

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5049175号
(P5049175)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年7月27日(2012.7.27)

(51) Int.Cl.	F 1	
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027	514
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004	501
C08F 290/14 (2006.01)	C08F 290/14	
C08F 299/02 (2006.01)	C08F 299/02	
H05K 3/28 (2006.01)	H05K 3/28	F
請求項の数 19 (全 46 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-78777 (P2008-78777)
 (22) 出願日 平成20年3月25日(2008.3.25)
 (65) 公開番号 特開2009-230076 (P2009-230076A)
 (43) 公開日 平成21年10月8日(2009.10.8)
 審査請求日 平成23年1月20日(2011.1.20)

(73) 特許権者 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (72) 発明者 関藤 由英
 大津市下阪本6-33-7
 (72) 発明者 小木曾 哲哉
 大津市比叡辻1-24-3
 審査官 外川 敬之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な感光性樹脂組成物、それから得られる感光性樹脂組成物溶液、感光性フィルム、絶縁膜及び絶縁膜付きプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 主鎖にイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂、(B) 分子内に感光性基を少なくとも1つ有する、(主鎖にイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂)ではない、感光性化合物、(C) 光重合開始剤及び(D) 熱硬化性化合物を少なくとも含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】

前記(A) ポリイミド樹脂のイミド骨格がエーテルイミド骨格であることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項3】

前記側鎖の現像性基及び感光性基が、主鎖から分岐する一本の側鎖に両方結合している構造を少なくとも有することを特徴とする請求項1または2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

前記(A) ポリイミド樹脂の現像性基がカルボキシル基であり、(A) ポリイミド樹脂及び(B) 感光性化合物の感光性基が(メタ)アクリロイル基であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

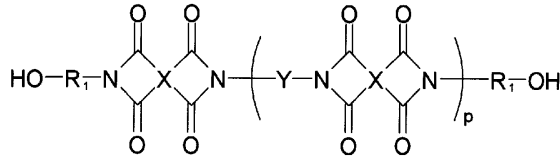
【請求項5】

前記(A) ポリイミド樹脂が、少なくとも、(a1) 下記一般式(1)で示される水酸

20

基末端エーテルイミドオリゴマー、(a2) 下記一般式(2)で示されるポリカーボネートジオール、(a3) 下記一般式(3)で示されるジヒドロキシカルボン酸化合物、(a4) 下記一般式(4)で示されるジイソシアネート化合物を反応させて得られる側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂に、更に、(a5) 分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び(a6) 多塩基酸無水物を反応させて得られる(A1) ポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【化1】

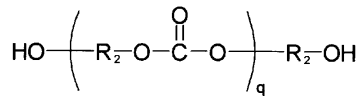


10

一般式(1)

(式中、Xは少なくとも1つのエーテル結合を有する4価の有機基を示し、Yは2価の有機基を示し、複数個のR₁はそれぞれ独立に2価の有機基を示す。pは0~20の整数である。)

【化2】

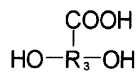


20

一般式(2)

(式中、複数個のR₂はそれぞれ独立に2価の有機基を示す。qは1~20の整数である。)

【化3】

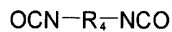


一般式(3)

(式中、R₃は少なくとも3価の有機基を示す。)

30

【化4】



一般式(4)

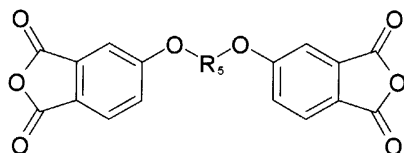
(式中R₄は2価の有機基である。)

【請求項6】

前記(a1) 水酸基末端エーテルイミドオリゴマーが、少なくとも、下記一般式(5)または下記一般式(6)で示される分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式(7)で示されるアミノアルコールを反応して得られることを特徴とする請求項5記載の感光性樹脂組成物。

40

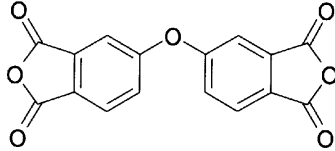
【化5】



一般式(5)

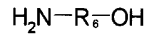
(式中、R₅は2価の有機基を示す。)

【化 6】



一般式 (6)

【化 7】



一般式 (7)

(式中 R_6 は 2 価の有機基である。)

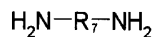
【請求項 7】

前記 (a 1) 水酸基末端エーテルイミドオリゴマーが、モル比で、(分子内に少なくとも 1 つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物のモル数 / アミノアルコールのモル数) = 0 . 2 5 ~ 0 . 7 5 の範囲内で反応させることを特徴とする請求項 6 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記 (a 1) 水酸基末端エーテルイミドオリゴマーが、更に下記一般式 (8) で示されるジアミノ化合物を反応させて得られることを特徴とする請求項 6 記載の感光性樹脂組成物。

【化 8】



一般式 (8)

(式中 R_7 は 2 価の有機基である。)

【請求項 9】

前記 (a 1) 水酸基末端エーテルイミドオリゴマーが、モル比で、(分子内に少なくとも 1 つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物のモル数) / (アミノアルコールのモル数 + ジアミノ化合物のモル数) = 0 . 2 5 ~ 1 . 0 の範囲内で反応させて得られることを特徴とする請求項 8 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記 (A 1) ポリイミド樹脂が、(a 1) 水酸基末端エーテルイミドオリゴマーのモル数を (a 1)、(a 2) ポリカーボネートジオールのモル数を (a 2)、(a 3) ジヒドロキシカルボン酸化合物のモル数を (a 3)、(a 4) ジイソシアネート化合物のモル数を (a 4) とした場合に、[(a 1) + (a 2) + (a 3)] / (a 4) = 0 . 5 ~ 1 . 5 であり、且つ、[(a 1) + (a 2)] / (a 3) = 0 . 1 ~ 5 . 0 の範囲内で反応させ、更に、(a 5) 分子内にエポキシ基と少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル基を有する化合物のモル数を (a 5)、(a 6) 多塩基酸無水物のモル数を (a 6) とした場合に、(a 3) / (a 5) = 1 . 0 ~ 2 . 0 であり、且つ、(a 5) / (a 6) = 1 . 0 ~ 2 . 0 の範囲内で反応させて得られることを特徴とする請求項 5 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 11】

前記 (A) ポリイミド樹脂が、少なくとも、(a 2) 下記一般式 (2) で示されるポリカーボネートジオール、(a 3) 下記一般式 (3) で示されるジヒドロキシカルボン酸化合物、(a 4) 下記一般式 (4) で示されるジイソシアネート化合物を反応させて得られる下記一般式 (9) で示される末端イソシアネート化合物と、(a 7) 下記一般式 (5) または下記一般式 (6) で示される分子内に少なくとも 1 つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂に、更に、(a 5) 分子内にエポキシ基と少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル基を有する

10

20

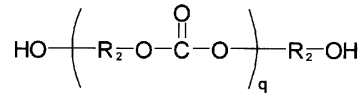
30

40

50

化合物及び (a 6) 多塩基酸無水物を反応させて得られる (A 2) ポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

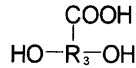
【化 9】



一般式 (2)

(式中、複数個の R_2 はそれぞれ独立に 2 価の有機基を示す。 q は 1 ~ 20 の整数である。)

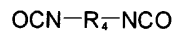
【化 10】



一般式 (3)

(式中、 R_3 は少なくとも 3 価の有機基を示す。)

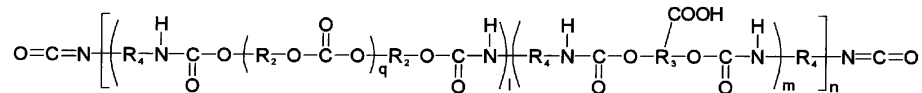
【化 11】



一般式 (4)

(式中 R_4 は 2 価の有機基である。)

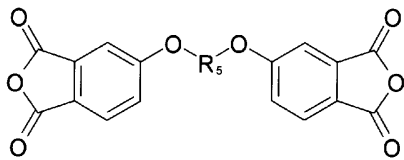
【化 12】



一般式 (9)

(式中、複数個の R_2 はそれぞれ独立に 2 価の有機基を示し、 R_3 は少なくとも 3 価の有機基を示し、複数個の R_4 はそれぞれ独立に 2 価の有機基を示す。 q 、 l 、 m 、 n は 1 ~ 20 の整数である。)

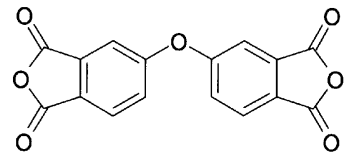
【化 13】



一般式 (5)

(式中、 R_5 は 2 価の有機基を示す。)

【化 14】



一般式 (6)

【請求項 12】

前記 (A 2) ポリイミド樹脂が、(a 2) ポリカーボネートジオールのモル数を (a 2)、(a 3) ジヒドロキシカルボン酸化合物のモル数を (a 3)、(a 4) ジイソシアネート化合物のモル数を (a 4) とした場合に、 $[(a 2) + (a 3)] / (a 4) = 0$.

