



(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 202126704 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：109140475

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 19 日

(51) Int. Cl. :

*C08F8/42 (2006.01)**C08F2/44 (2006.01)**C08F265/00 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/027 (2006.01)**G03F7/075 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/32 (2006.01)**G03F7/40 (2006.01)*

(30) 優先權：2019/12/25 日本

2019-234810

(71) 申請人：日商東京應化工業股份有限公司 (日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本(72) 發明人：引田二郎 HIKIDA, JIRO (JP)；宮崎誠太 MIYAZAKI, MASATO (JP)；塩田大
SHIOTA, DAI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 151 頁

(54) 名稱

樹脂組合物、硬化物、及矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂

(57) 摘要

本發明提供一種可提供相對介電常數較低之硬化物之硬化性樹脂組合物、該樹脂組合物之硬化物、使用特定之樹脂組合物作為上述樹脂組合物之經圖案化之硬化膜之製造方法、及適宜地用作上述樹脂組合物之成分之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂。

本發明將矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂作為硬化性成分調配於樹脂組合物中，該矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂係具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸樹脂與特定結構之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物之反應物。



202126704

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組合物、硬化物、及矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂

【中文】

本發明提供一種可提供相對介電常數較低之硬化物之硬化性樹脂組合物、該樹脂組合物之硬化物、使用特定之樹脂組合物作為上述樹脂組合物之經圖案化之硬化膜之製造方法、及適宜地用作上述樹脂組合物之成分之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂。

本發明將矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂作為硬化性成分調配於樹脂組合物中，該矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂係具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸樹脂與特定結構之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物之反應物。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂組合物、硬化物、及矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種含有特定結構之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之硬化性樹脂組合物、該樹脂組合物之硬化物、使用上述樹脂組合物之硬化物之製造方法、使用特定感光性組合物作為上述樹脂組合物之經圖案化之硬化膜之製造方法、及適宜地用作上述樹脂組合物之成分的矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂。

【先前技術】

【0002】

作為具有脂環式環氧基之不飽和羧酸酯化合物之具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯係通常用於塗佈劑、墨水、接著劑、密封劑等領域中之化合物。尤其是自含有脂環式結構及環氧基之(甲基)丙烯酸酯獲得之聚合物、硬化物之耐候性優異，具有適合在室外使用之特性。其原因在於該聚合物、硬化物通常藉由脂環式結構中存在之環氧基之開環反應性、(甲基)丙烯酸酯結構中之自由基聚合性雙鍵之反應性等而發揮規定性能。

【0003】

目前，作為分子中具有環氧基之不飽和羧酸酯，例如已知有甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸1-甲基-1,2-環氧乙酯等含有末端環氧基之(甲基)丙烯酸酯；丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯、甲基丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯等具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯等。又，於專利文獻1中揭

示有分子中具有環氧基之 β -羥基丙烯酸酯化合物。

【0004】

又，專利文獻2中，揭示一種含有3,4-環氧三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷骨架之不飽和羧酸酯，其係為了提供具有如下性質之樹脂組合物：於用作輻射敏感性樹脂之情形時，可形成溶劑溶解性優異，且具有透明性、耐熱性、耐蝕刻性、平坦性及顯影性之高性能皮膜，並且保存穩定性高。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開昭61-263968號公報

[專利文獻2]國際公開第2006-059564號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

對於各種圖像顯示裝置用顯示面板中之絕緣體等膜，希望相對介電常數較低。然而，專利文獻1、專利文獻2中所記載之硬化性組合物之硬化物的相對介電常數高。因此，難以將專利文獻1、專利文獻2中所記載之硬化性組合物應用為用以製造構成顯示面板之膜的材料。

【0007】

本發明鑒於上述先前技術之問題點，目的在於提供一種提供相對介電常數較低之硬化物之硬化性樹脂組合物、該樹脂組合物之硬化物、使用特定樹脂組合物作為上述樹脂組合物之經圖案化之硬化膜之製造方法、及適宜地用作上述樹脂組合物之成分之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂。

[解決問題之技術手段]

【0008】

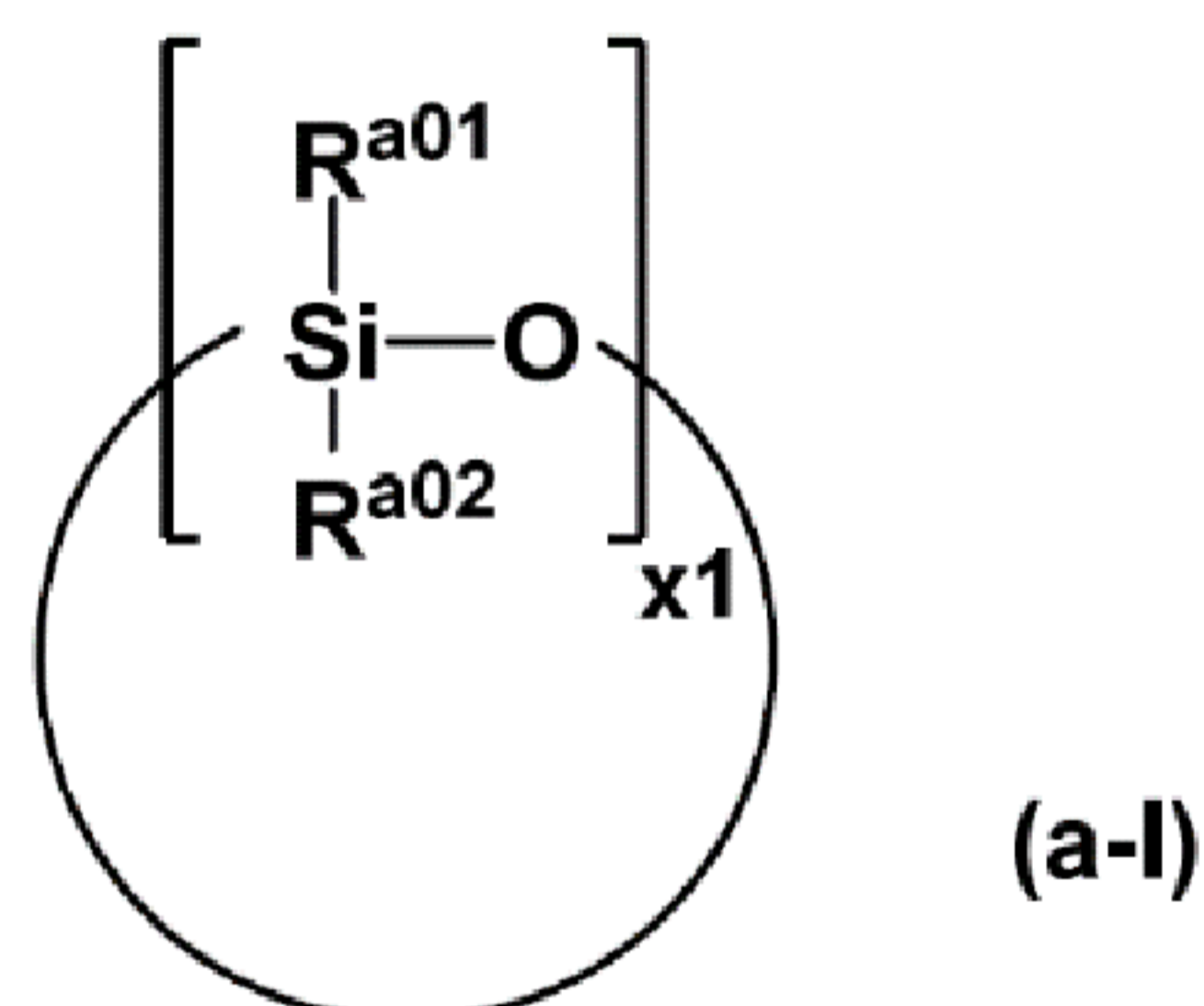
本發明者等人發現，藉由將具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸樹脂與特定結構之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物之反應物、即矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂作為硬化性成分調配於樹脂組合物中，可解決上述課題，從而完成本發明。更具體而言，本發明提供以下者。

【0009】

本發明之第1態樣係一種樹脂組合物，其含有矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)，

矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)係包含源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)、與下述式(a-I)所示之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之反應物。

[化1]



(式(a-I)中，R^{a01}及R^{a02}表示含有環氧基之一價基或烷基，x1表示3以上之整數，x1個R^{a01}及x1個R^{a02}中之至少兩個為含有環氧基之一價基)

【0010】

本發明之第2態樣係一種硬化物，其係藉由加熱及/或曝光使第1態樣之樹脂組合物硬化而成。

【0011】

本發明之第3態樣係一種硬化物之製造方法，其係對第1態樣之樹脂

組合物進行加熱及/或曝光。

【0012】

本發明之第4態樣係一種經圖案化之硬化膜之製造方法，其包括：

將第1態樣之樹脂組合物且為含有包含具有鹼可溶性基之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂(A1)、光聚合性單體(B)及光聚合起始劑(C)之樹脂組合物塗佈於基板上而形成塗佈膜；

對於塗佈膜，位置選擇性地進行曝光；

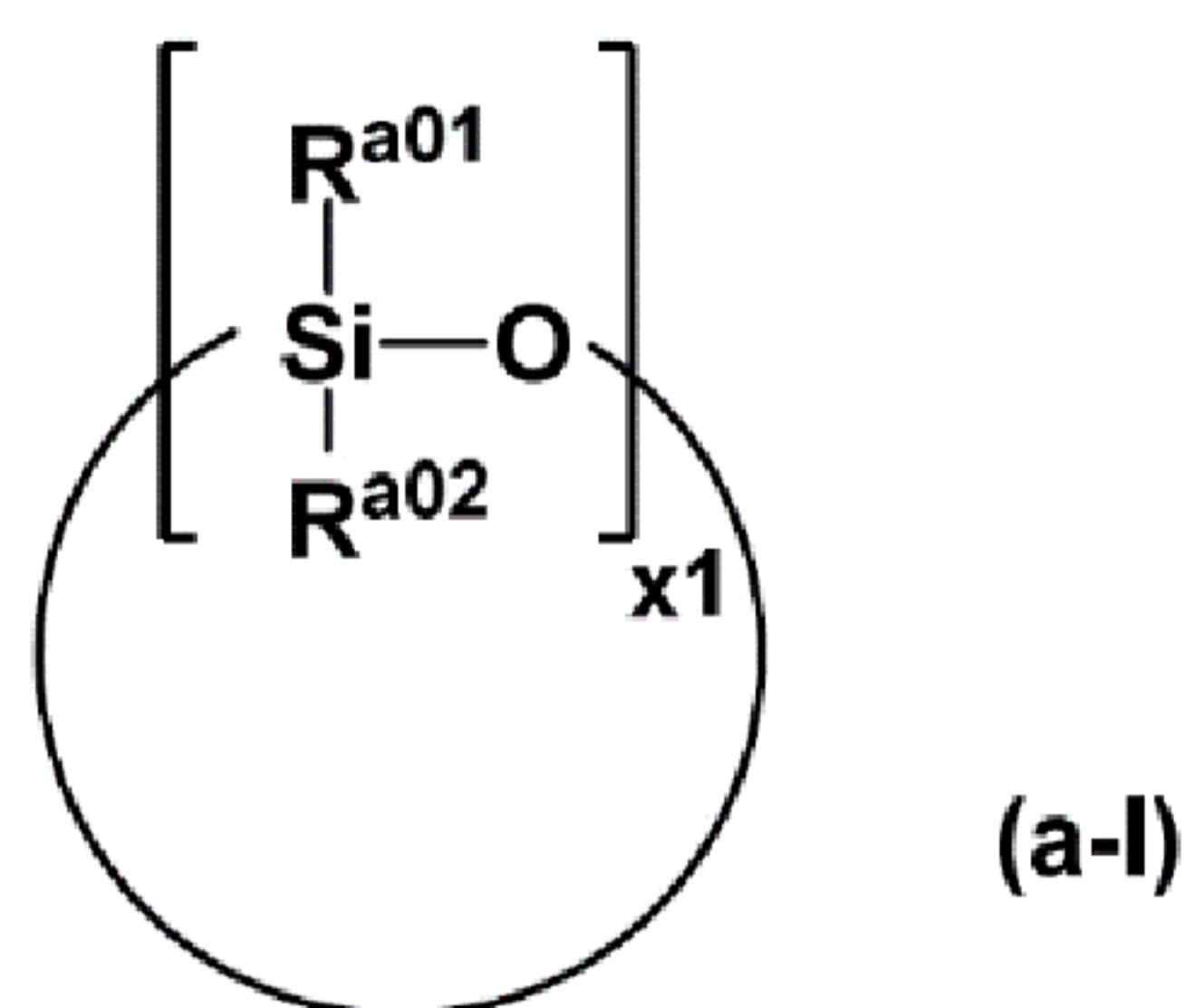
利用鹼性顯影液對曝光後之塗佈膜進行顯影而使塗佈膜圖案化；及

對經圖案化之塗佈膜進行加熱。

【0013】

本發明之第5態樣係一種矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂，其係包含源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)、與下述式(a-I)所示之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之反應物。

[化2]



(式(a-I)中， R^{a01} 及 R^{a02} 表示含有環氧基之一價基或烷基， $x1$ 表示3以上之整數， $x1$ 個 R^{a01} 及 $x1$ 個 R^{a02} 中之至少兩個為含有環氧基之一價基)

[發明之效果]

【0014】

根據本發明，可提供一種提供相對介電常數較低之硬化物之硬化性

樹脂組合物、該樹脂組合物之硬化物、使用特定樹脂組合物作為上述樹脂組合物之經圖案化之硬化膜之製造方法、及適宜地用作上述樹脂組合物之成分之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂。

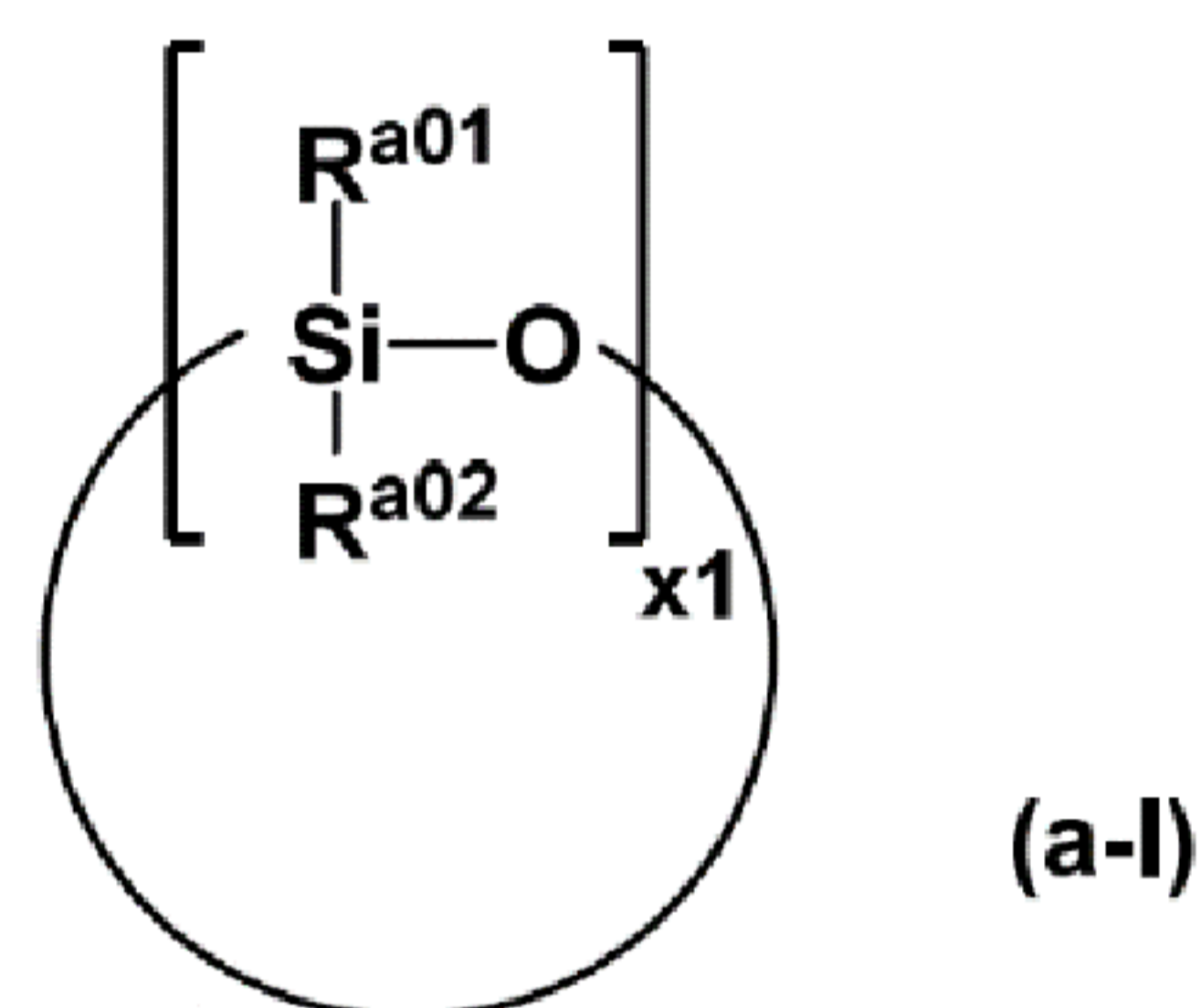
【實施方式】

【0015】

《樹脂組合物》

樹脂組合物含有矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)。矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)係包含源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)、與下述式(a-I)所示之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之反應物。

[化3]



(式(a-I)中， R^{a01} 及 R^{a02} 表示含有環氧基之一價基或烷基， $x1$ 表示3以上之整數， $x1$ 個 R^{a01} 及 $x1$ 個 R^{a02} 中之至少兩個為含有環氧基之一價基)

【0016】

本申請之說明書及申請專利範圍中，「(甲基)丙烯酸」係指丙烯酸及甲基丙烯酸兩者。本申請之說明書及申請專利範圍中，「(甲基)丙烯酸酯」係指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯兩者。本申請之說明書及申請專利範圍中，「(甲基)丙烯醯基」係指丙烯醯基及甲基丙烯醯基兩者。

【0017】

上述樹脂組合物由於含有作為環氧化合物之上述矽氧烷改質(甲基)丙

烯酸樹脂(A1)式(1)所示之化合物，故而可藉由環氧基之相關反應而硬化。

使樹脂組合物硬化之方法並無特別限定。視需要添加有感熱性硬化劑之樹脂組合物可藉由加熱而硬化。又，添加有感光性硬化劑之樹脂組合物可藉由曝光而硬化。

【0018】

樹脂組合物亦可含有光聚合性化合物與光聚合起始劑。含有作為環氧化合物之上述矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)、與光聚合性化合物及光聚合起始劑之樹脂組合物可僅藉由曝光或藉由曝光與加熱之組合而硬化。

【0019】

以下，對矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)、及樹脂組合物之較佳態樣進行說明。再者，樹脂組合物不受後述組合物任何限定，只要是含有矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之組合物即可。

【0020】

<矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)>

如上所述，矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)係包含源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)、與上述含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之反應物。

藉由使樹脂組合物含有該矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)，樹脂組合物可提供相對介電常數較低之硬化物。

以下，對(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)、含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)、及矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之製造方法加以說明。

【0021】

[(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)]

(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)係包含源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂。(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)可為具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之均聚物，亦可為具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯與其他單體之共聚物。

【0022】

(具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯)

構成具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之脂環式基可為單環，亦可為多環。就易於獲得介電常數較低之硬化物之方面而言，較佳為脂環式基為多環之脂環式基，具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯具有多環烷烴骨架。

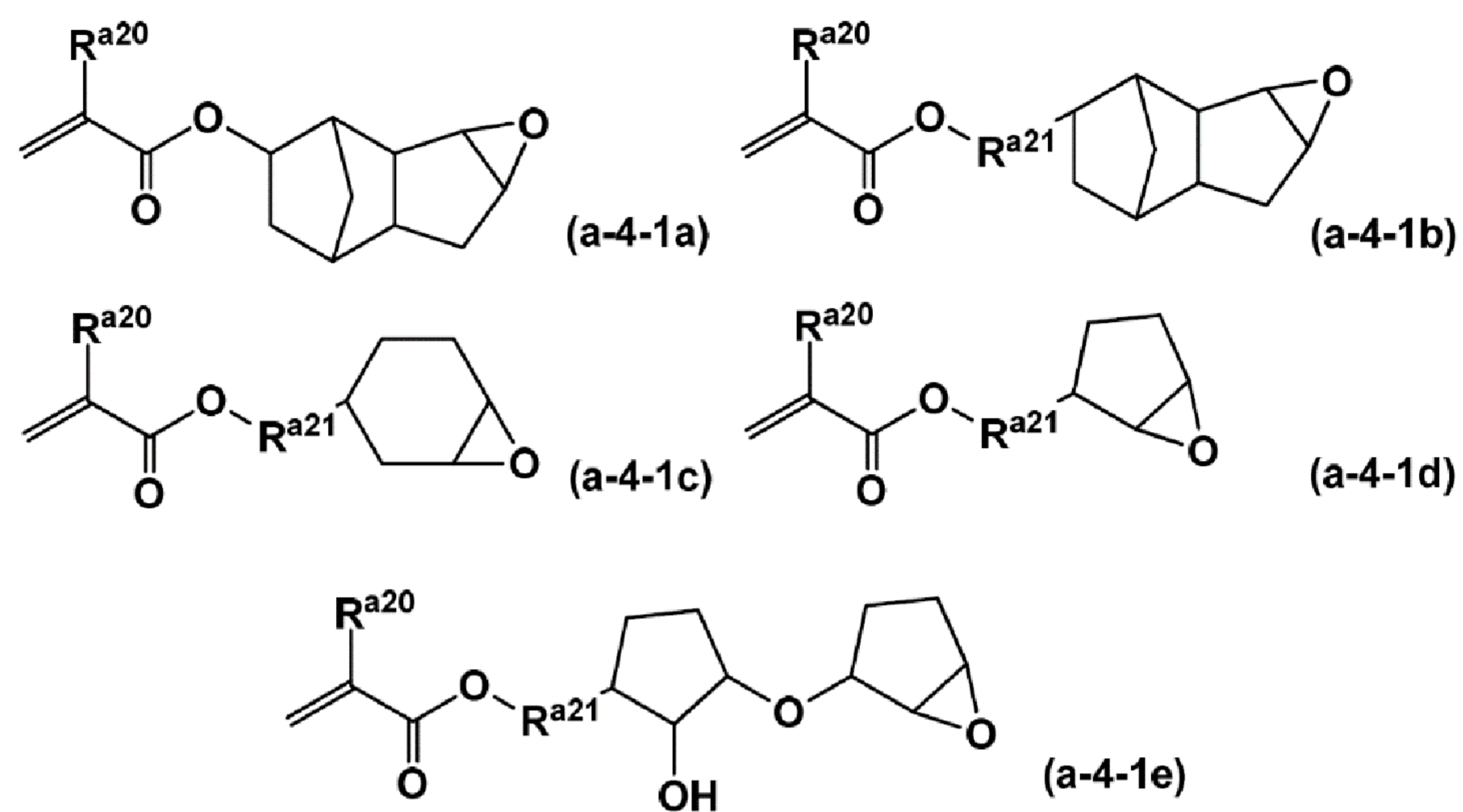
作為單環之脂環式基，可例舉：環戊基、環己基等。又，作為多環之脂環式基，可例舉：降萜基、異萜基、三環壬基、三環癸基、四環十二烷基等。

【0023】

作為具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之具體例，例如可例舉下述式(a-4-1a)～(a-4-1o)所示之化合物。該等中，為使顯影性處於適度範圍內，較佳為下述式(a-4-1a)～(a-4-1e)所示之化合物，更佳為下述式(a-4-1a)～(a-4-1c)所示之化合物。

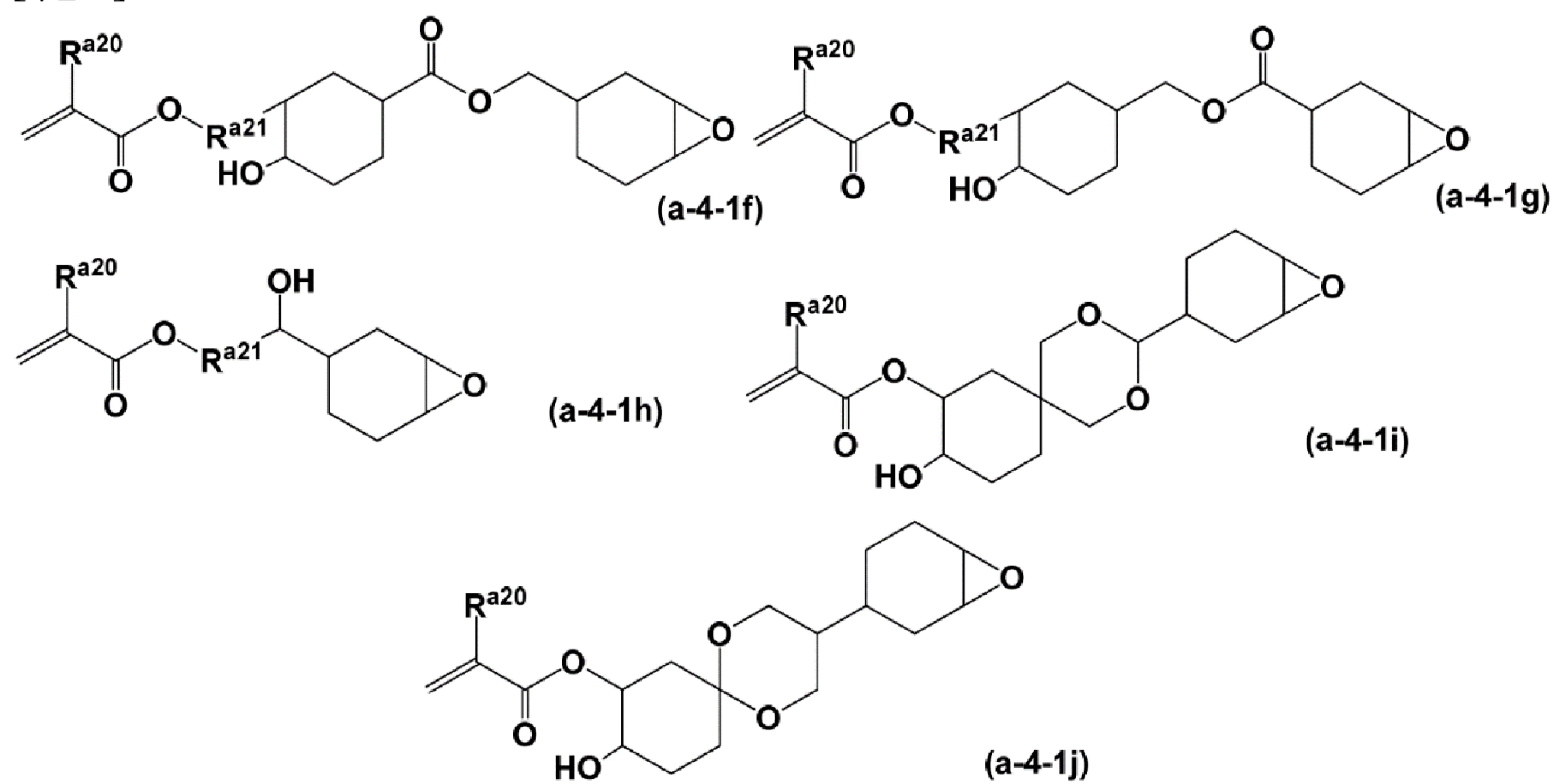
【0024】

[化4]



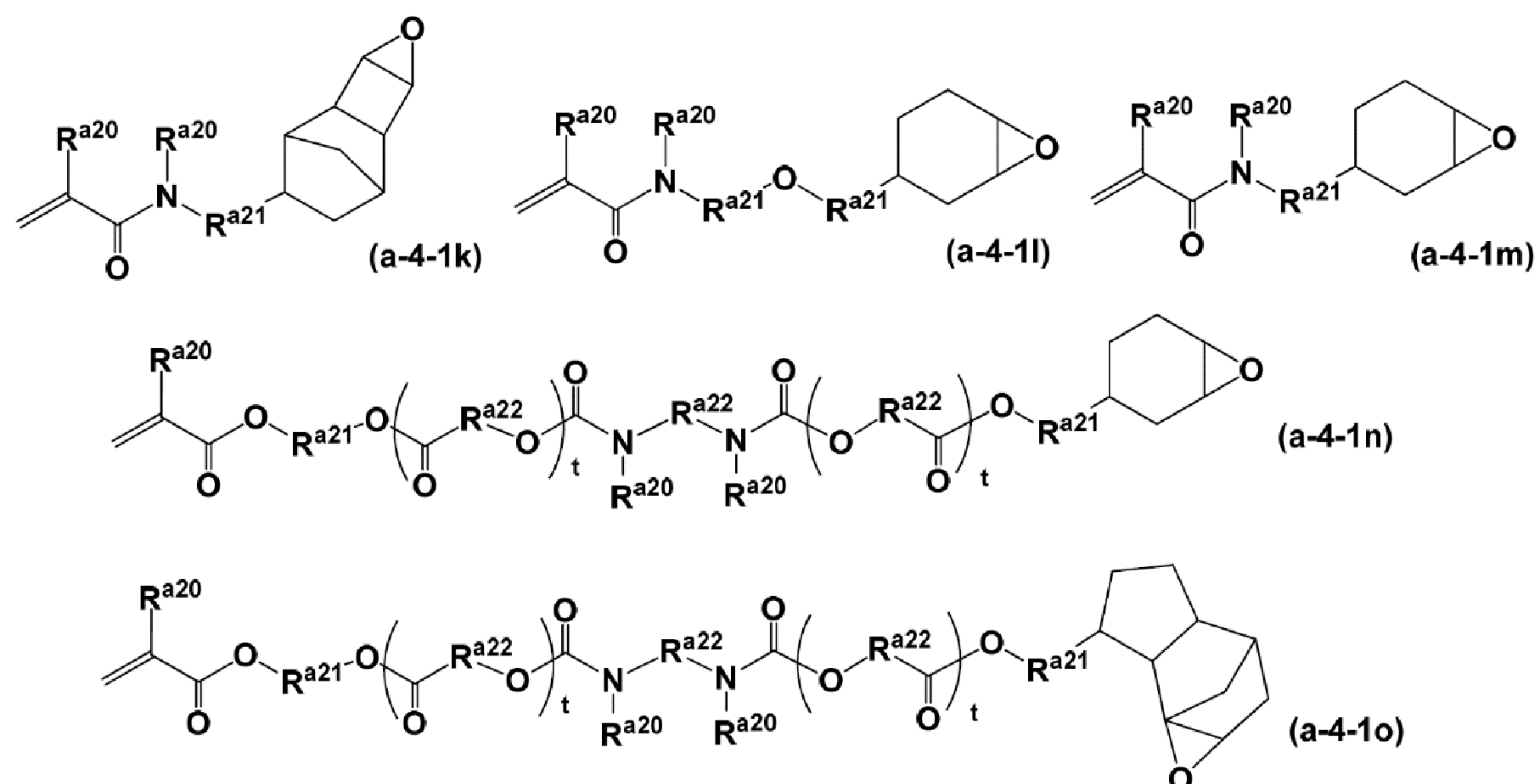
【0025】

[化5]



【0026】

[化6]



【0027】

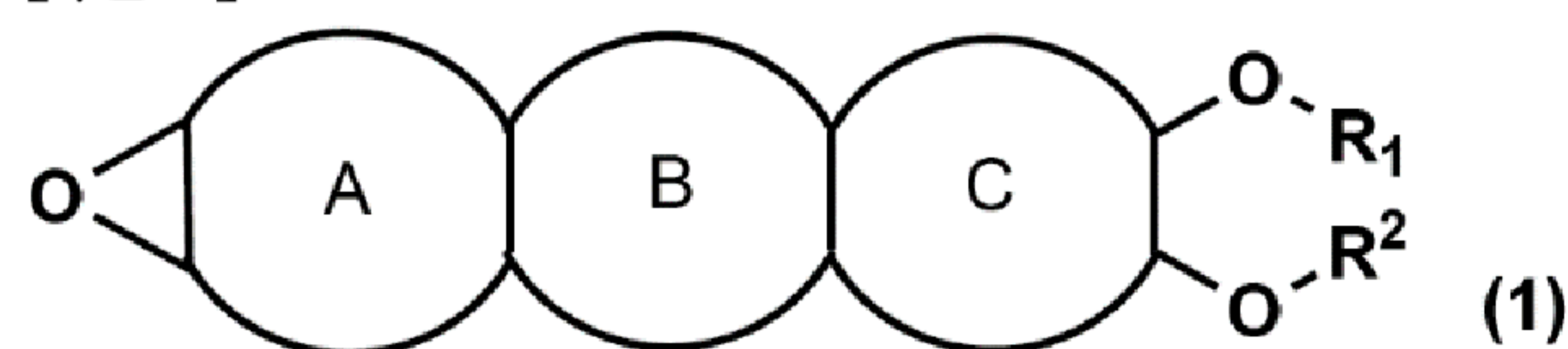
上述式中， R^{a20} 表示氫原子或甲基， R^{a21} 表示碳原子數1以上6以下之二價脂肪族飽和烴基， R^{a22} 表示碳原子數1以上10以下之二價烴基， t 表示0以上10以下之整數。作為 R^{a21} ，較佳為直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、四亞甲基、乙基伸乙基、五亞甲基、六亞甲基。作為 R^{a22} ，例如較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、四亞甲基、乙基伸乙基、五亞甲基、六亞甲基、伸苯基、伸環己基、 $-\text{CH}_2\text{-Ph-CH}_2\text{-}$ (Ph表示伸苯基)。

【0028】

• 式(1)所示之化合物

作為具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯，就易於形成相對介電常數較低之硬化物之方面而言，下述式(1)所示之化合物亦較佳。以下，對式(1)所示之化合物加以說明。

[化7]



(式(1)中，環A表示與環B縮合之包含五員或六員脂環之環，環B表示與環A及C縮合且含有於環B內交聯之交聯基之脂環，環C表示與環B縮合之包含五員或六員脂環之環， R^1 表示(甲基)丙烯醯基， R^2 表示烷基、烷醯基、芳醯基、或三烴基矽烷基，環A、環B及環C可具有取代基，亦可不具有取代基)

【0029】

式(1)中，環A係與環B縮合之包含五員或六員脂環之環。環B係與環A及C縮合且含有於環B內交聯之交聯基之脂環。環C係與環B縮合之包含五員或六員脂環之環。環A、B及C可具有取代基，亦可不具有取代基。

【0030】

環A可含有與環B同樣之會於環A內交聯之交聯基，亦可不含有該交聯基。就容易合成式(1)所示之化合物之方面而言，作為環A，較佳為六員脂環。

環C可含有與環B同樣之會於環C內交聯之交聯基，亦可不含有該交聯基。就容易合成式(1)所示之化合物之方面而言，作為環C，較佳為五員脂環。就製造時之環氧基開環反應之選擇性之觀點而言，較佳為五員脂環。

【0031】

環B藉由具有會於環B內交聯之交聯基，可有助於耐熱性。

作為環B，可例舉含有上述交聯基之五員以上八員以下之脂環。作為環B，較佳為含有上述交聯基之六員或七員環之脂環，更佳為含有上述交聯基之六員環之脂環。

【0032】

作為會於環B內交聯之上述交聯基，可例舉碳原子數1以上5以下之二價基。交聯基之碳原子數更佳為1以上3以下，進而較佳為1或2。作為上述交聯基，較佳為伸烷基、醚鍵(-O-)、硫醚鍵(-S-)、羰基(-CO-)或該等之至少兩個組合而成之二價基，更佳為伸烷基、醚鍵、硫醚鍵或該等之至少兩個組合而成之二價基，尤佳為伸烷基、醚鍵或硫醚鍵，最佳為伸烷基。

【0033】

作為上述伸烷基，可例舉可具有取代基之碳原子數1以上5以下之伸烷基。伸烷基之碳原子數更佳為1以上3以下，進而較佳為1或2。作為伸烷基之具體例，可例舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基等，較佳為亞甲基、伸乙基或伸丙基，更佳為亞甲基或伸乙基。

【0034】

作為上述伸烷基可具有之取代基、環A、B及C可具有之取代基，可例舉鹵素原子或烴基。

作為鹵素原子，可例舉：氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

作為烴基，可例舉碳原子數1以上10以下之烴基。作為烴基之較佳例，可例舉烷基等。

作為上述烷基，可例舉碳原子數1以上10以下之烷基。作為烷基之具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、及正癸基等。該等烷基中，較佳為作為碳原子數1以上4以下之烷基之甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、及第三丁基。

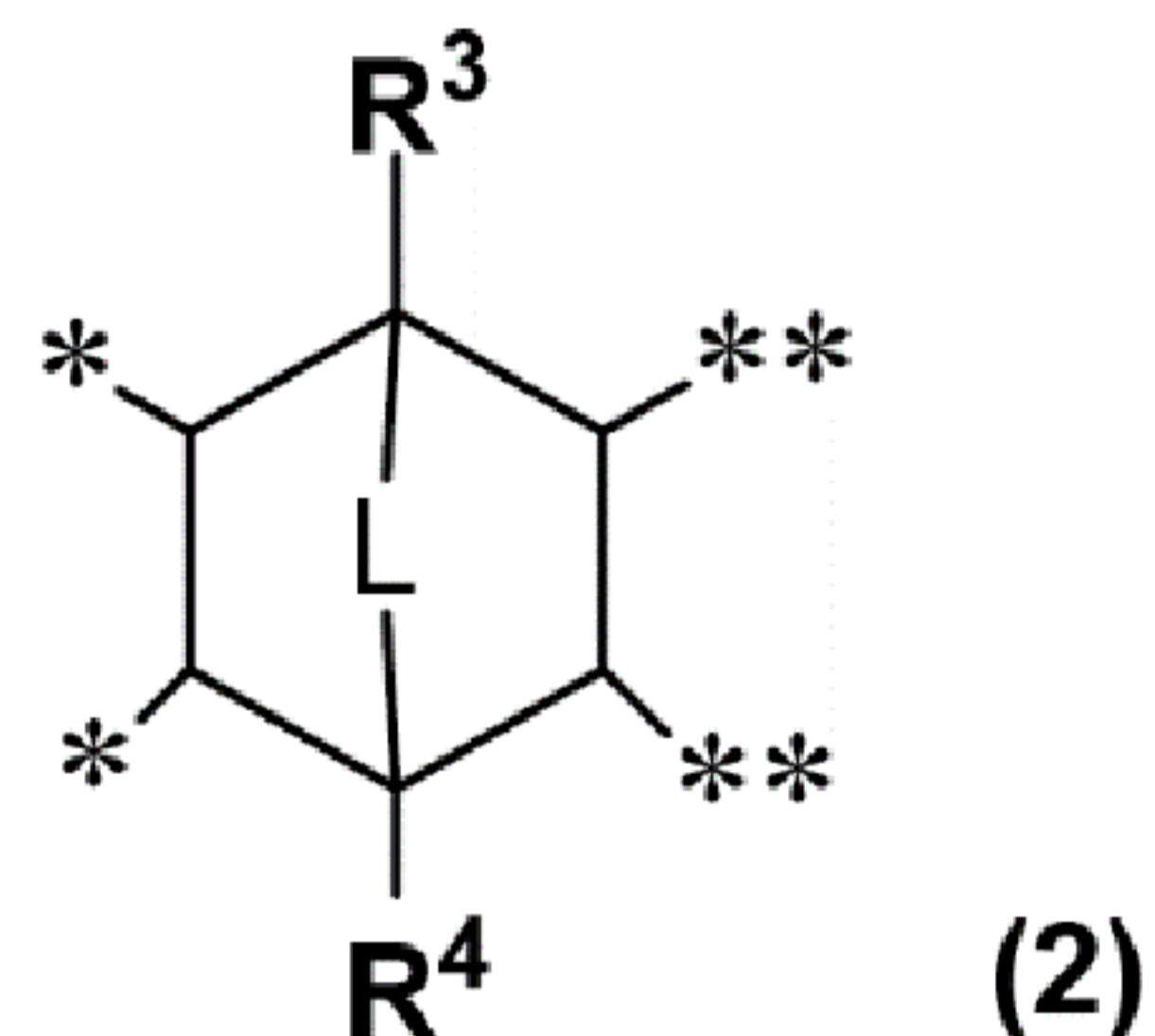
烷基亦可具有取代基。於烷基具有取代基時，作為該取代基，可例

舉鹵素原子等。

【0035】

作為上述環B，較佳為下述式(2)所示之環。

[化8]



(式(2)中，L表示上述交聯基，上述交聯基為伸烷基、醚鍵、硫醚鍵、酮基或該等之至少兩個組合而成之二價基， R^3 及 R^4 分別獨立表示氫原子、鹵素原子或烴基，*表示與環A之鍵結鍵，**表示與環C之鍵結鍵)

【0036】

作為與L相關之上述交聯基之具體例及較佳例，如上所述。

關於作為 R^3 及 R^4 之鹵素原子及烴基之具體例及較佳例，可例舉以上作為「上述伸烷基可具有之取代基、環A、B及C可具有之取代基」所述之鹵素原子或烴基之具體例及較佳例。作為 R^3 及 R^4 ，較佳為氫原子、鹵素原子或烷基，更佳為氫原子。

【0037】

式(1)中， R^2 為烷基、烷醯基、芳醯基、或三烴基矽烷基。

【0038】

作為 R^2 之烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，較佳為直鏈狀。作為 R^2 之烷基之碳原子數較佳為1以上10以下，更佳為1以上4以下，進而較佳為1或2。作為烷基之具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、

正壬基、及正癸基等。該等烷基中，較佳為作為碳原子數1以上4以下之烷基之甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、及第三丁基，更佳為甲基及乙基，進而較佳為甲基。

【0039】

作為 R^2 之烷醯基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，較佳為直鏈狀。作為 R^2 之烷醯基之碳原子數較佳為2以上10以下，更佳為2以上4以下，進而較佳為2。作為烷醯基之具體例，可例舉：乙醯基、丙醯基、丁醯基、戊醯基、己醯基、庚醯基、辛醯基、壬醯基、及癸醯基。該等烷醯基中，較佳為乙醯基及丙醯基，更佳為乙醯基。

【0040】

關於作為 R^2 之芳醯基，可例舉：苯甲醯基、萘甲醯基等。

【0041】

作為 R^2 之三烴基矽烷基係於矽原子上鍵結有3個烴基之基。

三烴基矽烷基中之3個烴基可相同，亦可不同。就製造式(1)所示之化合物時，容易合成或獲取用於導入三烴基矽烷基之矽烷化合物之方面而言，較佳為三烴基矽烷基中之3個烴基相同。

【0042】

三烴基矽烷基中，要鍵結於矽原子之烴基可為脂肪族烴基，亦可為芳香族烴基，亦可為脂肪族烴基與芳香族烴基組合而成之基。

三烴基矽烷基中，在要鍵結於矽原子之烴基為脂肪族烴基之情形時，該脂肪族烴基可含有1個以上之不飽和鍵。

三烴基矽烷基中，在要鍵結於矽原子之烴基為脂肪族烴基之情形時，該脂肪族烴基之結構可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，亦可為環狀，亦可

為該等結構之組合。

【0043】

三烴基矽烷基中，關於要鍵結於矽原子之烴基之碳原子數，就式(1)所示之化合物之分子量及環氧當量不會變得過大之方面而言，較佳為1以上10以下，更佳為1以上6以下，進而較佳為1以上4以下。

【0044】

作為三烴基矽烷基中之烴基，例如較佳為烷基、環烷基、芳基、及芳烷基。

【0045】

作為烷基之具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、及正癸基等。該等烷基中，較佳為作為碳原子數1以上4以下之烷基之甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、及第三丁基。

【0046】

作為環烷基之具體例，可例舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、及環庚基等。

【0047】

作為芳基之具體例，可例舉：苯基、萘-1-基、及萘-2-基。

【0048】

作為芳烷基之具體例，可例舉苺基及苺乙基。

【0049】

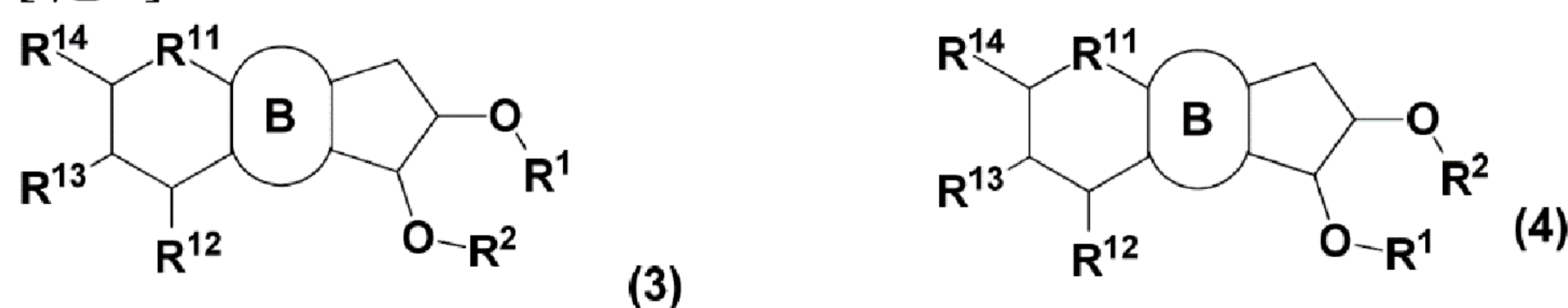
作為以上說明之三烴基矽烷基之較佳具體例，可例舉：三甲基矽烷

基、三乙基矽烷基、三正丙基矽烷基、三異丙基矽烷基、三正丁基矽烷基、三異丁基矽烷基、三-第二丁基矽烷基、三-第三丁基矽烷基、乙基二甲基矽烷基、正丙基二甲基矽烷基、異丙基二甲基矽烷基、正丁基二甲基矽烷基、異丁基二甲基矽烷基、第二丁基二甲基矽烷基、及第三丁基二甲基矽烷基。

【0050】

上述式(1)所示之化合物較佳為下述式(3)或(4)所示之化合物。

[化9]



(式(3)及式(4)中，環B表示含有會於環B內交聯之上述交聯基之脂環， R^1 表示(甲基)丙烯醯基， R^2 表示烷基、烷醯基、芳醯基、或三烷基矽烷基， R^{11} 表示單鍵或 $-CHR^{15}$ -所示之二價基，於 R^{11} 為單鍵之情形時， R^{12} 及 R^{13} 、或 R^{13} 及 R^{14} 相互鍵結而形成環氧乙烷環(環氧基)，於 R^{11} 為 $-CHR^{15}$ -所示之二價基之情形時， R^{12} 及 R^{13} 、 R^{13} 及 R^{14} 、或 R^{14} 及 R^{15} 相互鍵結而形成環氧乙烷環， $R^{12} \sim R^{15}$ 中之未形成環氧乙烷環之基表示氫原子)

【0051】

式(3)及式(4)中，作為環B之具體例及較佳例，可例舉與式(1)中之環B之具體例及較佳例同樣之脂環。較佳為環B為式(2)所示之環。

【0052】

作為 R^{11} ，較佳為 $-CHR^{15}$ -所示之二價基，更佳為 R^{11} 為 $-CHR^{15}$ -所示之二價基， R^{12} 及 R^{13} 、 R^{13} 及 R^{14} 、或 R^{14} 及 R^{15} 相互鍵結而形成環氧乙烷環， $R^{12} \sim R^{15}$ 中之未形成環氧乙烷環之基表示氫原子。

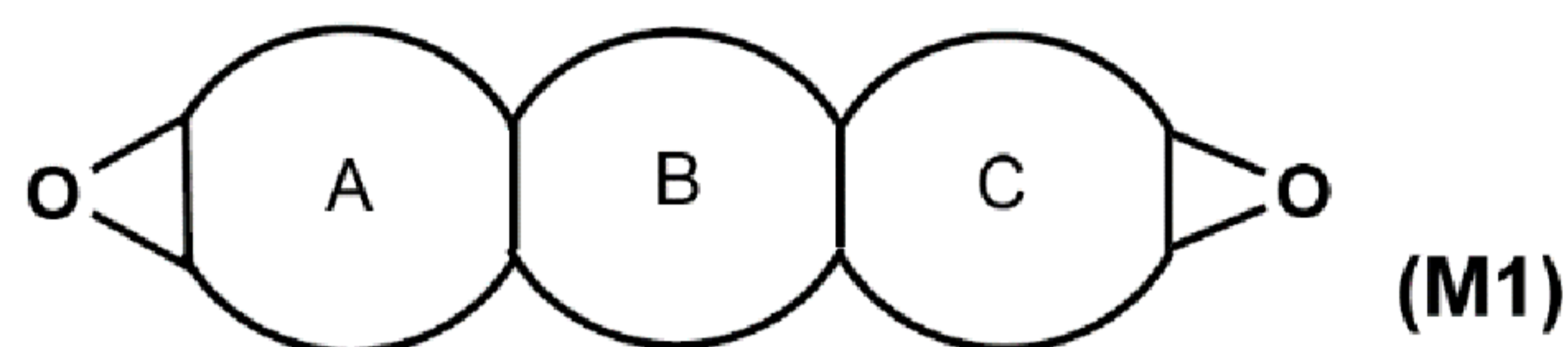
【0053】

式(1)所示之化合物之製造方法並無特別限定。作為較佳之製造方法，可例舉包括以下步驟之方法：

使下述式(M1)所示之化合物與(甲基)丙烯酸反應，而生成下述式(M2)所示之化合物；及

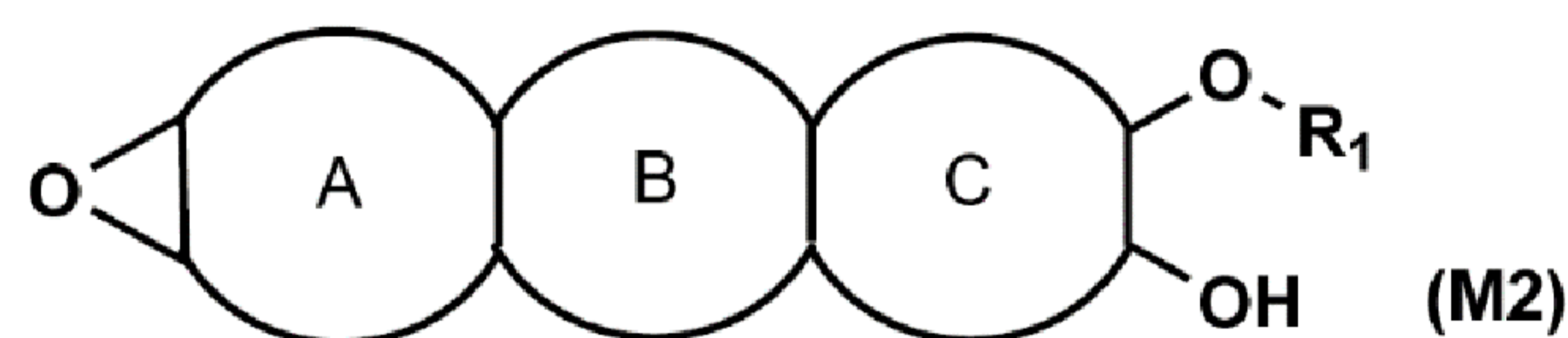
使下述式(M2)所示之化合物所具有之羥基進行烷基化、烷醯基化、芳醯基化、或三烷基矽烷基化。

[化10]



(式(M1)中，環A表示與環B縮合之包含五員或六員脂環之環，環B表示與環A及C縮合且含有於環B內交聯之交聯基之脂環，環C表示與環B縮合之包含五員或六員脂環之環，環A、環B及環C可具有取代基，亦可不具有取代基)

[化11]



(式(M2)中，環A、環B及環C與式(M1)中之該等相同，R¹表示(甲基)丙烯酸醯基)

【0054】

式(M1)所示之化合物與(甲基)丙烯酸之反應可於酸性條件下及鹼性條件下之任一條件下進行，較佳為於鹼性條件下進行。於鹼性條件下，可設為於惰性溶劑中且鹼性條件下，亦可設為利用鹼性溶劑(例如，吡啶等)且於鹼性條件下。具體而言，例如可於使用有三乙胺等烷基胺等之鹼性條

件下進行反應。

又，亦可於苺基三乙基氯化銨之類的鹵化四級銨等相轉移觸媒之存在下，進行式(M1)所示之化合物與(甲基)丙烯酸之上述反應。

【0055】

作為反應溫度，較佳為約為 -50°C 以上溶劑之沸點以下，進而較佳為室溫以上 100°C 以下。

【0056】

又，作為式(M1)所示之化合物與(甲基)丙烯酸之比率(莫耳比)，並無特別限制，較佳為80/20~20/80，更佳為70/30~30/70。

作為反應液中之式(M1)所示之化合物及(甲基)丙烯酸之濃度之合計，通常可為0.001 mol/L以上6 mol/L以下，較佳為0.005 mol/L以上4 mol/L以下，進而較佳為0.01 mol/L以上3 mol/L以下。

【0057】

四級銨鹽之使用量相對於式(M1)所示之化合物，較佳為0.001莫耳倍以上5莫耳倍以下之範圍，更佳為0.005莫耳倍以上1莫耳倍以下之範圍，進而較佳為0.01莫耳倍以上0.1莫耳倍以下之範圍。

【0058】

上述反應中亦可使用溶劑。作為可使用之溶劑，可使用各種，例如可使用選自如下者之一種以上：乙腈等腈系溶劑；苯、甲苯、二甲苯等烴系溶劑；丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等二醇系溶劑、二乙醚、二異丙醚、二丁醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等醚系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲基戊基酮、環戊酮、環己酮等酮系溶劑；乙醇、異丙醇、丁醇等醇系溶劑。

【0059】

使式(M2)所示之化合物所具有之羥基進行烷基化、烷醯基化、芳醯基化、或三羥基矽烷基化之方法並無特別限定。

【0060】

作為烷基化方法，可例舉使鹵化烷烴、硫酸二烷基酯、碳酸二烷基酯等烷化劑於鹼之存在下與式(M2)所示之化合物進行反應之方法等。作為烷化劑，例如可例舉：溴甲烷、碘甲烷、溴乙烷、碘乙烷、溴丙烷、碘丙烷、硫酸二甲酯、碳酸二甲酯、硫酸二乙酯、及碳酸二乙酯等。作為鹼，可例舉：碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、甲醇鈉、甲醇鉀、及甲醇鋰等。

烷基化方法中所使用之溶劑只要為不會與式(M2)所示之化合物及烷化劑反應之溶劑，則並無特別限定，自使用上述烷化劑之羥基之烷基化反應中常用之溶劑中適當選擇。關於反應溫度及反應時間，可自使用上述烷化劑之烷基化反應中通常採用之範圍中適當選擇。

【0061】

作為烷醯基化方法，可例舉使與烷醯基對應之脂肪醯鹵或脂肪酸酐與式(M2)所示之化合物進行反應之方法。作為脂肪醯鹵，例如可例舉：乙醯氯、乙醯溴、丙醯氯、及丙醯溴等。作為脂肪酸酐，例如可例舉：乙酸酐、丙酸酐、及丁酸酐等。

於使用脂肪醯鹵之情形時，較佳為以捕捉由於羥基與脂肪醯鹵之反應而副產之鹵化氫為目的，於吡啶、三乙胺、氫氧化鈉、及氫氧化鉀等鹼之存在下進行烷醯基化。

於使用脂肪酸酐之情形時，較佳為於N,N-二甲基-4-胺基吡啶等觸媒

之存在下進行烷醯基化。

烷醯基化方法中所使用之溶劑只要為不會與式(M2)所示之化合物及脂肪醯鹵或脂肪酸酐反應之溶劑，則並無特別限定，可自使用脂肪醯鹵或脂肪酸酐的羥基之烷醯基化反應中所常用之溶劑中適當選擇。關於反應溫度及反應時間，可自使用脂肪醯鹵或脂肪酸酐的烷醯基化反應中所通常採用之範圍中適當選擇。

【0062】

作為芳醯基化方法，可例舉使與芳醯基對應之芳香族羧醯鹵與式(M2)所示之化合物進行反應之方法。作為芳香族羧醯鹵，例如可例舉：苯甲醯氯、苯甲醯溴、 α -萘甲醯氯、 α -萘甲醯溴、 β -萘甲醯氯、及 β -萘甲醯溴等。芳香族羧醯鹵與式(M2)所示之化合物之反應可與脂肪醯鹵和式(M2)所示之化合物之反應同樣地進行。

芳醯基化方法中所使用之溶劑只要為不會與式(M2)所示之化合物及芳香族羧醯鹵反應之溶劑，則並無特別限定，可自使用芳香族羧醯鹵的羥基之芳醯基化反應中所常用之溶劑中適當選擇。關於反應溫度及反應時間，可自使用芳香族羧酸之芳醯基化反應中通常採用之範圍中適當選擇。

【0063】

作為三烷基矽烷化方法，可例舉使式(M2)所示之化合物與對應於三烷基矽烷基種類之矽烷化劑進行反應之方法。作為矽烷化劑，例如可例舉：三烷基單氯矽烷、三烷基單溴矽烷等三烷基單鹵矽烷；三烷基單甲氧基矽烷、三烷基單乙氧基矽烷等三烷基單烷氧基矽烷。

【0064】

作為三烷基單鹵矽烷之較佳例，可例舉：三甲基單氯矽烷、三乙基

單氯矽烷、三正丙基單氯矽烷、三異丙基單氯矽烷、三正丁基單氯矽烷、三異丁基單氯矽烷、三-第二丁基單氯矽烷、三-第三丁基單氯矽烷、乙基二甲基單氯矽烷、正丙基二甲基單氯矽烷、異丙基二甲基單氯矽烷、正丁基二甲基單氯矽烷、異丁基二甲基單氯矽烷、第二丁基二甲基單氯矽烷、及第三丁基二甲基單氯矽烷等三烷基單氯矽烷；

三甲基單溴矽烷、三乙基單溴矽烷、三正丙基單溴矽烷、三異丙基單溴矽烷、三正丁基單溴矽烷、三異丁基單溴矽烷、三-第二丁基單溴矽烷、三-第三丁基單溴矽烷、乙基二甲基單溴矽烷、正丙基二甲基單溴矽烷、異丙基二甲基單溴矽烷、正丁基二甲基單溴矽烷、異丁基二甲基單溴矽烷、第二丁基二甲基單溴矽烷、及第三丁基二甲基單溴矽烷等三烷基單溴矽烷；

三甲基單甲氧基矽烷、三乙基單甲氧基矽烷、三正丙基單甲氧基矽烷、三異丙基單甲氧基矽烷、三正丁基單甲氧基矽烷、三異丁基單甲氧基矽烷、三-第二丁基單甲氧基矽烷、三-第三丁基單甲氧基矽烷、乙基二甲基單甲氧基矽烷、正丙基二甲基單甲氧基矽烷、異丙基二甲基單甲氧基矽烷、正丁基二甲基單甲氧基矽烷、異丁基二甲基單甲氧基矽烷、第二丁基二甲基單甲氧基矽烷、及第三丁基二甲基單甲氧基矽烷等三烷基單甲氧基矽烷；

三甲基單乙氧基矽烷、三乙基單乙氧基矽烷、三正丙基單乙氧基矽烷、三異丙基單乙氧基矽烷、三正丁基單乙氧基矽烷、三異丁基單乙氧基矽烷、三-第二丁基單乙氧基矽烷、三-第三丁基單乙氧基矽烷、乙基二甲基單乙氧基矽烷、正丙基二甲基單乙氧基矽烷、異丙基二甲基單乙氧基矽烷、正丁基二甲基單乙氧基矽烷、異丁基二甲基單乙氧基矽烷、第二丁基

