



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107207868 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201680008046.5

(22)申请日 2016.02.12

(30)优先权数据

2015-030270 2015.02.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.07.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/054177 2016.02.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/133023 JA 2016.08.25

(71)申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 堤隆志 大迫由美

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11413

代理人 赵曦 刘继富

(51)Int.Cl.

*G08L 101/00*(2006.01)

*G08K 5/1515*(2006.01)

*G08K 5/3492*(2006.01)

*G08L 45/00*(2006.01)

*G08L 79/08*(2006.01)

*G08L 83/04*(2006.01)

*G03F 7/004*(2006.01)

*G03F 7/023*(2006.01)

权利要求书1页 说明书28页

(54)发明名称

树脂组合物、树脂膜及电子部件

(57)摘要

本发明提供一种树脂组合物,其特征在于,含有:粘结剂树脂(A)、具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B)、有机溶剂(C)以及化合物(D),上述化合物(D)具有选自硅原子、钛原子、铝原子及锆原子中的1个原子、且具有键合于该原子的烃氧基或羟基,上述化合物(B)为选自脂肪族化合物、芳香族化合物及杂环化合物中的至少1种,相对于100重量份的上述粘结剂树脂(A),上述化合物(B)的含量为0.1~2.5重量份、上述化合物(D)的含量为2.2~7.0重量份。

1. 一种树脂组合物,其特征在于,含有:粘结剂树脂A、具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物B、有机溶剂C以及化合物D,所述化合物D具有选自硅原子、钛原子、铝原子及锆原子中的1个原子、且具有键合于该原子的烃氧基或羟基,

所述化合物B为选自脂肪族化合物、芳香族化合物及杂环化合物中的至少1种,

相对于100重量份的所述粘结剂树脂A,所述化合物B的含量为0.1~2.5重量份、所述化合物D的含量为2.2~7.0重量份。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其进一步含有放射线敏感性化合物E。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其进一步含有交联剂F。

4. 根据权利要求3所述的树脂组合物,其中,作为所述交联剂F,含有环氧化合物和具有三聚氰胺结构的化合物。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物,其中,所述粘结剂树脂A为选自具有质子性极性基团的环状烯烃聚合物、卡多树脂、聚硅氧烷及聚酰亚胺中的1种以上的聚合物。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物,其中,所述化合物D为进一步具有能够与质子性极性基团反应的官能团的化合物。

7. 根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,所述能够与质子性极性基团反应的官能团为异氰酸酯基、巯基、环氧基或氨基。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的树脂组合物,其中,所述化合物D为具有键合于硅原子的烃氧基的化合物。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的树脂组合物,其中,所述化合物B为具有酸性基团的化合物,为具有羧基、硫醇基或羧基亚甲基硫基作为所述酸性基团的化合物。

10. 根据权利要求9所述的树脂组合物,其中,所述化合物C为具有2个以上酸性基团的化合物。

11. 一种树脂膜,其是使用权利要求1~10中任一项所述的树脂组合物而得到的。

12. 一种电子部件,其具有权利要求11所述的树脂膜。

## 树脂组合物、树脂膜及电子部件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物及在基板上具有由该树脂组合物而得到的树脂膜的层叠体,进一步详细而言,涉及能够形成保存稳定性优异、且剥离强度高、对金属的耐腐蚀性优异的树脂膜的树脂组合物,及使用该树脂组合物而得到的树脂膜以及电子部件。

### 背景技术

[0002] 在显示元件、集成电路元件、固体成像元件、彩色滤光片、薄膜晶体管及黑色矩阵等电子部件中,设置有各种树脂膜、例如:用于防止电子部件的劣化、损伤的保护膜;用于将具有元件、布线的基板的来自元件、布线的凹凸平坦化的平坦化膜;以及用于保持电绝缘性的电绝缘膜等。在薄膜晶体管型液晶显示元件、集成电路元件等元件中,为了将被配置成层状的多个布线间绝缘,设置有作为层间绝缘膜的树脂膜。此外,在有机EL元件中,发光体部的结构通常包含阳极/空穴注入传输层/有机发光层/电子注入层/阴极,在该发光体部的周围,为了与其他的元件、布线电绝缘,设置有像素隔离膜(也称为像素定义膜、元件隔离膜),在晶体管等有源元件与阳极之间设置有平坦化膜。进而,在具有触控面板结构的显示装置中,在形成为网眼状的一对电极间,设置有作为用于将其电绝缘的层间绝缘膜的树脂膜。以往,作为用于形成这些树脂膜的材料,使用了各种树脂组合物。

[0003] 一直以来,作为用于形成这些树脂膜的树脂材料,通常使用了环氧树脂等热固性树脂材料。然而,随着近年来布线、设备的高密度化,在这些树脂材料中,也逐渐要求一种与基板的密合性良好且低介电性等电特性优异的新的树脂材料。为了应对于这些要求,在例如专利文献1中公开了一种放射线敏感性组合物,其含有作为粘结剂树脂的环状烯烃系聚合物、放射线敏感性化合物、有机溶剂、作为具有酸性基团的化合物的三甲氧基甲硅烷基苯甲酸、以及作为具有键合于硅原子的羟基的化合物的 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2005-292277号公报。

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 根据本发明人的研究,专利文献1中记载的放射线敏感性组合物虽然实际上是配合粘接助剂来使用的,但是即便是这样对基板的剥离强度也不充分,因此需要进一步改进。

[0009] 本发明的目的在于提供一种能够形成保存稳定性优异、且剥离强度高、对金属的耐腐蚀性优异的树脂膜的树脂组合物,及使用该树脂组合物而得到的树脂膜以及电子部件。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人等为了实现上述目的,进行了深入研究,结果发现,只要使用以下的树脂组合物即可实现上述目的,基于这个见解,从而完成了本发明,上述的树脂组合物是使粘结

剂树脂(A)与具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B)、有机溶剂(C)以及化合物(D)组合而成的,上述化合物(D)具有选自硅原子、钛原子、铝原子及锆原子中的1个原子、且具有键合于该原子的烃氧基或羟基,上述化合物(B)为选自脂肪族化合物、芳香族化合物及杂环化合物中的至少1种,上述化合物(B)的含量及上述化合物(D)的含量为特定的范围。

[0012] 即,根据本发明,可提供:

[0013] [1]一种树脂组合物,其特征在于,含有:粘结剂树脂(A)、具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B)、有机溶剂(C)以及化合物(D),上述化合物(D)具有选自硅原子、钛原子、铝原子及锆原子中的1个原子、且具有键合于该原子的烃氧基或羟基,上述化合物(B)为选自脂肪族化合物、芳香族化合物及杂环化合物中的至少1种,相对于100重量份的上述粘结剂树脂(A),上述化合物(B)的含量为0.1~2.5重量份、上述化合物(D)的含量为2.2~7.0重量份。

[0014] [2]根据[1]所述的树脂组合物,其进一步含有放射线敏感性化合物(E)。

[0015] [3]根据[2]所述的树脂组合物,其进一步含有交联剂(F)。

[0016] [4]根据[3]所述的树脂组合物,其中,作为上述交联剂(F),含有环氧化合物和具有三聚氰胺结构的化合物。

[0017] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的树脂组合物,其中,上述粘结剂树脂(A)为选自具有质子性极性基团的环状烯烃聚合物、卡多(Cardo)树脂、聚硅氧烷及聚酰亚胺中的1种以上的聚合物。

[0018] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物,其中,上述化合物(D)为进一步具有能够与质子性极性基团反应的官能团的化合物。

[0019] [7]根据[6]所述的树脂组合物,其中,上述能够与质子性极性基团反应的官能团为异氰酸酯基、巯基、环氧基或氨基。

[0020] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的树脂组合物,其中,上述化合物(D)为具有键合于硅原子的烃氧基的化合物。

[0021] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的树脂组合物,其中,上述化合物(B)为具有酸性基团的化合物,为具有羧基、硫醇基或羧基亚甲基硫基作为上述酸性基团的化合物。

[0022] [10]根据[9]所述的树脂组合物,其中,上述化合物(C)为具有2个以上酸性基团的化合物。

[0023] [11]一种树脂膜,其是使用[1]~[10]中任一项所述的树脂组合物而得到的,以及

[0024] [12]一种电子部件,其具有[11]所述的树脂膜。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,能够提供一种能够形成保存稳定性优异、且剥离强度高、对金属的耐腐蚀性优异的树脂膜的树脂组合物,及使用该树脂组合物而得到的树脂膜以及具有这样的树脂膜的电子部件。

## 具体实施方式

[0027] 本发明的树脂组合物含有:粘结剂树脂(A)、具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B)、有机溶剂(C)以及化合物(D),上述化合物(D)具有选自硅原子、钛原子、铝原子及锆原子中的1个原子、且具有键合于该原子的烃氧基或羟基,化合物(B)为选自脂肪族化合

物、芳香族化合物及杂环化合物中的至少1种,相对于100重量份的粘结剂树脂(A),化合物(B)的含量为0.1~2.5重量份、化合物(D)的含量为2.2~7.0重量份。

[0028] (粘结剂树脂(A))

[0029] 作为本发明中使用的粘结剂树脂(A)没有特别限定,优选为具有质子性极性基团的环状烯烃聚合物(A1)、卡多树脂(A2)、聚硅氧烷(A3)或聚酰亚胺(A4),这些中特别优选具有质子性极性基团的环状烯烃聚合物(A1)。这些粘结剂树脂(A)可以分别单独使用,或也可以并用2种以上。

[0030] 作为具有质子性极性基团的环状烯烃聚合物(A1)(以下,简称为“环状烯烃聚合物(A1)”),可举出1个或2个以上环状烯烃单体的聚合物、或1个或2个以上环状烯烃单体和能够与其共聚的单体的共聚物,在本发明中,作为用于形成环状烯烃聚合物(A1)的单体,优选使用至少具有质子性极性基团的环状烯烃单体(a)。

[0031] 在此,质子性极性基团是指包含氢原子直接键合于属于元素周期表第15族或第16族的原子的原子的基团。在属于元素周期表第15族或第16族的原子中,优选属于元素周期表第15族或第16族的第1或第2周期的原子,更优选为氧原子、氮原子或硫原子,特别优选为氧原子。

[0032] 作为这样的质子性极性基团的具体例子,可举出羟基、羧基(羟基羰基)、磺酸基、磷酸基等具有氧原子的极性基团;伯胺基、仲胺基、伯酰胺基、仲酰胺基(酰亚胺基)等具有氮原子的极性基团;硫醇基等具有硫原子的极性基团;等。这些中,优选具有氧原子的质子性极性基团,更优选为羧基。在本发明中,与具有质子性极性基团的环状烯烃树脂键合的质子性极性基团的数目没有特别限定,此外,也可以包含不同种类的质子性极性基团。

