



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111868887 A

(43) 申请公布日 2020.10.30

(21) 申请号 201980020184.9

(22) 申请日 2019.12.03

(30) 优先权数据

2018-226963 2018.12.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.09.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/047232 2019.12.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/116448 JA 2020.06.11

(71) 申请人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 浅沼匠

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 王博 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

H01L 21/301 (2006.01)

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

回焊对应切晶带

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种回焊对应切晶用带,其可防止由辐射固化型粘着剂层产生释气,具有优异的耐污染性。一种回焊对应切晶带,其具备基材层和设置于该基材层上的辐射固化型粘着剂层,将硅晶片贴合到上述辐射固化型粘着剂层上后,进行放射线照射,之后在210℃进行10分钟的加热处理,在该加热处理后将上述硅晶片从上述辐射固化型粘着剂层剥离,此时,通过X射线光电子能谱法测定上述硅晶片的贴合面时的碳量为30mol%以下。

1. 一种回焊对应切晶带,其具备基材层和设置于该基材层上的辐射固化型粘着剂层,将硅晶片贴合到所述辐射固化型粘着剂层上后,进行放射线照射,之后在210℃进行10分钟的加热处理,在该加热处理后将所述硅晶片从所述辐射固化型粘着剂层剥离,此时,通过X射线光电子能谱法测定所述硅晶片的贴合面时的碳量为30mol%以下。

2. 如权利要求1所述的回焊对应切晶带,其中,所述辐射固化型粘着剂层包含:具有烯键式不饱和键的聚合性化合物、该具有烯键式不饱和键的聚合性化合物的聚合物和/或具有与阳离子和/或阴离子反应的环状结构的化合物、以及光聚合引发剂。

3. 如权利要求2所述的回焊对应切晶带,其中,所述具有烯键式不饱和键的聚合性化合物的聚合物包含(甲基)丙烯酸系聚合物,该(甲基)丙烯酸系聚合物为包含(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯的单体的聚合物。

4. 如权利要求2或3所述的回焊对应切晶带,其中,所述光聚合引发剂为肟酯化合物。

5. 如权利要求2~4中任一项所述的回焊对应切晶带,其中,所述光聚合引发剂的分子量为400以上。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的回焊对应切晶带,其中,所述辐射固化型粘着剂层为紫外线固化型粘着剂层。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的回焊对应切晶带,其中,以1000mJ/cm²对所述辐射固化型粘着剂层照射波长350nm的放射线后,以210℃进行10分钟的加热处理,之后依照JIS Z0237测定的粘着力为0.3N/25mm宽以上2.0N/25mm宽以下。

回焊对应切晶带

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体制造工序中使用的回焊对应切晶带。

背景技术

[0002] 近年来,在半导体结构中伴随着性能提高,芯片和电连接点的高密度化推进。过去,电连接使用了电线,但为了提高连接可靠性,正在推进利用焊料的连接,在连接工序中使用了熔化焊球的工序(回焊工序)。在回焊工序中要对芯片施加超过200℃的高温,因此,对于作为支撑体的切晶带也要求可承受超过200℃的高温的耐热性。

[0003] 作为可应对超过200℃的高温的切晶带,例如,专利文献1中公开了一种使用具有耐热性的粘着剂层的带,其通过照射能量射线引发交联反应而被固化。如专利文献1所示,通过在回焊工序前照射能量射线,使粘着剂层的树脂成分发生交联反应,能够改善胶(粘着剂)残留在作为被粘物的硅晶片的贴合面上的所谓残胶。

[0004] 但是,在照射能量射线使粘着剂层的树脂成分发生交联反应时,粘着剂层所包含的光聚合引发剂会分裂而低分子化,从而导致释气。若在能量射线照射后经回焊工序实施将硅晶片单片化的切晶工序,则由于因粘着剂产生的释气导致的浮起,有时会发生无法固定芯片而从切晶带剥离的所谓芯片飞散的不良情况。

[0005] 由此,经过回焊工序的带在切晶工序前从硅晶片上被剥离,其他切晶工序用带被贴合到硅晶片上。这种带的替换粘贴会导致生产能力变差,废弃物增加,因此希望进行改善。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特表2009-538389号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 本发明是基于上述问题而进行的,本发明的目的在于提供一种回焊对应切晶用带,其可抑制由辐射固化型粘着剂层产生释气,具有优异的耐污染性。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明人为了达到上述目的,对耐热性胶带的物性、材料等进行了深入研究。结果发现,下述辐射固化型粘着剂层能够达到上述目的,由此完成了本发明。该辐射固化型粘着剂层为包含辐射固化型粘着剂的带,将作为被粘物的硅晶片贴合到辐射固化型粘着剂层上后,进行放射线照射,在210℃、10分钟的加热处理后,将上述硅晶片从上述辐射固化型粘着剂层剥离,此时,通过X射线光电子能谱法测定上述硅晶片的贴合面时的碳量为30mol%以下。

[0013] 本发明的构成的要点如下。

[0014] [1]一种回焊对应切晶带,其具备基材层和设置于该基材层上的辐射固化型粘着

剂层，

[0015] 将硅晶片贴合到上述辐射固化型粘着剂层上后，进行放射线照射，之后在210℃进行10分钟的加热处理，在该加热处理后将上述硅晶片从上述辐射固化型粘着剂层剥离，此时，通过X射线光电子能谱法测定上述硅晶片的贴合面时的碳量为30mol%以下。

[0016] [2]如[1]所述的回焊对应切晶带，其中，上述辐射固化型粘着剂层包含：具有烯键式不饱和键的聚合性化合物、该具有烯键式不饱和键的聚合性化合物的聚合物和/或具有与阳离子和/或阴离子反应的环状结构的化合物、以及光聚合引发剂。

[0017] [3]如[2]所述的回焊对应切晶带，其中，上述具有烯键式不饱和键的聚合性化合物的聚合物包含(甲基)丙烯酸系聚合物，该(甲基)丙烯酸系聚合物为包含(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯的单体的聚合物。

[0018] [4]如[2]或[3]所述的回焊对应切晶带，其中，上述光聚合引发剂为酯化合物。

[0019] [5]如[2]~[4]中任一项所述的回焊对应切晶带，其中，上述光聚合引发剂的分子量为400以上。

[0020] [6]如[1]~[5]中任一项所述的回焊对应切晶带，其中，上述辐射固化型粘着剂层为紫外线固化型粘着剂层。

[0021] [7]如[1]~[6]中任一项所述的回焊对应切晶带，其中，以1000mJ/cm²对上述辐射固化型粘着剂层照射波长350nm的放射线后，以210℃进行10分钟的加热处理，之后依照JIS Z0237测定的粘着力为0.3N/25mm宽以上2.0N/25mm宽以下。

[0022] 本发明中，预先对回焊工序前贴合到硅晶片上的切晶带的辐射固化型粘着剂层照射放射线，由此构成该辐射固化型粘着剂层的主要成分的分子量因交联反应等而上升。即便切晶带中包含低分子成分，在构成辐射固化型粘着剂层的主要成分的分子量上升时，该低分子成分也被引入到主骨架中，能够减少挥发成分。因此，在本发明的回焊对应切晶带中能够减少释气成分。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据本发明的方式，在回焊工序后将硅晶片从切晶带剥离时，能够防止辐射固化型粘着剂层的粘着剂残存于硅晶片的所谓残胶，并且还能防止从辐射固化型粘着剂层产生释气所导致的硅晶片从切晶带的浮起，因而能够防止芯片飞散。

具体实施方式

[0025] 下面对本发明的回焊对应切晶带进行说明。本发明的回焊对应切晶带具备基材层和设置于该基材层上的辐射固化型粘着剂层。辐射固化型粘着剂层可以通过将辐射固化型粘着剂涂布到基材层上而形成。

[0026] 对于本发明的回焊对应切晶带的辐射固化型粘着剂层，以1000mJ/cm²照射波长350nm的放射线后以210℃进行10分钟的加热处理后的依照JIS Z0237测定的粘着力没有特别限定，从可靠地防止在切晶工序中无法固定芯片而使芯片飞散的所谓芯片飞散、在包含传送的工序中发生剥离的方面考虑，其下限值优选为0.3N/25mm宽以上、特别优选为0.5N/25mm宽以上。另外，从可靠地防止在剥离回焊对应切晶带时辐射固化型粘着剂层的一部分附着于被粘物上的所谓残胶的方面考虑，上述粘着力的上限值优选为2.0N/25mm宽以下、特别优选为1.5N/25mm宽以下。

[0027] 作为基材层的材料没有特别限定。但是,基材层与辐射固化型粘着剂层一起被加热,因而被加热至210℃以上。因此,基材层需要对上述加热条件具备充分的耐热性。由此,作为优选的基材层,可以举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜、聚醚砜(PES)膜、聚醚酰亚胺(PEI)膜、聚砜(PSF)膜、聚苯硫醚(PPS)膜、聚醚醚酮(PEEK)膜、聚芳酯(PAR)膜、芳族聚酰胺膜、聚酰亚胺膜、或者液晶聚合物(PCP)膜等。其中,从切晶工序时的夹取性的方面考虑,特别优选聚醚醚酮(PEEK)膜。

[0028] 基材层的厚度可以根据使用条件等适当选择,例如优选为5~250μm的范围内。通过使基材层的厚度为上述数值范围内,能够防止回焊对应切晶带的折断或破裂,能够得到优异的处理性。

[0029] 对于辐射固化型粘着剂层,将被粘物贴合到辐射固化型粘着剂层上后,进行放射线照射,之后在210℃进行10分钟的加热处理,在该加热处理后将上述被粘物从上述辐射固化型粘着剂层剥离,此时,通过X射线光电子能谱法测定上述被粘物的贴合面时的碳量为30mol%以下。作为放射线照射的条件,可以举出以1000mJ/cm²照射波长350nm的放射线。

[0030] 辐射固化型粘着剂层即便在进行放射线照射后在210℃进行10分钟的加热处理,被粘物的剥离面的碳量也降低至30mol%以下。因此,可防止辐射固化型粘着剂层的粘着剂残存于被粘物,还可防止被粘物从切晶带浮起。只要被粘物的剥离面的碳量为30mol%以下就没有特别限定,特别优选为25mol%以下。