二甲基單乙氧基矽烷、及第三丁基二甲基單乙氧基矽烷等三烷基單乙氧基矽烷。

【0065】

式(M2)所示之化合物與矽烷化劑之反應中之矽烷化劑之使用量相對於式(M2)所示之化合物之莫耳數，較佳為等莫耳以上，更佳為1.2倍莫耳以上，進而較佳為1.5倍莫耳以上，尤佳為2.0倍莫耳以上。矽烷化劑之使用量之上限並無特別，就成本之方面而言，相對於式(M2)所示之化合物之莫耳數，較佳為5.0倍莫耳以下，更佳為3.0倍莫耳以下。

【0066】

式(M2)所示之化合物與矽烷化劑之反應通常於有機溶劑中進行。作為有機溶劑，使用不具有羥基、羧基、胺基等會與矽烷化劑反應之官能基之有機溶劑。

作為有機溶劑之具體例，可例舉：四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、溴丙烷、溴丁烷、溴戊烷、溴己烷、碘甲烷、碘乙烷、及碘丙烷等鹵代烷類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、及環己酮等酮類；戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、環己烷、石油醚、苯炔、煤油、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯、及苯等烴類。

【0067】

式(M2)所示之化合物與矽烷化劑之反應時之溫度只要使矽烷基化反應良好地進行，則並無特別限定。反應溫度例如較佳為-20°C以上100°C以下，更佳為-10°C以上80°C以下，進而較佳為0°C以上50°C以下。

【0068】

反應時間只要使矽烷基化反應良好地進行，則並無特別限定。反應

時間例如為5分鐘以上12小時以下，較佳為10分鐘以上6小時以下。

【0069】

於矽烷化劑為三氫基單鹵矽烷之情形時，矽烷基化反應時會副產鹵化氫。為捕捉副產之鹵化氫，可於反應液中添加三乙胺、吡啶、及N,N-二甲基-4-胺基吡啶等鹼。

【0070】

以如上所述之方式製造之式(1)所示之化合物較佳為依照慣例自反應液回收，並視需要進行精製之後，用作樹脂組合物之成分或下述(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之原料。

【0071】

(其他單體)

如上所述，(甲基)丙烯酸樹脂(A1)可為具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯、與具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯以外之其他單體之共聚物。

就樹脂組合物之硬化性之觀點而言，(甲基)丙烯酸樹脂(A1)中之源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元的含量較佳為50質量%以上，更佳為60質量%以上，進而較佳為70質量%以上。(甲基)丙烯酸樹脂(A1)中之源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元的含量之上限並無特別限定，可為95質量%以下，可為90質量%以下，可為80質量%以下。

【0072】

作為其他單體，可例舉：不飽和羧酸、不具有環氧基之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺類、烯丙基化合物、乙烯醚類、乙烯酯類、苯乙烯

類、及順丁烯二醯亞胺類等。該等化合物可單獨使用或組合兩種以上而使用。就樹脂組合物之保存穩定性、使用樹脂組合物所形成之硬化物對於鹼性等之耐化學品性之方面而言，(甲基)丙烯酸樹脂(A1)較佳為不含源自不飽和羧酸之單元。

另一方面，於使樹脂組合物成為可利用鹼性顯影液進行顯影之負型感光性組合物之情形時，較佳為(甲基)丙烯酸樹脂(A1)包含具有鹼可溶性基之結構單元。作為鹼可溶性基，並無特別限定，可例舉：羧基、磺酸基、磷酸基、及酚性羥基等。

就樹脂組合物之經時穩定性之方面而言，作為鹼可溶性基，較佳為羧基。即，較佳為(甲基)丙烯酸樹脂(A1)包含源自不飽和羧酸之單元。

【0073】

作為不飽和羧酸之例，可例舉：(甲基)丙烯酸；(甲基)丙烯酸醯胺；丁烯酸；順丁烯二酸、反丁烯二酸、甲基順丁烯二酸、甲基反丁烯二酸、伊康酸、該等二羧酸之酸酐。該等中，較佳為(甲基)丙烯酸。

【0074】

於(甲基)丙烯酸樹脂(A1)包含源自不飽和羧酸之結構單元之情形時，(甲基)丙烯酸樹脂(A1)中之源自不飽和羧酸之結構單元之含量較佳為3質量%以上50質量%以下，更佳為5質量%以上40質量%以下，進而較佳為10質量%以上30質量%以下。

【0075】

作為不具有環氧基之(甲基)丙烯酸酯之例，可例舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸第三辛酯等直鏈狀或支鏈狀之(甲基)丙烯酸烷基酯；(甲基)丙烯酸氯

乙酯、(甲基)丙烯酸2,2-二甲基羥丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、三羥甲基丙烷單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸糠酯；具有含脂環式骨架之基之(甲基)丙烯酸酯。不具有環氧基之(甲基)丙烯酸酯中，較佳為具有含脂環式骨架之基之(甲基)丙烯酸酯。

【0076】

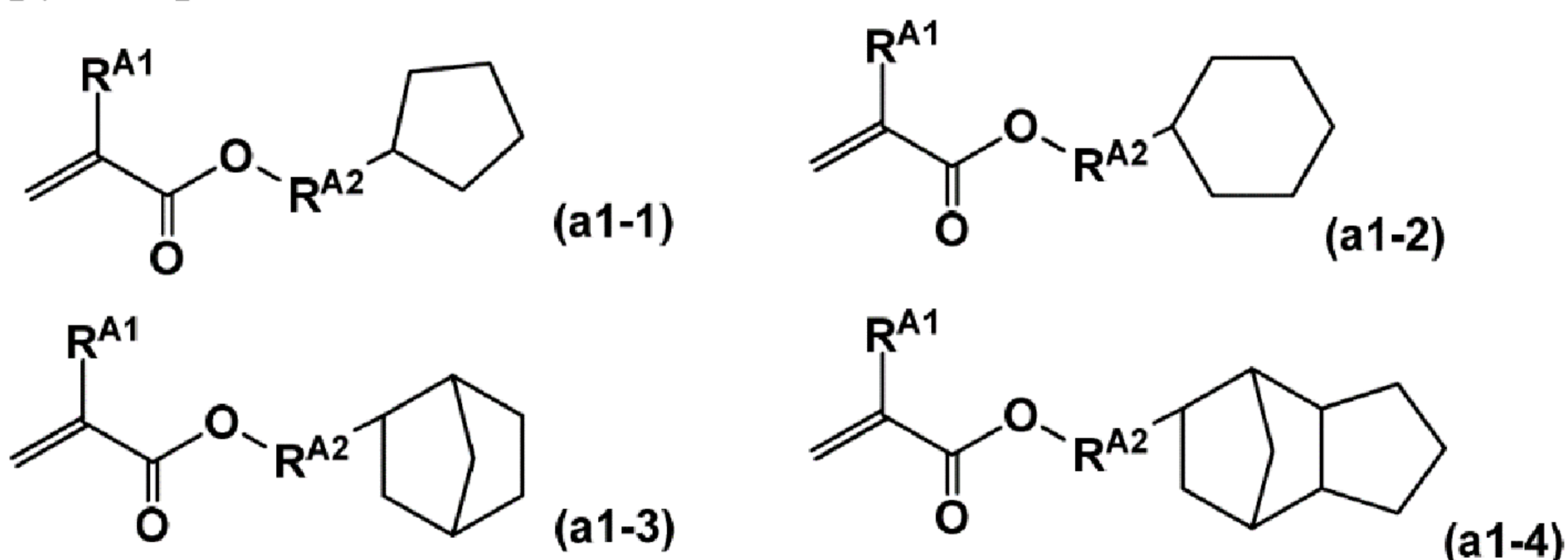
具有含脂環式骨架之基之(甲基)丙烯酸酯中，構成脂環式骨架之脂環式基可為單環，亦可為多環。作為單環之脂環式基，可例舉環戊基、環己基等。又，作為多環之脂環式基，可例舉：降萜基、異萜基、三環壬基、三環癸基、四環十二烷基等。

【0077】

作為具有含脂環式骨架之基之(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉下述式(a1-1)~(a1-8)所示之化合物。該等中，較佳為下述式(a1-3)~(a1-8)所示之化合物，更佳為下述式(a1-3)或(a1-4)所示之化合物。

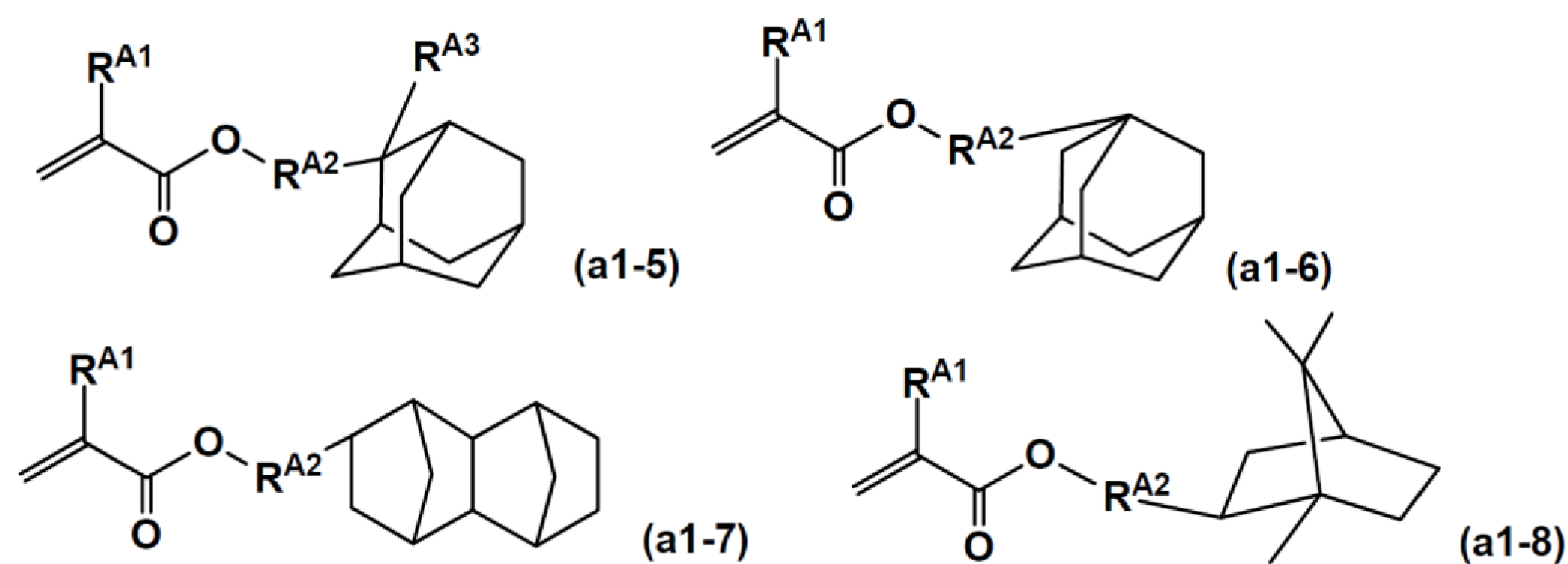
【0078】

[化12]



【0079】

[化13]



【0080】

上述式中， R^{A1} 表示氫原子或甲基， R^{A2} 表示單鍵或碳原子數1以上6以下之二價脂肪族飽和烴基， R^{A3} 表示氫原子或碳原子數1以上5以下之烷基。作為 R^{A2} ，較佳為單鍵、直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、四亞甲基、乙基伸乙基、五亞甲基、六亞甲基。作為 R^{A3} ，較佳為甲基、乙基。

【0081】

於(甲基)丙烯酸樹脂(A1)包含源自具有含脂環式骨架之基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元時，(甲基)丙烯酸樹脂(A1)中之源自具有含脂環式骨架之基之(甲基)丙烯酸酯的結構單元之含量較佳為3質量%以上50質量%以下，更佳為5質量%以上30質量%以下，進而較佳為7質量%以上20質量%以下。

【0082】

作為(甲基)丙烯酸醯胺類之例，可例舉：(甲基)丙烯酸醯胺、N-烷基(甲基)丙烯酸醯胺、N-芳基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-芳基(甲基)丙烯酸醯胺、N-甲基-N-苯基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥乙基-N-甲基(甲基)丙烯酸醯胺等。

【0083】

作為烯丙基化合物之例，可例舉：乙酸烯丙酯、己酸烯丙酯、辛酸烯丙酯、月桂酸烯丙酯、棕櫚酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、乙醯乙酸烯丙酯、乳酸烯丙酯等烯丙酯類；烯丙氧基乙醇等。

【0084】

作為乙烯醚類之例，可例舉：己基乙烯醚、辛基乙烯醚、癸基乙烯醚、乙基己基乙烯醚、甲氧基乙基乙烯醚、乙氧基乙基乙烯醚、氯乙基乙烯醚、1-甲基-2,2-二甲基丙基乙烯醚、2-乙基丁基乙烯醚、羥乙基乙烯醚、二乙二醇乙烯醚、二甲基胺基乙基乙烯醚、二乙基胺基乙基乙烯醚、丁基胺基乙基乙烯醚、苄基乙烯醚、四氫糠基乙烯醚等脂肪族乙烯醚；乙烯基苯基醚、乙烯基甲苯基醚、乙烯基氯苯基醚、乙烯基-2,4-二氯苯基醚、乙烯基萘基醚、乙烯基蒽基醚等乙烯基芳基醚等。

【0085】

作為乙烯酯類之例，可例舉：丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、二乙基乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、二氯乙酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、丁氧基乙酸乙烯酯、苯基乙酸乙烯酯、乙醯乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、 β -苯基丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、水楊酸乙烯酯、氯苯甲酸乙烯酯、四氯苯甲酸乙烯酯、萘甲酸乙烯酯等。

【0086】

作為苯乙烯類之例，可例舉：苯乙烯；甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、環己基苯乙烯、癸基苯乙烯、苄基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、三氟甲基苯乙烯、乙氧基甲基苯乙烯、乙醯氧基甲基苯乙烯等烷基

苯乙烯；甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯、二甲氧基苯乙烯等烷氧基苯乙烯；氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三氯苯乙烯、四氯苯乙烯、五氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、碘苯乙烯、氟苯乙烯、三氟苯乙烯、2-溴-4-三氟甲基苯乙烯、4-氟-3-三氟甲基苯乙烯等鹵苯乙烯等。

就樹脂組合物之硬化物之相對介電常數較低之方面而言，(甲基)丙烯酸樹脂(A1)中之源自苯乙烯類之結構單元之量越少越佳，更佳為(甲基)丙烯酸樹脂(A1)不含源自苯乙烯類之結構單元。

【0087】

作為順丁烯二醯亞胺類，可例舉：N-甲基順丁烯二醯亞胺、N-乙基順丁烯二醯亞胺、N-正丙基順丁烯二醯亞胺、N-異丙基順丁烯二醯亞胺、N-正丁基順丁烯二醯亞胺、N-正戊基順丁烯二醯亞胺、N-正己基順丁烯二醯亞胺等經碳原子數1~10之烷基進行N取代之順丁烯二醯亞胺；N-環戊基順丁烯二醯亞胺、N-環己基順丁烯二醯亞胺、N-環庚基順丁烯二醯亞胺等經碳原子數3以上20以下之脂環式基進行N取代之順丁烯二醯亞胺；N-苯基順丁烯二醯亞胺、N- α -萘基順丁烯二醯亞胺、N- β -萘基順丁烯二醯亞胺等經碳原子數6以上20以下之芳基進行N取代之N-芳基順丁烯二醯亞胺；N-苄基順丁烯二醯亞胺、N-苯乙基順丁烯二醯亞胺等經碳原子數7以上20以下之芳烷基進行N取代之N-芳烷基順丁烯二醯亞胺。

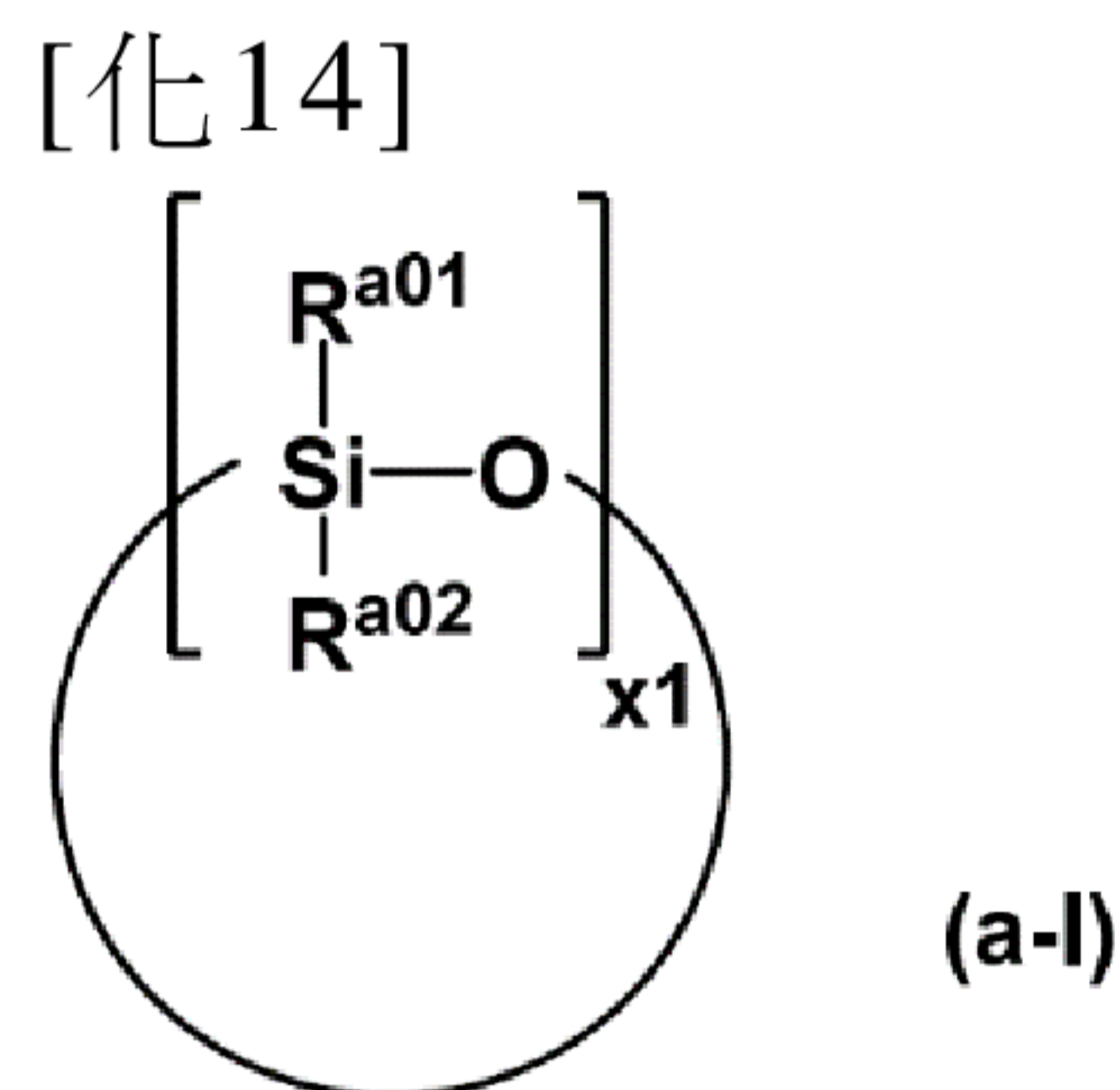
【0088】

(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之重量平均分子量於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定，作為聚苯乙烯換算之重量平均分子量，較佳為3,000以上30,000以下，更佳為5,000以上15,000以下。

【0089】

[含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)]

作為含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)，使用下述式(a-I)所示之化合物。



【0090】

式(a-I)中， R^{a01} 及 R^{a02} 表示含有環氧基之一價基或烷基。其中，式(a-I)所示之化合物中之 $x1$ 個 R^{a01} 及 $x1$ 個 R^{a02} 中之至少兩個為含有環氧基之一價基。又，式(a-I)中之 $x1$ 表示3以上之整數。再者，式(b1-III)所示之化合物中之 R^{a01} 、 R^{a02} 可相同，亦可不同。又，複數個 R^{a01} 可相同，亦可不同。複數個 R^{a02} 亦為可相同，亦可不同。

作為上述烷基，例如可例舉甲基、乙基、丙基、異丙基等碳原子數為1以上18以下之直鏈狀或支鏈狀之烷基。烷基之碳原子數較佳為1以上6以下，尤佳為1以上3以下。

【0091】

式(a-I)中之 $x1$ 表示3以上之整數，其中，就與(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)之反應性優異，且獲得硬化性優異之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之方面而言，較佳為3以上6以下之整數。

【0092】

式(a-I)所示之化合物於分子內所具有之環氧基之個數為2個以上，就與(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)之反應性優異，且獲得硬化性優異之矽氧烷改質

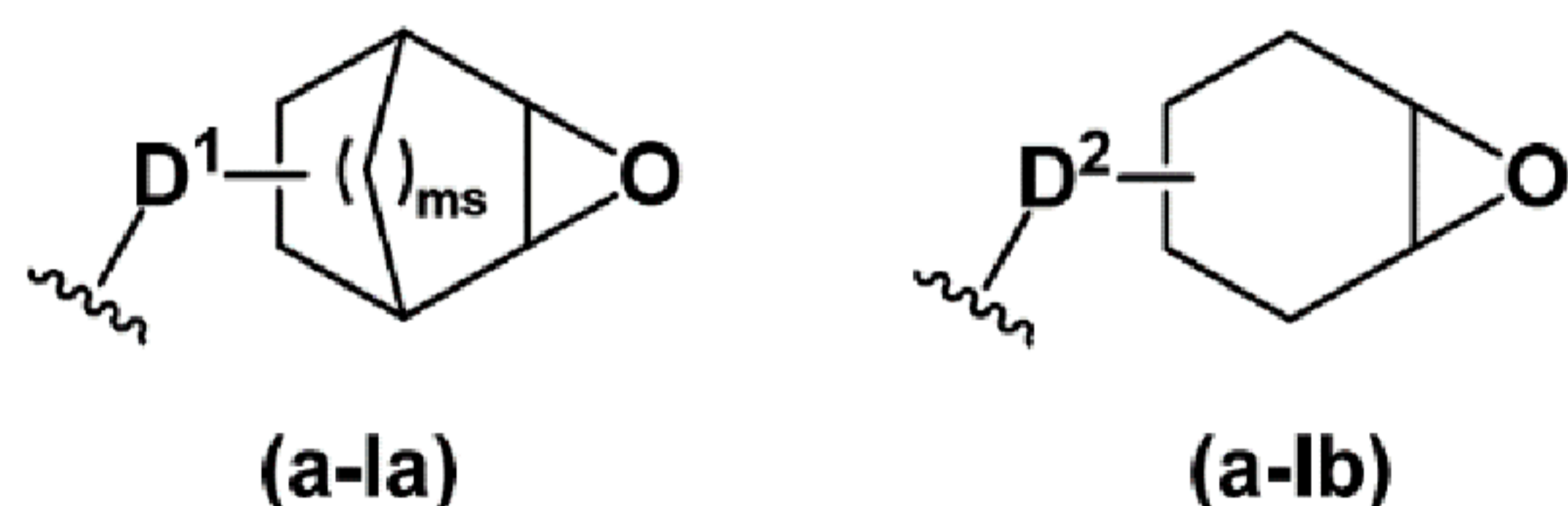
(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之方面而言，較佳為2個以上6個以下，尤佳為2個以上5個以下。

【0093】

作為上述含有環氧基之一價基，較佳為脂環式環氧基、及 $-D^A-O-R^{a03}$ 所示之縮水甘油醚基，更佳為脂環式環氧基，進而較佳為下述式(a-Ia)或下述式(a-Ib)所示之脂環式環氧基。 D^A 表示伸烷基， R^{a03} 表示縮水甘油基。

關於作為上述 D^A 之伸烷基，例如可例舉：亞甲基，甲基亞甲基，二甲基亞甲基，二亞甲基，三亞甲基等碳原子數為1以上18以下之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基等。

[化15]



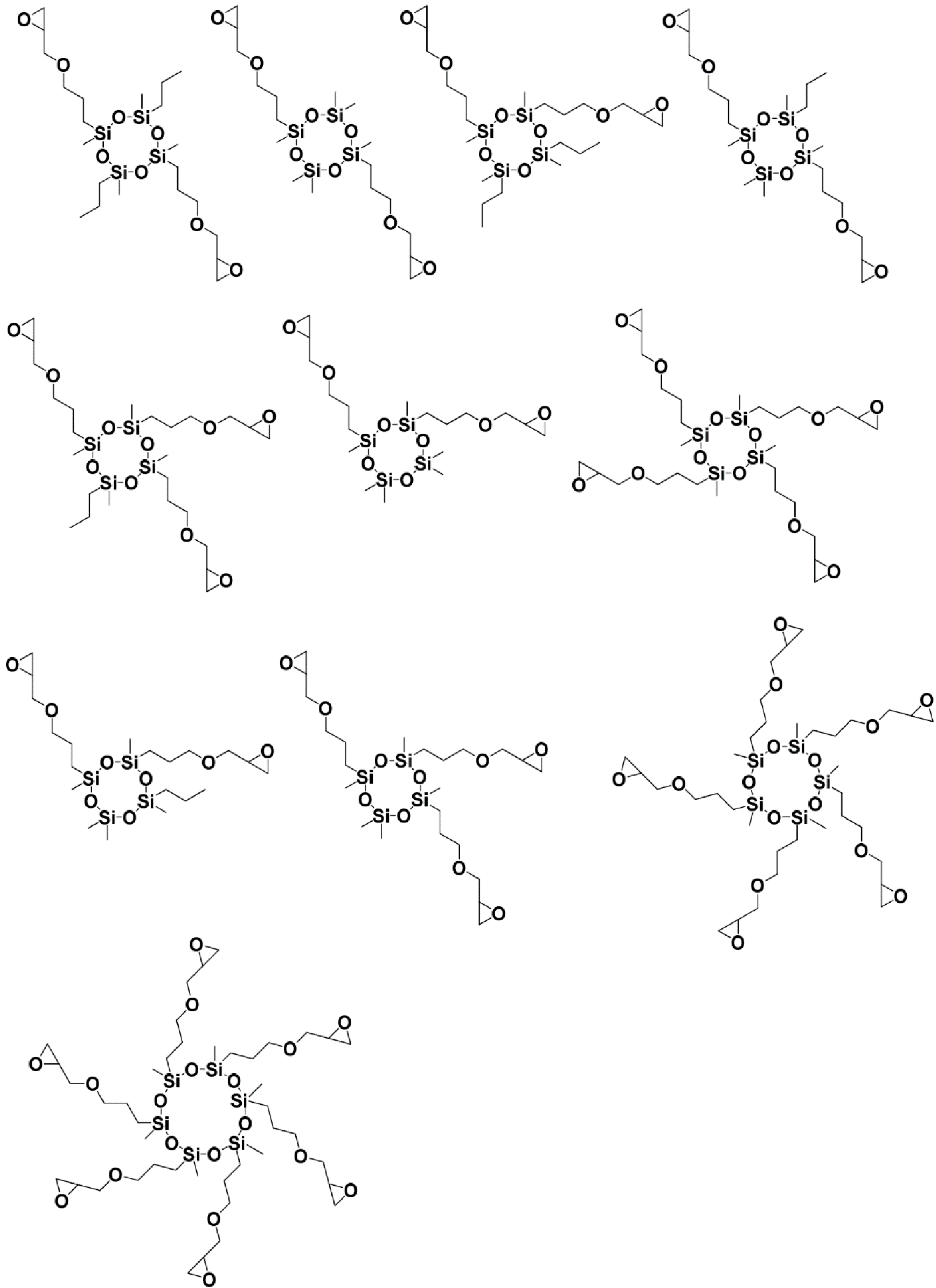
(上述式(a-Ia)及式(a-Ib)中， D^1 及 D^2 分別獨立地表示伸烷基，ms表示0以上2以下之整數)

【0094】

作為式(a-I)所示之化合物，更具體而言，可例舉下述式所示之於分子內具有2個以上之縮水甘油基之環狀矽氧烷等。又，作為式(a-I)所示之化合物，例如可使用商品名「X-40-2670」、「X-40-2701」、「X-40-2728」、「X-40-2738」、「X-40-2740」(以上為信越化學工業公司製造)等市售品。

【0095】

[化17]



【0097】

<矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之製造方法>

矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)係包含源自具有脂環式環氧基之

(甲基)丙烯酸酯之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)、與上述含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之反應物。

【0098】

製造矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)時之要與(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)進行反應之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之量並無特別限定。

關於要與(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)進行反應之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之量，例如相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)100質量份，較佳為1質量份以上50質量份以下，更佳為1質量份以上30質量份以下，進而較佳為1質量份以上15質量份以下。

【0099】

反應典型而言係於有機溶劑之存在下進行。作為有機溶劑，例如可自以下作為樹脂組合物之成分所述之有機溶劑中適當選擇。有機溶劑之使用量例如相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)之質量與含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之質量的合計100質量份，較佳為50質量份以上5000質量份以下，更佳為100質量份以上3000質量份以下，進而較佳為150質量份以上2000質量份以下。

【0100】

關於反應溫度及反應時間，反應除要達到所需程度便無特別限定。就使所需反應良好地進行之觀點而言，反應溫度較佳為0℃以上150℃以下，更佳為10℃以上120℃以下，進而較佳為20℃以上100℃以下。反應時間較佳為5分鐘以上12小時以下，更佳為10分鐘以上6小時以下。

【0101】

關於(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)與含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之反應，為促進反應，可於觸媒之存在下進行。作為上述觸媒之較佳例，可例舉咪唑化合物、二級胺化合物、三級胺化合物、有機磷化合物、及四苯基硼鹽，更佳為咪唑化合物及三級胺化合物。

作為咪唑化合物之具體例，可例舉：1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、苯并咪唑等。

作為三級胺化合物之具體例，可例舉：1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、三仲乙基二胺、苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、三(二甲基胺基甲基)苯酚等。

作為二級胺化合物之具體例，可例舉：二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺等。

作為有機磷化合物之具體例，可例舉：三丁基磷、甲基二苯基磷、三苯基磷、二苯基磷、苯基磷等。

作為四苯基硼鹽之具體例，可例舉：四苯基硼酸四苯基磷、2-乙基-4-甲基咪唑鎘四苯基硼酸鹽、N-甲基咪啉鎘四苯基硼酸鹽等。

【0102】

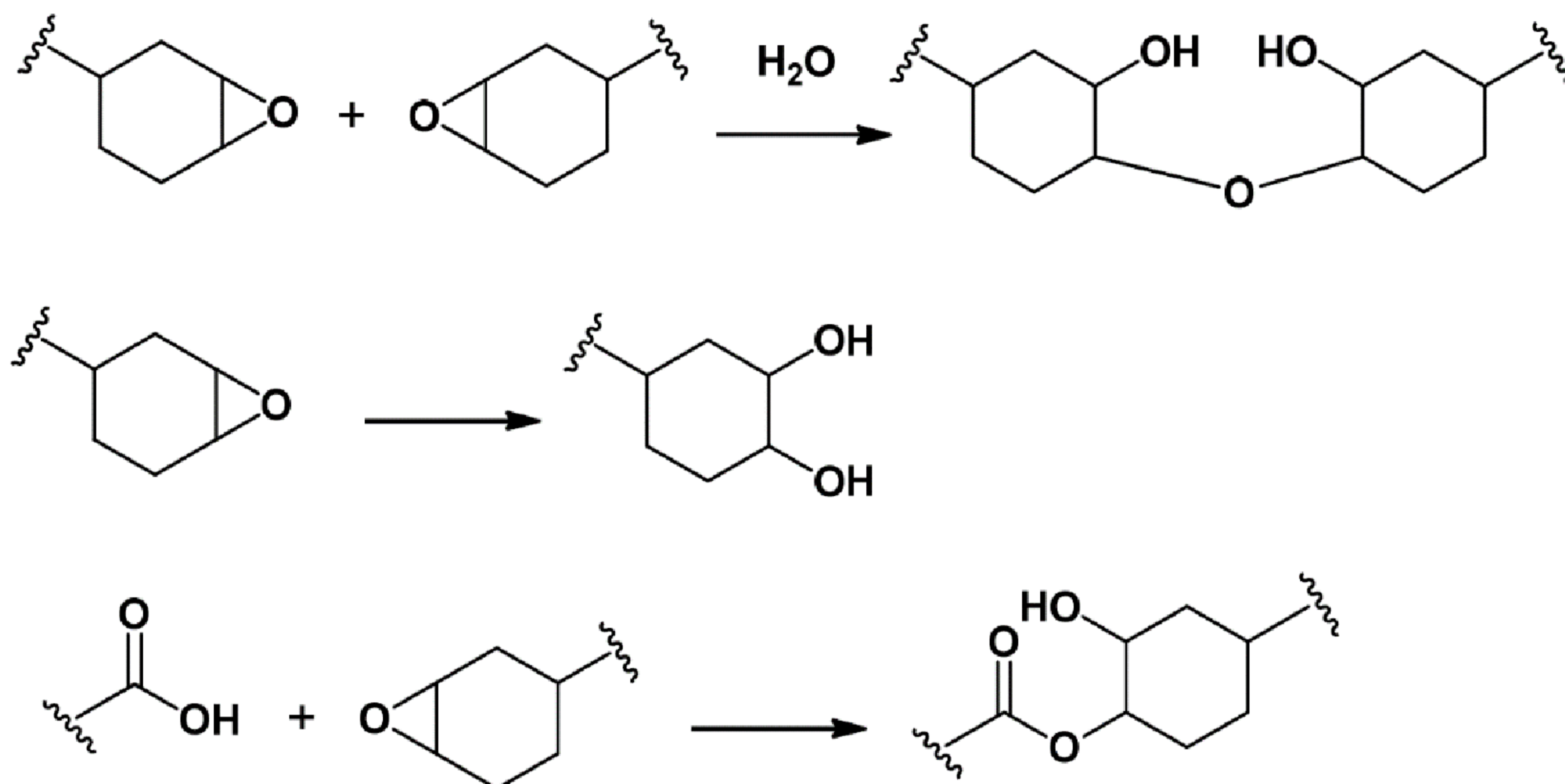
觸媒之使用量並無特別限定，相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)之質量與含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之質量的合計100質量份，而為0.1質量份以上20質量份以下，更佳為0.2質量份以上10質量份以下，進而較佳為0.5質量份以上5質量份以下。

【0103】

舉一例而言，於(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)具有羧基與環氧環己基，含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)具有環氧環己基之情形時，作為(甲

基)丙烯酸樹脂(A-I)與含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之反應，會產生以下之反應。以下之反應中之水分要參與之反應可藉由反應裝置內之微量之水分、有機溶劑等所附帶並帶入至反應系內之微量之水分而產生。

[化18]



【0104】

依照以上之方法所製備之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)係以反應液之形式直接地用於或以依照慣例自反應液單離之狀態用於樹脂組合物之製備。

【0105】

[樹脂組合物之較佳態樣]

以下，關於樹脂組合物之較佳態樣，對第1樹脂組合物及第2樹脂組合物進行說明。再者，含有矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之樹脂組合物並不限定於以下說明之第1樹脂組合物及第2樹脂組合物。

【0106】

(第1樹脂組合物)

第1樹脂組合物係含有矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)與硬化劑之樹脂組合物。

【0107】

第1樹脂組合物含有矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)作為環氧化合物。第1樹脂組合物含有使作為環氧化合物之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)硬化之硬化劑。作為硬化劑，可為感光性硬化劑，亦可為感熱性硬化劑，亦可為兩者之組合。

【0108】

第1樹脂組合物亦可含有不屬於矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之環氧化合物及/或氧雜環丁烷化合物。

可與矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)一起使用之環氧化合物及/或氧雜環丁烷化合物之種類於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定。

【0109】

就硬化物之相對介電常數較低之方面而言，第1樹脂組合物中之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之質量之合計相對於環氧化合物之質量與氧雜環丁烷化合物之質量之合計的比率較佳為50質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為80質量%以上，進而更佳為90質量%以上，尤佳為100質量%。

【0110】

硬化劑只要為先前用作環氧化合物或氧雜環丁烷化合物用硬化劑之化合物，則並無特別限定。以下，對較佳硬化劑進行說明。

【0111】**• 鎊鹽(D1)**

鎊鹽(D1)可與環氧化合物或氧雜環丁烷化合物等一起使用，於光或

熱之作用下促進環氧化合物或氧雜環丁烷化合物等之硬化。

作為鎊鹽，例如可例舉：重氮鎊鹽、鉍鹽、鈦鹽、銻鹽、磷鹽、氧鎊鹽等。該等中，就獲取之容易性、良好之硬化之方面而言，較佳為銻鹽及鈦鹽。

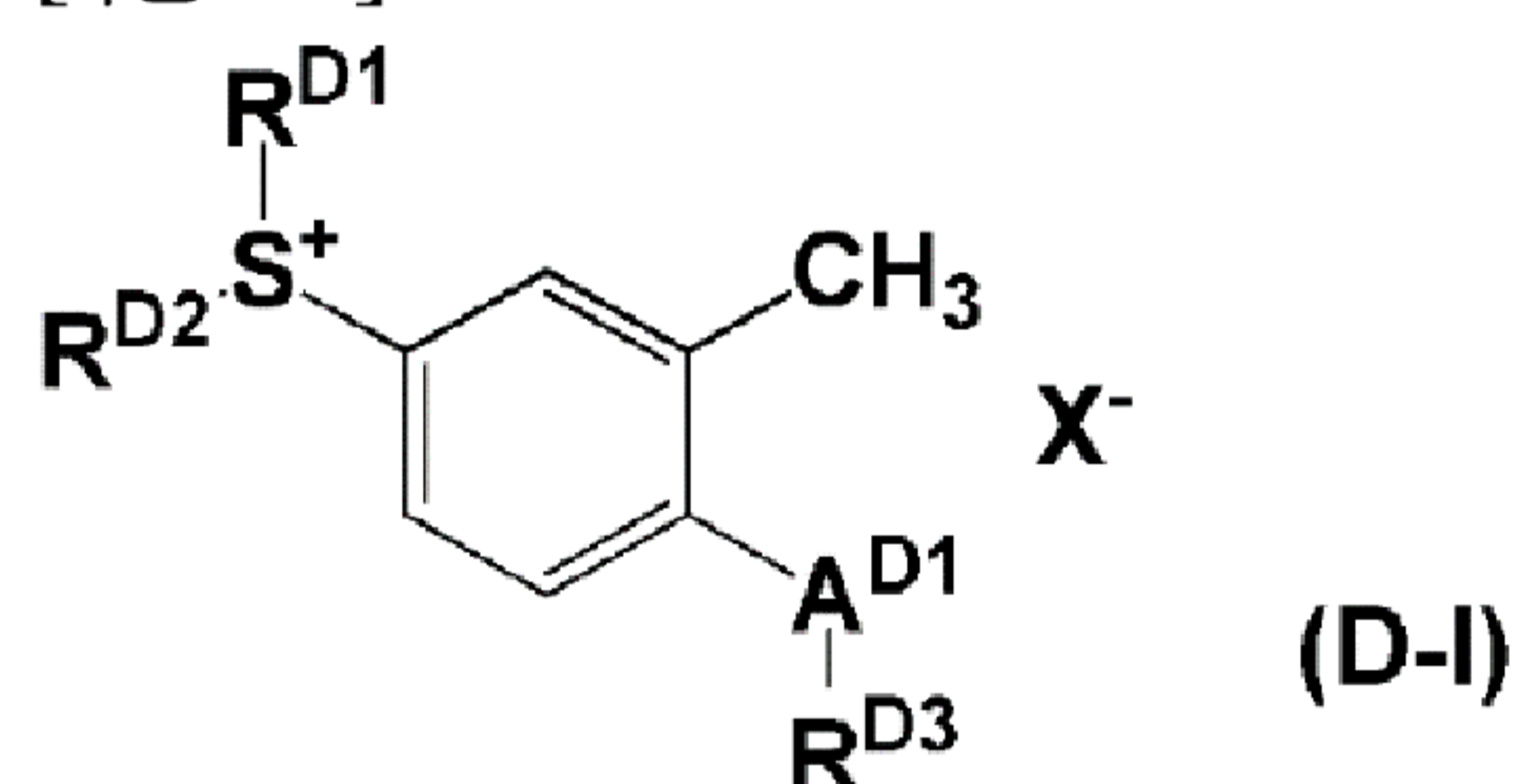
【0112】

以下，對鎊鹽(D1)之較佳例進行說明。

作為鎊鹽(D1)之較佳一例，可例舉下述式(D-I)所示之銻鹽(以下，亦記作「銻鹽(Q)」)。

【0113】

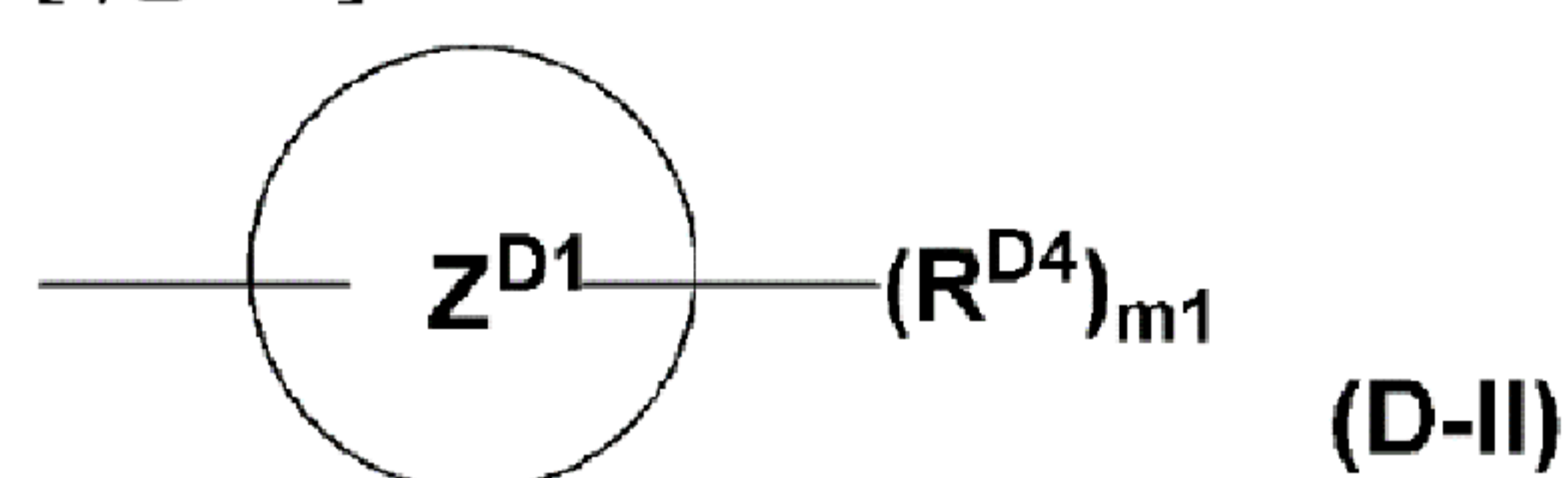
[化19]



(式(D-I)中， R^{D1} 及 R^{D2} 獨立地表示可經鹵素原子取代之烷基或下述式(D-II)所示之基， R^{D1} 及 R^{D2} 可相互鍵結而與式中之硫原子一起形成環， R^{D3} 表示下述式(D-III)所示之基或下述式(D-IV)所示之基， A^{D1} 表示S、O、或Se， X^- 表示一價之陰離子，其中， R^{D1} 及 R^{D2} 不同時為可經鹵素原子取代之烷基)

【0114】

[化20]

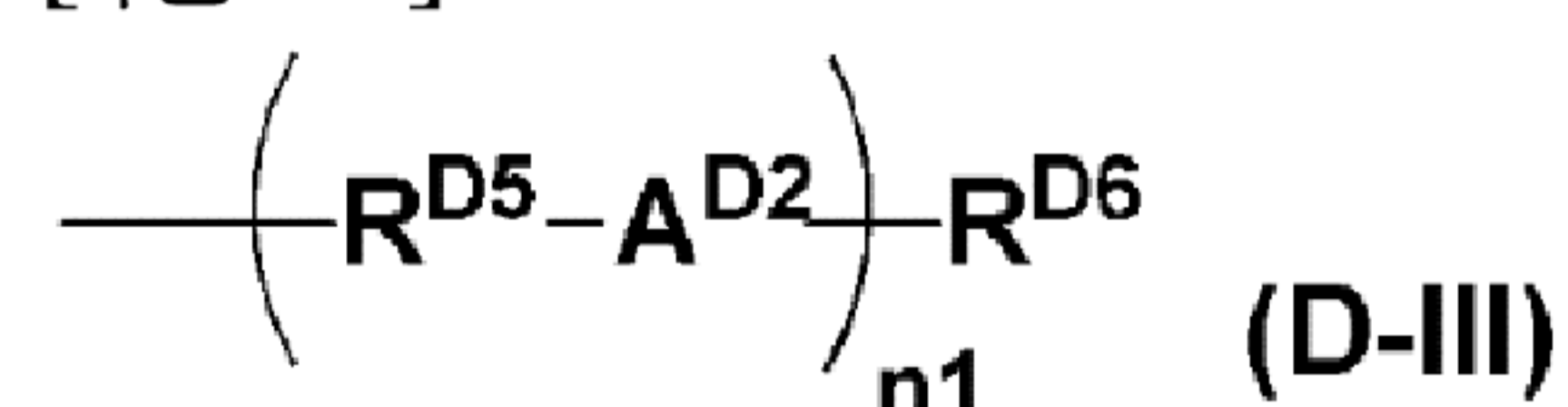


(式(D-II)中，環 Z^{D1} 表示芳香族烴環， R^{D4} 表示可經鹵素原子取代之

烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、醯氧基、烷硫基、噻吩基、噻吩基羰基、呋喃基、呋喃基羰基、硒吩基、硒吩基羰基、雜環式脂肪族烴基、烷基亞磺醯基、烷基磺醯基、羥基(聚)伸烷氧基、可經取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子， m_1 表示0以上之整數)

【0115】

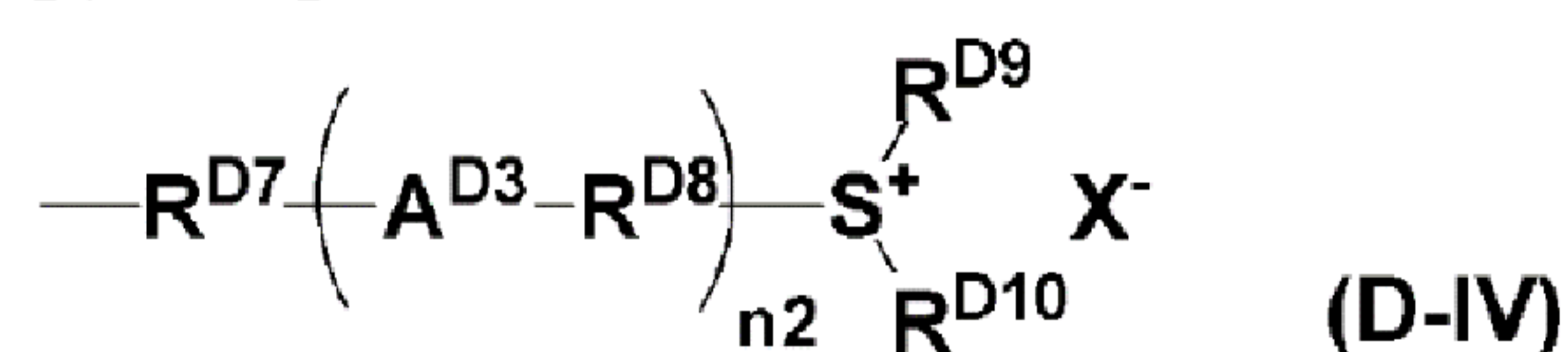
[化21]



(式(D-III)中， R^{D5} 表示可經如下基取代之伸烷基或下述式(D-V)所示之基，上述取代基即：羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳硫基羰基、醯氧基、芳硫基、烷硫基、芳基、雜環式烴基、芳氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷氧基、可經取代之胺基、氰基、硝基或鹵素原子， R^{D6} 表示可經如下基取代之烷基或下述式(D-VI)所示之基，上述取代基即：羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳硫基羰基、醯氧基、芳硫基、烷硫基、芳基、雜環式烴基、芳氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷氧基、可經取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子， A^{D2} 表示單鍵、S、O、亞磺醯基、或羰基， n_1 表示0或1)

【0116】

[化22]

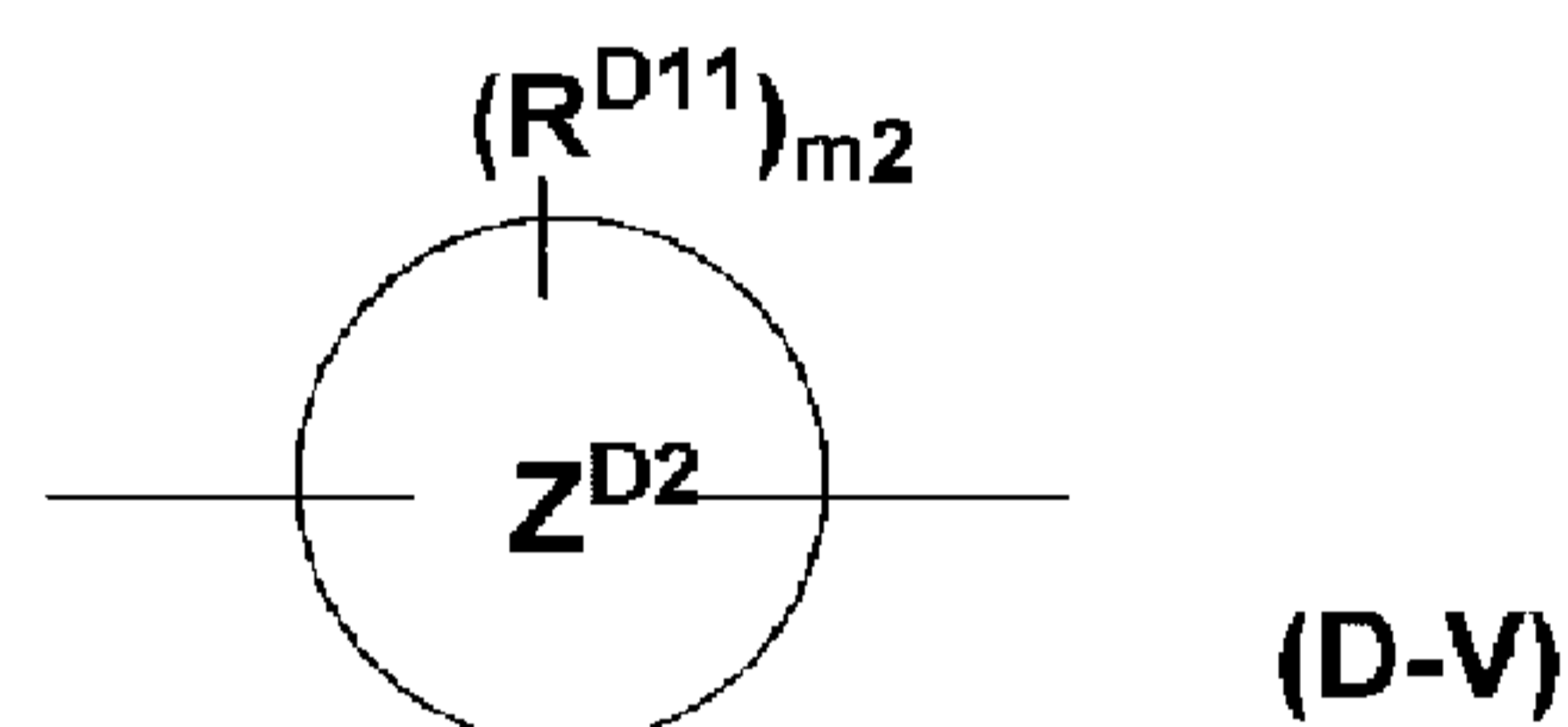


(式(D-IV)中， R^{D7} 及 R^{D8} 獨立地表示可經如下基取代之伸烷基或下述

式(D-V)所示之基，上述取代基即：羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳硫基羰基、醯氧基、芳硫基、烷硫基、芳基、雜環式烴基、芳氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷氧基、可經取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子， R^{D9} 及 R^{D10} 獨立地表示可經鹵素原子取代之烷基或上述式(D-II)所示之基， R^{D9} 及 R^{D10} 可相互鍵結而與式中之硫原子一起形成環， A^{D3} 表示單鍵、S、O、亞磺醯基、或羰基，X-如上所述，n2表示0或1，其中， R^{D9} 及 R^{D10} 不同時為可經鹵素原子取代之烷基)

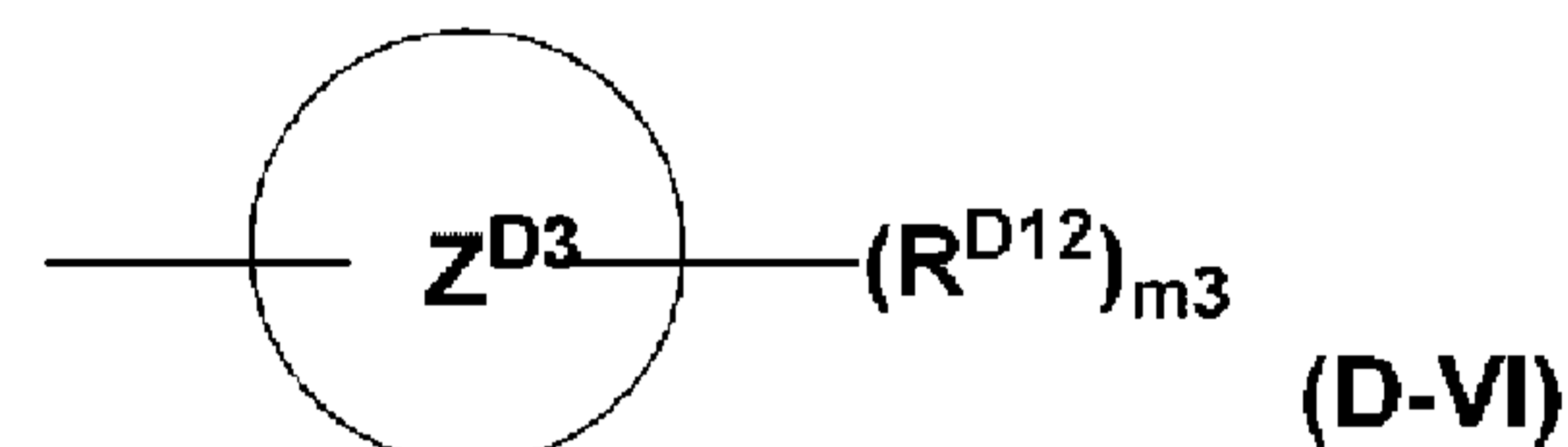
【0117】

[化23]



(式(D-V)中，環 Z^{D2} 表示芳香族烴環， R^{D11} 表示可經鹵素原子取代之烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳硫基羰基、醯氧基、芳硫基、烷硫基、芳基、雜環式烴基、芳氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷氧基、可經取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子，m2表示0以上之整數)

[化24]



(式(D-VI)中，環 Z^{D3} 表示芳香族烴環， R^{D12} 表示可經鹵素原子取代之烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳硫基羰基、醯氧基、芳硫基、烷硫基、噻吩基羰基、呋喃基羰基、哌吩

基羰基、芳基、雜環式烴基、芳氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷氧基、可經取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子， m_3 表示0以上之整數)

【0118】

(銻鹽(Q))

以下，對銻鹽(Q)進行說明。銻鹽(Q)之特徵在於，在上述式(D-I)中之苯環中，在相對於 A^{D1} 所鍵結之碳原子而為鄰位之碳原子上鍵結有甲基。銻鹽(Q)由於在上述位置具有甲基，故而與先前之銻鹽相比，對於紫外線等活性能量線之感度較高。

【0119】

上述式(D-I)中，較佳為 R^{D1} 及 R^{D2} 均為上述式(D-II)所示之基。 R^{D1} 及 R^{D2} 相互可相同亦可不同。

上述式(D-I)中，於 R^{D1} 及 R^{D2} 相互鍵結而與式中之硫原子一起形成環之情形時，構成所形成之環之原子數較佳為包含硫原子在內為3以上10以下，更佳為5以上7以下。所形成之環可為多環，較佳為環構成原子數為5以上7以下之單環縮合而成之多環。

上述式(D-I)中，較佳為 R^{D1} 及 R^{D2} 均為苯基。

上述式(D-I)中， R^{D3} 較佳為上述式(D-III)所示之基。

上述式(D-I)中， A^{D1} 較佳為S或O，更佳為S。

【0120】

上述式(D-II)中， R^{D4} 較佳為可經鹵素原子取代之烷基、羥基、烷基羰基、噻吩基羰基、呋喃基羰基、噻吩基羰基、可經取代之胺基、或硝基，更佳為可經鹵素原子取代之烷基、烷基羰基、或噻吩基羰基。

上述式(D-II)中， m_1 可根據環 Z^{D1} 之種類而選擇，例如可為0以上4以下之整數，較佳為0以上3以下之整數，更佳為0以上2以下之整數。

【0121】

上述式(D-III)中， R^{D5} 較佳為伸烷基；可經羥基、可經取代之胺基或硝基取代之伸烷基；或上述式(D-V)所示之基；更佳為上述式(D-V)所示之基。

上述式(D-III)中， R^{D6} 較佳為烷基；可經羥基、可經取代之胺基或硝基取代之烷基；或上述式(D-VI)所示之基；更佳為上述式(D-VI)所示之基。

上述式(D-III)中， A^{D2} 較佳為S或O，更佳為S。

上述式(D-III)中， n_1 較佳為0。

【0122】

上述式(D-IV)中， R^{D7} 及 R^{D8} 獨立地較佳為伸烷基；可經羥基、可經取代之胺基或硝基取代之伸烷基；或上述式(D-V)所示之基；更佳為上述式(D-V)所示之基。 R^{D7} 及 R^{D8} 相互可相同亦可不同。

上述式(D-IV)中，較佳為 R^{D9} 及 R^{D10} 均為上述式(D-II)所示之基。 R^{D9} 及 R^{D10} 相互可相同亦可不同。

上述式(D-IV)中，於 R^{D9} 及 R^{D10} 相互鍵結而與式中之硫原子一起形成環之情形時，構成所形成之環之原子數較佳為包含硫原子在內為3以上10以下，更佳為5以上7以下。所形成之環可為多環，較佳為環構成原子數為5以上7以下之單環縮合而成之多環。

上述式(D-IV)中， A^{D3} 較佳為S或O，更佳為S。

上述式(D-IV)中， n_2 較佳為0。

【0123】

上述式(D-V)中， R^{D11} 較佳為可經鹵素原子取代之烷基、羥基、可經取代之胺基、或硝基，更佳為可經鹵素原子取代之烷基。

上述式(D-V)中， $m2$ 可根據環 Z^{D2} 之種類而選擇，例如可為0以上4以下之整數，較佳為0以上3以下之整數，更佳為0以上2以下之整數。

【0124】

上述式(D-VI)中， R^{D12} 較佳為可經鹵素原子取代之烷基、羥基、烷基羰基、噻吩基羰基、呋喃基羰基、噻吩基羰基、可經取代之胺基、或硝基，更佳為可經鹵素原子取代之烷基、烷基羰基、或噻吩基羰基。

上述式(D-VI)中， $m3$ 可根據環 Z^{D3} 之種類而選擇，例如可為0以上4以下之整數，較佳為0以上3以下之整數，更佳為0以上2以下之整數。

【0125】

上述式(D-I)中， X^- 為一價之陰離子。作為 X^- ，可較佳地例舉一價之多原子陰離子，更佳為 MY_a^- 、 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 、 $R^{x1}_cBY_{4-c}^-$ 、 $R^{x1}_cGaY_{4-c}^-$ 、 $R^{x2}SO_3^-$ 、 $(R^{x2}SO_2)_3C^-$ 、或 $(R^{x2}SO_2)_2N^-$ 所示之陰離子。又， X^- 可為鹵素陰離子，例如可例舉：氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子等。