[0033] 作为具有质子性极性基团的环状烯烃单体(a)(以下,酌情称为“单体(a)”)的具体例子,可举出:2-羟基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-羟基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羧甲基-2-羟基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-甲氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-乙氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-丙氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-丁氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-戊氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-己氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-环己氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-苯氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-萘氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-联苯氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-苄氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-2-羟基乙氧基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2,3-二羟基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-甲氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-乙氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-丙氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-丁氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-戊氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-己氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-环己氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-苯氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-萘氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-联苯氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-苄氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-羟基乙氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基-3-羟基羰基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、3-甲基-2-羟基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、3-羟基甲基-2-羟基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基羰基三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-

3,8-二烯、4-羟基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲基-4-羟基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4,5-二羟基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-羧甲基-4-羟基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、N-(羟基羰基甲基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(羟基羰基乙基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(羟基羰基戊基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(二羟基羰基乙基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(二羟基羰基丙基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(羟基羰基苯乙基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-(4-羟基苯基)-1-(羟基羰基)乙基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(羟基羰基苯基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺等含有羧基的环状烯烃;2-(4-羟基苯基)双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-(4-羟基苯基)双环[2.2.1]庚-5-烯、4-(4-羟基苯基)四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲基-4-(4-羟基苯基)四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、2-羟基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-羟基乙基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-羟基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2,3-二羟基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-(羟基乙氧基羰基)双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-(羟基乙氧基羰基)双环[2.2.1]庚-5-烯、2-(1-羟基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙基)双环[2.2.1]庚-5-烯、2-(2-羟基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙基)双环[2.2.1]庚-5-烯、3-羟基三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-4,8-二烯、3-羟基甲基三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-4,8-二烯、4-羟基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-羟基甲基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4,5-二羟基甲基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-(羟基乙氧基羰基)四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲基-4-(羟基乙氧基羰基)四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、N-(羟基乙基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(羟基苯基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺等含有羟基的环状烯烃等。这些中,从得到的树脂膜的密合性变高的方面出发,优选含有羧基的环状烯烃,特别优选4-羟基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯。这些单体(a)可以分别单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0034] 相对于总单体单元,环状烯烃聚合物(A1)中的单体(a)的单元的含有比例优选为10~90摩尔%。当单体(a)的单元的含有比例过少时,耐热性有可能变得不充分,当过多时,环状烯烃聚合物(A1)相对于极性溶剂的溶解性有可能变得不充分。

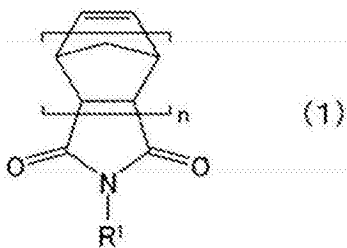
[0035] 此外,本发明中使用的环状烯烃聚合物(A1)也可以为将具有质子性极性基团的环状烯烃单体(a)和能够与其共聚的单体(b)共聚而得到的共聚物。作为这样的能够共聚的单体,可举出:具有质子性极性基团以外的极性基团的环状烯烃单体(b1)、不具有极性基团的环状烯烃单体(b2)以及环状烯烃以外的单体(b3)(以下,酌情称为“单体(b1)”、“单体(b2)”、“单体(b3)”)。

[0036] 作为具有质子性极性基团以外的极性基团的环状烯烃单体(b1),可举出例如具有N-取代酰亚胺基、酯基、氰基、酸酐基或卤原子的环状烯烃。

[0037] 作为具有N-取代酰亚胺基的环状烯烃,可举出例如由下述通式(1)表示的单体、或由下述通式(2)表示的单体。

[0038] [化学式1]

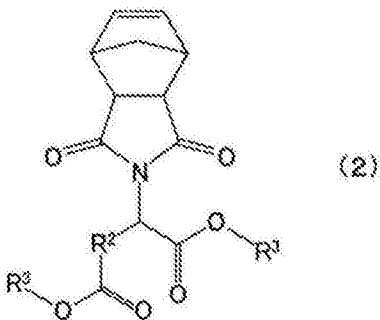
[0039]



[0040] (上述通式(1)中, $R^1$ 表示氢原子或碳原子数为1~16的烷基或芳基。 $n$ 表示1至2的整数。)

[0041] [化学式2]

[0042]



[0043] (上述通式(2)中, $R^2$ 表示碳原子数为1~3的2价的亚烷基、 $R^3$ 表示碳原子数为1~10的1价的烷基、或碳原子数为1~10的1价的卤化烷基。)

[0044] 在上述通式(1)中, $R^1$ 为碳原子数为1~16的烷基或芳基,作为烷基的具体例子,可举出:甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基等直链烷基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、降冰片烯基、冰片基、异冰片基、十氢化萘基、三环癸基、金刚烷基等环状烷基;2-丙基、2-丁基、2-甲基-1-丙基、2-甲基-2-丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1-甲基戊基、1-乙基丁基、2-甲基己基、2-乙基己基、4-甲基庚基、1-甲基壬基、1-甲基十三烷基、1-甲基十四烷基等支链烷基;等。此外,作为芳基的具体例子,可举出苄基等。这些中,从耐热性和相对于极性溶剂的溶解性更优异的方面出发,优选碳原子数为6~14的烷基和芳基,更优选碳原子数为6~10的烷基和芳基。当碳原子数为4以下时,相对于极性溶剂的溶解性差,当碳原子数为17以上时,耐热性差,进而在将树脂膜图案化的情况下,存在由于热导致树脂膜熔融从而图案消失的这样的问题。

[0045] 作为由上述通式(1)表示的单体的具体例子,可举出:双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-苯基-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-乙基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-丙基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-丁基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-环己基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-金刚烷基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基丁基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-甲基丁基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基戊基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-甲基戊基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-乙基丁基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-乙基丁基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基己基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-甲基己基)-

双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(3-甲基己基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-丁基戊基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-丁基戊基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基庚基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-甲基庚基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(3-甲基庚基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-甲基庚基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-乙基己基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-乙基己基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(3-乙基己基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-丙基戊基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-丙基戊基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基辛基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-甲基辛基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(3-甲基辛基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-甲基辛基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-乙基庚基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-乙基庚基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(3-乙基庚基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-乙基庚基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-丙基己基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-丙基己基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(3-丙基己基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基壬基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-甲基壬基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(3-甲基壬基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-甲基壬基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(5-甲基壬基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-乙基辛基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-乙基辛基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(3-乙基辛基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-乙基辛基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基癸基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基十二烷基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基十一烷基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基十三烷基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基十四烷基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(1-甲基十五烷基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-苯基-四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯-4,5-二羧基酰亚胺、N-(2,4-二甲氧基苯基)-四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯-4,5-二羧基酰亚胺等。另外,这些可以分别单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0046] 另一方面,在上述通式(2)中, $R^2$ 为碳原子数为1~3的2价的亚烷基,作为碳原子数为1~3的2价的亚烷基,可举出亚甲基、亚乙基、亚丙基及异亚丙基。这些中,由于聚合活性良好,因此优选亚甲基和亚乙基。

[0047] 此外,在上述通式(2)中, $R^3$ 为碳原子数为1~10的1价的烷基、或碳原子数为1~10的1价的卤化烷基。作为碳原子数为1~10的1价的烷基,可举出例如:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、己基及环己基等。作为碳原子数为1~10的1价的卤化烷基,可举出例如:氟甲基、氯甲基、溴甲基、二氟甲基、二氯甲基、二氟甲基、三氟甲基、三氯甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、七氟丙基、全氟丁基及全氟戊基等。这些中,由于相对于极性溶剂的溶解性优异,因此优选甲基或乙基作为 $R^3$ 。



[0048] 另外,由上述通式(1)、(2)表示的单体能够通过例如对应的胺与5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐的酰亚胺化反应而得到。此外,得到的单体能够通过将酰亚胺化反应的反应液使用公知的方法分离、提纯,从而高效地分离。

[0049] 作为具有酯基的环状烯烃,可举出例如:2-乙酰氧基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-乙酰氧基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-乙氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-丙氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-丁氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-环己氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-甲氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-乙氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-丙氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-丁氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-环己氧基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-(2,2,2-三氟乙氧基羰基)双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-(2,2,2-三氟乙氧基羰基)双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲氧基羰基三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-8-烯、2-乙氧基羰基三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-8-烯、2-丙氧基羰基三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-8-烯、4-乙酰氧基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲氧基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-乙氧基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-丙氧基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-丁氧基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲基-4-甲氧基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲基-4-乙氧基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲基-4-丙氧基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲基-4-丁氧基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-(2,2,2-三氟乙氧基羰基)四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲基-4-(2,2,2-三氟乙氧基羰基)四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯等。

[0050] 作为具有氰基的环状烯烃,可举出例如:4-氰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲基-4-氰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4,5-二氰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、2-氰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-甲基-2-氰基双环[2.2.1]庚-5-烯、2,3-二氰基双环[2.2.1]庚-5-烯等。

[0051] 作为具有酸酐基的环状烯烃,可举出例如:四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯-4,5-二羧酸酐、双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐、2-羧甲基-2-羟基羰基双环[2.2.1]庚-5-烯酐等。

[0052] 作为具有卤原子的环状烯烃,可举出例如:2-氯代双环[2.2.1]庚-5-烯、2-氯代甲基双环[2.2.1]庚-5-烯、2-(氯代苯基)双环[2.2.1]庚-5-烯、4-氯代四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯、4-甲基-4-氯代四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯等。

[0053] 这些单体(b1)可以分别单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0054] 作为不具有极性基团的环状烯烃单体(b2),可举出:双环[2.2.1]庚-2-烯(也称为“降冰片烯”)、5-乙基-双环[2.2.1]庚-2-烯、5-丁基-双环[2.2.1]庚-2-烯、5-亚乙基-双环[2.2.1]庚-2-烯、5-亚甲基-双环[2.2.1]庚-2-烯、5-乙烯基-双环[2.2.1]庚-2-烯、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-3,8-二烯(常用名:二环戊二烯)、四环[10.2.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]十五碳-4,6,8,13-四烯、四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-4-烯(也称为“四环十二碳烯”)、9-甲基-四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-4-烯、9-乙基-四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-4-烯、9-亚甲基-四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-4-烯、9-亚乙基-四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-4-烯、9-乙烯基-四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-4-烯、9-丙烯基-四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-4-烯、五环[9.2.1.1<sup>3,9</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>]十五碳-5,12-二烯、环丁烯、环戊烯、环戊二烯、环己烯、环庚烯、

环辛烯、环辛二烯、茛、3a,5,6,7a-四氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛、9-苯基-四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-4-烯、四环[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]十四碳-3,5,7,12-四烯、五环[9.2.1.1<sup>3,9</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>]十五碳-12-烯等。这些单体 (b2) 可以分别单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0055] 作为环烯烃以外的单体 (b3) 的具体例子,可举出:乙烯;丙烯;1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等碳原子数为2~20的 $\alpha$ -烯烃;1,4-己二烯、1,5-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、1,7-辛二烯等非共轭二烯及它们的衍生物;等。其中,优选 $\alpha$ -烯烃。这些单体 (b3) 可以分别单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0056] 在这些单体 (b1) ~ (b3) 中,从使本发明的效果变得更进一步显著的观点出发,优选具有质子性极性基团以外的极性基团的环状烯烃单体 (b1),特别优选具有N-取代酰亚胺基的环状烯烃。