10

20

30

40

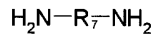
50

4 ~ 0.9 の範囲内で反応させ、更に、(a7) 分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物のモル数を(a7)とした場合に、(a4)/(a7) = 0.5 ~ 5.0 の範囲内で反応させ、更に、(a5) 分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物のモル数を(a5)、(a6)多塩基酸無水物のモル数を(a6)とした場合に、(a3)/(a5) = 1.0 ~ 2.0 であり、且つ、(a5)/(a6) = 1.0 ~ 2.0 の範囲内で反応させて得られることを特徴とする請求項11記載の感光性樹脂組成物。

【請求項13】

前記(A2)ポリイミド樹脂が、一般式(9)で示される末端イソシアネート化合物と、(a7)一般式(5)または一般式(6)で示される分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物を反応させ、更に、(a8)下記一般式(8)で示されるジアミノ化合物を反応させて得られる側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂に、更に、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び(a6)多塩基酸無水物を反応させて得られることを特徴とする請求項11記載の感光性樹脂組成物。

【化15】



一般式(8)

(式中R₇は2価の有機基である。)

【請求項14】

前記(A2)ポリイミド樹脂が、(a7)分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物のモル数を(a7)、(a8)ジアミノ化合物のモル数を(a8)とした場合に、(a7)/(a8) = 1.0 ~ 5.0 の範囲内で反応させて得られることを特徴とする請求項13記載の感光性樹脂組成物。

【請求項15】

前記感光性樹脂組成物における(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分の重量比が、(A)成分100重量部に対して、(B)成分が、5 ~ 500重量部、(C)成分が0.1 ~ 20重量部、(D)成分が0.5 ~ 100重量部であることを特徴とする請求項1 ~ 14のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項16】

請求項1 ~ 14のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解して得られる感光性樹脂組成物溶液。

【請求項17】

請求項16記載の感光性樹脂組成物溶液を基材表面に塗布した後、乾燥して得られる感光性フィルム。

【請求項18】

請求項17記載の感光性フィルムを硬化させることにより得られる絶縁膜。

【請求項19】

請求項18記載の絶縁膜をプリント配線板に被覆した絶縁膜付きプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、感光性を有するため微細加工が可能であり、希アルカリ水溶液で現像可能であり、低温(200以下)で硬化可能であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性に優れ、硬化後の基板の反りが小さく、封止剤との密着性に優れた感光性樹脂組成物、それから得られる硬化膜、絶縁膜、及び絶縁膜付きプリント配線板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

ポリイミド樹脂は、耐熱性、電気絶縁信頼性や耐薬品性、機械特性に優れることから電気・電子用途に広く使用されている。例えば、半導体デバイス上への絶縁フィルムや保護コーティング剤、フレキシブル回路基板や集積回路等の基材材料や表面保護材料、更には、微細な回路の層間絶縁膜や保護膜を形成させる場合に用いられる。

【0003】

特に、フレキシブル回路基板用の表面保護材料として用いる場合には、ポリイミドフィルム等の成形体に接着剤を塗布して得られるカバーレイフィルムが用いられてきた。このカバーレイフィルムをフレキシブル回路基板上に接着する場合、回路の端子部や部品との接合部に予めパンチングなどの方法により開口部を設け、位置合わせをした後に熱プレス等で熱圧着する方法が一般的である。

10

【0004】

しかし、薄いカバーレイフィルムに高精度な開口部を設けることは困難であり、また、張り合わせ時の位置合わせは手作業で行われる場合が多いため、位置精度が悪く、張り合わせの作業性も悪く、コスト高となっていた。

【0005】

一方、回路基板用の表面保護材料としては、液状のカバーコートインクなどが用いられる場合もあり、特に感光性機能を有する液状カバーコートインクは、微細な加工が必要な場合には好ましく用いられている。この液状カバーコートインクとしては、エポキシ樹脂等を主体とした感光性のインク（一般には、ソルダーレジストとも称する）が用いられるが、このインクは、絶縁材料としては電気絶縁信頼性に優れるが、屈曲性等の機械特性が悪く、硬化収縮が大きいためフレキシブル回路基板などの薄くて柔軟性に富む回路基板に積層した場合、基板の反りが大きくなり、フレキシブル回路基板用に用いるのは難しかった。

20

【0006】

近年では、この液状カバーコートインクとして、柔軟性や高い電気絶縁信頼性を発現することができる種々の提案がされている。

【0007】

例えば、シロキサジアミンを用いたポリイミド樹脂を含有する感光性樹脂組成物（例えば、特許文献1参照。）やポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液からなる感光性樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献2～3参照。）。

30

【0008】

また、柔軟性、光硬化性、絶縁性に優れアルカリ現像が可能な、ポリカーボネートジオールにジイソシアネート化合物と脂環族骨格を有するモノビニルモノヒドロキシ化合物を反応させて得られるウレタン化合物からなる感光性樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献4～5参照。）。

【0009】

更に、耐熱性、電気特性、光硬化性に優れ、希アルカリ水溶液中での現像によるパターンングが可能であり溶剤に可溶性、主鎖にウレタン結合を有し、かつ（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基を有するポリイミド樹脂からなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が提案されている。（例えば、特許文献6参照。）。

40

【特許文献1】特開平9 - 100350

【特許文献2】特開平2 - 50161

【特許文献3】特開2005 - 148611

【特許文献4】特開2000 - 95837

【特許文献5】特開2000 - 241969

【特許文献6】特開2000 - 344890

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ところが、上記の特許文献1では、ポリイミド型の感光性樹脂組成物をカバーコートイ

50

ンクとして用いた場合、高分子量体のポリイミド溶液であるため、溶媒に対する溶解性が低く、溶質の濃度を高濃度に調整することができず、例えば、塗布膜を形成する際に、溶剤を大量に揮発させる必要があり、生産性が悪いという課題がある。また、上記の特許文献2～3では上記の問題に加えて、ポリアミド酸のイミド化反応を促進する目的で高温（300以上）の熱硬化温度が必要であり、一般的なプリント配線板の保護絶縁層として使用することができない問題もあった。

【0011】

また、上記の特許文献1～3では、プリント配線板用感光性インクの現像液として一般的に用いられる希アルカリ水溶液への溶解性が乏しく、有機溶剤系の現像液を用いなければならない。このため、作業環境や作業性が悪いという問題があった。さらに、柔軟な骨格を導入する為に、シリコンジアミンを用いており、これを用いることで硬化皮膜の柔軟性や電気絶縁信頼性が大幅に向上することが知られているが、プリント配線上の絶縁被膜に用いた場合、封止剤樹脂との密着性（接着性）が悪い問題があった。さらに、シロキサジアミンに含まれるオリゴマーが、半導体の動作不良を誘発する等の問題があり、使用が難しくなっている。

10

【0012】

上記の特許文献4では、ポリイミド型やポリアミド酸型の感光性樹脂組成物をカバーコートインクとして用いた場合と比べ、高温高湿下での電気絶縁信頼性や耐熱性に乏しく、また、上記の特許文献5では、難燃性を付与する目的でリン酸エステル系の添加型難燃剤を添加しており、この難燃剤の加水分解により電気絶縁信頼性の大幅な低下が発生し、加えて硬化皮膜から難燃剤のブリードアウト及び有機溶剤や金メッキ浴への溶出等の問題があった。

