灵敏度更高的理由出发,优选乙酰基。

[0297] R_{26} 表示任选具有取代基的苯基或萘基。作为这样的基团,例如,可举出具有氢原子、碳数1~4的烷基、三氟甲基、四氟丙氧基、五氟丙氧基、六氟丙氧基、氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子等卤素原子、硝基、氰基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、以及碳数1~4的烷氧基等取代基的苯基或萘基。其中,从对各种活性能量射线的灵敏度更高的理由出发,优选四氟丙氧基苯基、五氟丙氧基苯基、及六氟丙氧基苯基,更优选四氟丙氧基苯基。

[0298] R_{27} 表示氢原子、或任选具有取代基的碳数1~16的直链状或支链状的烷基。作为任选具有取代基的碳数1~16的直链状或支链状的烷基,例如,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、1-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、环戊基、己基、5-乙基己基、6-甲基庚基、及辛基等。其中,从对双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)表现更良好的相容性的理由出发,优选5-乙基己基、6-甲基庚基、及辛基,更优选5-乙基己基。

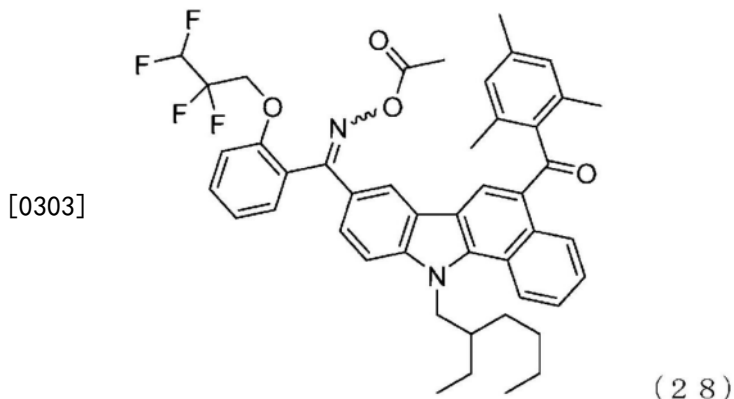
[0299] R_{28} 各自独立地表示氢原子、或任选具有取代基的碳数1~6的直链状或支链状的烷基。作为任选具有取代基的碳数1~6的直链状或支链状的烷基,例如,可以参照式(26)的 R_{27} 。其中,从溶剂溶解性更优异的理由出发,优选甲基、乙基、丙基、及异丙基,更优选甲基。

[0300] n_5 各自独立地表示1~5的整数。

[0301] 需要说明的是,式(26)所示的光固化引发剂(E1)可以是N-O键为(E)体的引发剂,可以是N-O键为(Z)体的引发剂,也可以是N-O键为(E)体的引发剂与N-O键为(Z)体的引发剂的混合物。

[0302] 作为式(26)所示的光固化引发剂(E1),从对各种活性能量射线、尤其是包含波长365nm的i射线的活性能量射线、及包含波长405nm的h射线的活性能量射线的灵敏度进一步

更高、溶剂溶解性进一步更优异的理由出发,进一步优选式(28)所示的光固化引发剂。



[0304] 需要说明的是,式(28)所示的光固化引发剂可以是N-O键为(E)体的引发剂,可以是N-O键为(Z)体的引发剂,也可以是N-O键为(E)体的引发剂与N-O键为(Z)体的引发剂的混合物。

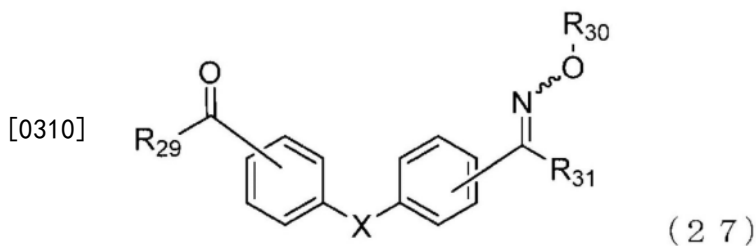
[0305] (光固化引发剂(E1)的制造方法)

[0306] 光固化引发剂(E1)可以通过公知的方法来制造,没有特别限定,例如,可以采用日本特表2014-500852号公报中记载的方法。

[0307] 得到的光固化引发剂(E1)可以通过NMR(核磁共振分析)等公知的方法进行鉴定。光固化引发剂(E1)的纯度例如可以通过GPC、液相色谱、及IR光谱法进行分析。光固化引发剂(E1)中的副产物及残存溶剂等挥发成分例如可以通过GPC、及气相色谱法进行定量分析。卤素原子残存于光固化引发剂(E1)中的情况下,该残存的卤素化合物例如可以利用液相色谱质谱仪进行鉴定,也可以通过使用硝酸银溶液的电位差滴定或在基于燃烧法的分解后利用离子色谱法进行定量。

[0308] (式(27)所示的光固化引发剂(E2))

[0309] 式(27)所示的光固化引发剂(E2)为以下的化合物。



[0311] 式(27)中, R_{29} 表示任选具有取代基的碳数6~24的芳基、或任选具有取代基的碳数3~24的杂芳基。作为任选具有取代基的碳数6~24的芳基,例如,可举出具有氢原子、碳数1~4的烷基、三氟甲基、四氟丙氧基、氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子等卤素原子、硝基、氰基、氨基甲酰基、氨磺酰基、以及碳数1~4的烷氧基等取代基的、苯基、萘基、联苯、三联苯基、菲基、及蒽基等。作为任选具有取代基的碳数3~24的杂芳基,例如,可举出具有氢原子、碳数1~4的烷基、三氟甲基、四氟丙氧基、氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子等卤素原子、硝基、氰基、氨基甲酰基、氨磺酰基、以及碳数1~4的烷氧基等取代基的、吡咯基、咪唑基、苯并咪唑基、噻吩基、吡啶基、咪唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、苯并三唑基、及苯并咪唑基等。其中,从对各种活性能量射线的灵敏度更高的理由出发,优选苯并咪唑基、

及苯并噻吩基,更优选苯并呋喃基。

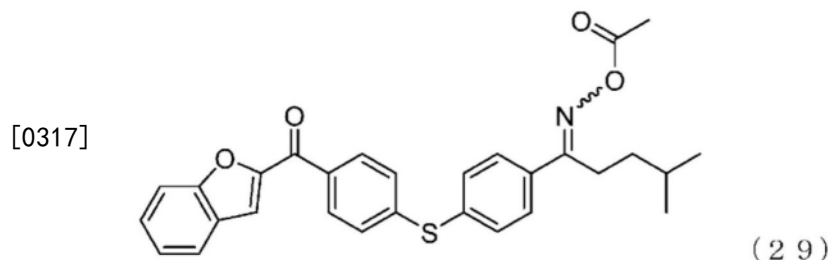
[0312] R_{30} 表示乙酰基或苯甲酰基。其中,从对各种活性能量射线的灵敏度更高的理由出发,优选乙酰基。

[0313] R_{31} 表示氢原子、或者任选具有取代基的碳数1~16的直链状或支链状的烷基。作为任选具有取代基的碳数1~16的直链状或支链状的烷基,例如,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、1-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、环戊基、异戊基、己基、5-乙基己基、及庚基等。其中,从对双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)表现更良好的相容性的理由出发,优选异戊基、己基、及5-乙基己基,更优选异戊基。

[0314] X表示氧原子或硫原子。其中,从对各种活性能量射线的灵敏度更高的理由出发,优选硫原子。

[0315] 需要说明的是,式(27)所示的光固化引发剂(E2)可以是N-O键为(E)体的引发剂,可以是N-O键为(Z)体的引发剂,也可以是N-O键为(E)体的引发剂与N-O键为(Z)体的引发剂的混合物。

[0316] 作为式(27)所示的光固化引发剂(E2),从对各种活性能量射线、尤其是包含波长365nm的i射线的活性能量射线、及包含波长405nm的h射线的活性能量射线的灵敏度更高、溶剂溶解性更优异的理由出发,进一步优选式(29)所示的光固化引发剂。



[0318] 需要说明的是,式(29)所示的光固化引发剂可以是N-O键为(E)体的引发剂,可以是N-O键为(Z)体的引发剂,也可以是N-O键为(E)体的引发剂与N-O键为(Z)体的引发剂的混合物。

[0319] (光固化引发剂(E2)的制造方法)

[0320] 光固化引发剂(E2)可以通过公知的方法来制造,没有特别限定,例如,可以采用日本特表2016-531926号公报中记载的方法。

[0321] 得到的光固化引发剂(E2)可以通过NMR(核磁共振分析)等公知的方法进行鉴定。光固化引发剂(E2)的纯度例如可以通过GPC、液相色谱、及IR光谱法等进行分析。光固化引发剂(E2)中的副产物及残存溶剂等挥发成分例如可以通过GPC、及气相色谱法进行定量分析。卤素原子残存于光固化引发剂(E2)中的情况下,该残存的卤素化合物例如可以利用液相色谱质谱仪进行鉴定,也可以通过使用硝酸银溶液的电位差滴定或在基于燃烧法的分解后利用离子色谱法进行定量。

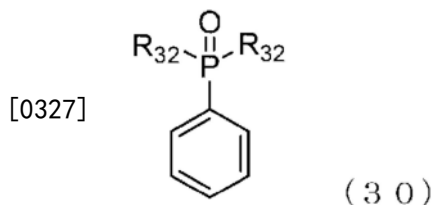
[0322] 本实施方式中,从对各种活性能量射线、尤其是包含波长365nm的i射线的活性能量射线、及包含波长405nm的h射线的活性能量射线具有更优异的光固化性,通过使用该树脂组合物可得到具有高精细的图案的高密度的印刷电路板、及半导体装置的方面出发,优选在包含作为光固化引发剂(E)的光固化引发剂(E1)和/或光固化引发剂(E2)的同时还包含酰基氧化膦类。

[0323] 本发明人等对其理由推测如下。即,光固化引发剂(E1)、及光固化引发剂(E2)对各种活性能量射线(光线)、尤其是包含波长365nm的i射线的活性能量射线、及包含波长405nm的h射线的活性能量射线具有较高的吸光度。而且,对于光固化引发剂(E1)、及光固化引发剂(E2),即使在接触空气的表面,自由基产生密度也不易丧失,因此表面固化性也非常优异。酰基氧化膦类因其结构而对各种活性能量射线(光线)、尤其是包含波长365nm的i射线的活性能量射线、及包含波长405nm的h射线的活性能量射线具有高的吸光度,通过与光固化引发剂(E1)和/或光固化引发剂(E2)一起使用,能够具有更优异的光固化性。而且,双马来酰亚胺化合物(A)、及咪唑化合物(B)对各种活性能量射线的透过率也优异。基于以上,通过使用它们,从而能够使树脂组合物在从接触空气的表面到不接触空气的内部(深部)比较均匀地进行固化。