[0031] 需要说明的是,上述被粘物的剥离面的碳量是指碳在附着于被粘物的剥离面上的成分总量中的比例。

[0032] 辐射固化型粘着剂层包含粘着剂作为粘着成分。粘着剂包含:具有烯键式不饱和键的聚合性化合物、具有烯键式不饱和键的聚合性化合物的聚合物和/或具有与阳离子和/或阴离子反应的环状结构的化合物、以及光聚合引发剂作为主要成分。

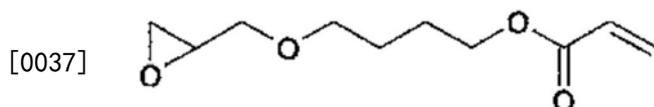
[0033] 具有烯键式不饱和键的聚合性化合物

[0034] 对作为粘着剂的主要成分混配的具有烯键式不饱和键的聚合性化合物没有特别限定,可以使用在现有的感光性组合物中混配的物质。作为具有烯键式不饱和键的聚合性化合物,可以举出例如:乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯等不饱和脂肪族烃;(甲基)丙烯酸、 α -氯(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸、柠康酸、富马酸、腐植酸、丁烯酸、异丁烯酸、乙烯基乙酸、烯丙基乙酸、肉桂酸、山梨酸、中康酸等具有烯键式不饱和键的羧酸;琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯]、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯]、 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯等在两末端具有羧基和羟基的聚合物的单(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸羟乙酯-马来酸酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯-马来酸酯、双环戊二烯-马来酸酯或具有1个羧基和2个以上(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯等不饱和多元酸;(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、下述化合物No.A1~No.A4、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基丙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸聚(乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、

(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三[(甲基)丙烯酰乙基]异氰脲酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等作为(甲基)丙烯酸与醇或苯酚的酯的(甲基)丙烯酸酯。

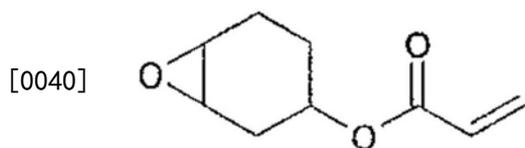
[0035] 【化1】

[0036] 化合物No.A1



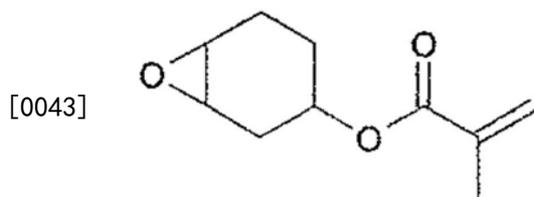
[0038] 【化2】

[0039] 化合物No.A2



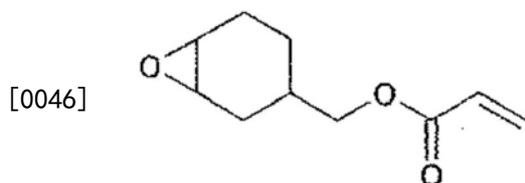
[0041] 【化3】

[0042] 化合物NO.A3



[0044] 【化4】

[0045] 化合物No.A4



[0047] 另外,作为其他具有烯键式不饱和键的聚合性化合物,可以举出例如:(甲基)丙烯酸锌、(甲基)丙烯酸镁等(甲基)丙烯酸的金属盐;马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧化四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐-马来酸酐加成物、十二碳烯基琥珀酸酐、甲基腐植酸酐等不饱和多元酸的酸酐;(甲基)丙烯酰胺、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、二亚乙基三胺三(甲基)丙烯酰胺、亚二甲苯基双(甲基)丙烯酰胺、 α -氯(甲基)丙烯酰胺、N-2-羟乙基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酸与胺化合物的酰胺;丙烯醛等不饱和醛;(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、偏二氰乙烯、烯丙基腈等不饱和腈;苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-

乙基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-氯苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯酚、乙烯基磺酸、4-乙基苯磺酸、乙烯基苄基甲醚、乙烯基苄基缩水甘油基醚等不饱和芳香族化合物；甲基乙烯基酮等不饱和酮；乙烯基胺、烯丙基胺、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基哌啶等不饱和胺化合物；烯丙醇、巴豆醇等乙烯醇；乙烯基甲醚、乙烯基乙醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、烯丙基缩水甘油基醚等乙烯基醚；马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等不饱和酰亚胺类；茛、1-甲基茛等茛类；1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等脂肪族共轭二烯类；聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸正丁酯、聚硅氧烷等在聚合物分子链的末端具有单(甲基)丙烯酰基的大分子单体类；氯乙烯、偏二氯乙烯、琥珀酸二乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、异氰尿酸酯三烯丙酯、乙烯基硫醚、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑啉、乙烯基呋唑、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、含羟基的乙烯基单体和多异氰酸酯化合物的乙烯基氨基甲酸酯化合物、含羟基的乙烯基单体和聚环氧化合物的乙烯基环氧化合物。这些化合物可以单独使用，也可以合用两种以上。需要说明的是，“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸，“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0048] 另外，作为其他具有烯键式不饱和键的聚合性化合物，可以举出例如：使不饱和单羧酸与环氧化合物反应并使生成的羟基与多元酸和/或多元酸酐反应而得到的多元酸改性不饱和单羧酸化环氧化合物。

[0049] 作为多元酸改性不饱和单羧酸化环氧化合物的制备中能够使用的环氧化合物，可以举出例如作为上述具有与阳离子和/或阴离子反应的环状结构的化合物的环氧化合物。另外，作为多元酸改性不饱和单羧酸化环氧化合物的制备中能够使用的不饱和单羧酸，可以举出例如(甲基)丙烯酸、丁烯酸、肉桂酸、山梨酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯-马来酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯-马来酸酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯-马来酸酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯-马来酸酯、双环戊二烯-马来酸酯等。

[0050] 作为多元酸改性不饱和单羧酸化环氧化合物的制备中能够使用的多元酸，可以举出联苯四羧酸、四氢邻苯二甲酸、琥珀酸、二邻苯二甲酸、马来酸、偏苯三酸、均苯四酸、2,2'-3,3'-二苯甲酮四羧酸、六氢邻苯二甲酸、甲基四氢邻苯二甲酸、纳迪克酸、甲基纳迪克酸、三烷基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、5-(2,5-二氧代四氢咪喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸、三烷基四氢邻苯二甲酸-马来酸加成物、十二碳烯基琥珀酸、甲基腐植酸等。另外，作为多元酸酐，可以举出上述的多元酸的酸酐、乙二醇双脱水偏苯三酸酯、甘油三脱水偏苯三酸酯等。

[0051] 关于制备多元酸改性不饱和单羧酸化环氧化合物时的环氧化合物、不饱和单羧酸、多元酸和/或多元酸酐的反应摩尔比，例如，在具有相对于环氧化合物的1个环氧基以0.1~1.0个加成上述不饱和单羧酸的羧基而成的结构的环氧加成物中，优选为相对于该环氧加成物的1个羟基使上述多元酸和/或多元酸酐为0.1~1.0个的比例。环氧化合物、不饱和单羧酸、多元酸和/或多元酸酐的反应可以根据常规方法进行。

[0052] 具有烯键式不饱和键的聚合性化合物的聚合物

[0053] 作为粘着剂的主要成分混配的具有烯键式不饱和键的聚合性化合物的聚合物例如可以举出上述具有烯键式不饱和键的聚合性化合物的聚合物或共聚物。其中，从分子量的控制容易、容易进行粘着力的调整的方面考虑，优选(甲基)丙烯酸系聚合物，该(甲基)丙

烯酸系聚合物为包含(甲基)丙烯酸和/或上述(甲基)丙烯酸酯的单体的聚合物。

[0054] 具有与阳离子和/或阴离子反应的环状结构的化合物

[0055] 作为粘着剂的主要成分混配的具有与阳离子和/或阴离子反应的环状结构的化合物例如可以举出环氧化合物、缩水甘油基醚类等具有含氧原子的3元环结构的化合物。作为环氧化合物,可以举出:苯酚酚醛清漆型环氧化合物、联苯酚醛清漆型环氧化合物、甲酚酚醛清漆型环氧化合物、双酚A酚醛清漆型环氧化合物、双环戊二烯酚醛清漆型环氧化合物等酚醛清漆型环氧化合物;双酚型环氧化合物、具有多官能环氧基的聚苯基甲烷型环氧化合物等环氧化合物、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基羧酸酯、1-环氧乙基-3,4-环氧环己烷等脂环式环氧化合物;邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二聚酸缩水甘油酯等缩水甘油酯类;四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基对氨基苯酚、N,N-二缩水甘油基苯胺等缩水甘油基胺类;1,3-二缩水甘油基-5,5-二甲基乙内酰脲、三缩水甘油基异氰脲酸酯等杂环式环氧化合物;双环戊二烯二氧化物等二氧化物化合物;萘型环氧化合物;三苯甲烷型环氧化合物;双环戊二烯型环氧化合物等。

[0056] 作为缩水甘油基醚类,可以举出乙二醇二缩水甘油基醚、丙二醇二缩水甘油基醚、1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、1,8-辛二醇二缩水甘油基醚、1,10-癸二醇二缩水甘油基醚、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二缩水甘油基醚、二乙二醇二缩水甘油基醚、三乙二醇二缩水甘油基醚、四乙二醇二缩水甘油基醚、六乙二醇二缩水甘油基醚、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油基醚、1,1,1-三(环氧丙氧基甲基)丙烷、1,1,1-三(环氧丙氧基甲基)乙烷、1,1,1-三(环氧丙氧基甲基)甲烷、1,1,1,1-四(环氧丙氧基甲基)甲烷等。

[0057] 另外,作为粘着剂的主要成分混配的具有与阳离子和/或阴离子反应的环状结构的化合物例如可以举出氧杂环丁烷等具有含氧原子的4元环结构的化合物等。这些化合物可以单独使用,也可以合用两种以上。