[0057] 相对于总单体单元,环状烯烃聚合物 (A1) 中的能够共聚的单体 (b) 的单元的含有比例优选为10~90摩尔%。当能够共聚的单体 (b) 的单元的含有比例过少时,环状烯烃聚合物 (A1) 相对于极性溶剂的溶解性有可能变得不充分,当过多时,耐热性有可能变得不充分。

[0058] 另外,在本发明中,也可以通过利用公知的改性剂,对不具有质子性极性基团的环状烯烃系聚合物导入质子性极性基团,从而作为环状烯烃聚合物 (A1)。不具有质子性极性基团的聚合物能够通过使上述单体 (b1) 和 (b2) 中的至少一种根据需要进行组合并得到。

[0059] 此外,本发明中使用的环状烯烃聚合物 (A1) 也可以为使上述的单体开环聚合的开环聚合物,或也可以为使上述的单体加成聚合的加成聚合物,从使本发明的效果变得更进一步显著的这个方面出发,优选为开环聚合物。

[0060] 开环聚合物能够通过以下方式来制造,即将具有质子性极性基团的环状烯烃单体 (a) 和根据需要使用的能够共聚的单体 (b) 在易位反应催化剂的存在下进行开环易位聚合。作为制造方法,能够使用例如国际公开第2010/110323号的[0039]~[0079]记载的方法等。另一方面,加成聚合物能够按照以下方式来得到,即,使用公知的加成聚合催化剂、例如由钛、锆、或钒化合物和有机铝化合物形成的催化剂,使具有质子性极性基团的环状烯烃单体 (a) 和根据需要使用的能够共聚的单体 (b) 聚合。

[0061] 此外,在本发明中使用的环状烯烃聚合物 (A1) 为开环聚合物的情况下,优选进一步进行加氢反应,制成主链中包含的碳-碳双键被加氢的加氢物。环状烯烃聚合物 (A1) 为加氢物时的被氢化的碳-碳双键的比例(加氢率)通常为50%以上,从耐热性的观点出发,优选为70%以上,更优选为90%以下,进一步优选为95%以上。

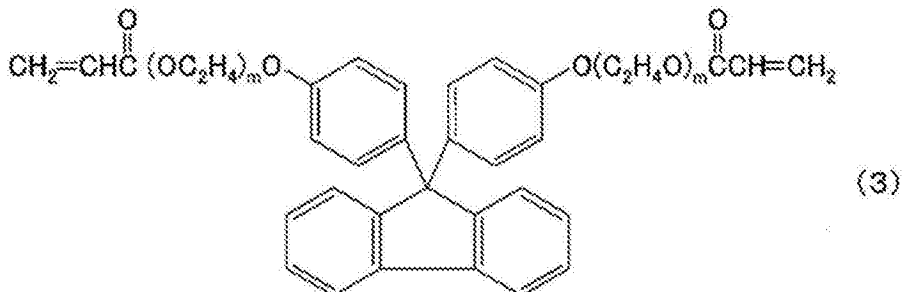
[0062] 本发明中使用的卡多树脂 (A2) 为具有卡多结构的树脂,即,具有在构成环状结构的4级碳原子上键合了2个环状结构的骨架结构的树脂。卡多结构的通常结构是在茛环上键合了苯环的结构。

[0063] 作为在构成环状结构的4级碳原子上键合了2个环状结构的骨架结构的具体例子,可举出:茛骨架、双酚茛骨架、双氨基苯基茛骨架、具有环氧基的茛骨架、具有丙烯酸基的茛骨架等。

[0064] 本发明中使用的卡多树脂(A2)的具有该卡多结构的骨架可通过与其键合的官能团之间的反应等聚合而形成。卡多树脂(A2)具有主链和大体积的侧链以一个元素连接的结构(卡多结构),在相对于主链大致垂直的方向上具有环状结构。

[0065] 作为卡多结构的一个例子,在下述式(3)示出了具有环氧基缩水甘油基醚结构的卡多结构的例子。

[0066] [化学式3]



[0068] (上述式(3)中,m为0~10的整数。)

[0069] 具有卡多结构的单体,可举出例如:双(缩水甘油基氧基苯基)芴型环氧树脂;双酚芴型环氧树脂和丙烯酸的缩合物;9,9-双(4-羟基苯基)芴、9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)芴等含有卡多结构的双酚类;9,9-双(氰基甲基)芴等9,9-双(氰基烷基)芴类;9,9-双(3-氨基丙基)芴等9,9-双(氨基烷基)芴类;等。

[0070] 卡多树脂(A2)为将具有卡多结构的单体聚合而得到的聚合物,但也可以是与其他能够共聚的单体的共聚物。

[0071] 上述单体的聚合方法,只要按照常规方法即可,可采用例如开环聚合法、加成聚合法等。

[0072] 作为本发明中使用的聚硅氧烷(A3)没有特别限定,优选可举出将由下述式(4)表示的有机硅烷的1种或2种以上进行混合并使其反应而得到的聚合物。

[0073]  $(R^4)_p-Si-(OR^5)_{4-p}$  (4)

[0074] 上述式(4)中, $R^4$ 为氢原子、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为2~10的烯基、或碳原子数为6~15的芳基,多个 $R^4$ 可以分别相同,也可以分别不同。另外,这些烷基、烯基、芳基可以均具有取代基,此外,也可以为不具有取代基的无取代物,能够根据组合物的特性来进行选择。作为烷基的具体例子,可举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基、正癸基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、3-环氧丙氧基丙基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基、3-氨基丙基、3-巯基丙基、3-异氰酸酯基丙基。作为烯基的具体例子,可举出乙烯基、3-丙烯酰氧基丙基、3-甲基丙烯酰氧基丙基。作为芳基的具体例子,可举出苯基、甲苯基、对羟基苯基、1-(对羟基苯基)乙基、2-(对羟基苯基)乙基、4-羟基-5-(对羟基苯基羰基氧基)戊基、萘基。

[0075] 此外,上述式(4)中, $R^5$ 为氢原子、碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的酰基、或碳原子数为6~15的芳基,多个 $R^5$ 可以分别相同,也可以分别不同。另外,这些烷基、酰基可以均具有取代基,此外,也可以为不具有取代基的无取代物,能够根据组合物的特性来进行选择。作为烷基的具体例子,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基。作为酰基的具体例子,可举出乙酰基。作为芳基的具体例子,可举出苯基。

[0076] 进而,上述式(4)中, $p$ 为0~3的整数, $p=0$ 时为4官能性硅烷, $p=1$ 时为3官能性硅烷, $p=2$ 时为2官能性硅烷, $p=3$ 时为单官能性硅烷。

[0077] 作为由上述(4)表示的有机硅烷的具体例子,可举出:四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四苯氧基硅烷等4官能性硅烷;甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、甲基三正丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙基三正丁氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正己基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、对羟基苯基三甲氧基硅烷、1-(对羟基苯基)乙基三甲氧基硅烷、2-(对羟基苯基)乙基三甲氧基硅烷、4-羟基-5-(对羟基苯基羰基氧基)戊基三甲氧基硅烷、三氟甲基三甲氧基硅烷、三氟甲基三乙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等3官能性硅烷;二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷等2官能性硅烷;三甲基甲氧基硅烷、三正丁基乙氧基硅烷等单官能性硅烷。

[0078] 这些有机硅烷中,从得到的树脂膜的抗裂性、硬度的方面出发,可优选使用3官能性硅烷。这些有机硅烷可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0079] 本发明中使用的聚硅氧烷(A3)可通过使上述的有机硅烷水解及部分缩合而得到。在水解及部分缩合中,能够使用通常的方法。例如,在混合物中添加溶剂、水,根据需要添加催化剂,并加热搅拌。在搅拌中,也可以根据需要通过蒸馏除去水解副产物(甲醇等醇)、缩合副产物(水)。

[0080] 本发明中使用的聚酰亚胺(A4)能够通过使四羧酸酐与二胺反应得到的聚酰亚胺前体进行热处理而得到。作为用于得到聚酰亚胺的前体,可举出聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚异酰亚胺、聚酰胺酸砜酰胺等。

[0081] 本发明中使用的聚酰亚胺(A4)可通过公知的方法来合成。即,可通过使四羧酸二酐与二胺选择性地组合,使其在N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、六甲基磷酸三酰胺、 $\gamma$ -丁内酯、环戊酮等极性溶剂中反应等公知的方法来合成。

[0082] 过量地使用二胺进行聚合时,能够使生成的聚酰亚胺(A4)的末端氨基与羧酸酐反应,从而来保护末端氨基。此外,过量地使用四羧酸酐进行聚合时,能够使生成的聚酰亚胺(A4)的末端酸酐基与胺化合物反应,从而来保护末端酸酐基。

[0083] 作为这样的羧酸酐的例子,可举出邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、马来酸酐、萘二甲酸酐、氢化邻苯二甲酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、衣康酸酐、四氢邻苯二甲酸酐等,作为胺化合物的例子,可举出苯胺、2-羟基苯胺、3-羟基苯胺、4-羟基苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺等。

[0084] 本发明中使用的粘结剂树脂(A)的重均分子量( $M_w$ )的范围通常为1000~1000000,优选为1500~100000,更优选为2000~10000。

[0085] 此外,粘结剂树脂(A)的分子量分布以重均分子量/数均分子量(Mw/Mn)的比计,通常为4以下,优选为3以下,更优选为2.5以下。

[0086] 粘结剂树脂(A)的重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)为利用将四氢呋喃等溶剂作为洗脱液的凝胶渗透气相色谱法(GPC)、作为聚苯乙烯换算值而求得的价值。

[0087] (具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B))

[0088] 作为本发明中使用的具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B),只要是具有酸性基团或具有通过加热、光而产生酸的潜在性酸性基团的化合物即可,在本发明中,使用选自脂肪族化合物、芳香族化合物、及杂环化合物中的至少1种。这些中,优选芳香族化合物、杂环化合物。

[0089] 酸性基团的数目没有特别限定,优选具有合计2个以上酸性基团。酸性基团可以相互相同,也可以不同。

[0090] 作为酸性基团,只要为酸性的官能团即可,作为其具体例子,可举出:磺酸基、磷酸基等强酸性基团;羧基、硫醇基及羧基亚甲基硫基等弱酸性基团。这些中,优选羧基、硫醇基或羧基亚甲基硫基,特别优选羧基。此外,在这些酸性基团中,优选酸解离常数pKa处于3.5以上且5.0以下的范围的酸性基团。另外,在酸性基团为2个以上的情况下,将第一解离常数pKa1设为酸解离常数,优选第一解离常数pKa1处于上述范围。此外,pKa是在稀水溶液条件下,测定酸解离常数 $K_a = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[BH]}$ ,根据 $pK_a = -\log K_a$ 来求得的。在此,BH表示有机酸,B<sup>-</sup>表示有机酸的共轭碱基。

[0091] 另外,pKa的测定方法能够例如使用pH计测定氢离子浓度,根据该物质的浓度和氢离子浓度来算出。

[0092] 进而,具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B)也可以具有酸性基团和潜在性酸性基团以外的取代基。