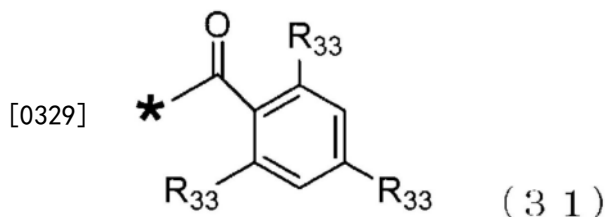
[0324] 在树脂组合物中包含双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)、且包含光固化引发剂(E1)和/或光固化引发剂(E2)、并且包含酰基氧化膦类的同时还包含化合物(C)及化合物(D)的情况下,对于光固化引发剂(E1)及光固化引发剂(E2)的合计含量,从能够赋予更优异的碱显影性,在树脂组合物中不阻碍光固化引发剂、能够表现良好的固化性的方面出发,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、化合物(D)、光固化引发剂(E1)、光固化引发剂(E2)、及酰基氧化膦类的合计100质量份,优选为0.1~20质量份、更优选为0.2~15质量份、进一步优选为0.3~10质量份。另外,对于酰基氧化膦类的合计含量,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、咪唑化合物(B)、化合物(C)、化合物(D)、光固化引发剂(E1)、光固化引发剂(E2)、及酰基氧化膦类的合计100质量份,优选为0.1~20质量份、更优选为0.2~15质量份、进一步优选为0.3~10质量份。

[0325] 在树脂组合物中包含双马来酰亚胺化合物(A)和咪唑化合物(B)的同时还包含化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的情况下,对于酰基氧化膦类的合计含量,从能够赋予更优异的碱显影性、在树脂组合物中不阻碍光固化引发剂、能够表现良好的固化性的方面出发,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、化合物(D)、及引发剂(E)的合计100质量份,优选为0.1~20质量份、更优选为0.2~15质量份、进一步优选为0.3~10质量份、进一步更优选为0.5~5.0质量份。

[0326] 作为酰基氧化膦类,优选式(30)所示的化合物。式(30)所示的化合物对各种活性能量射线(光线)、尤其是包含波长365nm的i射线的活性能量射线、及包含波长405nm的h射线的活性能量射线具有更高的吸光度。另外,通过与光固化引发剂(E1)和/或光固化引发剂(E2)一起使用,也可能具有更优异的光固化性。



[0328] 式(30)中, R_{32} 各自独立地表示式(31)所示的取代基或苯基。 R_{32} 中,优选1个以上为式(31)所示的取代基。



[0330] 式(31)中, R_{33} 各自独立地表示氢原子或甲基。式(31)中, $*$ 表示与和式(30)中的 R_{32} 直接连接的磷原子(P)的原子键。 R_{33} 中, 优选1个以上为甲基, 更优选全部为甲基。

[0331] 对于式(30)所示的化合物, 制备以0.01质量%包含该化合物的氯仿溶液, 使用包含波长365nm(i射线)的活性能量射线对该氯仿溶液的吸光度进行测定的情况下, 若吸光度为0.1以上, 则对波长365nm(i射线)的光表现非常优异的吸光性。因此, 该化合物对波长365nm(i射线)的光适当地产生自由基。吸光度优选为0.15以上。上限值例如为99.9以下。

[0332] 对于式(30)所示的化合物, 制备以0.01质量%包含该化合物的氯仿溶液, 使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线对该氯仿溶液的吸光度进行测定的情况下, 吸光度为0.1以上时, 对波长405nm(h射线)的光表现非常优异的吸光性。若使用这样的光固化引发剂, 则例如使用直接描绘曝光法制造高密度且具有高精细的布线形成(图案)的印刷电路板时, 即使在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线的情况下, 也有效地引起马来酰亚胺的光自由基反应。波长405nm(h射线)的吸光度从能够得到光固化性更优异的树脂组合物的方面出发更优选为0.15以上。上限值例如为99.9以下。

[0333] 作为式(30)所示的化合物, 例如, 可举出2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等酰基氧化膦类。这些中, 从与双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)更良好地相容、溶剂溶解性更优异、具有更优异的透光性、与固化引发剂(E1)和/或光固化引发剂(E2)一起使用的情况下可以具有进一步更优异的光固化性的方面出发, 优选双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦。这些化合物可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0334] (填充材料)

[0335] 为了提高涂膜性、耐热性等各特性, 本实施方式的树脂组合物中可以使用填充材料。作为填充材料, 优选为具有绝缘性、且不妨碍对光固化中使用的各种活性能量射线的透过性的填充材料。

[0336] 作为填充材料, 例如, 可举出二氧化硅(例如, 天然二氧化硅、熔融二氧化硅、无定形二氧化硅、及中空二氧化硅等)、铝化合物(例如, 勃姆石、氢氧化铝、氧化铝、及氮化铝等)、硼化合物(例如, 氮化硼等)、镁化合物(例如, 氧化镁、及氢氧化镁等)、钙化合物(例如, 碳酸钙等)、钼化合物(例如, 钼氧化物、及钼酸锌等)、钡化合物(例如, 硫酸钡、及硅酸钡等)、滑石(例如, 天然滑石、及烧成滑石等)、云母、玻璃(例如, 短纤维状玻璃、球状玻璃、微粉末玻璃、E玻璃、T玻璃、及D玻璃等)、有机硅粉末、氟树脂系填充材料、氨基甲酸酯树脂系填充材料、(甲基)丙烯酸类树脂系填充材料、聚乙烯系填充材料、苯乙烯·丁二烯橡胶、及有机硅橡胶等。这些填充材料可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0337] 这些中, 优选为选自自由二氧化硅、勃姆石、硫酸钡、有机硅粉末、氟树脂系填充材料、氨基甲酸酯树脂系填充材料、(甲基)丙烯酸类树脂系填充材料、聚乙烯系填充材料、苯乙烯·丁二烯橡胶、及有机硅橡胶组成的组中的一种以上。

[0338] 这些填充材可以利用后述的硅烷偶联剂等进行了表面处理。

[0339] 从进一步提高固化物的耐热性、得到更良好的涂膜性的观点出发,优选二氧化硅,更优选熔融二氧化硅。作为二氧化硅的具体例,可举出电化公司制的SFP-130MC(商品名)、ADMATECHS CO.,LTD.制的SC2050-MB(商品名)、SC1050-MLE(商品名)、YA010C-MFN(商品名)、及YA050C-MJA(商品名)。

[0340] 填充材料的粒径没有特别限定,从进一步得到树脂组合物的紫外透光性的方面出发,通常为0.005~10 μm ,优选为0.01~1.0 μm 。

[0341] 在树脂组合物中,对于填充材料的含量,从使树脂组合物的透光性、固化物的耐热性更良好的观点出发,通常相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选设为300质量份以下、更优选设为200质量份以下、进一步优选设为100质量份以下。需要说明的是,含有填充材料的情况下,对于下限值,从得到进一步提高涂膜性、耐热性等各特性的效果的观点出发,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,通常为1质量份。

[0342] (硅烷偶联剂及润湿分散剂)

[0343] 为了进一步提高填充材料的分散性、聚合物和/或树脂与填充材料的粘接强度,本实施方式的树脂组合物中可以组合使用硅烷偶联剂和/或润湿分散剂。

[0344] 作为这些硅烷偶联剂,通常只要为无机物的表面处理中使用的硅烷偶联剂,就没有特别限定。例如,可举出3-氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、[3-(6-氨基己基氨基)丙基]三甲氧基硅烷、及[3-(N,N-二甲基氨基)丙基]三甲氧基硅烷等氨基硅烷系; γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二乙氧基甲基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、及[8-(缩水甘油基氧基)-正辛基]三甲氧基硅烷等环氧硅烷系;乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基乙烯基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷、三甲氧基(7-辛烯-1-基)硅烷、及三甲氧基(4-乙烯基苯基)硅烷等乙烯基硅烷系;3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二乙氧基甲基硅烷等甲基丙烯酰基硅烷系;3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、及3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等丙烯酰基硅烷系;3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、及3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等异氰酸酯基硅烷系;三-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯等异氰脲酸酯硅烷系;3-巯基丙基三甲氧基硅烷、及3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷等巯基硅烷系;3-脲基丙基三乙氧基硅烷等脲基硅烷系;对苯乙烯基三甲氧基硅烷等苯乙烯基硅烷系;N- β -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等阳离子硅烷系;[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]琥珀酸酐等酸酐系;苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、二乙氧基甲基苯基硅烷、及对甲苯基三甲氧基硅烷等苯基硅烷系;三甲氧基(1-萘基)硅烷等芳基硅烷系。这些硅烷偶联剂可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0345] 树脂组合物中,硅烷偶联剂的含量通常相对于树脂组合物中的树脂固体成分100

质量份为0.1~10质量份。

[0346] 作为润湿分散剂,只要为涂料用中使用的分散稳定剂,就没有特别限定。作为具体例,例如,可举出BYK Japan KK制的DISPERBYK(注册商标)-110(商品名)、111(商品名)、118(商品名)、180(商品名)、161(商品名)、BYK(注册商标)-W996(商品名)、W9010(商品名)、及W903(商品名)。这些润湿分散剂可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0347] 树脂组合物中,润湿分散剂的含量通常相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0.1~10质量份。

[0348] (氰酸酯化合物、酚醛树脂、氧杂环丁烷树脂、苯并噁嗪化合物、环氧树脂、及其他化合物)

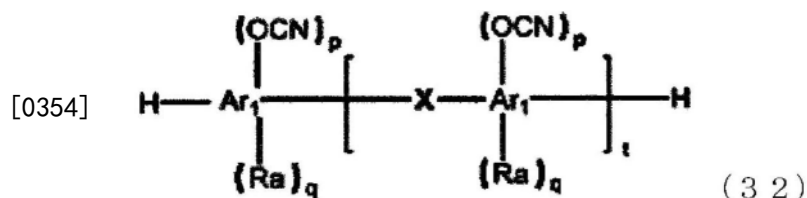
[0349] 本实施方式中,只要发挥本发明的效果,则可以根据固化的固化物的阻燃性、耐热性、及热膨胀特性等特性使用除双马来酰亚胺化合物(A)、咪唑化合物(B)、化合物(C)、马来酰亚胺化合物(D)、其他马来酰亚胺化合物、及光固化引发剂(E)以外的、氰酸酯化合物、酚醛树脂、氧杂环丁烷树脂、苯并噁嗪化合物、环氧树脂、及其他化合物等各种化合物及树脂。另外,这些化合物及树脂优选的是,在用各种活性能量射线、尤其是包含波长365nm的i射线的活性能量射线、及包含波长405nm的h射线的活性能量射线进行曝光的情况下,树脂组合物发生感光,进行光固化。

[0350] 这些化合物及树脂可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0351] <氰酸酯化合物>

[0352] 作为氰酸酯化合物,只要是在分子内具有取代有至少1个氰氧基(cyanato group)的芳香族部分的树脂,就没有特别限定。

[0353] 例如,可举出式(32)所示的化合物。



[0355] 式(32)中,Ar₁表示苯环、萘环或2个苯环以单键键合而成者。存在多个的情况下彼此任选相同或不同。Ra各自独立地表示氢原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数6~12的芳基、碳数1~4的烷氧基、及碳数1~6的烷基与碳数6~12的芳基键合而成的基团。Ra中的芳香环可以具有取代基,Ar₁及Ra中的取代基可以选择任意位置。p表示与Ar₁键合的氰氧基的数量,各自独立地为1~3的整数。q表示与Ar₁键合的Ra的数量,Ar₁为苯环时是4-p、为萘环时是6-p、为2个苯环以单键键合而成者时是8-p。t表示平均重复数、为0~50的整数,氰酸酯化合物可以为t不同的化合物的混合物。X存在多个时,各自独立地表示单键、碳数1~50的2价的有机基团(氢原子可以被取代为杂原子)、氮数1~10的2价的有机基团(例如,-N-R-N-、其中R表示有机基团)、羰基(-CO-)、羧基(-C(=O)O-)、羰基二氧基(-OC(=O)O-)、磺酰基(-SO₂-)、2价的硫原子、或2价的氧原子中的任意者。