【0126】

M 表示磷原子、硼原子、或銻原子。

Y 表示鹵素原子(較佳為氟原子)。

【0127】

Rf 表示氫原子之80莫耳%以上被氟原子取代之烷基(較佳為碳原子數1以上8以下之烷基)。作為要經氟取代而成為 Rf 之烷基，可例舉：直鏈烷

基(甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及辛基等)、支鏈烷基(異丙基、異丁基、第二丁基及第三丁基等)及環烷基(環丙基、環丁基、環戊基及環己基等)等。 R_f 中該等烷基之氫原子被取代為氟原子之比率較佳為基於烷基原本所具有之氫原子之莫耳數而為80莫耳%以上，進而較佳為90%以上，尤佳為100%。若氟原子之取代比率處於該等較佳範圍，則銻鹽(Q)之光感應性變得更良好。作為尤佳之 R_f ，可例舉： CF_3^- 、 $CF_3CF_2^-$ 、 $(CF_3)_2CF^-$ 、 $CF_3CF_2CF_2^-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2^-$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)CF^-$ 及 $(CF_3)_3C^-$ 。b個 R_f 相互獨立，因此相互可相同亦可不同。

【0128】

P表示磷原子，F表示氟原子。

【0129】

R^{x1} 表示氫原子之一部分被至少一個元素或拉電子基取代之苯基。作為此種1個元素之例，包括鹵素原子，可例舉氟原子、氯原子及溴原子等。作為拉電子基，可例舉三氟甲基、硝基及氰基等。該等中，較佳為至少一個氫原子被氟原子或三氟甲基取代之苯基。c個 R^{x1} 相互獨立，因此相互可相同亦可不同。

【0130】

B表示硼原子，Ga表示鎵原子。

【0131】

R^{x2} 表示碳原子數1以上20以下之烷基、碳原子數1以上20以下之氟烷基或碳原子數6以上20以下之芳基，烷基及氟烷基可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一種，烷基、氟烷基或芳基可未經取代，亦可具有取代基。作為上述取代基，例如可例舉羥基、可經取代之胺基、及硝基等。作為可經取

代之胺基，例如可例舉與上述式(D-II)~(D-VI)相關之後述說明中所例示之基。

又， R^{x2} 所示之烷基、氟烷基或芳基中之碳鏈可具有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子。尤其是 R^{x2} 所示之烷基或氟烷基中之碳鏈可具有二價官能基(例如醚鍵、羰基鍵、酯鍵、胺基鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵、磺醯基鍵、磺醯基醯胺鍵、磺醯基醯亞胺鍵、胺基甲酸酯鍵等)。

於 R^{x2} 所示之烷基、氟烷基或芳基具有上述取代基、雜原子或官能基之情形時，上述取代基、雜原子或官能基之個數可為1個，亦可為2個以上。

【0132】

S表示硫原子，O表示氧原子，C表示碳原子，N表示氮原子。

a表示4以上6以下之整數。

b較佳為1以上5以下之整數，進而較佳為2以上4以下之整數，尤佳為2或3。

c較佳為1以上4以下之整數，進而較佳為4。

【0133】

作為 MY_a^- 所示之陰離子，可例舉 SbF_6^- 、 PF_6^- 或 BF_4^- 所示之陰離子等。

【0134】

作為 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 所示之陰離子，可例舉： $(CF_3CF_2)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_2PF_4^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4^-$ 、 $((CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2PF_4^-$ 或 $(CF_3CF_2CF_2CF_2)_3PF_3^-$ 所示之陰離子等。該等中，

較佳為 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 或 $((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4^-$ 所示之陰離子。

【0135】

作為 $\text{R}^{\text{x}1}_c\text{BY}_{4-c}^-$ 所示之陰離子，較佳為



(式中， $\text{R}^{\text{x}1}$ 表示氫原子之至少一部分被鹵素原子或拉電子基取代之苯基， Y 表示鹵素原子， c 表示1以上4以下之整數)

例如可例舉： $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3^-$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4\text{B}^-$ 所示之陰離子等。該等中，較佳為 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 或 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 所示之陰離子。

【0136】

作為 $\text{R}^{\text{x}1}_c\text{GaY}_{4-c}^-$ 所示之陰離子，可例舉： $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Ga}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GaF}_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{GaF}_3^-$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4\text{Ga}^-$ 所示之陰離子等。該等中，較佳為 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 或 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 所示之陰離子。

【0137】

作為 $\text{R}^{\text{x}2}\text{SO}_3^-$ 所示之陰離子，可例舉：三氟甲磺酸根陰離子、五氟乙磺酸根陰離子、七氟丙磺酸根陰離子、九氟丁磺酸根陰離子、五氟苯磺酸根陰離子、對甲苯磺酸根陰離子、苯磺酸根陰離子、樟腦磺酸根陰離子、甲磺酸根陰離子、乙磺酸根陰離子、丙磺酸根陰離子及丁磺酸根陰離子等。該等中，較佳為三氟甲磺酸根陰離子、九氟丁磺酸根陰離子、甲磺酸根陰離子、丁磺酸根陰離子、樟腦磺酸根陰離子、苯磺酸根陰離子或對甲

苯磺酸根陰離子。

【0138】

作為 $(R^{x2}SO_2)_3C^-$ 所示之陰離子，可例舉 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3C^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_3C^-$ 或 $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ 所示之陰離子等。

【0139】

作為 $(R^{x2}SO_2)_2N^-$ 所示之陰離子，可例舉 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_2N^-$ 或 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 所示之陰離子等。

【0140】

作為一價之多原子陰離子，除 MY_a^- 、 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 、 $R^{x1}_cBY_{4-c}^-$ 、 $R^{x1}_cGaY_{4-c}^-$ 、 $R^{x2}SO_3^-$ 、 $(R^{x2}SO_2)_3C^-$ 或 $(R^{x2}SO_2)_2N^-$ 所示之陰離子以外，可使用過鹵酸根離子(ClO_4^- 、 BrO_4^- 等)、鹵磺酸根離子(FSO_3^- 、 $ClSO_3^-$ 等)、硫酸根離子($CH_3SO_4^-$ 、 $CF_3SO_4^-$ 、 HSO_4^- 等)、碳酸根離子(HCO_3^- 、 $CH_3CO_3^-$ 等)、鋁酸根離子($AlCl_4^-$ 、 AlF_4^- 等)、六氟鉍酸根離子(BiF_6^-)、羧酸根離子(CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $CH_3C_6H_4COO^-$ 、 $C_6F_5COO^-$ 、 $CF_3C_6H_4COO^-$ 等)、芳基硼酸根離子($B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2B(C_6H_5)_3^-$ 等)、硫氰酸根離子(SCN^-)及硝酸根離子(NO_3^-)等。

【0141】

該等 X^- 中，就陽離子聚合性能之方面而言，較佳為 MY_a^- 、 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 、 $R^{x1}_cBY_{4-c}^-$ 、 $R^{x1}_cGaY_{4-c}^-$ 及 $(R^{x2}SO_2)_3C^-$ 所示之陰離子，更佳為 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 及 $(CF_3SO_2)_3C^-$ ，進而較佳為 $R^{x1}_cBY_{4-c}^-$ 。

【0142】

上述式(D-II)、(D-V)、及(D-VI)中，作為芳香族烴環，可例舉苯環、縮合多環式芳香族烴環等。作為縮合多環式芳香族烴環，例如較佳為縮合二環式烴環、縮合三環式芳香族烴環等縮合二環至四環式芳香族烴環。作為縮合二環式烴環，例如較佳為萘環等 $C_{8\sim 20}$ 縮合二環式烴環，更佳為 $C_{10\sim 16}$ 縮合二環式烴環。作為縮合三環式芳香族烴環，例如較佳為蔥環、菲環等。芳香族烴環較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。

【0143】

上述式(D-I)~(D-VI)中，作為鹵素原子，可例舉：氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子等。

【0144】

上述式(D-I)~(D-VI)中，作為烷基，可例舉：碳原子數1以上18以下之直鏈烷基、碳原子數3以上18以下之支鏈烷基、及碳原子數3以上18以下之環烷基等。尤其是上述式(D-I)、(D-II)、及(D-IV)~(D-VI)中，所謂可經鹵素原子取代之烷基係指烷基及經鹵素原子取代之烷基。作為經鹵素原子取代之烷基，可例舉上述直鏈烷基、支鏈烷基、或環烷基中之至少一個氫原子被鹵素原子取代之基等。作為直鏈烷基之較佳具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、及正十八烷基等。作為支鏈烷基之較佳具體例，可例舉：異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、異戊基、新戊基、第三戊基、異己基、及異十八烷基等。作為環烷基之較佳具體例，可例舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、及4-癸基環己基等。作為經鹵素原子取代之烷基之較佳具體例，可例舉：單氟甲基、二氟甲基、及三氟甲基等。可經鹵素原子取代之烷基中，關於 R^{D1} 、 R^{D2} 、 R^{D9} 、或 R^{D10} ，尤佳

為三氟甲基，關於 R^{D4} 、 R^{D6} 、 R^{D11} 、或 R^{D12} ，尤佳為甲基。

【0145】

上述式(D-II)~(D-VI)中，作為烷氧基，可例舉碳原子數1以上18以下之直鏈或支鏈烷氧基等。作為烷氧基之較佳具體例，可例舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、己氧基、癸氧基、十二烷氧基、及十八烷氧基等。

【0146】

上述式(D-II)~(D-VI)中，作為烷基羰基中之烷基，可例舉上述碳原子數1以上18以下之直鏈烷基、碳原子數3以上18以下之支鏈烷基或碳原子數3以上18以下之環烷基。作為烷基羰基，可例舉碳原子數2以上18以下之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基羰基等。作為烷基羰基之較佳具體例，可例舉：乙醯基、丙醯基、丁醯基、2-甲基丙醯基、庚醯基、2-甲基丁醯基、3-甲基丁醯基、辛醯基、癸醯基、十二碳醯基、十八碳醯基、環戊醯基、及環己醯基等。

【0147】

上述式(D-III)~(D-VI)中，作為芳基羰基，可例舉碳原子數7以上11以下之芳基羰基等。作為芳基羰基之較佳具體例，可例舉苯甲醯基及萘甲醯基等。

【0148】

上述式(D-II)~(D-VI)中，作為烷氧基羰基，可例舉碳原子數2以上19以下之直鏈或支鏈烷氧基羰基等。作為烷氧基羰基之較佳具體例，可例舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、異丙氧基羰基、丁氧基羰基、異丁氧基羰基、第二丁氧基羰基、第三丁氧基羰基、辛氧基羰基、十

四烷氧基羰基、及十八烷氧基羰基等。

【0149】

上述式(D-III)~(D-VI)中，作為芳氧基羰基，可例舉碳原子數7以上11以下之芳氧基羰基等。作為芳氧基羰基之較佳具體例，可例舉苯氧基羰基及萘氧基羰基等。

【0150】

上述式(D-III)~(D-VI)中，作為芳硫基羰基，可例舉碳原子數7以上11以下之芳硫基羰基等。作為芳硫基羰基之較佳具體例，可例舉苯硫基羰基及萘氧基硫基羰基等。

【0151】

上述式(D-II)~(D-VI)中，作為醯氧基，可例舉碳原子數2以上19以下之直鏈或支鏈醯氧基等。作為醯氧基之較佳具體例，可例舉：乙醯氧基、乙基羰氧基、丙基羰氧基、異丙基羰氧基、丁基羰氧基、異丁基羰氧基、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、辛基羰氧基、十四烷基羰氧基、及十八烷基羰氧基等。

【0152】

上述式(D-III)~(D-VI)中，作為芳硫基，可例舉碳原子數6以上20以下之芳硫基等。作為芳硫基之較佳具體例，可例舉：苯硫基、2-甲基苯硫基、3-甲基苯硫基、4-甲基苯硫基、2-氯苯硫基、3-氯苯硫基、4-氯苯硫基、2-溴苯硫基、3-溴苯硫基、4-溴苯硫基、2-氟苯硫基、3-氟苯硫基、4-氟苯硫基、2-羥基苯硫基、4-羥基苯硫基、2-甲氧基苯硫基、4-甲氧基苯硫基、1-萘硫基、2-萘硫基、4-[4-(苯硫基)苯甲醯基]苯硫基、4-[4-(苯硫基)苯氧基]苯硫基、4-[4-(苯硫基)苯基]苯硫基、4-(苯硫基)苯硫基、4-

苯甲醯基苯硫基、4-苯甲醯基-2-氯苯硫基、4-苯甲醯基-3-氯苯硫基、4-苯甲醯基-3-甲硫基苯硫基、4-苯甲醯基-2-甲硫基苯硫基、4-(4-甲硫基苯甲醯基)苯硫基、4-(2-甲硫基苯甲醯基)苯硫基、4-(對甲基苯甲醯基)苯硫基、4-(對乙基苯甲醯基)苯硫基、4-(對異丙基苯甲醯基)苯硫基、及4-(對第三丁基苯甲醯基)苯硫基等。

【0153】

上述式(D-II)~(D-VI)中，作為烷硫基，可例舉碳原子數1以上18以下之直鏈或支鏈烷硫基等。作為烷硫基之較佳具體例，可例舉：甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、丁硫基、異丁硫基、第二丁硫基、第三丁硫基、戊硫基、異戊硫基、新戊硫基、第三戊硫基、辛硫基、癸硫基、十二烷硫基、及異十八烷硫基等。

【0154】

上述式(D-III)~(D-VI)中，作為芳基，可例舉碳原子數6以上10以下之芳基等。作為芳基之較佳具體例，可例舉：苯基、甲苯基、二甲基苯基、及萘基等。

【0155】

上述式(D-II)中，作為雜環式脂肪族基，可例舉碳原子數2以上20以下、較佳為4以上20以下之雜環式脂肪族基等。作為雜環式脂肪族基之較佳具體例，可例舉：吡咯啉基、四氫呋喃基、四氫噻吩基、哌啉基、四氫哌喃基、四氫噻喃基、及咪啉基等。

【0156】

上述式(D-III)~(D-VI)中，作為雜環式芳香族基，可例舉碳原子數4以上20以下之雜環式芳香族基等。作為雜環式芳香族基之較佳具體例，可

例舉：噻吩基、呋喃基、硒吩基、哌喃基、吡咯基、呋唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、吲哚基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、異喹啉基、喹呋啉基、喹唑啉基、吡啶基、啡噻吡基、啡吡基、吡啶基、噻嗪基、啡呋吡基、啡呋噻基、吡啶基、異吡啶基、二苯并噻吩基、吡啶基、9-氧硫吡啶基、及二苯并呋喃基等。

【0157】

上述式(D-III)~(D-VI)中，作為芳氧基，可例舉碳原子數6以上10以下之芳氧基等。作為芳氧基之較佳具體例，可例舉苯氧基及萘氧基等。

【0158】

上述式(D-II)~(D-VI)中，作為烷基亞磺醯基，可例舉碳原子數1以上18以下之直鏈或支鏈亞磺醯基等。作為烷基亞磺醯基之較佳具體例，可例舉：甲基亞磺醯基、乙基亞磺醯基、丙基亞磺醯基、異丙基亞磺醯基、丁基亞磺醯基、異丁基亞磺醯基、第二丁基亞磺醯基、第三丁基亞磺醯基、戊基亞磺醯基、異戊基亞磺醯基、新戊基亞磺醯基、第三戊基亞磺醯基、辛基亞磺醯基、及異十八烷基亞磺醯基等。

【0159】

上述式(D-III)~(D-VI)中，作為芳基亞磺醯基，可例舉碳原子數6以上10以下之芳基亞磺醯基等。作為芳基亞磺醯基之較佳具體例，可例舉苯基亞磺醯基、甲苯基亞磺醯基、及萘基亞磺醯基等。

【0160】

上述式(D-II)~(D-VI)中，作為烷基磺醯基，可例舉碳原子數1以上18以下之直鏈或支鏈烷基磺醯基等。作為烷基磺醯基之較佳具體例，可例舉：甲基磺醯基、乙基磺醯基、丙基磺醯基、異丙基磺醯基、丁基磺醯

基、異丁基磺醯基、第二丁基磺醯基、第三丁基磺醯基、戊基磺醯基、異戊基磺醯基、新戊基磺醯基、第三戊基磺醯基、辛基磺醯基、及十八烷基磺醯基等。

【0161】

上述式(D-III)~(D-VI)中，作為芳基磺醯基，可例舉碳原子數6以上10以下之芳基磺醯基等。作為芳基磺醯基之較佳具體例，可例舉：苯基磺醯基、甲苯基磺醯基(tolylsulfonyl)(tosyl)、及萘基磺醯基等。

【0162】

上述式(D-II)~(D-VI)中，作為羥基(聚)伸烷氧基，可例舉 $\text{HO}(\text{AO})_q$ -所示之羥基(聚)伸烷氧基等。上述式中，AO獨立地表示伸乙氧基及/或伸丙氧基，q表示1以上5以下之整數。

【0163】

上述式(D-II)~(D-VI)中，作為可經取代之胺基，可例舉胺基(-NH₂)及碳原子數1以上15以下之經取代之胺基等。作為經取代之胺基之較佳具體例，可例舉：甲基胺基、二甲基胺基、乙基胺基、甲基乙基胺基、二乙基胺基、正丙基胺基、甲基正丙基胺基、乙基正丙基胺基、正丙基胺基、異丙基胺基、異丙基甲基胺基、異丙基乙基胺基、二異丙基胺基、苯基胺基、二苯基胺基、甲基苯基胺基、乙基苯基胺基、正丙基苯基胺基、及異丙基苯基胺基等。

【0164】

上述式(D-III)及(D-IV)中，作為伸烷基，可例舉碳原子數1以上18以下之直鏈或支鏈伸烷基等。作為伸烷基之較佳具體例，可例舉：亞甲基、1,2-伸乙基、1,1-伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二

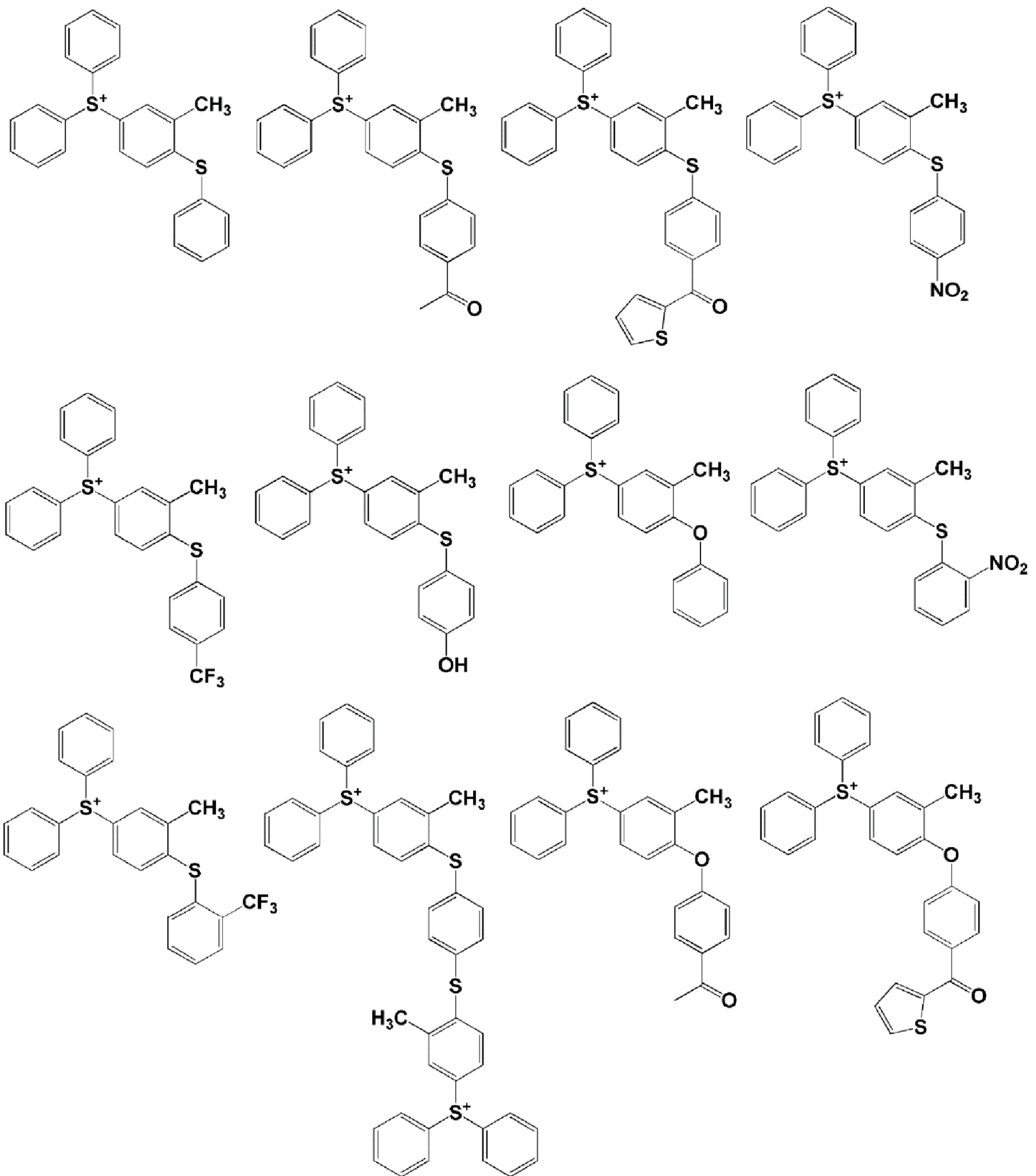
基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,1-二基、丁烷-2,2-二基、丁烷-2,3-二基、戊烷-1,5-二基、戊烷-1,4-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、2-乙基己烷-1,6-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、及十六烷-1,16-二基等。

【0165】

作為上述式(D-I)所示之銻鹽(Q)之陽離子部之具體例，可例舉以下之陽離子。作為上述式(D-I)所示之銻鹽(Q)之陰離子部之具體例，可例舉上述X⁻之說明中所例舉之陽離子等先前公知之陽離子。上述式(D-I)所示之銻鹽(Q)可依照上述方案進行合成，藉由視需要進而進行鹽交換，可將陽離子部與所需陰離子部組合，尤佳為與R^{x1}_cBY_{4-c}⁻(式中，R^{x1}表示氫原子之至少一部分被鹵素原子或拉電子基取代之苯基，Y表示鹵素原子，c表示1以上4以下之整數)所示之陰離子之組合。

【0166】

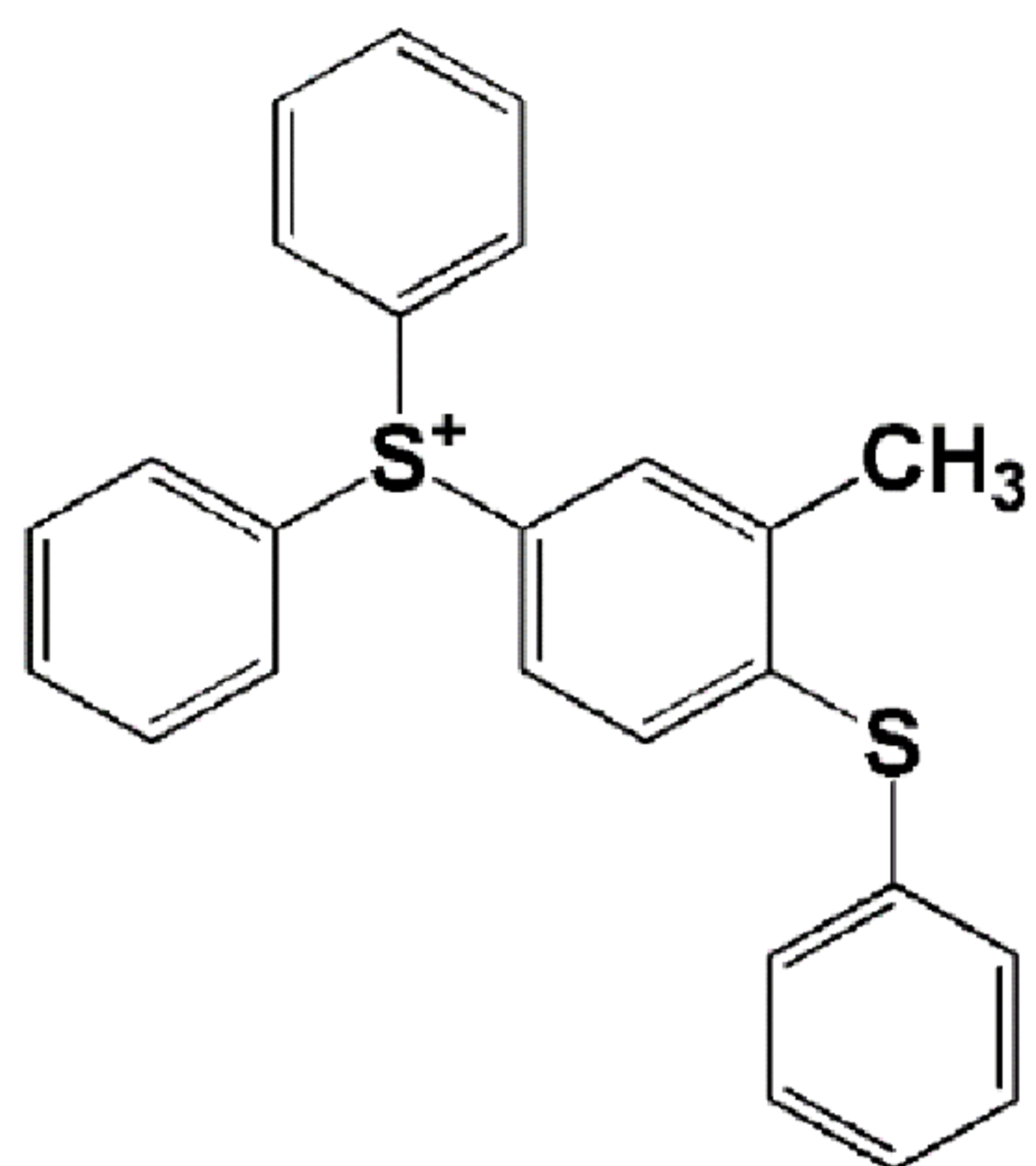
[化25]



【0167】

上述較佳之陽離子部之群中，更佳為下述式所示之陽離子部。

[化26]



【0168】

樹脂組合物中之鎘鹽(D1)之含量只要使樹脂組合物之硬化良好地進行，則並無特別限定。就易於使樹脂組合物良好地硬化之方面而言，樹脂組合物中之鎘鹽(D1)之含量典型而言相對於環氧化合物及/或氧雜環丁烷化合物等要藉由鎘鹽(D1)進行硬化之材料100質量份，而為0.01質量份以上50質量份以上，較佳為0.01質量份以上30質量份以下，更佳為0.01質量份以上20質量份以下，進而較佳為0.05質量份以上15質量份以下，尤佳為1質量份以上10質量份以下。

【0169】

- 環氧化合物或氧雜環丁烷化合物用硬化劑(D2)

環氧化合物或氧雜環丁烷化合物用硬化劑(D2)(以下，亦記作硬化劑(D2))為上述鎘鹽(D1)以外之硬化劑，可自先前公知之硬化劑中適當選擇。硬化劑(D2)藉由與環氧化合物或氧雜環丁烷化合物一起使用，有助於利用加熱之硬化。

【0170】

作為硬化劑(D2)，例如可例舉：酚系硬化劑、酸酐系硬化劑、多元胺系硬化劑、觸媒型硬化劑。

酚系硬化劑及酸酐系硬化劑之使用量相對於樹脂組合物中之環氧化

合物及氧雜環丁烷化合物之合計量100質量份，較佳為1質量份以上200質量份以下，更佳為50質量份以上150質量份以下，尤佳為80質量份以上120質量份以下。酚系硬化劑及酸酐系硬化劑分別可單獨使用，亦可組合兩種以上而使用。

多元胺系硬化劑之使用量相對於樹脂組合物之環氧化合物及氧雜環丁烷化合物之合計量100質量份，較佳為0.1質量份以上50質量份以下，更佳為0.5質量份以上30質量份以下，尤佳為1質量份15質量份。該等多元胺系硬化劑可單獨使用，亦可組合兩種以上而使用。

觸媒型硬化劑之使用量相對於樹脂組合物之環氧化合物及氧雜環丁烷化合物之合計量100質量份，較佳為1質量份以上100質量份以下，更佳為1質量份以上80質量份以下，尤佳為1質量份以上50質量份以下。該等觸媒型硬化劑可單獨使用，亦可組合兩種以上而使用。

【0171】

- 藉由熱會產生鹼成分之硬化劑(D3)

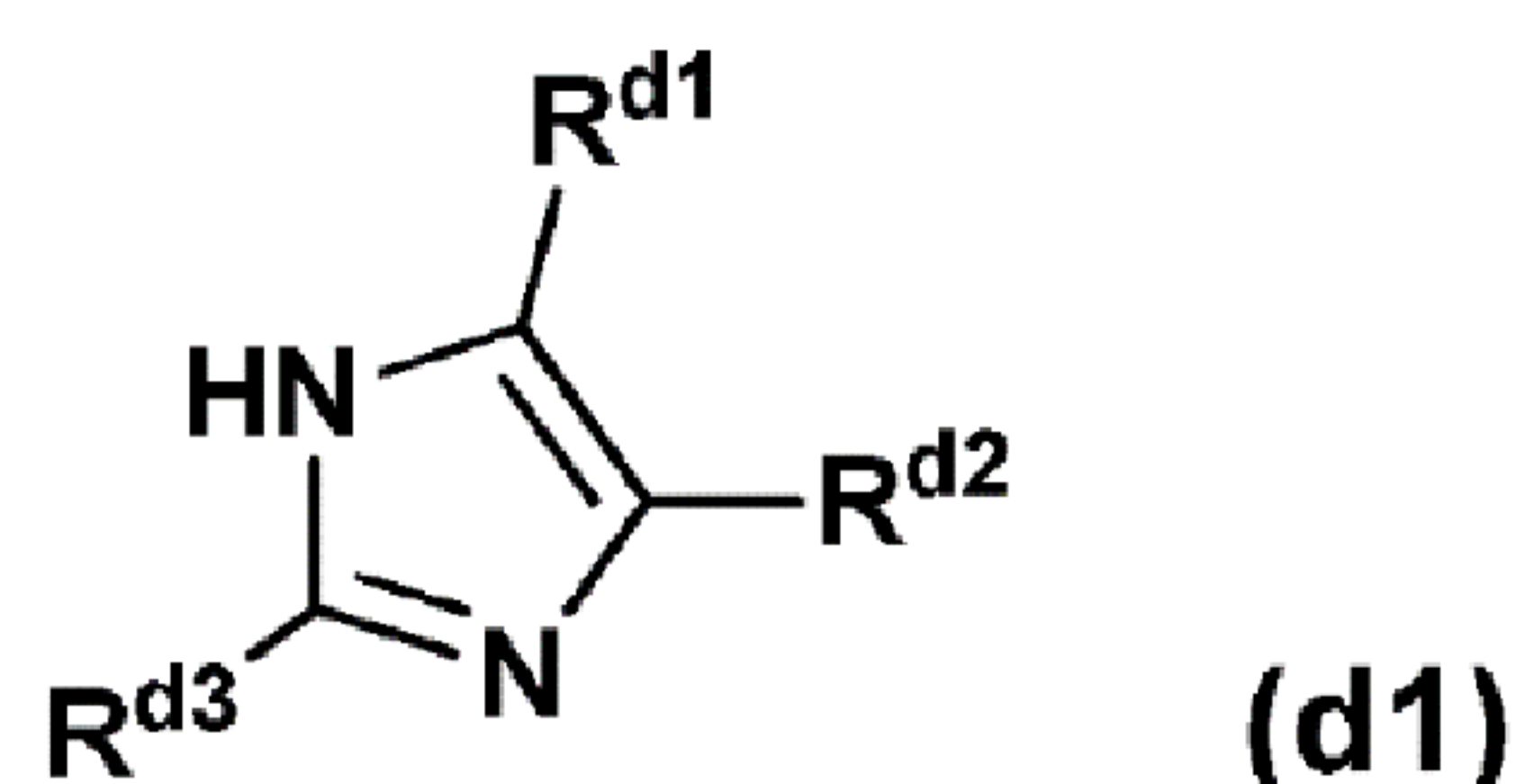
作為藉由熱會產生鹼成分之硬化劑(D3)，可無特別限定地使用先前用作熱鹼產生劑之化合物。

例如，可使用2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁烷-1-酮作為藉由熱會產生鹼成分之硬化劑。再者，2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁烷-1-酮於光之作用下亦會產生鹼。

【0172】

又，藉由加熱會產生下式(d1)所示之咪唑化合物之化合物(以下，亦記作熱咪唑產生劑)亦適宜地用作硬化劑。

[化27]



(式(d1)中， R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、羥基、巰基、硫基、矽烷基、矽烷醇基、硝基、亞硝基、膦基、磺酸根基、氧膦基、膦酸根基、或有機基)

【0173】

作為 R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 中之有機基，可例舉：烷基、烯基、環烷基、環烯基、芳基、芳烷基等。該有機基可於該有機基中含有雜原子等烴基以外之鍵或取代基。又，該有機基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。該有機基通常為一價，但於形成環狀結構之情形時等，可成為二價以上之有機基。

【0174】

R^{d1} 及 R^{d2} 可讓該等鍵結而形成環狀結構，亦可進而包含雜原子之鍵。作為環狀結構，可例舉雜環烷基、雜芳基等，亦可為稠環。

【0175】

R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 之有機基中所含之鍵只要無損本發明之效果，則並無特別限定，有機基可包含含有氧原子、氮原子、矽原子等雜原子之鍵。作為含有雜原子之鍵之具體例，可例舉：醚鍵、硫醚鍵、羰基鍵、硫羰基鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、亞胺基鍵($-N=C(-R^{d0})-$ 、 $-C(=NR^{d0})-$ ； R^{d0} 表示氫原子或有機基)、碳酸酯鍵、磺醯基鍵、亞磺醯基鍵、偶氮鍵等。

【0176】

作為 R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 之有機基可具有之含有雜原子之鍵，就咪唑化合

物之耐熱性之觀點而言，較佳為醚鍵、硫醚鍵、羰基鍵、硫羰基鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、亞胺基鍵(-N=C(-R^{d0})-、-C(=NR^{d0})-；R^{d0}表示氫原子或有機基)、碳酸酯鍵、磺醯基鍵、亞磺醯基鍵。

【0177】

於R^{d1}、R^{d2}及R^{d3}之有機基為烴基以外之取代基之情形時，R^{d1}、R^{d2}及R^{d3}只要無損本發明之效果，則並無特別限定。作為R^{d1}、R^{d2}及R^{d3}之具體例，可例舉：鹵素原子、羥基、巰基、硫基、氰基、異氰基、氰酸基、異氰酸基、氰硫基、異氰硫基、矽烷基、矽烷醇基、烷氧基、烷氧基羰基、胺甲醯基、胺硫甲醯基、硝基、亞硝基、羧酸酯基、醯基、醯氧基、亞磺酸基、磺酸根基、膦基、氧膦基、膦酸根基、烷基醚基、烯基醚基、烷基硫醚基、烯基硫醚基、芳基醚基、芳基硫醚基等。上述取代基中所含之氫原子可被烴基取代。又，上述取代基中所含之烴基可為直鏈狀、支鏈狀、及環狀之任一種。

【0178】

作為R^{d1}、R^{d2}及R^{d3}，較佳為氫原子、碳原子數1以上12以下之烷基、碳原子數6以上12以下之芳基、碳原子數1以上12以下之烷氧基、及鹵素原子，更佳為氫原子。

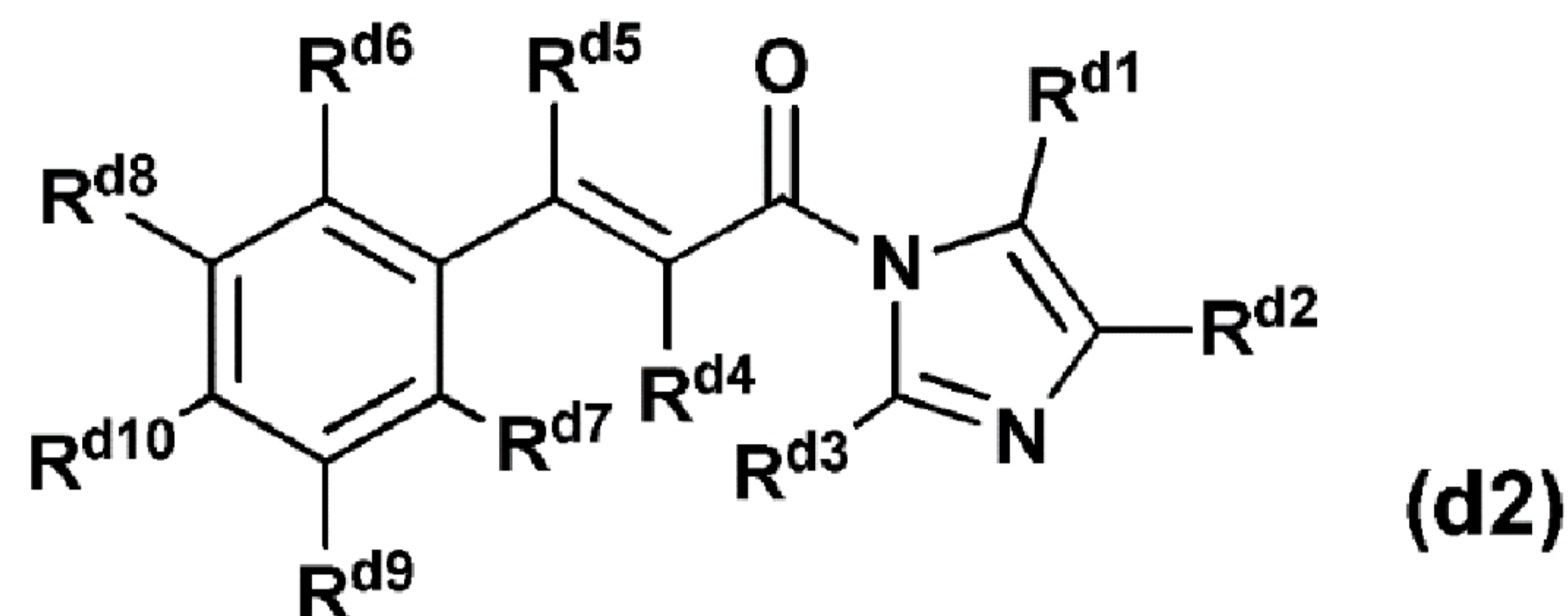
【0179】

熱咪唑產生劑只要為可藉由加熱而產生上述式(d1)所示之咪唑化合物之化合物，則並無特別限定。關於先前調配於各種組合物中之於熱之作用下會產生胺之化合物(熱鹼產生劑)，藉由將源自加熱時產生之胺之骨架置換為源自上述式(d1)所示之咪唑化合物之骨架，而獲得用作熱咪唑產生劑之化合物。

【0180】

作為較佳之熱咪唑產生劑，可例舉下述式(d2)所示之化合物。

[化28]



(式(d2)中， R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、羥基、巰基、硫基、矽烷基、矽烷醇基、硝基、亞硝基、磺酸根基、膦基、氧膦基、膦酸根基、或有機基。 R^{d4} 及 R^{d5} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、羥基、巰基、硫基、矽烷基、矽烷醇基、硝基、亞硝基、亞磺酸基、磺酸基、磺酸根基、膦基、氧膦基、膦酸基、膦酸根基、或有機基。 R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 、 R^{d9} 及 R^{d10} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、羥基、巰基、硫基、矽烷基、矽烷醇基、硝基、亞硝基、亞磺酸基、磺酸基、磺酸根基、膦基、氧膦基、膦酸基、膦酸根基、胺基、銨基、或有機基。 R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 、 R^{d9} 及 R^{d10} 可讓該等之兩個以上鍵結而形成環狀結構，亦可包含雜原子之鍵)

【0181】

式(d2)中， R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 與關於式(d1)所說明之 R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 相同。

【0182】

式(d2)中， R^{d4} 及 R^{d5} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、羥基、巰基、硫基、矽烷基、矽烷醇基、硝基、亞硝基、亞磺酸基、磺酸基、磺酸根基、膦基、氧膦基、膦酸基、膦酸根基、或有機基。

【0183】

作為 R^{d4} 及 R^{d5} 中之有機基，可例舉關於 R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 所例示之有機基。該有機基與 R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 之情形同樣地可於該有機基中含有雜原子。又，該有機基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。

【0184】

以上中，作為 R^{d4} 及 R^{d5} ，分別獨立地較佳為氫原子、碳原子數1以上10以下之烷基、碳原子數4以上13以下之環烷基、碳原子數4以上13以下之環烯基、碳原子數7以上16以下之芳氧基烷基、碳原子數7以上20以下之芳烷基、具有氰基之碳原子數2以上11以下之烷基、具有羥基之碳原子數1以上10以下之烷基、碳原子數1以上10以下之烷氧基、碳原子數2以上11以下之醯胺基、碳原子數1以上10以下之烷硫基、碳原子數1以上10以下之醯基、碳原子數2以上11以下之酯基($-\text{COOR}^d$ 、 $-\text{OCOR}^d$ ； R^d 表示烴基)、碳原子數6以上20以下之芳基、經供電子性基及/或吸電子性基取代之碳原子數6以上20以下之芳基、經供電子性基及/或吸電子性基取代之苄基、氰基、甲硫基。更佳為 R^{d4} 及 R^{d5} 之兩者為氫原子，或 R^{d4} 為甲基， R^{d5} 為氫原子。

【0185】

式(d2)中， R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 、 R^{d9} 及 R^{d10} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、羥基、巰基、硫基、矽烷基、矽烷醇基、硝基、亞硝基、亞磺酸基、磺酸基、磺酸根基、膦基、氧膦基、膦酸基、膦酸根基、胺基、銨基、或有機基。

【0186】

作為 R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 、 R^{d9} 及 R^{d10} 中之有機基，可例舉 R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 中

所例示之有機基。該有機基與 R^{d1} 及 R^{d2} 之情形同樣地可於該有機基中含有雜原子等烴基以外之鍵或取代基。又，該有機基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。

【0187】

R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 、 R^{d9} 及 R^{d10} 可讓該等之兩個以上鍵結而形成環狀結構，亦可包含雜原子之鍵。作為環狀結構，可例舉雜環烷基、雜芳基等，亦可為稠環。例如， R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 、 R^{d9} 及 R^{d10} 可讓該等之兩個以上鍵結，共有 R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 、 R^{d9} 及 R^{d10} 所鍵結之苯環之原子而形成萘、蒽、菲、茛等稠環。

【0188】

以上中，作為 R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 、 R^{d9} 及 R^{d10} ，分別獨立地較佳為氫原子、碳原子數1以上10以下之烷基、碳原子數4以上13以下之環烷基、碳原子數4以上13以下之環烯基、碳原子數7以上16以下之芳氧基烷基、碳原子數7以上20以下之芳烷基、具有氰基之碳原子數2以上11以下之烷基、具有羥基之碳原子數1以上10以下之烷基、碳原子數1以上10以下之烷氧基、碳原子數2以上11以下之醯胺基、碳原子數1以上10以下之烷硫基、碳原子數1以上10以下之醯基、碳原子數2以上11以下之酯基、碳原子數6以上20以下之芳基、經供電子性基及/或吸電子性基取代之碳原子數6以上20以下之芳基、經供電子性基及/或吸電子性基取代之苄基、氰基、甲硫基、硝基。

【0189】

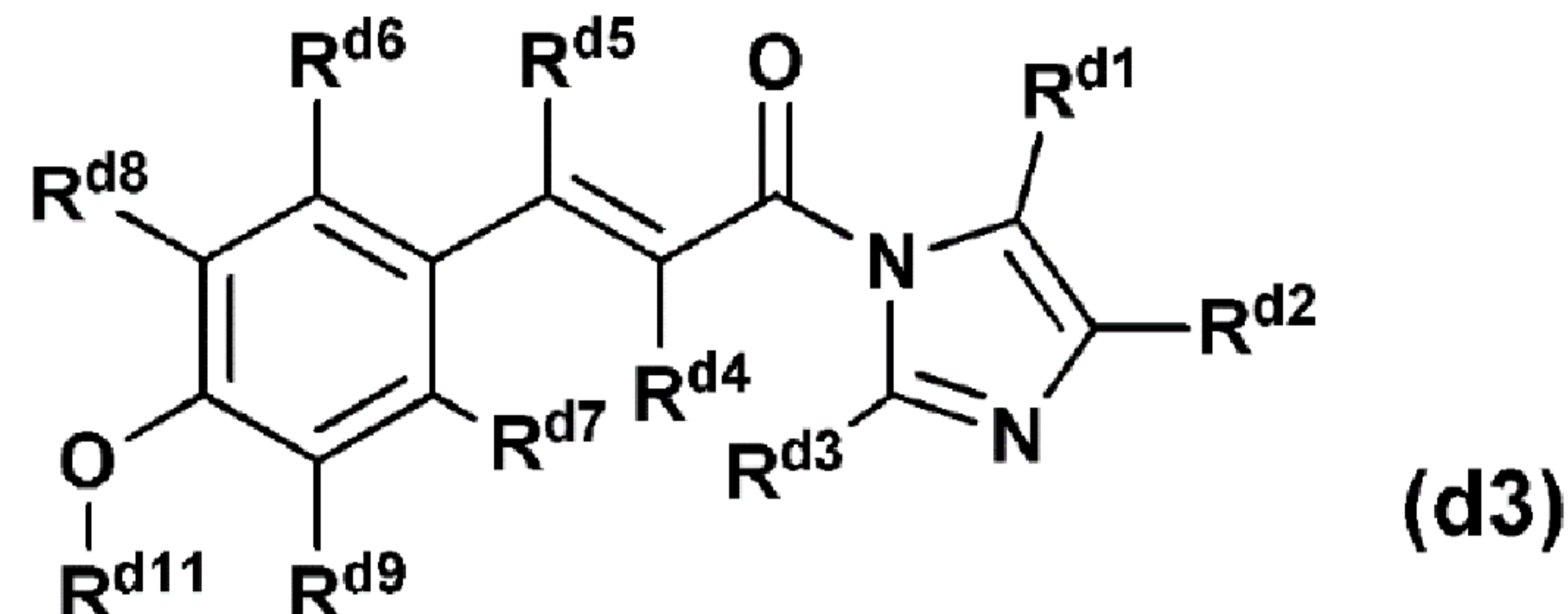
又，作為 R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 、 R^{d9} 及 R^{d10} ，亦較佳為如下情形：該等之兩個以上鍵結，共有 R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 、 R^{d9} 及 R^{d10} 所鍵結之苯環之原子而形成

萘、蔥、菲、茛等稠環。

【0190】

上述式(d2)所示之化合物中，較佳為下述式(d3)所示之化合物。

[化29]



(式(d3)中， R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 與式(d1)及(d2)同義。 $R^{d4} \sim R^{d9}$ 與式(d2)同義。 R^{d11} 表示氫原子或有機基。 R^{d6} 及 R^{d7} 不為羥基。 R^{d6} 、 R^{d7} 、 R^{d8} 及 R^{d9} 可讓該等之兩個以上鍵結而形成環狀結構，亦可包含雜原子之鍵)

【0191】

式(d3)所示之化合物由於具有取代基 $-O-R^{d11}$ ，故而對於有機溶劑之溶解性優異。

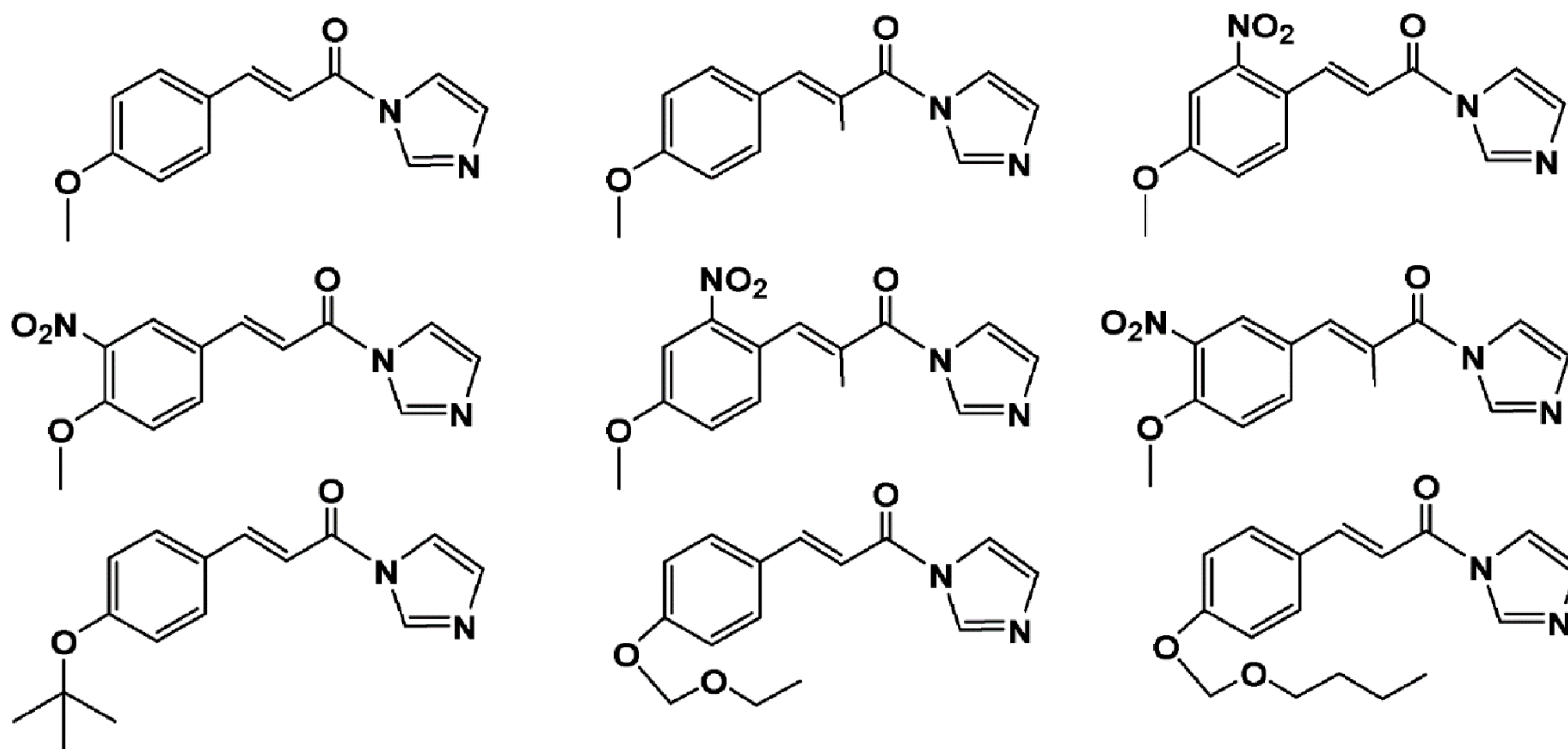
【0192】

式(d3)中， R^{d11} 為氫原子或有機基。於 R^{d11} 為有機基之情形時，作為有機基，可例舉 R^{d1} 、 R^{d2} 及 R^{d3} 中所例示之有機基。該有機基可於該有機基中含有雜原子。又，該有機基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。作為 R^{d11} ，較佳為氫原子、碳原子數1以上12以下之烷基或烷氧基烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、丙氧基甲基、丁氧基甲基。

【0193】

以下示出作為熱咪唑產生劑尤佳之化合物之具體例。

[化30]



【0194】

• 有機溶劑(S)

樹脂組合物典型而言可出於調整塗佈性之目的等而含有有機溶劑(S)。作為有機溶劑(S)，例如可例舉：乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇正丙醚、乙二醇單正丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單正丙醚、二乙二醇單正丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單正丙醚、丙二醇單正丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單正丙醚、二丙二醇單正丁醚、三丙二醇單甲醚、三丙二醇單乙醚等(聚)伸烷基二醇單烷基醚類；乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯等(聚)伸烷基二醇單烷基醚乙酸酯類；二乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二乙醚、四氫呋喃等其他醚類；甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮、3-庚酮等酮類；2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯等乳酸烷基酯類；2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲

酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、甲酸正戊酯、乙酸異戊酯、丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸異丙酯、丁酸正丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸正丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-側氧丁酸乙酯等其他酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類等。該等溶劑可單獨使用，亦可組合兩種以上而使用。

【0195】

有機溶劑(S)之使用量可根據樹脂組合物之用途而適當決定。作為有機溶劑(S)之使用量，舉一例而言，可例舉樹脂組合物之固形物成分濃度為1質量%以上50質量%以下之範圍之量。

【0196】

・其他成分

樹脂組合物中，可視需要含有上述成分以外之其他各種添加劑。具體而言，可例示：分散助劑、填充劑、填料、密接促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗凝聚劑、熱聚合抑制劑、消泡劑、界面活性劑等。

【0197】

樹脂組合物可包含不與(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)反應之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)。就易於形成相對介電常數較低之硬化物之方面而言，樹脂組合物較佳為不包含含有環氧基之環狀矽氧烷化合物。於樹脂組合物包含含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之情形時，其含量相對於除有機溶劑(S)之質量以外之樹脂組合物之質量，較佳為40質量%以

下，更佳為10質量%以下，進而較佳為1質量%以下。

【0198】

(第2樹脂組合物)

第2樹脂組合物含有上述矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)、光聚合性單體(B)、及光聚合起始劑(C)。其中，矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)含有包含具有鹼可溶性基之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂作為鹼溶性樹脂。作為鹼可溶性基，並無特別限定，可例舉：羧基、磺酸基、磷酸基、及酚性羥基等。

第2樹脂組合物藉由含有光聚合性單體(B)與光聚合起始劑(C)，利用曝光會硬化。另一方面，未曝光之狀態之第2樹脂組合物由於含有包含具有鹼可溶性基之結構單元之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)，故而對於鹼性顯影液為可溶。因此，於使用第2樹脂組合物之情形時，可使用負型之光罩利用光微影法進行硬化膜之圖案化。

第2樹脂組合物由於含有具有環氧基之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)，故而利用加熱亦可硬化。第2樹脂組合物可不含環氧化合物用硬化劑。其原因在於，在矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂所具有之酚性羥基、羧基等鹼可溶性基之作用下會進行環氧基之硬化反應。

【0199】

以下，對第2樹脂組合物可含有之必需或任意之成分進行說明。

【0200】

- 矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)

關於包含具有鹼可溶性基之結構單元之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)如上所述。

【0201】

• 其他樹脂

第2樹脂組合物可含有各種鹼溶性樹脂作為矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)以外之其他樹脂。

就硬化物之相對介電常數較低之方面而言，第2樹脂組合物中，矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之質量相對於矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之質量與其他樹脂之質量之合計的比率較佳為50質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為80質量%以上，進而更佳為90質量%以上，尤佳為100質量%。

【0202】

以下，對作為其他樹脂較佳之鹼溶性樹脂進行說明。

【0203】

作為較佳之鹼溶性樹脂，可例舉具有Cardo結構之樹脂(a-1)(以下，亦記作「Cardo樹脂(a-1)」)。

【0204】

作為具有Cardo結構之樹脂(a-1)，可使用於其結構中具有Cardo結構且具有規定鹼溶性之樹脂。所謂Cardo結構係指於構成第1環狀結構之1個環碳原子上鍵結有第2環狀結構與第3環狀結構之結構。再者，第2環狀結構與第3環狀結構可為相同結構，亦可為不同結構。

作為Cardo結構之代表例，可例舉於萸環之9位碳原子上鍵結有2個芳香環(例如苯環)之結構。

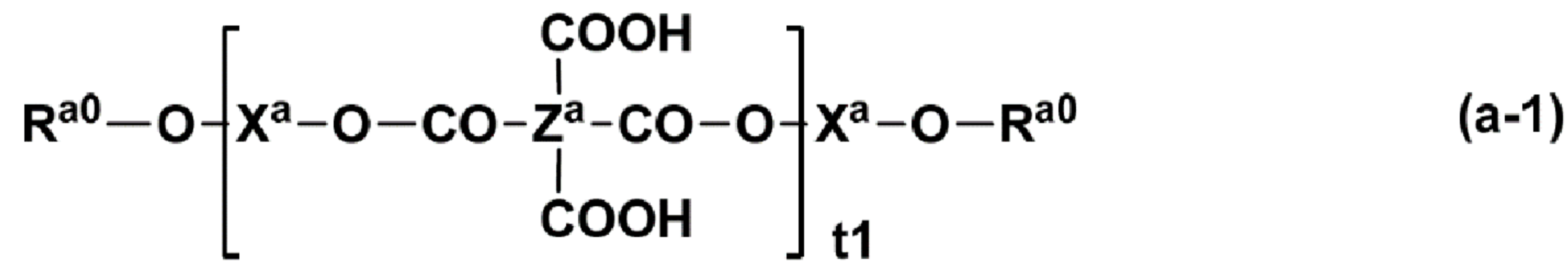
【0205】

作為Cardo樹脂(a-1)，並無特別限定，可使用先前公知之樹脂。其

中，較佳為下述式(a-1)所示之樹脂。

【0206】

[化31]

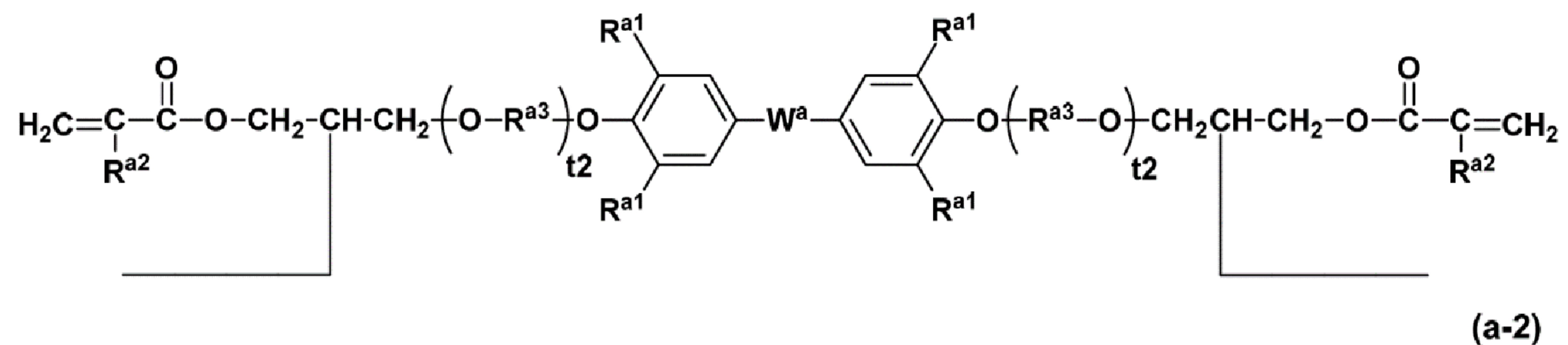


【0207】

式(a-1)中， X^{a} 表示下述式(a-2)所示之基。 $\text{t}1$ 表示0以上20以下之整數。

【0208】

[化32]