[0093] 作为这样的取代基,除了烷基、芳基等烃基之外,还能够举出:卤原子;烷氧基、芳氧基、酰氧基、杂环氧基;用烷基或芳基或杂环基取代的氨基、酰基氨基、脲基、氨磺酰基氨基、烷氧基羰基氨基、芳氧基羰基氨基;烷硫基、芳硫基、杂环硫基;等不具有质子的极性基团;用这些不具有质子的极性基团取代的烃基等。

[0094] 在具有这样的酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B)中,作为具有酸性基团的化合物的具体例子,可举出:甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、二醇酸、甘油酸、乙二酸(也称为“草酸”)、丙二酸(malonic acid)、丁二酸(也称为“琥珀酸”)、戊二酸、己二酸(也称为“肥酸”)、1,2-环己烷二羧酸、2-氧代丙酸、2-羟基丁二酸、2-羟基丙烷三羧酸、巯基琥珀酸、二巯基琥珀酸、2,3-二巯基-1-丙醇、1,2,3-三巯基丙烷、2,3,4-三巯基-1-丁醇、2,4-二巯基-1,3-丁二醇、1,3,4-三巯基-2-丁醇、3,4-二巯基-1,2-丁二醇、1,5-二巯基-3-硫杂戊烷(thiapentane)等脂肪族化合物;

[0095] 苯甲酸、对羟基苯甲酸、邻羟基苯甲酸、2-萘甲酸、甲基苯甲酸、二甲基苯甲酸、三甲基苯甲酸、3-苯基丙酸、二羟基苯甲酸、二甲氧基苯甲酸、苯-1,2-二羧酸(也称为“邻苯二甲酸”)、苯-1,3-二羧酸(也称为“间苯二甲酸”)、苯-1,4-二羧酸(也称为“对苯二甲酸”)、苯-1,2,3-三羧酸、苯-1,2,4-三羧酸、苯-1,3,5-三羧酸、苯六羧酸、联苯基-2,2'-二羧酸、2-(羧甲基)苯甲酸、3-(羧甲基)苯甲酸、4-(羧甲基)苯甲酸、2-(羧基羰基)苯甲酸、3-(羧基羰基)苯甲酸、4-(羧基羰基)苯甲酸、2-巯基苯甲酸、4-巯基苯甲酸、二酚酸、2-巯基-

6-萘羧酸、2-巯基-7-萘羧酸、1,2-二巯基苯、1,3-二巯基苯、1,4-二巯基苯、1,4-萘二硫醇、1,5-萘二硫醇、2,6-萘二硫醇、2,7-萘二硫醇、1,2,3-三巯基苯、1,2,4-三巯基苯、1,3,5-三巯基苯、1,2,3-三(巯基甲基)苯、1,2,4-三(巯基甲基)苯、1,3,5-三(巯基甲基)苯、1,2,3-三(巯基乙基)苯、1,2,4-三(巯基乙基)苯、1,3,5-三(巯基乙基)苯等芳香族化合物；

[0096] 烟酸、异烟酸、2-糠酸、吡咯-2,3-二羧酸、吡咯-2,4-二羧酸、吡咯-2,5-二羧酸、吡咯-3,4-二羧酸、咪唑-2,4-二羧酸、咪唑-2,5-二羧酸、咪唑-4,5-二羧酸、吡唑-3,4-二羧酸、吡唑-3,5-二羧酸等包含氮原子的五元杂环化合物；噻吩-2,3-二羧酸、噻吩-2,4-二羧酸、噻吩-2,5-二羧酸、噻吩-3,4-二羧酸、噻唑-2,4-二羧酸、噻唑-2,5-二羧酸、噻唑-4,5-二羧酸、异噻唑-3,4-二羧酸、异噻唑-3,5-二羧酸、1,2,4-噻二唑-2,5-二羧酸、1,3,4-噻二唑-2,5-二羧酸、3-氨基-5-巯基-1,2,4-噻二唑、2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑、3,5-二巯基-1,2,4-噻二唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、3-(5-巯基-1,2,4-噻二唑-3-基硫烷基)琥珀酸、2-(5-巯基-1,3,4-噻二唑-2-基硫烷基)琥珀酸、(5-巯基-1,2,4-噻二唑-3-基硫代)乙酸、(5-巯基-1,3,4-噻二唑-2-基硫代)乙酸、3-(5-巯基-1,2,4-噻二唑-3-基硫代)丙酸、2-(5-巯基-1,3,4-噻二唑-2-基硫代)丙酸、3-(5-巯基-1,2,4-噻二唑-3-基硫代)琥珀酸、2-(5-巯基-1,3,4-噻二唑-2-基硫代)琥珀酸、4-(3-巯基-1,2,4-噻二唑-5-基)硫代丁烷磺酸、4-(2-巯基-1,3,4-噻二唑-5-基)硫代丁烷磺酸等包含氮原子和硫原子的五元杂环化合物；

[0097] 吡啶-2,3-二羧酸、吡啶-2,4-二羧酸、吡啶-2,5-二羧酸、吡啶-2,6-二羧酸、吡啶-3,4-二羧酸、吡啶-3,5-二羧酸、哒嗪-3,4-二羧酸、哒嗪-3,5-二羧酸、哒嗪-3,6-二羧酸、哒嗪-4,5-二羧酸、嘧啶-2,4-二羧酸、嘧啶-2,5-二羧酸、嘧啶-4,5-二羧酸、嘧啶-4,6-二羧酸、吡嗪-2,3-二羧酸、吡嗪-2,5-二羧酸、吡啶-2,6-二羧酸、三嗪-2,4-二羧酸、2-二乙基氨基-4,6-二巯基-s-三嗪、2-二丙基氨基-4,6-二巯基-s-三嗪、2-二丁基氨基-4,6-二巯基-s-三嗪、2-苯胺基-4,6-二巯基-s-三嗪、2,4,6-三巯基-s-三嗪等包含氮原子的六元杂环化合物。

[0098] 这些中,从能够使由树脂组合物形成的树脂膜的剥离强度更加优异的这样的观点出发,优选酸性基团的数目为2个以上,特别优选为2个。

[0099] 作为具有2个酸性基团的化合物,优选:乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、1,2-环己烷二羧酸、苯-1,2-二羧酸(也称为“邻苯二甲酸”)、苯-1,3-二羧酸(也称为“间苯二甲酸”)、苯-1,4-二羧酸(也称为“对苯二甲酸”)、联苯基-2,2'-二羧酸、2-(羧甲基)苯甲酸、3-(羧甲基)苯甲酸、4-(羧甲基)苯甲酸、2-巯基苯甲酸、4-巯基苯甲酸、2-巯基-6-萘羧酸、2-巯基-7-萘羧酸、1,2-二巯基苯、1,3-二巯基苯、1,4-二巯基苯、1,4-萘二硫醇、1,5-萘二硫醇、2,6-萘二硫醇、2,7-萘二硫醇的具有2个酸性基团的芳香族化合物；吡咯-2,3-二羧酸、吡咯-2,4-二羧酸、吡咯-2,5-二羧酸、吡咯-3,4-二羧酸、咪唑-2,4-二羧酸、咪唑-2,5-二羧酸、咪唑-4,5-二羧酸、吡唑-3,4-二羧酸、吡唑-3,5-二羧酸、噻吩-2,3-二羧酸、噻吩-2,4-二羧酸、噻吩-2,5-二羧酸、噻吩-3,4-二羧酸、噻唑-2,4-二羧酸、噻唑-2,5-二羧酸、噻唑-4,5-二羧酸、异噻唑-3,4-二羧酸、异噻唑-3,5-二羧酸、1,2,4-噻二唑-2,5-二羧酸、1,3,4-噻二唑-2,5-二羧酸、(5-巯基-1,2,4-噻二唑-3-基硫代)乙酸、(5-巯基-1,3,4-噻二唑-2-基硫代)乙酸、吡啶-2,3-二羧酸、吡啶-2,4-二羧酸、吡啶-2,5-二羧酸、吡啶-2,6-二羧酸、吡啶-3,4-二羧酸、吡啶-3,5-二羧酸、哒嗪-3,4-二羧酸、哒嗪-3,5-二羧酸、哒嗪-3,

6-二羧酸、哒嗪-4,5-二羧酸、嘧啶-2,4-二羧酸、嘧啶-2,5-二羧酸、嘧啶-4,5-二羧酸、嘧啶-4,6-二羧酸、吡嗪-2,3-二羧酸、吡嗪-2,5-二羧酸、吡啶-2,6-二羧酸、三嗪-2,4-二羧酸的具有2个酸性基团的杂环化合物。

[0100] 此外,潜在性酸性基团只要是通过光、加热产生酸性的官能团的基团即可,作为其具体例子,可举出铈盐基、苯并噻唑盐基、铵盐基、磷盐基、碘鎓盐、嵌段羧酸基等,这些中,优选铈盐基,例如,能够使用六氟化磷系、六氟化锑系的铈盐基。作为这样的具有铈盐基的化合物,能够使用例如San-Aid SI Series (100L、110L、150、180L、三新化学工业公司制造)等。

[0101] 相对于100重量份的粘结剂树脂(A),本发明的树脂组合物中的具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B)的含量为0.1~2.5重量份,优选为0.2~2.3重量份,更优选为0.3~2.0重量份,进一步优选为0.5~1.5重量份。当具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B)的含量过少时,得到的树脂膜的剥离强度变差。另一方面,当过多时,得到的树脂膜对金属的耐腐蚀性变差。

[0102] (有机溶剂(C))

[0103] 本发明中使用的有机溶剂(C)没有特别限定。作为其具体例子,可举出:乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等亚烷基二醇类;乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单叔丁基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚等亚烷基二醇单醚类;二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二丙二醇乙基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇二乙基醚、三乙二醇乙基甲基醚、三丙二醇乙基甲基醚等亚烷基二醇二烷基醚类;丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单正丙基醚乙酸酯、丙二醇单异丙基醚乙酸酯、丙二醇单正丁基醚乙酸酯、丙二醇单异丁基醚乙酸酯、丙二醇单仲丁基醚乙酸酯、丙二醇单叔丁基醚乙酸酯等亚烷基二醇单烷基醚酯类;甲基乙基酮、环己酮、2-庚酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、环己酮、环戊酮等酮类;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、3-甲氧基-3-甲基丁醇等醇类;四氢呋喃、二氧己环等环状醚类;甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯等溶纤剂酯类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、 $\gamma$ -丁内酯等酯类;N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类;二甲基亚砷等亚砷类;等。

[0104] 这些中,优选二乙二醇乙基甲基醚,丙二醇单甲基醚乙酸酯、环戊酮、N-甲基-2-吡咯烷酮。另外,有机溶剂(C)通常在树脂膜形成后被除去。

[0105] 这些有机溶剂可以分别单独使用,或也可以并用2种以上。相对于100重量份的粘结剂树脂(A),本发明的树脂组合物中的有机溶剂(C)的含量的范围通常为20~10000重量份,优选为50~5000重量份,更优选为100~1000重量份。

[0106] (化合物(D))