[0356] 式(32)的Ra中的烷基可以具有直链或支链状结构、及环状结构(例如环烷基等)中的任意结构。

[0357] 另外,式(32)中的烷基及Ra中的芳基中的氢原子可以被氟原子、及氯原子等卤素

原子、甲氧基、及苯氧基等烷氧基、或氰基等取代。

[0358] 作为烷基的具体例,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、1-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、环戊基、己基、环己基、及三氟甲基等。

[0359] 作为烯基的具体例,可举出乙烯基、(甲基)烯丙基、异丙烯基、1-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-甲基-2-丙烯基、2-戊烯基、及2-己烯基等。

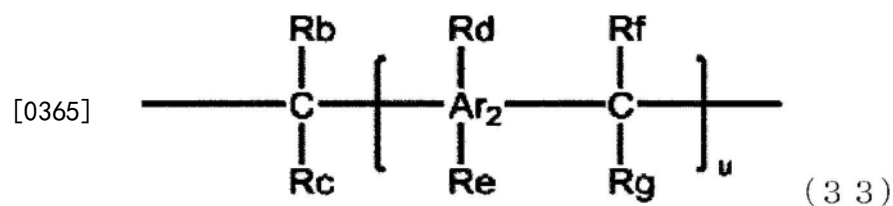
[0360] 作为芳基的具体例,可举出苯基、二甲苯基、三甲苯基、萘基、苯氧基苯基、乙基苯基、邻-,间-或对氟苯基、二氯苯基、二氰基苯基、三氟苯基、甲氧基苯基、及邻-,间-或对甲苯基等。

[0361] 作为烷氧基,例如,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、及叔丁氧基等。

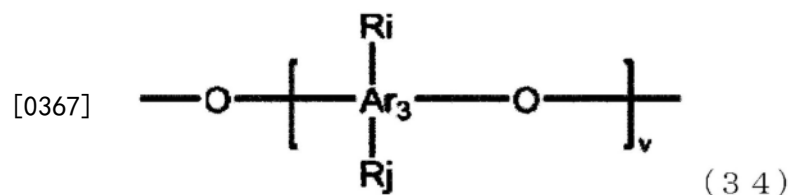
[0362] 作为式(32)的X中的碳数1~50的2价的有机基团的具体例,可举出亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚环戊基、亚环己基、三甲基亚环己基、联苯基亚甲基、二甲基亚甲基-亚苯基-二甲基亚甲基、茱二基、及苯酐二基(phthalide diyl)等。2价的有机基团中的氢原子可以被氟原子、及氯原子等卤素原子、甲氧基、及苯氧基等烷氧基、以及氰基等取代。

[0363] 作为式(32)的X中的氮数1~10的2价的有机基团,可举出亚氨基、及聚酰亚胺基等。

[0364] 另外,作为式(32)中的X的有机基团,例如,可举出具有式(33)所示的结构的有机基团、或具有式(34)所示的结构的有机基团。

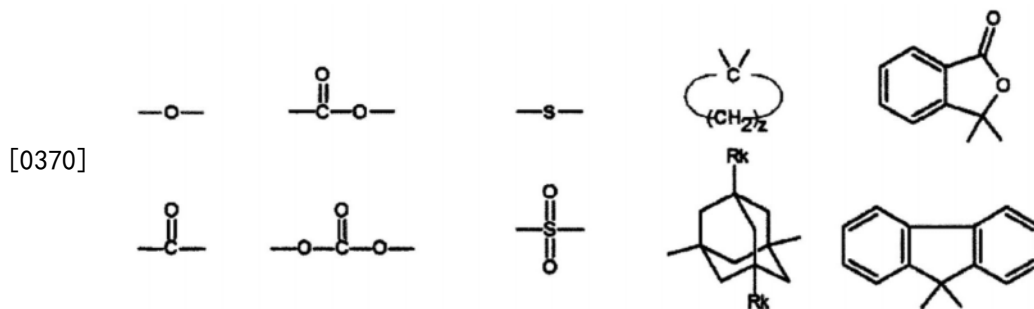


[0366] 式(33)中,Ar₂表示苯二基、萘二基、或联苯二基,u为2以上的整数的情况下,任选彼此相同或不同。Rb、Rc、Rf、及Rg各自独立地表示氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、三氟甲基、或具有至少1个酚羟基的芳基。Rd、及Re各自独立地选自氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、碳数1~4的烷氧基、或羟基中的任一种。u表示0~5的整数。



[0368] 式(34)中,Ar₃表示苯二基、萘二基、或联苯二基,v为2以上的整数的情况下,任选彼此相同或不同。Ri、及Rj各自独立地表示氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、苄基、碳数1~4的烷氧基、羟基、三氟甲基、或取代有至少1个氰氧基的芳基。v表示0~5的整数,也可以是v不同的化合物的混合物。

[0369] 进而,作为式(32)中的X,可举出下述式所示的2价的基团。



[0371] 此处式中, z 表示 4 ~ 7 的整数。Rk 各自独立地表示氢原子或碳数 1 ~ 6 的烷基。

[0372] 作为式 (33) 的 Ar_2 及式 (34) 的 Ar_3 的具体例, 可举出式 (33) 所示的 2 个碳原子、或式 (34) 所示的 2 个氧原子键合于 1, 4 位或 1, 3 位的苯二基、2 个碳原子或 2 个氧原子键合于 4, 4' 位、2, 4' 位、2, 2' 位、2, 3' 位、3, 3' 位、或 3, 4' 位的联苯二基、及 2 个碳原子或 2 个氧原子键合于 2, 6 位、1, 5 位、1, 6 位、1, 8 位、1, 3 位、1, 4 位、或 2, 7 位的萘二基。

[0373] 式 (33) 的 Rb、Rc、Rd、Re、Rf、及 Rg、以及式 (34) 的 Ri、及 Rj 中的烷基及芳基与式 (32) 中含义相同。

[0374] 作为式 (32) 所示的氰氧基取代芳香族化合物的具体例, 可举出氰氧基苯、1-氰氧基-2-甲基苯、1-氰氧基-3-甲基苯、或 1-氰氧基-4-甲基苯、1-氰氧基-2-甲氧基苯、1-氰氧基-3-甲氧基苯、或 1-氰氧基-4-甲氧基苯、1-氰氧基-2, 3-二甲基苯、1-氰氧基-2, 4-二甲基苯、1-氰氧基-2, 5-二甲基苯、1-氰氧基-2, 6-二甲基苯、1-氰氧基-3, 4-二甲基苯或 1-氰氧基-3, 5-二甲基苯、氰氧基乙基苯、氰氧基丁基苯、氰氧基辛基苯、氰氧基壬基苯、2-(4-氰氧基苯基)-2-苯基丙烷 (4- α -枯基酚的氰酸酯)、1-氰氧基-4-环己基苯、1-氰氧基-4-乙烯基苯、1-氰氧基-2-氯苯或 1-氰氧基-3-氯苯、1-氰氧基-2, 6-二氯苯、1-氰氧基-2-甲基-3-氯苯、氰氧基硝基苯、1-氰氧基-4-硝基-2-乙基苯、1-氰氧基-2-甲氧基-4-烯丙基苯 (丁香酚的氰酸酯)、甲基 (4-氰氧基苯基) 硫醚、1-氰氧基-3-三氟甲基苯、4-氰氧基联苯、1-氰氧基-2-乙酰基苯或 1-氰氧基-4-乙酰基苯、4-氰氧基苯甲醛、4-氰氧基苯甲酸甲基酯、4-氰氧基苯甲酸苯基酯、1-氰氧基-4-乙酰氨基苯、4-氰氧基二苯甲酮、1-氰氧基-2, 6-二叔丁基苯、1, 2-二氰氧基苯、1, 3-二氰氧基苯、1, 4-二氰氧基苯、1, 4-二氰氧基-2-叔丁基苯、1, 4-二氰氧基-2, 4-二甲基苯、1, 4-二氰氧基-2, 3, 4-二甲基苯、1, 3-二氰氧基-2, 4, 6-三甲基苯、1, 3-二氰氧基-5-甲基苯、1-氰氧基或 2-氰氧基萘、1-氰氧基-4-甲氧基萘、2-氰氧基-6-甲氧基萘、2-氰氧基-7-甲氧基萘、2, 2'-二氰氧基-1, 1'-联萘、1, 3-, 1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 3-, 2, 6-或 2, 7-二氰氧基萘、2, 2'-或 4, 4'-二氰氧基联苯、4, 4'-二氰氧基八氟联苯、2, 4'-或 4, 4'-二氰氧基二苯基甲烷、双 (4-氰氧基-3, 5-二甲基苯基) 甲烷、1, 1-双 (4-氰氧基苯基) 乙烷、1, 1-双 (4-氰氧基苯基) 丙烷、2, 2-双 (4-氰氧基苯基) 丙烷、2, 2-双 (4-氰氧基-3-甲基苯基) 丙烷、2, 2-双 (2-氰氧基-5-联苯基) 丙烷、2, 2-双 (4-氰氧基苯基) 六氟丙烷、2, 2-双 (4-氰氧基-3, 5-二甲基苯基) 丙烷、1, 1-双 (4-氰氧基苯基) 丁烷、1, 1-双 (4-氰氧基苯基) 异丁烷、1, 1-双 (4-氰氧基苯基) 戊烷、1, 1-双 (4-氰氧基苯基) -3-甲基丁烷、1, 1-双 (4-氰氧基苯基) -2-甲基丁烷、1, 1-双 (4-氰氧基苯基) -2, 2-二甲基丙烷、2, 2-双 (4-氰氧基苯基) 丁烷、2, 2-双 (4-氰氧基苯基) 戊烷、2, 2-双 (4-氰氧基苯基) 己烷、2, 2-双 (4-氰氧基苯基) -3-甲基丁烷、2, 2-双 (4-氰氧基苯基) -4-甲基戊烷、2, 2-双 (4-氰氧基苯基) -3, 3-二甲基丁烷、3, 3-双 (4-氰氧基苯基) 己烷、3, 3-双 (4-氰氧基苯基) 庚烷、3, 3-双 (4-氰氧基苯基) 辛烷、3,