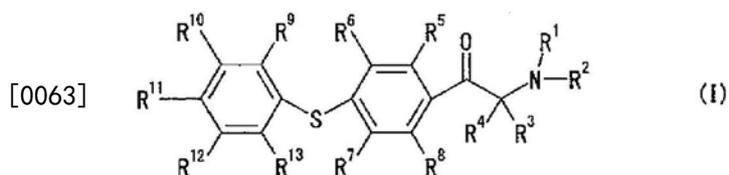
[0058] 光聚合引发剂

[0059] 在对具有烯键式不饱和键的聚合性化合物照射活性能量射线而使具有烯键式不饱和键的聚合性化合物发生光固化时,光聚合引发剂发挥出促进光固化的效果。

[0060] 作为光聚合引发剂,可以适当选择公知的聚合引发剂,可以举出例如 α -羟基苯乙酮、 α -氨基烷基苯酮、二苯甲酮、苯基联苯酮、1-羟基-1-苯甲酰基环己烷、苯偶姻、安息香双甲醚、1-苄基-1-二甲氨基-1-(4'-吗啉代苯甲酰基)丙烷、2-吗啉基-2-(4'-甲基巯基)苯甲酰基丙烷、噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮、乙基蒽醌、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚、苯偶姻丁醚、2-羟基-2-苯甲酰基丙烷、2-羟基-2-(4'-异丙基)苯甲酰基丙烷、4-丁基苯甲酰基三氯甲烷、4-苯氧基苯甲酰基二氯甲烷、苯甲酰基甲酸甲酯、1,7-双(9'-吡啶基)庚烷、9-正丁基-3,6-双(2'-吗啉代异丁酰基)吡啶、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-苄基-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-萘基-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2,2-双(2-氯苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑、4,4-偶氮二异丁腈、三苯基膦、过氧化苯甲酰等。其中,优选 α -羟基苯乙酮、 α -氨基烷基苯酮。

[0061] 作为 α -氨基烷基苯酮,例如,可以举出:下式的化合物、

[0062] 【化5】



[0064] (式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子;被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为1~12的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的苯基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基;碳原子数为2~12的烯基, R^1 和 R^2 可以连结形成3~6元环的杂环,

[0065] R^3 和 R^4 各自独立地表示氢原子;被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为1~12的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的苯基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、碳原子数为1~4的烷氧基、氨基、碳原子数为1~4的烷硫基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基;碳原子数为2~12的烯基, R^3 和 R^4 可以连结形成3~6元环的环状烷烃,

[0066] R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、卤原子、氰基、硝基、羧基、羟基;被卤原子取代或者无取代的碳原子数为1~8的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基,

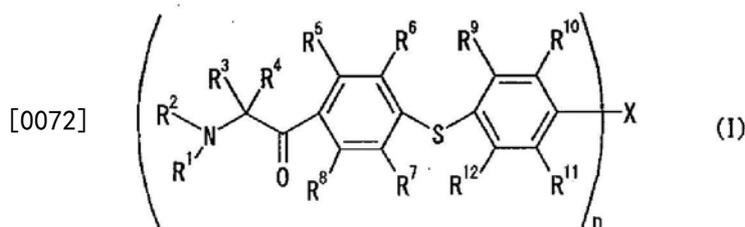
[0067] R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地表示氢原子、卤原子、氰基、硝基、羧基、羟基;被卤原子取代或者无取代的碳原子数为1~8的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基、 $-OR^{14}$ 、 $-O-CO-O-R^{15}$ 、 $-NR^{16}R^{17}$ 、 $-SR^{18}$, 并且 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中的至少1者为选自硝基、 $-OR^{14}$ 、 $-O-CO-O-R^{15}$ 、 $-NR^{16}R^{17}$ 、 $-SR^{18}$ 的组中的基团,

[0068] R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 表示被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为1~12的烷基;被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的苯基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、碳原子数为1~4的烷氧基、氨基、碳原子数为1~4的烷硫基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基;碳原子数为2~12的烯基;碳原子数为2~12的含杂环基团、三烷基甲硅烷基或三芳基甲硅烷基, 上述烷基和芳烷基中的亚甲基链可以用 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{19}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-O-CO-O-$ 置换, 上述烷基的末端可以为不饱和键,

[0069] R^{19} 表示氢原子;被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为1~12的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的苯基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基;碳原子数为2~12的烯基。)

[0070] 下式的化合物

[0071] 【化6】



[0073] (式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子;被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为1~12的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的苯基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基;碳原子数为2~12的烯基, R^1 和 R^2 可以分别连结形成3~6元环的杂环,

[0074] R^3 和 R^4 各自独立地表示氢原子;被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为1~12的烷基;被碳原子数1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的苯基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、碳原子数为1~4的烷氧基、氨基、碳原子数为1~4的烷硫基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基;碳原子数为2~12的烯基, R^3 和 R^4 可以连结形成3~6元环的环状烷烃,

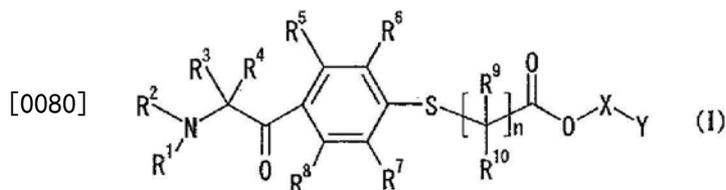
[0075] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示氢原子、卤原子、氰基、硝基、羟基;被卤原子取代或者无取代的碳原子数为1~8的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基,

[0076] X表示单键或n价有机基团、氧原子、硫原子或氮原子,

[0077] n为2~6的数, n个基团相互相同。)

[0078] 下式的化合物。

[0079] 【化7】



[0081] (式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子;被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为1~12的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的苯基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基;碳原子数为2~12的烯基, R^1 和 R^2 可以分别连结形成3~6元环的杂环,

[0082] R^3 和 R^4 各自独立地表示氢原子;被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为1~12的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的苯基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、碳原子数为1~4的烷氧基、氨基、碳原子数为1~4的烷硫基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基;碳原子数为2~12的烯基; R^3 和 R^4 可以连结形成3~6元环的环状烷烃,

[0083] R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、卤原子、氰基、硝基、羟基;被卤原子取代或者无取代的碳原子数为1~8的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或

硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基，

[0084] R^9 和 R^{10} 各自独立地表示氢原子、羟基、羧基、卤原子或碳原子数为1~4的烷基，在n为2以上的情况下相同或不同，

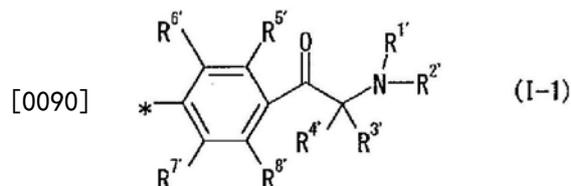
[0085] n表示1~12的数，

[0086] X为二价有机基团，

[0087] Y为下述式(I-1)或(I-2)所示的结构，

[0088] 上述烷基和芳烷基、以及亚烷基中的亚甲基链可以用-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-或-O-CO-O-置换。)

[0089] 【化8】



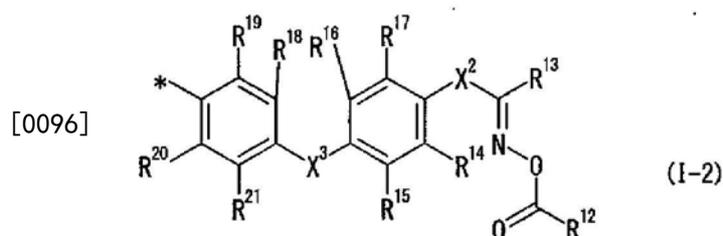
[0091] (式中, $R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 各自独立地表示氢原子;被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为1~12的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的苯基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基;碳原子数为2~12的烯基, $R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 可以分别连结形成3~6元环的杂环,

[0092] $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 各自独立地表示氢原子;被羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为1~12的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的苯基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、碳原子数为1~4的烷氧基、氨基、碳原子数为1~4的烷硫基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基;碳原子数为2~12的烯基, $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 可以连结形成3~6元环的环状烷烃,

[0093] $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、氰基、硝基、羟基;被卤原子取代或者无取代的碳原子数为1~8的烷基;被碳原子数为1~4的烷基、羟基、羧基、卤原子、氰基或硝基取代或者无取代的碳原子数为7~30的芳烷基,

[0094] 上述烷基和芳烷基、以及亚烷基中的亚甲基链可以用-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-或-O-CO-O-置换。)

[0095] 【化9】



[0097] (式中, R^{12} 和 R^{13} 各自独立地表示氢原子、氰基、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0098] R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 各自独立地表示氢原子、卤原子、硝基、氰基、羟基、羧基、 R^{22} 、 OR^{23} 、 SR^{24} 、 $NR^{25}R^{26}$ 、 COR^{27} 、 SOR^{28} 、 SO_2R^{29} 或 $CONR^{30}R^{31}$, R^{16} 和 R^{18} 可以相互键合形成

环,

[0099] R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0100] X^2 表示单键或CO,

[0101] X^3 表示氧原子、硫原子、硒原子、 $CR^{32}R^{33}$ 、CO、 NR^{34} 或 PR^{35} ,

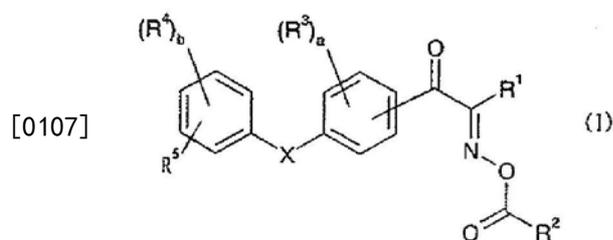
[0102] R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 和 R^{35} 各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0103] R^{12} 、 R^{13} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 和 R^{35} 中的碳原子数为1~20的烷基或碳原子数为7~30的芳烷基中的亚甲基可以被卤原子、硝基、氰基、羟基、羧基或杂环基取代,该烷基或芳烷基中的亚甲基链可以被-O-中断。)