20

【0013】

上記特許文献6では、主鎖にウレタン結合を有し、かつ（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基を有するポリイミド樹脂の数平均分子量が低く、剛直な骨格を多く含み、柔軟性を有するソフトセグメントを含まず、また、主鎖の末端と側鎖にランダムにカルボキシル基を有するので、柔軟性に乏しく、硬化収縮が大きいため、フレキシブル回路基板などの薄くて柔軟性に富む回路基板の保護絶縁層として使用することができない問題があった。

【0014】

上記状況に鑑み、本発明の課題は、感光性を有するため微細加工が可能であり、希アルカリ水溶液で現像可能であり、低温（200以下）で硬化可能であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性に優れ、硬化後の基板の反りが小さく、封止剤との密着性に優れる感光性樹脂組成物を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、下記感光性樹脂組成物を用いることで上記課題を解決しうることを見出した。

【0016】

すなわちこの発明は、（A）主鎖にイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂、（B）分子内に感光性基を少なくとも1つ有する、（主鎖にイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂）ではない、感光性化合物、（C）光重合開始剤及び（D）熱硬化性化合物を少なくとも含有することを特徴とする感光性樹脂組成物である。

40

【0017】

また、前記（A）ポリイミド樹脂のイミド骨格がエーテルイミド骨格であることが好ましい。

【0018】

また、前記側鎖の現像性基及び感光性基が、主鎖から分岐する一本の側鎖に両方結合し

50

ている構造を少なくとも有することも好ましい。

【0019】

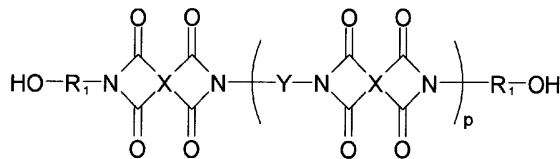
また、前記(A)ポリイミド樹脂の現像性基がカルボキシル基であり、(A)ポリイミド樹脂及び(B)感光性化合物の感光性基が(メタ)アクリロイル基であることも好ましい。

【0020】

また、前記(A)ポリイミド樹脂が、少なくとも、(a1)下記一般式(1)で示される水酸基末端エーテルイミドオリゴマー、(a2)下記一般式(2)で示されるポリカーボネートジオール、(a3)下記一般式(3)で示されるジヒドロキシカルボン酸化合物、(a4)下記一般式(4)で示されるジイソシアネート化合物を反応させて得られる側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂に、更に、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び(a6)多塩基酸無水物を反応させて得られる(A1)ポリイミド樹脂であることも好ましい。

【0021】

【化16】

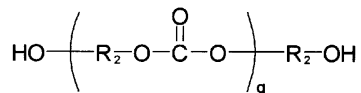


一般式(1)

(式中、Xは少なくとも1つのエーテル結合を有する4価の有機基を示し、Yは2価の有機基を示し、複数個のR₁はそれぞれ独立に2価の有機基を示す。pは0~20の整数である。)

【0022】

【化17】

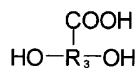


一般式(2)

(式中、複数個のR₂はそれぞれ独立に2価の有機基を示す。qは1~20の整数である。)

【0023】

【化18】



一般式(3)

(式中、R₃は少なくとも3価の有機基を示す。)

【0024】

【化19】



一般式(4)

(式中R₄は2価の有機基である。)

また、前記(a1)水酸基末端エーテルイミドオリゴマーが、少なくとも、下記一般式(5)または下記一般式(6)で示される分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式(7)で示されるアミノアルコールを反応し

10

20

30

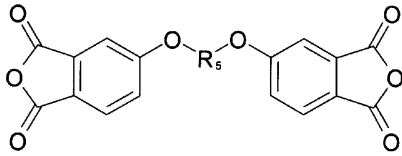
40

50

て得られることも好ましい。

【0025】

【化20】

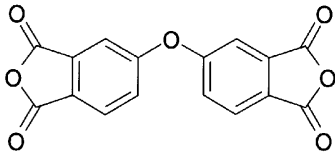


一般式(5)

(式中、R₅は2価の有機基を示す。)

【0026】

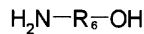
【化21】



一般式(6)

【0027】

【化22】



一般式(7)

(式中R₆は2価の有機基である。)

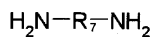
また、前記(a1)水酸基末端エーテルイミドオリゴマーが、モル比で、(分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物のモル数/アミノアルコールのモル数) = 0.25 ~ 0.75の範囲内で反応させることも好ましい。

【0028】

また、前記(a1)水酸基末端エーテルイミドオリゴマーが、更に下記一般式(8)で示されるジアミノ化合物を反応させて得られることも好ましい。

【0029】

【化23】



一般式(8)

(式中R₇は2価の有機基である。)

【0030】

また、前記(a1)水酸基末端エーテルイミドオリゴマーが、モル比で、(分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物のモル数)/(アミノアルコールのモル数+ジアミノ化合物のモル数) = 0.25 ~ 1.0の範囲内で反応させて得られることも好ましい。

【0031】

また、前記(A1)ポリイミド樹脂が、(a1)水酸基末端エーテルイミドオリゴマーのモル数を(a1)、(a2)ポリカーボネートジオールのモル数を(a2)、(a3)ジヒドロキシカルボン酸化合物のモル数を(a3)、(a4)ジイソシアネート化合物のモル数を(a4)とした場合に、[(a1)+(a2)+(a3)]/(a4) = 0.5 ~ 1.5であり、且つ、[(a1)+(a2)]/(a3) = 0.1 ~ 5.0の範囲内で反応させ、更に、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物のモル数を(a5)、(a6)多塩基酸無水物のモル数を(a6)とし

10

20

30

40

50

た場合に、(a3)/(a5) = 1.0 ~ 2.0 であり、且つ、(a5)/(a6) = 1.0 ~ 2.0 の範囲内で反応させて得られることも好ましい。

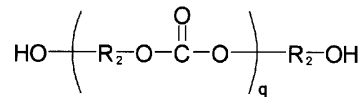
【0032】

また、前記(A)ポリイミド樹脂が、少なくとも、(a2)下記一般式(2)で示されるポリカーボネートジオール、(a3)下記一般式(3)で示されるジヒドロキシカルボン酸化合物、(a4)下記一般式(4)で示されるジイソシアネート化合物を反応させて得られる下記一般式(9)で示される末端イソシアネート化合物と、(a7)下記一般式(5)または下記一般式(6)で示される分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂に、更に、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び(a6)多塩基酸無水物を反応させて得られるポリイミド樹脂(A2)であることも好ましい。

10

【0033】

【化24】



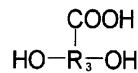
一般式(2)

(式中、複数個のR₂はそれぞれ独立に2価の有機基を示す。qは1~20の整数である。)

20

【0034】

【化25】

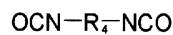


一般式(3)

(式中、R₃は少なくとも3価の有機基を示す。)

【0035】

【化26】



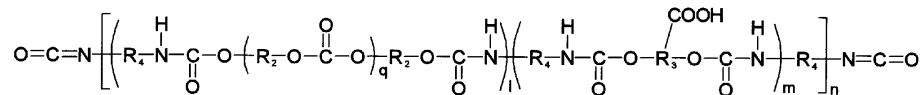
30

一般式(4)

(式中R₄は2価の有機基である。)

【0036】

【化27】



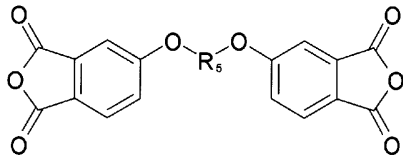
一般式(9)

(式中、複数個のR₂はそれぞれ独立に2価の有機基を示し、R₃は少なくとも3価の有機基を示し、複数個のR₄はそれぞれ独立に2価の有機基を示す。q、l、m、nは1~20の整数である。)

40

【0037】

【化28】

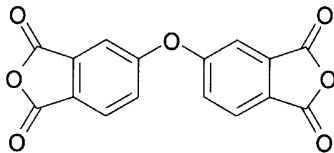


一般式(5)