[0107] 本发明中使用的化合物(D)为具有选自硅原子、钛原子、铝原子、锆原子中的1个原

子、且具有键合于该原子的烃氧基或羟基的化合物。

[0108] 这些中,作为化合物(D),优选具有键合于硅原子或钛原子的烃氧基的化合物,更优选具有键合于硅原子的烃氧基的化合物,作为烃氧基,优选碳原子数为1~18的烃氧基。

[0109] 此外,当粘结剂树脂(A)为具有质子性极性基团的粘结剂树脂时,特别优选化合物(D)具有可与质子性极性基团反应的官能团。作为可与质子性极性基团反应的官能团,优选为异氰酸酯基、巯基、环氧基、或氨基,更优选为环氧基。

[0110] 作为化合物(D)的具体例子,可举出:四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷等四烷氧基硅烷类;

[0111] 甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、正戊基三甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正庚基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、3-氯代丙基三甲氧基硅烷、3-氯代丙基三乙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-羟基乙基三甲氧基硅烷、2-羟基乙基三乙氧基硅烷、2-羟基丙基三甲氧基硅烷、2-羟基丙基三乙氧基硅烷、3-羟基丙基三甲氧基硅烷、3-羟基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-酰脲丙基三甲氧基硅烷、3-酰脲丙基三乙氧基硅烷、3-乙基(三甲氧基甲硅烷基丙氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基(三乙氧基甲硅烷基丙氧基甲基)氧杂环丁烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙基胺、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫醚等三烷氧基硅烷类;

[0112] 二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二正丙基二甲氧基硅烷、二正丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二正戊基二甲氧基硅烷、二正戊基二乙氧基硅烷、二正己基二甲氧基硅烷、二正己基二乙氧基硅烷、二正庚基二甲氧基硅烷、二正庚基二乙氧基硅烷、二正辛基二甲氧基硅烷、二正辛基二乙氧基硅烷、二正环己基二甲氧基硅烷、二正环己基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等二烷氧基硅烷类;

[0113] 除此以外,还可举出:甲基三乙酰氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、商品名X-12-414、KBP-44(信越化学工业株式会社制造)、217FLAKE、220FLAKE、233FLAKE、z6018(Toray Dow Corning株式会社制造)等含有硅原子的化合物;

[0114] 四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四(2-乙基己氧基)钛、异丙氧基辛二醇钛、二异丙



氧基·双(乙酰丙酮)钛、丙烷二氧基双(乙基乙酰乙酸)钛、三正丁氧基单硬脂酸钛、二异丙氧基二硬脂酸钛、硬脂酸钛、二异丙氧基二异硬脂酸钛、(2-正丁氧基羰基苯甲酰氧基)三丁氧基钛、二正丁氧基·双(三乙醇氨化)钛、除此以外的Plane Act Series(Ajinomoto Fine-Techno株式会社制造)等含有钛原子的化合物;

[0115] 乙酰基烷氧基二异丙酸铝等含有铝原子的化合物;

[0116] 四正丙氧基锆、四正丁氧基锆、四乙酰丙酮锆、三丁氧基乙酰丙酮锆、单丁氧基乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)锆、二丁氧基双(乙基乙酰乙酸)锆、四乙酰丙酮锆、三丁氧基硬脂酸锆等含有锆原子的化合物。

[0117] 这些中,优选含有硅原子的化合物、含有钛原子的化合物,更优选含有硅原子的化合物,特别优选具有可与质子性极性基团反应的官能团的含有硅原子的化合物。

[0118] 作为具有可与质子性极性基团反应的官能团的化合物的具体例子,可举出氨基、巯基、异氰酸酯基、环氧丙氧基、环氧基、脲基,优选环氧丙氧基、环氧基。

[0119] 作为具有可与质子性极性基团反应的官能团的化合物的具体例子,特别优选3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、正2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、正苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-酰脲丙基三甲氧基硅烷、3-酰脲丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基正(1,3-二甲基-亚丁基)丙基胺、正2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷。

[0120] 这些化合物(D)能够分别单独使用,或者组合使用2种以上。

[0121] 相对于100重量份的粘结剂树脂(A),本发明的树脂组合物中的化合物(D)的含量为2.2~7.0重量份,优选为2.3~6.9重量份,更优选为2.4~6.8重量份,进一步优选为2.5~4.5重量份。当化合物(D)的含量过少时,得到的树脂膜的剥离强度变差。另一方面,当过多时,树脂组合物的保存稳定性下降。

[0122] (放射线敏感性化合物(E))

[0123] 此外,本发明的树脂组合物除了上述各成分以外还优选进一步含有放射线敏感性化合物(E)。

[0124] 本发明中使用的放射线敏感性化合物(E)为通过紫外线、电子束等放射线的照射而能够引起化学反应的化合物。在本发明中,放射线敏感性化合物(E)优选能够对由树脂组合物形成的树脂膜的碱溶解性进行控制的放射线敏感性化合物。

[0125] 在本发明中,作为放射线敏感性化合物(E),优选使用光产酸剂。

[0126] 作为放射线敏感性化合物(E),可举出例如苯乙酮化合物、三芳基铈盐、醌二叠氮化合物等叠氮化合物等,优选为叠氮化合物,特别优选为醌二叠氮化合物。

[0127] 作为醌二叠氮化合物,能够使用例如醌二叠氮基磺酸卤化物与具有酚羟基的化合物的酯化合物。作为醌二叠氮基磺酸卤化物的具体例子,可举出1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸氯化物、1,2-萘醌二叠氮基-4-磺酸氯化物、1,2-苯并醌二叠氮基-5-磺酸氯化物等。作为具有酚羟基的化合物的代表例子,可举出1,1,3-三(2,5-二甲基-4-羟基苯基)3-苯基丙烷、4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚等。作为这些以外的具有酚羟

基的化合物,可举出2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、2-双(4-羟基苯基)丙烷、三(4-羟基苯基)甲烷、1,1,1-三(4-羟基-3-甲基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、酚醛清漆树脂的低聚物、将具有1个以上酚羟基的化合物与二环戊二烯共聚而得到的低聚物等。

[0128] 这些中,优选1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸氯化物与具有酚羟基的化合物的缩合物,更优选1,1,3-三(2,5-二甲基-4-羟基苯基)3-苯基丙烷(1摩尔)与1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸氯化物(2.5摩尔)的缩合物。

[0129] 作为光产酸剂,除了醌二叠氮化合物以外,还能够使用鎘盐、卤化有机化合物、 $\alpha$ , $\alpha'$ -双(磺酰基)重氮甲烷系化合物、 $\alpha$ -羰基- $\alpha'$ -磺酰基重氮甲烷系化合物、砷化合物、有机酸酯化合物、有机酸酰胺化合物、有机酸亚酰胺化合物等公知的光产酸剂。

[0130] 这些放射线敏感性化合物能够分别单独使用,或者组合使用2种以上。

[0131] 相对于100重量份的粘结剂树脂(A),本发明的树脂组合物中的放射线敏感性化合物(E)的含量优选为1~100重量份,更优选为5~50重量份,进一步优选为10~40重量份。如果放射线敏感性化合物(E)的含量处于该范围,则在将由本发明的树脂组合物形成的树脂膜形成在任意的基板上、并将形成的树脂膜图案化时,能够增加树脂膜中放射线照射部分与放射线未照射部分之间的相对于显影液的溶解度差,由此,基于显影的图案化变得容易,且放射线敏感度也增高,因此优选。

[0132] (交联剂(F))

[0133] 此外,本发明的树脂组合物除了上述各成分以外还优选进一步含有交联剂(F)。

[0134] 作为交联剂(F),可使用在分子内具有2个以上、优选具有3个以上可与粘结剂树脂(A)反应的官能团的交联剂。如果交联剂(F)具有的官能团为可与粘结剂树脂中的官能团、不饱和键等反应的官能团,则没有特别限定,优选可与质子性极性基团反应的官能团。作为这样的官能团,可举出例如氨基、羟基、环氧基、异氰酸酯基等,更优选为氨基、环氧基及异氰酸酯基,进一步优选为氨基和环氧基。

[0135] 作为交联剂(F)的具体例子,能够举出:六亚甲基二胺等脂肪族多胺类;4,4'-二氨基二苯基醚、二氨基二苯基砷等芳香族多胺类;2,6-双(4'-叠氮亚苄基)环己酮、4,4'-二叠氮二苯基砷等叠氮类;尼龙、聚六亚甲基二胺对苯二甲酰胺、聚六亚甲基间苯二甲酰胺等聚酰胺类;N,N,N',N',N'',N'''-(六烷氧基甲基)三聚氰胺等具有三聚氰胺结构的化合物;N,N',N'',N'''-(四烷氧基甲基)甘脲等甘脲类;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等丙烯酸酯化合物;六亚甲基二异氰酸酯系聚异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯系聚异氰酸酯、甲代亚苯基二异氰酸酯系聚异氰酸酯、加氢二苯基甲烷二异氰酸酯等异氰酸酯系化合物;1,4-二-(羟基甲基)环己烷、1,4-二-(羟基甲基)降莰烷;1,3,4-三羟基环己烷;双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、多酚型环氧树脂、环状脂肪族环氧树脂、脂肪族缩水甘油基醚、环氧基丙烯酸酯聚合物等环氧化合物。

[0136] 作为异氰酸酯系化合物的具体例子,住友Bayer Urethane公司制造的Desmodur Series(Desmodur BL3370、Desmodur VPLS2253)、Kurerun Series(Kurerun V1、Kurerun VPLS2256)、三井武田Chemical公司制造的TAKENATE Series(B-815N、B-882N、B-874N)、日本Polyurethane公司制造的CORONET Series(CORONET L)等。

[0137] 作为具有三聚氰胺结构的化合物的具体例子,可举出:“Cymel 300”、“Cymel

301”、“Cymel 303”、“Cymel 350”、“Cymel 1123”、“Cymel 370”、“Cymel 771”、“Cymel 272”、“Mycoat 102”、“Cymel 325”、“Cymel 327”、“Cymel 703”、“Cymel 712”、“Mycoat 105”、“Mycoat 106”、“Cymel 266”、“Cymel 267”、“Cymel 285”、“Cymel 232”、“Cymel 235”、“Cymel 236”、“Cymel 238”、“Mycoat 506”、“Cymel 701”、“Cymel 272”、“Cymel 212”、“Cymel 253”、“Cymel 254”、“Mycoat 508”、“Cymel1128”、“Mycoat 130”、“Cymel 202”、“Cymel 207” (以上为Cytec Industries公司制造)、“Nikalac MW-30HM”、“Nikalac MW390”、“Nikalac MX-750”、“Nikalac MX-750LM”、“Nikalac MX-706” (以上为三和Chemical公司制造) 等。

[0138] 作为甘脲类的具体例子,可举出“Cymel 1170”、“Cymel 1172” (以上为Cytec Industries公司制造)、“Nikalac MX-270” (以上为三和Chemical公司制造) 等。