3-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基戊烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基戊烷、4,4-双(4-氰氧基苯基)-3-甲基庚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基庚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,4-二甲基己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,2,4-三甲基戊烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双(4-氰氧基苯基)苯基甲烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)-1-苯基乙烷、双(4-氰氧基苯基)联苯甲烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)环戊烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)环己烷、2,2-双(4-氰氧基-3-异丙基苯基)丙烷、1,1-双(3-环己基-4-氰氧基苯基)环己烷、双(4-氰氧基苯基)二苯基甲烷、双(4-氰氧基苯基)-2,2-二氯乙烯、1,3-双[2-(4-氰氧基苯基)-2-丙基]苯、1,4-双[2-(4-氰氧基苯基)-2-丙基]苯、1,1-双(4-氰氧基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4-[双(4-氰氧基苯基)甲基]联苯、4,4-二氰氧基二苯甲酮、1,3-双(4-氰氧基苯基)-2-丙烯-1-酮、双(4-氰氧基苯基)醚、双(4-氰氧基苯基)硫醚、双(4-氰氧基苯基)砜、4-氰氧基苯甲酸-4-氰氧基苯基酯(4-氰氧基苯基-4-氰氧基苯甲酸酯)、双-(4-氰氧基苯基)碳酸酯、1,3-双(4-氰氧基苯基)金刚烷、1,3-双(4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金刚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮(酚酞的氰酸酯)、3,3-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮(邻甲酚酞的氰酸酯)、9,9'-双(4-氰氧基苯基)芴、9,9-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)芴、9,9-双(2-氰氧基-5-联苯基)芴、三(4-氰氧基苯基)甲烷、1,1,1-三(4-氰氧基苯基)乙烷、1,1,3-三(4-氰氧基苯基)丙烷、 α, α, α' -三(4-氰氧基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯、1,1,2,2-四(4-氰氧基苯基)乙烷、四(4-氰氧基苯基)甲烷、2,4,6-三(N-甲基-4-氰氧基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(N-甲基-4-氰氧基苯胺基)-6-(N-甲基苯胺基)-1,3,5-三嗪、双(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-氧双邻苯二甲酰亚胺、双(N-3-氰氧基-4-甲基苯基)-4,4'-氧双邻苯二甲酰亚胺、双(N-4-氰氧基苯基)-4,4'-氧双邻苯二甲酰亚胺、双(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-(六氟亚异丙基)二苯二甲酰亚胺、三(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)异氰脲酸酯、2-苯基-3,3-双(4-氰氧基苯基)苯二甲脒、2-(4-甲基苯基)-3,3-双(4-氰氧基苯基)苯二甲脒、2-苯基-3,3-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)苯二甲脒、1-甲基-3,3-双(4-氰氧基苯基)吡啶啉-2-酮、及2-苯基-3,3-双(4-氰氧基苯基)吡啶啉-2-酮。

[0375] 这些氰酸酯化合物可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0376] 作为式(32)所示的氰酸酯化合物的又一具体例,可举出将苯酚酚醛清漆树脂及甲酚酚醛清漆树脂(通过公知的方法,使苯酚、烷基取代苯酚或卤素取代苯酚与福尔马林、多聚甲醛等甲醛化合物在酸性溶液中反应而得者)、三苯酚酚醛清漆树脂(使羟基苯甲醛与苯酚在酸性催化剂的存在下反应而得者)、芴酚醛清漆树脂(使芴酮化合物与9,9-双(羟基芳基)芴类在酸性催化剂的存在下反应而得者)、苯酚芳烷基树脂、甲酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、及联苯芳烷基树脂(通过公知的方法,使 $Ar_4-(CH_2Y)_2$ (Ar_4 表示苯基,Y表示卤素原子。以下,在该段落中同样。)所示那样的双卤代甲基化合物和酚化合物在酸性催化剂或无催化剂下反应而得者,使 $Ar_4-(CH_2OR)_2$ (R表示烷基。)所示那样的双(烷氧基甲基)化合物与酚化合物在酸性催化剂的存在下反应而得者、或使 $Ar_4-(CH_2OH)_2$ 所示那样的双(羟基甲基)化合物与酚化合物在酸性催化剂的存在下反应而得者、或者使芳香族醛化合物与芳烷基化合物与酚化合物进行缩聚而得者)、酚改性二甲苯甲醛树脂(通过公知的方法,使二甲苯甲醛树脂与酚化合物在酸性催化剂的存在下反应而得者)、改性萘甲醛树脂(通过公知的方法,使萘甲醛树脂与羟基取代芳香族化合物在酸性催化剂的存在下反应而得者)、酚改性二

环戊二烯树脂、或具有聚亚萘基醚结构的酚醛树脂(通过公知的方法,使1分子中具有2个以上酚羟基的多元羟基萘化合物在碱性催化剂的存在下进行脱水缩合而得者)等酚醛树脂通过与前述同样的方法进行氰酸酯化而成者等、以及它们的预聚物等。这些氰酸酯化合物可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0377] 作为这些氰酸酯化合物的制造方法,没有特别限定,可以使用公知的方法。作为具体例,可举出获得或合成具有期望的骨架的含羟基化合物并通过公知的方法对羟基进行修饰从而进行氰酸酯化的方法。作为对羟基进行氰酸酯化的方法,例如,可举出Ian Hamerton, "Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins," Blackie Academic & Professional中记载的手法。

[0378] 使用这些氰酸酯化合物的固化物具有玻璃化转变温度、低热膨胀性、及镀覆密合性等优异的特性。

[0379] 树脂组合物中,氰酸酯化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0.01~40质量份。

[0380] <酚醛树脂>

[0381] 作为酚醛树脂,只要是1分子中具有2个以上羟基的酚醛树脂,则可以使用通常公知的物质。例如,可举出双酚A型酚醛树脂、双酚E型酚醛树脂、双酚F型酚醛树脂、双酚S型酚醛树脂、苯酚酚醛清漆树脂、双酚A酚醛清漆型酚醛树脂、缩水甘油酯型酚醛树脂、芳烷基酚醛清漆型酚醛树脂、联苯芳烷基型酚醛树脂、甲酚酚醛清漆型酚醛树脂、多官能酚醛树脂、萘酚树脂、萘酚酚醛清漆树脂、多官能萘酚树脂、蒽型酚醛树脂、萘骨架改性酚醛清漆型酚醛树脂、苯酚芳烷基型酚醛树脂、萘酚芳烷基型酚醛树脂、二环戊二烯型酚醛树脂、联苯型酚醛树脂、脂环式酚醛树脂、多元醇型酚醛树脂、含磷酚醛树脂、含聚合性不饱和羟基的酚醛树脂、及含羟基的有机硅树脂类等。这些酚醛树脂可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0382] 树脂组合物中,酚醛树脂的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0.01~40质量份。

[0383] <氧杂环丁烷树脂>

[0384] 作为氧杂环丁烷树脂,可以使用通常公知的物质。例如,可举出氧杂环丁烷、2-甲基氧杂环丁烷、2,2-二甲基氧杂环丁烷、3-甲基氧杂环丁烷、3,3-二甲基氧杂环丁烷等烷氧杂环丁烷、3-甲基-3-甲氧基甲基氧杂环丁烷、3,3-二(三氟甲基)全氟氧杂环丁烷、2-氯甲基氧杂环丁烷、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、联苯型氧杂环丁烷、OXT-101(东亚合成公司制、商品名)、OXT-121(东亚合成公司制、商品名)、及OXT-221(东亚合成公司制、商品名)等。这些氧杂环丁烷树脂可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0385] 树脂组合物中,氧杂环丁烷树脂的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0.01~40质量份。

[0386] <苯并噁嗪化合物>

[0387] 作为苯并噁嗪化合物,只要是在1分子中具有2个以上二氢苯并噁嗪环的化合物,则可以使用通常公知的化合物。例如,可举出双酚A型苯并噁嗪BA-BXZ(商品名、小西化学工业公司制)、双酚F型苯并噁嗪BF-BXZ(商品名、小西化学工业公司制)、双酚S型苯并噁嗪BS-BXZ(商品名、小西化学工业公司制)、P-d型苯并噁嗪(商品名、四国化成工业制)、F-a型苯并

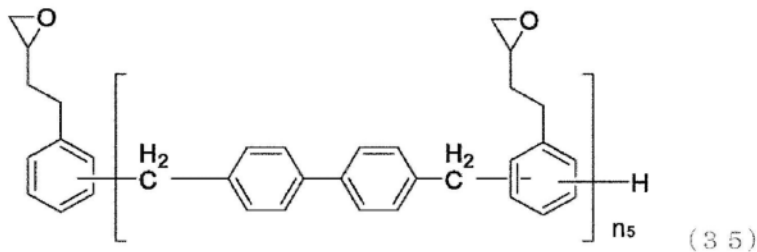
噁嗪(商品名、四国化成工业制)、及酚酞型苯并噁嗪等。这些苯并噁嗪化合物可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0388] 树脂组合物中,苯并噁嗪化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0.01~40质量份。

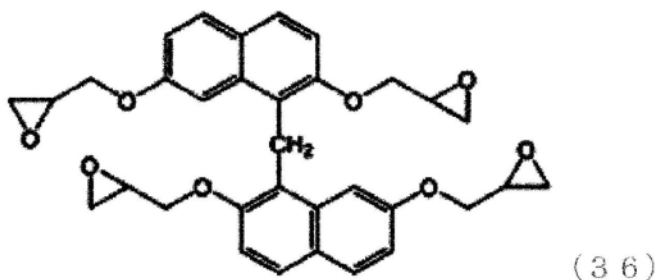
[0389] <环氧树脂>

[0390] 作为环氧树脂,没有特别限定,可以使用通常公知的环氧树脂。例如,可举出双酚A型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、二甲苯酚醛清漆型环氧树脂、多官能酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘骨架改性酚醛清漆型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、蒽型环氧树脂、3官能酚型环氧树脂、4官能酚型环氧树脂、三缩水甘油基异氰脲酸酯、缩水甘油酯型环氧树脂、脂环式环氧树脂、二环戊二烯酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂、苯酚芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、萘酚芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、多元醇型环氧树脂、含磷环氧树脂、缩水甘油胺、将丁二烯等的双键环氧化而得的化合物、通过含羟基的有机硅树脂类与环氧氯丙烷的反应得到的化合物、及它们的卤化物。这些环氧树脂可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0391] 作为环氧树脂,可以利用市售品,例如,可举出式(35)所示的环氧树脂(日本化药公司制NC-3000FH(商品名)、式(35)中, n_5 为约4)、及式(36)所示的萘型环氧树脂(DIC公司制HP-4710(商品名))。



[0392]



[0393] 这些环氧树脂可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0394] 树脂组合物中,环氧树脂的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0.01~40质量份。

[0395] <其他化合物>

[0396] 作为其他化合物,可举出乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、羟基乙基乙烯基醚、及乙

二醇二乙烯基醚等乙烯基醚类;苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、及二乙烯基苯等苯乙烯类;三烯丙基异氰脲酸酯、三甲代烯丙基异氰脲酸酯、及双烯丙基纳德酰亚胺(bisallylnadic-imide)等。这些化合物可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0397] 树脂组合物中,其他化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0.01~40质量份。

[0398] (有机溶剂)

[0399] 本实施方式的树脂组合物中,根据需要,可以含有有机溶剂。若使用有机溶剂,则能够调整树脂组合物的制备时的粘度。对于有机溶剂的种类,只要能将树脂组合物中的树脂的一部分或全部溶解,就没有特别限定。作为有机溶剂,例如,可举出二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、及氯苯等含卤素溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、二噁烷、及乙腈等非质子性极性溶剂;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、及环己酮等酮溶剂;2-乙氧基乙醇、及丙二醇单甲醚等溶纤剂溶剂;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、及丁醇等脂肪族醇溶剂;苯酚、及甲酚等含芳香族基团的酚溶剂;乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、甲氧基丙酸甲酯、羟基异丁酸甲酯、 γ -丁内酯、及丙二醇单甲醚乙酸酯等酯溶剂;甲苯、及二甲苯等芳香族烃溶剂等。

[0400] 这些中,从对双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)、和根据需要配混的化合物(C)、化合物(D)、及光固化引发剂(E)、以及其他树脂及化合物表现更优异的溶解性的观点出发,优选非质子性极性溶剂、酮溶剂、溶纤剂溶剂、及酯溶剂,从表现更优异的溶解性的方面出发,更优选非质子性极性溶剂、酮溶剂、及酯溶剂。

[0401] 作为非质子性极性溶剂,优选二甲基乙酰胺。作为酮溶剂,优选甲乙酮。作为溶纤剂溶剂,优选丙二醇单甲醚。作为酯溶剂,优选乙酸丁酯、 γ -丁内酯、及丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0402] 这些有机溶剂可以单独使用1种或适宜混合使用2种以上。

[0403] (其他成分)