(式中、R₅は2価の有機基を示す。)

【0038】

【化29】



一般式(6)。

【0039】

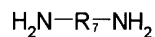
また、前記(A2)ポリイミド樹脂が、(a2)ポリカーボネートジオールのモル数を(a2)、(a3)ジヒドロキシカルボン酸化合物のモル数を(a3)、(a4)ジイソシアネート化合物のモル数を(a4)とした場合に、[(a2)+(a3)]/(a4)=0.4~0.9の範囲内で反応させ、更に、(a7)分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物のモル数を(a7)とした場合に、(a4)/(a7)=0.5~5.0の範囲内で反応させ、更に、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物のモル数を(a5)、(a6)多塩基酸無水物のモル数を(a6)とした場合に、(a3)/(a5)=1.0~2.0であり、且つ、(a5)/(a6)=1.0~2.0の範囲内で反応させて得られることも好ましい。

【0040】

また、前記(A2)ポリイミド樹脂が、一般式(9)で示される末端イソシアネート化合物と、(a7)一般式(5)または一般式(6)で示される分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物を反応させ、更に、(a8)下記一般式(8)で示されるジアミノ化合物を反応させて得られる側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂に、更に、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び(a6)多塩基酸無水物を反応させて得られることも好ましい。

【0041】

【化30】



一般式(8)

(式中R₇は2価の有機基である。)

【0042】

また、前記(A2)ポリイミド樹脂が、(a7)分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物のモル数を(a7)、(a8)ジアミノ化合物のモル数を(a8)とした場合に、(a7)/(a8)=1.0~5.0の範囲内で反応させて得られることも好ましい。

【0043】

また、前記感光性樹脂組成物における(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分の重量比が、(A)成分100重量部に対して、(B)成分が、5~500重量部、(C)成分が0.1~20重量部、(D)成分が0.5~100重量部であることも好

10

20

30

40

50

ましい。

【 0 0 4 4 】

また、本願発明の別の発明は、上記感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解して得られる感光性樹脂組成物溶液である。

【 0 0 4 5 】

また、本願発明の別の発明は、上記感光性樹脂組成物を基材表面に塗布、乾燥して得られる感光性フィルムである。

【 0 0 4 6 】

また、本願発明の別の発明は、上記感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる絶縁膜である。

【 0 0 4 7 】

また、本願発明の別の発明は、上記感光性樹脂組成物をプリント配線板に被覆した絶縁膜付きプリント配線板である。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 8 】

本願発明の感光性樹脂組成物は、感光性を有するため微細加工が可能であり、希アルカリ水溶液で現像可能であり、低温（200以下）で硬化可能であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性に優れ、硬化後の基板の反りが小さく、封止剤との密着性に優れるという特性を発現する。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 4 9 】

本願発明の構成は、(A)主鎖にイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂、(B)分子内に感光性基を少なくとも1つ有する、(主鎖にイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂)ではない、感光性化合物、(C)光重合開始剤及び(D)熱硬化性化合物を少なくとも含有することを特徴とする感光性樹脂組成物である。

以下、それぞれの構成材料について説明を行う。

【 0 0 5 0 】

< (A) ポリイミド樹脂 >

本願発明のポリイミド樹脂は主鎖にイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂であり、これらの構造であれば特に限定はされないが、数平均分子量がポリエチレングリコール換算で6000以上、10万以下のポリマーであることが好ましい。

また、上記イミド骨格は、なかでもエーテルイミド骨格であることが好ましい。

ここで、エーテルイミド骨格とは、分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物由来のエーテル結合と、少なくとも1つのイミド環を有する骨格である。

【 0 0 5 1 】

本願発明の主鎖にイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂を含む感光性樹脂組成物は、驚くべきことに、各種特性に優れる事を、本発明者らは見出したが、これは、以下の理由によるのではないかと推測している。つまり、主鎖にイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有する場合、イミド骨格由来の耐熱性や電気絶縁信頼性、ポリカーボネート骨格及びウレタン結合由来の耐薬品性や柔軟性に優れ、側鎖の現像性基及び感光性基由来の現像性及び感光性有している。なかでもエーテルイミド骨格の場合、イミド骨格由来の耐熱性や電気絶縁信頼性に非常に優れるだけでなく、驚くべきことに、エーテルイミド骨格の有する分子鎖の屈曲性とポリカーボネート骨格やウレタン結合の柔軟性との相乗効果により分子鎖の柔軟性に優れ、その為、側鎖の現像性基や感光性基の自由度が向上した結果、ポリイミド樹脂の溶解性が上がり、また、感光性基が反応に寄与する確率が高くなり、

10

20

30

40

50

その結果として、分子量が比較的高いポリイミド樹脂であるにもかかわらず、現像性・感光性に優れるのではないかと推測している。また、現像性基及び感光性基が主鎖から分岐する一本の側鎖に両方結合している構造を有する場合、主鎖の分岐点を増やし、分子の配向結晶性を低下させるため、ポリイミド樹脂の溶剤に対する溶解性を向上させ、更に、エポキシ樹脂やブロックイソシアネートなどの熱硬化性化合物を配合し、加熱した場合、熱硬化性化合物と側鎖の現像性基が反応し、3次元架橋構造を取るためハンダ耐熱性、耐薬品性、電気絶縁信頼性が向上するのではないかと推測している。また、現像性基及び感光性基が主鎖から分岐する一本の側鎖に両方結合しているため、UV照射により架橋構造を取る際、及び現像の際、主鎖から分岐した離れた位置に現像性基及び感光性基が位置し、現像性基及び感光性基の自由度が向上した結果、現像性基及び感光性基の反応に寄与する可能性が高くなり、更に、架橋点間距離が大きくなり、柔軟な架橋構造となるのではないかと推測している。また、本願発明のポリイミド樹脂がエーテル結合を有している場合、各種溶媒に対する溶解性が高く、そのため重合工程においても、沈殿や析出することなく、容易に製造する事ができる。

10

【0052】

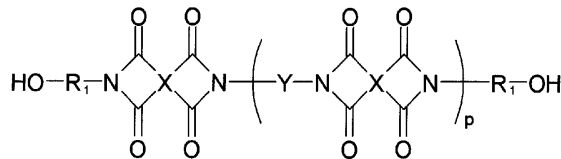
<(A1)ポリイミド樹脂>

本願発明の主鎖にエーテルイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂は、これらの構造であれば特に限定はされないが、好ましくは、(a1)下記一般式(1)で示される水酸基末端エーテルイミドオリゴマー、(a2)下記一般式(2)で示されるポリカーボネートジオール、(a3)下記一般式(3)で示されるジヒドロキシカルボン酸化合物、(a4)下記一般式(4)で示されるジイソシアネート化合物を反応させて得られる側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂に、更に、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び(a6)多塩基酸無水物を反応させることにより得られる(A1)ポリイミド樹脂である。

20

【0053】

【化31】



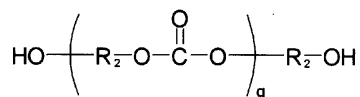
30

一般式(1)

(式中、Xは少なくとも1つのエーテル結合を有する4価の有機基を示し、Yは2価の有機基を示し、複数個のR₁はそれぞれ独立に2価の有機基を示す。pは0~20の整数である。)

【0054】

【化32】



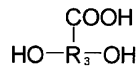
40

一般式(2)

(式中、複数個のR₂はそれぞれ独立に2価の有機基を示す。qは1~20の整数である。)

【0055】

【化33】

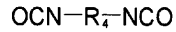


一般式(3)

(式中、 R_3 は少なくとも3価の有機基を示す。)

【0056】

【化34】



一般式(4)

(式中 R_4 は2価の有機基である。)