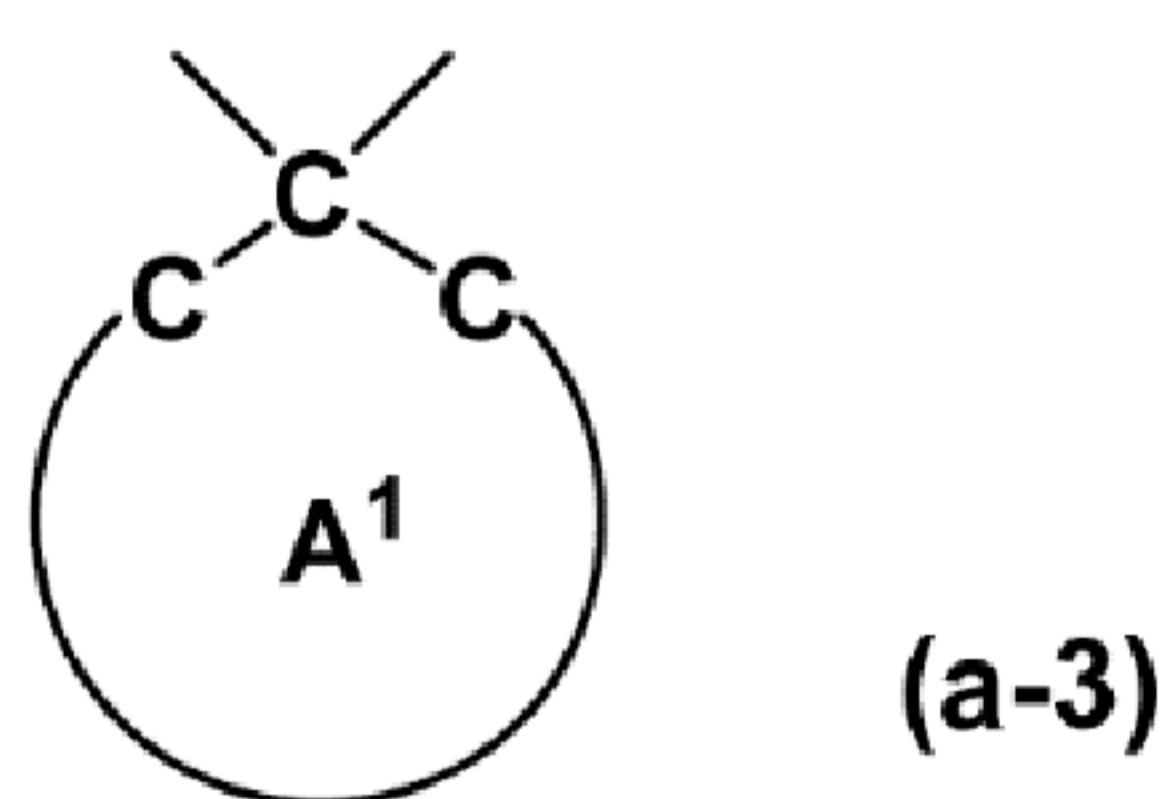


【0209】

上述式(a-2)中， $\text{R}^{\text{a}1}$ 分別獨立地表示氫原子、碳原子數1以上6以下之烴基、或鹵素原子， $\text{R}^{\text{a}2}$ 分別獨立地表示氫原子或甲基， $\text{R}^{\text{a}3}$ 分別獨立地表示直鏈或支鏈之伸烷基， $\text{t}2$ 表示0或1， W^{a} 表示下述式(a-3)所示之基。

【0210】

[化33]



【0211】

式(a-2)中，作為 R^{a3} ，較佳為碳原子數1以上20以下之伸烷基，更佳為碳原子數1以上10以下之伸烷基，尤佳為碳原子數1以上6以下之伸烷基，最佳為乙烷-1,2-二基、丙烷-1,2-二基、及丙烷-1,3-二基。

【0212】

式(a-3)中之環 A^1 表示可與芳香族環縮合且可具有取代基之脂肪族環。脂肪族環可為脂肪族烴環，亦可為脂肪族雜環。

作為脂肪族環，可例舉：單環烷烴、二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴等。

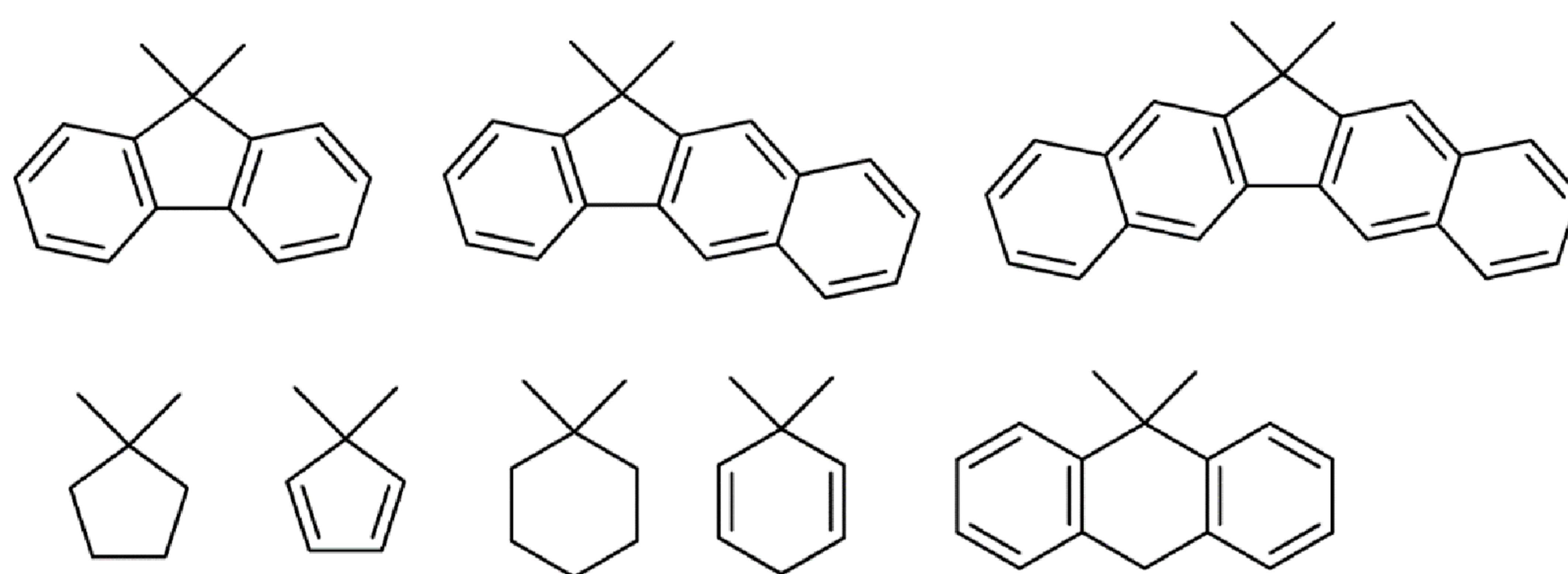
具體而言，可例舉：環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷等單環烷烴、金剛烷、降萘烷、異萘烷、三環癸烷、四環十二烷。

可於脂肪族環上縮合之芳香族環可為芳香族烴環，亦可為芳香族雜環，較佳為芳香族烴環。具體而言，較佳為苯環及萘環。

【0213】

作為式(a-3)所示之二價基之較佳例，可例舉下述基。

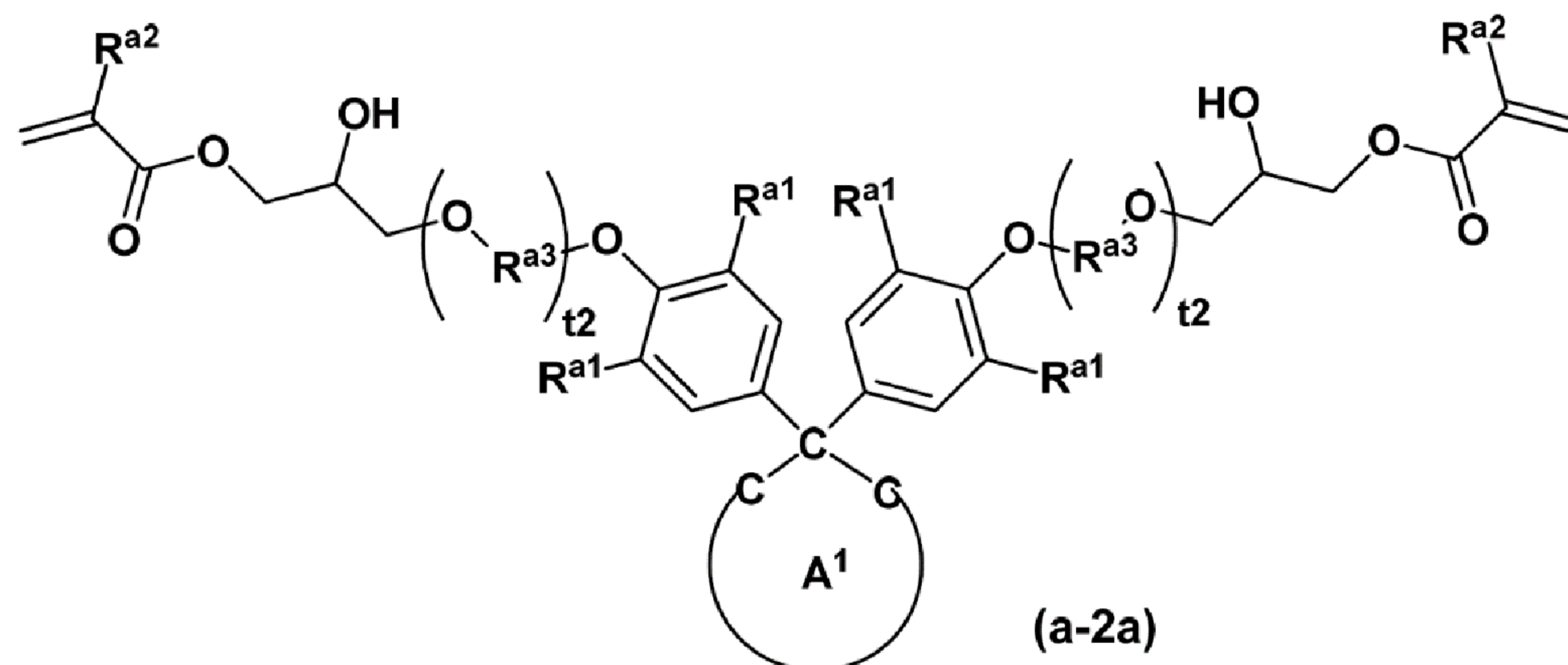
[化34]



【0214】

式(a-1)中之二價基 X^a 係藉由使提供殘基 Z^a 之四羧酸二酐與下式(a-2a)所示之二酚化合物反應而導入至Cardo樹脂(a-1)中。

[化35]



【0215】

式(a-2a)中， R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 、及 $t2$ 係如關於式(a-2)所說明。關於式(a-2a)中之環 A^1 如關於式(a-3)所說明。

【0216】

式(a-2a)所示之二酚化合物例如可藉由以下之方法而製造。

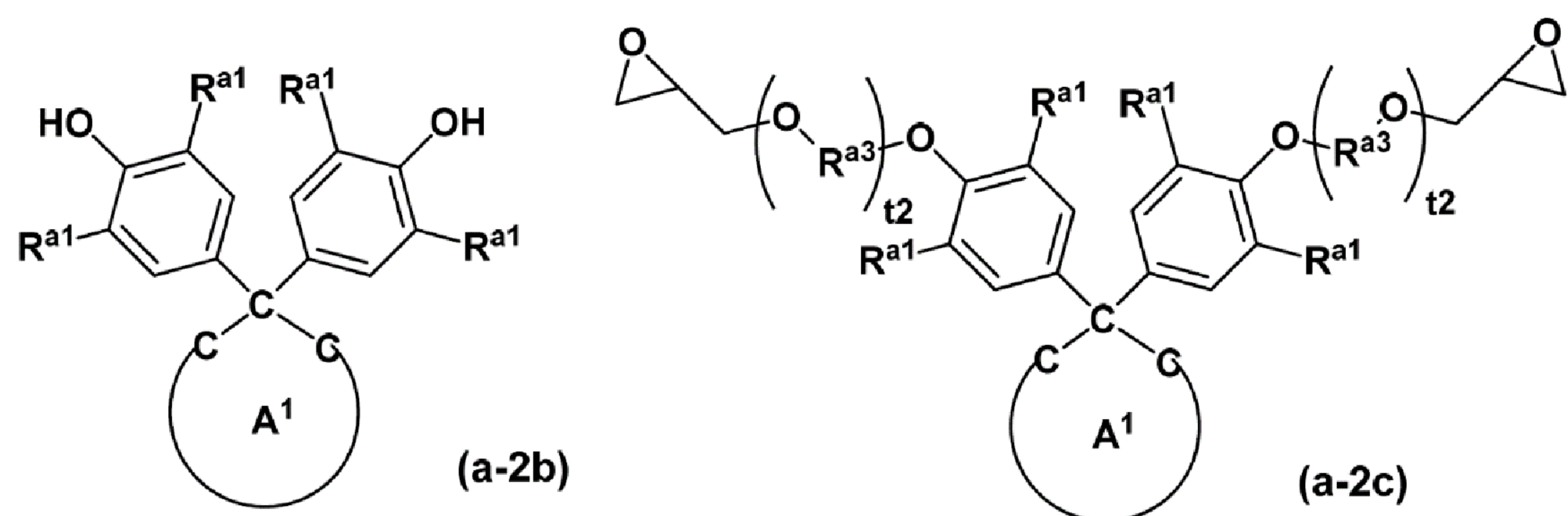
首先，將下述式(a-2b)所示之二酚化合物所具有之酚性羥基中之氫原子視需要依照慣例取代為 $-R^{a3}-OH$ 所示之基後，使用表氯醇等進行縮水甘油基化，而獲得下述式(a-2c)所示之環氧化合物。

其次，藉由使式(a-2c)所示之環氧化合物與丙烯酸或甲基丙烯酸反應，而獲得式(a-2a)所示之二酚化合物。

式(a-2b)及式(a-2c)中， R^{a1} 、 R^{a3} 、及 $t2$ 係如關於式(a-2)所說明。關於式(a-2b)及式(a-2c)中之環 A^1 如關於式(a-3)所說明。

再者，式(a-2a)所示之二酚化合物之製造方法並不限定於上述方法。

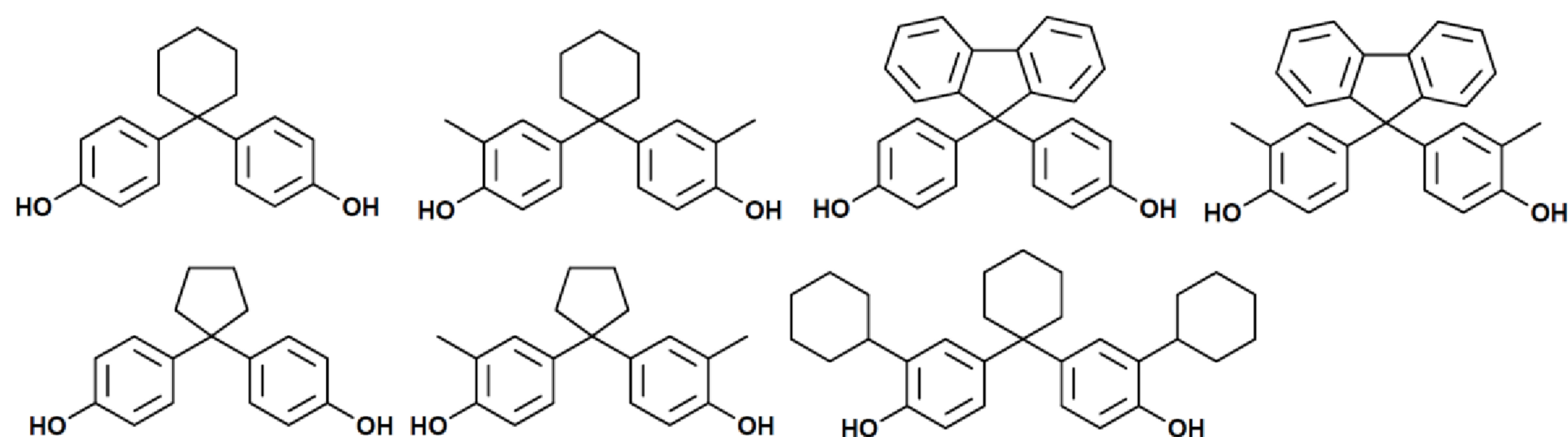
[化36]



【0217】

作為式(a-2b)所示之二酚化合物之較佳例，可例舉以下之二酚化合物。

[化37]



【0218】

上述式(a-1)中， R^{a0} 為氫原子或 $-\text{CO}-Y^a-\text{COOH}$ 所示之基。此處， Y^a 表示自二羧酸酐去掉酸酐基 $(-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-)$ 後之殘基。作為二羧酸酐之例，可例舉：順丁烯二酸酐、琥珀酸酐、伊康酸酐、鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、氯菌酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、戊二酸酐等。

【0219】

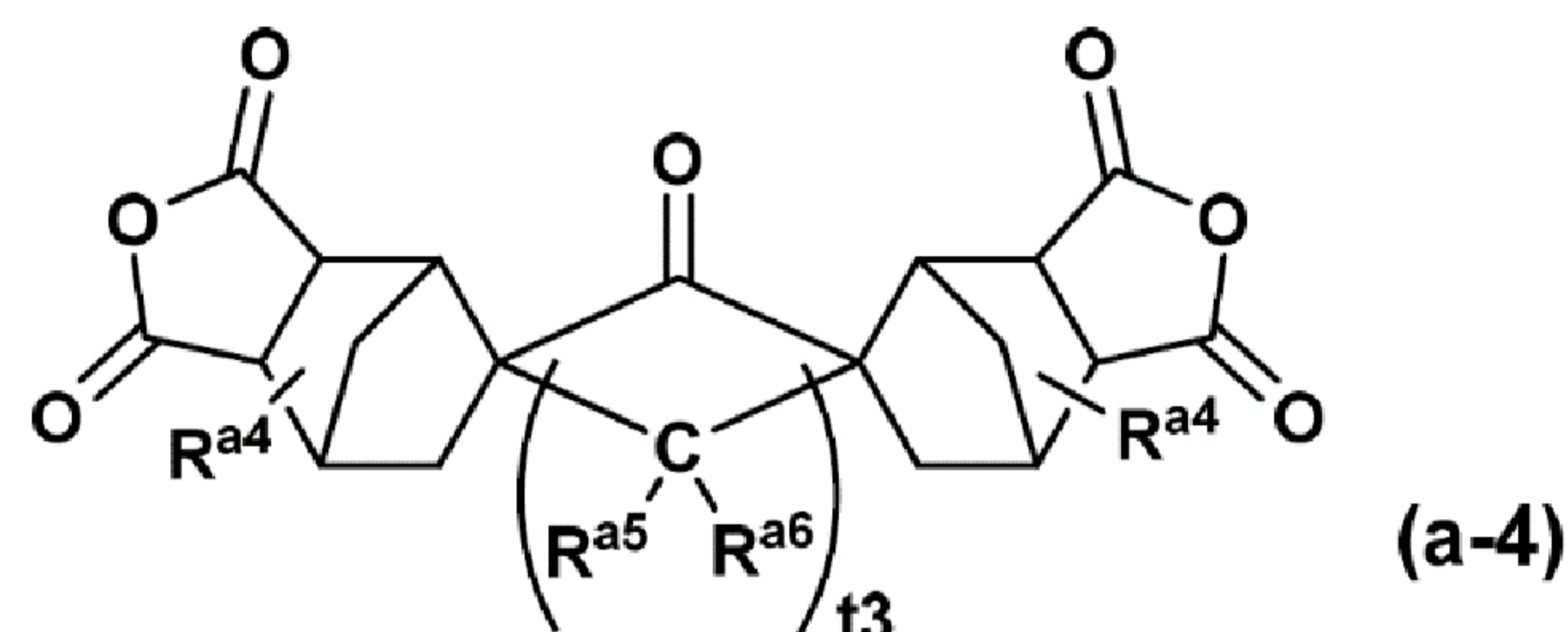
上述式(a-1)中， Z^a 表示自四羧酸二酐去掉2個酸酐基後之殘基。作為四羧酸二酐之例，可例舉：下述式(a-4)所示之四羧酸二酐、均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐、聯苯四羧酸二酐、二苯醚四羧酸二酐等。其

中，較佳為均苯四甲酸二酐或聯苯四羧酸二酐，就顯影製程範圍較廣之方面而言，較佳為均苯四甲酸二酐。

上述式(a-1)中， t_1 表示0以上20以下之整數。

【0220】

[化38]



(式(a-4)中， R^{a4} 、 R^{a5} 及 R^{a6} 分別獨立地表示選自由氫原子、碳原子數1以上10以下之烷基及氟原子所組成之群中之1種， t_3 表示0以上12以下之整數)

【0221】

作為式(a-4)中之 R^{a4} 可選擇之烷基為碳原子數1以上10以下之烷基。藉由將烷基所具備之碳原子數設定為該範圍，可使所得之羧酸酯之耐熱性進一步提高。於 R^{a4} 為烷基之情形時，關於其碳原子數，就易獲得耐熱性優異之Cardo樹脂之方面而言，較佳為1以上6以下，更佳為1以上5以下，進而較佳為1以上4以下，尤佳為1以上3以下。

於 R^{a4} 為烷基之情形時，該烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

【0222】

作為式(a-4)中之 R^{a4} ，就易獲得耐熱性優異之Cardo樹脂之方面而言，分別獨立地更佳為氫原子或碳原子數1以上10以下之烷基。式(a-4)中之 R^{a4} 更佳為氫原子、甲基、乙基、正丙基或異丙基，尤佳為氫原子或甲基。

關於式(a-4)中之複數個 R^{a4} ，就容易製備高純度之四羧酸二酐之方面而言，較佳為同一基。

【0223】

式(a-4)中之 $t3$ 表示0以上12以下之整數。藉由將 $t3$ 之值設為12以下，可使四羧酸二酐之精製變得容易。

就容易進行四羧酸二酐之精製之方面而言， $t3$ 之上限較佳為5，更佳為3。

就四羧酸二酐之化學穩定性之方面而言， $t3$ 之下限較佳為1，更佳為2。

式(a-4)中之 $t3$ 尤佳為2或3。

【0224】

作為式(a-4)中之 R^{a5} 及 R^{a6} 可選擇之碳原子數1以上10以下之烷基與作為 R^{a4} 可選擇之碳原子數1以上10以下之烷基相同。

關於 R^{a5} 及 R^{a6} ，就容易進行四羧酸二酐之精製之方面而言，較佳為氫原子或碳原子數1以上10以下(較佳為1以上6以下，更佳為1以上5以下，進而較佳為1以上4以下，尤佳為1以上3以下)之烷基，尤佳為氫原子或甲基。

【0225】

作為式(a-4)所示之四羧酸二酐，例如可例舉：降萘烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-降萘烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(別名為「降萘烷-2-螺-2'-環戊酮-5'-螺-2''-降萘烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐」)、甲基降萘烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-(甲基降萘烷)-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萘烷-2-螺- α -環己酮- α' -螺-2''-降萘烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(別名為「降萘烷-2-螺-2'-環己酮-6'-

螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐」)、甲基降萜烷-2-螺- α -環己酮- α' -螺-2''-(甲基降萜烷)-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環丙酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環丁酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環庚酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環辛酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環壬酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環癸酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環十一酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環十二酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環十三酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環十四酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -環十五酮- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -(甲基環戊酮)- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萜烷-2-螺- α -(甲基環己酮)- α' -螺-2''-降萜烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐等。

【0226】

Cardo樹脂(a-1)之重量平均分子量較佳為1000以上40000以下，更佳為1500以上30000以下，進而較佳為2000以上10000以下。藉由設為上述範圍，可獲得良好之顯影性，且獲得關於硬化物之充分之耐熱性與機械強度。

【0227】

酚醛清漆樹脂(a-2)亦作為與(甲基)丙烯酸樹脂(A1)一起使用之鹼溶性樹脂而較佳。

【0228】

作為酚醛清漆樹脂(a-2)，可使用先前調配於感光性組合物中之各種酚醛清漆樹脂。作為酚醛清漆樹脂(a-2)，較佳為藉由使具有酚性羥基之芳香族化合物(以下，簡稱為「酚類」)與醛類於酸觸媒下加成縮合而獲得之樹脂。

【0229】

作為製作酚醛清漆樹脂(a-2)時所使用之酚類，例如可例舉：苯酚；鄰甲酚、間甲酚、對甲酚等甲酚類；2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等二甲苯酚類；鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚等乙基苯酚類；2-異丙基苯酚、3-異丙基苯酚、4-異丙基苯酚、鄰丁基苯酚、間丁基苯酚、對丁基苯酚、及對第三丁基苯酚等烷基酚類；2,3,5-三甲基苯酚、及3,4,5-三甲基苯酚等三烷基酚類；間苯二酚、鄰苯二酚、對苯二酚、對苯二酚單甲醚、鄰苯三酚、及間苯三酚等多元酚類；烷基間苯二酚、烷基鄰苯二酚、及烷基對苯二酚等烷基多元酚類(任一烷基均為碳原子數1以上4以下)； α -萘酚； β -萘酚；羥基聯苯；及雙酚A等。該等酚類可單獨使用，亦可組合兩種以上而使用。

【0230】

該等酚類中，較佳為間甲酚及對甲酚，更佳為併用間甲酚與對甲酚。於此情形時，藉由調整兩者之調配比率，可調節使用樹脂組合物所形成之硬化物之耐熱性等各特性。

間甲酚與對甲酚之調配比率並無特別限定，以間甲酚/對甲酚之莫耳比計較佳為3/7以上8/2以下。藉由以該範圍之比率使用間甲酚及對甲酚，易獲得可形成耐熱性優異之硬化物之樹脂組合物。

【0231】

又，併用間甲酚與2,3,5-三甲基苯酚所製造之酚醛清漆樹脂亦較佳。於使用該酚醛清漆樹脂之情形時，尤其易獲得可形成藉由後烘烤時之加熱而難以過度流動之硬化物之樹脂組合物。

間甲酚與2,3,5-三甲基苯酚之調配比率並無特別限定，以間甲酚/2,3,5-三甲基苯酚之莫耳比計較佳為70/30以上95/5以下。

【0232】

作為製作酚醛清漆樹脂(a-2)時所使用之醛類，例如可例舉：甲醛、多聚甲醛、糠醛、苯甲醛、硝基苯甲醛、及乙醛等。該等醛類可單獨使用，亦可組合兩種以上而使用。

【0233】

作為製作酚醛清漆樹脂(a-2)時所使用之酸觸媒，例如可例舉：鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、及亞磷酸等無機酸類；甲酸、草酸、乙酸、二乙基硫酸、及對甲苯磺酸等有機酸類；以及乙酸鋅等金屬鹽類等。該等酸觸媒可單獨使用，亦可組合兩種以上而使用。

【0234】

關於酚醛清漆樹脂(a-2)之聚苯乙烯換算之重量平均分子量(M_w；以下，亦簡稱為「重量平均分子量」)，就使用感光性組合物所形成之硬化物對於藉由加熱所產生之流動之耐受性的觀點而言，作為下限值，較佳為2000，更佳為5000，尤佳為10000，進而較佳為15000，最佳為20000，作為上限值，較佳為50000，更佳為45000，進而較佳為40000，最佳為35000。

【0235】

作為酚醛清漆樹脂(a-2)，可組合至少兩種聚苯乙烯換算之重量平均分子量不同之樹脂而使用。藉由組合重量平均分子量不同之樹脂而使用，可取得感光性組合物之顯影性與使用感光性組合物所形成之硬化物之耐熱性的平衡。

【0236】

改質環氧樹脂(a-3)亦作為與矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)一起使用之鹼溶性樹脂而較佳。

【0237】

就易形成藉由加熱而難以變形且具有較高耐水性之硬化物之方面而言，可含有於環氧化合物(a-3a)與含有不飽和基之羧酸(a-3b)之反應物上加成有多元酸酐(a-3c)之加成物。關於該加成物，亦記作「改質環氧樹脂(a-3)」。

再者，將於本申請之說明書及申請專利範圍中符合上述定義之化合物且為不屬於上述具有Cardo結構之樹脂(a-1)之化合物設為改質環氧樹脂(a-3)。

【0238】

以下，對環氧化合物(a-3a)、含有不飽和基之羧酸(a-3b)、及多元酸酐(a-3c)進行說明。

【0239】

環氧化合物(a-3a)只要為具有環氧基之化合物，則並無特別限定，可為具有芳香族基之芳香族環氧化合物，亦可為不含芳香族基之脂肪族環氧化合物，較佳為具有芳香族基之芳香族環氧化合物。

環氧化合物(a-3a)可為單官能環氧化合物，亦可為2官能以上之多官

能環氧化合物，較佳為多官能環氧化合物。

【0240】

作為環氧化合物(a-3a)之具體例，可例舉：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚AD型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、及聯苯型環氧樹脂等2官能環氧樹脂；二聚酸縮水甘油酯、及三縮水甘油酯等縮水甘油酯型環氧樹脂；四縮水甘油基胺基二苯基甲烷、三縮水甘油基對胺基苯酚、四縮水甘油基間苯二甲胺、及四縮水甘油基雙胺基甲基環己烷等縮水甘油基胺型環氧樹脂；異氰尿酸三縮水甘油酯等雜環式環氧樹脂；間苯三酚三縮水甘油醚、三羥基聯苯基三縮水甘油醚、三羥基苯基甲烷三縮水甘油醚、甘油三縮水甘油醚、2-[4-(2,3-環氧丙氧基)苯基]-2-[4-[1,1-雙[4-(2,3-環氧丙氧基)苯基]乙基]苯基]丙烷、及1,3-雙[4-[1-[4-(2,3-環氧丙氧基)苯基]-1-[4-[1-[4-(2,3-環氧丙氧基)苯基]-1-甲基乙基]苯基]乙基]苯氧基]-2-丙醇等3官能型環氧樹脂；四羥基苯基乙烷四縮水甘油醚、四縮水甘油基二苯甲酮、雙間苯二酚四縮水甘油醚、及四縮水甘油氧基聯苯等4官能型環氧樹脂。

【0241】

又，作為環氧化合物(a-3a)，較佳為具有聯苯骨架之環氧化合物。

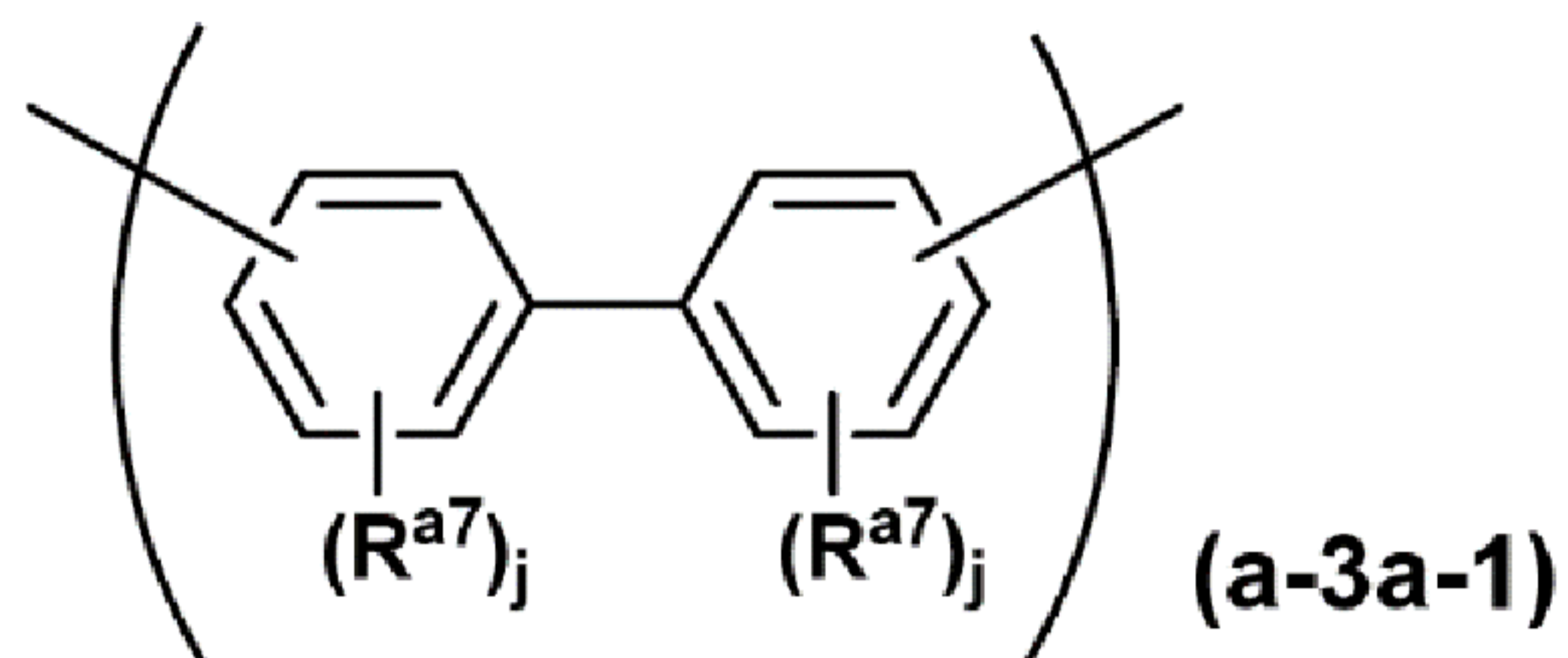
具有聯苯骨架之環氧化合物較佳為於主鏈具有至少一個以上之下述式(a-3a-1)所示之聯苯骨架。

具有聯苯骨架之環氧化合物較佳為具有兩個以上之環氧基之多官能環氧化合物。

藉由使用具有聯苯骨架之環氧化合物，易獲得感度與顯影性之平衡優異，且可形成對基板之密接性優異之硬化物之樹脂組合物。

【0242】

[化39]



(式(a-3a-1)中， R^{a7} 分別獨立為氫原子、碳原子數1以上12以下之烷基、鹵素原子、或可具有取代基之苯基， j 為1以上4以下之整數)

【0243】

於 R^{a7} 為碳原子數1以上12以下之烷基之情形時，作為烷基之具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、正己基、正庚基、正辛基、異辛基、第二辛基、第三辛基、正壬基、異壬基、正癸基、異癸基、正十一烷基、及正十二烷基。

【0244】

於 R^{a7} 為鹵素原子之情形時，作為鹵素原子之具體例，可例舉：氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

【0245】

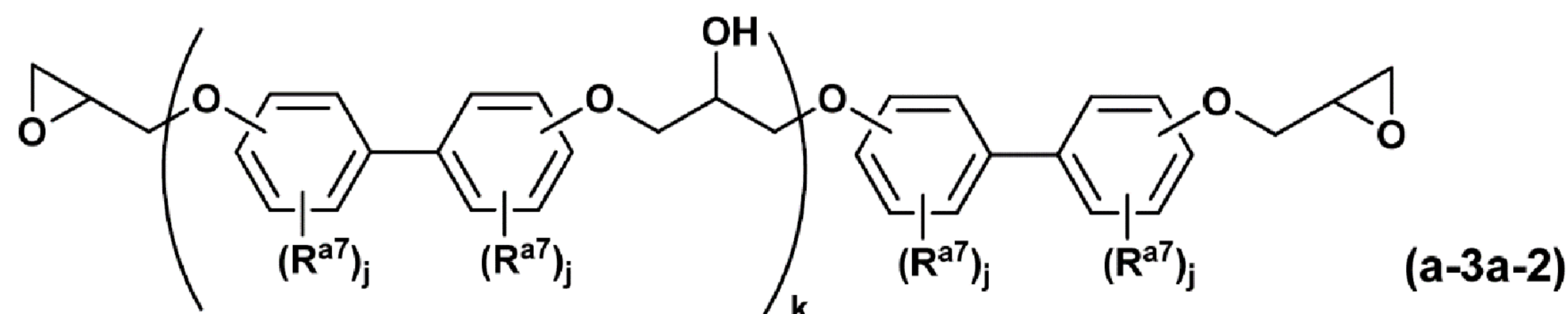
於 R^{a7} 為可具有取代基之苯基之情形時，苯基上之取代基數並無特別限定。苯基上之取代基數為0以上5以下，較佳為0或1。

作為取代基之例，可例舉：碳原子數1以上4以下之烷基、碳原子數1以上4以下之烷氧基、碳原子數2以上4以下之脂肪族醯基、鹵素原子、氰基、及硝基。

【0246】

作為具有上述式(a-3a-1)所示之聯苯骨架之環氧化合物(a-3a)，並無特別限定，例如可例舉下述式(a-3a-2)所示之環氧化合物。

[化40]

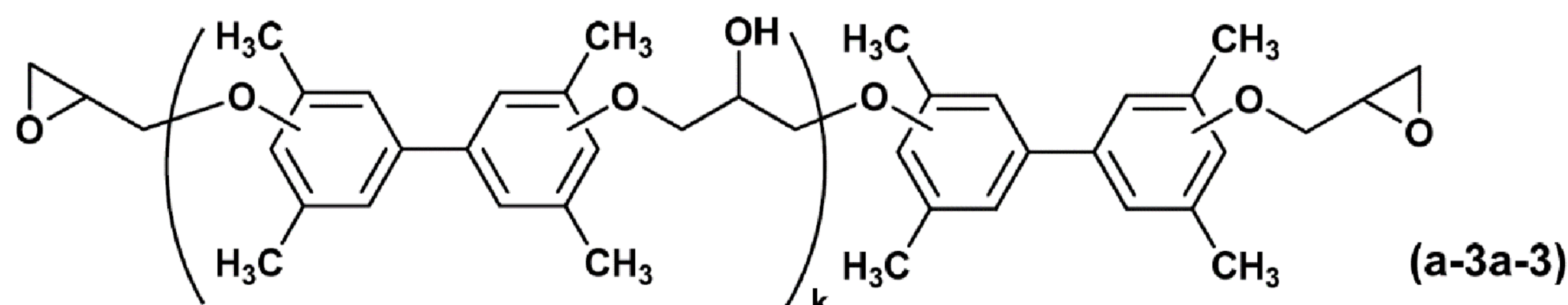


(式(a-3a-2)中， R^{a7} 及j與式(a-3a-1)相同，k為括號內之結構單元之平均重複數且為0以上10以下)

【0247】

式(a-3a-2)所示之環氧化合物中，就尤其易獲得感度與顯影性之平衡優異之樹脂組合物之方面而言，較佳為下述式(a-3a-3)所示之化合物。

[化41]



(式(a-3a-3)中，k與式(a-3a-2)相同)

【0248】

於製備為改質環氧化合物(a-3)時，要使環氧化合物(a-3a)與含有不飽和基之羧酸(a-3b)反應。

作為含有不飽和基之羧酸(a-3b)，較佳為分子中含有丙烯酸基或甲基丙烯酸基等反應性之不飽和雙鍵之單羧酸。作為此種含有不飽和基之羧酸，例如可例舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、 β -苯乙基丙烯酸、 β -糠基丙烯酸、 α -氰基桂皮酸、桂皮酸等。又，含有不飽和基之羧酸(a-3b)可單獨使

用或組合2種以上而使用。

【0249】

環氧化合物(a-3a)與含有不飽和基之羧酸(a-3b)可藉由公知之方法而反應。作為較佳之反應方法，例如可例舉如下方法：將三乙胺、苄基乙基胺等三級胺，十二烷基三甲基氯化銨、四甲基氯化銨、四乙基氯化銨、苄基三乙基氯化銨等四級銨鹽，吡啶或三苯基膦等作為觸媒，於有機溶劑中且在50°C以上150°C以下之反應溫度下，使環氧化合物(a-3a)與含有不飽和基之羧酸(a-3b)反應數小時至數十小時。

【0250】

關於環氧化合物(a-3a)與含有不飽和基之羧酸(a-3b)之反應中之兩者的使用量之比率，以環氧化合物(a-3a)之環氧當量與含有不飽和基之羧酸(a-3b)之羧酸當量之比計，通常較佳為1：0.5~1：2，更佳為1：0.8~1：1.25，尤佳為1：0.9~1：1.1。

若環氧化合物(a-3a)之使用量與含有不飽和基之羧酸(a-3b)之使用量之比率以上述當量比計為1：0.5~1：2，則有交聯效率提高之傾向而較佳。

【0251】

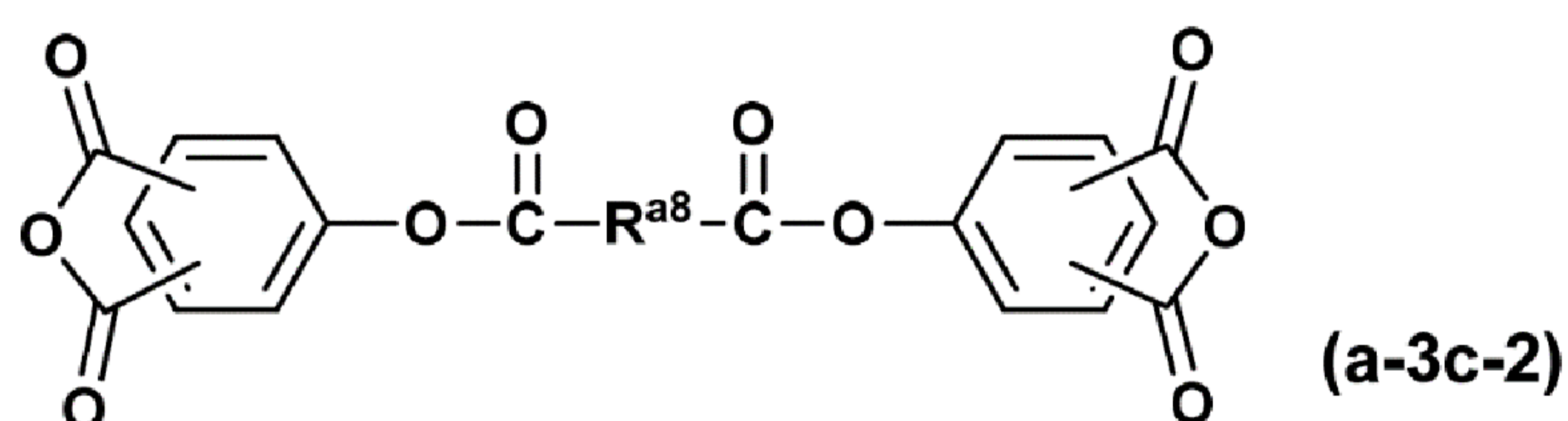
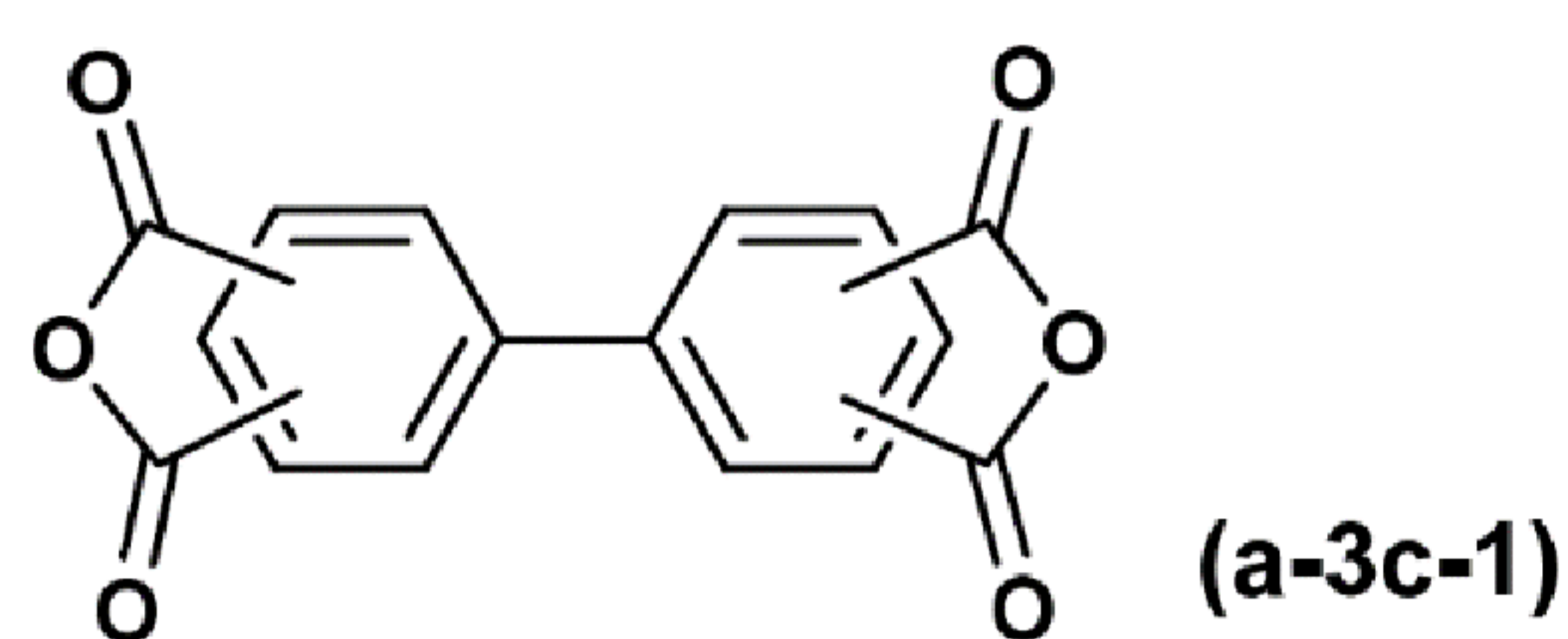
多元酸酐(a-3c)係具有2個以上之羧基之羧酸之酸酐。

作為多元酸酐(a-3c)，並無特別限定，例如可例舉：順丁烯二酸酐、琥珀酸酐、伊康酸酐、鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四羧酸二酐、3-甲基六氫鄰苯二甲酸酐、4-甲基六氫鄰苯二甲酸酐、3-乙基六氫鄰苯二甲酸酐、4-乙基六氫鄰苯二甲酸

酐、四氫鄰苯二甲酸酐、3-甲基四氫鄰苯二甲酸酐、4-甲基四氫鄰苯二甲酸酐、3-乙基四氫鄰苯二甲酸酐、4-乙基四氫鄰苯二甲酸酐、下述式(a-3c-1)所示之化合物、及下述式(a-3c-2)所示之化合物。又，多元酸酐(a-3c)可單獨使用或組合2種以上而使用。

【0252】

[化42]



(式(a-3c-2)中， R^{a8} 表示碳原子數1以上10以下之可具有取代基之伸烷基)

【0253】

作為多元酸酐(a-3c)，就易獲得感度與顯影性之平衡優異之樹脂組合物之方面而言，較佳為具有2個以上之苯環之化合物。又，多元酸酐(a-3c)更佳為包含上述式(a-3c-1)所示之化合物及上述式(a-3c-2)所示之化合物之至少一者。

【0254】

使環氧化合物(a-3a)與含有不飽和基之羧酸(a-3b)反應之後，與多元酸酐(a-3c)進行反應之方法可自公知之方法中進行適當選擇。

又，關於使用量比，以環氧化合物(a-3a)與含有不飽和基之羧酸(a-

3b)反應後之成分中之OH基的莫耳數與多元酸酐(a-3c)之酸酐基之當量比計，通常為1：1~1：0.1，較佳為1：0.8~1：0.2。藉由設為上述範圍，易獲得顯影性良好之樹脂組合物。

【0255】

改質環氧樹脂(a-3)之酸值以樹脂固形物成分計，較佳為10 mgKOH/g 以上 150 mgKOH/g 以下，更佳為70 mgKOH/g 以上 110 mgKOH/g以下。藉由將樹脂之酸值設為10 mgKOH/g以上，而獲得對於顯影液之充分之溶解性，又，藉由將酸值設為150 mgKOH/g以下，可獲得充分之硬化性，且可使硬化物之表面性變得良好。

【0256】

改質環氧樹脂(a-3)之重量平均分子量較佳為1000以上40000以下，更佳為2000以上30000以下。藉由使重量平均分子量為1000以上，易形成耐熱性及強度優異之硬化物。又，藉由使重量平均分子量為40000以下，易獲得顯示對於顯影液之充分之溶解性之樹脂組合物。

【0257】

又，作為(甲基)丙烯酸樹脂(A1)以外之樹脂之(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)亦可作為構成鹼溶性樹脂之成分而使用。

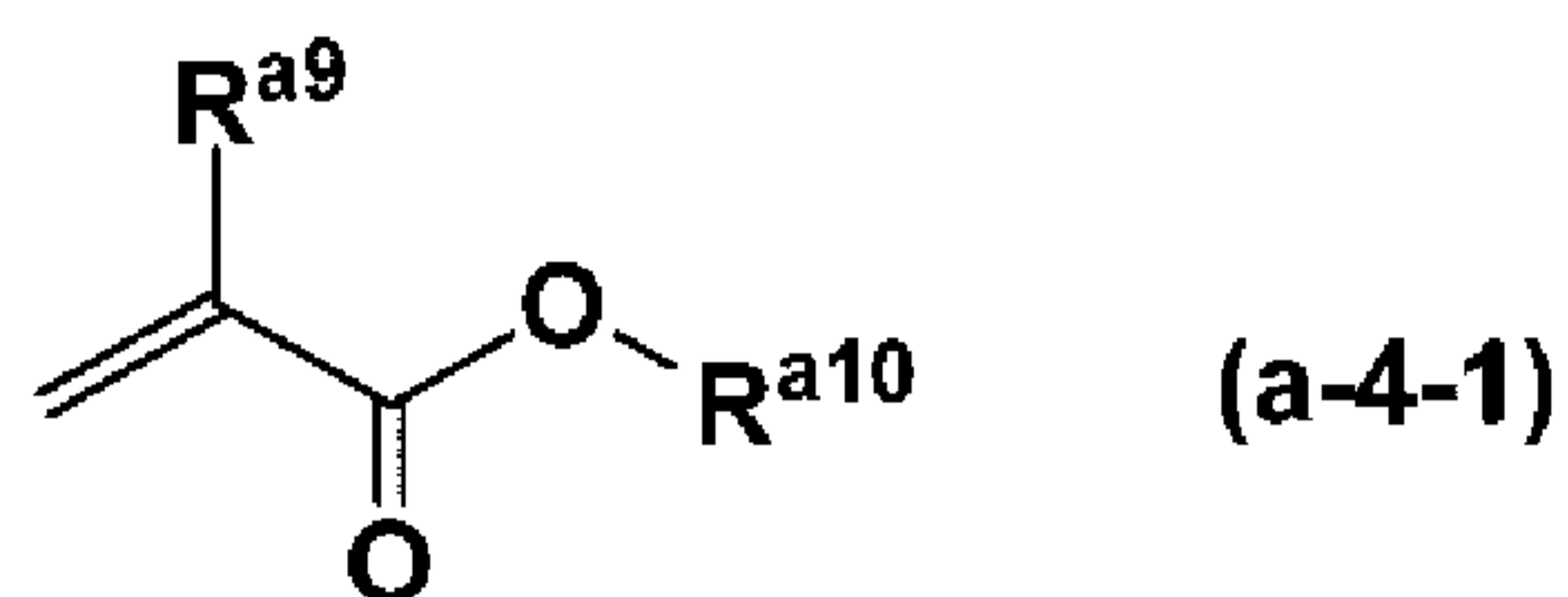
於未利用含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)進行改質之(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)具有鹼可溶性基之情形時，亦可將該(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)作為(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)而使用。

作為(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)，可使用包含源自(甲基)丙烯酸之結構單元及/或源自(甲基)丙烯酸酯等其他單體之結構單元之樹脂。(甲基)丙烯酸為丙烯酸或甲基丙烯酸。(甲基)丙烯酸酯為下述式(a-4-1)所示之化合物，

且只要不會妨礙本發明之目的，則並無特別限定。

【0258】

[化43]



【0259】

上述式(a-4-1)中， R^{a9} 為氫原子或甲基， R^{a10} 為一價有機基。該有機基可於該有機基中包含雜原子等烴基以外之鍵或取代基。又，該有機基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。

【0260】

作為 R^{a10} 之有機基中之烴基以外之取代基，只要無損本發明之效果，則並無特別限定，可例舉：鹵素原子、烴基、巰基、硫基、氰基、異氰基、氰酸基、異氰酸基、氰硫基、異氰硫基、矽烷基、矽烷醇基、烷氧基、烷氧基羰基、胺甲醯基、胺硫甲醯基、硝基、亞硝基、羧基、羧酸酯基、醯基、醯氧基、亞磺酸基、磺酸基、磺酸根基、磷基、氧磷基、磷酸基、磷酸根基、烴基亞胺基、烷基醚基、烷基硫醚基、芳基醚基、芳基硫醚基、胺基(-NH₂、-NHR、-NRR'；R及R'分別獨立地表示烴基)等。上述取代基中所含之氫原子可被烴基取代。又，上述取代基中所含之烴基可為直鏈狀、支鏈狀、及環狀之任一種。

【0261】

又，作為 R^{a10} 之有機基可具有丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、環氧基、氧雜環丁基等反應性之官能基。

丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基等具有不飽和雙鍵之醯基例如可藉由

如下方式製造：使包含具有環氧基之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)中之環氧基的至少一部分與丙烯酸或甲基丙烯酸等不飽和羧酸進行反應。

可於使環氧基之至少一部分與不飽和羧酸反應之後，讓藉由反應而生成之基與多元酸酐進行反應。

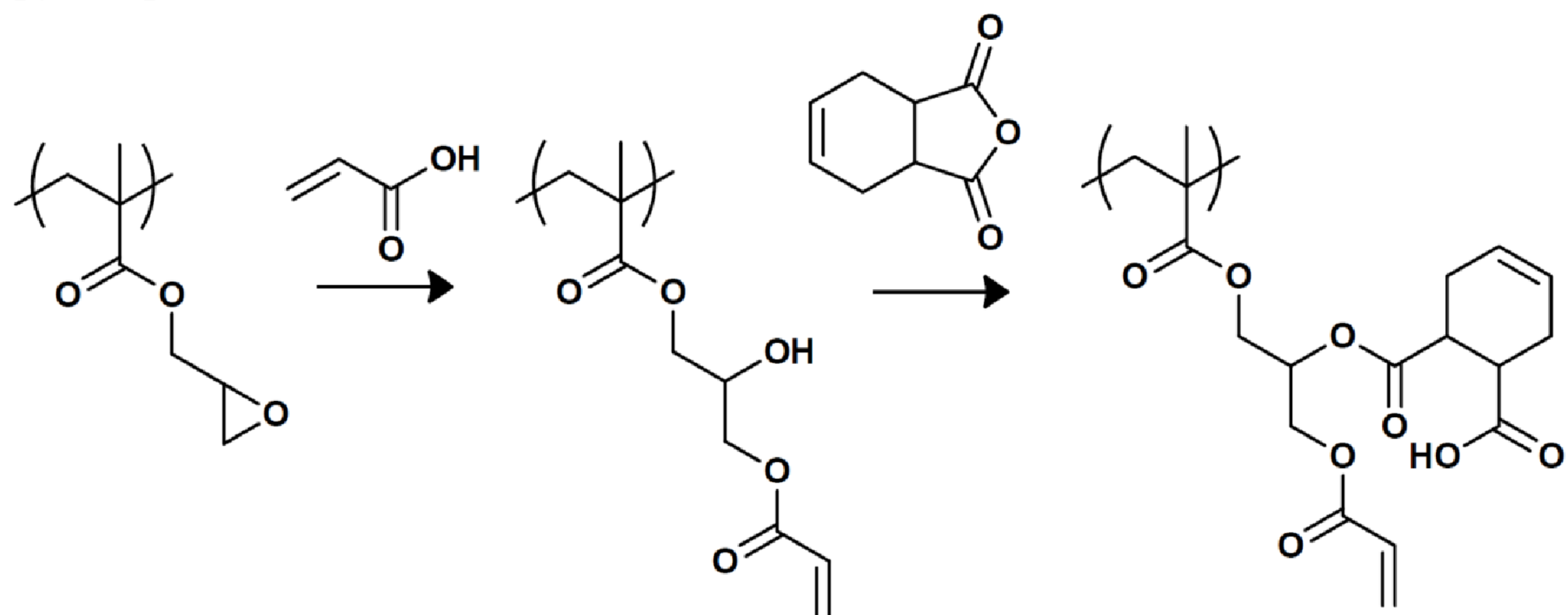
【0262】

作為多元酸酐之具體例，可例舉：順丁烯二酸酐、琥珀酸酐、伊康酸酐、鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四羧酸二酐、3-甲基六氫鄰苯二甲酸酐、4-甲基六氫鄰苯二甲酸酐、3-乙基六氫鄰苯二甲酸酐、4-乙基六氫鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、3-甲基四氫鄰苯二甲酸酐、4-甲基四氫鄰苯二甲酸酐、3-乙基四氫鄰苯二甲酸酐、及4-乙基四氫鄰苯二甲酸酐等。

【0263】

作為具體例，若使源自甲基丙烯酸縮水甘油酯之結構單元與丙烯酸進行反應，會生成下述反應式中所示之具有羥基之結構單元。藉由使該具有羥基之結構單元與四氫鄰苯二甲酸等多元酸之酸酐進行反應，而生成具有羧基與不飽和雙鍵之對樹脂賦予鹼溶性之結構單元。

[化44]



第 83 頁(發明說明書)

【0264】

作為 R^{a10} ，較佳為烷基、芳基、芳烷基、或雜環基，該等基可經鹵素原子、羥基、烷基、或雜環基取代。又，於該等基包含伸烷基部分之情形時，伸烷基部分可經醚鍵、硫醚鍵、酯鍵中斷。

【0265】

於烷基為直鏈狀或支鏈狀之情形時，烷基之碳原子數較佳為1以上20以下，更佳為1以上15以下，尤佳為1以上10以下。作為較佳之烷基之例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、正己基、正庚基、正辛基、異辛基、第二辛基、第三辛基、正壬基、異壬基、正癸基、異癸基等。

【0266】

於烷基為脂環式基或含有脂環式基之基之情形時，作為烷基中所含之較佳之脂環式基，可例舉：環戊基及環己基等單環之脂環式基；金剛烷基、降萘基、異萘基、三環壬基、三環癸基、及四環十二烷基等多環之脂環式基。

【0267】

作為式(a-4-1)所示之化合物包含具有環氧基之鏈狀之基作為 R^{a10} 時的式(a-4-1)所示之化合物之具體例，可例舉：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-甲基縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-環氧丁酯、(甲基)丙烯酸6,7-環氧庚酯等(甲基)丙烯酸環氧烷基酯類。

【0268】

又，式(a-4-1)所示之化合物亦可為含有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸

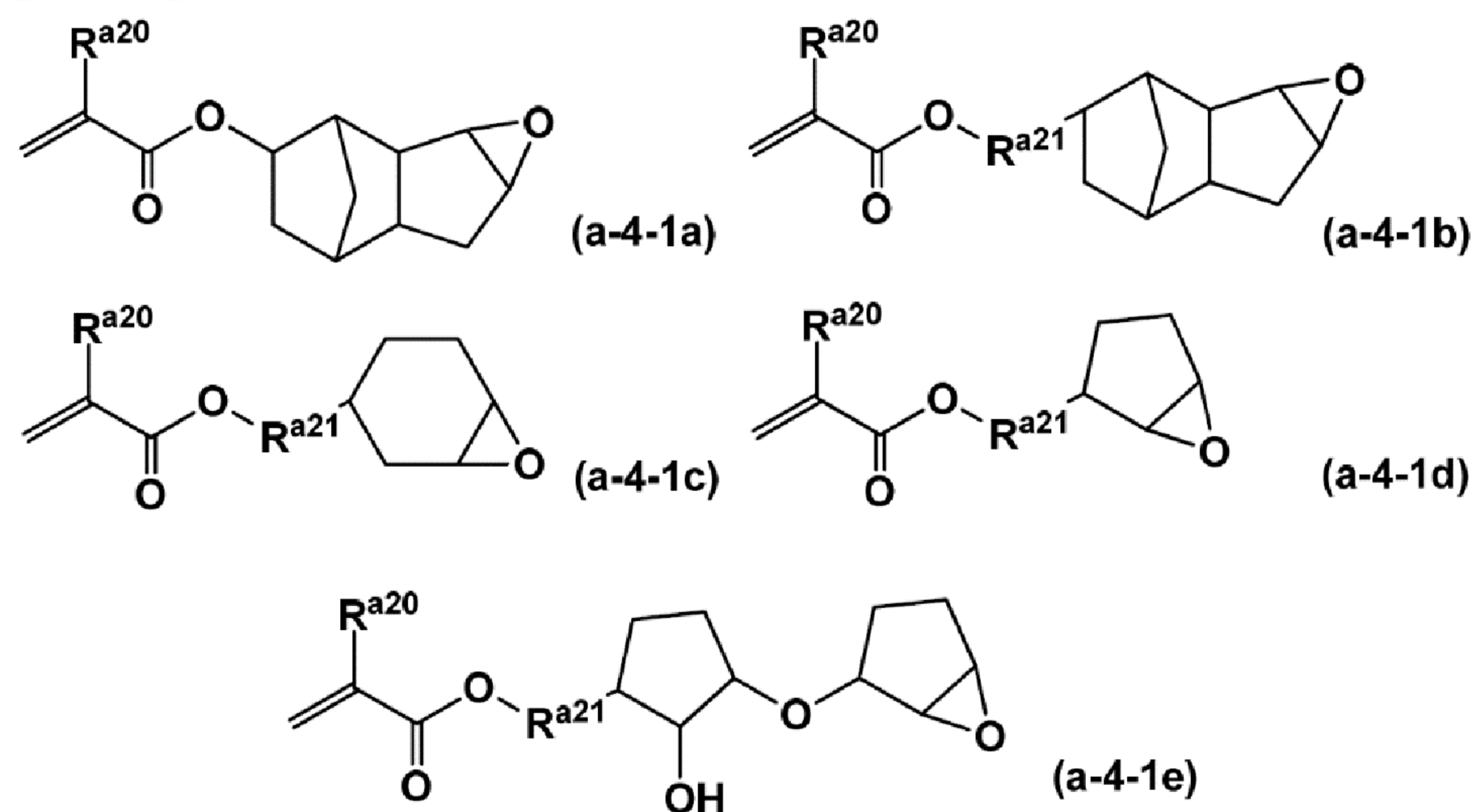
酯。構成脂環式環氧基之脂環式基可為單環，亦可為多環。作為單環之脂環式基，可例舉：環戊基、環己基等。又，作為多環之脂環式基，可例舉：降萜基、異萜基、三環壬基、三環癸基、四環十二烷基等。