[0139] 作为环氧化合物的具体例子,能够举出:将二环戊二烯作为骨架的3官能环氧化合物(商品名“XD-1000”。日本化药公司制造)、2,2-双(羟基甲基)1-丁醇的1,2-环氧基-4-(2-环氧乙基)环己烷加成物(具有环己烷骨架和末端环氧基的15官能脂环式环氧树脂。商品名“EHPE3150”。Diacel化学工业公司制造)、环氧化-3-环己烯-1,2-二羧酸双(3-环己烯基甲基)改性 $\epsilon$ -己内酯(脂肪族环状3官能环氧树脂。商品名“Epolead GT301”。Diacel化学工业公司制造)、环氧化丁烷四羧酸四(3-环己烯基甲基)改性 $\epsilon$ -己内酯(脂肪族环状4官能环氧树脂。商品名“Epolead GT401”。Diacel化学工业公司制造)、3,4-环氧基环己基甲基丙烯酸酯(商品名“CYCLOMER A400”、Diacel化学工业公司制造)、1,2,8,9-二环氧基柠檬烯(商品名“CELLOXIDE 3000”。Diacel化学工业公司制造)、(3',4'-环氧基环己烷)甲基3,4-环氧基环己烷羧酸酯(商品名“CELLOXIDE 2021”。Diacel化学工业公司制造)、1,2-环氧基-4-乙烯基环己烷(商品名“CELLOXIDE 2000”。Diacel化学工业公司制造)等具有脂环结构的环氧化合物;

[0140] 芳香族胺型多官能环氧化合物(商品名“H-434”、东都化成工业公司制造)、甲酚酚醛清漆型多官能环氧化合物(商品名“EOCN-1020”、日本化药公司制造)、苯酚酚醛清漆型多官能环氧化合物(Epikote 152、154、Japan Epoxy Resin公司制造)、具有萘骨架的多官能环氧化合物(商品名EXA-4700、大日本INK化学株式会社制造)、链状烷基多官能环氧化合物(商品名“SR-TMP”、坂本药品工业株式会社制造)、多官能环氧基聚丁二烯(商品名“Epolead PB3600”、Diacel化学工业公司制造)、甘油的缩水甘油基聚醚化合物(商品名“SR-GLG”、阪本药品工业株式会社制造)、二甘油聚缩水甘油基醚化合物(商品名“SR-DGE”、阪本药品工业株式会社制造)、聚甘油聚缩水甘油基醚化合物(商品名“SR-4GL”、阪本药品工业株式会社制造)等不具有脂环机构的环氧化合物。

[0141] 交联剂能够分别单独使用,或者组合使用2种以上。这些中,优选具有三聚氰胺结构的化合物和环氧化合物,从能够进一步提高得到的树脂膜的剥离强度的这个方面出发,更优选将具有三聚氰胺结构的化合物与环氧化合物组合使用。特别地,通过将具有三聚氰胺结构的化合物与环氧化合物进行组合而得到的剥离强度的提高效果,不会受到粘结剂树脂(A)的种类的影响。此外,在环氧化合物中,从得到的树脂膜的剥离强度的提高效果高的方面出发,更优选具有脂环结构的环氧化合物。

[0142] 交联剂(F)的分子量没有特别限定,通常为100~100000,优选为500~50000,更优选为1000~10000。

[0143] 相对于100重量份的粘结剂树脂(A),本发明的树脂组合物中的交联剂(F)的含量通常为0.1~200重量份,优选为1~150重量份,更优选为5~100重量份。如果交联剂(F)的含量处于该范围,则得到充分的耐热性,因此优选。

[0144] (其他配合剂)

[0145] 此外,本发明的树脂组合物在不妨碍本发明的效果的范围内也可以根据期望含有表面活性剂、酸性化合物、偶联剂或其衍生物、增敏剂、潜在性产酸剂、抗氧化剂、光稳定剂、消泡剂、颜料、染料、填料等其他配合剂等。

[0146] 表面活性剂为了防止条纹(涂敷条纹)、提高显影性等而使用。作为表面活性剂的具体例子,可举出:聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类;聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯芳基醚类;聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯等聚氧乙烯二烷基酯类等非离子系表面活性剂;氟系表面活性剂;有机硅系表面活性剂;甲基丙烯酸共聚物系表面活性剂;丙烯酸共聚物系表面活性剂等。

[0147] 偶联剂或其衍生物具有进一步提高由树脂组合物形成的树脂膜对基板的剥离强度的效果。

[0148] 作为增敏剂的具体例子,可举出2H-吡啶并-(3,2-b)-1,4-噁嗪-3(4H)-酮类、10H-吡啶并-(3,2-b)-1,4-苯并噻唑类、尿唑类、乙内酰脲类、巴比妥酸类、甘氨酸酞类、1-羟基苯并三唑类、四氧嘧啶类、马来酰亚胺类等。

[0149] 作为抗氧化剂,能够使用在通常的聚合物中所使用的、酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、内酯系抗氧化剂等。例如,作为苯酚类,能够举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、对甲氧基苯酚、苯乙烯化苯酚、正十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苯基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、烷基化双酚等。作为磷系抗氧化剂,可举出亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯,作为硫系,可举出硫代二丙酸二月桂酯等。

[0150] 作为光稳定剂,均可以为:二苯甲酮系、水杨酸酯系、苯并三唑系、氰基丙烯酸酯系、金属络合盐系等紫外线吸收剂、受阻胺系(HALS)等捕捉由光产生的自由基的光稳定剂等。这些中,由于HALS为具有哌啶结构的化合物,对树脂组合物的着色少、稳定性好,因此优选。作为具体的化合物,可举出:双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基/十三碳1,2,3,4-丁四羧酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯等。

[0151] 本发明的树脂组合物的制备方法没有特别限定,只要将构成树脂组合物的各成分使用公知的方法混合即可。

[0152] 混合的方法没有特别限定,优选对将树脂组合物的各构成成分在有机溶剂(C)中溶解或分散而得到的溶液或分散液进行混合。由此,以溶液或分散液的形态得到本发明的树脂组合物。

[0153] 将本发明的树脂组合物的各构成成分在有机溶剂(C)中溶解或分散的方法只要按照常规方法即可。具体而言,可举出使用搅拌器和磁力搅拌器进行搅拌的方法;使用高速均

化器、分散器、行星搅拌机、双螺杆搅拌机、球磨机、三辊机等的方法等。此外,将各成分在有机溶剂(C)中溶解或分散后,也可以使用例如孔径为 $0.5\mu\text{m}$ 左右的过滤器等进行过滤。

[0154] 将本发明的树脂组合物的各构成成分在有机溶剂(C)中溶解或分散时的固体成分浓度通常为1~70重量%,优选为5~60重量%,更优选为10~50重量%。如果固体成分浓度处于该范围,则可以使溶解稳定性、向基板上的涂敷性、所形成的树脂膜的膜厚均匀性、平坦性等高度平衡。

[0155] (树脂膜)

[0156] 本发明的树脂膜能够使用上述的本发明的树脂组合物来得到。作为本发明的树脂膜,优选通过使上述的本发明的树脂组合物在基板上形成而得到的树脂膜。

[0157] 作为基板,能够使用例如印刷布线基板、硅晶片基板、钠玻璃等玻璃基板、聚萘二甲酸乙二酯等塑料基板等。其中,可良好地使用用于具有触控面板结构的显示装置的钠玻璃基板、聚萘二甲酸乙二酯基板。

[0158] 作为形成树脂膜的方法没有特别限定,能够使用例如涂敷法、膜层叠法等方法。

[0159] 涂敷法为例如涂敷树脂组合物后,进行加热干燥从而除去溶剂的方法。作为涂敷树脂组合物的方法,能够采用例如喷涂法、旋涂法、辊涂法、模涂法、刮刀法、旋转涂布法、棒涂法、丝网印刷法等各种方法。加热干燥条件因各成分的种类、配合比例而有所不同,只要在通常 $30\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、优选 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 进行通常 $0.5\sim 90$ 分钟、优选 $1\sim 60$ 分钟、更优选 $1\sim 30$ 分钟即可。

[0160] 膜层叠法为以下的方法,即,在树脂膜、金属膜等B阶段膜形成用基材上涂敷树脂组合物后,通过加热干燥除去溶剂,得到B阶段膜,接着,将该B阶段膜层叠。加热干燥条件能够根据各成分的种类、配合比例酌情选择,加热温度通常为 $30\sim 150^{\circ}\text{C}$ ,加热时间通常为 $0.5\sim 90$ 分钟。膜层叠能够使用加压层压机、压制机、真空层压机、真空压制机、辊式层压机等压接机来进行。

[0161] 作为树脂膜的厚度没有特别限定,只要根据用途酌情设定即可,在树脂膜例如为具有触控面板结构的显示装置的触控面板结构部的保护膜、绝缘膜的情况下,树脂膜的厚度优选为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.5\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0162] 此外,在本发明中,在基板上形成树脂膜后,能够进行树脂的交联反应。

[0163] 在基板上所形成的树脂膜的交联只要根据交联剂的种类选择合适的方法即可,通常通过加热进行。加热方法能够使用例如加热板、烘箱等来进行。加热温度通常为 $180\sim 250^{\circ}\text{C}$ ,加热时间可根据树脂膜的大小、厚度及使用机器等酌情选择,例如在使用加热板的情况下,加热时间的范围通常为 $5\sim 60$ 分钟,在使用烘箱的情况下,加热时间的范围通常为 $30\sim 90$ 分钟。加热也可根据需要在惰性气体环境下进行。作为惰性气体,只要是不含氧且不使树脂膜氧化的惰性气体即可,可举出例如氮、氩、氦、氖、氙、氪等。这些中,优选氮和氩,特别优选氮。特别地,惰性气体的氧含量为 $0.1$ 体积%以下,优选为 $0.01$ 体积%以下,特别优选氮。这些惰性气体能够分别单独使用,或者组合使用2种以上。

[0164] 此外,在本发明的树脂组合物进一步含有放射线敏感性化合物(E)的情况下,也可以将在基板上所形成的树脂膜图案化而制成图案化树脂膜。

[0165] 作为将树脂膜图案化的方法,可举出例如以下的方法等,即,形成图案化前的树脂膜,对图案化前的树脂膜照射活性放射线,形成潜像图案,接着,使具有潜像图案的树脂膜

接触显影液,由此使图案显露。

[0166] 作为活性放射线,只要是能够使树脂组合物中含有的放射线敏感性化合物(E)活化、使树脂组合物的碱可溶性变化的活性放射线,则没有特别限定。具体而言,能够使用紫外线、g线、i线等单波长的紫外线,KrF准分子激光、ArF准分子激光等光线;电子束这样的粒子束等。作为选择性地以图案状照射这些活性放射线从而形成潜像图案的方法,只要按照常规方法即可,能够使用例如:通过缩小投影曝光装置等,经由所期望的掩膜照射紫外线、g线、i线、KrF准分子激光、ArF准分子激光等光线的方法;或通过电子束等粒子束描绘的方法等。在使用光线作为活性放射线的情况下,可以为单波长光,也可以为混合波长光。照射条件可根据使用的活性放射线酌情选择,例如在使用波长为200~450nm的光线的情况下,照射量的范围通常为10~1000mJ/cm<sup>2</sup>,优选为50~500mJ/cm<sup>2</sup>,照射量是根据照射时间和照度来决定的。这样照射活性放射线后,根据需要,在60~130℃左右的温度对树脂膜进行加热处理1~2分钟左右。