【0057】

<(a1)水酸基末端エーテルイミドオリゴマー>

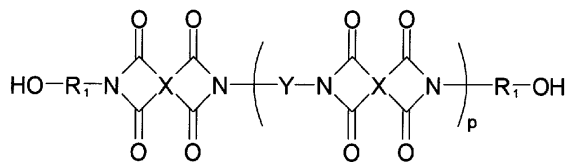
本願発明の(a1)下記一般式(1)で示される水酸基末端エーテルイミドオリゴマーとは、主鎖末端に少なくとも1つの水酸基を有し、主鎖内部には、少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物由来のエーテル結合と、少なくとも1つのイミド環を有する、数平均分子量がポリエチレングリコール換算で通常1万以下のオリゴマーである。

【0058】

これらの構造であれば特に限定はされないが、好ましくは、下記一般式(5)または下記一般式(6)で示される、分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物と下記一般式(7)で示されるアミノアルコールを反応させることにより得ることができる。

【0059】

【化35】

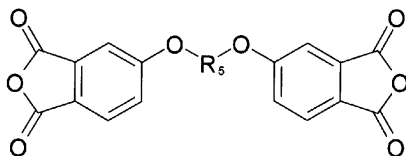


一般式(1)

(式中、 X は少なくとも1つのエーテル結合を有する4価の有機基を示し、 Y は2価の有機基を示し、複数個の R_1 はそれぞれ独立に2価の有機基を示す。 p は0~20の整数である。)

【0060】

【化36】



一般式(5)

(式中、 R_5 は2価の有機基を示す。)

【0061】

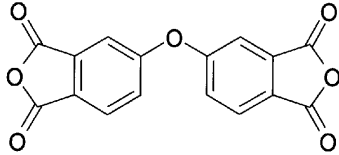
10

20

30

40

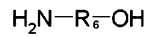
【化37】



一般式(6)

【0062】

【化38】



一般式(7)

(式中R₆は2価の有機基である。)

【0063】

本願発明の一般式(5)または一般式(6)で示される水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの原料として用いられる分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ハイドロキノンジフタル酸二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物または4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルサルファイド-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。

【0064】

特に好ましくは、3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物または2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物を用いることで、得られる水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの有機溶剤への溶解性や、得られるポリイミド樹脂の感光性化合物との相溶性を向上させることができる点で好ましい。

【0065】

本願発明の一般式(7)で示される水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの原料として用いられるアミノアルコールとしては、特に限定はされないが、例えば、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-(4-アミノフェニル)エタノール、2-アミノ-m-クレゾール、2-アミノ-p-クレゾール、3-アミノ-o-クレゾール、4-アミノ-o-クレゾール、4-アミノ-m-クレゾール、5-アミノ-o-クレゾール、6-アミノ-m-クレゾール、2-アミノ-1,2-ジフェニルエタノール、2-アミノベンジルアルコール、3-アミノベンジルアルコール、4-アミノベンジルアルコール、2-アミノシクロヘキサノール、4-アミノシクロヘキサノール、2-アミノシクロペンタノールまたは1-アミノ-1-シクロペンタンメタノールを用いることができる。

【0066】

特に好ましくは、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノールまたは4-アミノ-1-ブタノールを用いることで、得られる水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの有機溶剤への溶解性を向上させることができる点で好ましい。

【0067】

また、上記、水酸基末端エーテルイミドオリゴマーを合成する際、分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物とアミノアルコールの他に鎖延長剤として下記一般式(8)で示されるジアミノ化合物を用いることもできる。

【0068】

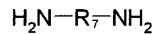
10

20

30

40

【化 3 9】



一般式 (8)

(式中 R₇ は 2 価の有機基である。)。

【 0 0 6 9 】

本願発明の一般式 (8) で示される水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの鎖延長剤として用いられるジアミノ化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ビス (3 - アミノフェニル) スルホン、ビス (4 - アミノフェニル) スルホン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、2, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)] [4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)] プロパン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ポリテトラメチレンオキシド - ジ - *p* - アミノベンゾエート、ポリ (テトラメチレン / 3 - メチルテトラメチレンエーテル) グリコールビス (4 - アミノベンゾエート)、トリメチレン - ビス (4 - アミノベンゾエート)、*p*-フェニレン - ビス (4 - アミノベンゾエート)、*m*-フェニレン - ビス (4 - アミノベンゾエート)、ビスフェノール A - ビス (4 - アミノベンゾエート)、2, 4 - ジアミノ安息香酸、2, 5 - ジアミノ安息香酸、3, 5 - ジアミノ安息香酸、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジカルボキシビフェニル、[ビス (4 - アミノ - 2 - カルボキシ) フェニル] メタン、[ビス (4 - アミノ - 3 - カルボキシ) フェニル] メタン、[ビス (3 - アミノ - 4 - カルボキシ) フェニル] メタン、[ビス (3 - アミノ - 5 - カルボキシ) フェニル] メタン、2, 2 - ビス [3 - アミノ - 4 - カルボキシフェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - アミノ - 3 - カルボキシフェニル] プロパン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジカルボキシジフェニルスルホン、2, 3 - ジアミノフェノール、2, 4 - ジアミノフェノール、2, 5 - ジアミノフェノール、3, 5 - ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2', 5, 5' - テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン等のジヒドロキシジフェニルメタン類、2, 2 - ビス [3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル] プロパン等のビス [ヒドロキシフェニル] プロパン類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'

10

20

30

40

50

- ジアミノ - 2 , 2 ' - ジヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル類、 3 , 3 ' - ジアミノ - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、 4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、 4 , 4 ' - ジアミノ - 2 , 2 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン等のジヒドロキシジフェニルスルホン類、 3 , 3 ' - ジアミノ - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、 4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、 4 , 4 ' - ジアミノ - 2 , 2 ' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジフェニルスルフィド類、 3 , 3 ' - ジアミノ - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、 4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、 4 , 4 ' - ジアミノ - 2 , 2 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジフェニルスルホキシド類、 2 , 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ) フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル) フェニル]アルカン化合物類、 4 , 4 ' - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル化合物類、 2 , 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ) フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ) フェニル]スルホン化合物、 4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジヒドロキシジフェニルメタン、 4 , 4 ' - ジアミノ - 2 , 2 ' - ジヒドロキシジフェニルメタン、 2 , 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - カルボキシフェニル]プロパン、 4 , 4 ' - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル化合物類、 1 , 2 - ジアミノシクロヘキサン、 1 , 3 - ジアミノシクロヘキサン、 1 , 4 - ジアミノシクロヘキサン、 1 , 4 - シクロヘキサミン(メチルアミン)、 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、 (4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル) メタン、 5 - アミノ - 1 , 3 , 3 - トリメチルシクロヘキサミンメチルアミン、 3 (4) , 8 (9) - ビス(アミノメチル) トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0² . 6]デカン、 2 , 5 (6) - ビス(アミノメチル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン、 1 , 3 - ジアミノアダマンタン等の脂環族ジアミン類、 テトラメチレンジアミン、 ヘキサメチレンジアミン、 1 , 1 2 - ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン類、 ポリオキシエチレンジアミンまたはポリオキシプロピレンジアミン等のポリオキシオキシアルキレンジアミン類などを挙げる
ことができる。

【 0 0 7 0 】

特に好ましくは、 m - フェニレンジアミン、 3 , 3 ' - ジアミノジフェニルメタン、 ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル]スルホン、 ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル]スルホン、 ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル]メタン、 2 , 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル]プロパン、 1 , 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、 1 , 4 - ビス(3 - アミノフェノキシベンゼン)、 1 , 4 - ビス(4 - アミノフェノキシベンゼン) または 1 , 3 - ビス(4 - アミノフェノキシベンゼン) 等の芳香族ジアミンを用いることで、得られるポリアミド樹脂の耐熱性や電気絶縁信頼性を向上させることができる点で好ましい。

【 0 0 7 1 】

上記、一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)及び一般式(8)で示される原料は、単独で使用してもよいし、あるいは、2種以上を併用して使用しても良い。また、一般式(5)及び一般式(6)で示される原料を同時に使用しても良い。

【 0 0 7 2 】

本願発明の一般式(1)で示される水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの合成方法は、一般式(5)または一般式(6)で示される分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物と一般式(7)で示されるアミノアルコールを、モル比で、好ましくは、(分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物のモル数 / アミノアルコールのモル数) = 0 . 2 5 ~ 0 . 7 5、より好ましくは、0 . 3 ~ 0 . 7、特に好ましくは、0 . 4 ~ 0 . 6 の範囲内で反応させることにより得ることができる。