【0269】

作為式(a-4-1)所示之化合物為含有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯時之具體例，例如可例舉下述式(a-4-1a)～(a-4-1o)所示之化合物。該等中，為使顯影性成為適度範圍內，較佳為下述式(a-4-1a)～(a-4-1e)所示之化合物，更佳為下述式(a-4-1a)～(a-4-1c)所示之化合物。

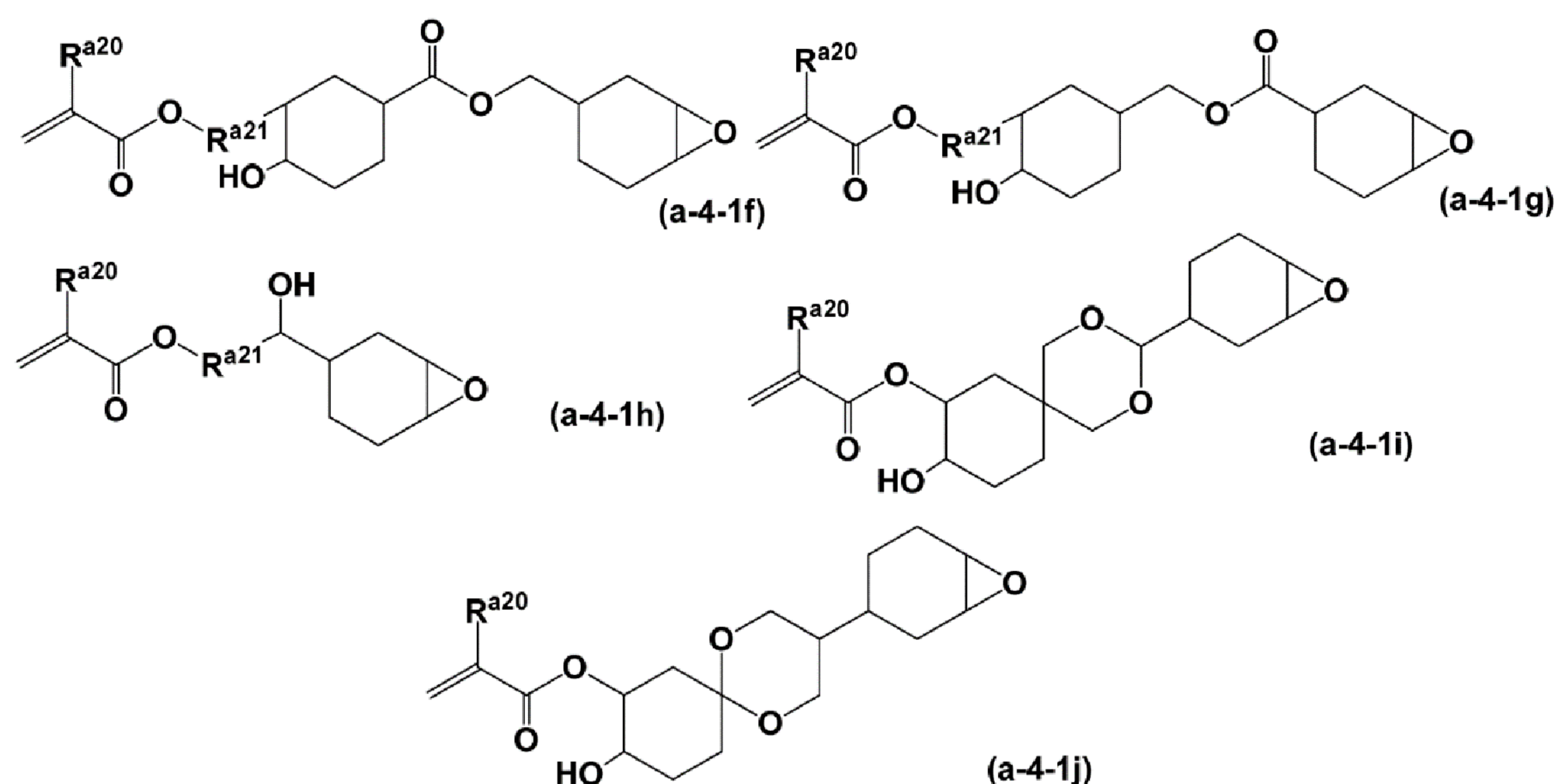
【0270】

[化45]



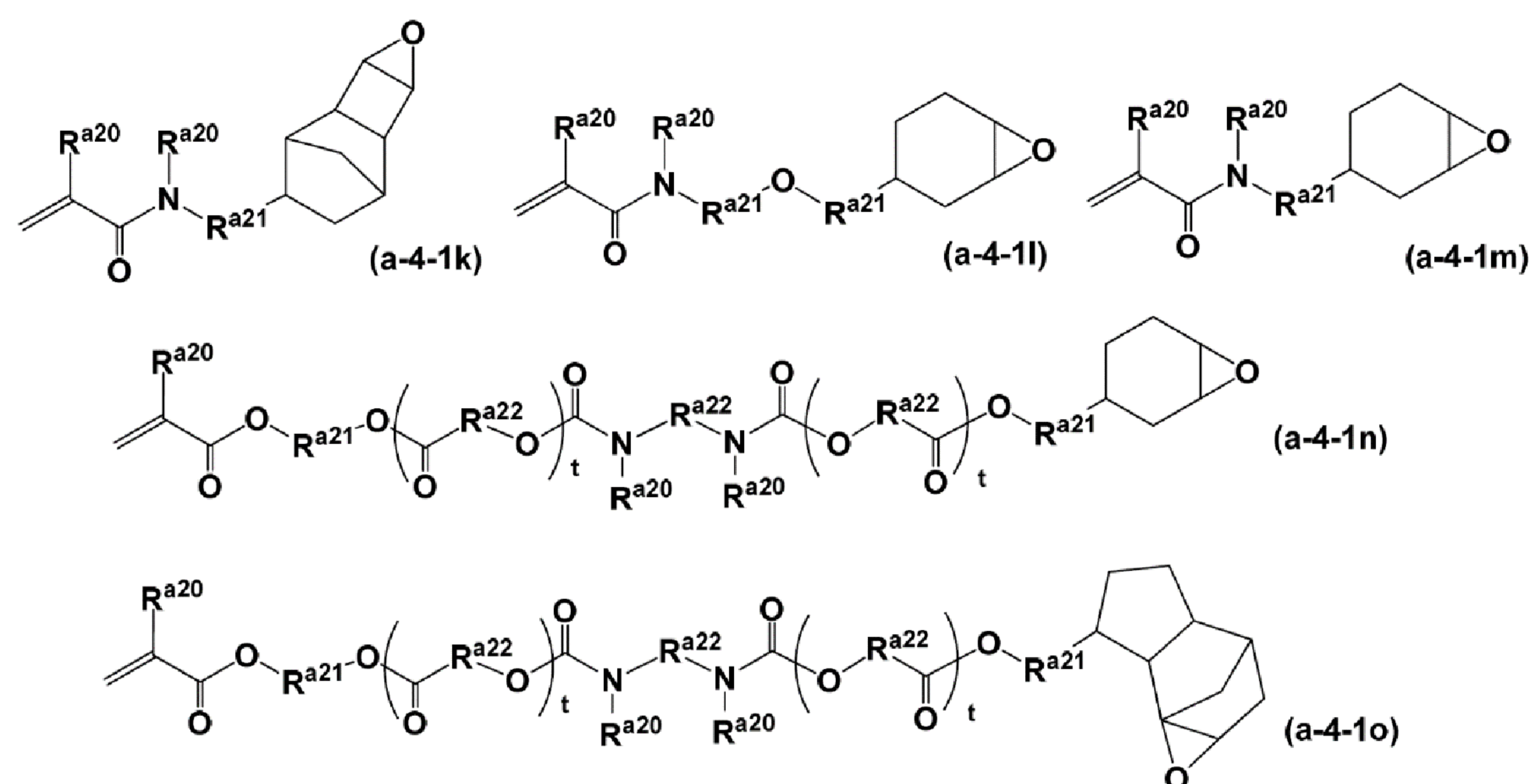
【0271】

[化46]



【0272】

[化47]



【0273】

上述式中， R^{a20} 表示氫原子或甲基， R^{a21} 表示碳原子數1以上6以下之二價脂肪族飽和烴基， R^{a22} 表示碳原子數1以上10以下之二價烴基， t 表示0以上10以下之整數。作為 R^{a21} ，較佳為直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、四亞甲基、乙基伸乙基、五亞甲基、六亞甲基。作為 R^{a22} ，例如較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、四亞甲基、乙基伸

乙基、五亞甲基、六亞甲基、伸苯基、伸環己基、 $-\text{CH}_2\text{-Ph-CH}_2\text{-}$ (Ph表示伸苯基)。

【0274】

又，(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)可為進而使(甲基)丙烯酸酯以外之單體進行聚合而成之共聚物。作為(甲基)丙烯酸酯以外之單體，可例舉：(甲基)丙烯醯胺類、不飽和羧酸類、烯丙基化合物、乙烯醚類、乙烯酯類、苯乙烯類等。該等單體可單獨使用或組合兩種以上而使用。關於該等單體之較佳例係如關於(甲基)丙烯酸樹脂(A1)所說明。

【0275】

(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)中之源自(甲基)丙烯酸之結構單元之量與源自其他單體之結構單元之量於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定。(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)中之源自(甲基)丙烯酸之結構單元之量相對於(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)之質量，較佳為5質量%以上50質量%以下，更佳為10質量%以上30質量%以下。

【0276】

於(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)包含具有不飽和雙鍵之結構單元之情形時，(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)中之具有不飽和雙鍵之結構單元之量較佳為1質量%以上50質量%以下，更佳為1質量%以上30質量%以下，尤佳為1質量%以上20質量%以下。

藉由(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)包含上述範圍內之量之具有不飽和雙鍵之結構單元，可將丙烯酸系樹脂引入抗蝕膜內之交聯反應而使之均勻化，因此對硬化膜之耐熱性、機械特性之提高有效。

【0277】

(甲基)丙烯酸樹脂(a-4)之重量平均分子量較佳為2000以上50000以下，更佳為3000以上30000以下。藉由設為上述範圍，而有易取得樹脂組合物之膜形成能力、曝光後之顯影性之平衡的傾向。

【0278】

第2樹脂組合物中之(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之質量與其他樹脂之質量的合計相對於除後述有機溶劑(S)之質量以外之樹脂組合物之質量(固形物成分整體)，較佳為20質量%以上85質量%以下，更佳為25質量%以上75質量%以下。藉由設為上述範圍，而易獲得顯影性優異之樹脂組合物。

【0279】

• 光聚合性單體(B)

第2樹脂組合物含有光聚合性單體(B)。作為光聚合性單體(B)，可無特別限制地使用先前調配於感光性組合物中之化合物。

【0280】

作為單官能光聚合性單體，例如可例舉：(甲基)丙烯酸醯胺、羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、甲氧基甲基(甲基)丙烯酸醯胺、乙氧基甲基(甲基)丙烯酸醯胺、丙氧基甲基(甲基)丙烯酸醯胺、丁氧基甲氧基甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺(N-methylolmethacrylamide)、N-羥基甲基(甲基)丙烯酸醯胺(N-(hydroxymethyl)methacrylamide)、(甲基)丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、伊康酸、伊康酸酐、甲基順丁烯二酸、甲基順丁烯二酸酐、丁烯酸、2-丙烯酸醯胺基-2-甲基丙磺酸、第三丁基丙烯酸醯胺基磺酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丁酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基-2-羥丙

酯、鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯酸醯氧基-2-羥丙酯、甘油單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、二甲基胺基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、鄰苯二甲酸衍生物之(甲基)丙烯酸半酯等。該等單官能光聚合性單體可單獨使用或組合兩種以上而使用。

【0281】

作為多官能光聚合性單體，可例舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、2,2-雙(4-(甲基)丙烯酸醯氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯酸醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-(甲基)丙烯酸醯氧基丙酯、乙二醇二縮水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二縮水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、鄰苯二甲酸二縮水甘油酯二(甲基)丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、甘油聚縮水甘油醚聚(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(即，甲苯二異氰酸酯)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯與六亞甲基二異氰酸酯及(甲基)丙烯酸2-羥乙酯之反應物、亞甲基雙(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸醯胺基亞甲基醚、多元醇與N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺之縮合物等多官能單體；三丙烯酸基縮甲醛等。該等多官能光聚合性單體可單獨使用或組合兩種以

上而使用。

【0282】

該等光聚合性單體(B)中，就存在提高樹脂組合物對基板之密接性、樹脂組合物之硬化後之強度之傾向的方面而言，較佳為3官能以上之多官能光聚合性單體，更佳為4官能以上之多官能單體，進而較佳為5官能以上之多官能光聚合性單體。

【0283】

光聚合性單體(B)之樹脂組合物中之含量相對於除後述有機溶劑(S)之質量以外之樹脂組合物之質量(固形物成分整體)，較佳為1質量%以上50質量%以下，更佳為5質量%以上40質量%以下。藉由設為上述範圍，而有易取得感度、顯影性、解像性之平衡之傾向。

【0284】

• 光聚合起始劑(C)

作為光聚合起始劑，可無特別限定地使用先前已知之感光性組合物中出於使具有不飽和鍵之光聚合性單體硬化之目的而使用之化合物。

【0285】

作為光聚合起始劑(C)，具體而言，可例舉：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、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、雙(4-二甲基胺基苯基)酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁烷-1-酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二甲基硫醚、4-二甲基胺基苯甲酸、4-二甲基胺基苯甲酸甲酯、4-

二甲基胺基苯甲酸乙酯、4-二甲基胺基苯甲酸丁酯、4-二甲基胺基苯甲酸2-乙基己酯、4-二甲基胺基苯甲酸2-異戊酯、苄基-β-甲氧基乙基縮醛、苯偶醢二甲基縮酮、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、鄰苯甲醢基苯甲酸甲酯、2,4-二乙基9-氧硫吡啶、2-氯9-氧硫吡啶、2,4-二甲基9-氧硫吡啶、1-氯-4-丙氧基9-氧硫吡啶、硫吡啶、2-氯硫吡啶、2,4-二乙基硫吡啶、2-甲基硫吡啶、2-異丙基硫吡啶、2-乙基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、偶氮雙異丁腈、過氧化苯甲醢、氫過氧化異丙苯、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并噻唑、2-(鄰氯苯基)-4,5-二(間甲氧基苯基)咪唑二聚物、二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、p,p'-雙二甲基胺基二苯甲酮、4,4'-雙二乙基胺基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、3,3-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、二苯基乙二酮、安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香正丁醚、安息香異丁醚、安息香丁醚、苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、對二甲基苯乙酮、對二甲基胺基苯丙酮、二氯苯乙酮、三氯苯乙酮、對第三丁基苯乙酮、對二甲基胺基苯乙酮、對第三丁基三氯苯乙酮、對第三丁基二氯苯乙酮、 α,α -二氯-4-苯氧基苯乙酮、9-氧硫吡啶、2-甲基9-氧硫吡啶、2-異丙基9-氧硫吡啶、二苯并環庚酮、4-二甲基胺基苯甲酸戊酯、9-苯基吡啶、1,7-雙-(9-吡啶基)庚烷、1,5-雙-(9-吡啶基)戊烷、1,3-雙-(9-吡啶基)丙烷、對甲氧基三吡、2,4,6-三(三氯甲基)對稱三吡、2-甲基-4,6-雙(三氯甲基)對稱三吡、2-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)對稱三吡、2-[2-(呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)對稱三吡、2-[2-(4-二乙基胺基-2-甲基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)對稱三吡、2-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)對稱三吡、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)對稱三吡、2-

(4-乙氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)對稱三吡、2-(4-正丁氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)對稱三吡、2,4-雙-三氯甲基-6-(3-溴-4-甲氧基)苯基對稱三吡、2,4-雙-三氯甲基-6-(2-溴-4-甲氧基)苯基對稱三吡、2,4-雙-三氯甲基-6-(3-溴-4-甲氧基)苯乙烯基苯基對稱三吡、2,4-雙-三氯甲基-6-(2-溴-4-甲氧基)苯乙烯基苯基對稱三吡等。

【0286】

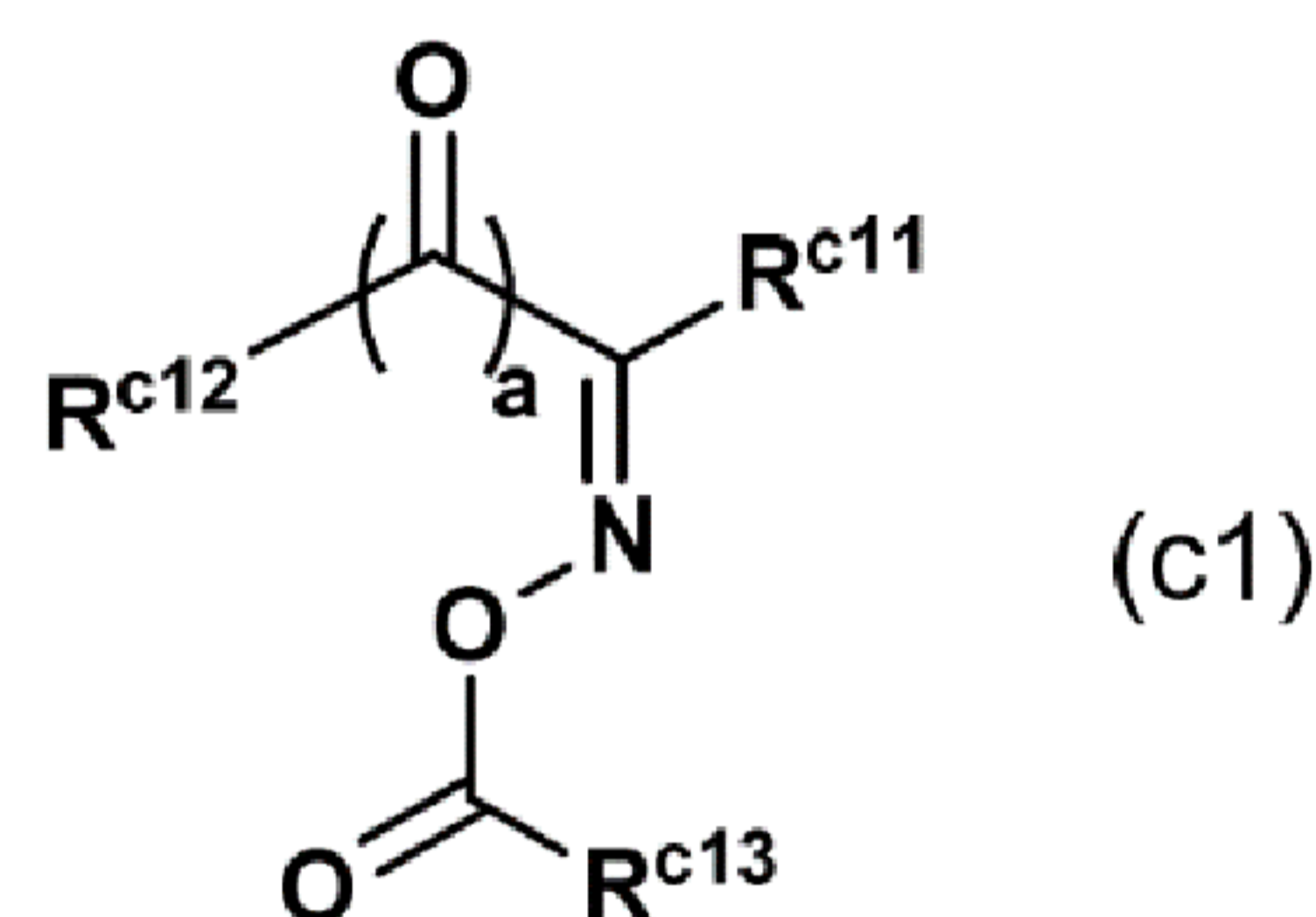
該等光聚合起始劑(C)可單獨使用或組合兩種以上而使用。

【0287】

又，就樹脂組合物之感度之方面而言，作為光聚合起始劑(C)，較佳為脲酯化合物。

作為脲酯化合物，例如較佳為下述式(c1)所示之脲酯化合物。

[化48]



【0288】

上述式(c1)中， R^{c11} 表示可具有取代基之碳原子數1以上10以下之烷基、可具有取代基之苯基、或可具有取代基之呋啉基。 a 為0或1。 R^{c12} 表示可具有取代基之碳原子數1以上10以下之烷基、可具有取代基之苯基、或可具有取代基之呋啉基。 R^{c13} 表示氫原子、碳原子數1以上6以下之烷基、或可具有取代基之苯基。

【0289】

於 R^{c11} 為可具有取代基之碳原子數1以上10以下之烷基之情形時，烷

基所具有之取代基之種類於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定。

【0290】

作為碳原子數1以上10以下之烷基可具有之較佳取代基之例，可例舉：碳原子數1以上20以下之烷氧基、碳原子數3以上10以下之環烷基、碳原子數3以上10以下之環烷氧基、碳原子數2以上20以下之飽和脂肪族醯基、碳原子數2以上20以下之烷氧基羰基、碳原子數2以上20以下之飽和脂肪族醯氧基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯氧基、可具有取代基之苯硫基、可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之苯氧基羰基、可具有取代基之苯甲醯氧基、可具有取代基之碳原子數7以上20以下之萘基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘氧基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之萘氧基羰基、可具有取代基之萘甲醯氧基、可具有取代基之碳原子數11以上20以下之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、可具有取代基之雜環基羰基、胺基、經1個或2個有機基取代之胺基、咪啉-1-基、及吡啶-1-基、鹵素、硝基、以及氰基等。

【0291】

碳原子數1以上10以下之烷基可為直鏈，亦可為支鏈。於此情形時，烷基之碳原子數較佳為1以上8以下，更佳為1以上5以下。

【0292】

於 R^{c11} 為可具有取代基之苯基之情形時，取代基之種類於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定。作為苯基可具有之取代基之較佳例，可例舉：烷基、烷氧基、環烷基、環烷氧基、飽和脂肪族醯基、烷氧基羰基、飽和脂肪族醯氧基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯氧基、

可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之苯氧基羰基、可具有取代基之苯甲醯氧基、可具有取代基之苯基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘氧基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之萘氧基羰基、可具有取代基之萘甲醯氧基、可具有取代基之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、胺基、經1個或2個有機基取代之胺基、咪啉-1-基、及哌啶-1-基、鹵素、硝基、以及氰基等。於 R^{c11} 為可具有取代基之苯基，苯基具有複數個取代基之情形時，複數個取代基可相同，亦可不同。

【0293】

於苯基所具有之取代基為烷基之情形時，其碳原子數較佳為1以上20以下，更佳為1以上10以下，進而較佳為1以上6以下，尤佳為1以上3以下，最佳為1。又，烷基可為直鏈，亦可為支鏈。作為苯基所具有之取代基為烷基時之具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、正己基、正庚基、正辛基、異辛基、第二辛基、第三辛基、正壬基、異壬基、正癸基、及異癸基等。又，烷基可於碳鏈中包含醚鍵(-O-)。於此情形時，作為苯基所具有之取代基，例如可例舉：烷氧基烷基、烷氧基烷氧基烷基。於苯基所具有之取代基為烷氧基烷基之情形時，較佳為 $-R^{c14}-O-R^{c15}$ 所示之基。 R^{c14} 為碳原子數1以上10以下之可為直鏈亦可為支鏈之伸烷基。 R^{c15} 為碳原子數1以上10以下之可為直鏈亦可為支鏈之烷基。 R^{c14} 之碳原子數較佳為1以上8以下，更佳為1以上5以下，尤佳為1以上3以下。 R^{c15} 之碳原子數較佳為1以上8以下，更佳為1以上5以下，尤佳為1以上3以下，最佳為1。作為碳鏈中具有醚鍵之烷基之例，可例舉：甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基、乙氧基乙氧基乙基、丙氧基乙氧基乙

基、及甲氧基丙基等。

【0294】

於苯基所具有之取代基為烷氧基之情形時，其碳原子數較佳為1以上20以下，更佳為1以上6以下。又，烷氧基可為直鏈，亦可為支鏈。作為苯基所具有之取代基為烷氧基時之具體例，可例舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、異戊氧基、第二戊氧基、第三戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、異辛氧基、第二辛氧基、第三辛氧基、正壬氧基、異壬氧基、正癸氧基、及異癸氧基等。又，烷氧基可於碳鏈中包含醚鍵(-O-)。作為碳鏈中具有醚鍵之烷氧基之例，可例舉：甲氧基乙氧基、乙氧基乙氧基、2-甲氧基-1-甲基乙氧基、甲氧基乙氧基乙氧基、乙氧基乙氧基乙氧基、丙氧基乙氧基乙氧基、及甲氧基丙氧基等。

【0295】

於苯基所具有之取代基為環烷基或環烷氧基之情形時，其碳原子數較佳為3以上10以下，更佳為3以上6以下。作為苯基所具有之取代基為環烷基時之具體例，可例舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、及環辛基等。作為苯基所具有之取代基為環烷氧基時之具體例，可例舉：環丙氧基、環丁氧基、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、及環辛氧基等。

【0296】

於苯基所具有之取代基為飽和脂肪族醯基或飽和脂肪族醯氧基之情形時，其碳原子數較佳為2以上20以下，更佳為2以上7以下。作為苯基所具有之取代基為飽和脂肪族醯基時之具體例，可例舉：乙醯基、丙醯基、正丁醯基、2-甲基丙醯基、正戊醯基、2,2-二甲基丙醯基、正己醯基、正

庚醯基、正辛醯基、正壬醯基、正癸醯基、正十一碳醯基、正十二碳醯基、正十三碳醯基、正十四碳醯基、正十五碳醯基、及正十六碳醯基等。作為苯基所具有之取代基為飽和脂肪族醯氧基時之具體例，可例舉：乙醯氧基、丙醯氧基、正丁醯氧基、2-甲基丙醯氧基、正戊醯氧基、2,2-二甲基丙醯氧基、正己醯氧基、正庚醯氧基、正辛醯氧基、正壬醯氧基、正癸醯氧基、正十一碳醯氧基、正十二碳醯氧基、正十三碳醯氧基、正十四碳醯氧基、正十五碳醯氧基、及正十六碳醯氧基等。

【0297】

於苯基所具有之取代基為烷氧基羰基之情形時，其碳原子數較佳為2以上20以下，更佳為2以上7以下。作為苯基所具有之取代基為烷氧基羰基時之具體例，可例舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、異丙氧基羰基、正丁氧基羰基、異丁氧基羰基、第二丁氧基羰基、第三丁氧基羰基、正戊氧基羰基、異戊氧基羰基、第二戊氧基羰基、第三戊氧基羰基、正己氧基羰基、正庚氧基羰基、正辛氧基羰基、異辛氧基羰基、第二辛氧基羰基、第三辛氧基羰基、正壬氧基羰基、異壬氧基羰基、正癸氧基羰基、及異癸氧基羰基等。

【0298】

於苯基所具有之取代基為苯基烷基之情形時，其碳原子數較佳為7以上20以下，更佳為7以上10以下。又，於苯基所具有之取代基為萘基烷基之情形時，其碳原子數較佳為11以上20以下，更佳為11以上14以下。作為苯基所具有之取代基為苯基烷基時之具體例，可例舉：苄基、2-苯基乙基、3-苯基丙基、及4-苯基丁基。作為苯基所具有之取代基為萘基烷基時之具體例，可例舉： α -萘基甲基、 β -萘基甲基、2-(α -萘基)乙基、及2-(β -

戊基胺基、正己基胺基、正庚基胺基、正辛基胺基、正壬基胺基、正癸基胺基、苯基胺基、萘基胺基、乙醯基胺基、丙醯基胺基、正丁醯基胺基、正戊醯基胺基、正己醯基胺基、正庚醯基胺基、正辛醯基胺基、正癸醯基胺基、苯甲醯基胺基、 α -萘甲醯基胺基、 β -萘甲醯基胺基、及N-乙醯基-N-乙醯氧基胺基等。

【0301】

作為苯基所具有之取代基中所包含之苯基、萘基及雜環基進而具有取代基時之取代基，可例舉：碳原子數1以上6以下之烷基、碳原子數1以上6以下之烷氧基、碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯基、碳原子數2以上7以下之烷氧基羰基、碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯氧基、具有碳原子數1以上6以下之烷基之單烷基胺基、具有碳原子數1以上6以下之烷基之二烷基胺基、咪啉-1-基、哌啶-1-基、鹵素、硝基、及氰基等。於苯基所具有之取代基中所包含之苯基、萘基及雜環基進而具有取代基之情形時，該取代基之數於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無限定，較佳為1以上4以下。於苯基所具有之取代基中所包含之苯基、萘基及雜環基具有複數個取代基之情形時，複數個取代基可相同，亦可不同。

【0302】

以上，對 R^{c11} 為可具有取代基之苯基時之取代基進行了說明，於該等取代基中，較佳為烷基或烷氧基烷基。

【0303】

於 R^{c11} 為可具有取代基之苯基之情形時，取代基之數與取代基之鍵結位置於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定。於 R^{c11} 為可具有取代基之苯基之情形時，就鹼之產生效率優異之方面而言，可具有取代基之

苯基較佳為可具有取代基之鄰甲苯基。

【0304】

於 R^{c11} 為可具有取代基之咪唑基之情形時，取代基之種類於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定。作為咪唑基可於碳原子上具有之較佳取代基之例，可例舉：碳原子數1以上20以下之烷基、碳原子數1以上20以下之烷氧基、碳原子數3以上10以下之環烷基、碳原子數3以上10以下之環烷氧基、碳原子數2以上20以下之飽和脂肪族醯基、碳原子數2以上20以下之烷氧基羰基、碳原子數2以上20以下之飽和脂肪族醯氧基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯氧基、可具有取代基之苯硫基、可具有取代基之苯基羰基、可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之苯氧基羰基、可具有取代基之苯甲醯氧基、可具有取代基之碳原子數7以上20以下之苯基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘氧基、可具有取代基之萘基羰基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之萘氧基羰基、可具有取代基之萘甲醯氧基、可具有取代基之碳原子數11以上20以下之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、可具有取代基之雜環基羰基、胺基、經1個或2個有機基取代之胺基、咪啉-1-基、及吡啶-1-基、鹵素、硝基、以及氰基等。

【0305】

於 R^{c11} 為可具有取代基之咪唑基之情形時，作為咪唑基可於氮原子上具有之較佳取代基之例，可例舉：碳原子數1以上20以下之烷基、碳原子數3以上10以下之環烷基、碳原子數2以上20以下之飽和脂肪族醯基、碳原子數2以上20以下之烷氧基羰基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之苯氧基羰基、可具有取代基之碳原子數7以

上20以下之苯基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之萘氧基羰基、可具有取代基之碳原子數11以上20以下之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、及可具有取代基之雜環基羰基等。該等取代基中，較佳為碳原子數1以上20以下之烷基，更佳為碳原子數1以上6以下之烷基，尤佳為乙基。

【0306】

關於咪唑基可具有之取代基之具體例，就烷基、烷氧基、環烷基、環烷氧基、飽和脂肪族醯基、烷氧基羰基、飽和脂肪族醯氧基、可具有取代基之苯基烷基、可具有取代基之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、及經1個或2個有機基取代之胺基而言，與 R^{c11} 為可具有取代基之苯基時之苯基所具有之取代基的例相同。

【0307】

R^{c11} 中，作為咪唑基所具有之取代基中所包含之苯基、萘基及雜環基進而具有取代基時之取代基之例，可例舉：碳原子數1以上6以下之烷基；碳原子數1以上6以下之烷氧基；碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯基；碳原子數2以上7以下之烷氧基羰基；碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯氧基；苯基；萘基；苯甲醯基；萘甲醯基；經選自由碳原子數1以上6以下之烷基、咪啉-1-基、哌啶-1-基、及苯基所組成之群中之基取代之苯甲醯基；具有碳原子數1以上6以下之烷基之單烷基胺基；具有碳原子數1以上6以下之烷基之二烷基胺基；咪啉-1-基；哌啶-1-基；鹵素；硝基；氰基。於咪唑基所具有之取代基中所包含之苯基、萘基及雜環基進而具有取代基之情形時，該取代基之數於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無限定，較佳為1以上4以下。於苯基、萘基及雜環基具有複數個取代基之情形

時，複數個取代基可相同，亦可不同。

【0308】

R^{c12} 為可具有取代基之碳原子數1以上10以下之烷基、或可具有取代基之苯基、或可具有取代基之呋啞基。

【0309】

於 R^{c12} 為可具有取代基之碳原子數1以上10以下之烷基之情形時，烷基可為直鏈，亦可為支鏈。於此情形時，烷基之碳原子數較佳為1以上8以下，更佳為1以上5以下。

【0310】

R^{c12} 中，烷基或苯基所具有之取代基於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定。

作為烷基可於碳原子上具有之較佳取代基之例，可例舉：碳原子數1以上20以下之烷氧基、碳原子數3以上10以下之環烷基、碳原子數3以上10以下之環烷氧基、碳原子數2以上20以下之飽和脂肪族醯基、碳原子數2以上20以下之烷氧基羰基、碳原子數2以上20以下之飽和脂肪族醯氧基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯氧基、可具有取代基之苯硫基、可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之苯氧基羰基、可具有取代基之苯甲醯氧基、可具有取代基之碳原子數7以上20以下之苯基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘氧基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之萘氧基羰基、可具有取代基之萘甲醯氧基、可具有取代基之碳原子數11以上20以下之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、可具有取代基之雜環基羰基、胺基、經1個或2個有機基取代之胺基、咪啉-1-基、及吡啶-1-基、鹵素、硝基、以及氰基等。

作為苯基可於碳原子上具有之較佳取代基之例，除上述中作為烷基可於碳原子上具有之較佳取代基所例示之基以外，可例舉碳原子數1以上20以下之烷基。

【0311】

關於烷基或苯基可具有之取代基之具體例，就烷基、烷氧基、環烷基、環烷氧基、飽和脂肪族醯基、烷氧基羰基、飽和脂肪族醯氧基、可具有取代基之苯基烷基、可具有取代基之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、及經1個或2個有機基取代之胺基而言，與 R^{c11} 為可具有取代基之苯基時之苯基所具有之取代基的例相同。

【0312】

R^{c12} 中，作為烷基或苯基所具有之取代基中所包含之苯基、萘基及雜環基進而具有取代基時之取代基之例，可例舉：碳原子數1以上6以下之烷基；碳原子數1以上6以下之烷氧基；碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯基；碳原子數2以上7以下之烷氧基羰基；碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯氧基；苯基；萘基；苯甲醯基；萘甲醯基；經選自由碳原子數1以上6以下之烷基、咪啉-1-基、哌啶-1-基、及苯基所組成之群中之基取代之苯甲醯基；具有碳原子數1以上6以下之烷基之單烷基胺基；具有碳原子數1以上6以下之烷基之二烷基胺基；咪啉-1-基；哌啶-1-基；鹵素；硝基；氰基。於烷基或苯基所具有之取代基中所包含之苯基、萘基及雜環基進而具有取代基之情形時，該取代基之數於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無限定，較佳為1以上4以下。於苯基、萘基及雜環基具有複數個取代基之情形時，複數個取代基可相同，亦可不同。

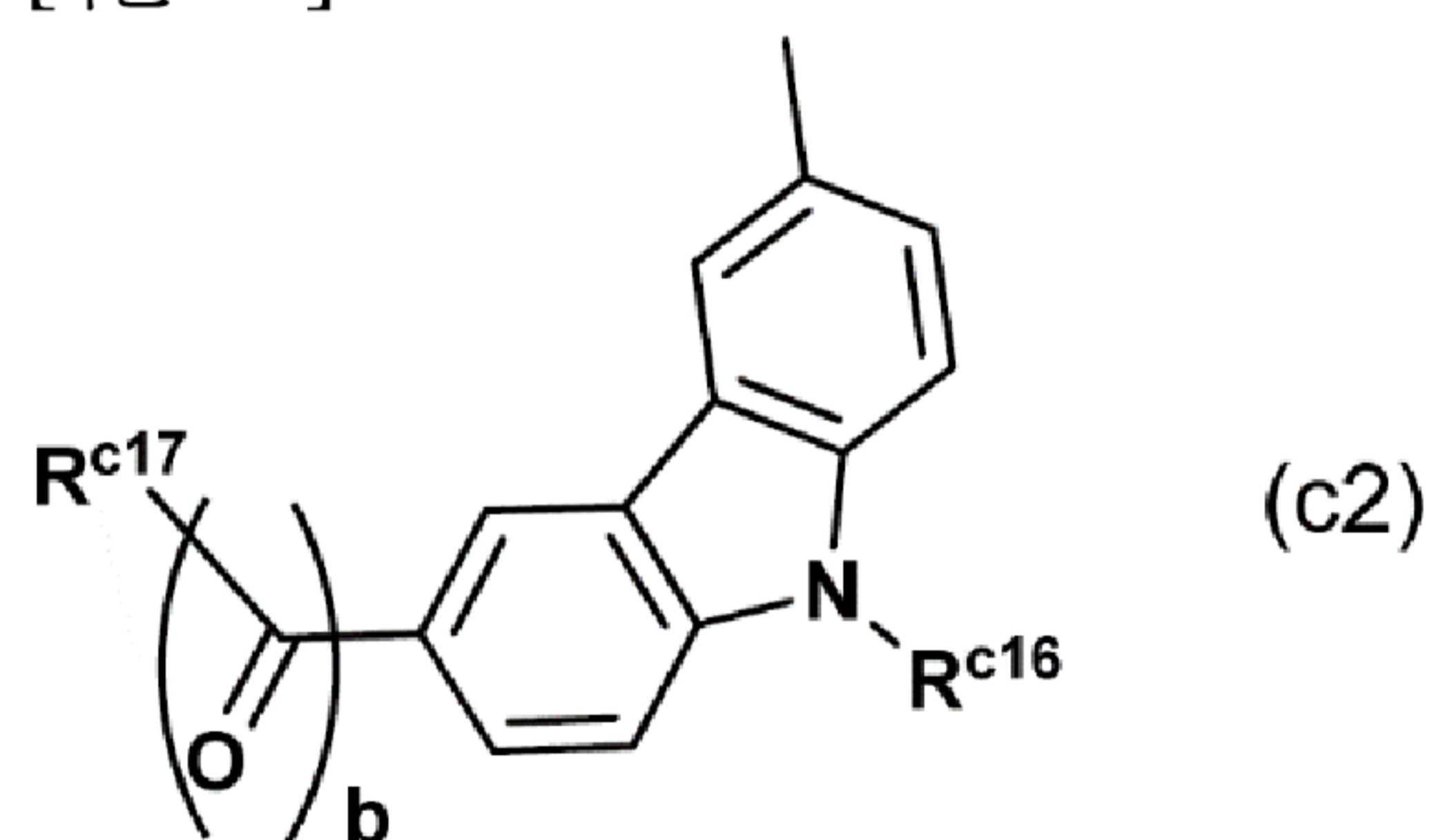
【0313】

於 R^{c12} 為可具有取代基之咪唑基之情形時，咪唑基所具有之取代基之種類於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定。作為咪唑基可具有之取代基之較佳例，與 R^{c11} 為可具有取代基之咪唑基時之取代基之例相同。

【0314】]

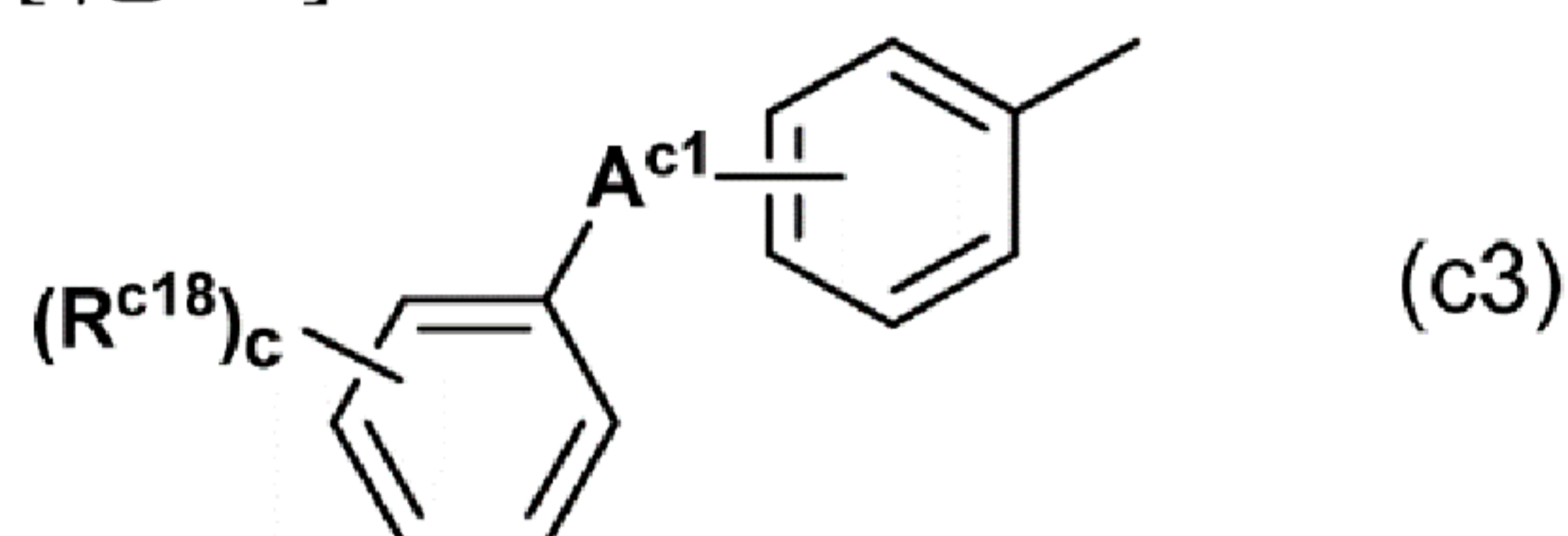
就式(c1)所示之化合物之反應性之方面而言，作為 R^{c12} ，較佳為下述式(c2)：

[化49]



或下述式(c3)：

[化50]



所示之基。

【0315】

式(c2)中， R^{c16} 及 R^{c17} 分別為一價有機基， b 為0或1。式(c3)中， R^{c18} 為選自由一價有機基、胺基、鹵素、硝基、及氰基所組成之群中之基， A^{c1} 為S或O， c 為0以上4以下之整數。

【0316】

式(c2)中之 R^{c16} 於不會妨礙本發明之目的之範圍內可自各種有機基中

選擇。作為 R^{c16} 之較佳例，可例舉：氫原子、碳原子數1以上20以下之烷基、碳原子數3以上10以下之環烷基、碳原子數2以上20以下之飽和脂肪族醯基、碳原子數2以上20以下之烷氧基羰基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之苯氧基羰基、可具有取代基之碳原子數7以上20以下之萘基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之萘氧基羰基、可具有取代基之碳原子數11以上20以下之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、及可具有取代基之雜環基羰基等。

【0317】

R^{c16} 中，較佳為碳原子數1以上20以下之烷基，更佳為碳原子數1以上6以下之烷基，尤佳為乙基。

【0318】

式(c2)中之 R^{c17} 於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定，可自各種有機基中選擇。關於作為 R^{c17} 較佳之基之具體例，可例舉：氫原子、碳原子數1以上20以下之烷基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、及可具有取代基之雜環基。作為 R^{c17} ，該等基中，更佳為可具有取代基之苯基及可具有取代基之萘基，尤佳為2-甲基苯基及萘基。

【0319】

作為 R^{c16} 或 R^{c17} 中所包含之苯基、萘基、及雜環基進而具有取代基時之取代基，可例舉：碳原子數1以上6以下之烷基、碳原子數1以上6以下之烷氧基、碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯基、碳原子數2以上7以下之烷氧基羰基、碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯氧基、具有碳原子數1以上6以下之烷基之單烷基胺基、具有碳原子數1以上6以下之烷基之

二烷基胺基、咪啉-1-基、哌啶-1-基、鹵素、硝基、及氰基等。於 R^{c16} 或 R^{c17} 中所包含之苯基、萘基、及雜環基進而具有取代基之情形時，該取代基之數於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無限定，較佳為1以上4以下。於 R^{c16} 或 R^{c17} 中所包含之苯基、萘基、及雜環基具有複數個取代基之情形時，複數個取代基可相同，亦可不同。

【0320】

於式(c3)中之 R^{c18} 為有機基之情形時， R^{c18} 於不會妨礙本發明之目的之範圍內可自各種有機基中選擇。式(c3)中，作為 R^{c18} 為有機基時之較佳例，可例舉：碳原子數1以上6以下之烷基；碳原子數1以上6以下之烷氧基；碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯基；碳原子數2以上7以下之烷氧基羰基；碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯氧基；苯基；萘基；苯甲醯基；萘甲醯基；經選自由碳原子數1以上6以下之烷基、咪啉-1-基、哌啶-1-基、及苯基所組成之群中之基取代之苯甲醯基；具有碳原子數1以上6以下之烷基之單烷基胺基；具有碳原子數1以上6以下之烷基之二烷基胺基；咪啉-1-基；哌啶-1-基；鹵素；硝基；氰基；2-甲基苯基羰基；4-(哌啶-1-基)苯基羰基；4-(苯基)苯基羰基。

【0321】

R^{c18} 中，較佳為苯甲醯基；萘甲醯基；經選自由碳原子數1以上6以下之烷基、咪啉-1-基、哌啶-1-基、及苯基所組成之群中之基取代之苯甲醯基；硝基；更佳為苯甲醯基；萘甲醯基；2-甲基苯基羰基；4-(哌啶-1-基)苯基羰基；4-(苯基)苯基羰基。

【0322】

又，式(c3)中， c 較佳為0以上3以下之整數，更佳為0以上2以下之整

數，尤佳為0或1。於c為1之情形時， R^{c18} 所鍵結之位置較佳為相對於 R^{c18} 所鍵結之苯基與硫原子鍵結之鍵結鍵而為對位。

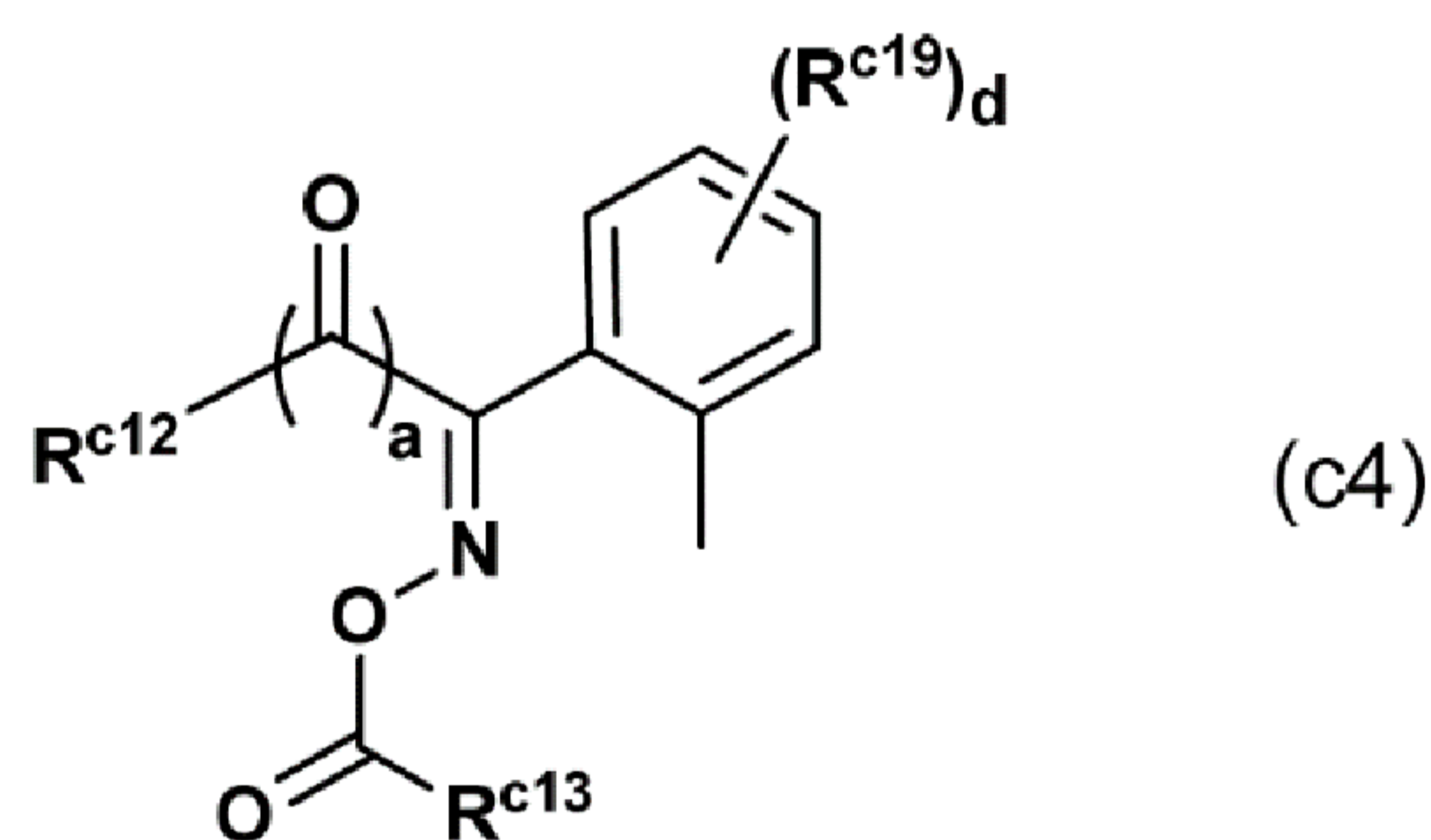
【0323】

R^{c13} 為氫原子、碳原子數1以上6以下之烷基、或可具有取代基之苯基。於為可具有取代基之苯基之情形時，苯基可具有之取代基與 R^{c11} 為可具有取代基之苯基之情形相同。作為 R^{c13} ，較佳為甲基、乙基、或苯基，更佳為甲基或苯基。

【0324】

作為上述式(c1)所示之化合物中亦較佳之化合物，可例舉下述式(c4)所示之化合物。

[化51]



【0325】

上述式(c4)中，a、 R^{c12} 及 R^{c13} 如上所述。 R^{c19} 為選自由一價有機基、胺基、鹵素、硝基、及氰基所組成之群中之基，d為0以上4以下之整數。

【0326】

上述式(c4)中， R^{c19} 於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定，於為有機基之情形時自各種有機基中適當選擇。作為 R^{c19} 之較佳例，可例舉：烷基、烷氧基、環烷基、環烷氧基、飽和脂肪族醯基、烷氧基羰基、飽和脂肪族醯氧基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯氧基、

可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之苯氧基羰基、可具有取代基之苯甲醯氧基、可具有取代基之苯基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘氧基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之萘氧基羰基、可具有取代基之萘甲醯氧基、可具有取代基之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、胺基、經1個或2個有機基取代之胺基、咪啉-1-基、吡啶-1-基、鹵素、硝基、及氰基等。於s為2以上4以下之整數之情形時， R^{c19} 可相同，亦可不同。又，取代基之碳原子數中，不包括取代基進而具有之取代基之碳原子數。

【0327】

於 R^{c19} 為烷基之情形時，較佳為碳原子數1以上20以下，更佳為碳原子數1以上6以下。又，於 R^{c19} 為烷基之情形時，可為直鏈，亦可為支鏈。作為 R^{c19} 為烷基時之具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、正己基、正庚基、正辛基、異辛基、第二辛基、第三辛基、正壬基、異壬基、正癸基、及異癸基等。又，於 R^{c19} 為烷基之情形時，烷基可於碳鏈中包含醚鍵(-O-)。作為碳鏈中具有醚鍵之烷基之例，可例舉：甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基、乙氧基乙氧基乙基、丙氧基乙氧基乙基、及甲氧基丙基等。

【0328】

於 R^{c19} 為烷氧基之情形時，較佳為碳原子數1以上20以下，更佳為碳原子數1以上6以下。又，於 R^{c19} 為烷氧基之情形時，可為直鏈，亦可為支鏈。作為 R^{c19} 為烷氧基時之具體例，可例舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧

基、異戊氧基、第二戊氧基、第三戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、異辛氧基、第二辛氧基、第三辛氧基、正壬氧基、異壬氧基、正癸氧基、及異癸氧基等。又，於 R^{c19} 為烷氧基之情形時，烷氧基可於碳鏈中包含醚鍵(-O-)。作為碳鏈中具有醚鍵之烷氧基之例，可例舉：甲氧基乙氧基、乙氧基乙氧基、甲氧基乙氧基乙氧基、乙氧基乙氧基乙氧基、丙氧基乙氧基乙氧基、及甲氧基丙氧基等。

【0329】

於 R^{c19} 為環烷基或環烷氧基之情形時，較佳為碳原子數3以上10以下，更佳為碳原子數3以上6以下。作為 R^{c19} 為環烷基時之具體例，可例舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、及環辛基等。作為 R^{c19} 為環烷氧基時之具體例，可例舉：環丙氧基、環丁氧基、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、及環辛氧基等。

【0330】

於 R^{c19} 為飽和脂肪族醯基或飽和脂肪族醯氧基之情形時，較佳為碳原子數2以上20以下，更佳為碳原子數2以上7以下。作為 R^{c19} 為飽和脂肪族醯基時之具體例，可例舉：乙醯基、丙醯基、正丁醯基、2-甲基丙醯基、正戊醯基、2,2-二甲基丙醯基、正己醯基、正庚醯基、正辛醯基、正壬醯基、正癸醯基、正十一碳醯基、正十二碳醯基、正十三碳醯基、正十四碳醯基、正十五碳醯基、及正十六碳醯基等。作為 R^{c19} 為飽和脂肪族醯氧基時之具體例，可例舉：乙醯氧基、丙醯氧基、正丁醯氧基、2-甲基丙醯氧基、正戊醯氧基、2,2-二甲基丙醯氧基、正己醯氧基、正庚醯氧基、正辛醯氧基、正壬醯氧基、正癸醯氧基、正十一碳醯氧基、正十二碳醯氧基、正十三碳醯氧基、正十四碳醯氧基、正十五碳醯氧基、及正十六碳醯氧基

等。

【0331】

於 R^{c19} 為烷氧基羰基之情形時，較佳為碳原子數2以上20以下，更佳為碳原子數2以上7以下。作為 R^{c19} 為烷氧基羰基時之具體例，可例舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、異丙氧基羰基、正丁氧基羰基、異丁氧基羰基、第二丁氧基羰基、第三丁氧基羰基、正戊氧基羰基、異戊氧基羰基、第二戊氧基羰基、第三戊氧基羰基、正己氧基羰基、正庚氧基羰基、正辛氧基羰基、異辛氧基羰基、第二辛氧基羰基、第三辛氧基羰基、正壬氧基羰基、異壬氧基羰基、正癸氧基羰基、及異癸氧基羰基等。

【0332】

於 R^{c19} 為苯基烷基之情形時，較佳為碳原子數7以上20以下，更佳為碳原子數7以上10以下。又，於 R^{c19} 為萘基烷基之情形時，較佳為碳原子數11以上20以下，更佳為碳原子數11以上14以下。作為 R^{c19} 為苯基烷基時之具體例，可例舉：苄基、2-苯基乙基、3-苯基丙基、及4-苯基丁基。作為 R^{c19} 為萘基烷基時之具體例，可例舉： α -萘基甲基、 β -萘基甲基、2-(α -萘基)乙基、及2-(β -萘基)乙基。於 R^{c19} 為苯基烷基或萘基烷基之情形時， R^{c19} 可於苯基或萘基上進而具有取代基。

【0333】

於 R^{c19} 為雜環基之情形時，雜環基為包含1個以上之N、S、O之五員或六員之單環，或為該單環彼此或者該單環與苯環縮合而成之雜環基。於雜環基為稠環之情形時，使構成稠環之單環之數至多為3。作為構成該雜環基之雜環，可例舉：呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、異咪唑、噻唑、噻二唑、異噻唑、咪唑、吡唑、三唑、吡啶、吡啶、嘧啶、嘧啶、苯并呋喃、

苯并噻吩、吡啶、異吡啶、吡啶嗪、苯并咪唑、苯并三唑、苯并噁唑、苯并噻唑、呋唑、噁吩、噻啉、異噻啉、噻啉啉、吡嗪、吡啉、及噻噁啉等。於 R^{c19} 為雜環基之情形時，雜環基可進而具有取代基。

【0334】

於 R^{c19} 為經1個或2個有機基取代之胺基之情形時，有機基之較佳例可例舉：碳原子數1以上20以下之烷基、碳原子數3以上10以下之環烷基、碳原子數2以上20以下之飽和脂肪族醯基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之碳原子數7以上20以下之苯基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之碳原子數11以上20以下之萘基烷基、及雜環基等。該等較佳有機基之具體例與 R^{c19} 相同。作為經1個或2個有機基取代之胺基之具體例，可例舉：甲基胺基、乙基胺基、二乙基胺基、正丙基胺基、二正丙基胺基、異丙基胺基、正丁基胺基、二正丁基胺基、正戊基胺基、正己基胺基、正庚基胺基、正辛基胺基、正壬基胺基、正癸基胺基、苯基胺基、萘基胺基、乙醯基胺基、丙醯基胺基、正丁醯基胺基、正戊醯基胺基、正己醯基胺基、正庚醯基胺基、正辛醯基胺基、正癸醯基胺基、苯甲醯基胺基、 α -萘甲醯基胺基、及 β -萘甲醯基胺基等。

【0335】

作為 R^{c19} 中所含之苯基、萘基、及雜環基進而具有取代基時之取代基，可例舉：碳原子數1以上6以下之烷基、碳原子數1以上6以下之烷氧基、碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯基、碳原子數2以上7以下之烷氧基羰基、碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯氧基、具有碳原子數1以上6以下之烷基之單烷基胺基、具有碳原子數1以上6以下之烷基之二烷基