[0104] 另外,作为光聚合引发剂,可以使用脞酯化合物。通过使光聚合引发剂为脞酯化合物,能够可靠地减少释气的产生。

[0105] 作为脞酯化合物,例如,可以举出下式的化合物、

[0106] 【化10】



[0108] (式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 或CN,

[0109] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0110] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 所示的取代基的氢原子可以进一步被 OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $CONR^{22}R^{23}$ 、 $-NR^{22}-OR^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、 $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$ 、 $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$ 、CN、卤原子、或者 $COOR^{21}$ 取代,

[0111] R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0112] R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 所示的取代基的氢原子可以进一步被CN、卤原子、羟基或羧基取代,

[0113] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 所示的取代基的亚烷基部分可以被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、 $-NR^{24}$ -、 $-NR^{24}COO$ -、 $-OCONR^{24}$ -、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-中断1~5次,

[0114] R^{24} 表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0115] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 所示的取代基的烷基部分可以有支链侧链,也可以为环状烷基,另外, R^{12} 与 R^{13} 和 R^{22} 与 R^{23} 分别可以一起形成环,

[0116] R^3 和 R^4 各自独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 SR^{11} 、 COR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 、 $NR^{12}COR^{11}$ 、 $OCOR^{11}$ 、 $COOR^{11}$ 、 $SCOR^{11}$ 、 $OCSR^{11}$ 、 $COSR^{11}$ 、 $CSOR^{11}$ 、CN或卤原子,

[0117] a和b各自独立地表示0~4的整数,

[0118] X表示氧原子、硫原子、硒原子、 $CR^{31}R^{32}$ 、CO、 NR^{33} 或 PR^{34} ,

[0119] R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~

30的芳基或碳原子数为7~30的芳烷基，

[0120] R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 所示的取代基的烷基部分可以有支链侧链，也可以为环状烷基， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 可以各自独立地与相邻的任一苯环一起形成环，

[0121] R^5 表示OH、COOH或下述通式(II)所示的基团。

[0122] 【化11】

[0123] $(R^6)_c-Z^2-Z^1$ (II)

[0124] (式中, Z^1 为结合键,表示-O-、-S-、-NR²²-、-NR²²CO-、-SO₂-、-CS-、-OCO-或-COO-,

[0125] Z^2 为结合键,表示被1~3个 R^6 取代的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0126] Z^2 所示的结合键的亚烷基部分可以被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-NR²²-、-NR²²COO-、-OCONR²²-、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-中断1~5次, Z^2 所示的结合键的亚烷基部分可以有支链侧链,也可以为环状亚烷基,

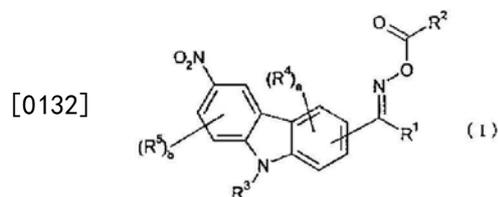
[0127] R^6 表示OR⁴¹、SR⁴¹、CONR⁴²R⁴³、NR⁴²COR⁴³、OCOR⁴¹、COOR⁴¹、SCOR⁴¹、OCSR⁴¹、COSR⁴¹、CSOR⁴¹、CN或卤原子,

[0128] R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基或碳原子数为7~30的芳烷基, R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 所示的取代基的烷基部分可以有支链侧链,也可以为环状烷基, R^{42} 和 R^{43} 可以一起形成环,

[0129] c表示1~3的整数。))

[0130] 下式的化合物、

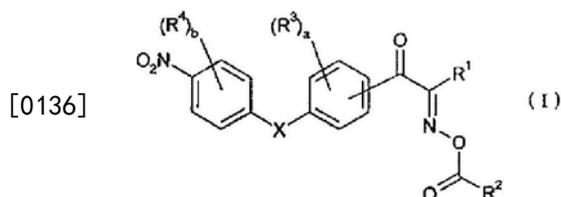
[0131] 【化12】



[0133] (式中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示 R^{11} 、OR¹¹、COR¹¹、SR¹¹、CONR¹²R¹³或CN, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,烷基、芳基、芳烷基和杂环基的氢原子可以进一步被OR²¹、COR²¹、SR²¹、NR²²R²³、CONR²²R²³、-NR²²-OR²³、-NCOR²²-OCOR²³、-C(=N-OR²¹)-R²²、-C(=N-OCOR²¹)-R²²、CN、卤原子、-CR²¹=CR²²R²³、-CO-CR²¹=CR²²R²³、羧基、环氧基取代, R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 所示的取代基的亚烷基部分的亚甲基可以被不饱和键、醚键、硫醚键、酯键、硫代酯键、酰胺键或氨基甲酸酯键中断1~5次,上述取代基的烷基部分可以有支链侧链,也可以为环状烷基,上述取代基的烷基末端可以为不饱和键,另外, R^{12} 与 R^{13} 和 R^{22} 与 R^{23} 分别可以一起形成环, R^3 可以与相邻的苯环一起形成环。 R^4 和 R^5 各自独立地表示 R^{11} 、OR¹¹、SR¹¹、COR¹¹、CONR¹²R¹³、NR¹²COR¹¹、OCOR¹¹、COOR¹¹、SCOR¹¹、OCSR¹¹、COSR¹¹、CSOR¹¹、CN、卤原子或羟基,a和b各自独立地表示0~3。)

[0134] 下式的化合物

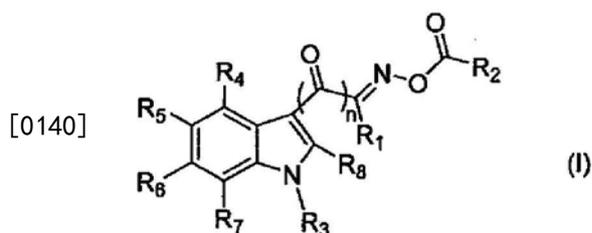
[0135] 【化13】



[0137] (式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 或 CN , R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基, 烷基、芳基、芳烷基和杂环基的氢原子可以进一步被 OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $CONR^{22}R^{23}$ 、 $-NR^{22}-OR^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、 $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$ 、 $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$ 、 CN 、卤原子、 $-CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ 、 $-CO-CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ 、羧基、环氧基取代, R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基, 上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 所示的取代基的亚烷基部分的亚甲基可以被不饱和键、醚键、硫醚键、酯键、硫代酯键、酰胺键或氨基甲酸酯键中断1~5次, 上述取代基的烷基部分可以有支链侧链, 也可以为环状烷基, 上述取代基的烷基末端可以为不饱和键, 另外, R^{12} 与 R^{13} 和 R^{22} 与 R^{23} 分别可以一起形成环。 R^3 和 R^4 各自独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 SR^{11} 、 COR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 、 $NR^{12}COR^{11}$ 、 $OCOR^{11}$ 、 $COOR^{11}$ 、 $SCOR^{11}$ 、 $OCSR^{11}$ 、 $COSR^{11}$ 、 $CSOR^{11}$ 、 CN 、卤原子或羟基, a 和 b 各自独立地表示0~4。X表示氧原子、硫原子、硒原子、 $CR^{31}R^{32}$ 、 CO 、 NR^{33} 或 PR^{34} , R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 各自独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 或 CN , R^3 可以藉由-X与相邻的苯环的1个碳原子结合而形成环结构, 或者 R^3 和 R^4 可以一起形成环, R^{31} 、 R^{33} 和 R^{34} 各自独立地可以与相邻的任一苯环一起形成环。)

[0138] 下式的化合物、

[0139] 【化14】



[0141] (式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 或 CN ,

[0142] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0143] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 所示的基团的氢原子可以进一步被 R^{21} 、 OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $CONR^{22}R^{23}$ 、 $-NR^{22}-OR^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、 $NR^{22}COR^{21}$ 、 $OCOR^{21}$ 、 $COOR^{21}$ 、 $SCOR^{21}$ 、 $OCSR^{21}$ 、 $COSR^{21}$ 、 $CSOR^{21}$ 、羟基、硝基、 CN 、卤原子、或者 $COOR^{21}$ 取代,

[0144] R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0145] R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 所示的基团的氢原子可以进一步被羟基、硝基、 CN 、卤原子、羟基或羧基取代,

[0146] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 所示的基团的亚烷基部分可以被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、- NR^{24} -、- $NR^{24}CO$ -、- $NR^{24}COO$ -、- $OCONR^{24}$ -、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-在氧原子不相邻的条件

下中断1~5次,

[0147] R^{24} 表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0148] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 所示的基团的烷基部分可以有支链侧链,也可以为环状烷基,

[0149] R^3 表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基, R^3 所示的基团的烷基部分可以有支链侧链,也可以为环状烷基,另外, R^3 与 R^7 、 R^3 与 R^8 、 R^4 与 R^5 、 R^5 与 R^6 和 R^6 与 R^7 分别可以一起形成环,

[0150] R^3 所示的基团的氢原子可以进一步被 R^{21} 、 OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $CONR^{22}R^{23}$ 、 $-NR^{22}-OR^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、 $NR^{22}COR^{21}$ 、 $OCOR^{21}$ 、 $COOR^{21}$ 、 $SCOR^{21}$ 、 $OCSR^{21}$ 、 $COSR^{21}$ 、 $CSOR^{21}$ 、羟基、硝基、CN、卤原子、或者 $COOR^{21}$ 取代,

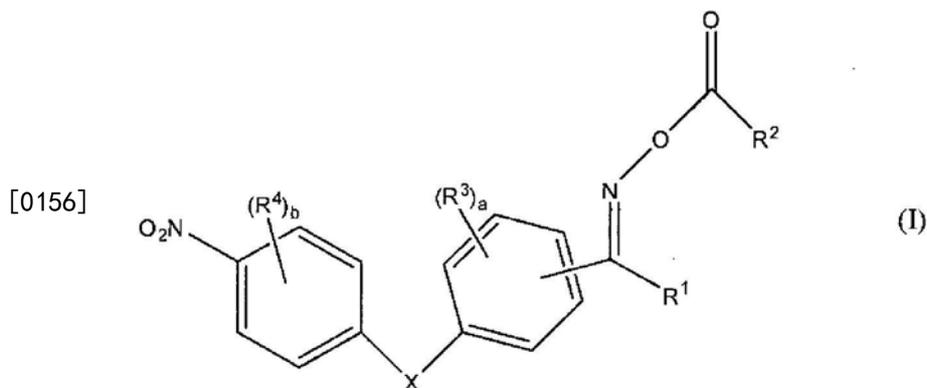
[0151] R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 SR^{11} 、 COR^{14} 、 $CONR^{15}R^{16}$ 、 $NR^{12}COR^{11}$ 、 $OCOR^{11}$ 、 $COOR^{14}$ 、 $SCOR^{11}$ 、 $OCSR^{11}$ 、 $COSR^{14}$ 、 $CSOR^{11}$ 、羟基、CN或卤原子, R^4 与 R^5 、 R^5 与 R^6 和 R^6 与 R^7 分别可以一起形成环,

[0152] R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 表示氢原子或碳原子数为1~20的烷基, R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 所示的基团的烷基部分可以为支链侧链,也可以为环状烷基, R^8 表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 SR^{11} 、 COR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 、 $NR^{12}COR^{11}$ 、 $OCOR^{11}$ 、 $COOR^{11}$ 、 $SCOR^{11}$ 、 $OCSR^{11}$ 、 $COSR^{11}$ 、 $CSOR^{11}$ 、羟基、CN或卤原子,

[0153] n表示0或1.)