【 0 0 7 3 】

上記範囲内に添加量を制御して反応させることにより、水酸基末端エーテルイミドオリゴマーを未反応物や副生成物の生成がなく、得ることができるので好ましい。0.25より小さい場合には、多量の未反応のアミノエタノールが系内に残るため、感光性樹脂組成物に用いた場合、耐熱性、電気絶縁信頼性が低下する場合がある。また、0.75より大きい場合には、目的とする水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの収率が低くなる場合がある。

【0074】

また、鎖延長剤として一般式(8)で示されるジアミノ化合物を用いる場合は、分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物及びアミノアルコールを反応させる際に添加して反応を行うが、これに限られるものではない。ジアミノ化合物の添加量は、好ましくは、モル比で、(分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物のモル数)/(アミノアルコールのモル数+ジアミノ化合物のモル数)=0.25~1.0、より好ましくは、0.3~0.9、特に好ましくは、0.4~0.8の範囲内で反応させることにより得ることができる。

10

【0075】

上記範囲内に添加量を制御して反応させることにより、水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。0.25より小さい場合には、多量の未反応物が系内に残るため、感光性樹脂組成物に用いた場合、耐熱性、電気絶縁信頼性が低下する場合がある。また、1.0より大きい場合には、水酸基末端イミドオリゴマーの分子量が大きくなり感光性樹脂組成物に用いた場合、現像性が低下する場合がある。

20

【0076】

上記水酸基末端エーテルイミドオリゴマーは、各成分を100以下、好ましくは、80以下で有機溶媒中に溶解し、次いで、100以上300以下、好ましくは、150以上250以下で加熱することによりイミド化反応を進めながら得ることができる。イミド化反応の際には、種々の触媒を用いてもよい。

【0077】

上記水酸基末端エーテルイミドオリゴマーを反応させるときに使用される有機溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、-ブチロラクトン、メチルモノグリライム(1,2-ジメトキシエタン)、メチルジグリライム(ビス(2-メトキシエチル)エーテル)、メチルトリグリライム(1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン)、メチルトetraグリライム(ビス[2-(2-メトキシエチル)]エーテル)、エチルモノグリライム(1,2-ジエトキシエタン)、エチルジグリライム(ビス(2-エトキシエチル)エーテル)、ブチルジグリライム(ビス(2-ブトキシエチル)エーテル)等の対称グリコールジエーテル類、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、n-プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(別名、カルビトールアセテート、酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート等のアセテート類や、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、

30

40

50

ジブロピレングリコール n - ブチルエーテル、トリピレングリコール n - プロピルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジブロピレングリコールジメチルエーテル、1, 3 ジオキソラン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、またはエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類の溶剤を用いることもできる。尚、必要に応じて低沸点のヘキサン、アセトン、トルエン、キシレン等も併用することができる。溶媒は1種のみでも2種以上を併用しても良い。

中でも特に対称グリコールジエーテル類がオリゴマーの溶解性が高いため好ましい。

【0078】

尚、反応の際に用いられる有機溶媒の量は、好ましくは、反応溶液中の溶質重量濃度が、5重量%以上80重量%以下、より好ましくは、10重量%以上60重量%以下、特に好ましくは、15重量%以上50重量%以下となるようにすることにより、均一で透明な水酸基末端エーテルイミドオリゴマー溶液が得られる。溶液濃度が5重量%以下の場合には、各成分の接触効率が悪くなり反応が起こりにくく、反応速度が低下する場合がある。また、溶液濃度が80重量%以上の場合には、各成分が有機溶媒に完全に溶解せず、均一な反応が起こらず、所望の構造物質が得られない場合がある。

10

【0079】

上記のようにして製造した水酸基末端エーテルイミドオリゴマーは、反応溶液のまま水酸基末端エーテルイミドオリゴマー溶液として取り扱うことにより、次の工程での取り扱いが容易となり、均一に反応を進行させることができるため好ましい。

20

【0080】

<(a2)ポリカーボネートジオール>

本願発明の(a2)ポリカーボネートジオールとは、一般式(2)で示されるカーボネート骨格を有する繰り返し単位を持つジオール化合物である。例えば、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、1, 12 - ドデカンジオール等のアルキレンジオールの単独または2種類以上とジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジフェニルカーボネート等のカーボネート化合物との反応により得られる。

【0081】

また、ポリカーボネートジオールの数平均分子量がポリスチレン換算で好ましくは、500 ~ 5000、より好ましくは750 ~ 2500の範囲内であることにより、得られるポリイミド樹脂の耐薬品性、柔軟性を向上させることができる点で好ましい。数平均分子量が500未満の場合には、得られるポリイミド樹脂の柔軟性が低下し、5000以上の場合には、現像性が低下する場合がある。

30

【0082】

上記ポリカーボネートジオールとしては、例えば、旭化成ケミカルズ株式会社製の商品名PCDL T - 4671、T - 4672、T - 4691、T - 4692、T - 5650J、T - 5651、T - 5652、T - 6001、T - 6002、ダイセル化学工業株式会社製の商品名プラクセルCD CD205、CD205PL、CD205HL、CD210、CD210PL、CD210HL、CD220、CD220PL、CD220HL、クラレ株式会社製の商品名クラレポリオールC - 1015N、C - 1050、C - 1065N、C - 1090、C - 2015N、C - 2065N、C - 2090、日本ポリウレタン工業株式会社製の商品名ニッポラン981、980R、982Rとして市販されているものが挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

40

【0083】

<(a3)ジヒドロキシカルボン酸化合物>

本願発明の(a3)ジヒドロキシカルボン酸化合物とは、一般式(3)で示される、分子内にカルボキシル基と2個の水酸基を持つ化合物である。例えば、2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2 - ビス(2 - ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2 - ビス(3 - ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メ

50

チルプロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)ブタン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)ブタン酸、2,3-ジヒドロキシブタン酸、2,4-ジヒドロキシ-3,3-ジメチルブタン酸、2,3-ジヒドロキシヘキサデカン酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせて使用できる。これらのジヒドロキシカルボン酸化合物を用いることで、ポリイミド樹脂の現像性が向上し、熱硬化性化合物との反応により3次元架橋構造を取るためハンダ耐熱性、耐薬品性、電気絶縁信頼性が向上する。

【0084】

<(a4)ジイソシアネート化合物>

本願発明の(a4)ジイソシアネート化合物とは、一般式(4)で示される、分子内に2個のイソシアネート基を持つ化合物である。例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせて使用できる。これらのジイソシアネート化合物の中でも、好ましくはトリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネートを用いることにより、得られるポリイミド樹脂の耐熱性、電気絶縁信頼性が向上する。

【0085】

<(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物>

本願発明の(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルモノ(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせて使用できる。これらの分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物の中でも好ましくは、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートを用いることにより、得られるポリイミド樹脂の感光性、電気絶縁信頼性が向上する。

【0086】

<(a6)多塩基酸無水物>

本願発明の(a6)多塩基酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等のジカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせて使用できる。これらの多塩基酸無水物の中でも、好ましくはジカルボン酸無水物を用いることにより副反応による3次元架橋に伴うゲル化を抑制することができる。

【0087】

<(A1)ポリイミド樹脂の構成成分の比率>

本願発明の(A)主鎖にエーテルイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び末端に感光性基を有する(A1)ポリイミド樹脂は、まず、少なくとも、(a1)水酸基末端エーテルイミドオリゴマー、(a2)ポリカーボネートジオール、(a3)ジヒドロキシカルボン酸化合物、(a4)ジイソシアネート化合物

10

20

30

40

50

を反応させて側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂を合成し、次いで (a 5) 分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物、(a 6) 多塩基酸無水物を反応させて得られる。

【 0 0 8 8 】

(a 1)、(a 2)、(a 3) 及び (a 4) 成分の配合モル比は、それぞれのモル数を (a 1)、(a 2)、(a 3) 及び (a 4) とした場合に、好ましくは、 $[(a 1) + (a 2) + (a 3)] / (a 4) = 0 . 5 \sim 1 . 5$ 、更に好ましくは、 $0 . 7 5 \sim 1 . 2 5$ 、特に好ましくは、 $0 . 9 \sim 1 . 1$ である。