[0167] 接着,将形成于图案化前的树脂膜的潜像图案进行显影并使其显露。作为显影液,通常可使用碱性化合物的水性溶液。作为碱性化合物,能够使用例如碱金属盐、胺、铵盐。碱性化合物可以为无机化合物,也可以为有机化合物。作为这些化合物的具体例子,可举出:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠等碱金属盐;氨水;乙胺、正丙胺等伯胺;二乙胺、二正丙胺等仲胺;三乙胺、甲基二乙胺等叔胺;四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、胆碱等季铵盐;二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺;吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、N-甲基吡咯烷酮等环状胺类;等。这些碱性化合物能够分别单独使用,或者组合使用2种以上。

[0168] 作为碱性水溶液的水性溶剂,能够使用水;甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂。碱性水溶液也可以为添加了适当量的表面活性剂等的碱性水溶液。

[0169] 作为使具有潜像图案的树脂膜接触显影液的方法,可使用例如搅拌法(Puddle)、喷雾法、浸渍法等方法。显影在通常0~100℃、优选5~55℃、更优选10~30℃的范围、通常30~180秒的范围酌情选择。

[0170] 对于这样形成了目标图案的树脂膜,为了除去显影残渣,进行例如使用UV臭氧处理的清洗、使用冲洗液的冲洗。

[0171] 在本发明中,树脂膜图案化后,能够进行交联反应。交联只要按照上述的方法进行即可。

[0172] (电子部件)

[0173] 本发明的电子部件具有上述的本发明的树脂膜。作为本发明的电子部件没有特别限定,可举出各种电子部件,具体而言,可举出触控板、柔性有机EL显示器等具有触控面板的显示装置等。

[0174] 作为本发明的电子部件的一个例子的具有触控面板结构的显示装置,没有特别限定,可举出在钠玻璃基板、聚萘二甲酸乙二酯膜上夹着绝缘膜配置了一对由ITO电极等形成的电极层而成的电子部件,在该情况下,上述的本发明的树脂膜能够成为电极层间所夹着的绝缘膜、用于保护触控面板结构的保护膜。

[0175] 本发明的树脂组合物含有:粘结剂树脂(A)、具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B)、有机溶剂(C)以及化合物(D),上述化合物(D)具有选自硅原子、钛原子、铝原子及

锆原子中的1个原子、且具有键合于该原子的烃氧基或羟基,化合物(B)为选自脂肪族化合物、芳香族化合物及杂环化合物中的至少1种,化合物(B)的含量和化合物(D)的含量为上述特定范围,因此使用本发明的树脂组合物而得到的树脂膜相对于基板具有高的剥离强度,而且对金属的耐腐蚀性优异,特别地,使用本发明的树脂组合物而得到的树脂膜相对于钠玻璃基板、聚萘二甲酸乙二酯膜等用于具有触控面板结构的显示装置的基板,显示高的剥离强度。因此,使用这样的本发明的树脂组合物而得到的树脂膜,能够良好地用作具有触控面板结构的显示装置的绝缘膜、保护膜。

[0176] 另外,使用本发明的树脂组合物而得到的树脂膜,不仅像这样能够良好地用于具有触控面板结构的显示装置的绝缘膜、保护膜用途,而且也能够用于除了具有触控面板结构的显示装置的绝缘膜、保护膜以外的用途。

[0177] 实施例

[0178] 以下,举出实施例和比较例,对本发明进一步具体地说明。各例子中的“份”,只要没有特别说明,则为重量基准。

[0179] 另外,各特性的定义和评价方法,如下所述。

[0180] <耐金属腐蚀性>

[0181] 在玻璃基板(Corning公司、产品名Corning 1737)上,使用溅射装置,形成膜厚为100nm的铝薄膜。接着,使用光刻胶,进行铝薄膜的图案化,制作Al布线宽为10 $\mu$ m、布线间距为10 $\mu$ m的梳状电极基板。在梳状电极基板上,通过旋涂法涂敷树脂组合物,使用加热板在90 $^{\circ}$ C加热干燥(预烘干)2分钟,形成膜厚为2 $\mu$ m的树脂膜。接着,以按照上述曝光感光度的评价求得的曝光量,在空气中进行曝光工序。接着,使用加热板在130 $^{\circ}$ C加热1分钟。然后,使用0.4重量%四甲基氢氧化铵水溶液,在25 $^{\circ}$ C对该树脂膜进行100秒的浸渍处理后,用超纯水进行清洗30秒。接着,使用烘箱,在大气环境下,进行在230 $^{\circ}$ C加热30分钟的后烘干,由此得到形成了树脂膜的耐金属腐蚀性试验用试样。然后,将得到的耐金属腐蚀性试验用试样在施加了15V的电压的状态下放入到温度60 $^{\circ}$ C、湿度90%的恒温恒湿槽中,分别在500小时后和1000小时后取出试样,使用光学显微镜观察试样,按照以下基准,进行耐金属腐蚀性的评价。耐金属腐蚀性越优异,则能够判断为可靠性越优异。

[0182] ○:直到投入恒温恒湿槽1000小时后,没有确认到铝布线的腐蚀。

[0183] △:直到投入恒温恒湿槽500小时后,虽然没有确认到铝布线的腐蚀,但1000小时后,确认到铝布线的腐蚀。

[0184] ×:投入恒温恒湿槽500小时后,确认到铝布线的腐蚀。

[0185] <剥离强度>

[0186] 在钠玻璃基板上,将树脂组合物旋涂后,使用加热板在110 $^{\circ}$ C预烘干2分钟。接着,使用2.38重量%四甲基氢氧化铵水溶液,在25 $^{\circ}$ C进行30秒的显影处理后,用超纯水冲洗30秒。另外,对旋涂时的转速进行控制以使得树脂膜在后烘干后其膜厚成为约2.0 $\mu$ m。接着,在空气中照射365nm的光强度为50mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线300秒。接着,使用烘箱,在氮环境中,进行在230 $^{\circ}$ C加热30分钟的后烘干,得到由树脂膜和钠玻璃基板形成的带树脂膜的基板。

[0187] 然后,将得到的带树脂膜的基板在温度80 $^{\circ}$ C、湿度85%的环境下保管24小时后,通过表面-界面切削法(SAICAS法)实施剥离强度的试验。具体的评价条件,如下所述。

[0188] 具体而言,使用切刀对上述中得到的带树脂膜的基板的树脂膜部分切入1mm宽的

切口,对切入了切口的带树脂膜的基板,使用Daipia Wintes公司的SAICAS DN-20型作为密合性测定装置,使用单晶金刚石制的刀片(1.0mm宽、前角 $20^\circ$ 后角 $10^\circ$ )以水平速度 $0.2\mu\text{m}/\text{秒}$ 、垂直速度 $0.02\mu\text{m}/\text{秒}$ 切削试样,当刀片切削到树脂膜和钠玻璃表面的界面时,将垂直速度设为 $0\mu\text{m}/\text{秒}$ ,将刀片沿基板平行地移动,测定平行力 $FH[\text{N}]$ 。然后,根据得到的平行力 $FH[\text{N}]$ 和刀片的宽 $w[\text{m}]$ 、“ $P[\text{N}/\text{m}] = FH[\text{N}]/w[\text{m}]$ ”计算式求得剥离强度 $P$ ,将得到的剥离强度 $P$ 作为树脂膜和钠玻璃基板的剥离强度的值。基于得到的剥离强度的值按照下述的基准,评价得到的带树脂膜的基板的剥离强度。

[0189] ◎:剥离强度 $P$ 为 $90\text{N}/\text{m}$ 以上

[0190] ○:剥离强度 $P$ 为 $60\text{N}/\text{m}$ 以上且小于 $90\text{N}/\text{m}$

[0191] △:剥离强度 $P$ 为 $40\text{N}/\text{m}$ 以上且小于 $60\text{N}/\text{m}$

[0192] ×:剥离强度 $P$ 小于 $40\text{N}/\text{m}$

[0193] <保存稳定性>

[0194] 将树脂组合物放入到遮光瓶中,在温度 $23^\circ\text{C}$ 、湿度 $50\%$ 的环境下静置3个月。使用东机产业公司制E型粘度计TVE-22L型,在静置前和静置后测定在温度 $25^\circ\text{C}$ 时的树脂组合物的粘度,求得其粘度上升率(单位为%)。然后,基于得到的粘度上升率的值按照下述的基准,评价树脂组合物的保存稳定性。

[0195] ○:粘度上升率小于 $10\%$

[0196] △:粘度上升率为 $10\%$ 以上且小于 $20\%$

[0197] ×:粘度上升率为 $20\%$ 以上

[0198] 《合成例1》

[0199] <环状烯烃聚合物(A1-1)的制造>

[0200] 将100份的由N-苯基-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺(NBPI)40摩尔%和4-羟基羰基四环[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二碳-9-烯(TCDC)60摩尔%组成的单体混合物、2.0份的1,5-己二烯、0.02份的(1,3-二萘基咪唑啉-2-亚基)(三环己基膦)苯亚甲基二氯化钨(使用Org.Lett.,第1卷,953页,1999年记载的方法合成)、以及200份的二乙二醇乙基甲基醚加入到经氮置换了的玻璃制耐压反应器中,一边搅拌一边在 $80^\circ\text{C}$ 使其反应4小时,得到聚合反应液。

[0201] 然后,将得到的聚合反应液加入到高压釜中,在 $150^\circ\text{C}$ 、氢压 $4\text{Mpa}$ 的条件下搅拌5小时进行氢化反应,得到包含环状烯烃聚合物(A1-1)的聚合物溶液。得到的环状烯烃聚合物(A1-1)的聚合转化率为 $99.7\%$ ,聚苯乙烯换算重均分子量为7150,数均分子量为4690,分子量分布为1.52,加氢率为 $99.7\%$ 。此外,得到的环状烯烃聚合物(A1-1)的聚合物溶液的固体成分浓度为 $34.4\text{重量}\%$ 。

[0202] 《合成例2》

[0203] <卡多树脂(A2-1)的制造>

[0204] 在带有回流冷却器的四颈烧瓶中,加入198.53份的双酚苄型环氧树脂和丙烯酸的等当量反应物(固体成分浓度为 $50\%$ 、固体成分换算的酸值为 $1.28\text{mgKOH}/\text{g}$ 、环氧当量为21300。新日机化学公司制造、产品名“ASF-400”溶液)的 $50\%$ 丙二醇单甲基醚乙酸酯溶液、39.54份的二苯甲酮四羧酸二酐、8.13份的琥珀酸酐、48.12份的丙二醇单甲基醚乙酸酯、以及0.45份的三苯基膦,在 $120\sim 125^\circ\text{C}$ 的加热下,搅拌1hr,进而在 $75\sim 80^\circ\text{C}$ 进行加热6hr,然