胺基、咪啉-1-基、哌啶-1-基、鹵素、硝基、及氰基等。於 R^{c19} 中所含之苯基、萘基、及雜環基進而具有取代基之情形時，該取代基之數於不妨礙本發明之目的之範圍內並無限定，較佳為1以上4以下。於 R^{c19} 中所含之苯基、萘基、及雜環基具有複數個取代基之情形時，複數個取代基可相同，亦可不同。

【0336】

R^{c19} 中，就化學穩定之方面、立體阻礙較少而容易進行脞酯化合物之合成之方面等而言，較佳為選自由碳原子數1以上6以下之烷基、碳原子數1以上6以下之烷氧基、及碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯基所組成之群中之基，更佳為碳原子數1以上6以下之烷基，尤佳為甲基。

【0337】

關於 R^{c19} 鍵結於苯基之位置，於針對 R^{c19} 所鍵結之苯基，將苯基與脞酯化合物之主骨架之鍵結鍵之位置設為1位，將甲基之位置設為2位之情形時，較佳為4位或5位，更佳為5位。又， d 較佳為0以上3以下之整數，更佳為0以上2以下之整數，尤佳為0或1。

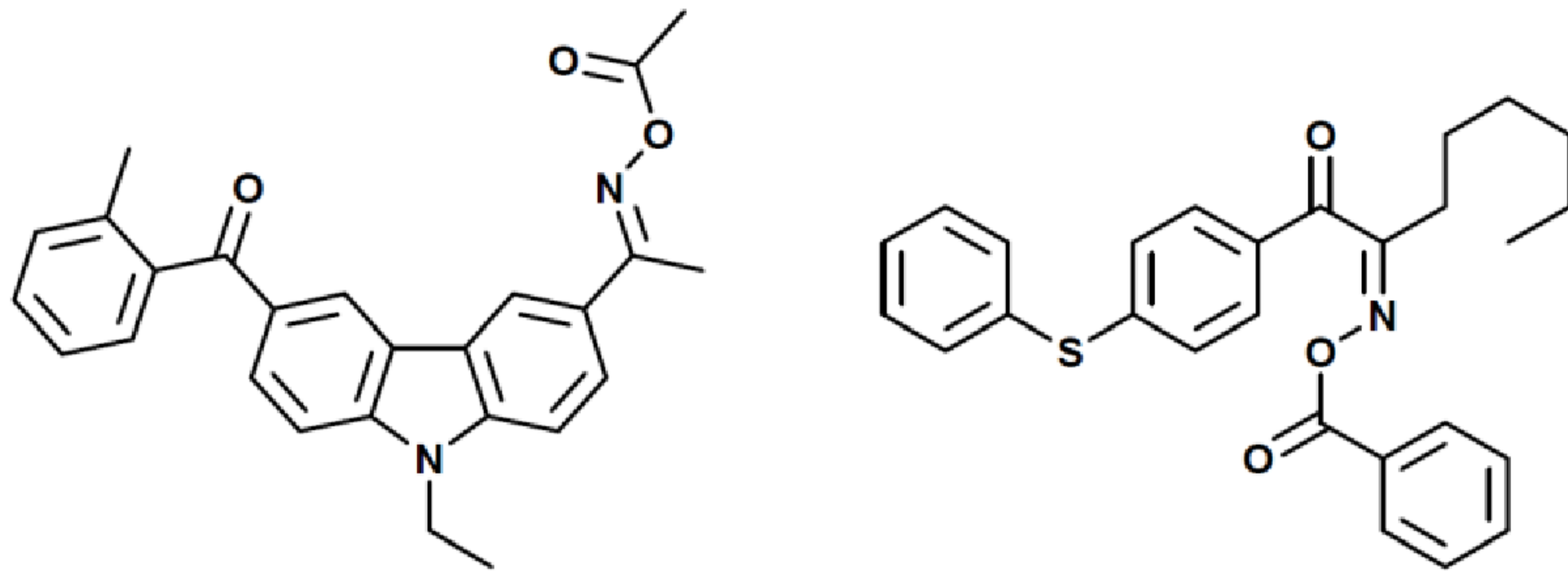
【0338】

上述式(c4)中之 R^{c13} 為氫原子、碳原子數1以上6以下之烷基、或可具有取代基之苯基。至於 R^{c13} 之具體例，如以上關於式(c1)所述。作為式(c4)中之 R^{c13} ，較佳為甲基、乙基及苯基，更佳為甲基及苯基。

【0339】

於脞酯化合物中，作為包含於式(c1)中但不包含於式(c4)中之化合物之較佳例，可例舉以下之化合物。

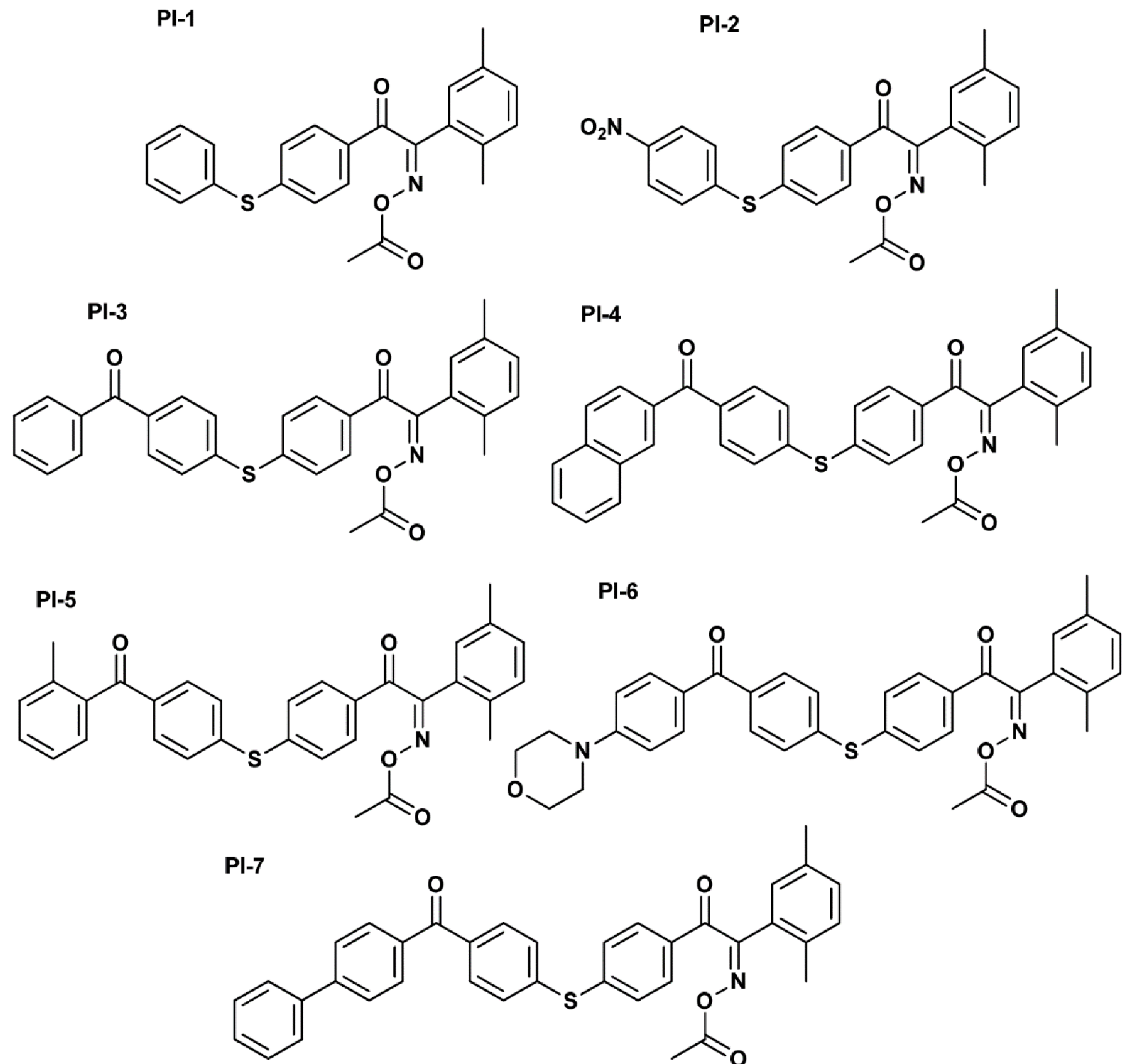
[化52]



【0340】

又，關於作為脲酯化合物尤佳之於式(c4)所示之脲酯化合物中亦尤佳之化合物，可例舉下述式之化合物。

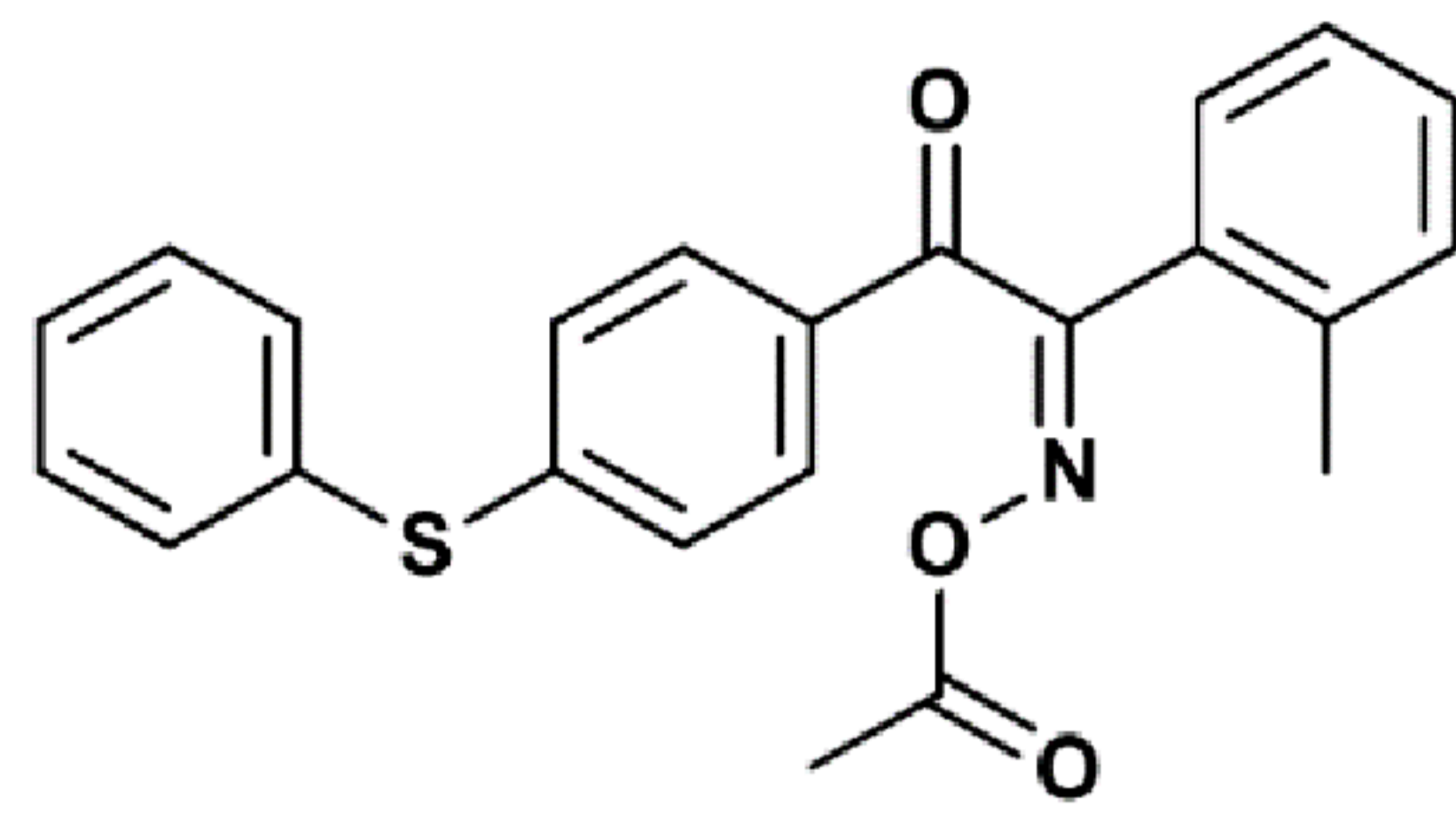
[化53]



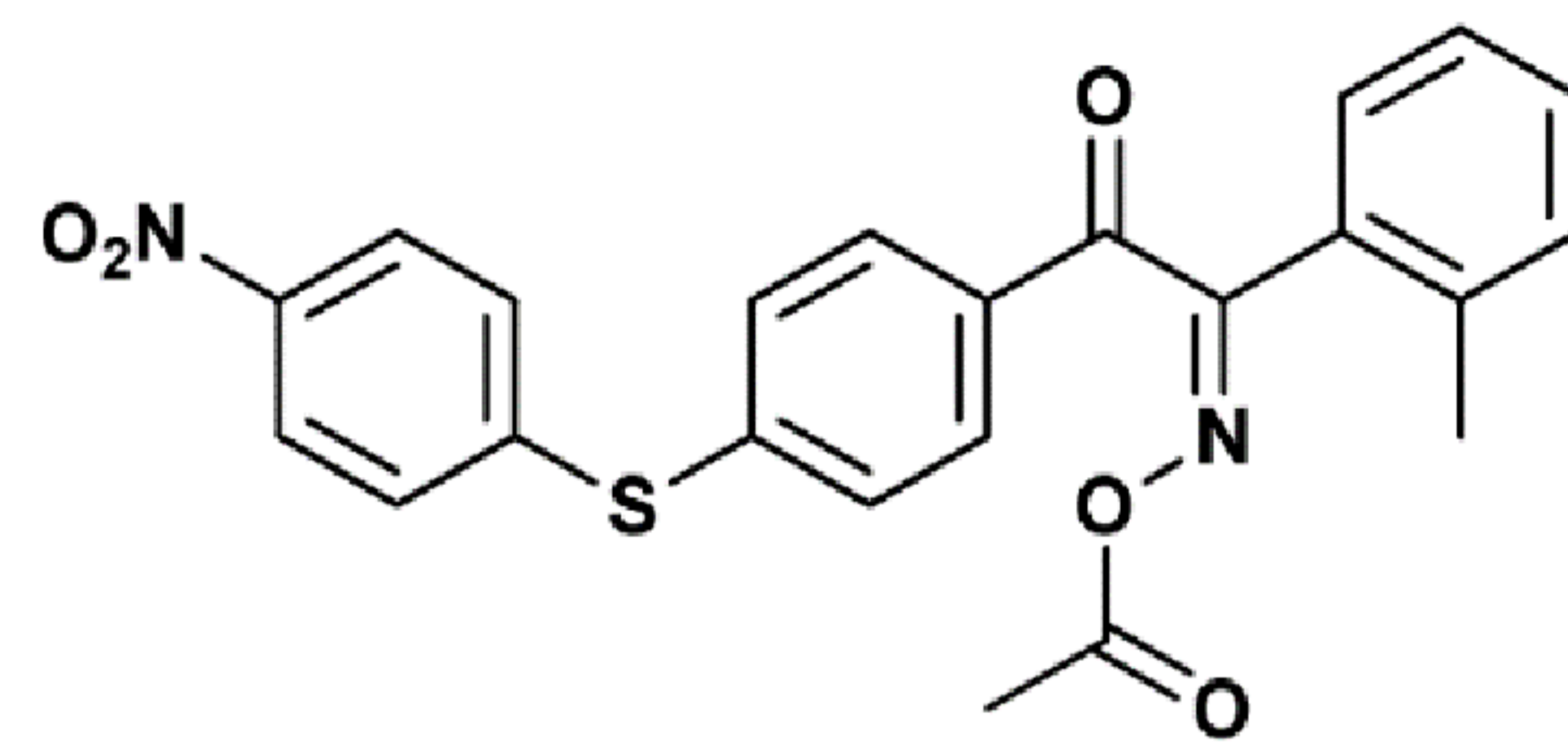
【0341】

[化54]

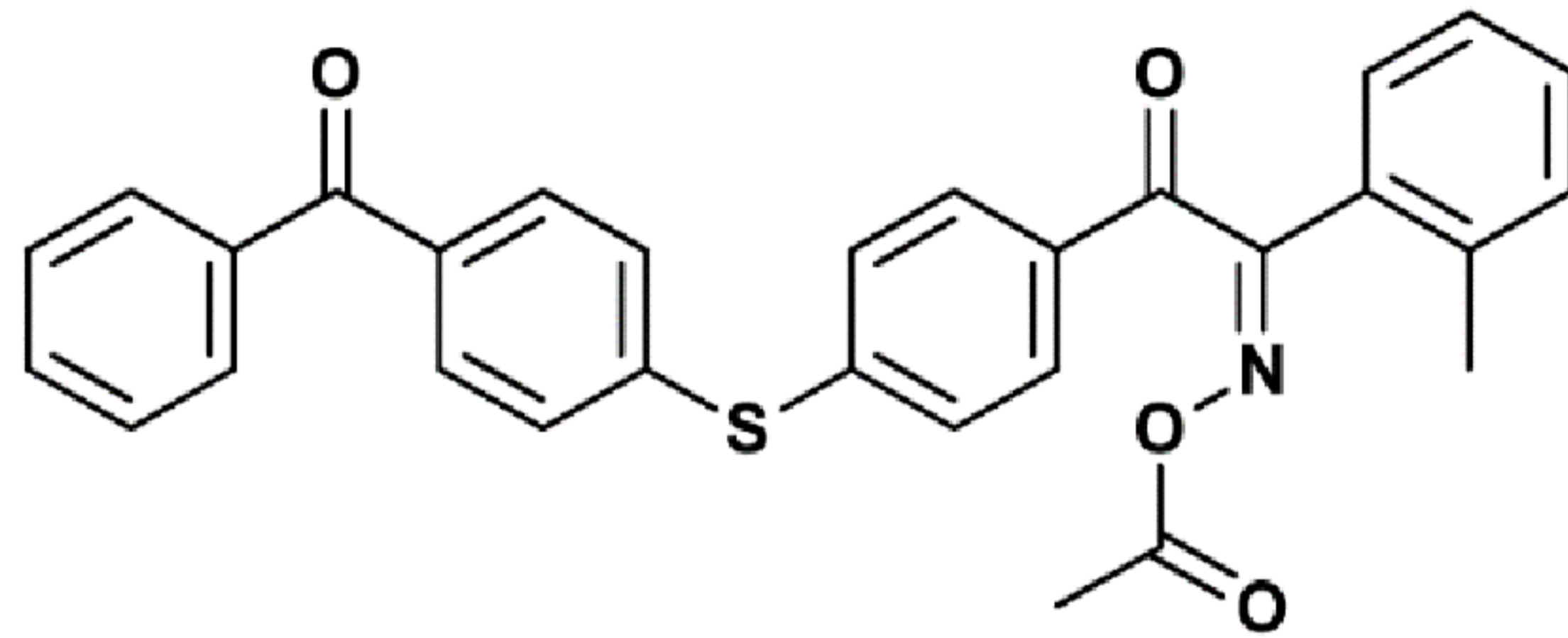
PI-8



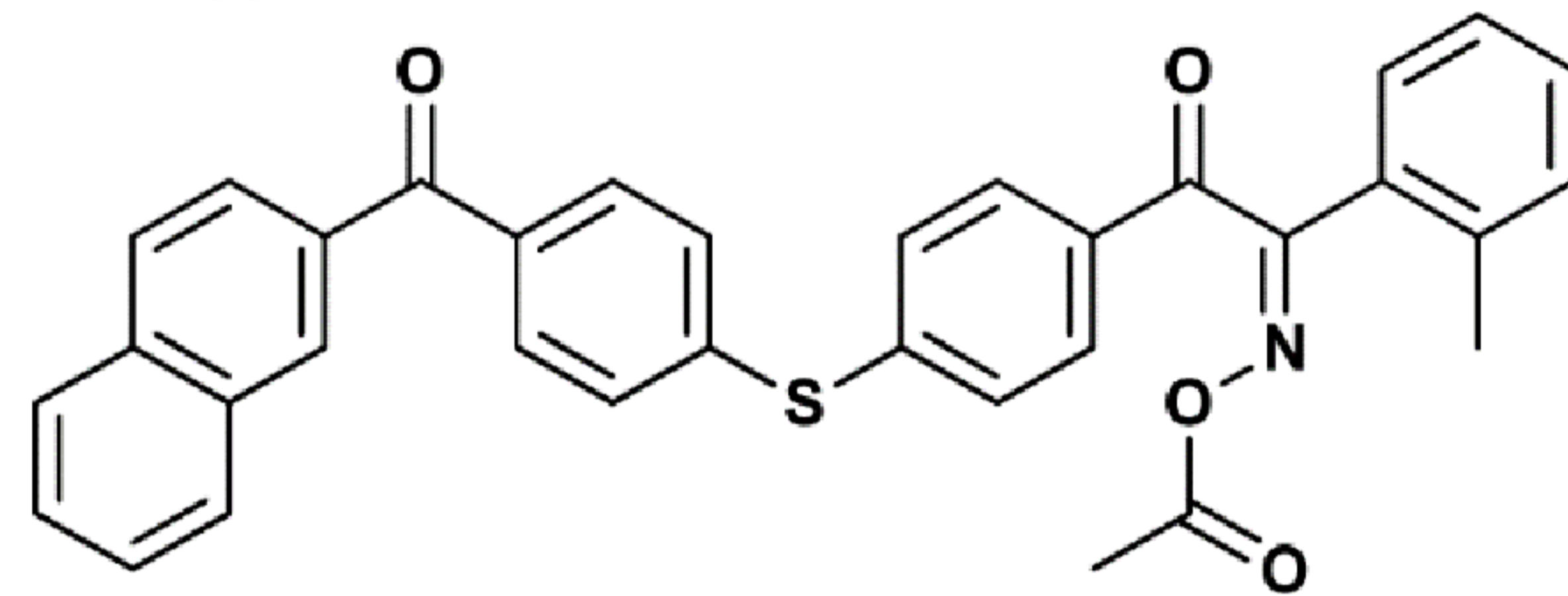
PI-9



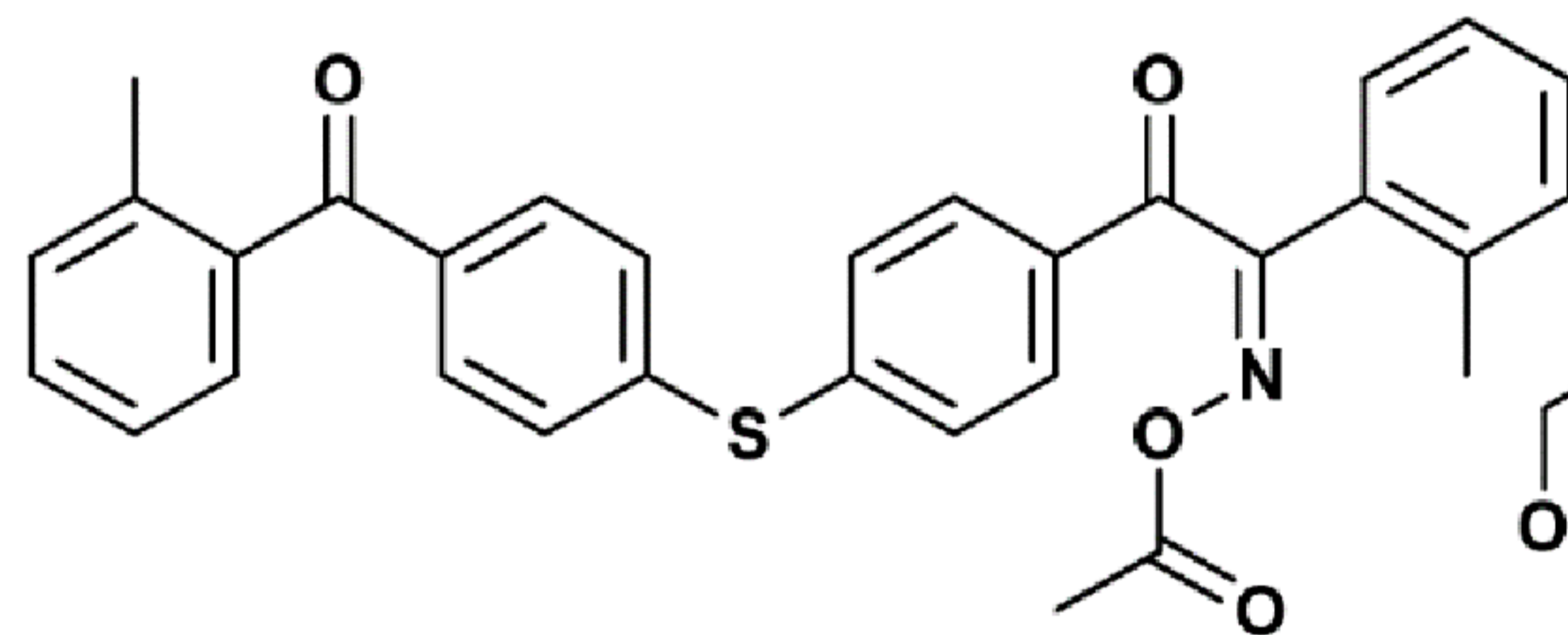
PI-10



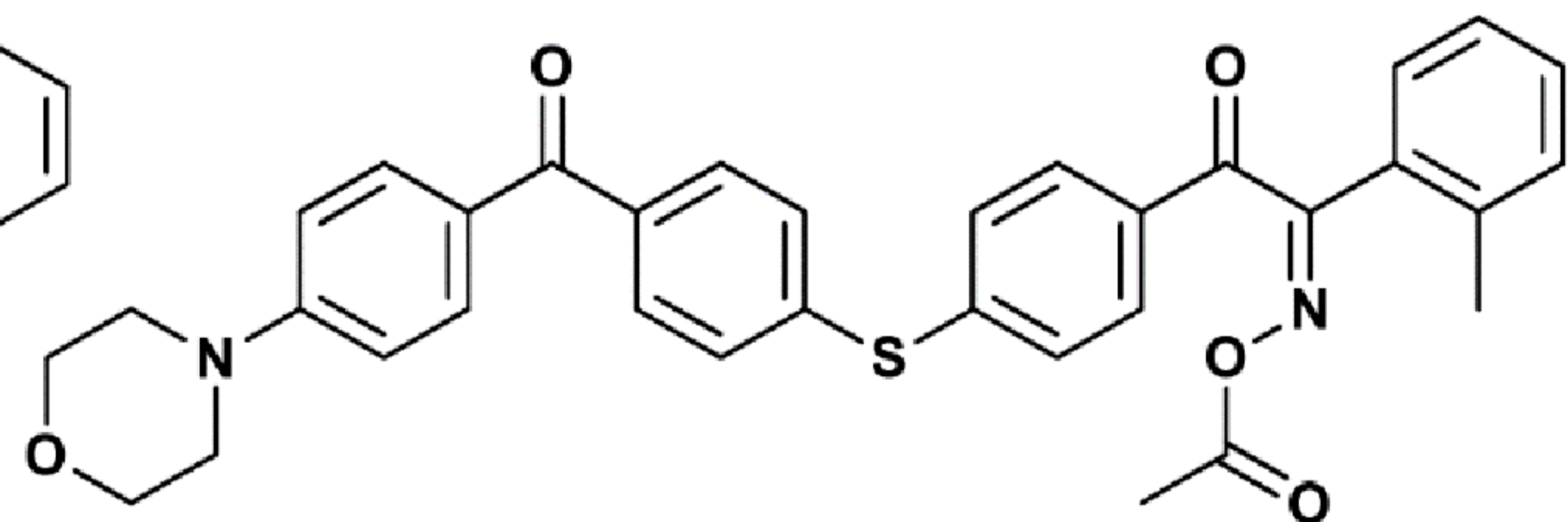
PI-11



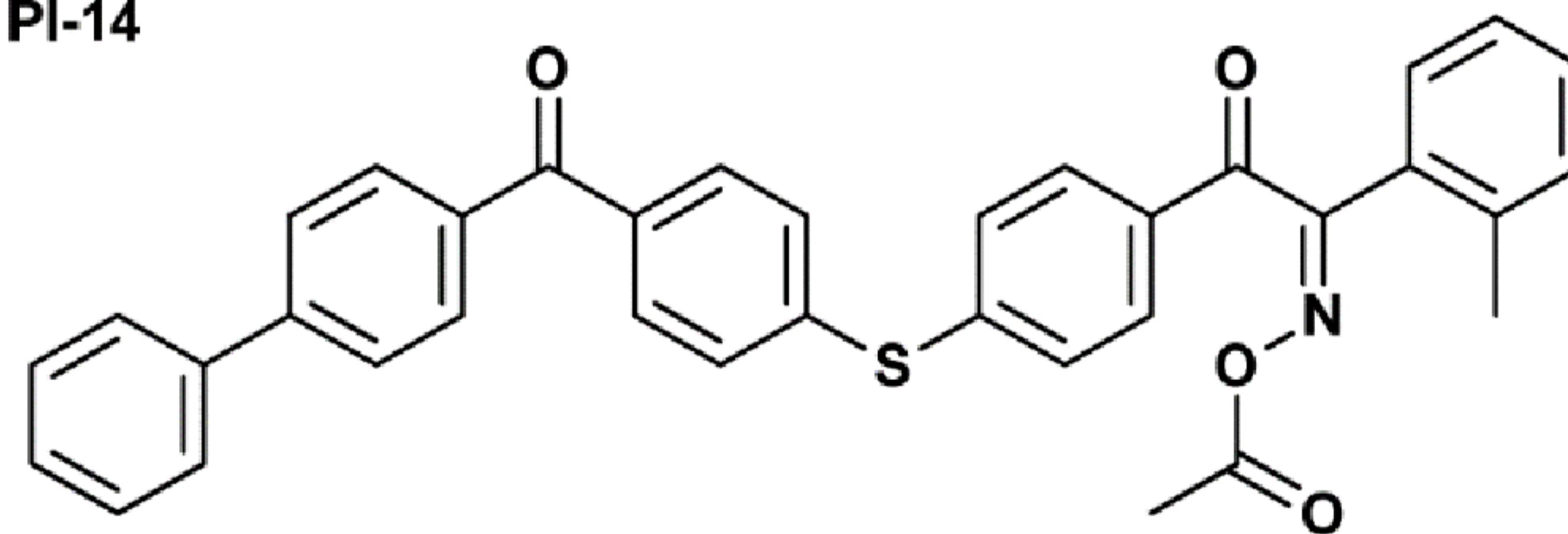
PI-12



PI-13



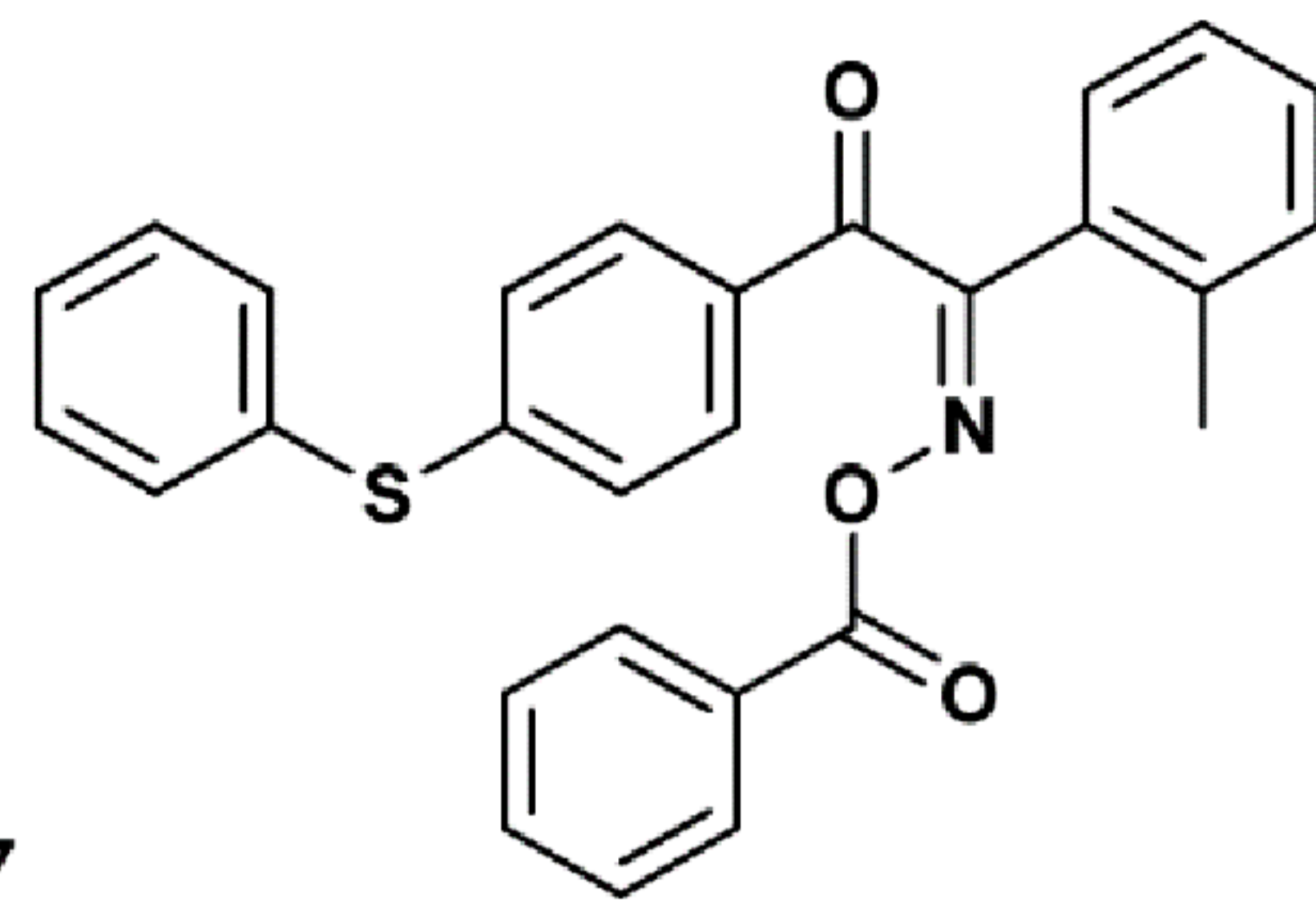
PI-14



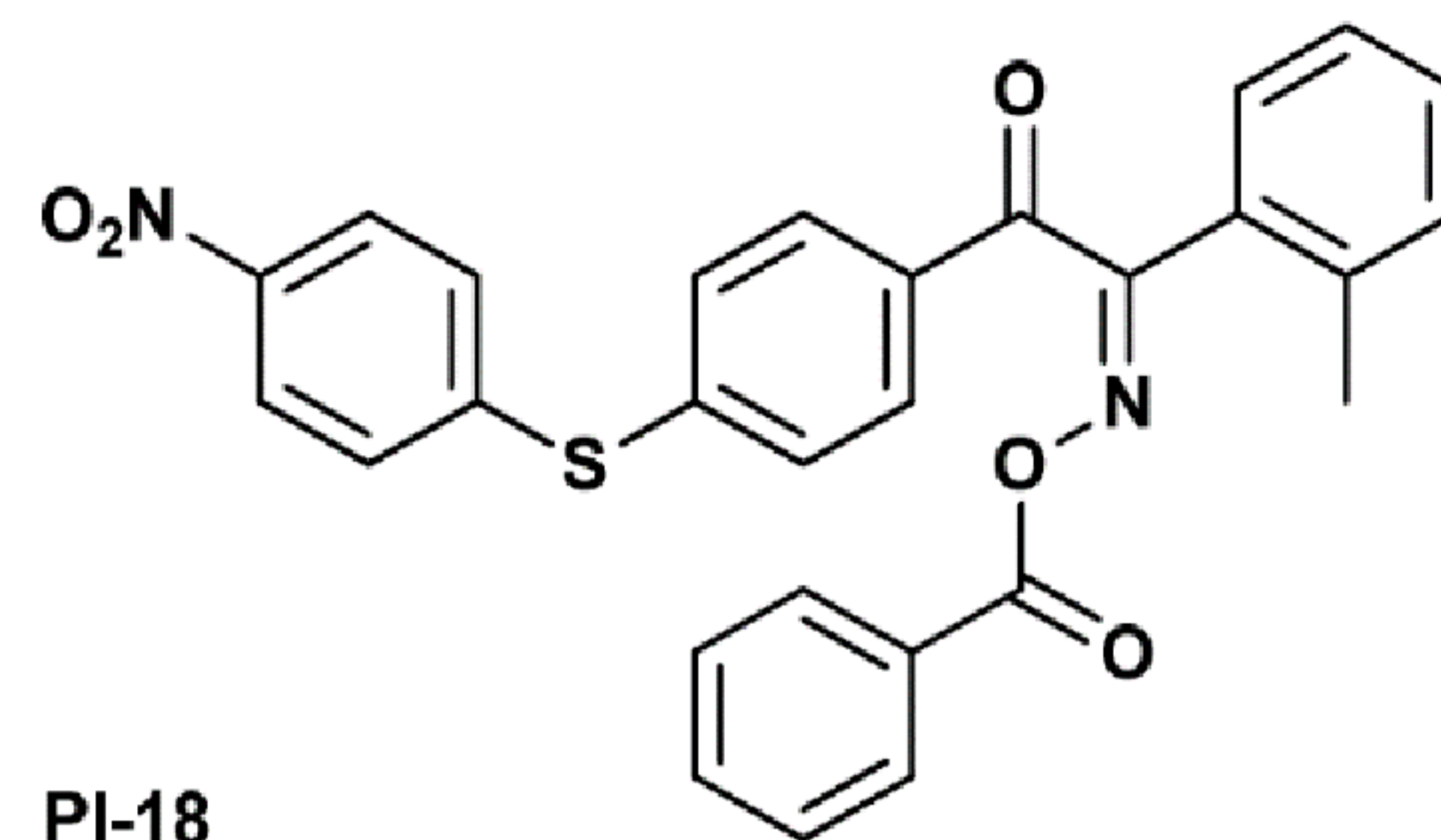
【0342】

[化55]

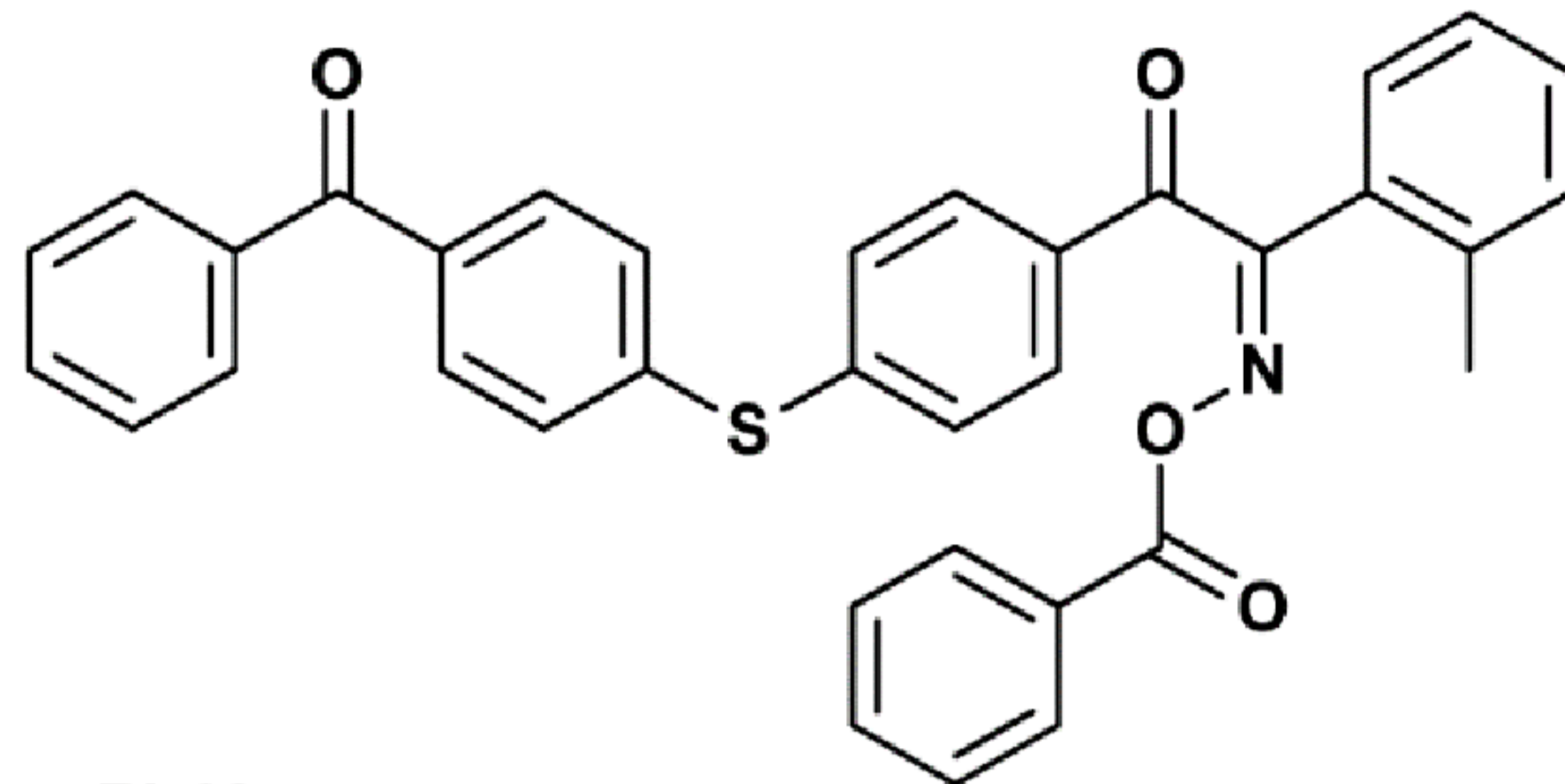
PI-15



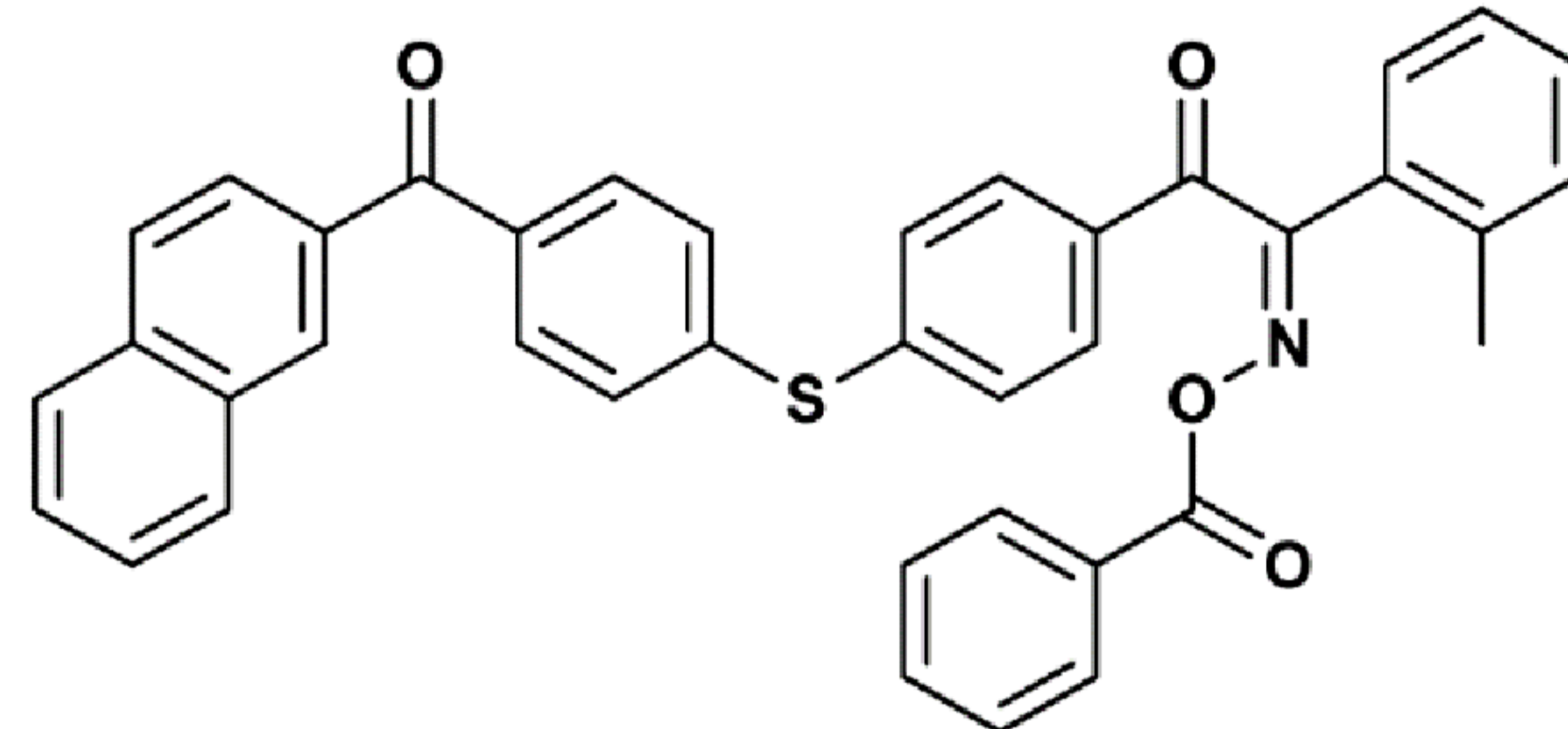
PI-16



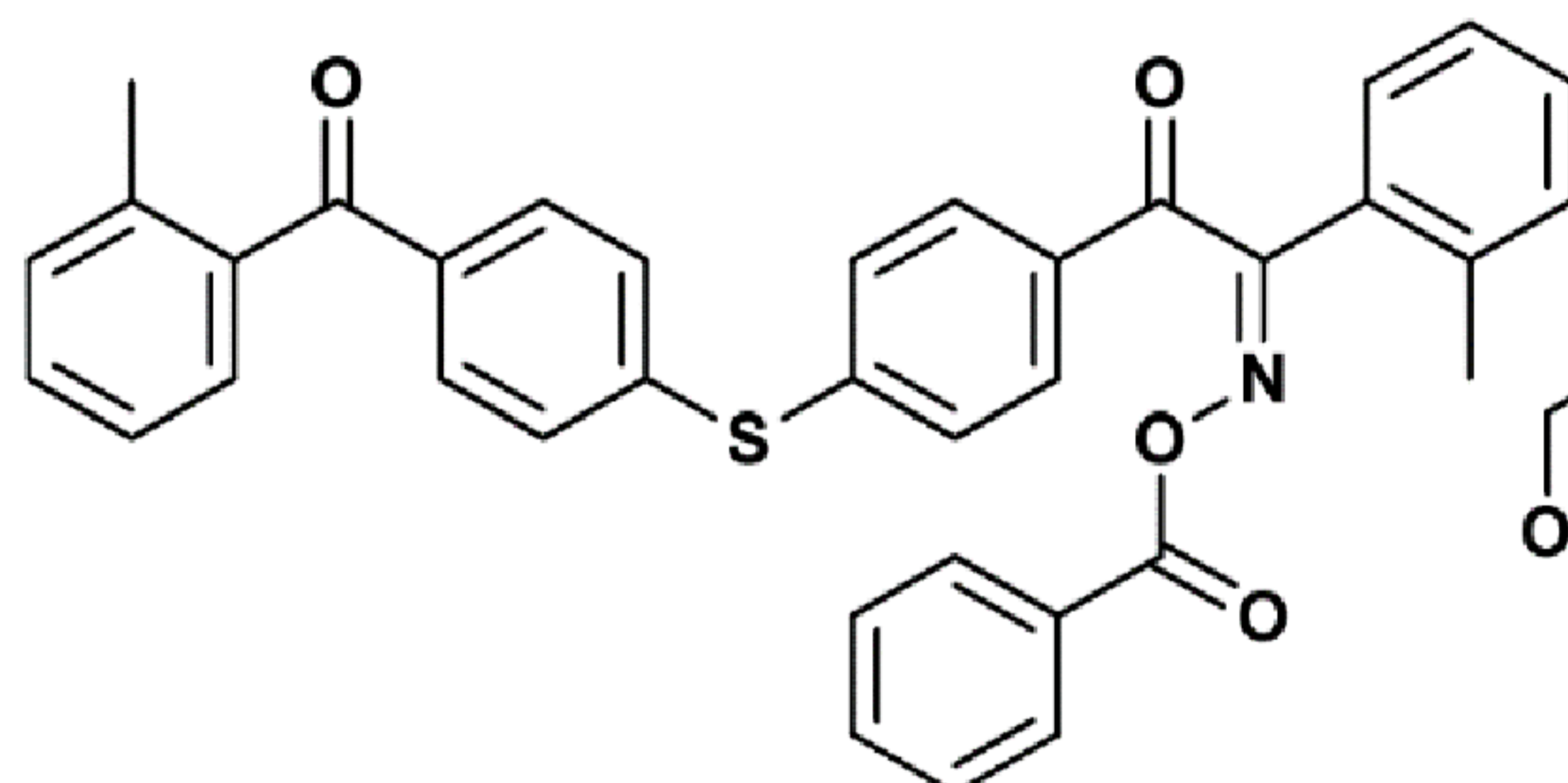
PI-17



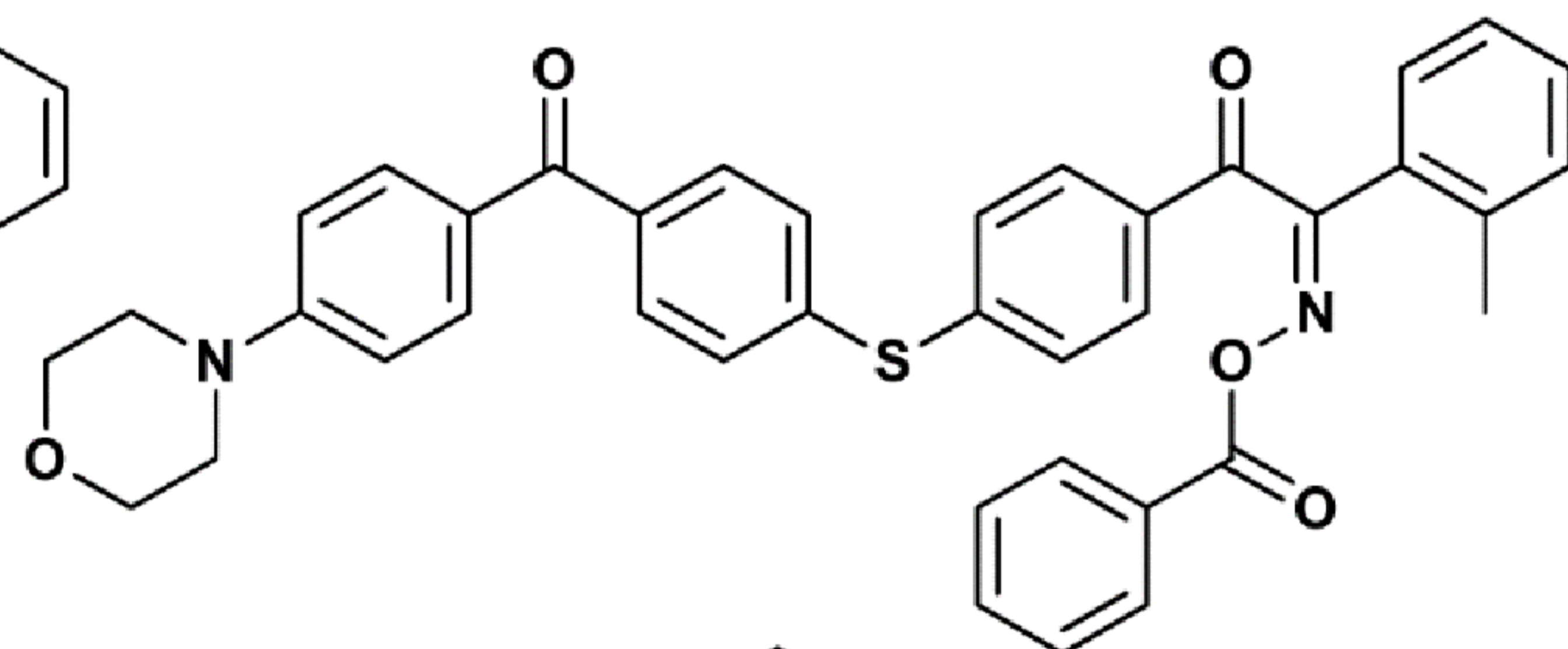
PI-18



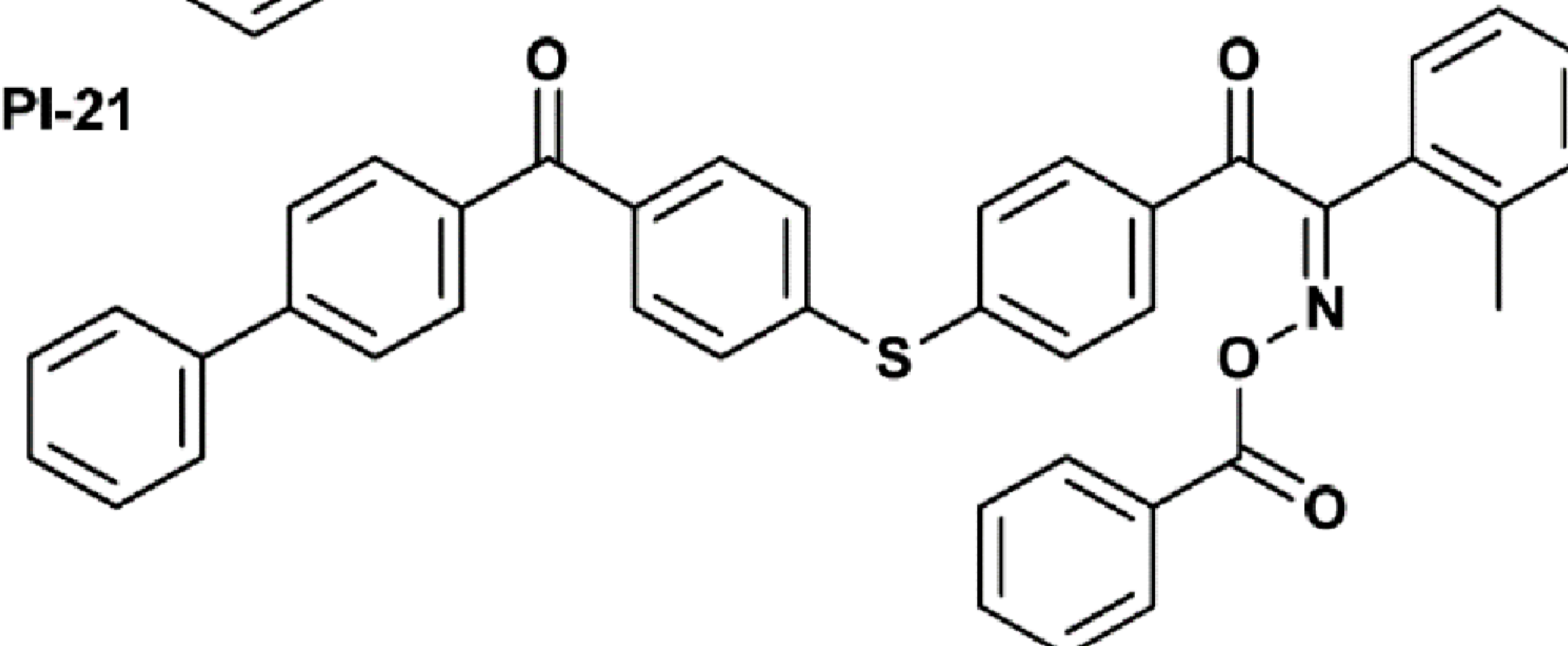
PI-19



PI-20



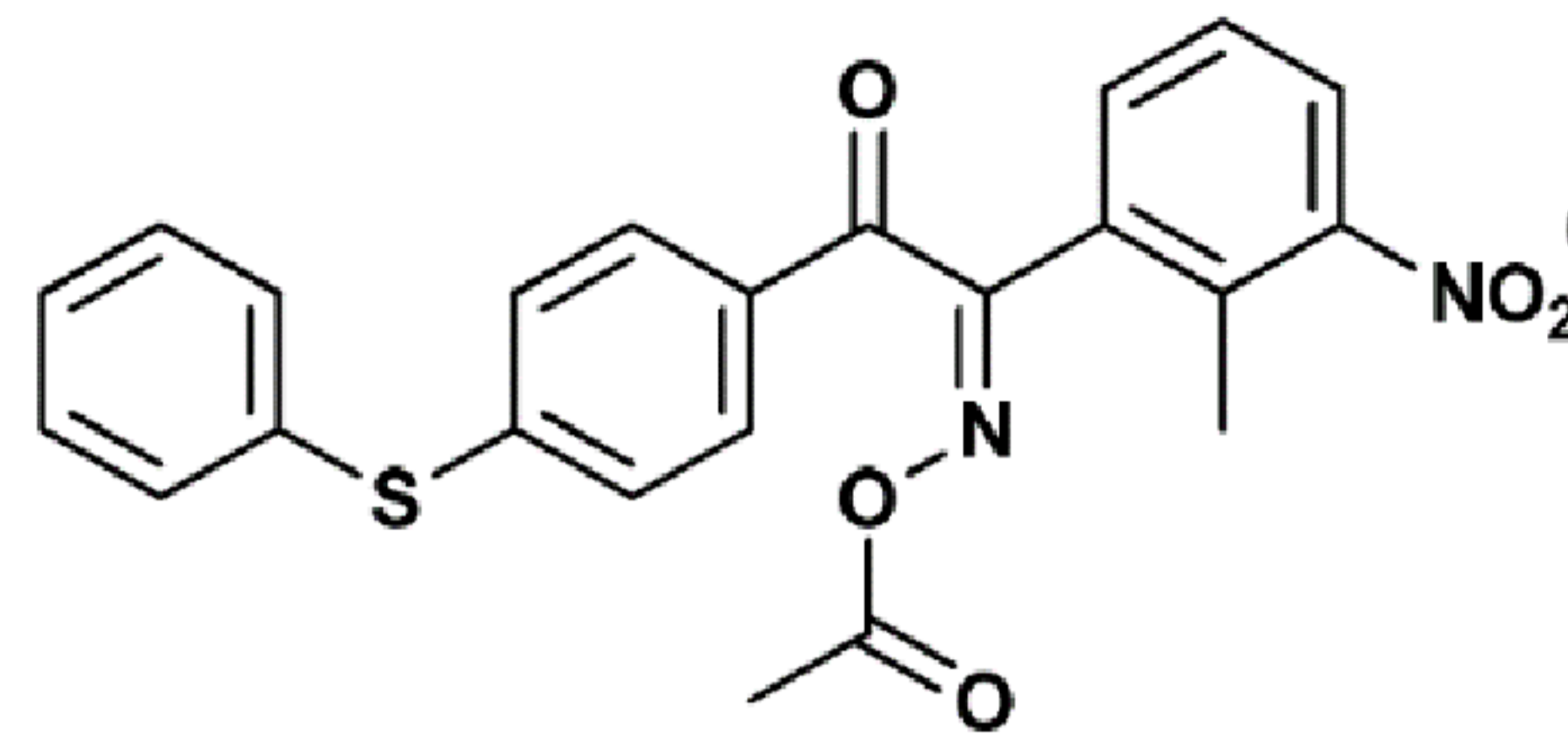
PI-21



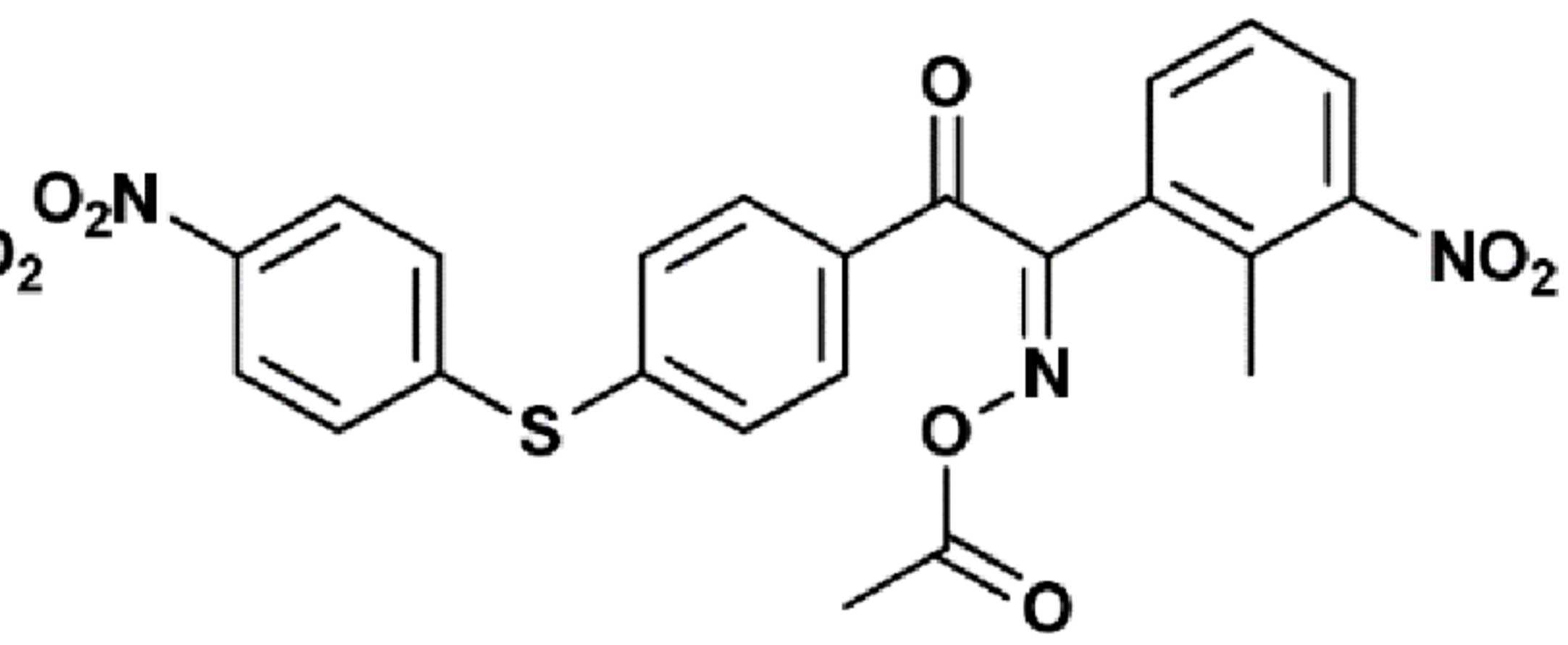
【0343】

[化56]