[0154] 下式的化合物、

[0155] 【化15】

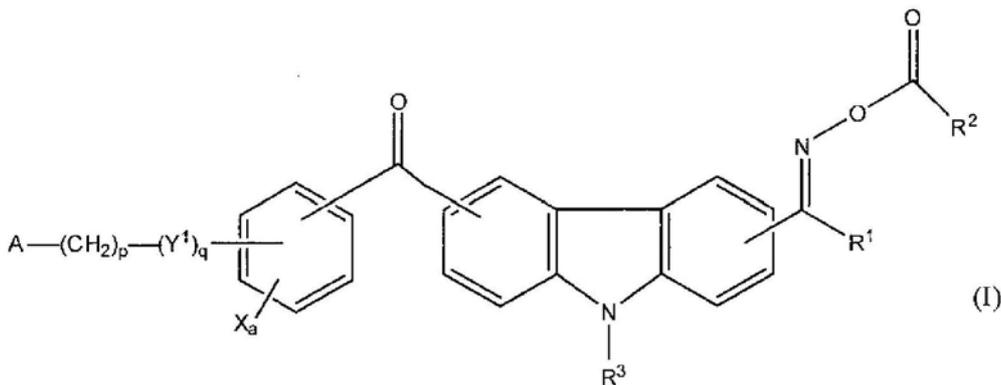


[0157] (式中, R^1 和 R^2 表示R、OR、COR、SR、CONR' R''或CN,R、R'和R''表示烷基、芳基、芳烷基或杂环基,它们可以被卤原子或杂环基取代,它们中的烷基和芳烷基的亚烷基部分可以被不饱和键、醚键、硫醚键或酯键中断,另外,R'和R''可以一起形成环。 R^3 和 R^4 分别独立地表示R、OR、SR、氰基、卤原子或羟基,a和b各自独立地表示0~4。X表示氧原子、硫原子、硒原子、碳原子、N- R^5 或P- R^{12} , R^5 和 R^{12} 表示烷基,该烷基可以被-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-S-或-S-CO-中断,X为碳原子时, R^3 和 R^4 一起形成环,或者 R^3 藉由-X-与相邻的苯环的1个碳原子结合而形成环结构,X为氧原子、硫原子、硒原子或P- R^{12} 时, R^3 可以藉由-X-与相邻的苯环的1个碳原子结合而形成环结构, R^3 和 R^4 也可以一起形成环, R^5 和 R^{12} 各自独立地可以与相邻的苯环一起形成环。)

[0158] 下式的化合物、

[0159] 【化16】

[0160]

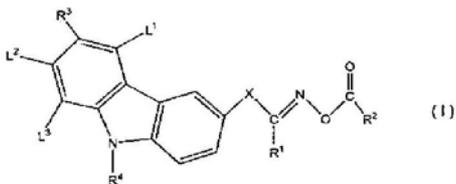


[0161] (式中, X表示卤原子或烷基, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示R、OR、COR、SR、CONRR' 或CN, R和R' 表示烷基、芳基、芳烷基或杂环基, 它们可以被卤原子和/或杂环基取代, 它们中的烷基和芳烷基的亚烷基部分可以被不饱和键、醚键、硫醚键、酯键中断, 另外, R和R' 可以一起形成环。Y¹表示氧原子、硫原子或硒原子, A表示杂环基, m表示0~4的整数, p表示0~5的整数, q表示0或1。)

[0162] 下式的化合物、

[0163] 【化17】

[0164]



[0165] (式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 或CN, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 所示的取代基的氢原子有时被 OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $CONR^{22}R^{23}$ 、 $-NR^{22}-OR^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、 $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$ 、 $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$ 、CN、卤原子、或者 $COOR^{21}$ 取代,

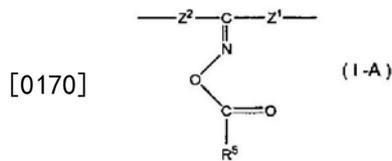
[0166] R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基, R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 所示的取代基的氢原子有时被CN、卤原子、羟基或羧基取代,

[0167] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 所示的取代基的亚烷基部分有时被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、 $-NR^{24}$ -、 $-NR^{24}COO$ -、 $-OCONR^{24}$ -、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-中断1~5次, R^{24} 表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 所示的取代基的烷基部分存在具有支链侧链的情况或为环状烷基的情况, 另外, R^{12} 与 R^{13} 和 R^{22} 与 R^{23} 分别有时也一起形成环,

[0168] R^3 、 L^1 、 L^2 和 L^3 表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 SR^{11} 、 COR^{14} 、 $CONR^{15}R^{16}$ 、 $NR^{12}COR^{11}$ 、 $OCOR^{11}$ 、 $COOR^{14}$ 、 $SCOR^{11}$ 、 $OCSR^{11}$ 、 $COSR^{14}$ 、 $CSOR^{11}$ 、羟基、硝基、CN或卤原子, L^1 与 R^3 、 R^3 与 L^2 和 L^2 与 L^3 分别有时也一起形成环, R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 表示氢原子或碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基, R^4 表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基, R^4 所示

的基团的烷基部分存在具有支链侧链的情况或为环状烷基的情况, R^4 所示的基团的氢原子有时也进一步被 R^{21} 、 OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $CONR^{22}R^{23}$ 、 $-NR^{22}-OR^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、 $NR^{22}COR^{21}$ 、 $OCOR^{21}$ 、 $COOR^{21}$ 、 $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$ 、 $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$ 、 $SCOR^{21}$ 、 $OCSR^{21}$ 、 $COSR^{21}$ 、 $CSOR^{21}$ 、羟基、硝基、CN、卤原子、或者 $COOR^{21}$ 取代, X表示直接键合、CO或下述通式(I-A)所示的基团。

[0169] 【化18】

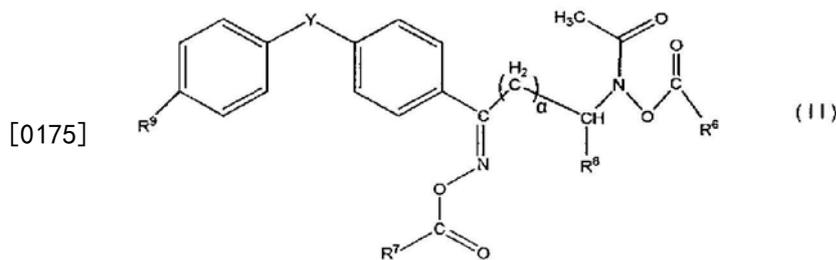


[0171] (式中, Z^1 和 Z^2 为结合键, 表示单键、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0172] Z^1 和 Z^2 所示的结合键的亚烷基部分有时也被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{24}-$ 、 $-NR^{24}COO-$ 、 $-OCONR^{24}-$ 、 $-SCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-OCS-$ 或 $-CSO-$ 中断1~5次, Z^2 所示的结合键的亚烷基部分也存在具有支链侧链的情况或为环状亚烷基的情况。

[0173] R^5 表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 或CN, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 与上述通式(I)相同。))

[0174] 【化19】



[0176] (式中, R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 或CN, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 与上述通式(I)相同,

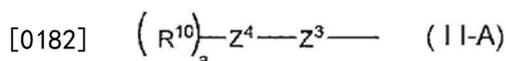
[0177] R^9 表示OH、COOH或下述通式(II-A)所示的基团,

[0178] Y表示氧原子、硫原子、硒原子、 $CR^{31}R^{32}$ 、CO、 NR^{33} 或 PR^{34} ,

[0179] α 表示1~10的整数, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基或碳原子数为7~30的芳烷基,

[0180] R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 所示的取代基的烷基部分也存在具有支链侧链的情况或为环状亚烷基的情况, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 各自独立地有时也与相邻的任一苯环一起形成环。

[0181] 【化20】



[0183] (式中, Z^3 为结合键, 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{22}-$ 、 $-NR^{22}CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CS-$ 、 $-OCO-$ 或 $-COO-$,

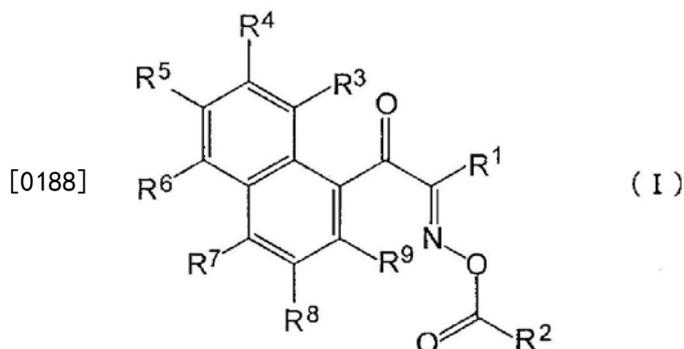
[0184] Z^4 为结合键, 表示被1~3个 R^{10} 取代的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0185] Z^4 所示的结合键的亚烷基部分有时也被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{24}-$ 、 $-NR^{24}COO-$ 、 $-OCONR^{24}-$ 、 $-SCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-OCS-$ 或 $-CSO-$ 中断1~5次, Z^4 所示的结合键的亚烷基部分也存在具有支链侧链的情况或为环状亚烷基的情况, R^{10} 表示 OR^{41} 、 SR^{41} 、 $CONR^{42}R^{43}$ 、 $NR^{42}COR^{43}$ 、 $OCOR^{41}$ 、