后,投入8.6份的甲基丙烯酸缩水甘油酯,进一步在80℃搅拌8小时。使用旋转蒸发器浓缩得到的树脂溶液,得到固体成分浓度为35重量%的卡多树脂(A2-1)的溶液。

[0205] 《合成例3》

[0206] <聚硅氧烷(A3-1)的制造>

[0207] 在三颈烧瓶中,加入74.91份的三甲氧基硅烷、69.41份的苯基三甲氧基硅烷、以及150.36份的二丙酮醇(DAA),一边在室温搅拌一边将溶解了0.338份的磷酸(相对于加入的单体为0.2重量%)的磷酸水溶液历经10分钟添加到55.8份的水中。然后,将烧瓶浸渍在70℃的油浴中,搅拌1小时后,历经30分钟将油浴升温到115℃。升温开始1小时后,溶液的内温达到100℃,然后加热搅拌2小时(内温为100~110℃)。蒸馏出合计115份的作为副产物的甲醇、水。在得到的聚硅氧烷的DAA溶液中,加入DAA以使得固体成分浓度为35重量%,从而得到聚硅氧烷(A3-1)的溶液。

[0208] 《合成例4》

[0209] <聚酰亚胺(A4-1)的制造>

[0210] 在干燥空气的气流下,在四颈烧瓶内,加入9.61份的4,4'-二氨基二苯基醚、17.3份的双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砒、1.24份的双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、以及102.5份的环戊酮,在40℃使其溶解。然后,加入6.54份的均苯四甲酸酐、9.67份的3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、12.41份的3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、以及30份的环戊酮,在50℃使其反应3小时。使用旋转蒸发器浓缩该溶液,得到固体成分浓度为35重量%的聚酰亚胺(A4-1)的溶液。

[0211] 《实施例1》

[0212] 将作为粘结剂树脂(A)的合成例1中得到的环状烯烃聚合物(A1-1)的聚合物溶液291份(作为环状烯烃聚合物(A1-1)为100份)、作为放射线敏感性化合物(E)的1,1,3-三(2,5-二甲基-4-羟基苯基)-3-苯基丙烷(1摩尔)和1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸氯化物2.0摩尔的缩合物(商品名“TS-200”、东洋合成公司制造)25份、作为具有酸性基团或潜在性酸性基团的化合物(B)的2-(羧甲基)苯甲酸(pKa=4~4.5)0.1份、作为有机溶剂(C)的二乙二醇乙基甲基醚100份、作为化合物(D)的3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷2.2份、作为交联剂(F)的环氧化丁烷四羧酸四(3-环己烯基甲基)改性ε-己内酯(脂肪族环状4官能环氧树脂、商品名“Epolead GT 401”、Daicel化学工业公司制造)20份、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名“Irganox 1010”、BASF公司制造)2份、以及有机硅系表面活性剂(产品名“KP341”、信越化学工业公司制造)0.03份混合后,使用孔径为0.45μm的聚四氟乙烯制过滤器进行过滤,制备树脂组合物。

[0213] 然后,使用上述中得到的树脂组合物,按照上述方法,进行耐金属腐蚀性、剥离强度以及保存稳定性的各个评价。将结果示于表1中。

[0214] 《实施例2~4》

[0215] 将2-(羧甲基)苯甲酸及/或3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的配合量如表1所示那样变更,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表1中。

[0216] 《实施例5》

[0217] 分别将2-(羧甲基)苯甲酸的合作量从0.1份变更为1.0份,将3-环氧丙氧基丙基三

甲氧基硅烷的配合量从2.2份变更为3.0份,且进一步配合作为交联剂(F)的具有三聚氰胺结构的化合物(商品名“Nikalac MX-750LM”、三和Chemical公司制造)10份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表1中。

[0218] 《实施例6》

[0219] 不配合环氧化丁烷四羧酸四(3-环己烯基甲基)改性 $\epsilon$ -己内酯,且将具有三聚氰胺结构的化合物(商品名“Nikalac MX-750LM”)的配合量从10份变更为20份,除此以外,与实施例5同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表1中。

[0220] 《实施例7》

[0221] 代替0.1份的2-(羧甲基)苯甲酸,使用1.0份的1,2-环己烷二羧酸( $pK_a=4.87$ ),并且将3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的配合量从2.2份变更为3.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表1中。

[0222] 《实施例8》

[0223] 代替0.1份的2-(羧甲基)苯甲酸,使用1.0份的己二酸( $pK_a=4.26$ ),并且将3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的配合量从2.2份变更为3.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表1中。

[0224] 《实施例9》

[0225] 代替0.1份的2-(羧甲基)苯甲酸,使用1.0份的苯甲酸( $pK_a=4\sim 4.2$ ),并且将3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的配合量从2.2份变更为3.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表1中。

[0226] 《实施例10》

[0227] 代替0.1份的2-(羧甲基)苯甲酸,使用1.0份的邻苯二甲酸( $pK_a=2.95$ ),并且将3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的配合量从2.2份变更为3.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表1中。

[0228] 《实施例11》

[0229] 代替0.1份的2-(羧甲基)苯甲酸,使用1.0份的吡嗪-2,3-二羧酸( $pK_a=2.95$ 以下),并且将3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的配合量从2.2份变更为3.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表1中。

[0230] 《实施例12》

[0231] 代替2.2份的3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,使用3.0份的甲基三甲氧基硅烷,并且将2-(羧甲基)苯甲酸的配合量从0.1份变更为1.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表1中。

[0232] 《实施例13》

[0233] 代替2.2份的3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,使用3.0份的3-氨基丙基三甲氧基硅烷,并且将2-(羧甲基)苯甲酸的配合量从0.1份变更为1.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表2中。

[0234] 《实施例14》

[0235] 代替2.2份的3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,使用3.0份的3-巯基丙基三甲氧基硅烷,并且将2-(羧甲基)苯甲酸的配合量从0.1份变更为1.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表2中。

[0236] 《实施例15》

[0237] 代替2.2份的3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,使用3.0份的3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷,并且将2-(羧甲基)苯甲酸的配合量从0.1份变更为1.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表2中。

[0238] 《实施例16》

[0239] 代替合成例1中得到的环状烯烃聚合物(A1-1)的聚合物溶液291份,使用合成例2中得到的卡多树脂(A2-1)的溶液285.7份(作为卡多树脂(A2-1)为100份),并且分别将2-(羧甲基)苯甲酸的配合量从0.1份变更为1.0份,将3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的配合量从2.2份变更为3.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表2中。

[0240] 《实施例17》

[0241] 代替合成例1中得到环状烯烃聚合物(A1-1)的聚合物溶液291份,使用合成例3中得到的聚硅氧烷(A3-1)的溶液285.7份(作为聚硅氧烷(A3-1)为100份),并且分别将2-(羧甲基)苯甲酸的配合量从0.1份变更为1.0份,将3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的配合量从2.2份变更为3.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表2中。

[0242] 《实施例18》

[0243] 代替合成例1中得到环状烯烃聚合物(A1-1)的聚合物溶液291份,使用合成例4中得到的聚酰亚胺(A4-1)的溶液285.7份(作为聚硅酰亚胺(A4-1)为100份),并且分别将2-(羧甲基)苯甲酸的配合量从0.1份变更为1.0份,将3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的配合量从2.2份变更为3.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表2中。

[0244] 《实施例19》

[0245] 进一步配合作为交联剂(F)的具有三聚氰胺结构的化合物(商品名“Nikalac MX-750LM”、三和Chemical公司制造)10份,除此以外,与实施例16同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表2中。

[0246] 《比较例1~4》

[0247] 将2-(羧甲基)苯甲酸及/或3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的配合量如表1所示那样变更,除此以外,与实施例1同样地进行,制备树脂组合物,并同样地进行评价。将结果示于表2中。

[0248] [表1]

[0249]

表 1

树脂组合物	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
粘剂用树脂 (A) [份] 具有质子性极性基团的环状烯烃聚合物 卡多树脂 聚硅氧烷 聚硅氧烷 聚硅氧烷 放射线敏感化合物 (E) [份] 化合物 (B) [份] 1,4-环己烷二羧酸 己二酸 苯甲酸 邻苯二甲酸 2-(邻甲苯) 苯甲酸 哌嗪-2,3-二羧酸 化合物 (D) [份] 甲基三甲氧基硅烷 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷 交联剂 (F) [份] Mikalac MX-750LM Epiload GF401	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	0.1	0.1	2.5	2.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	2.2	7.0	2.2	7.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
耐金属腐蚀性试验 (时间)	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
剥离强度 (N/cm)	76	72	81	87	95	93	98	99	93	57	58	45
保存稳定性 (%)	2	3	6	8	1	3	3	2	12	3	10	9

[0250]

[表2]

[0251]

表 2

树脂组合物	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
树脂组合物											
粘结剂树脂 (A) [份]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
具有质子性酸性基团的环状缩醛聚合物	100	100	100	-	-	-	-	100	100	100	100
卡多树脂	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
聚硅氧烷	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
聚醚二醇	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
放射线敏感性化合物 (B) [份]	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
化合物 (B) [份]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-环己烷二胺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
己二胺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
苯甲胺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
邻苯二甲胺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-(叔甲基)苯甲胺	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.05	3.0	1.0	1.0
哌嗪-2,3-二胺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
化合物 (D) [份]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
甲基三甲氧基硅烷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-氨丙基三甲氧基硅烷	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-氨基丙基丙基三甲氧基硅烷	-	-	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	3.0
3-氨基丙基三甲氧基硅烷	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-氨基丙基丙基三甲氧基硅烷	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-
交联剂 (P) [份]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nikalac MX-750LM	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Epoxid GT401	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
耐金属腐蚀性试验 (时间)	○ >1000	○ >1000	○ >1000	△ >500	△ >500	△ >500	△ >500	○ >1000	x <500	○ >1000	○ >1000
剥离强度 (N/m <sup>2</sup> )	80	68	68	52	58	55	52	x 7	77	x 15	82
保存稳定性 (%)	8	13	11	9	15	8	9	2	7	2	x 23

[0252] 如表1、2所示,如下的树脂组合物,其保存稳定性优异,进而,使用该树脂组合物而得到的树脂膜对基板的剥离强度高,对金属的耐腐蚀性优异(实施例1~19),其中,上述树脂组合物含有粘结剂树脂(A)、具有酸性基团的化合物(B)、有机溶剂(C)、以及化合物(D),

上述化合物(D)具有选自硅原子、钛原子、铝原子、锆原子中的1个原子、且具有键合于该原子的烃氧基或羟基,上述具有酸性基团的化合物(B)为选自脂肪族化合物、芳香族化合物以及杂环化合物中的至少1种,并且相对于100份的粘结剂树脂(A),化合物(B)的含量为0.1~2.5重量份,化合物(D)的含量为2.2~7.0重量份。

[0253] 另一方面,在化合物(B)的含量过少的情况下、在化合物(D)的含量多少的情况下,得到的树脂膜对基板的剥离强度差(比较例1、3)。

[0254] 此外,在化合物(B)的含量过多的情况下,得到的树脂膜对金属的耐腐蚀性差(比较例2)。

[0255] 进而,在化合物(D)的含量过多的情况下,作为树脂组合物的保存稳定性差(比较例4)。