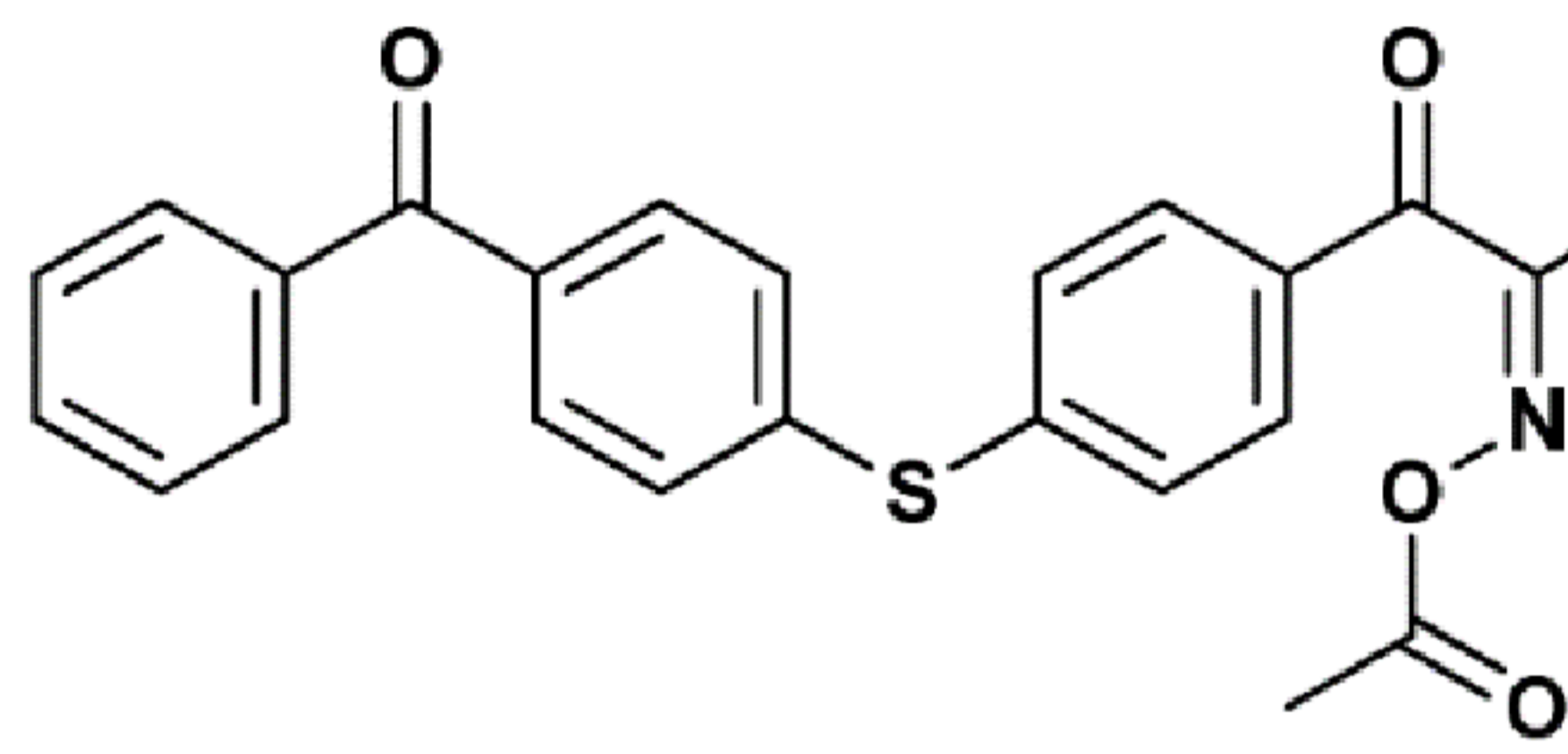
PI-22



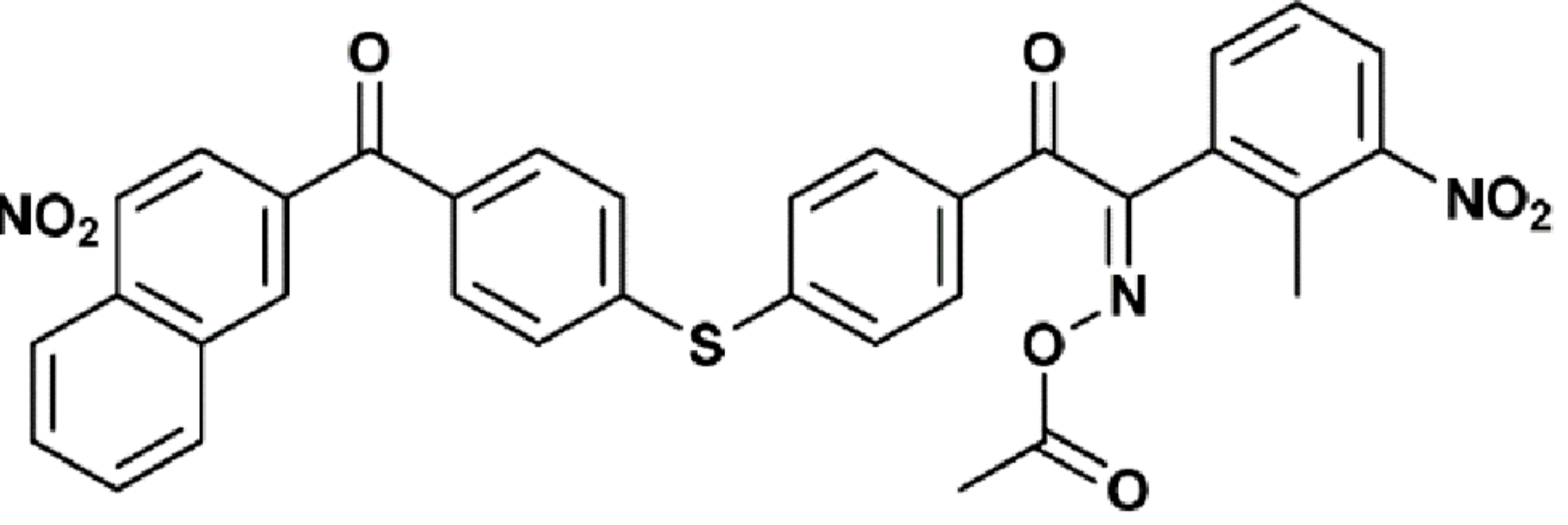
PI-23



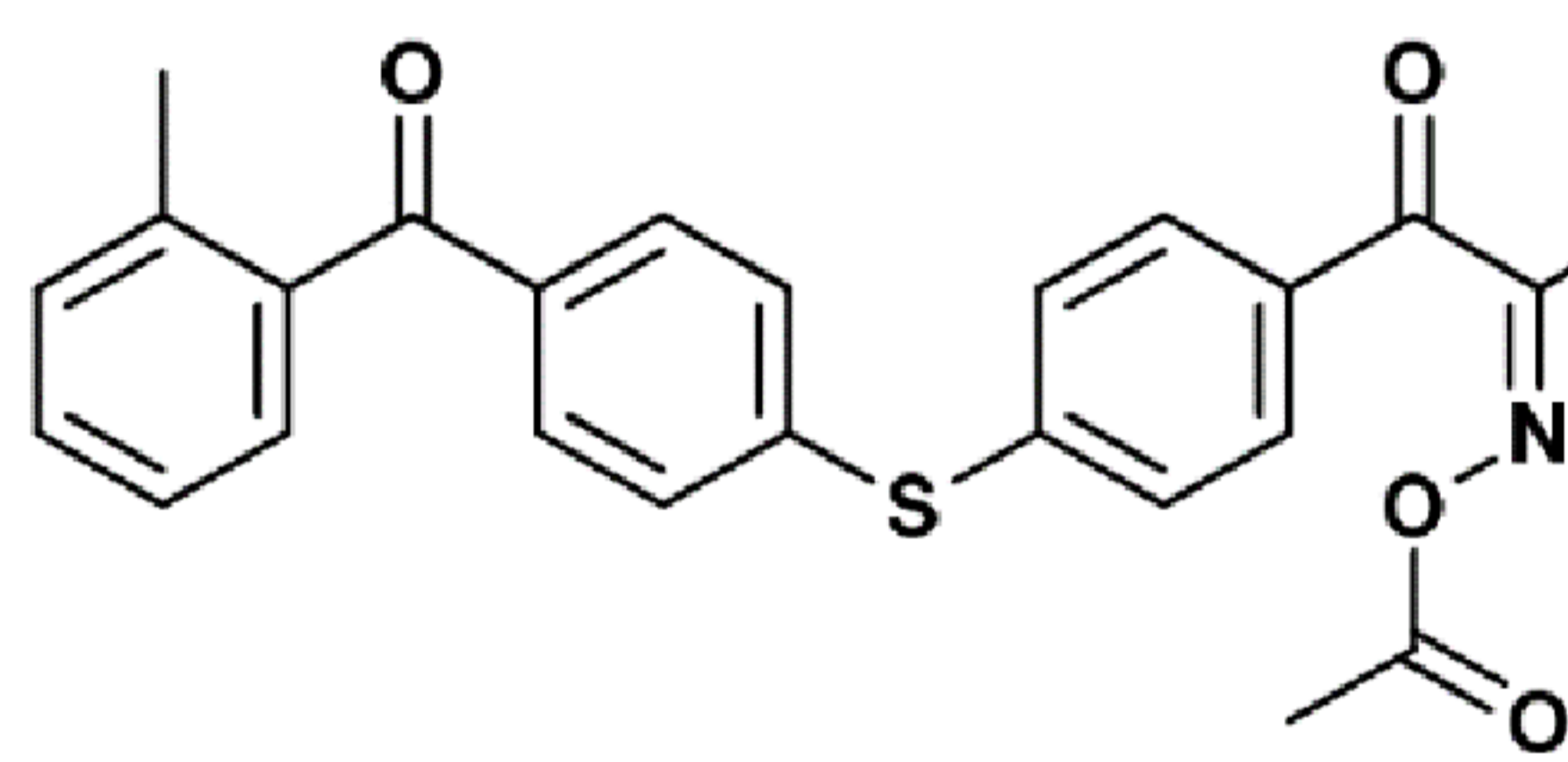
PI-24



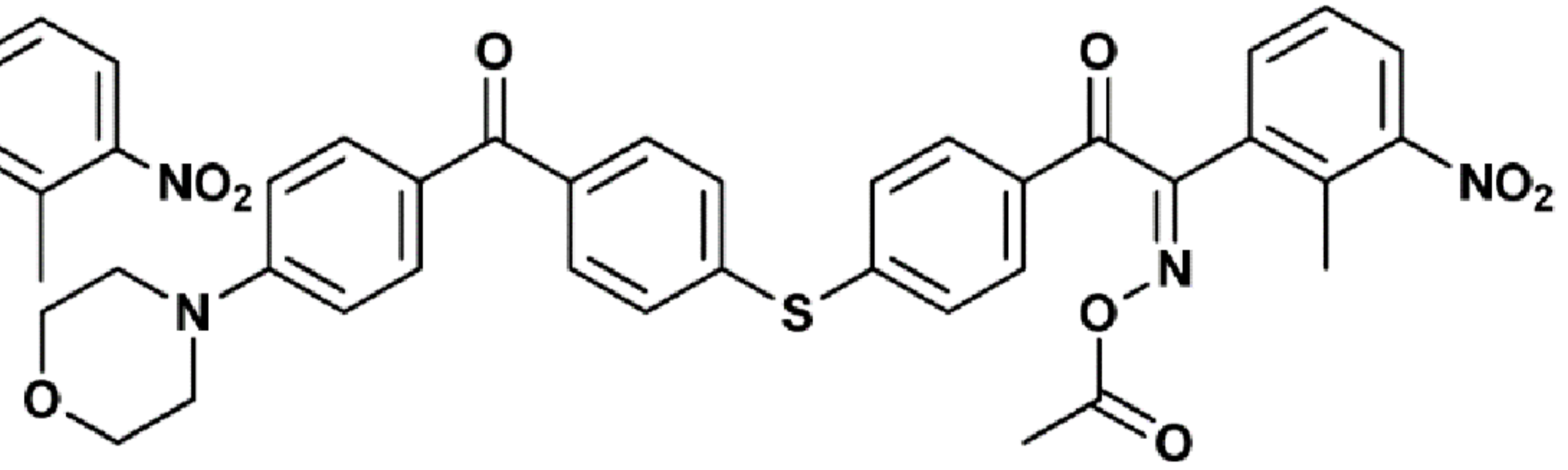
PI-25



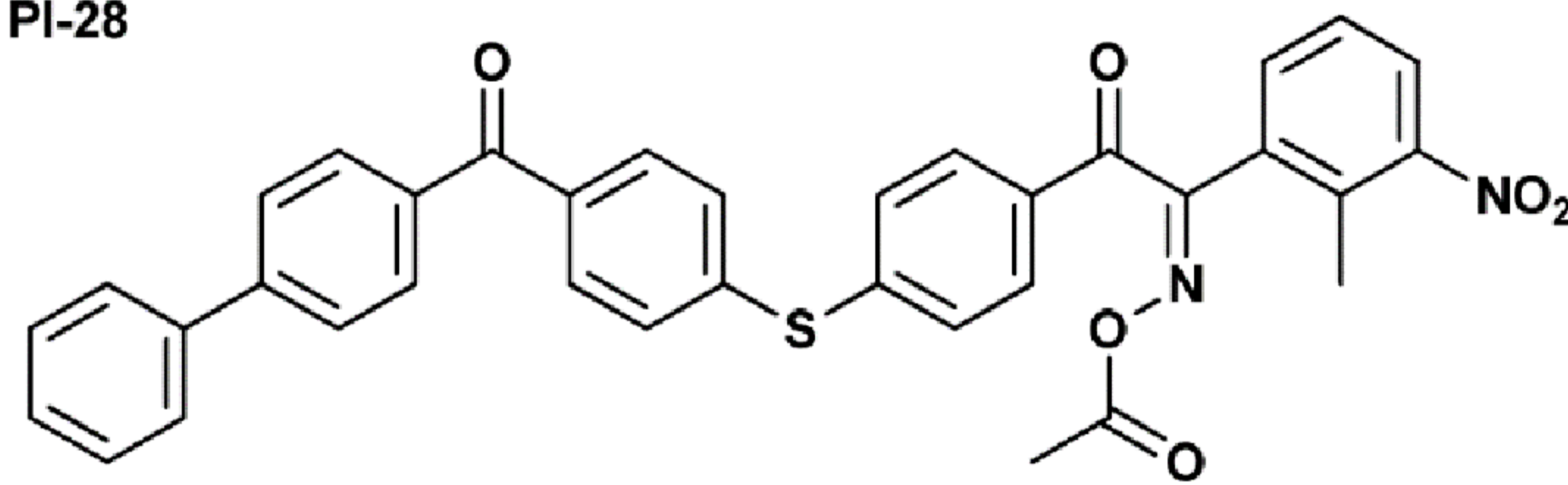
PI-26



PI-27



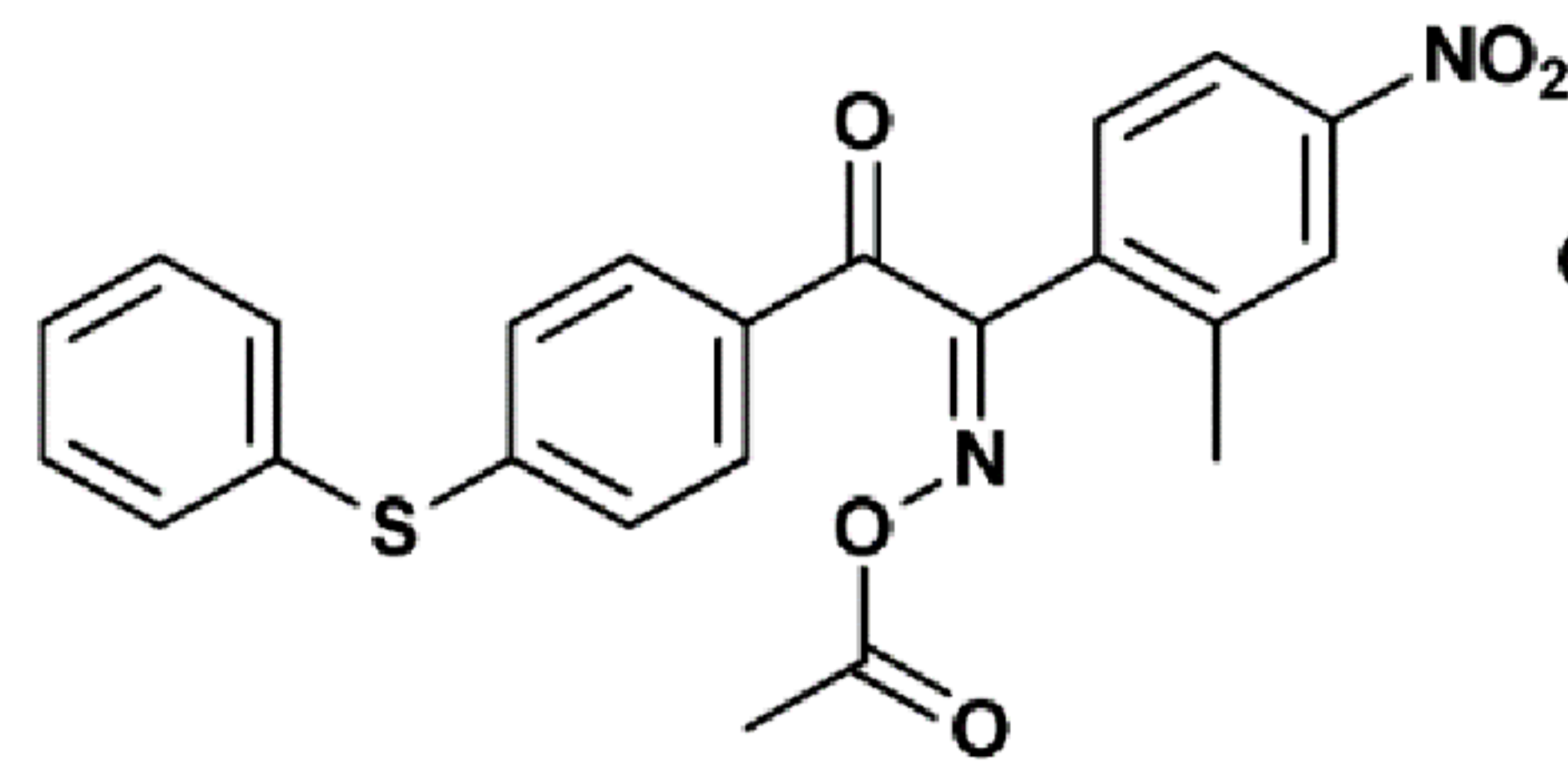
PI-28



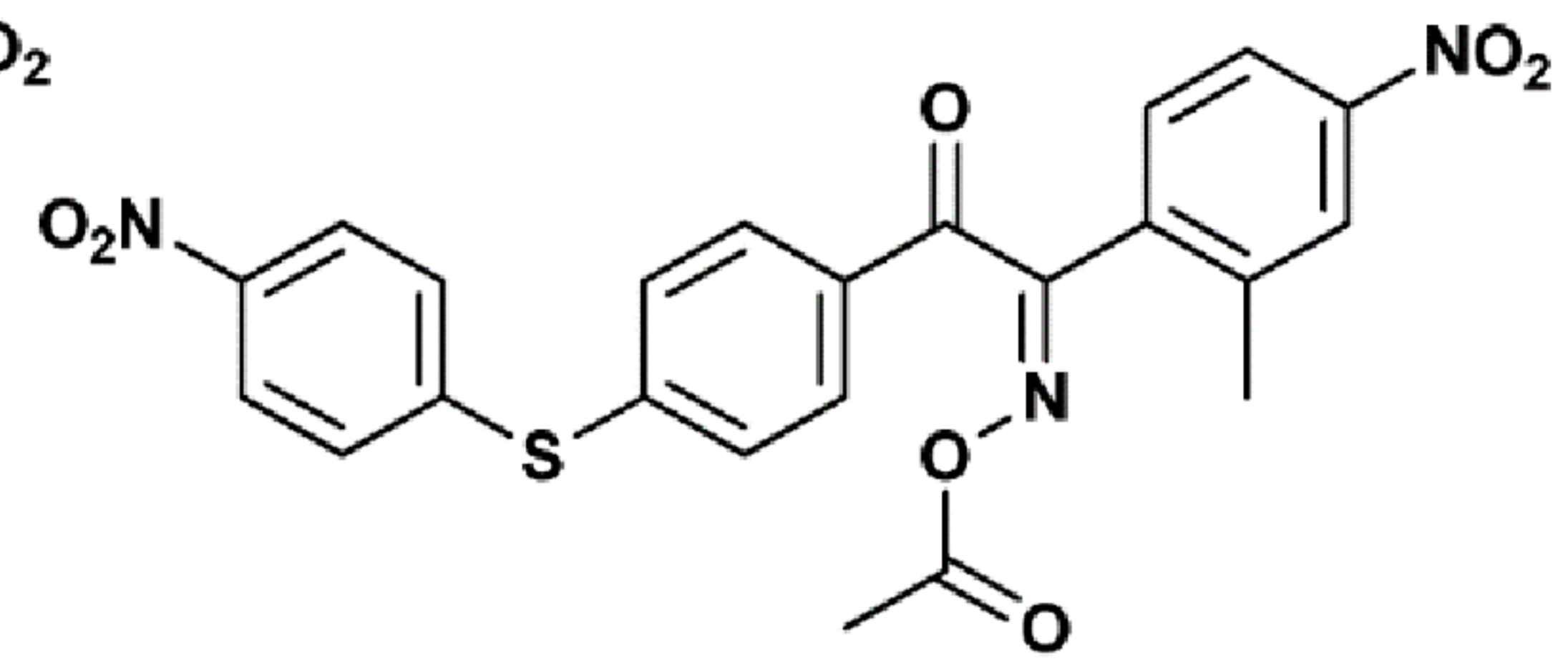
【0344】

[化57]

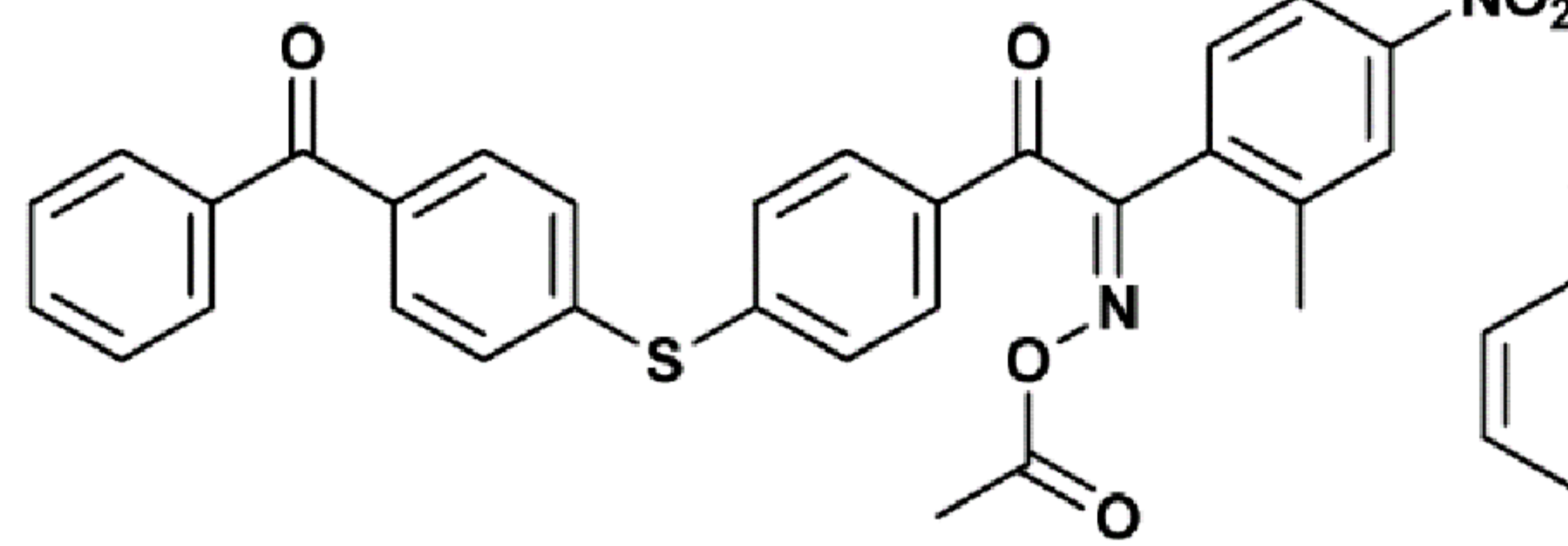
PI-29



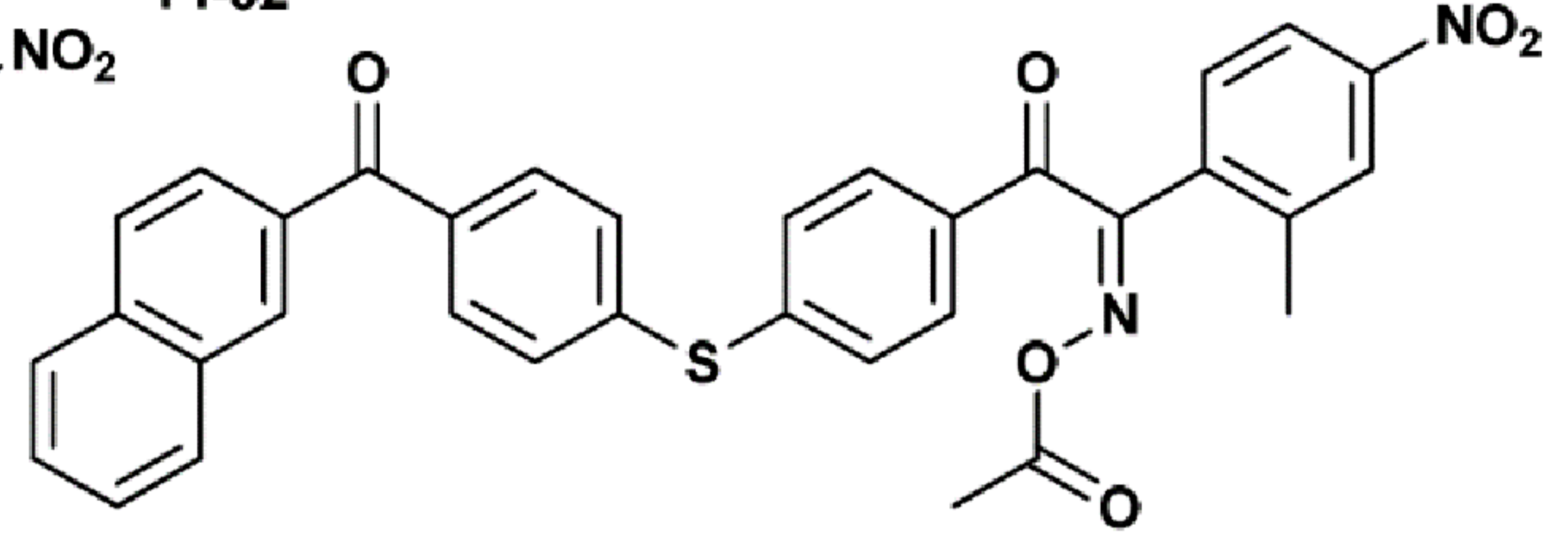
PI-30



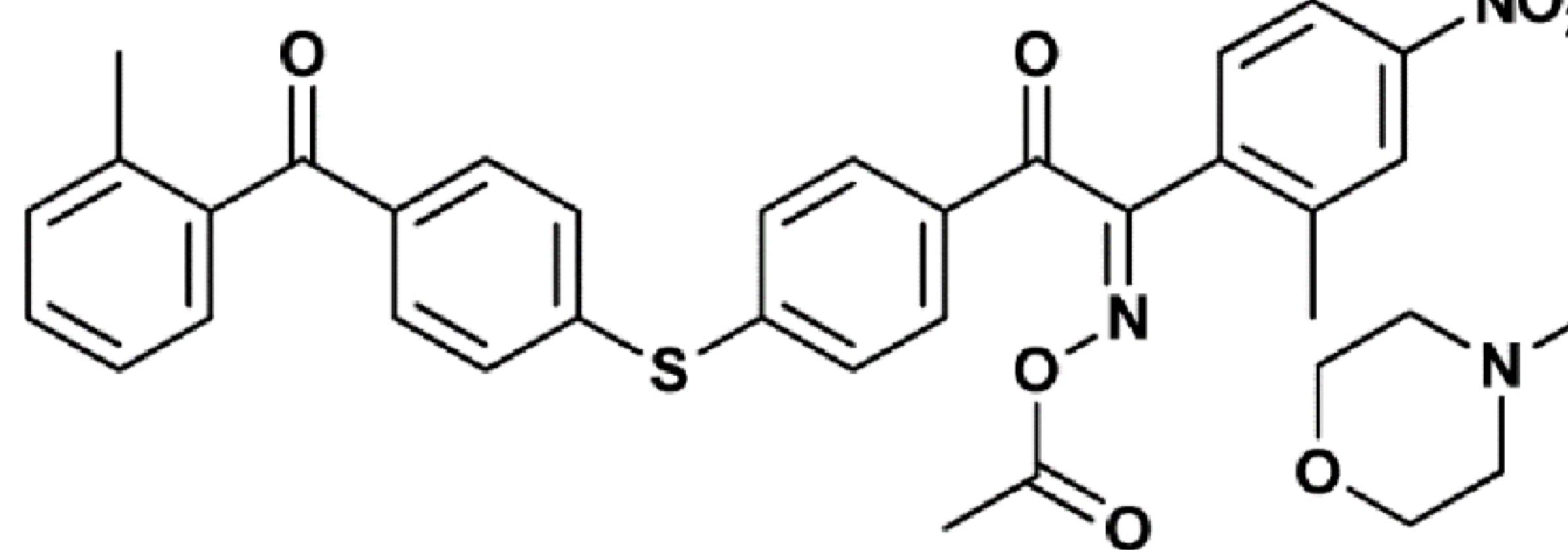
PI-31



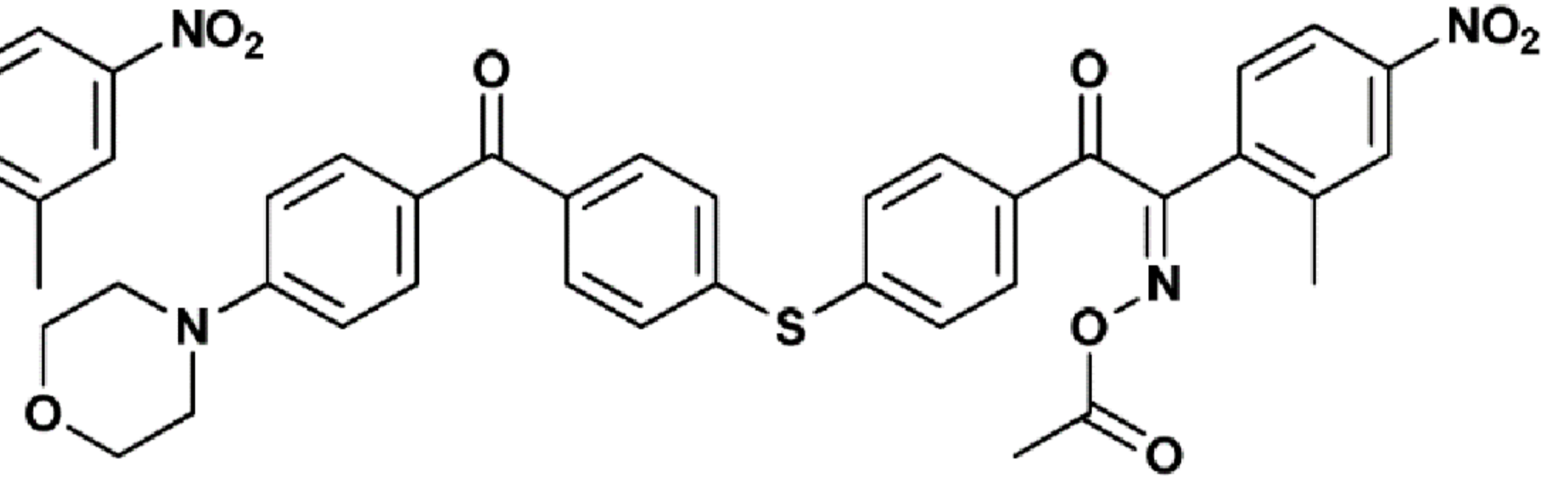
PI-32



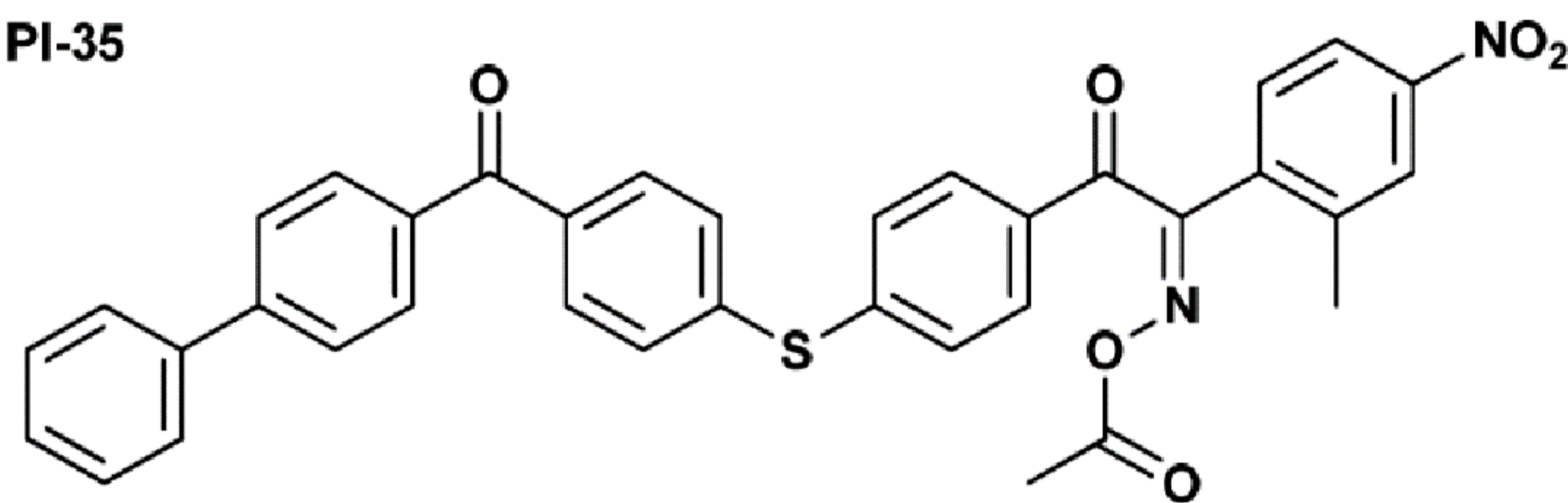
PI-33



PI-34

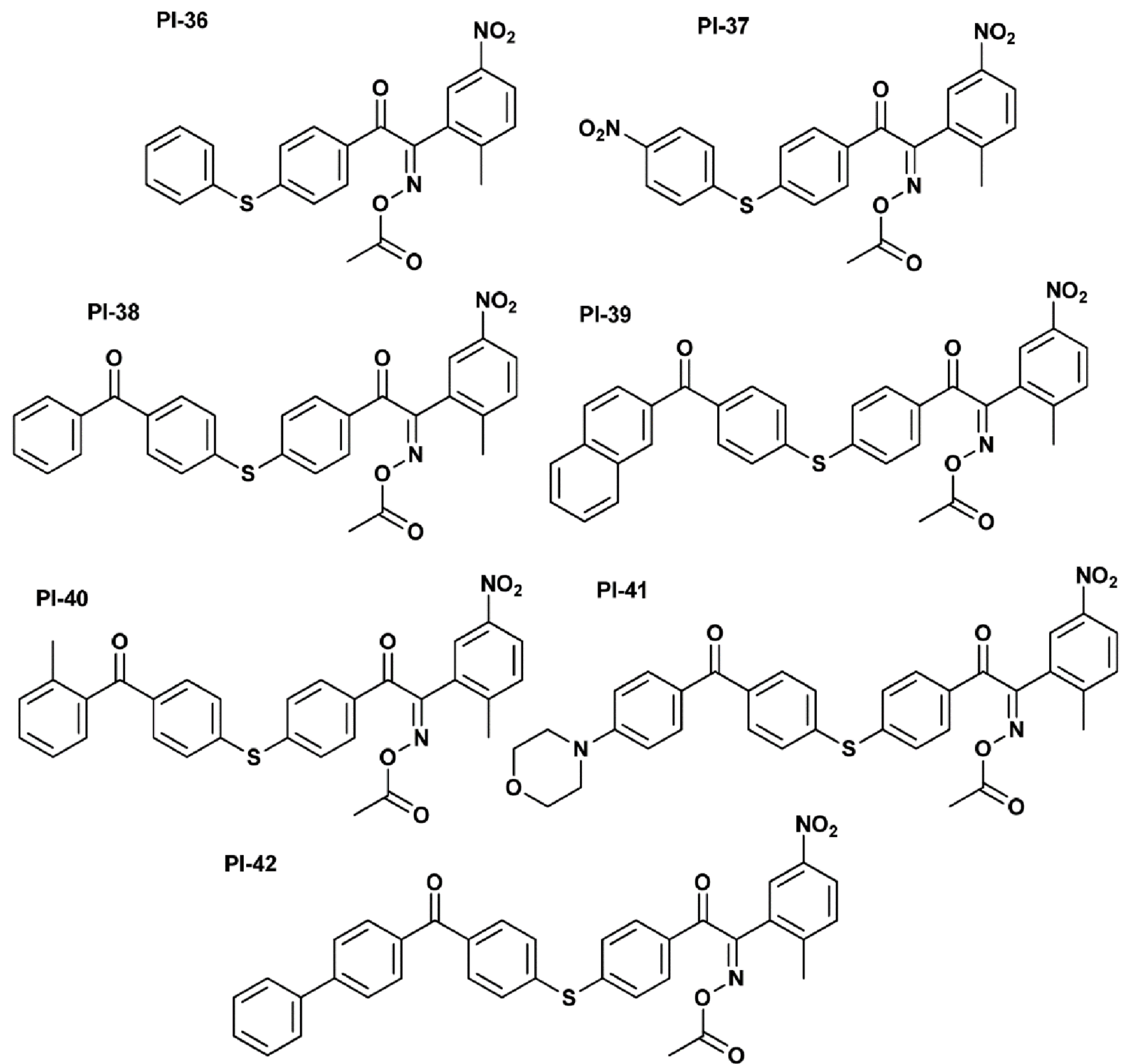


PI-35



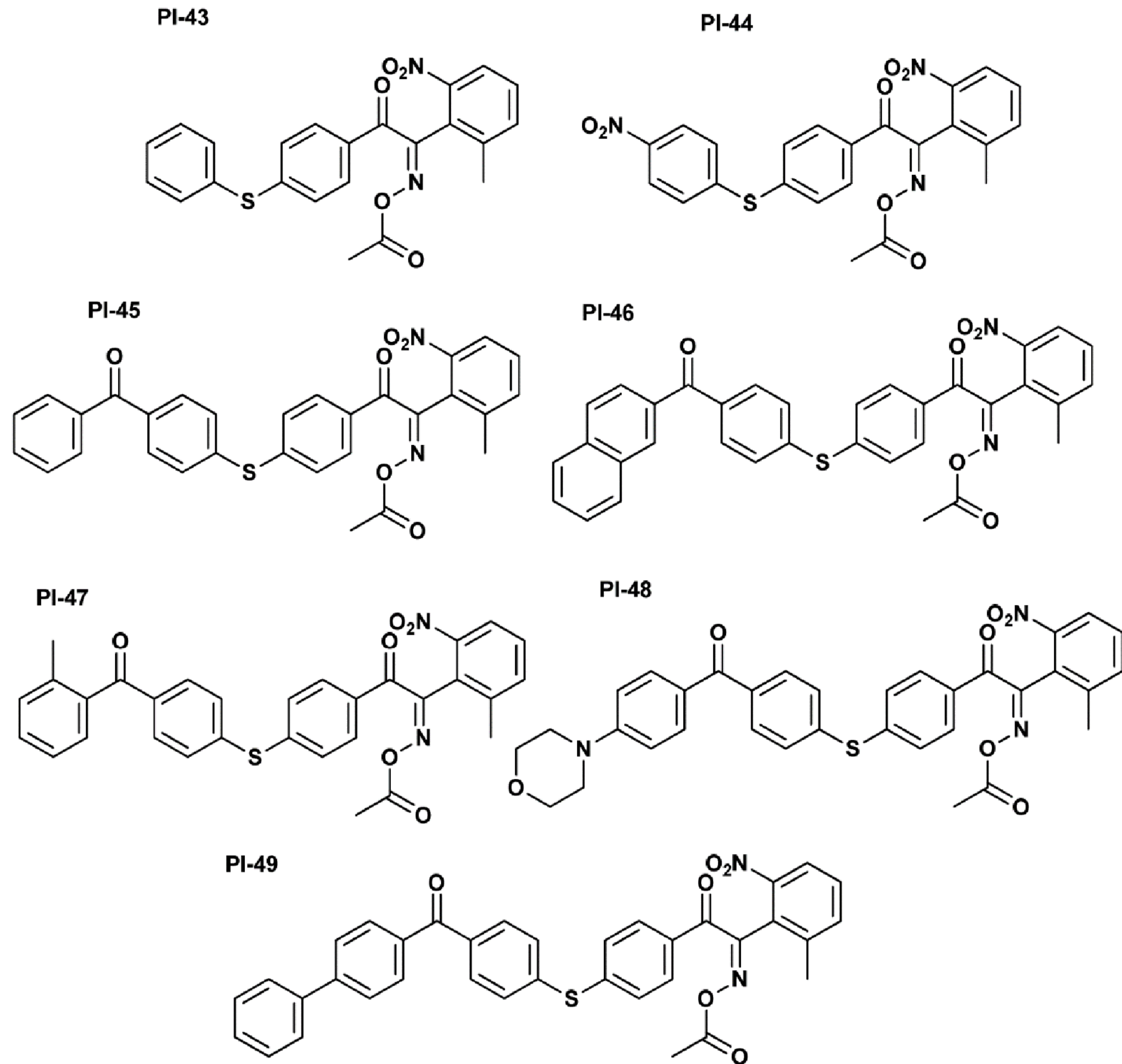
【0345】

[化58]



【0346】

[化59]

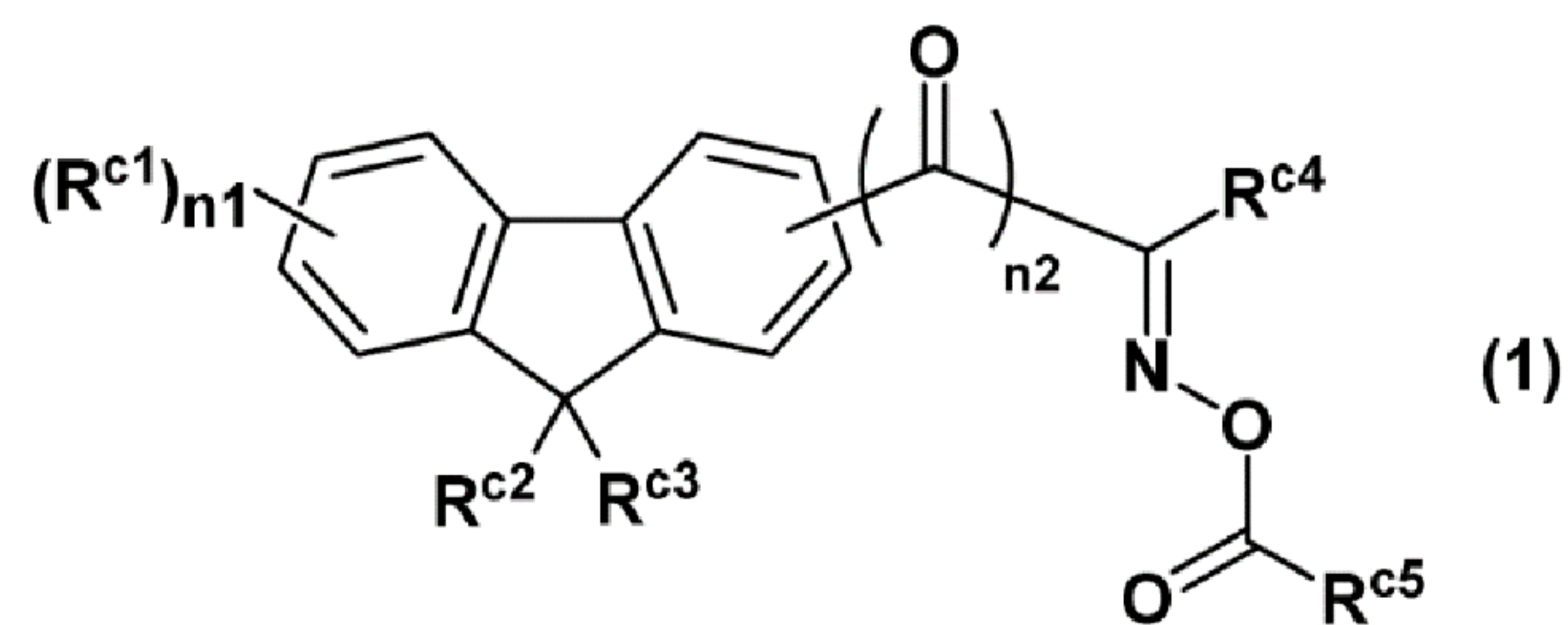


【0347】

又，就樹脂組合物之感度及硬化物之透明性之方面而言，作為脲酯化合物，尤佳為下述式(1)所示之脲酯化合物。

【0348】

[化60]



(式(1)中， R^{c1} 為氫原子、硝基或一價有機基， R^{c2} 及 R^{c3} 分別為可具有取代基之鏈狀烷基、可具有取代基之環狀有機基、或氫原子， R^{c2} 與 R^{c3} 可相互鍵結而形成環， R^{c4} 為一價有機基， R^{c5} 為氫原子、可具有取代基之碳原子數1以上11以下之烷基、或可具有取代基之芳基， $n1$ 為0以上4以下之整數， $n2$ 為0或1)

【0349】

式(1)中， R^{c1} 為氫原子、硝基或一價有機基。 R^{c1} 於式(1)中之萸環上，鍵結於與 $-(CO)_{n2}-$ 所示之基上鍵結之六員芳香環不同之六員芳香環。式(1)中， R^{c1} 對於萸環之鍵結位置並無特別限定。於式(1)所示之化合物具有1個以上之 R^{c1} 之情形時，就容易進行式(1)所示之化合物之合成之方面等而言，較佳為1個以上之 R^{c1} 中之1個鍵結於萸環中之2位。於 R^{c1} 為複數個之情形時，複數個 R^{c1} 可相同，亦可不同。

【0350】

於 R^{c1} 為有機基之情形時， R^{c1} 於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定，自各種有機基中適當選擇。作為 R^{c1} 為有機基時之較佳例，可例舉：烷基、烷氧基、環烷基、環烷氧基、飽和脂肪族醯基、飽和脂肪族醯氧基、烷氧基羰基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯氧基、可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之苯氧基羰基、可具有取代基之苯甲醯氧基、可具有取代基之苯基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘氧基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之萘氧基羰基、可具有取代基之萘甲醯氧基、可具有取代基之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、可具有取代基之雜環基羰基、經1個或2個有機基取代之胺基、咪啉-1-基、及吡啶-1-基等。

【0351】

於 R^{c1} 為烷基之情形時，烷基之碳原子數較佳為1以上20以下，更佳為1以上6以下。又，於 R^{c1} 為烷基之情形時，可為直鏈，亦可為支鏈。作為 R^{c1} 為烷基時之具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、正己基、正庚基、正辛基、異辛基、第二辛基、第三辛基、正壬基、異壬基、正癸基、及異癸基等。又，於 R^{c1} 為烷基之情形時，烷基可於碳鏈中包含醚鍵(-O-)。作為碳鏈中具有醚鍵之烷基之例，可例舉：甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基、乙氧基乙氧基乙基、丙氧基乙氧基乙基、及甲氧基丙基等。

【0352】

於 R^{c1} 為烷氧基之情形時，烷氧基之碳原子數較佳為1以上20以下，更佳為1以上6以下。又，於 R^{c1} 為烷氧基之情形時，可為直鏈，亦可為支鏈。作為 R^{c1} 為烷氧基時之具體例，可例舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、異戊氧基、第二戊氧基、第三戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、異辛氧基、第二辛氧基、第三辛氧基、正壬氧基、異壬氧基、正癸氧基、及異癸氧基等。又，於 R^{c1} 為烷氧基之情形時，烷氧基可於碳鏈中包含醚鍵(-O-)。作為碳鏈中具有醚鍵之烷氧基之例，可例舉：甲氧基乙氧基、乙氧基乙氧基、甲氧基乙氧基乙氧基、乙氧基乙氧基乙氧基、丙氧基乙氧基乙氧基、及甲氧基丙氧基等。

【0353】

於 R^{c1} 為環烷基或環烷氧基之情形時，環烷基或環烷氧基之碳原子數

較佳為3以上10以下，更佳為3以上6以下。作為 R^{c1} 為環烷基時之具體例，可例舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、及環辛基等。作為 R^{c1} 為環烷氧基時之具體例，可例舉：環丙氧基、環丁氧基、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、及環辛氧基等。

【0354】

於 R^{c1} 為飽和脂肪族醯基或飽和脂肪族醯氧基之情形時，飽和脂肪族醯基或飽和脂肪族醯氧基之碳原子數較佳為2以上21以下，更佳為2以上7以下。作為 R^{c1} 為飽和脂肪族醯基時之具體例，可例舉：乙醯基、丙醯基、正丁醯基、2-甲基丙醯基、正戊醯基、2,2-二甲基丙醯基、正己醯基、正庚醯基、正辛醯基、正壬醯基、正癸醯基、正十一碳醯基、正十二碳醯基、正十三碳醯基、正十四碳醯基、正十五碳醯基、及正十六碳醯基等。作為 R^{c1} 為飽和脂肪族醯氧基時之具體例，可例舉：乙醯氧基、丙醯氧基、正丁醯氧基、2-甲基丙醯氧基、正戊醯氧基、2,2-二甲基丙醯氧基、正己醯氧基、正庚醯氧基、正辛醯氧基、正壬醯氧基、正癸醯氧基、正十一碳醯氧基、正十二碳醯氧基、正十三碳醯氧基、正十四碳醯氧基、正十五碳醯氧基、及正十六碳醯氧基等。

【0355】

於 R^{c1} 為烷氧基羰基之情形時，烷氧基羰基之碳原子數較佳為2以上20以下，更佳為2以上7以下。作為 R^{c1} 為烷氧基羰基時之具體例，可例舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、異丙氧基羰基、正丁氧基羰基、異丁氧基羰基、第二丁氧基羰基、第三丁氧基羰基、正戊氧基羰基、異戊氧基羰基、第二戊氧基羰基、第三戊氧基羰基、正己氧基羰基、正庚氧基羰基、正辛氧基羰基、異辛氧基羰基、第二辛氧基羰基、第三辛

氧基羰基、正壬氧基羰基、異壬氧基羰基、正癸氧基羰基、及異癸氧基羰基等。

【0356】

於 R^{c1} 為苯基烷基之情形時，苯基烷基之碳原子數較佳為7以上20以下，更佳為7以上10以下。又，於 R^{c1} 為萘基烷基之情形時，萘基烷基之碳原子數較佳為11以上20以下，更佳為11以上14以下。作為 R^{c1} 為苯基烷基時之具體例，可例舉：苜基、2-苯基乙基、3-苯基丙基、及4-苯基丁基。作為 R^{c1} 為萘基烷基時之具體例，可例舉： α -萘基甲基、 β -萘基甲基、2-(α -萘基)乙基、及2-(β -萘基)乙基。於 R^{c1} 為苯基烷基或萘基烷基之情形時， R^{c1} 可於苯基或萘基上進而具有取代基。

【0357】

於 R^{c1} 為雜環基之情形時，雜環基為包含1個以上之N、S、O之五員或六員之單環，或為該單環彼此或者該單環與苯環縮合而成之雜環基。於雜環基為稠環之情形時，使構成稠環之單環之環數為3以下。雜環基可為芳香族基(雜芳基)，亦可為非芳香族基。作為構成該雜環基之雜環，可例舉：呋喃、噻吩、吡咯、呋唑、異呋唑、噻唑、噻二唑、異噻唑、咪唑、吡唑、三唑、吡啶、吡啶、嘧啶、嗒啶、苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚、異吲哚、吲哚嗪、苯并咪唑、苯并三唑、苯并呋唑、苯并噻唑、呋唑、噻吩、喹啉、異喹啉、喹啉、吡啶、吡啶、喹啉、吡啶、咪啶、咪啶、咪啶、四氫咪啶、及四氫呋喃等。於 R^{c1} 為雜環基之情形時，雜環基可進而具有取代基。

【0358】

於 R^{c1} 為雜環基羰基之情形時，雜環基羰基中所含之雜環基與 R^{c1} 為雜

環基之情形相同。

【0359】

於 R^{c1} 為經1個或2個有機基取代之胺基之情形時，有機基之較佳例可例舉：碳原子數1以上20以下之烷基、碳原子數3以上10以下之環烷基、碳原子數2以上21以下之飽和脂肪族醯基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之碳原子數7以上20以下之苯基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之碳原子數11以上20以下之萘基烷基、及雜環基等。該等較佳有機基之具體例與 R^{c1} 相同。作為經1個或2個有機基取代之胺基之具體例，可例舉：甲基胺基、乙基胺基、二乙基胺基、正丙基胺基、二正丙基胺基、異丙基胺基、正丁基胺基、二正丁基胺基、正戊基胺基、正己基胺基、正庚基胺基、正辛基胺基、正壬基胺基、正癸基胺基、苯基胺基、萘基胺基、乙醯基胺基、丙醯基胺基、正丁醯基胺基、正戊醯基胺基、正己醯基胺基、正庚醯基胺基、正辛醯基胺基、正癸醯基胺基、苯甲醯基胺基、 α -萘甲醯基胺基、及 β -萘甲醯基胺基等。

【0360】

作為 R^{c1} 中所包含之苯基、萘基、及雜環基進而具有取代基時之取代基，可例舉：碳原子數1以上6以下之烷基、碳原子數1以上6以下之烷氧基、碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯基、碳原子數2以上7以下之烷氧基羰基、碳原子數2以上7以下之飽和脂肪族醯氧基、具有碳原子數1以上6以下之烷基之單烷基胺基、具有碳原子數1以上6以下之烷基之二烷基胺基、咪啉-1-基、哌啉-1-基、鹵素、硝基、及氰基等。於 R^{c1} 中所包含之苯基、萘基、及雜環基進而具有取代基之情形時，該取代基之數於不會妨

礙本發明之目的之範圍內並無限定，較佳為1以上4以下。於 R^{c1} 中所包含之苯基、萘基、及雜環基具有複數個取代基之情形時，複數個取代基可相同，亦可不同。

【0361】

以上說明之基中，作為 R^{c1} ，若為硝基或 R^{c10} -CO-所示之基，則存在感度提高之傾向而較佳。 R^{c10} 於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定，可自各種有機基中選擇。關於作為 R^{c10} 較佳之基之例，可例舉：碳原子數1以上20以下之烷基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、及可具有取代基之雜環基。作為 R^{c10} ，該等基中，尤佳為2-甲基苯基、噻吩-2-基、及 α -萘基。

又，若 R^{c1} 為氫原子，則存在透明性變得良好之傾向而較佳。再者，若 R^{c1} 為氫原子且 R^{c4} 為後述式(1a)或(1b)所示之基，則存在透明性變得更良好之傾向。

【0362】

式(1)中， R^{c2} 及 R^{c3} 分別為可具有取代基之鏈狀烷基、可具有取代基之環狀有機基、或氫原子。 R^{c2} 與 R^{c3} 可相互鍵結而形成環。該等基中，作為 R^{c2} 及 R^{c3} ，較佳為可具有取代基之鏈狀烷基。於 R^{c2} 及 R^{c3} 為可具有取代基之鏈狀烷基之情形時，鏈狀烷基可為直鏈烷基，亦可為支鏈烷基。

【0363】

於 R^{c2} 及 R^{c3} 為不具有取代基之鏈狀烷基之情形時，鏈狀烷基之碳原子數較佳為1以上20以下，更佳為1以上10以下，尤佳為1以上6以下。作為 R^{c2} 及 R^{c3} 為鏈狀烷基時之具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊

基、第三戊基、正己基、正庚基、正辛基、異辛基、第二辛基、第三辛基、正壬基、異壬基、正癸基、及異癸基等。又，於 R^{c2} 及 R^{c3} 為烷基之情形時，烷基可於碳鏈中包含醚鍵(-O-)。作為碳鏈中具有醚鍵之烷基之例，可例舉：甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基、乙氧基乙氧基乙基、丙氧基乙氧基乙基、及甲氧基丙基等。