【 0 0 8 9 】

上記範囲内に添加量を制御して反応させることにより、ポリイミド樹脂の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。0.5より小さい場合や1.5より大きい場合には、多量の未反応物が系内に残るため、感光性樹脂組成物に用いた場合、耐熱性、電気絶縁信頼性が低下する場合がある。

【 0 0 9 0 】

また、この時、好ましくは、 $[(a 1) + (a 2)] / (a 3) = 0 . 1 \sim 5 . 0$ 、更に好ましくは、 $0 . 2 \sim 3 . 0$ 、特に好ましくは、 $0 . 3 \sim 2 . 0$ の範囲内で反応させることにより、ポリイミド樹脂の耐熱性、電気絶縁信頼性、柔軟性、現像性のバランスを図る上で好ましい。0.1より小さい場合には、ポリイミド樹脂の耐熱性、電気絶縁信頼性、柔軟性が低下し、5.0より大きい場合には、ポリイミド樹脂の現像性が低下する場合がある。

【 0 0 9 1 】

次いで反応させる (a 5) 及び (a 6) 成分の配合モル比は、それぞれのモル数を (a 5) 及び (a 6) とした場合に、好ましくは、 $(a 3) / (a 5) = 1 . 0 \sim 2 . 0$ 、更に好ましくは、 $1 . 0 \sim 1 . 5$ 、特に好ましくは、 $1 . 0 \sim 1 . 2 5$ 、且つ、 $(a 5) / (a 6) = 1 . 0 \sim 2 . 0$ 、更に好ましくは、 $1 . 0 \sim 1 . 5$ 、特に好ましくは、 $1 . 0 \sim 1 . 2 5$ である。

【 0 0 9 2 】

上記範囲内に添加量を制御して反応させることにより、ポリイミド樹脂の感光性、柔軟性、現像性のバランスを図る上で好ましい。1.0より小さい場合には、未反応物が系内に残るため、感光性樹脂組成物に用いた場合、溶媒乾燥後に塗膜のべとつきが発生し、電気絶縁信頼性の低下を招き、2.0より大きい場合には、ポリイミド樹脂の感光性が低下する場合がある。

【 0 0 9 3 】

本願発明の (A) 主鎖にエーテルイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有する (A 1) ポリイミド樹脂は、一般式 (1) で示される水酸基末端エーテルイミドオリゴマーから2個の水酸基を取り除いた残基、及び一般式 (2) で示されるポリカーボネートジオールから2個の水酸基を取り除いた残基、及び一般式 (3) で示されるジヒドロキシカルボン酸化合物から2個の水酸基を取り除いた残基、及び一般式 (4) で示されるジイソシアネート化合物から2個のイソシアネート基を取り除いた残基を主鎖骨格中に繰り返し単位として含有し、一般式 (5) で示される分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物からエポキシ基を取り除いた残基、及び一般式 (6) で示される多塩基酸無水物から一つのカルボキシル基を取り除いた残基を主鎖から分岐する一本の側鎖に少なくとも有する共重合体であり、主鎖骨格中の繰り返し単位はランダム共重合でもブロック共重合でも構わない。

【 0 0 9 4 】

< (A 1) ポリイミド樹脂の製造方法 >

本願発明の (A) 主鎖にエーテルイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有する (A 1) ポリイミド樹脂の製造方法としては、

10

20

30

40

50

工程 1 : (a 1) 水酸基末端エーテルイミドオリゴマー溶液、(a 2) ポリカーボネートジオール、(a 3) ジヒドロキシカルボン酸化合物、及び(a 4) ジイソシアネート化合物を反応容器に同時に仕込み、有機溶媒中で反応させる方法、または、(a 1) 水酸基末端エーテルイミドオリゴマー溶液、次いで(a 2) ポリカーボネートジオール、(a 3) ジヒドロキシカルボン酸化合物を反応容器に仕込み、その後、有機溶媒中で攪拌しながら、(a 4) ジイソシアネート化合物溶液を滴下しながら反応させる方法により、側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂溶液を得る。

工程 2 : 上記工程 1 で得られた側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂溶液、及び(a 5) 分子内にエポキシ基と少なくとも 1 つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応容器に同時に仕込み、有機溶媒中で反応させる方法、または、上記工程 1 で得られた側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂溶液を反応容器に仕込み、その後、有機溶媒中で攪拌しながら、(a 5) 分子内にエポキシ基と少なくとも 1 つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物溶液を滴下しながら反応させる方法により、側鎖感光性基含有ポリイミド樹脂溶液を得る。

工程 3 : 上記工程 2 で得られた側鎖感光性基含有ポリイミド樹脂溶液、及び(a 6) 多塩基酸無水物を反応容器に同時に仕込み、有機溶媒中で反応させる方法、または、上記工程 2 で得られた側鎖感光性基含有ポリイミド樹脂溶液を反応容器に仕込み、その後、有機溶媒中で攪拌しながら、(a 6) 多塩基酸無水物溶液を滴下しながら反応させる方法により、(A) 主鎖にエーテルイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有する(A 1) ポリイミド樹脂を得る方法などが挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。

【 0 0 9 5 】

工程 1 の反応温度は、好ましくは 5 0 以上 1 2 0 以下、更に好ましくは、6 0 以上 1 1 0 以下、特に好ましくは、7 0 以上 1 0 0 以下である。

【 0 0 9 6 】

上記範囲内に反応温度を制御することにより、側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。反応温度が 5 0 以下の場合には、反応が進行しにくく、反応時間が長くなり、イソシアネート基の失活を招く恐れがあり、反応温度が 1 2 0 以上の場合には、反応中に 3 次元架橋反応が進行し、ゲル化する場合がある。

【 0 0 9 7 】

この時、反応には水酸基末端エーテルイミドオリゴマー溶液を製造する際に添加した有機溶媒をそのまま使用することもできるし、更に有機溶媒を追加して反応させてもよい。

【 0 0 9 8 】

更に、必要に応じて、反応を促進させるための触媒(スズ系、3級アミン系等)を用いてもよい。

【 0 0 9 9 】

工程 2 の反応温度は、好ましくは 5 0 以上 1 5 0 以下、更に好ましくは、6 0 以上 1 3 0 以下、特に好ましくは、7 0 以上 1 2 0 以下である。

【 0 1 0 0 】

上記範囲内に反応温度を制御することにより、副反応や未反応物の生成を抑制し、ポリイミド樹脂の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。反応温度が 5 0 以下の場合には、反応が進行しにくく、反応時間が長くなり、反応温度が 1 2 0 以上の場合には、反応中に 3 次元架橋反応が進行し、ゲル化する場合がある。

【 0 1 0 1 】

この時、反応には側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂溶液を製造する際に添加した有機溶媒をそのまま使用することもできるし、更に有機溶媒を追加して反応させてもよい。

【 0 1 0 2 】

更に、必要に応じて、反応を促進させるための触媒(トリフェニルホスフィン、3級ア

10

20

30

40

50

ミン系等)を用いてもよい。

【0103】

また、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物の(メタ)アクリロイル基の熱重合反応を防止する目的で、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤を添加してもよい。

【0104】

工程3の反応温度は、好ましくは50以上150以下、更に好ましくは、60以上130以下、特に好ましくは、70以上120以下である。

【0105】

上記範囲内に反応温度を制御することにより、副反応や未反応物の生成を抑制し、ポリイミド樹脂の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。反応温度が50以下の場合には、反応が進行しにくく、反応時間が長くなり、反応温度が120以上の場合には、反応中に3次元架橋反応が進行し、ゲル化する場合がある。

10

【0106】

この時、反応には側鎖感光性基含有ポリイミド樹脂溶液を製造する際に添加した有機溶媒をそのまま使用することもできるし、更に有機溶媒を追加して反応させてもよい。

【0107】

更に、必要に応じて、反応を促進させるための触媒(3級アミン系等)を用いてもよい。

【0108】

上記反応に用いられる有機溶媒としては、例えば、水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの合成時に例示した有機溶媒を使用することができる。中でも特に対称グリコールジエーテル類がオリゴマーの溶解性が高いため好ましい。