[0404] 本实施方式的树脂组合物中也可以在不损害本实施方式的特性的范围内组合使用目前为止未列举出的热固化性树脂、热塑性树脂、及其低聚物、以及弹性体类等各种高分子化合物;目前为止未列举出的阻燃性的化合物;添加剂等。这些只要为通常使用的物质,就没有特别限定。例如,对于阻燃性的化合物,可举出三聚氰胺、苯并胍胺等含氮化合物;含噁嗪环化合物;磷系化合物的磷酸酯化合物、芳香族缩合磷酸酯、及含卤素缩合磷酸酯等磷系化合物。作为添加剂,可举出紫外线吸收剂、抗氧化剂、荧光增白剂、光敏剂、染料、颜料、增稠剂、润滑剂、消泡剂、表面调整剂、光泽剂、阻聚剂、及热固化促进剂等。这些成分可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0405] 树脂组合物中,其他成分的含量通常相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份分别为0.1~10质量份。

[0406] (树脂组合物及清漆的制造方法)

[0407] 本实施方式的树脂组合物可以通过将双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)、和根据需要的化合物(C)、马来酰亚胺化合物(D)、其他马来酰亚胺化合物、光固化引发剂(E)、填充材料、及其他树脂、其他化合物、以及添加剂等适宜混合来制备。树脂组合物的制

造方法例如可举出将前述各成分依次配混至溶剂中并充分进行搅拌的方法。

[0408] 在树脂组合物的制造时,根据需要,可以进行用于使各成分均匀地溶解或分散的公知的处理(搅拌、混合、及混炼处理等)。具体而言,通过使用附设有具有适当的搅拌能力的搅拌机的搅拌槽来进行搅拌分散处理,能够提高树脂组合物中的双马来酰亚胺化合物(A)及咪唑化合物(B)等各成分的分散性。搅拌、混合、及混炼处理例如可以使用超声波均化器等以分散为目的的搅拌装置、三辊磨、球磨机、珠磨机、及砂磨机等以混合为目的的装置、或者公转或自转型的混合装置等公知的装置来适宜进行。另外,树脂组合物的制备时,根据需要可以使用有机溶剂。对于有机溶剂的种类,只要能将树脂组合物中的树脂溶解,就没有特别限定,其具体例如前述。

[0409] 树脂组合物可以作为制作后述的本实施方式的树脂片时的清漆适当地使用。清漆可以通过公知的方法来得到。例如,清漆可以通过对树脂组合物中的除有机溶剂以外的成分100质量份添加有机溶剂10~900质量份、优选30~500质量份,进行前述的公知的处理(搅拌、混合、及混炼处理等)来得到。需要说明的是,清漆的制备中使用的有机溶剂没有特别限定,其具体例如前述。

[0410] [用途]

[0411] 本实施方式的树脂组合物可以适合用于多层印刷电路板的制作,优选可以用于需要绝缘性的树脂组合物的用途。例如,可以用于感光性薄膜、带支撑体的感光性薄膜、预浸料、树脂片、电路基板(层叠板用途、多层印刷电路板用途等)、阻焊剂、底部填充材料、芯片接合材料、半导体密封材料、填孔树脂、及部件埋树脂等。这些中,树脂组合物的光固化性及碱显影性优异,因此,可以适合用作多层印刷电路板的阻焊剂。另外,树脂组合物的光固化性及碱显影性优异,与钛等粘接性的金属具有优异的密合性,因此,可以适当地用作多层印刷电路板的绝缘层用。

[0412] [固化物]

[0413] 固化物是使树脂组合物固化而得到的。固化物可以通过利用使树脂组合物熔融或溶解于溶剂后,流入模内,使用光在通常的条件下使其固化来得到。对于光的波长区域,优选在利用光聚合引发剂等固化会有效地进行的100~500nm的范围内进行固化。

[0414] [树脂片]

[0415] 本实施方式的树脂片为具有支撑体和配置于支撑体的单面或两面的树脂层、且树脂层包含本实施方式的树脂组合物的带支撑体的树脂片。对于树脂片,可以将树脂组合物涂布于支撑体上并进行干燥来制造。树脂片中的树脂层具有优异的光固化性及碱显影性。另外,使用树脂片得到的绝缘层与钛等粘接性的金属具有优异的密合性。

[0416] 支撑体可以使用公知的物体,没有特别限定,优选为树脂薄膜。作为树脂薄膜,例如,可举出聚酰亚胺薄膜、聚酰胺薄膜、聚酯薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜、聚乙烯醇薄膜、及三乙酰基乙酸酯薄膜等。这些中,优选PET薄膜。

[0417] 对于树脂薄膜,为了使从树脂层的剥离容易,优选在表面涂布剥离剂。树脂薄膜的厚度优选为5~100 μm 的范围、更优选为10~50 μm 的范围。该厚度不足5 μm 时,有在碱显影前进行的支撑体剥离时支撑体容易破裂的倾向,若厚度超过100 μm ,则有从支撑体上曝光时的分辨率降低的倾向。本说明书中,厚度例如可以使用测微计进行测定。

[0418] 另外,为了降低曝光时的光的散射,树脂薄膜优选透明性优异。

[0419] 进而,树脂片中,其树脂层可以由保护薄膜保护。

[0420] 通过用保护薄膜保护树脂层侧,能够防止对树脂层表面上的灰尘等的附着、损伤。作为保护薄膜,可以使用由与树脂薄膜同样的材料构成的薄膜。保护薄膜的厚度优选为1~50 μm 的范围、更优选为5~40 μm 的范围。厚度不足1 μm 时,有保护薄膜的处理性降低的倾向,若超过50 μm ,则有廉价性差的倾向。需要说明的是,保护薄膜优选的是,相对于树脂层与支撑体的粘接力,树脂层与保护薄膜的粘接力更小。

[0421] 树脂片的制造方法例如可举出通过将树脂组合物涂布于PET薄膜等支撑体、进行干燥从而将有机溶剂去除来制造树脂片的方法等。

[0422] 涂布方法例如可以通过使用辊涂机、逗点涂布机、凹版涂布机、模涂机、棒涂机、唇口涂布机(lip coater)、刀涂机、及挤出涂布机等的方法进行。干燥例如可以通过在60~200 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中、进行1~60分钟加热的方法等来进行。

[0423] 对于残存于树脂层中的有机溶剂量,从能够进一步防止后面工序中的有机溶剂的扩散的观点出发,优选相对于树脂层的总质量设为5质量%以下。从提高处理性的观点出发,树脂层的厚度优选设为1~50 μm 。

[0424] 从处理性更优异的观点出发,树脂片可以优选用作多层印刷电路板的绝缘层的制造用。

[0425] [多层印刷电路板]

[0426] 本实施方式的多层印刷电路板具有绝缘层和形成于绝缘层的单面或两面的导体层,绝缘层包含本实施方式的树脂组合物。对于绝缘层,例如也可以将1张以上的树脂片重叠并进行固化来得到。绝缘层和导体层各自的层叠数可以根据目标用途来适宜设定层叠数。另外,绝缘层与导体层的顺序也没有特别限定。作为导体层,可以为各种印刷电路板材料中使用的金属箔,例如,可举出铜、及铝等的金属箔。作为铜的金属箔,可举出压延铜箔、及电解铜箔等铜箔。导体层的厚度通常为1~100 μm 。具体而言,可以通过以下的方法来制造。

[0427] (层压工序)

[0428] 层压工序中,使用真空层压机,将树脂片的树脂层侧层压于电路基板的单面或两面。作为电路板,例如,可举出玻璃环氧基板、金属基板、陶瓷基板、硅基板、半导体密封树脂基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板、及热固化型聚亚苯基醚基板等。需要说明的是,电路板是指在如前所述的基板的单面或两面形成有经图案加工的导体层(电路)的基板。另外,在将导体层和绝缘层交替层叠而成的多层印刷电路板中,多层印刷电路板的最外层的单面或两面形成经图案加工的导体层(电路)的基板也包含在电路板中。需要说明的是,层叠于多层印刷电路板的绝缘层可以为将1张以上本实施方式的树脂片重叠并固化而得到的绝缘层,也可以为将本实施方式的树脂片和与本实施方式的树脂片不同的公知的树脂片重叠各1张以上而得到的绝缘层。需要说明的是,本实施方式的树脂片和与本实施方式的树脂片不同的公知的树脂片的重叠方法没有特别限定。可以通过黑化处理、和/或铜蚀刻等对导体层表面预先实施粗化处理。在层压工序中,树脂片具有保护薄膜的情况下,将保护薄膜剥离去除后,根据需要对树脂片及电路板进行预热,边加压及加热边将树脂片的树脂层压接于电路板。本实施方式中,适合使用通过真空层压法在减压下将树脂片的树脂

层层压于电路基板的方法。

[0429] 对于层压工序的条件,例如优选将压接温度(层压温度)设为50~140℃、将压接压力设为1~15kgf/cm²、将压接时间设为5~300秒钟、将空气压设为20mmHg以下的减压下进行层压。另外,层压工序可以为间歇式,也可以为使用辊的连续式。真空层压法可以使用市售的真空层压机来进行。作为市售的真空层压机,例如,可举出Nikko-Materials Co.,Ltd.制2阶段积层层压机等。

[0430] (曝光工序)

[0431] 曝光工序中,通过层压工序在电路基板上设置树脂层后,对树脂层的规定部分照射作为光源的各种活性能量射线,使照射部的树脂层固化。根据需要配混的化合物(C)在曝光工序中不阻碍光固化反应。

[0432] 照射可以通过掩模图案,也可以使用直接照射的直接描绘法。作为活性能量射线,例如,可举出紫外线、可见光线、电子束、及X射线等。作为活性能量射线的波长,例如为200~600nm的范围。使用紫外线的情况下,其照射量大致为5~1000mJ/cm²。另外,使用通过逐次反复曝光(step and repeat)方式进行投影曝光的步进器制造高密度且具有高精细的布线形成(图案)的印刷电路板时,作为活性能量射线,例如,使用包含波长365nm(i射线)的活性能量射线。使用包含波长365nm(i射线)的活性能量射线的情况下,其照射量大致为5~10,000mJ/cm²。使用直接描绘曝光法制造高密度且具有高精细的布线形成(图案)的印刷电路板时,作为活性能量射线,例如,优选使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线。使用包含波长405nm(h射线)的活性能量射线的情况下,其照射量大致为10~10,000mJ/cm²。

[0433] 通过掩模图案的曝光法中,有使掩模图案与多层印刷电路板密合而进行的接触曝光法、和在不密合的状态下使用透镜、镜子而进行曝光的非接触曝光法,可以使用任意方法。另外,在树脂层上存在支撑体的情况下,可以从支撑体上进行曝光,也可以将支撑体剥离后进行曝光。

[0434] (碱显影工序)

[0435] 树脂层上不存在支撑体的情况下,可以在曝光工序后、直接利用碱显影将未进行光固化的部分(未曝光部)去除,进行显影,由此形成绝缘层的图案。

[0436] 另外,树脂层上存在支撑体的情况下,可以在曝光工序后,将该支撑体去除后,利用碱显影将未进行光固化的部分(未曝光部)去除,进行显影,由此形成绝缘层的图案。

[0437] 包含本实施方式的树脂组合物的未曝光的树脂层包含化合物(C),从而具有优异的碱显影性,能够快速地将未曝光的树脂组合物去除。因此,能够得到具有高精细的图案的印刷电路板。