【0364】

於 R^{c2} 及 R^{c3} 為具有取代基之鏈狀烷基之情形時，鏈狀烷基之碳原子數較佳為1以上20以下，更佳為1以上10以下，尤佳為1以上6以下。於此情形時，取代基之碳原子數不包括於鏈狀烷基之碳原子數中。具有取代基之鏈狀烷基較佳為直鏈狀。

烷基可具有之取代基於不會妨礙本發明之目的之範圍內並無特別限定。作為取代基之較佳例，可例舉：氘基、鹵素原子、環狀有機基、及烷氧基羰基。作為鹵素原子，可例舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。該等中，較佳為氟原子、氯原子、溴原子。作為環狀有機基，可例舉：環烷基、芳香族烴基、雜環基。作為環烷基之具體例，與 R^{c1} 為環烷基時之較佳例相同。作為芳香族烴基之具體例，可例舉：苯基、萘基、聯苯基、蔥基、及菲基等。作為雜環基之具體例，與 R^{c1} 為雜環基時之較佳例相同。於 R^{c1} 為烷氧基羰基之情形時，烷氧基羰基中所含之烷氧基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，較佳為直鏈狀。烷氧基羰基中所含之烷氧基之碳原子數較佳為1以上10以下，更佳為1以上6以下。

【0365】

於鏈狀烷基具有取代基之情形時，取代基之數並無特別限定。較佳之取代基數根據鏈狀烷基之碳原子數而改變。取代基之數典型而言為1以

上20以下，較佳為1以上10以下，更佳為1以上6以下。

【0366】

於 R^{c2} 及 R^{c3} 為環狀有機基之情形時，環狀有機基可為脂環式基，亦可為芳香族基。作為環狀有機基，可例舉：脂肪族環狀烴基、芳香族烴基、雜環基。於 R^{c2} 及 R^{c3} 為環狀有機基之情形時，環狀有機基可具有之取代基與 R^{c2} 及 R^{c3} 為鏈狀烷基之情形相同。

【0367】

於 R^{c2} 及 R^{c3} 為芳香族烴基之情形時，芳香族烴基較佳為苯基，或為複數個苯環經由碳-碳鍵進行鍵結而形成之基，或為複數個苯環縮合而形成之基。於芳香族烴基為苯基，或為複數個苯環鍵結或縮合而形成之基之情形時，芳香族烴基中所含之苯環之環數並無特別限定，較佳為3以下，更佳為2以下，尤佳為1。作為芳香族烴基之較佳具體例，可例舉：苯基、萘基、聯苯基、蔥基、及菲基等。

【0368】

於 R^{c2} 及 R^{c3} 為脂肪族環狀烴基之情形時，脂肪族環狀烴基可為單環式，亦可為多環式。脂肪族環狀烴基之碳原子數並無特別限定，較佳為3以上20以下，更佳為3以上10以下。作為單環式之環狀烴基之例，可例舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、降萘基、異萘基、三環壬基、三環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等。

【0369】

於 R^{c2} 及 R^{c3} 為雜環基之情形時，雜環基為包含1個以上之N、S、O之五員或六員之單環，或為該單環彼此或者該單環與苯環縮合而成之雜環基。於雜環基為稠環之情形時，使構成稠環之單環之環數為3以下。雜環

於 A^{02} 為鹵素原子之情形時，較佳為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，更佳為氟原子、氯原子、溴原子。於 A^{02} 為鹵代烷之情形時，鹵代烷中所含之鹵素原子較佳為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，更佳為氟原子、氯原子、溴原子。鹵代烷可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，較佳為直鏈狀。於 A^{02} 為環狀有機基之情形時，環狀有機基之例與 R^{c2} 及 R^{c3} 作為取代基具有之環狀有機基相同。於 A^{02} 為烷氧基羰基之情形時，烷氧基羰基之例與 R^{c2} 及 R^{c3} 作為取代基具有之烷氧基羰基相同。

【0374】

作為 R^{c2} 及 R^{c3} 之較佳具體例，可例舉：乙基、正丙基、正丁基、正己基、正庚基、及正辛基等烷基；2-甲氧基乙基、3-甲氧基正丙基、4-甲氧基正丁基、5-甲氧基正戊基、6-甲氧基正己基、7-甲氧基正庚基、8-甲氧基正辛基、2-乙氧基乙基、3-乙氧基正丙基、4-乙氧基正丁基、5-乙氧基正戊基、6-乙氧基正己基、7-乙氧基正庚基、及8-乙氧基正辛基等烷氧基烷基；2-氰基乙基、3-氰基正丙基、4-氰基正丁基、5-氰基正戊基、6-氰基正己基、7-氰基正庚基、及8-氰基正辛基等氰基烷基；2-苯基乙基、3-苯基正丙基、4-苯基正丁基、5-苯基正戊基、6-苯基正己基、7-苯基正庚基、及8-苯基正辛基等苯基烷基；2-環己基乙基、3-環己基正丙基、4-環己基正丁基、5-環己基正戊基、6-環己基正己基、7-環己基正庚基、8-環己基正辛基、2-環戊基乙基、3-環戊基正丙基、4-環戊基正丁基、5-環戊基正戊基、6-環戊基正己基、7-環戊基正庚基、及8-環戊基正辛基等環烷基烷基；2-甲氧基羰基乙基、3-甲氧基羰基正丙基、4-甲氧基羰基正丁基、5-甲氧基羰基正戊基、6-甲氧基羰基正己基、7-甲氧基羰基正庚基、8-甲氧基羰基正辛基、2-乙氧基羰基乙基、3-乙氧基羰基正丙基、4-乙氧

基羰基正丁基、5-乙氧基羰基正戊基、6-乙氧基羰基正己基、7-乙氧基羰基正庚基、及8-乙氧基羰基正辛基等烷氧基羰基烷基；2-氯乙基、3-氯正丙基、4-氯正丁基、5-氯正戊基、6-氯正己基、7-氯正庚基、8-氯正辛基、2-溴乙基、3-溴正丙基、4-溴正丁基、5-溴正戊基、6-溴正己基、7-溴正庚基、8-溴正辛基、3,3,3-三氟丙基、及3,3,4,4,5,5,5-七氟正戊基等鹵代烷。

【0375】

作為 R^{c2} 及 R^{c3} ，上述中亦較佳之基為乙基、正丙基、正丁基、正戊基、2-甲氧基乙基、2-氰基乙基、2-苯基乙基、2-環己基乙基、2-甲氧基羰基乙基、2-氯乙基、2-溴乙基、3,3,3-三氟丙基、及3,3,4,4,5,5,5-七氟正戊基。

【0376】

作為 R^{c4} 之較佳有機基之例，與 R^{c1} 同樣地可例舉：烷基、烷氧基、環烷基、環烷氧基、飽和脂肪族醯基、烷氧基羰基、飽和脂肪族醯氧基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之苯氧基、可具有取代基之苯甲醯基、可具有取代基之苯氧基羰基、可具有取代基之苯甲醯氧基、可具有取代基之苯基烷基、可具有取代基之萘基、可具有取代基之萘氧基、可具有取代基之萘甲醯基、可具有取代基之萘氧基羰基、可具有取代基之萘甲醯氧基、可具有取代基之萘基烷基、可具有取代基之雜環基、可具有取代基之雜環基羰基、經1個或2個有機基取代之胺基、咪啉-1-基、及哌啉-1-基等。該等基之具體例與關於 R^{c1} 所說明之該等基之具體例相同。又，作為 R^{c4} ，亦較佳為環烷基烷基、可於芳香環上具有取代基之苯氧基烷基、可於芳香環上具有取代基之苯硫基烷基。苯氧基烷基及苯硫基烷基可具有之

取代基與 R^{c1} 中所含之苯基可具有之取代基相同。

【0377】

有機基中，作為 R^{c4} ，較佳為烷基、環烷基、可具有取代基之苯基、或環烷基烷基、可於芳香環上具有取代基之苯硫基烷基。作為烷基，較佳為碳原子數1以上20以下之烷基，更佳為碳原子數1以上8以下之烷基，尤佳為碳原子數1以上4以下之烷基，最佳為甲基。可具有取代基之苯基中，較佳為甲基苯基，更佳為2-甲基苯基。環烷基烷基中所含之環烷基之碳原子數較佳為5以上10以下，更佳為5以上8以下，尤佳為5或6。環烷基烷基中所含之伸烷基之碳原子數較佳為1以上8以下，更佳為1以上4以下，尤佳為2。環烷基烷基中，較佳為環戊基乙基。可於芳香環上具有取代基之苯硫基烷基中所含之伸烷基之碳原子數較佳為1以上8以下，更佳為1以上4以下，尤佳為2。可於芳香環上具有取代基之苯硫基烷基中，較佳為2-(4-氯苯硫基)乙基。

【0378】

又，作為 R^{c4} ，亦較佳為 $-A^{03}-CO-O-A^{04}$ 所示之基。 A^{03} 為二價有機基，較佳為二價烴基，且較佳為伸烷基。 A^{04} 為一價有機基，較佳為一價烴基。

【0379】

於 A^{03} 為伸烷基之情形時，伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，較佳為直鏈狀。於 A^{03} 為伸烷基之情形時，伸烷基之碳原子數較佳為1以上10以下，更佳為1以上6以下，尤佳為1以上4以下。

【0380】

作為 A^{04} 之較佳例，可例舉：碳原子數1以上10以下之烷基、碳原子

數7以上20以下之芳烷基、及碳原子數6以上20以下之芳香族烴基。作為 A^{04} 之較佳具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、苯基、萘基、苄基、苯乙基、 α -萘基甲基、及 β -萘基甲基等。

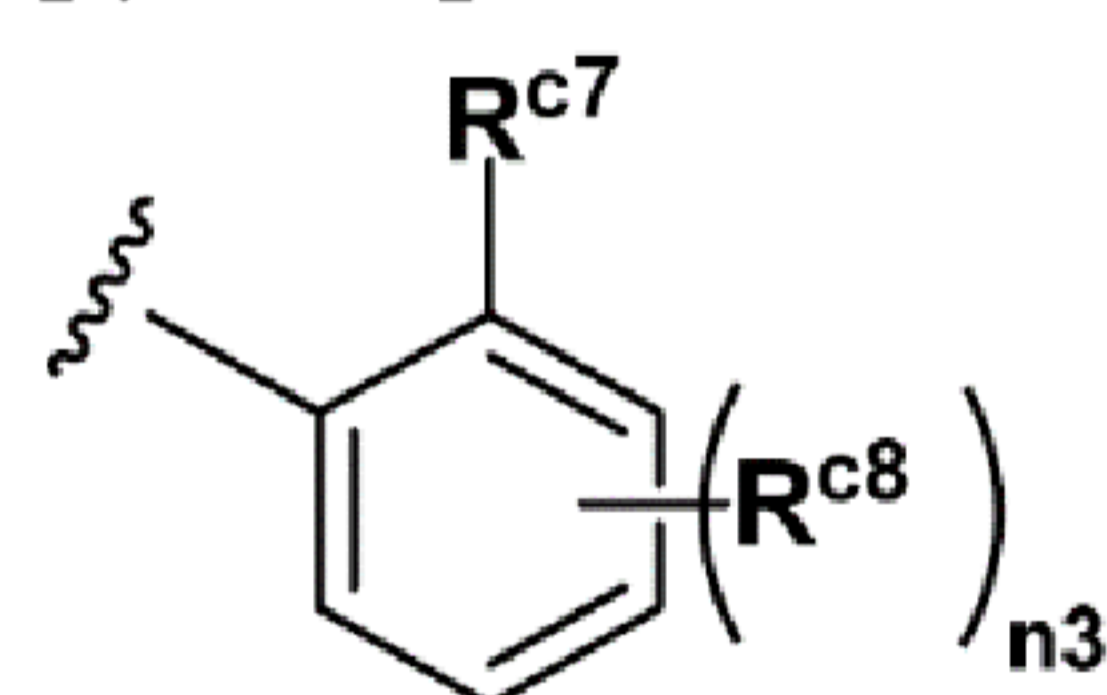
【0381】

作為 $-A^{03}-CO-O-A^{04}$ 所示之基之較佳具體例，可例舉：2-甲氧基羰基乙基、2-乙氧基羰基乙基、2-正丙氧基羰基乙基、2-正丁氧基羰基乙基、2-正戊氧基羰基乙基、2-正己氧基羰基乙基、2-苄氧基羰基乙基、2-苯氧基羰基乙基、3-甲氧基羰基正丙基、3-乙氧基羰基正丙基、3-正丙氧基羰基正丙基、3-正丁氧基羰基正丙基、3-正戊氧基羰基正丙基、3-正己氧基羰基正丙基、3-苄氧基羰基正丙基、及3-苯氧基羰基正丙基等。

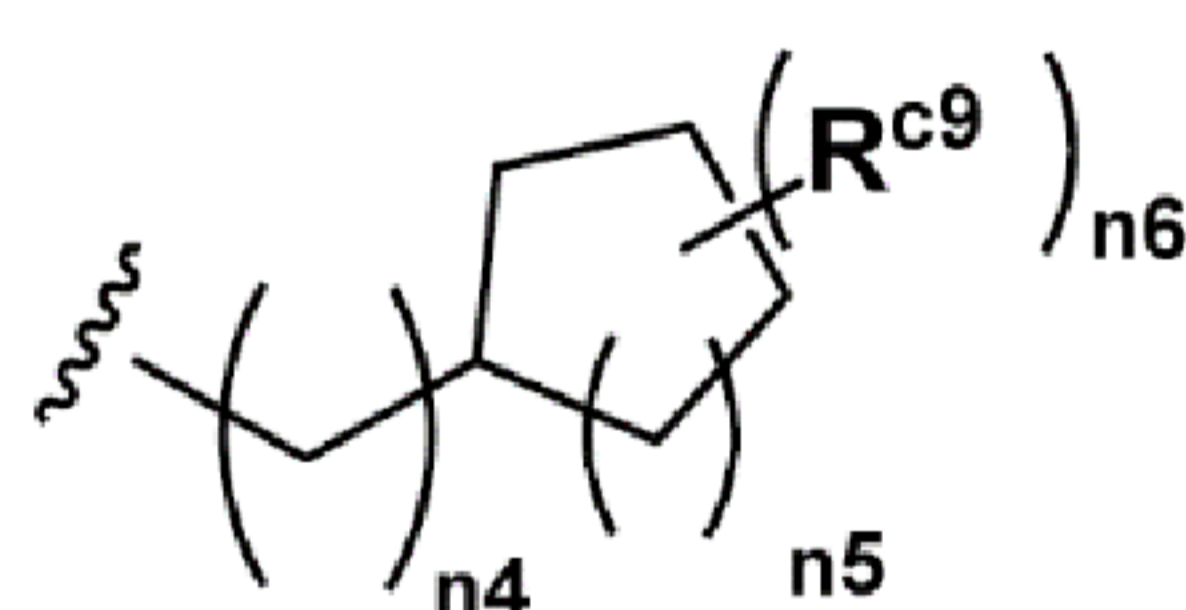
【0382】

以上，對 R^{c4} 進行了說明，作為 R^{c4} ，較佳為下述式(1a)或下述式(1b)所示之基。

[化61]



(1a)



(1b)

(式(1a)及式(1b)中， R^{c7} 及 R^{c8} 分別為有機基， $n3$ 為0以上4以下之整數，於 R^{c7} 及 R^{c8} 位於苯環上相鄰之位置之情形時， R^{c7} 與 R^{c8} 可相互鍵結而形成環， $n4$ 為1以上8以下之整數， $n5$ 為1以上5以下之整數， $n6$ 為0以上($n5 + 3$)以下之整數， R^{c9} 為有機基)

【0383】

關於式(1a)中之 R^{c7} 及 R^{c8} 之有機基之例與 R^{c1} 相同。作為 R^{c7} ，較佳為烷基或苯基。於 R^{c7} 為烷基之情形時，其碳原子數較佳為1以上10以下，更佳為1以上5以下，尤佳為1以上3以下，最佳為1。即， R^{c7} 最佳為甲基。於 R^{c7} 與 R^{c8} 鍵結而形成環之情形時，該環可為芳香族環，亦可為脂肪族環。作為式(1a)所示之基且為 R^{c7} 與 R^{c8} 形成環之基之較佳例，可例舉：萘-1-基、1,2,3,4-四氫萘-5-基等。上述式(1a)中， $n3$ 為0以上4以下之整數，較佳為0或1，更佳為0。

【0384】

上述式(1b)中， R^{c9} 為有機基。作為有機基，可例舉與關於 R^{c1} 所說明之有機基同樣之基。有機基中，較佳為烷基。烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。烷基之碳原子數較佳為1以上10以下，更佳為1以上5以下，尤佳為1以上3以下。作為 R^{c9} ，可較佳地例示甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等，該等中，更佳為甲基。

【0385】

上述式(1b)中， $n5$ 為1以上5以下之整數，較佳為1以上3以下之整數，更佳為1或2。上述式(1b)中， $n6$ 為0以上($n5 + 3$)以下，較佳為0以上3以下之整數，更佳為0以上2以下之整數，尤佳為0。上述式(1b)中， $n4$ 為1以上8以下之整數，較佳為1以上5以下之整數，更佳為1以上3以下之整數，尤佳為1或2。

【0386】

式(1)中， R^{c5} 為氫原子、可具有取代基之碳原子數1以上11以下之烷基、或可具有取代基之芳基。作為 R^{c5} 為烷基時可具有之取代基，可較佳地例示：苯基、萘基等。又，作為 R^{c1} 為芳基時可具有之取代基，可較佳

地例示：碳原子數1以上5以下之烷基、烷氧基、鹵素原子等。

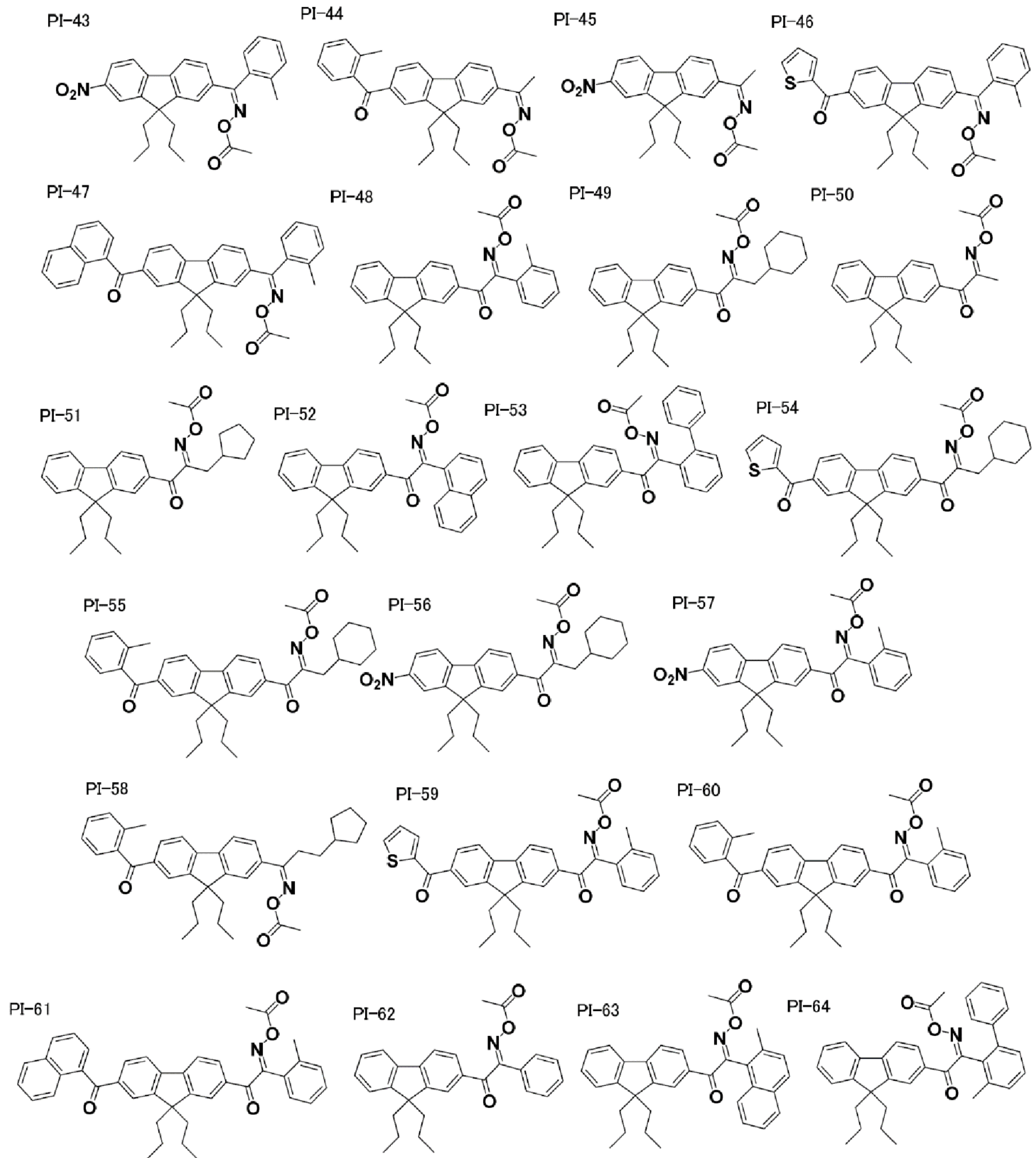
【0387】

式(1)中，作為 R^{c5} ，可較佳地例示氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、苯基、苄基、甲基苯基、萘基等，該等中，更佳為甲基或苯基。

【0388】

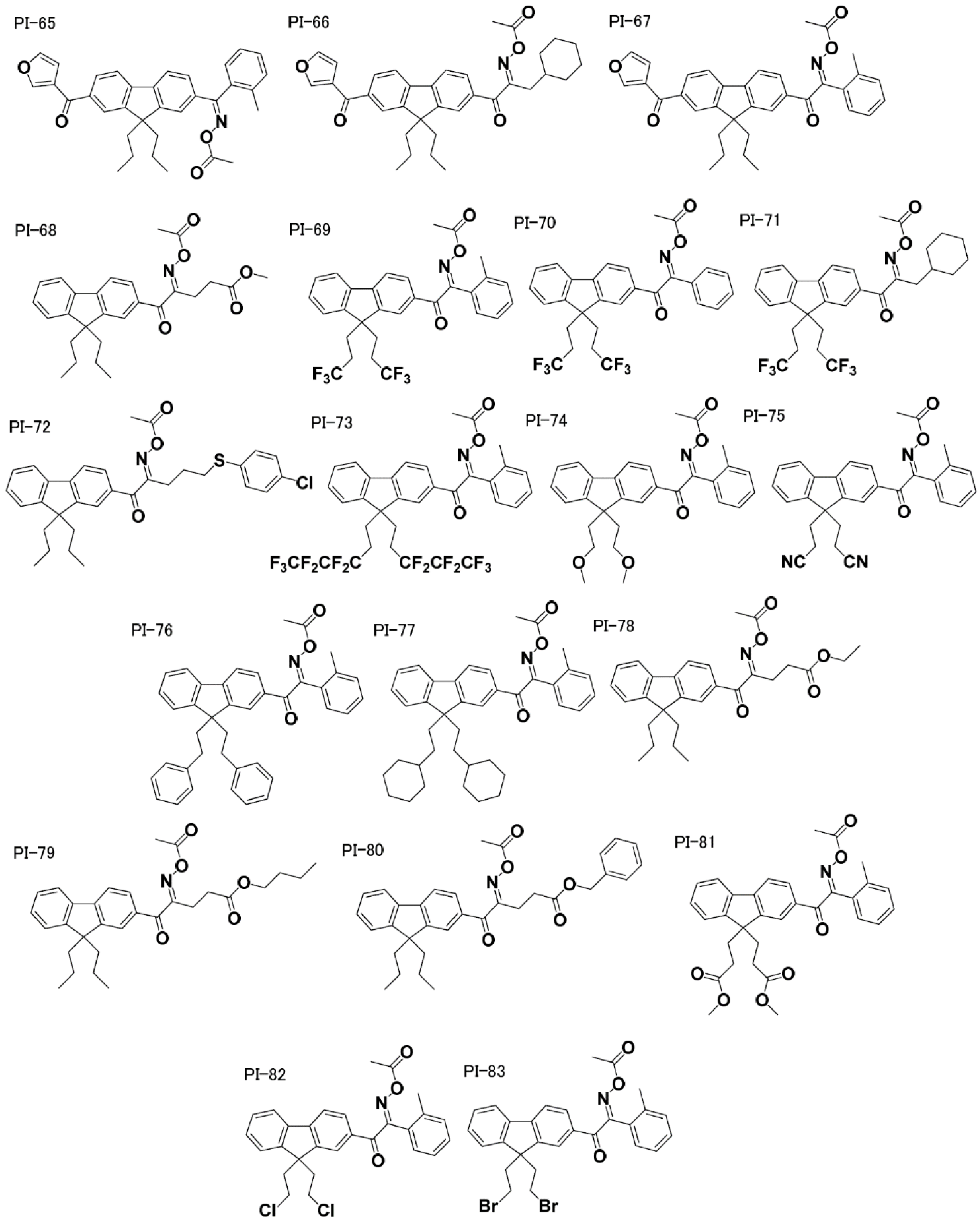
作為式(1)所示之化合物之較佳具體例，可例舉以下之PI-43～PI-83。

[化62]



【0389】

[化63]



【0390】

光聚合起始劑(C)之含量相對於除後述溶劑(S)之質量以外之樹脂組合物之質量(固形物成分整體)，較佳為0.5質量%以上30質量%以下，更佳為1質量%以上20質量%以下。藉由將光聚合起始劑(C)之含量設為上述範

圍，可獲得硬化性良好之樹脂組合物。

【0391】

可對光聚合起始劑(C)組合光起始助劑。作為光起始助劑，可例舉：
三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三異丙醇胺、4-二甲基胺基苯甲酸甲酯、4-二
甲基胺基苯甲酸乙酯、4-二甲基胺基苯甲酸異戊酯、4-二甲基胺基苯甲酸
2-乙基己酯、苯甲酸2-二甲基胺基乙酯、N,N-二甲基對甲苯胺、4,4'-雙
(二甲基胺基)二苯甲酮、9,10-二甲氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、
9,10-二乙氧基蒽、2-乙基-9,10-二乙氧基蒽、2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯
并呋唑、2-巰基苯并咪唑、2-巰基-5-甲氧基苯并噻唑、3-巰基丙酸、3-巰
基丙酸甲酯、季戊四醇四巰基乙酸酯、3-巰基丙酸酯等硫醇化合物等。該
等光起始助劑可單獨使用或組合兩種以上而使用。

【0392】

• 有機溶劑(S)

第2樹脂組合物典型而言可出於調整塗佈性之目的等而含有有機溶劑
(S)。作為有機溶劑(S)，可使用與關於第1樹脂組合物所說明之有機溶劑
同樣之有機溶劑。

【0393】

有機溶劑(S)之使用量可根據樹脂組合物之用途而適當決定。作為有
機溶劑(S)之使用量，舉一例而言，可例舉樹脂組合物之固形物成分濃度
為1質量%以上50質量%以下之範圍之量。

【0394】

• 其他成分

樹脂組合物中，可視需要含有上述成分以外之其他各種添加劑。具

體而言，可例示：分散助劑、填充劑、填料、密接促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗凝聚劑、熱聚合抑制劑、消泡劑、界面活性劑等。

【0395】

又，第2樹脂組合物亦可含有不與(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)反應之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)。就易於形成相對介電常數較低之硬化物之方面而言，樹脂組合物較佳為不包含含有環氧基之環狀矽氧烷化合物。於樹脂組合物包含含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之情形時，其含量相對於除有機溶劑(S)之質量以外之樹脂組合物之質量而言較佳為40質量%以下，更佳為10質量%以下，進而較佳為1質量%以下。

【0396】

《硬化物及硬化物之製造方法》

可藉由對上述樹脂組合物進行加熱及/或曝光而製造硬化物。於製造硬化物時，進行加熱、曝光、及加熱與曝光兩者之哪一種係考慮硬化物組合物之組成而適當決定。上述樹脂組合物之硬化物由於顯示較低之相對介電常數，故而適宜地用作各種圖像顯示裝置用顯示面板中之絕緣體等膜之材料。

【0397】

硬化物之相對介電常數以於頻率0.1 MHz下測定之值計，較佳為3.3以下，更佳為3.2以下，進而較佳為3.1以下。

作為相對介電常數之測定方法，較佳地應用水銀探針法。作為可利用水銀探針法進行相對介電常數測定之裝置，舉一例而言，可例舉SSM-495(Semilab Japan公司製造)。

作為相對介電常數之測定方法之較佳一例，可例舉如下方法：利用

以下之1)~4)之步驟形成膜狀之硬化物之後，利用水銀探針法對所形成之硬化物進行相對介電常數測定。

1)於矽晶圓上塗佈樹脂組合物而形成塗佈膜。

2)將所形成之塗佈膜於100°C加熱120秒。

3)於樹脂組合物含有光聚合起始劑或感光性硬化劑之情形時，對塗佈膜任意地以1 kJ/cm²之曝光量進行曝光。

4)視需要將曝光後之塗佈膜於230°C加熱20分鐘。

【0398】

硬化物之形狀並無特別限定，較佳為膜狀。於硬化物為膜之情形時，其厚度較佳為10 nm以上30000 nm以下，更佳為50 nm以上1500 nm以下，進而較佳為100 nm以上1000 nm以下。

【0399】

於硬化物之形狀為膜狀之情形時，較佳為對塗佈於基板上之樹脂組合物之塗佈膜進行加熱及/或曝光。塗佈方法並無特別限定，例如可例舉使用輥式塗佈機、反向塗佈機、棒式塗佈機等接觸轉印型塗佈裝置，或旋轉器(旋轉式塗佈裝置)、淋幕式流塗機等非接觸型塗佈裝置進行塗佈之方法。

【0400】

較佳為對上述塗佈後之塗佈膜進行乾燥(預烘烤)。乾燥方法並無特別限定，例如可例舉如下方法：(1)利用加熱板於80°C以上120°C以下、較佳為90°C以上100°C以下之溫度下使其乾燥60秒以上120秒以下之方法；(2)於室溫下放置數小時~數天之方法；(3)放入熱風加熱器或紅外線加熱器中數十分鐘~數小時而去除溶劑之方法等。

再者，可與乾燥同時進行樹脂組合物之硬化。

【0401】

於將樹脂組合物加熱而形成硬化物之情形時，加熱溫度及加熱時間只要使硬化良好地進行，且硬化物不會產生熱劣化或熱分解，則並無特別限定。加熱溫度例如較佳為80°C以上300°C以下，更佳為100°C以上280°C以下，進而較佳為120°C以上250°C以下。加熱時間例如較佳為10秒以上12小時以下，更佳為1分鐘以上6小時以下，且更佳為2分鐘以上3小時以下。

【0402】

於對樹脂組合物進行曝光而形成硬化物之情形時，曝光條件只要使硬化良好地進行，則並無特別限定。曝光例如藉由照射紫外線、準分子雷射光等活性能量線而進行。照射之能量線量並無特別限制，例如可例舉3 mJ/cm²以上2000 mJ/cm²以下。

【0403】

《經圖案化之硬化膜之製造方法》

於使用含有感光性硬化劑之上述第1樹脂組合物或上述第2樹脂組合物作為樹脂組合物之情形時，可形成藉由應用光微影法而圖案化後之硬化膜。

具體而言，藉由包括以下步驟之方法而製造經圖案化之硬化膜：

將含有感光性硬化劑之上述第1樹脂性組合物或上述第2樹脂組合物塗佈於基板上而形成塗佈膜；

對於塗佈膜，位置選擇性地進行曝光；

利用顯影液對曝光後之塗佈膜進行顯影而使上述塗佈膜圖案化；及

對經圖案化之塗佈膜進行加熱。

【0404】

關於經圖案化之硬化膜，其膜厚如以上關於硬化膜所述般。

上述經圖案化之硬化膜之製造方法中，塗佈方法如以上關於硬化膜之製造方法所述般。曝光條件如以上關於硬化膜之製造方法所述般。位置選擇性之曝光例如經由負型之光罩而進行。關於曝光後之加熱條件，可應用以上關於硬化膜之製造方法所述之熱硬化之條件。

【0405】

顯影方法並無特別限定，例如可使用浸漬法、噴霧法等。作為顯影液之具體例，可例舉：樹脂組合物可含有之有機溶劑(S)；單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等有機系之顯影液；例如以濃度0.02質量%以上10質量%以下含有氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、氨、四級銨鹽等之鹼性水溶液。

於樹脂組合物為含有感光性硬化劑之第1樹脂組合物之情形時，較佳為樹脂組合物可含有之有機溶劑(S)。

於樹脂組合物為第2樹脂組合物之情形時，作為顯影液，較佳為鹼性顯影液。作為鹼性顯影液，較佳為例如濃度0.05質量%以上10質量%以下、較佳為濃度0.05質量%以上3質量%以下之氫氧化四甲基銨水溶液。

[實施例]

【0406】

以下，基於實施例對本發明更詳細地進行說明，但本發明並不受該等實施例限定。

【0407】

[實施例1]

將容量300 mL之玻璃製三口燒瓶之內部置換成氮氣氛圍之後，使燒瓶之內溫成為80°C。其次，將二乙二醇甲基乙基醚(MEDG)5.18 g加入燒瓶內。

另外，於容量300 mL之玻璃製樣品瓶內，加入包含甲基丙烯酸12質量%、甲基丙烯酸三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯17質量%以及甲基丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯71質量%之單體混合物29 g、作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯5 g、及MEDG 62 g，製備聚合溶液。

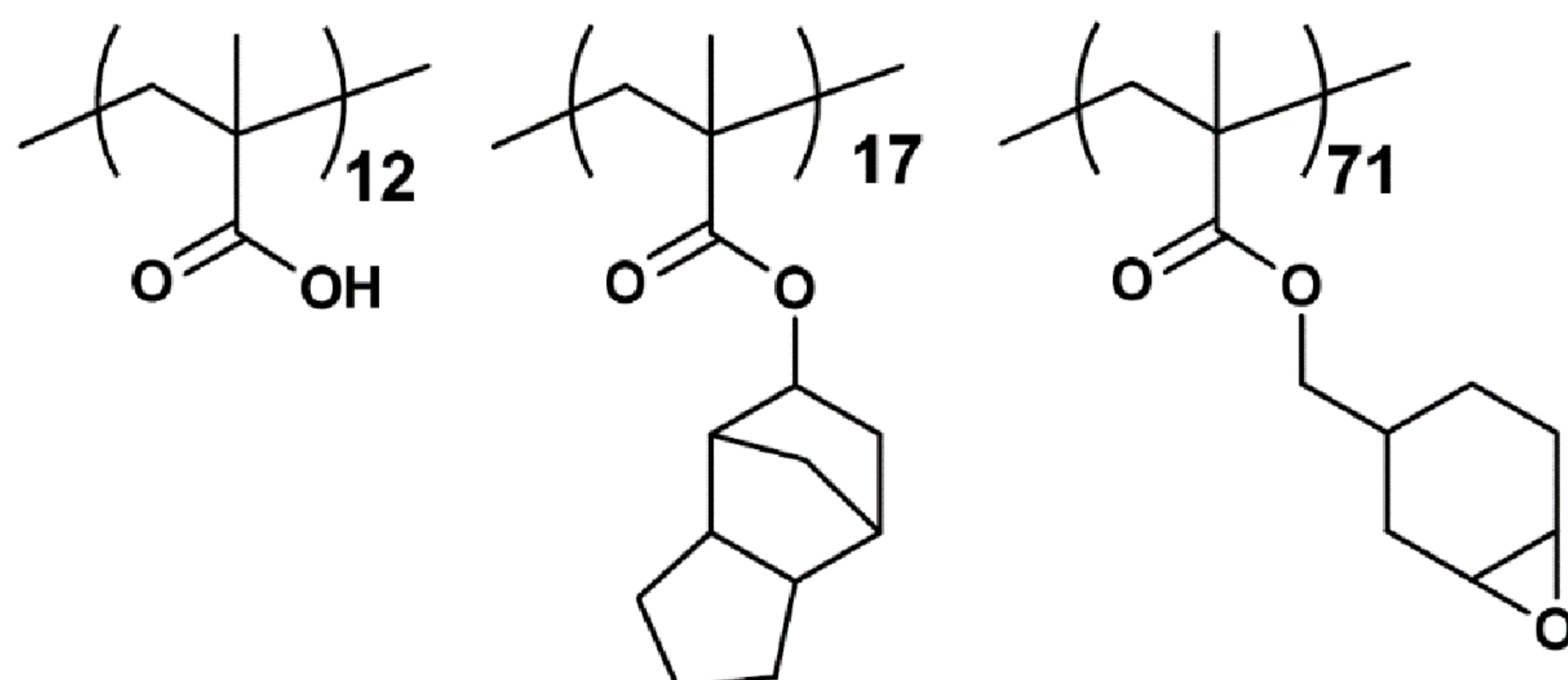
於80°C下，將所得之聚合溶液以2小時滴下至三口燒瓶中之後，於80°C繼續攪拌2小時以繼續進行聚合反應。

其結果，獲得含有下述結構單元比率之(甲基)丙烯酸樹脂(樹脂P1)50 g的(甲基)丙烯酸樹脂之MEDG溶液(濃度30質量%)。括號之右下之數值為各結構單元之比率(質量%)。

關於所得之(甲基)丙烯酸樹脂，利用凝膠滲透層析法測定聚苯乙烯換算之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為9000。

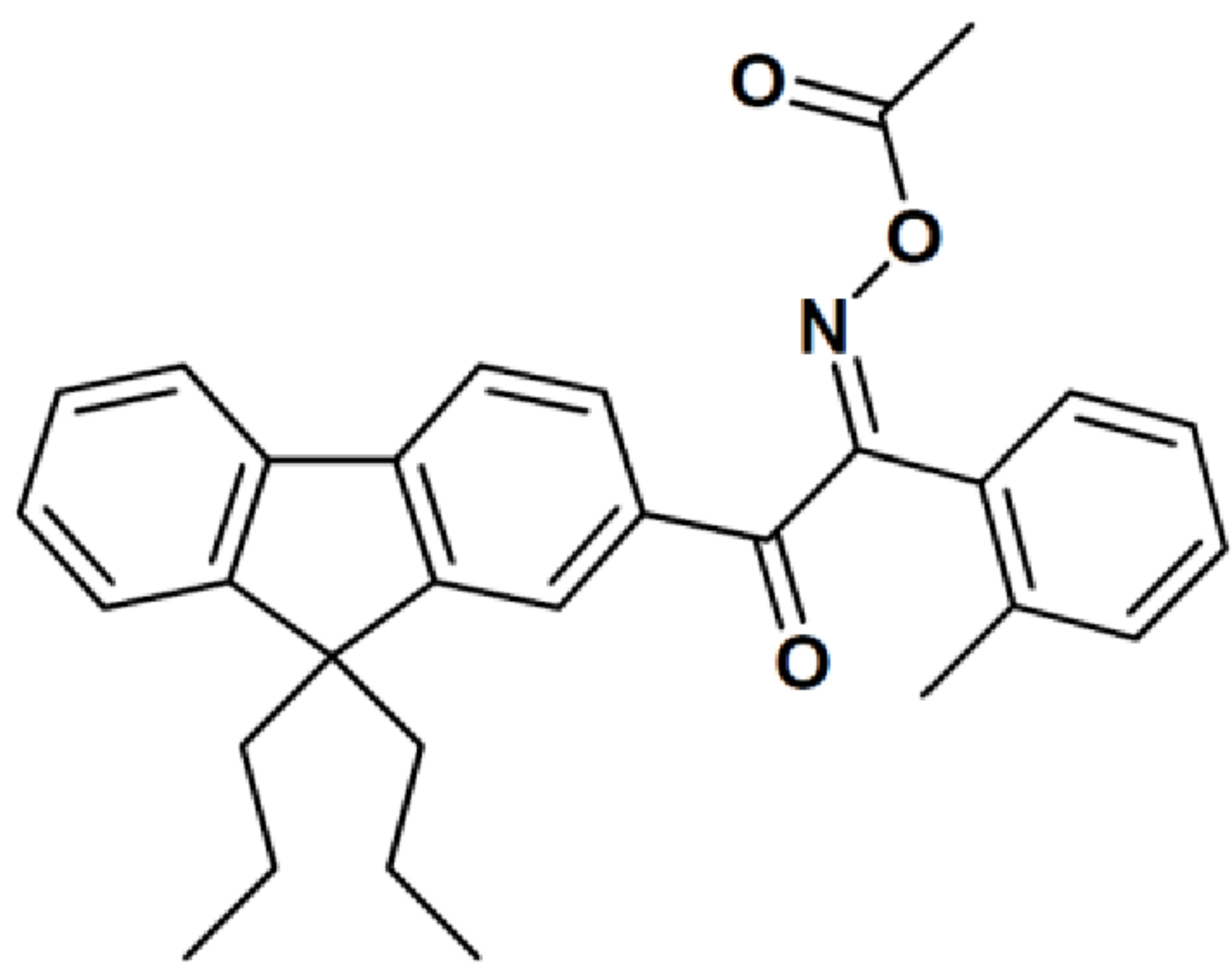
[化64]

P1



【0408】

繼而，於所得之樹脂P1之溶液中，加入下述結構之含有環氧基之環



【0411】

於實施例2、比較例1及比較例2中，使用IR1010(BASF Japan公司製造)作為抗氧化劑。使用3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷作為矽烷偶合劑。使用BYK-310(BYK-Chemie公司製造)作為界面活性劑。使用MEDG與丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)作為有機溶劑。

【0412】

將下表1中記載之種類之各成分，以下表1中記載之比率(質量%)加以混合而獲得實施例2、比較例1及比較例2之硬化性樹脂組合物。使用所得之實施例2、比較例1及比較例2之樹脂組合物，依照下述配方進行硬化物之相對介電常數之測定與硬化物之光線透過率之測定(波長380~780 nm)。將該等之評價結果記載於表1。

【0413】

<相對介電常數測定>

利用旋轉器於矽晶圓上塗佈樹脂組合物而形成塗佈膜。於100℃下將所形成之塗佈膜加熱120秒之後，進而於230℃下加熱20分鐘而形成膜厚1 μm之硬化膜。

對於所形成之硬化膜，使用SSM-495(Semilab Japan公司製造)以0.1 MHz之測定頻率測定硬化膜之相對介電常數。

【0414】

< 光線透過率測定 >

利用旋轉器於玻璃基板上塗佈樹脂組合物而形成塗佈膜。於100℃下將所形成之塗佈膜加熱120秒。對於加熱後之塗佈膜，使用曝光裝置(TME-150PRO，TOPCON公司製造)以20 mW/cm²之曝光量進行塗佈膜之曝光。對於曝光後之塗佈膜，於230℃下進行20分鐘之加熱而獲得膜厚3 μm之硬化膜。利用MCPD-3700(大塚電子公司製造)測定所得之硬化膜之光線透過率(波長380~780 nm)。

【0415】

[表1]

		實施例2	比較例1	比較例2
矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂	種類	樹脂P2	-	-
	質量%	14.48	-	-
(甲基)丙烯酸樹脂	種類	-	樹脂P1	樹脂P1
	質量%	-	14.48	12.9
含有環氧基之環狀矽氧烷化合物	種類	-	-	化合物C1
	質量%	-	-	1.58
光聚合性單體	質量%	7.25	7.25	7.25
光聚合起始劑	質量%	0.88	0.88	0.88
抗氧化劑	質量%	0.10	0.10	0.10
矽烷偶合劑	質量%	0.22	0.22	0.22
界面活性劑	質量%	0.04	0.04	0.04
MEDG	質量%	30.80	30.80	30.80
PGMEA	質量%	46.23	46.23	46.23
相對介電常數		3.3	3.6	3.5
光線透過率		99%	99%	99%

【0416】

根據表1可知，含有樹脂P2之實施例2之樹脂組合物可提供相對介電常數較低且透明之硬化物，該樹脂P2係藉由使包含源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂、與含有環氧基之矽氧烷化合物反應而獲得之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂。

另一方面，可知含有未經含有環氧基之矽氧烷化合物改質之(甲基)丙

烯酸樹脂，或組合含有(甲基)丙烯酸樹脂與含有環氧基之矽氧烷化合物之比較例1及比較例2之樹脂組合物可提供雖為透明但相對介電常數較高之硬化物。

【0417】

[實施例3]

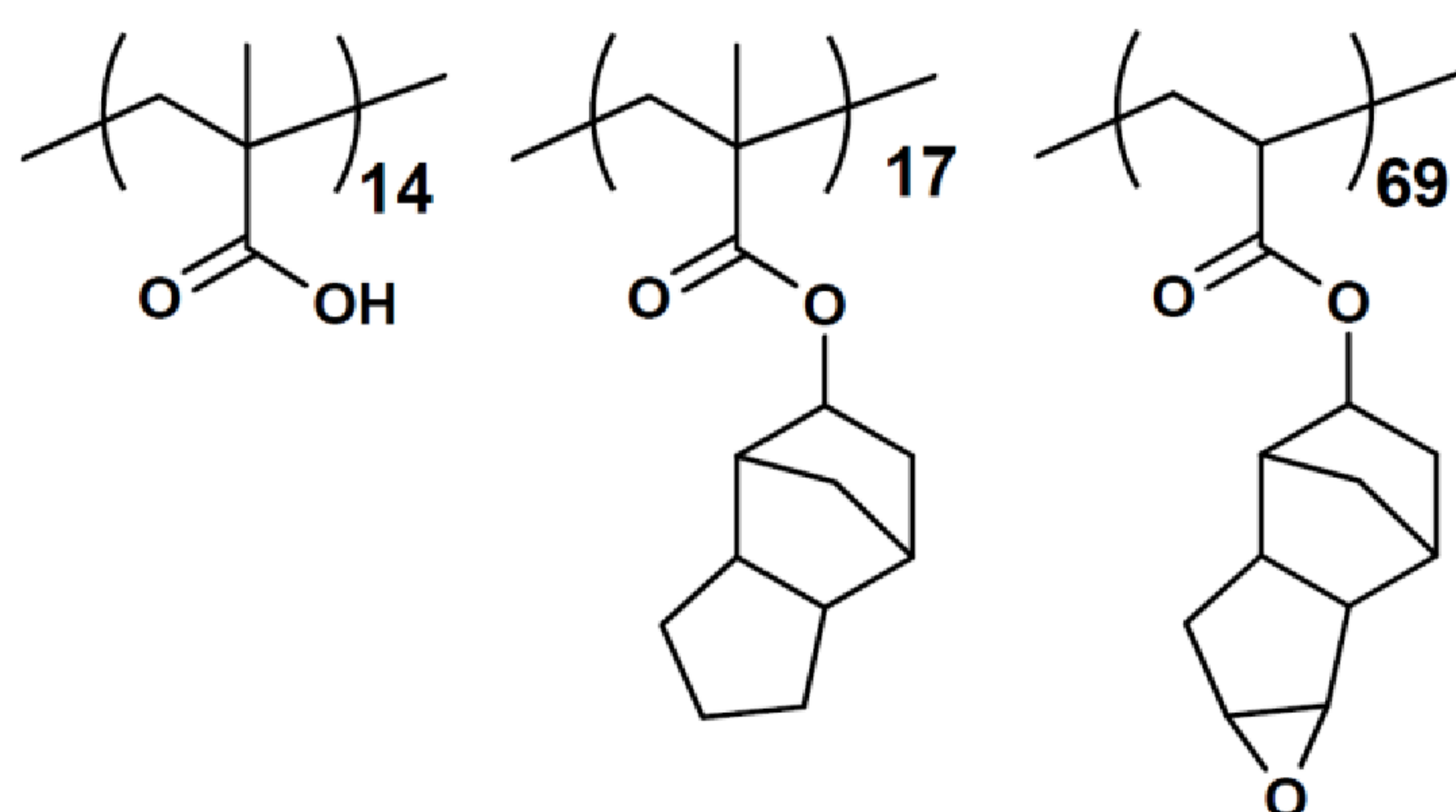
將實施例1中使用之單體混合物換成包含甲基丙烯酸14質量%、甲基丙烯酸三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯17質量%以及丙烯酸3,4-環氧三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-1-基酯69質量%之單體混合物，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得含有下述結構單元比率之(甲基)丙烯酸樹脂(樹脂P3)50 g之(甲基)丙烯酸樹脂之MEDG溶液(濃度30質量%)。括號之右下之數值為各結構單元之比率(質量%)。

關於所得之(甲基)丙烯酸樹脂，利用凝膠滲透層析法測定聚苯乙烯換算之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為9500。

【0418】

[化67]

P3



【0419】

繼而，以與實施例1同樣之方式使樹脂P3與實施例1中使用之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物進行反應，而獲得作為矽氧烷改質(甲基)丙烯酸

樹脂之樹脂P4。

藉由FT-IR測定，確認由於樹脂P3與含有環氧基之環狀矽氧烷化合物之反應而生成了酯鍵與羥基。

關於所得之樹脂P4，利用凝膠滲透層析法測定聚苯乙烯換算之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為125000。

【0420】

[實施例4、比較例3及比較例4]

將樹脂P1換成樹脂P3以及將樹脂P2換成樹脂P4，除此以外，以與實施例2、比較例1及比較例2同樣之方式依照下表2獲得實施例4、比較例3及比較例4之硬化性樹脂組合物。使用所得之實施例4、比較例3及比較例4之樹脂組合物，以與實施例2、比較例1及比較例2同樣之方式進行硬化物之相對介電常數之測定與硬化物之光線透過率之測定(波長380~780nm)。將該等之評價結果記載於表2。

【0421】

[表2]

		實施例4	比較例3	比較例4
矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂	種類	樹脂P4	-	-
	質量%	14.48	-	-
(甲基)丙烯酸樹脂	種類	-	樹脂P3	樹脂P3
	質量%	-	14.48	12.9
含有環氧基之環狀矽氧烷化合物	種類	-	-	化合物C1
	質量%	-	-	1.58
光聚合性單體	質量%	7.25	7.25	7.25
光聚合起始劑	質量%	0.88	0.88	0.88
抗氧化劑	質量%	0.10	0.10	0.10
矽烷偶合劑	質量%	0.22	0.22	0.22
界面活性劑	質量%	0.04	0.04	0.04
MEDG	質量%	30.80	30.80	30.80
PGMEA	質量%	46.23	46.23	46.23
相對介電常數		3.0	3.3	3.2
光線透過率		99%	99%	99%

【0422】

根據表2可知，含有樹脂P4之實施例4之樹脂組合物可提供相對介電常數較低且透明之硬化物，該樹脂P4係藉由使包含源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂、與含有環氧基之矽氧烷化合物反應而獲得之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂。

另一方面，含有未經含有環氧基之矽氧烷化合物改質之(甲基)丙烯酸樹脂，或組合含有(甲基)丙烯酸樹脂與含有環氧基之矽氧烷化合物之比較例3及比較例4之樹脂組合物可提供雖為透明但相對介電常數較高之硬化物。

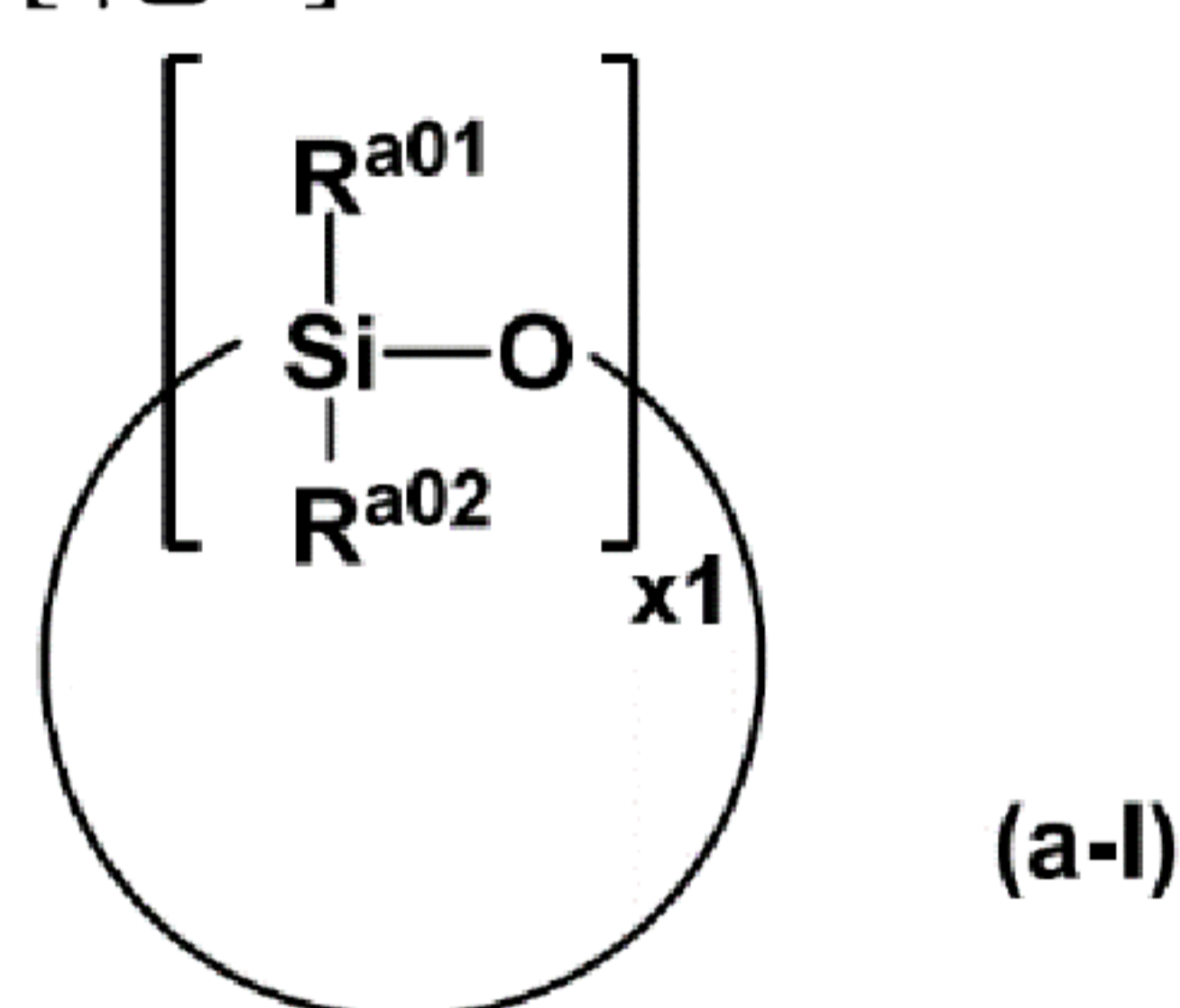
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種樹脂組合物，其含有矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)，

上述矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)係包含源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)、與下述式(a-I)所示之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之反應物，

[化1]



(式(a-I)中， R^{a01} 及 R^{a02} 表示含有環氧基之一價基或烷基， $x1$ 表示3以上之整數， $x1$ 個 R^{a01} 及 $x1$ 個 R^{a02} 中之至少兩個為含有環氧基之一價基)。

【請求項2】

如請求項1之樹脂組合物，其中上述(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)中之源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元的量為50質量%以上。

【請求項3】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)係使100質量之上述(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)與1質量份以上50質量份以下之上述含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)反應而成之反應物。

【請求項4】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯包含多環烷烴骨架。

【請求項5】

如請求項1或2之樹脂組合物，其含有上述矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)、光聚合性單體(B)、及光聚合起始劑(C)，且

上述矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂(A1)包含具有鹼可溶性基之結構單元。

【請求項6】

一種硬化物，其係藉由加熱及/或曝光使如請求項1至5中任一項之上述樹脂組合物硬化而成。

【請求項7】

一種硬化物之製造方法，其係對如請求項1至5中任一項之上述樹脂組合物進行加熱及/或曝光。

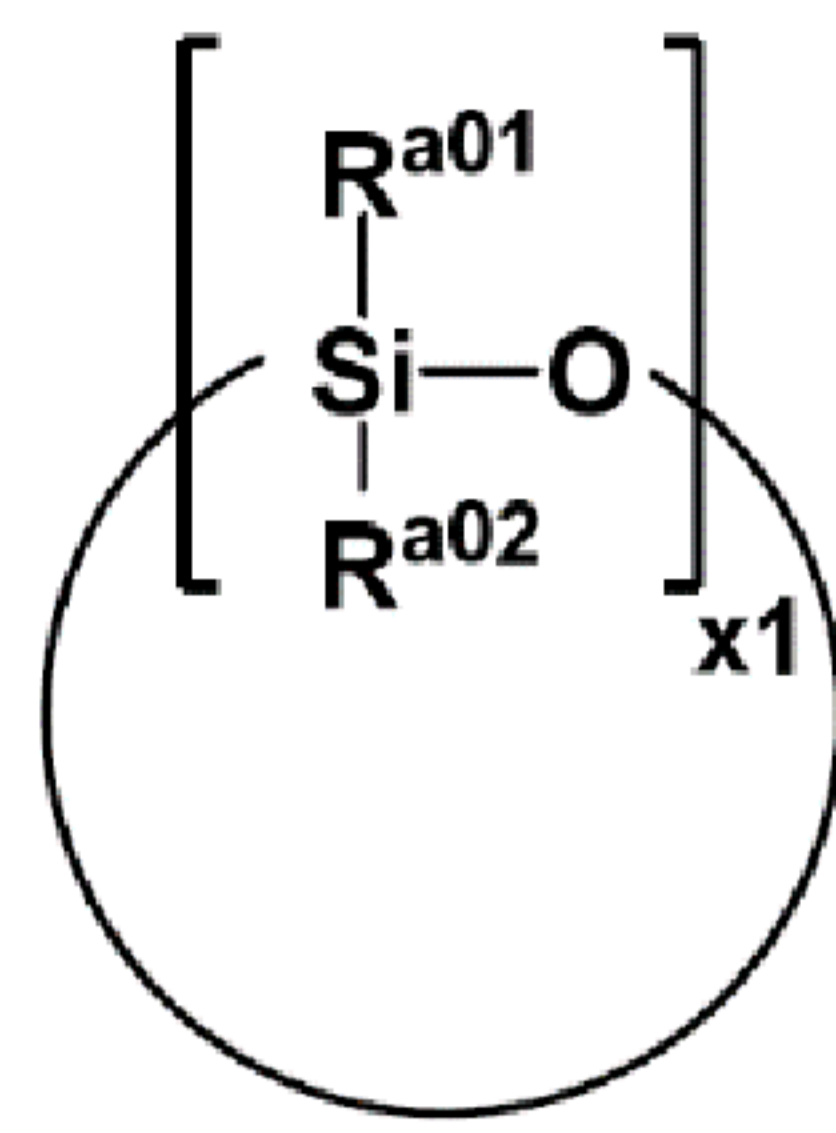
【請求項8】

一種經圖案化之硬化膜之製造方法，其包括以下步驟：
將如請求項5之樹脂組合物塗佈於基板上而形成塗佈膜；
對於上述塗佈膜，位置選擇性地進行曝光；
利用鹼性顯影液對曝光後之上述塗佈膜進行顯影而使上述塗佈膜圖案化；及
對經圖案化之上述塗佈膜進行加熱。

【請求項9】

一種矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂，其係包含源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元之(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)、與下述式(a-I)所示之含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)之反應物，

[化2]



(a-I)

(式(a-I)中， R^{a01} 及 R^{a02} 表示含有環氧基之一價基或烷基， $x1$ 表示3以上之整數， $x1$ 個 R^{a01} 及 $x1$ 個 R^{a02} 中之至少兩個為含有環氧基之一價基)。

【請求項10】

如請求項9之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂，其中上述(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)中之源自具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯之結構單元的量為50質量%以上。

【請求項11】

如請求項9或10之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂，其係使100質量之上述(甲基)丙烯酸樹脂(A-I)與1質量份以上50質量份以下之上述含有環氧基之環狀矽氧烷化合物(A-II)反應而成之反應物。

【請求項12】

如請求項9或10之矽氧烷改質(甲基)丙烯酸樹脂，其中上述具有脂環式環氧基之(甲基)丙烯酸酯包含多環烷烴骨架。