COOR⁴¹、SCOR⁴¹、OCSR⁴¹、COSR⁴¹、CSOR⁴¹、CN或卤原子，R⁴¹、R⁴²和R⁴³各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基或碳原子数为7~30的芳烷基，R⁴¹、R⁴²和R⁴³所示的取代基的烷基部分也存在具有支链侧链的情况或为环状亚烷基的情况，R⁴²与R⁴³有时也一起形成环，a表示1~3的整数。R²²和R²⁴与上述通式(I)相同。)

[0186] 下式的化合物、

[0187] 【化21】



[0189] (式中，R¹和R²各自独立地表示氢原子、卤原子、硝基、氰基、碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团，

[0190] R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸和R⁹(以下也记为R³~R⁹)各自独立地表示氢原子、卤原子、硝基、氰基、羟基、羧基、R¹⁰、OR¹⁰、SR¹⁰、NR¹¹R¹²、COR¹⁰、SOR¹⁰、SO₂R¹⁰或CONR¹¹R¹²，

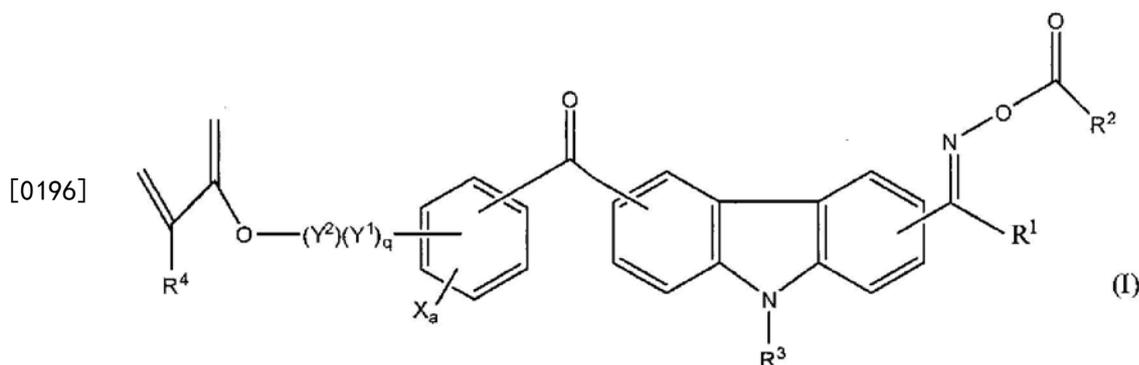
[0191] R¹⁰、R¹¹和R¹²各自独立地表示碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团，R¹¹与R¹²有时也键合形成环，

[0192] R¹、R²、R¹⁰、R¹¹和R¹²所示的碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团的氢原子有时被卤原子、硝基、氰基、羟基、NR¹¹R¹²、羧基、(甲基)丙烯酰基、环氧基、乙烯基、巯基、异氰酸酯基、羧基或含杂环基团取代，碳原子数为2~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团中的亚甲基有时也被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR¹³-、-NR¹³CO-、-S-、-SO₂-、-SCO-或-COS-取代，

[0193] R¹³表示氢原子、碳原子数为1~20的烃基，R³与R⁴、R⁴与R⁵、R⁵与R⁶、R⁶与R⁷、R⁷与R⁸和R⁸与R⁹有时也键合形成环。)

[0194] 下式的化合物、

[0195] 【化22】

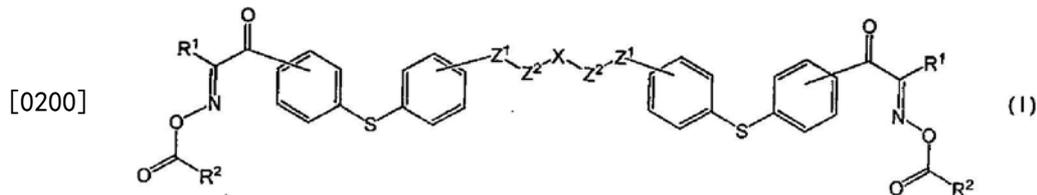


[0197] (式中，R¹、R²和R³表示R、OR、COR、SR、CONRR'或CN，R⁴表示氢原子或甲基，R和R'表示烷基、芳基、芳烷基或杂环基，它们可以被卤原子或杂环基取代，它们中的烷基和芳烷基的

亚烷基部分可以被不饱和键、醚键、硫醚键或酯键中断,另外,R和R'也可以一起形成环。X表示相同或不同卤原子或烷基,Y¹表示氧原子、硫原子或硒原子,Y²表示烷烃二基,该烷烃二基的主链的碳原子可以被氧原子取代,a表示0~4的整数,q表示0或1。)

[0198] 下式的化合物、

[0199] 【化23】



[0201] (式中,R¹和R²各自独立地表示R¹¹、OR¹¹、COR¹¹、SR¹¹、CONR¹²R¹³或CN,

[0202] R¹¹、R¹²和R¹³各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为4~20的环烷基烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0203] R¹¹、R¹²和R¹³所示的取代基的氢原子有时也进一步被OR²¹、COR²¹、SR²¹、NR²²R²³、CONR²²R²³、-NR²²-OR²³、-NCOR²²-OCOR²³、-C(=N-OR²¹)-R²²、-C(=N-OCOR²¹)-R²²、CN、卤原子、或者COOR²¹取代,

[0204] R²¹、R²²和R²³各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0205] R²¹、R²²和R²³所示的取代基的氢原子有时也进一步被CN、卤原子、羟基或羧基取代,

[0206] R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²和R²³所示的取代基的亚烷基部分有时也被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-NR²⁴-、-NR²⁴COO-、-OCONR²⁴-、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-中断1~5次,

[0207] R²⁴表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为7~30的芳烷基或碳原子数为2~20的杂环基,

[0208] R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²和R²³所示的取代基的烷基部分有时有支链侧链,有时为环状烷基,另外,R¹²与R¹³和R²²与R²³分别有时一起形成环,

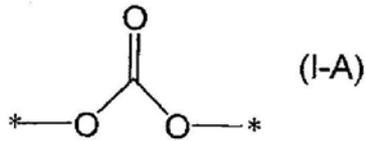
[0209] Z¹为结合键,表示单键、-O-、-S-、-NR²²-、-NR²²CO-、-SO₂-、-CS-、-OCO-或-COO-,

[0210] Z²为结合键,表示单键、碳原子数为1~20的烷烃二基、碳原子数为6~30的芳基二基、碳原子数为7~30的芳烷基二基或碳原子数为2~20的2价杂环基,

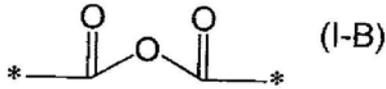
[0211] Z²所示的结合键的亚烷基部分有时被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-NR²²-、-NR²²COO-、-OCONR²²-、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-中断1~5次,Z²所示的结合键的亚烷基部分有时有支链侧链,有时为环状亚烷基,

[0212] X表示下述化学式(I-A)或(I-B)所示的结合键。)

[0213] 【化24】



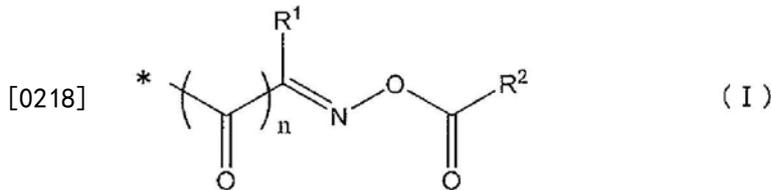
[0214]



[0215] (式(I-A)和(I-B)中,*表示结合键。)

[0216] 下式的化合物、

[0217] 【化25】



[0219] (式中,R¹和R²各自独立地表示氢原子、卤原子、硝基、氰基、碳原子数为1~20的烃基或含杂环的碳原子数为2~20的基团,

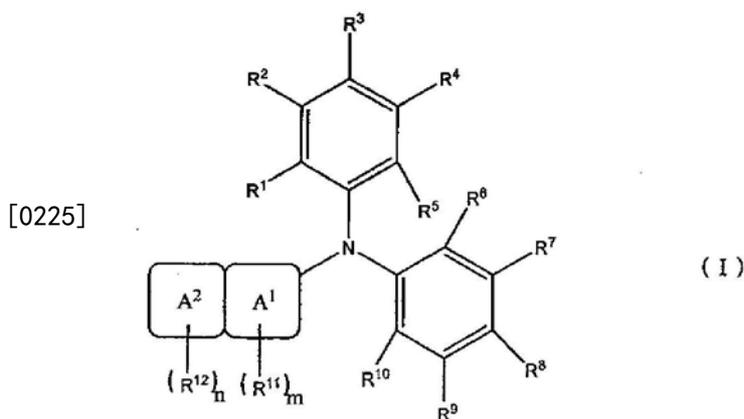
[0220] R¹和R²所示的碳原子数为1~20的烃基或R¹和R²所示的含杂环的碳原子数为2~20的基团的氢原子有时被卤原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、CH₂=CH-O-、巯基、异氰酸酯基或含杂环基团取代,R¹和R²所示的碳原子数为1~20的烃基或R¹和R²所示的含杂环的碳原子数为2~20的基团中的亚甲基有时也被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR³-、-NR³CO-、-S-、-CS-、-SO₂-、-SCO-、-COS-、-OCS-或CSO-取代,

[0221] R³表示氢原子或碳原子数为1~20的烃基,

[0222] n表示0或1。式中的*是指*部分与相邻的基团键合。)