[0438] 碱显影的情况下,作为显影液,只要会选择性地使未曝光部分洗脱,就没有特别限定,可以使用四甲基氢氧化铵水溶液、碳酸钠水溶液、碳酸钾水溶液、氢氧化钠水溶液、及氢氧化钾水溶液等碱显影液。本实施方式中,更优选使用四甲基氢氧化铵水溶液。这些碱显影液可以单独使用1种或者也可以适宜混合使用2种以上。

[0439] 另外,作为碱显影方法,例如,可以通过浸渍、搅动、喷雾、摇动浸渍、刷洗、及刮削(scraping)等公知的方法进行。图案形成中,根据需要,可以将这些显影方法组合使用。另外,作为显影方法,使用高压喷雾时,分辨率会更为提高,因此是适合的。作为采用喷雾方式时的喷雾压,优选0.02~0.5MPa。

[0440] (后烘烤工序)

[0441] 本实施方式中,碱显影工序结束后,进行后烘烤工序,形成绝缘层(固化物)。作为后烘烤工序,可举出利用高压汞灯的紫外线照射工序、使用洁净烘箱的加热工序等,也可以将这些组合使用。照射紫外线的情况下,可以根据需要调整其照射量,例如,可以以 $0.05 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 左右的照射量进行照射。另外,加热的条件可以根据需要来适宜选择,优选在 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 下 $20 \sim 180$ 分钟的范围、更优选在 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 下 $30 \sim 150$ 分钟的范围进行选择。

[0442] (导体层形成工序)

[0443] 形成绝缘层(固化物)后,通过干式镀覆在绝缘层表面形成导体层。

[0444] 需要说明的是,在导体层的形成时,可以在干式镀覆前对绝缘层表面进行表面改性处理。作为表面改性处理,可以使用等离子体蚀刻处理、反溅射处理、及电晕处理等公知的方法。

[0445] 作为干式镀覆,可以使用PVD(物理蒸镀)及CVD(化学蒸镀)等蒸镀法、溅射法、及离子镀法等公知的金属蒸镀法。

[0446] 金属蒸镀法中,通常,通过基于氧气、氩气的等离子体处理等方法将绝缘层表面清洁化及活化后,使作为基底的金属附着,形成金属层,对该金属层的表面实施二次蒸镀从而形成二次蒸镀层。金属层的厚度通常为 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 。二次蒸镀层的厚度通常为 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。金属层与二次蒸镀层的合计的厚度优选设为 $0.5 \mu\text{m}$ 以下。对于作为基底的金属,通常使用钛、氧化锆、铬、钼、锡、镍、镁、铝、钨、及这些金属的合金(例如,镍-铬合金)。作为二次蒸镀中使用的金属,通常可举出铜、及镍。基底使用钛这样的活性高的金属的情况下,可以适宜使用镍等作为阻挡层。

[0447] 本实施方式中,认为咪唑化合物(B)具有特定的官能团,并且,官能团中包含的碳数的合计为8以上,体积大,因此直到导体层形成工序为止不参与反应,在保持其结构的状态下存在于绝缘层内。因此,绝缘层能够得到与钛、氧化锆、铬、钼、锡、镍、镁、铝、钨、及这些金属的合金等钛等粘接性的金属、尤其是钛的充分的密合性。绝缘层即使在吸湿状态下、在回流焊工序等中暴露于高温下,也能够维持与导体层的优异的密合强度。

[0448] 使用蒸镀法的情况下,例如,可以将多层印刷电路板放入真空容器内,使金属加热蒸发,由此在绝缘层上形成基底及二次蒸镀层。对于溅射法,例如也可以将多层印刷电路板放入真空容器内,导入氩气等非活性气体,施加直流电压,使经离子化的非活性气体撞击靶金属,由撞击出的金属在绝缘层上形成基底及二次蒸镀层。

[0449] 接着,通过化学镀及电镀等,在二次蒸镀层的表面形成导体层。导体层的厚度通常为 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 。作为其后的图案形成的方法,例如,可以使用减去法、半添加法。

[0450] [半导体装置]

[0451] 本实施方式的半导体装置包含本实施方式的树脂组合物。具体而言,可以通过以下的方法来制造。可以通过在多层印刷电路板的导通部位安装半导体芯片来制造半导体装置。此处,导通部位为多层印刷电路板中的传达电信号的部位,其位置可以是表面,也可以是嵌入的部位。另外,半导体芯片只要是以半导体为材料的电气电路元件,就没有特别限定。

[0452] 对于制造半导体装置时的半导体芯片的安装方法,只要半导体芯片有效地发挥功能,就没有特别限定。具体而言,可举出引线接合安装方法、倒装芯片安装方法、基于无凸块

积层层(BBUL)的安装方法、基于各向异性导电薄膜(ACF)的安装方法、及基于非导电性薄膜(NCF)的安装方法等。

[0453] 另外,通过半导体芯片、搭载有半导体芯片的基板形成包含树脂组合物的绝缘层,也能够制造半导体装置。搭载有半导体芯片的基板的形状可以为晶圆状也可以为面板状。形成后可以使用与前述的多层印刷电路板同样的方法来制造。

[0454] 实施例

[0455] 以下,使用实施例及比较例更具体地对本实施方式进行说明。本实施方式不受以下的实施例任何限定。

[0456] [合成例1]光固化引发剂(E1)的合成

[0457] 作为光固化引发剂(E1),按照日本特表2014-500852的(0344)段中记载的方法,合成式(28)所示的光固化引发剂(E1)。进行¹H-NMR测定,确定为式(28)所示的光固化引发剂(E1)。

[0458] 以下示出式(28)所示的光固化引发剂(E1)的¹H-NMR的归属。另外,将¹H-NMR图示于图1。

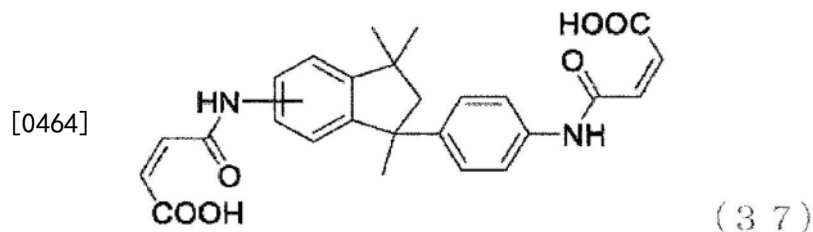
[0459] ¹H-NMR(500MHz、CDCl₃) δ(ppm): 9.54(d,1H)、8.72(d,1H)、8.36(s,1H)、8.29(s,1H)、7.79-7.77(m,2H)、7.61-7.56(m,3H)、7.25(d,2H)、7.07(d,1H)、7.00(s,2H)、5.36(m,1H)、4.80(m,2H)、4.38(m,2H)、2.43(s,3H)、2.32(m,1H)、2.19(s,6H)、2.07(s,3H)、1.38-1.22(m,8H)、0.92(t,3H)、0.84(t,3H)

[0460] [合成例2]马来酰亚胺化合物(TMDM)的合成

[0461] 如下操作,合成式(19)所示的化合物(TMDM)。

[0462] (酰胺酸化合物(以下,简记为MA-TMDA)的合成)

[0463] 首先,通过下述的方法合成式(37)所示的MA-TMDA。



[0465] 在具备氩气的吹入口、迪安-斯达克榻装置、迪姆罗冷却管、及温度计的100mL四口烧瓶中,加入马来酸酐5.2g(53mmol)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)20mL和甲苯20mL,在氩气气流下在室温(25℃)下进行搅拌而使马来酸酐完全溶解。在该溶液中加入TMDA(日本纯良药品公司制、5-氨基-1,3,3-三甲基-1-(4-氨基苯基)-茛满与6-氨基-1,3,3-三甲基-1-(4-氨基苯基)-茛满的混合物)5.0g(19mmol)和NMP 10mL,室温(25℃)下进行17小时搅拌。

[0466] 取出一部分反应溶液,加入水和乙酸乙酯进行振荡。其后,取出有机层,用硫酸镁进行干燥。将上清液在40℃下进行溶剂馏去,得到黄色油。进行¹H-NMR测定,确认为式(37)所示的MA-TMDA。

[0467] 以下示出式(37)所示的MA-TMDA的¹H-NMR的归属。另外,将¹H-NMR图示于图2。

[0468] ¹H-NMR(300MHz、DMSO-d₆) δ(ppm): 10.40(m,2H,-COOH)、7.30(m,7H,ArH)、6.33(m,4H,=CH-)、2.11(m,2H,-CH₂-)、1.48(d,3H,-CH₃)、1.21(d,3H,-CH₃)、0.92(d,3H,-CH₃)

[0469] (TMDM的合成)

[0470] 在前述的反应溶液中加入对甲苯磺酸一水合物0.67g (3.5mmol), 在127℃下进行2.5小时加热回流。冷却至室温 (25℃) 后, 边搅拌边将冷却后的反应溶液注入饱和碳酸氢钠水溶液50mL与乙酸乙酯100mL的混合溶液。进而, 加入水100mL和乙酸乙酯100mL进行搅拌, 静置5分钟。其后, 进行分液, 用乙酸乙酯50mL对水层进行3次萃取。将有机层全部合起来, 用水100mL进行1次清洗、用饱和食盐水10mL进行1次清洗、用饱和食盐水5mL进行2次清洗。用硫酸镁进行干燥, 滤出固体成分后, 在40℃下进行溶剂馏去, 得到黄色固体。

[0471] 使得到的黄色固体溶解于丙酮6.5mL, 将丙酮溶液注入水300mL中。滤出析出的固体, 用少量的异丙醇 (IPA) 进行清洗后, 在50℃下进行20小时减压干燥, 得到黄色固体5.71质量份。进行¹H-NMR测定, 确认为式 (19) 所示的马来酰亚胺化合物 (TMDM)。

[0472] 以下示出TMDM的¹H-NMR的归属。另外, 将¹H-NMR图示于图3。

[0473] ¹H-NMR (300MHz、DMSO-d₆) δ (ppm) : 7.19 (m, 11H、ArH、-CH=CH-)、2.42 (m, 2H、-CH₂-)、1.66 (d, 3H、-CH₃)、1.32 (d, 3H、-CH₃)、1.00 (d, 3H、-CH₃)

[0474] [合成例3]式 (15) 所示的化合物的合成

[0475] 如下操作, 合成式 (15) 所示的化合物 (C1)。

[0476] 在200mL的烧瓶中, 加入二(三羟甲基)丙烷(东京化成工业公司制) 12.52g (50mmol)、顺式, 顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制、H-TMA-S(商品名)) 41.62g (210mmol)、4-二甲基氨基吡啶6.10g (50mmol)、三乙基胺22.26g、和二氯甲烷150g, 在室温 (25℃) 下进行9小时搅拌。

[0477] 在反应溶液中加入10%盐酸200mL和甲乙酮200mL, 转移至分液漏斗中, 用10%盐酸100mL进行2次清洗、用饱和食盐水150mL进行2次清洗后, 用硫酸镁进行干燥, 并进行溶剂馏去。在120℃下进行真空干燥, 由此得到白色固体44.00g。对得到的白色固体进行¹H-NMR测定, 结果确认为式 (15) 所示的化合物 (C1)。

[0478] 以下示出化合物 (C1) 的¹H-NMR的归属。另外, 将¹H-NMR图示于图4。

[0479] ¹H-NMR (500MHz、DMSO-d₆) δ (ppm) : 12.25 (s, 8H、-COOH)、3.85 (s, 8H)、3.20 (s, 4H)、3.08 (s, 4H)、2.58 (m, 4H)、2.26 (t, 4H)、2.09 (m, 8H)、1.74 (m, 8H)、1.60 (m, 4H)、1.33 (m, 4H)、1.15 (m, 4H)、0.78 (t, 6H)