[0223] 下式的化合物、

[0224] 【化26】



[0226] (式中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹和R¹²(以下也记为R¹~R¹²)各自独立地表示下述通式(II)所示的基团、氢原子、卤原子、硝基、氰基、羟基、羧基、R¹³、OR¹³、SR¹³、NR¹⁴R¹⁵、COR¹³、SOR¹³、SO₂R¹³或CONR¹⁴R¹⁵,R¹³、R¹⁴和R¹⁵各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为4~20的环烷基烷基、碳原子数为6~20的芳基、

碳原子数为7~20的芳烷基或碳原子数为2~20的含杂环基团,

[0227] R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 所示的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为4~20的环烷基烷基、碳原子数为6~20的芳基、碳原子数为7~20的芳烷基或碳原子数为2~20的含杂环基团的氢原子有时被卤原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、巯基、异氰酸酯基或含杂环基团取代, R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 所示的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为4~20的环烷基烷基、碳原子数为7~20的芳烷基或碳原子数为2~20的含杂环基团中的亚甲基有时也被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR¹⁶-、-NR¹⁶CO-、-S-、-CS-、-SO₂-、-SCO-、-COS-、-OCS-或CSO-取代,

[0228] R^{16} 表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为4~20的环烷基烷基、碳原子数为6~20的芳基或碳原子数为7~20的芳烷基,

[0229] 环A¹和环A²缩合形成碳原子数为30以下的芳香环,

[0230] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} (以下也记为 R^1 ~ R^{10}) 中的至少一者为下述通式(II)所示的基团,

[0231] m是A¹可取的取代基的数量以下的正整数,

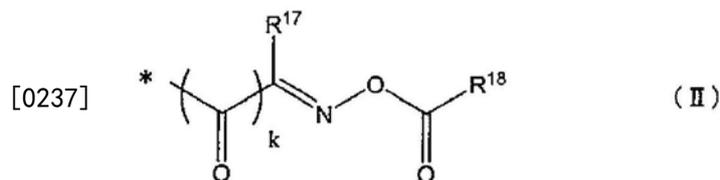
[0232] $m \geq 2$ 的情况下,存在多个的 R^{11} 有时各自不同,

[0233] n是A²可取的取代基的数量以下的正整数,

[0234] $n \geq 2$ 的情况下,存在多个的 R^{12} 有时各自不同,

[0235] R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^3 与 R^4 、 R^4 与 R^5 、 R^6 与 R^7 、 R^7 与 R^8 、 R^8 与 R^9 、 R^9 与 R^{10} 、 R^{11} 与 R^{12} 有时也键合形成环, $m \geq 2$ 的情况下, R^{11} 与 R^{11} 有时也键合形成环, $n \geq 2$ 的情况下, R^{12} 与 R^{12} 有时也键合形成环。

[0236] 【化27】



[0238] (式中, R^{17} 和 R^{18} 各自独立地表示氢原子、卤原子、硝基、氰基、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为4~20的环烷基烷基、碳原子数为6~20的芳基、碳原子数为7~20的芳烷基或碳原子数为2~20的含杂环基团,

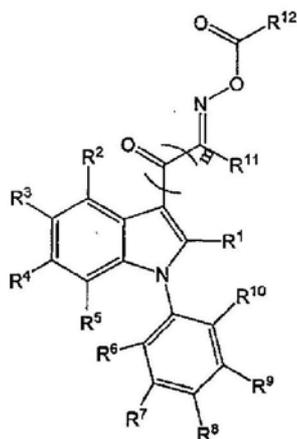
[0239] R^{17} 和 R^{18} 所示的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为4~20的环烷基烷基、碳原子数为6~20的芳基、碳原子数为7~20的芳烷基或碳原子数为2~20的含杂环基团的氢原子有时被卤原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、巯基、异氰酸酯基或含杂环基团取代, R^{17} 和 R^{18} 所示的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为4~20的环烷基烷基、碳原子数为7~20的芳烷基或碳原子数为2~20的含杂环基团中的亚甲基有时也被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR¹⁹-、-NR¹⁹CO-、-S-、-CS-、-SO₂-、-SCO-、-COS-、-OCS-或CSO-取代,

[0240] R^{19} 表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为4~20的环烷基烷基、碳原子数为6~20的芳基或碳原子数为7~20的芳烷基,k表示0或1。))

[0241] 下式的化合物等。

[0242] 【化28】

[0243]



(I)

[0244] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} (以下也记为 $R^1 \sim R^{10}$) 各自独立地表示下述通式 (II) 所示的基团、氢原子、卤原子、硝基、腈基、氰基、羟基、羧基、甲酰基、磺基、 R^{13} 、 OR^{13} 、 SR^{13} 、 $NR^{14}R^{15}$ 、 COR^{13} 、 SOR^{13} 、 SO_2R^{13} 或 $CONR^{14}R^{15}$,

[0245] R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 各自独立地表示碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团,

[0246] R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 所示的碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团的氢原子有时被下述通式 (II) 所示的基团、腈基、卤原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、巯基、异氰酸酯基或含杂环基团取代, R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 所示的碳原子数为2~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团中的亚甲基有时被 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-NR^{16}CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SCO-$ 或 $-COS-$ 取代,

[0247] R^{16} 表示氢原子、碳原子数为1~20的烃基,

[0248] R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示氢原子、卤原子、硝基、氰基、碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团,

[0249] R^{11} 和 R^{12} 所示的碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团的氢原子有时被卤原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、巯基、异氰酸酯基或含杂环基团取代, R^{11} 和 R^{12} 所示的碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团中的亚甲基有时也被 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{17}-$ 、 $-NR^{17}CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SCO-$ 或 $-COS-$ 取代,

[0250] R^{17} 表示氢原子、碳原子数为1~20的烃基,

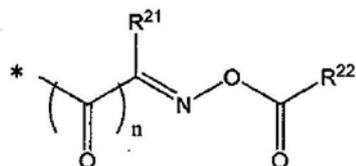
[0251] $R^1 \sim R^{10}$ 中的至少一者为下述通式 (II) 所示的基团,

[0252] R^2 与 R^3 、 R^3 与 R^4 、 R^4 与 R^5 、 R^6 与 R^7 、 R^7 与 R^8 、 R^8 与 R^9 和 R^9 与 R^{10} 有时也键合形成环,

[0253] m表示0或1。

[0254] 【化29】

[0255]



(II)

[0256] (式中, R^{21} 和 R^{22} 各自独立地表示氢原子、卤原子、硝基、氰基、碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团,

[0257] R^{21} 和 R^{22} 所示的碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团的氢原子有时被卤原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、巯基、异氰酸酯基或含杂环基团取代, R^{21} 和 R^{22} 所示的碳原子数为1~20的烃基或碳原子数为2~20的含杂环基团中的亚甲基有时也被 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{23}-$ 、 $-NR^{23}CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SCO-$ 或 $-COS-$ 取代, R^{23} 表示氢原子、碳原子数为1~20的烃基,

[0258] n表示0或1。))

[0259] 在上述光聚合引发剂中,从通过即使光聚合引发剂分裂也可防止引起释气而可靠地抑制释气发生的方面考虑,优选分子量高的光聚合引发剂,具体而言,优选分子量为400以上的光聚合引发剂,特别优选分子量为500以上的光聚合引发剂。光聚合引发剂的分子量的上限值没有特别限定,例如可以举出10000以下。

[0260] 光聚合引发剂的混配量没有特别限定,可以适当选择,例如,在粘着剂100质量%中优选为0.1~10质量%、特别优选为1~5重量%。

[0261] 根据需要,也可以在粘着剂中添加增塑剂、颜料、染料、抗老化剂、抗静电剂、为了改善弹性模量等粘着剂层的物性而加入的填充剂等各种添加剂作为任意成分。

[0262] 对辐射固化型粘着剂层的厚度没有特别限定,优选为1~50 μm 、特别优选为5~25 μm 。辐射固化型粘着剂层的厚度小于1 μm 时,对被粘物的追随性受损,回焊工序后的切晶中的粘合力有时会降低。另一方面,辐射固化型粘着剂层的厚度超过50 μm 时,粘着剂本身发生破坏,有时会产生缺损的粘着剂附着在被粘物上的残胶。

[0263] 作为放射线的种类,根据辐射固化型粘着剂层所包含的粘着剂的种类适当设定。作为放射线,例如可以举出紫外线、电子射线等。对于本发明的回焊对应切晶带,这些放射线中的紫外线特别优选。即,作为辐射固化型粘着剂层,特别优选紫外线固化型粘着剂层;作为粘着剂,特别优选紫外线固化型粘着剂。

[0264] 紫外线的产生方式没有特别限定,可以适当采用现有公知的产生方式。作为具体的紫外线产生方式,例如可以举出放电灯方式(电弧灯)、闪光方式、激光方式等。在这些方式中,从工业生产的方面考虑,优选放电灯方式,在放电灯方式中,使用高压汞灯或金属卤化物灯的照射方法从紫外线的照射效率的方面出发是特别优选的。

[0265] 关于紫外线的波长,对紫外区域的波长没有特别限定,从通常的光固化中使用的波长和在上述照射方法中使用的紫外线产生源的波长的方面考虑,优选为250nm~400nm的范围内。

[0266] 对紫外线的照射量没有特别限定,只要是能够通过紫外线产生光聚合引发剂的效果的照射量即可。具体而言,例如优选为10~3000 mJ/cm^2 、特别优选为50~2000 mJ/cm^2 。紫外线的照射量小于10 mJ/cm^2 的情况下,粘着剂有时未充分固化。另外,紫外线的照射量超过3000 mJ/cm^2 的情况下,粘着剂的光固化过度进行,辐射固化型粘着剂层有可能破裂。

[0267] 作为本发明的回焊对应切晶带的被粘物,例如可以举出硅晶片。

[0268] 实施例

[0269] 以下说明本发明的实施例,但只要没有特别的限定性记载,则实施例中记载的材料或混配量等就不将本发明的范围限定于此,只不过是单纯的说明例。

[0270] 实施例1

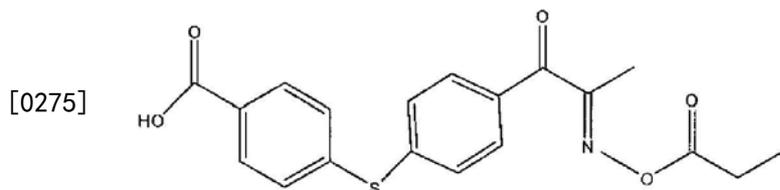
[0271] 作为光聚合引发剂,使用 α -羟基苯乙酮(Irugacure 184、BASF公司制造)。将 α -羟