[0480] 另外, 通过下述的方法对前述中得到的反应溶液测定反应溶液中包含的化合物 (C1) 的含有率。

[0481] 在THF(四氢呋喃) 4500mg中加入反应溶液50mg, 作为试样溶液, 将该溶液在下述的条件下进行GPC测定。根据得到的洗脱曲线, 算出峰面积, 算出反应溶液中包含的各成分的GPC面积百分率(含有率)。需要说明的是, 峰面积根据洗脱曲线与基线间的面积来算出, 对分离不完全的峰, 通过进行垂直分割来算出。

[0482] (测定条件)

[0483] 测定机器: 岛津制作所公司制Prominence(商品名)

[0484] 柱: 昭和电工公司制KF-801(商品名)、昭和电工公司制KF-802(商品名)、昭和电工公司制KF-803(商品名)、及昭和电工公司制KF-804(商品名)

[0485] 流速: 1mL/min

[0486] 柱温度: 40℃

[0487] 检测器: RI (Refractive Index、折射率) 检测器

[0488] GPC测定的结果、反应溶液中包含的化合物(C1)的含有率为88%。

[0489] [实施例1]

[0490] (树脂组合物及树脂片的制作)

[0491] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的2-十一烷基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:11)5.4质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMan-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)227.0质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。将该清漆滴加至厚度25 μm 的PET薄膜(Unitika Ltd.制Unipeel(注册商标)TR1-25(商品名))上,通过旋转涂布(以500rpm进行10秒钟、其后以1000rpm进行30秒钟),由此形成涂膜。将得到的涂膜在90℃下进行5分钟干燥,将PET薄膜作为支撑体,得到树脂层的厚度为5 μm 的树脂片。

[0492] (评价用层叠体的制作)

[0493] 将得到的树脂片以树脂片的树脂面朝向硅晶圆(ADVANTEC CO.,LTD.制、厚度:525 μm 、带氧化膜(厚度:1 μm))的氧化膜侧的方式来配置,使用真空层压机(Nikko-Materials Co.,Ltd.制),进行30秒钟抽真空(5.0hPa以下)。其后,在压力10kgf/cm²、温度100℃下进行30秒钟的层叠成形。进而在压力7kgf/cm²、温度100℃下进行60秒钟的层叠成形,由此得到层叠有硅晶圆、树脂层和支撑体的评价用层叠体。

[0494] [实施例2]

[0495] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的2-十一烷基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:11)4.0质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMan-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)224.4质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0496] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0497] [实施例3]

[0498] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的2-十一烷基咪唑(东京

化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:11)3.0质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-n-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)222.5质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0499] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0500] [实施例4]

[0501] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的2-十一烷基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:11)2.0质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-n-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)220.7质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0502] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0503] [实施例5]

[0504] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的2-十一烷基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:11)1.0质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-n-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)218.8质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0505] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0506] [实施例6]

[0507] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的2-十一烷基咪唑(东京

化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:11)0.5质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-n-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)217.9质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0508] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0509] [实施例7]

[0510] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的1-(2-氰基乙基)-2-十一烷基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:14)4.95质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-n-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)226.2质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0511] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0512] [实施例8]

[0513] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的1-(2-氰基乙基)-2-十一烷基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:14)1.25质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-n-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)219.3质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0514] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0515] [实施例9]

[0516] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的2,4,5-三苯基咪唑(东

京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:18)5.33质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-n-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)226.9质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0517] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0518] [实施例10]

[0519] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的2,4,5-三苯基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:18)1.0质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-n-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)218.8质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0520] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0521] [实施例11]

[0522] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物(B)的2,4,5-三苯基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:18)0.5质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-n-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)217.9质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0523] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0524] [比较例1]

[0525] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)

5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)217.0质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0526] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0527] [比较例2]

[0528] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物的2-乙基-4-甲基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:3)2.67质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)221.9质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0529] 在得到的清漆中产生树脂成分的沉淀,无法制作树脂片及评价用层叠体。

[0530] [比较例3]

[0531] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物的2-苯基-4-甲基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:7)2.85质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)222.3质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0532] 在得到的清漆中产生树脂成分的沉淀,无法制作树脂片及评价用层叠体。

[0533] [比较例4]

[0534] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、作为咪唑化合物的2-乙基咪唑(东京化成工业公司制、式(2)中, $R_4 \sim R_7$ 的碳数的合计:2)1.73质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合

物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)220.2质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0535] 在得到的清漆中产生树脂成分的沉淀,无法制作树脂片及评价用层叠体。

[0536] [比较例5]

[0537] 将作为双马来酰亚胺化合物(A)的日本化药公司制MIZ-001(商品名、质均分子量(Mw):3000、式(12)所示的化合物)60质量份、2,2'-(1,3-亚苯基)双-(2-噁唑啉)(东京化成工业公司制)5.25质量份、作为化合物(C)的式(15)所示的化合物(C1)5.25份、作为化合物(C)的顺式,顺式-环己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(三菱瓦斯化学公司制H-TMA-S(商品名))1.08质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(20)所示的化合物(群荣化学工业公司制BCPH01(商品名))25质量份、作为马来酰亚胺化合物(D)的式(19)所示的化合物(TMDM)15质量份、作为光固化引发剂(E)的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V.公司制Omnirad(注册商标)819(商品名))1.12质量份、作为光固化引发剂(E)的式(28)所示的化合物(E1)6.38质量份、和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制)3质量份混合,加入甲乙酮(MEK)226.7质量份,在加热至90℃的热板上进行加热而得到清漆(树脂组合物)。

[0538] 使用得到的清漆,通过与实施例1同样的方法得到树脂片及评价用层叠体。

[0539] (评价)

[0540] 通过以下的方法对清漆、树脂片及评价用层叠体进行测定并进行评价。将它们的结果示于表1。

[0541] <清漆外观>

[0542] 将进行加热而得到的清漆在室温(25℃)下静置1小时,进行冷却。通过目视确认冷却后的清漆的外观(状态),按以下的基准评价清漆的外观。

[0543] “AA”:清漆中未产生沉淀和/或凝胶,显示透明的外观。

[0544] “CC”:清漆中产生了沉淀和/或凝胶。

[0545] <光固化性>

[0546] 使用附带有可照射包含波长200~600nm的活性能量射线的光源(U-VIX Corporation制Omniculture(注册商标)S2000(商品名))的Photo DSC(TA Instruments Japan Inc.制DSC-2500(商品名)),对得到的树脂片以照度30mW、曝光时间3.5分钟照射包含波长200~600nm的活性能量射线,得到横轴为时间(sec)、纵轴为热流(mW)的图。

[0547] 在得到的图中,将从图的终点起沿水平引线时的峰面积记为焓(J/g)。固化性按照以下的基准来评价。

[0548] “AA”:焓为1(J/g)以上。

[0549] “CC”:焓低于1(J/g)。

[0550] “无法测定”:得不到树脂片,无法测定。

[0551] 需要说明的是,焓为1 (J/g) 以上是指,通过规定的波长的曝光,树脂的固化充分进行。

[0552] <剥离强度>

[0553] 对得到的评价用层叠体,使用可照射包含波长200~600nm的活性能量射线的光源(MIKASA CO.,LTD制MA-20(商品名)),从支撑体上,以照度18mW、照射量200mJ/cm²照射包含波长200~600nm的活性能量射线。其后,使用加热至90℃的热板,从硅晶圆面在90℃下进行60秒钟加热。其后,冷却至室温。其后,剥离支撑体(PET薄膜),在35℃的2.38%TMAH(四甲基氢氧化铵)水溶液(显影液、Tokuyama Corporation制)中进行180秒钟振荡。其后,用纯水进行清洗,进行吹气而使其干燥。

[0554] 其后,使用可照射包含波长200~600nm的活性能量射线的光源(オーク制作所公司制HMW-201GX(商品名)),以照射量1000mJ/cm²照射包含波长200~600nm的活性能量射线。其后,在180℃下进行1小时的加热,得到固化物。

[0555] 其后,使用等离子体清洗机(SUMCO公司制PC-1100(商品名)),对得到的固化物的表面进行基于氧气(O₂)的等离子体清洗(400W、60秒钟)。其后,使用溅射装置(ULVAC公司制QAM-4C-SL(商品名)),通过金属蒸镀法,在清洗后的固化物的表面溅射钛而形成钛层(厚度:50nm),在钛层的表面溅射铜而形成铜层(厚度:300nm)作为二次蒸镀层。

[0556] 其后,对铜层的表面以镀铜的厚度成为18μm的方式实施电解镀铜,在180℃下进行1小时干燥,由此制作在固化物上形成有钛层(厚度:50nm)、作为二次蒸镀层的铜层(厚度:300nm)、和作为导体层的铜镀层(厚度:18μm)的评价用布线板。

[0557] 使用得到的评价用布线板,依据JIS C6481的“印刷电路板用覆铜层叠板试验方法”,进行3次导体层的剥离强度的测定并求出其平均值(kN/m)。需要说明的是,比较例2~4中,未得到评价用层叠体,无法制作评价用布线板,记为“无法测定”。

[0558] [表1]

[0559]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
油漆外观	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
光固化性	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
剥离强度 [kN/m]	0.37	0.28	0.21	0.22	0.20	0.18	0.21	0.23	0.36	0.33	0.24

项目	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
油漆外观	AA	CC	CC	CC	AA
光固化性	AA	无法评价	无法评价	无法评价	AA
剥离强度 [kN/m]	0.15	无法评价	无法评价	无法评价	0.13

[0560] 根据表1明确可明确,根据本实施方式,即使在包含波长200~600nm的活性能量射线的任意光线下曝光的情况下,也会良好地发生感光,能进行光固化。根据本实施方式,得到具有优异的碱显影性的固化物。根据本实施方式,得到的固化物(绝缘层)与钛等粘接性

的金属具有优异的密合性。

[0561] 本申请主张基于2021年6月15日在日本特许厅申请的日本专利申请(特愿2021-099115)的优先权,将其内容作为参照并入其中。

[0562] 产业上的可利用性

[0563] 本实施方式的树脂组合物可以适合用于多层印刷电路板的制作,可以优选用于需要绝缘性的树脂组合物的用途。例如,可以用于感光性薄膜、带支撑体的感光性薄膜、预浸料、树脂片、电路基板(层叠板用途、多层印刷电路板用途等)、阻焊剂、底部填充材料、接合材料、半导体密封材料、填孔树脂、及部件埋树脂等中。

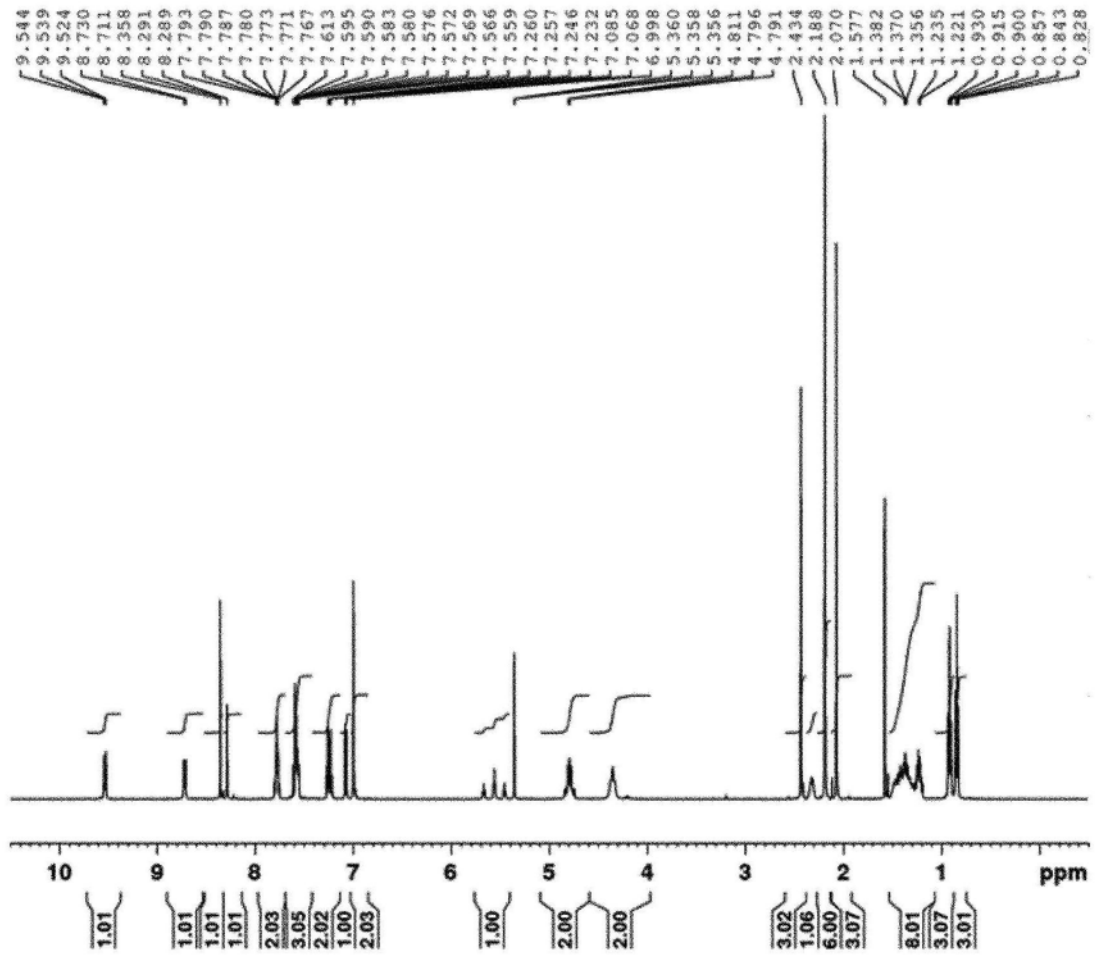


图1

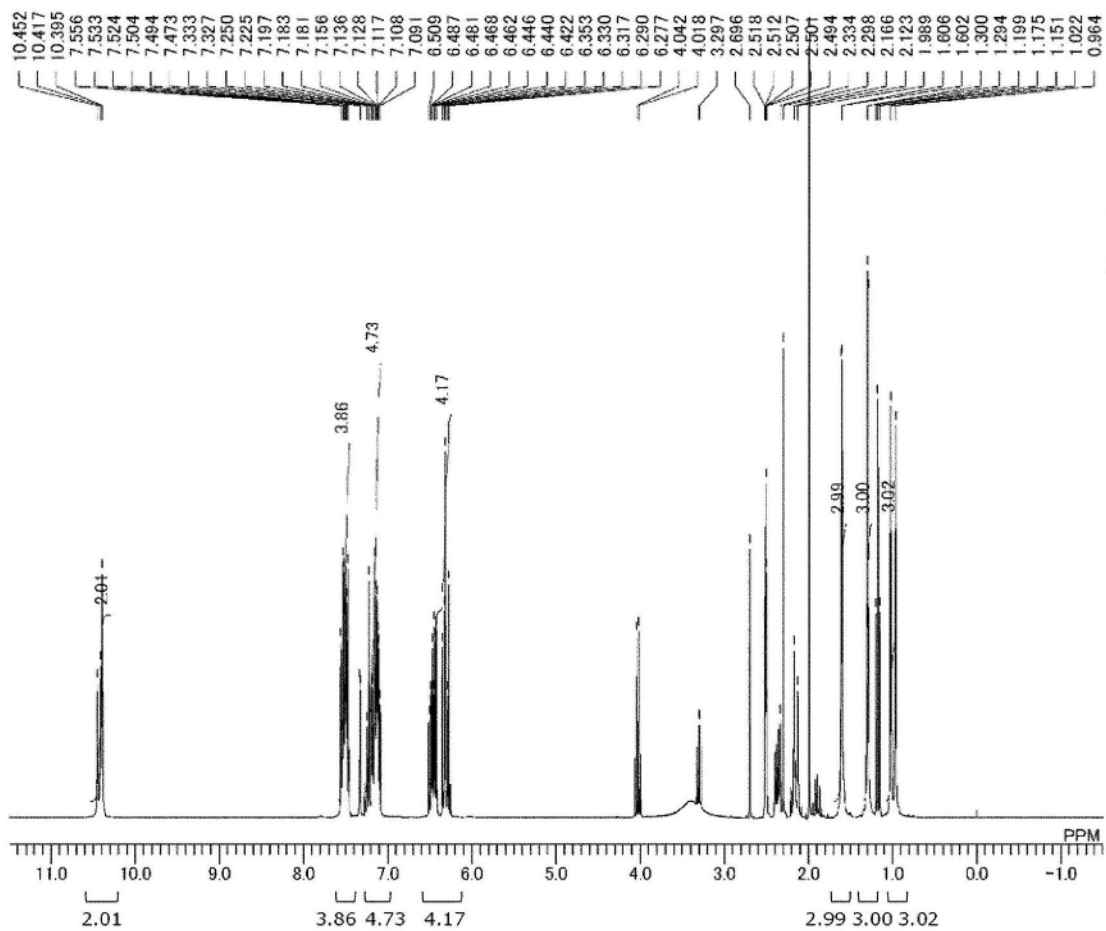


图2

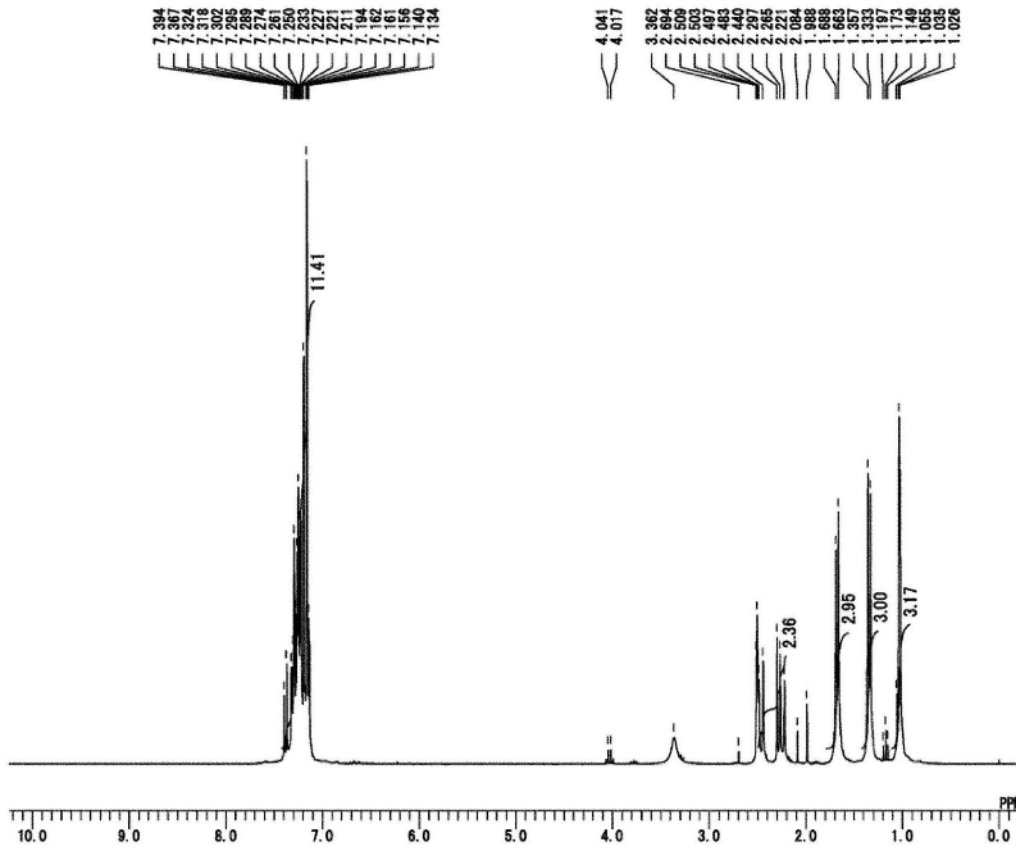


图3

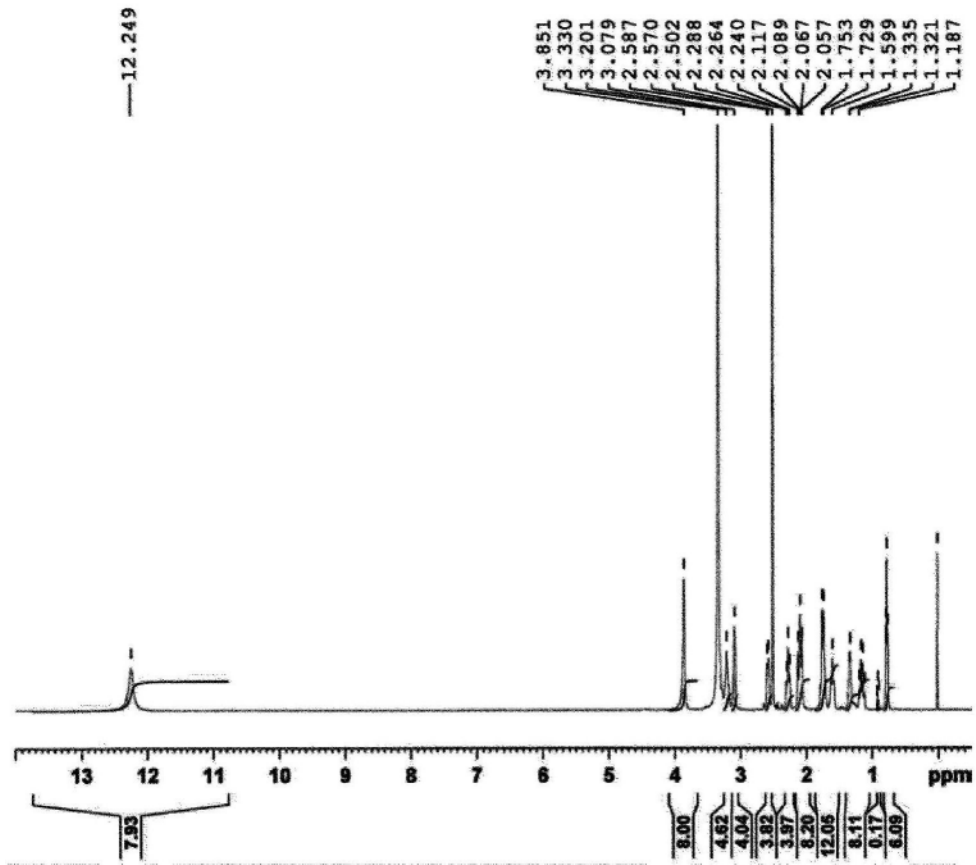


图4