基苯乙酮与相对于(甲基)丙烯酸丁酯单体100质量份混配(甲基)丙烯酸单体5质量份而合成的丙烯酸系共聚物($M_w=70$ 万)按照 α -羟基苯乙酮:丙烯酸系共聚物的质量比5:100进行混合,制备出辐射固化型的粘着剂。将该粘着剂涂布到50 μm 的PEEK膜上,使粘着剂中的溶剂在120 $^{\circ}\text{C}$ 挥发,形成辐射固化型粘着剂层(厚度20 μm),制作出回焊对应切晶带。

[0272] 实施例2

[0273] 作为光聚合引发剂,使用肟酯化合物。作为肟酯化合物,使用下述化合物(分子量355)。

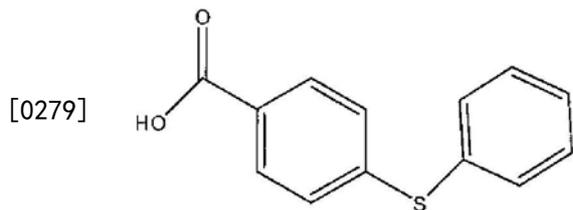
[0274] 【化30】



[0276] 实施例2中使用的肟酯化合物如下制备。

[0277] 在二氯乙烷92g和氯化铝21.7g (163mmol) 的溶液中加入下述醇20.73g (6.5mmol), 接下来,在6 $^{\circ}\text{C}$ 以下滴加丙酰氯9.0g (97mmol)。搅拌1小时后,将反应液注入冰水中,加入乙酸乙酯进行油水分离,用水清洗有机层。用无水硫酸镁干燥有机层后,进行脱溶剂,得到17.5g酰基体a。

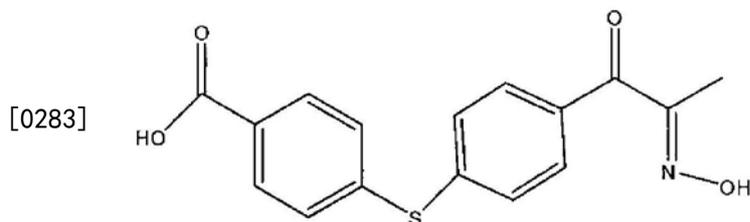
[0278] 【化31】



[0280] 肟化

[0281] 向所得到的酰基体a 13.0g (35mmol)、浓盐酸3.6g (35mmol) 和二甲基甲酰胺30g的溶液中加入亚硝酸异丁酯5.4g (52mmol), 在室温下搅拌3.5小时。搅拌后,向反应液中加入乙酸乙酯和水,进行油水分离,用水清洗有机层。向固体析出的有机层中加入己烷,进行过滤。对所得到的固体进行减压干燥,得到7.8g肟体a。

[0282] 【化32】



[0284] 肟酯化

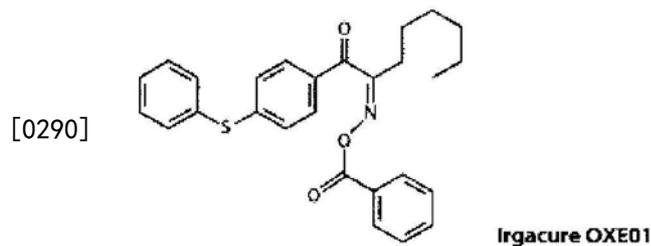
[0285] 使所得到的肟体a 5.0g (13mmol)、吡啶2.1g (27mmol) 和二甲基甲酰胺12g的溶液为-10 $^{\circ}\text{C}$ 以下的状态,滴加乙酸酐1.6g (15mmol),滴加后在5 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌2小时。搅拌后,向反应液中加入乙酸乙酯和水,进行油水分离,用水清洗有机层。用无水硫酸镁干燥有机层后,进行脱溶剂,得到上述肟酯化合物3.5g。

[0286] 将如上所述得到的脲酯化合物与相对于(甲基)丙烯酸丁酯单体100质量份混配(甲基)丙烯酸单体5质量份而合成的丙烯酸系共聚物($M_w=70$ 万)按照脲酯化合物:丙烯酸系共聚物的质量比5:100进行混合,制备出辐射固化型的粘着剂。将该粘着剂涂布到50 μm 的PEEK膜上,使粘着剂中的溶剂在120 $^{\circ}\text{C}$ 挥发,形成辐射固化型粘着剂层(厚度20 μm),制作出回焊对应切晶带。

[0287] 实施例3

[0288] 将作为光聚合引发剂混配的实施例2的脲酯化合物变更为下述的脲酯化合物(分子量445、Irgacure OXE01、BASF公司制造),除此以外与实施例2同样地制作出回焊对应切晶带。

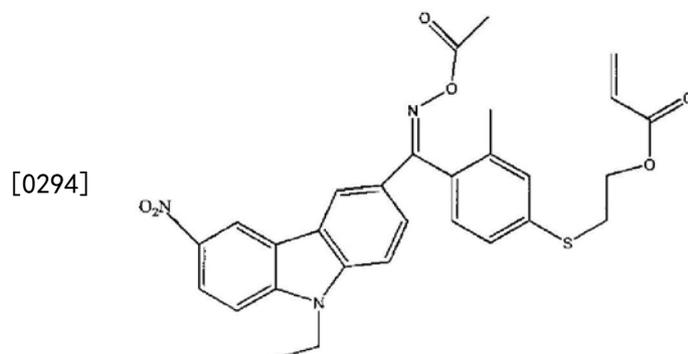
[0289] 【化33】



[0291] 实施例4

[0292] 将作为光聚合引发剂混配的实施例2的脲酯化合物变更为下述的脲酯化合物(分子量515),除此以外与实施例2同样地制作出回焊对应切晶带。需要说明的是,关于实施例4的脲酯化合物,在氮气气氛下投入氯化铝10.4g(78毫摩尔)和二氯乙烷33.0g,在冰冷下缓慢地滴加酰氯36毫摩尔,接着缓慢地滴加硝基咪唑化合物30毫摩尔和二氯乙烷33.0g,在5 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌30分钟。将反应液倒入冰水中,进行油水分离。进行脱溶剂,得到酰基体。在氮气流下,投入所得到的酰基体20毫摩尔、盐酸羟胺2.1g(30毫摩尔)以及二甲基甲酰胺16.9g,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌1小时。冷却到室温,进行油水分离。蒸馏除去溶剂,向残渣中加入乙酸丁酯25.4g,接着加入乙酸酐2.45g(24毫摩尔),在90 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌1小时,冷却至室温。用5%氢氧化钠水溶液中和,经过油水分离、脱溶剂、由乙酸乙酯的重结晶,得到作为目标物质的下述脲酯化合物。

[0293] 【化34】



[0295] 比较例1

[0296] 使作为光聚合引发剂混配的实施例1的 α -羟基苯乙酮的混配量为 α -羟基苯乙酮:丙烯酸系共聚物的质量比10:100,除此以外与实施例1同样地制作出切晶带。

[0297] (1) 通过X射线光电子能谱法(XPS)测定的碳量

[0298] 将所制作的回焊对应切晶带贴合至硅晶片,以 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射紫外线(波长 365nm)后,在 210°C 下进行10分钟的热处理。接下来,将回焊对应切晶带从硅晶片上剥离后,对于硅晶片的粘贴有回焊对应切晶带的面,通过X射线光电子能谱法(XPS)测定所附着的成分总量中的碳量,如下进行评价。需要说明的是,XPS的装置使用PHI Quantes (ULVAC-PHI公司制造),激发X射线为单色化 $\text{Al-K}\alpha$ 射线,逸出角度为 45° ,以宽扫描方式在 $1350\sim 0\text{eV}$ 的范围进行测定。分析区域为 $100\mu\text{m}\phi$ 。

[0299] ○:碳量为 $30\text{mol}\%$ 以下

[0300] ×:碳量超过 $30\text{mol}\%$

[0301] (2) 释气减少性

[0302] 对于上述在 210°C 下进行了10分钟热处理时的释气产生的有无,通过目视和光学显微镜观察上述热处理后的辐射固化型粘着剂层中产生的气泡,由此进行评价。

[0303] ○:几乎不产生气泡

[0304] △:有一些气泡

[0305] ×:明显有气泡

[0306] (3) 防芯片飞散性

[0307] 上述在 210°C 下进行了10分钟热处理后,在将硅晶片单片化的切晶工序时,测定从切晶带剥离的芯片的个数,如此进行评价。

[0308] ◎:没有从切晶带剥离的芯片

[0309] ○:有从切晶带剥离的芯片,但其比例为 1% 以下

[0310] △:从切晶带剥离的芯片的比例超过 1% 且为 5% 以下

[0311] ×:从切晶带剥离的芯片的比例超过 5%

[0312] 评价结果示于表1。

[0313] 【表1】

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1
通过X射线光电子能谱法测定的碳量	○	○	○	○	×
释气减少性	△	○	○	○	×
防芯片飞散性	△	△	○	◎	×

[0315] 由表1可知,在通过X射线光电子能谱法测定时的碳量为 $30\text{mol}\%$ 以下的实施例1~4中,得到了释气减少性,能够使从切晶带剥离的芯片的比例降低至 5% 以下。特别是,由实施例1与实施例2~4的比较可知,若使用脲酯化合物作为光聚合引发剂,则能够进一步减少释气。另外,由实施例2与实施例3、4的比较可知,若分子量为400以上、作为光聚合引发剂的脲酯化合物的分子量大,则能够进一步减少从切晶带剥离的芯片的比例。

[0316] 另一方面,在通过X射线光电子能谱法测定时的碳量超过 $30\text{mol}\%$ 的比较例1中,未得到释气降低性,从切晶带剥离的芯片的比例超过 5% 。