20

【0109】

尚、反応の際に用いられる有機溶媒の量は、好ましくは、反応溶液中の溶質重量濃度が、20重量%以上80重量%以下、より好ましくは、30重量%以上70重量%以下、特に好ましくは、40重量%以上60重量%以下となるようにすることにより、得られるポリイミド樹脂溶液の25における粘度(E型回転粘度計)が1000mPa・s~10000mPa・sの範囲に制御できるため好ましい。溶液濃度が20重量%以下の場合には、このポリイミド樹脂を配合して得られる感光性樹脂組成物溶液の粘度が低くなり、溶液濃度が80重量%以上の場合には、このポリイミド樹脂を配合して得られる感光性樹脂組成物溶液の粘度が高くなり、いずれの場合もプリント配線板などの基材上に塗布することが困難となる場合がある。

30

【0110】

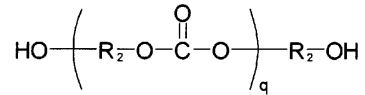
<(A2)ポリイミド樹脂>

本願発明の主鎖にエーテルイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂は、これらの構造であれば特に限定はされないが、好ましくは、少なくとも、(a2)下記一般式(2)で示されるポリカーボネートジオール、(a3)下記一般式(3)で示されるジヒドロキシカルボン酸化合物、(a4)下記一般式(4)で示されるジイソシアネート化合物を反応させて得られる下記一般式(9)で示される末端イソシアネート化合物と、(a7)下記一般式(5)または下記一般式(6)で示される分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂に、更に、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び(a6)多塩基酸無水物を反応させて得られる(A2)ポリイミド樹脂である。

40

【0111】

【化 4 0】

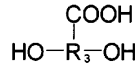


一般式 (2)

(式中、複数個の R₂ はそれぞれ独立に 2 価の有機基を示す。 q は 1 ~ 2 0 の整数である。)

【 0 1 1 2 】

【化 4 1】

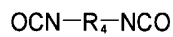


一般式 (3)

(式中、R₃ は少なくとも 3 価の有機基を示す。)

【 0 1 1 3 】

【化 4 2】

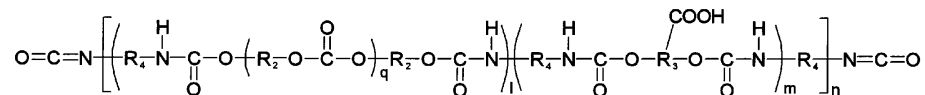


一般式 (4)

(式中 R₄ は 2 価の有機基である。)

【 0 1 1 4 】

【化 4 3】

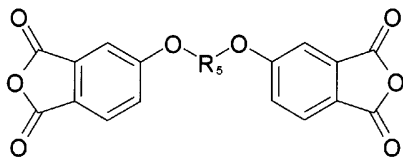


一般式 (9)

(式中、複数個の R₂ はそれぞれ独立に 2 価の有機基を示し、R₃ は少なくとも 3 価の有機基を示し、複数個の R₄ はそれぞれ独立に 2 価の有機基を示す。 q、l、m、n は 1 ~ 2 0 の整数である。)

【 0 1 1 5 】

【化 4 4】

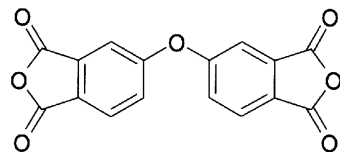


一般式 (5)

(式中、R₅ は 2 価の有機基を示す。)

【 0 1 1 6 】

【化 4 5】



一般式 (6)。

【 0 1 1 7 】

上記 (a 2) ポリカーボネートジオール、 (a 3) ジヒドロキシカルボン酸化合物、 (

10

20

30

40

50

a 4) ジイソシアネート化合物、(a 7) 分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物、(a 5) 分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物、及び(a 6) 多塩基酸無水物は、上記(A 1) ポリイミド樹脂を合成する際に用いたものと同様のものを用いることができる。

【0118】

<(A 2) ポリイミド樹脂の構成成分の比率>

本願発明の(A) 主鎖にエーテルイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び末端に感光性基を有する(A 2) ポリイミド樹脂は、まず、少なくとも、(a 2) ポリカーボネートジオール、(a 3) ジヒドロキシカルボン酸化合物、(a 4) ジイソシアネート化合物を反応させて、末端イソシアネート化合物を合成し、次いで、(a 7) 分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物を反応させて、側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂を合成し、更に、(a 5) 分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物、(a 6) 多塩基酸無水物を反応させて得られる。

10

【0119】

(a 2)、(a 3) 及び(a 4) 成分の配合モル比は、それぞれのモル数を(a 2)、(a 3) 及び(a 4) とした場合に、好ましくは、 $[(a 2) + (a 3)] / (a 4) = 0.4 \sim 0.9$ 、更に好ましくは、 $0.45 \sim 0.8$ 、更に好ましくは、 $0.5 \sim 0.75$ である。

【0120】

上記範囲内に添加量を制御して反応させることにより、末端イソシアネート化合物の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。0.4 より小さい場合は多量の未反応物が系内に残るため、感光性樹脂組成物に用いた場合、耐熱性、電気絶縁信頼性が低下し、0.9 より大きい場合には末端イソシアネート化合物の分子量が増大し、末端にイソシアネート基が位置しない場合がある。

20

【0121】

次いで反応させる(a 7) 成分の配合モル比は、モル数を(a 7) とした場合に、好ましくは、 $(a 4) / (a 7) = 0.5 \sim 5.0$ 、更に好ましくは、 $0.5 \sim 3.0$ 、特に好ましくは、 $0.5 \sim 2.0$ である。

【0122】

上記範囲内に添加量を制御して反応させることにより、側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。0.5 より小さい場合は多量の未反応物が系内に残るため、感光性樹脂組成物に用いた場合、耐熱性、電気絶縁信頼性が低下し、5.0 より大きい場合には側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂の分子量が増大し、溶剤溶解性、現像性に乏しくなる場合がある。

30

【0123】

次いで反応させる(a 5) 及び(a 6) 成分の配合モル比は、それぞれのモル数を(a 5) 及び(a 6) とした場合に、好ましくは、 $(a 3) / (a 5) = 1.0 \sim 2.0$ 、更に好ましくは、 $1.0 \sim 1.5$ 、特に好ましくは、 $1.0 \sim 1.25$ 、且つ、 $(a 5) / (a 6) = 1.0 \sim 2.0$ 、更に好ましくは、 $1.0 \sim 1.5$ 、特に好ましくは、 $1.0 \sim 1.25$ である。

40

【0124】

上記範囲内に添加量を制御して反応させることにより、ポリイミド樹脂の感光性、柔軟性、現像性のバランスを図る上で好ましい。1.0 より小さい場合には、未反応物が系内に残るため、感光性樹脂組成物に用いた場合、溶媒乾燥後に塗膜のべとつきが発生し、電気絶縁信頼性の低下を招き、2.0 より大きい場合には、ポリイミド樹脂の感光性が低下する場合がある。

【0125】

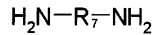
また、上記、主鎖にエーテルイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び末端に感光性基を有する(A 2) ポリイミド樹脂を合成する際

50

、分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物を反応させて、側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂を合成した後に、鎖延長剤として(a8)下記一般式(8)で示されるジアミノ化合物を反応させて鎖延長を行い、次いで、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物、(a6)多塩基酸無水物を反応させることもできる。

【0126】

【化46】



一般式(8)

(式中R₇は2価の有機基である。)

【0127】

この時、(a8)ジアミノ化合物は、上記水酸基末端エーテルイミドオリゴマーを合成する際に用いたものと同様のものを用いることができる。

【0128】

(a8)成分の配合モル比は、(a8)成分のモル数を(a8)とした場合に、好ましくは、(a7)/(a8)=1.0~5.0、更に好ましくは、1.0~2.5、特に好ましくは、1.0~2.0である。

【0129】

上記範囲内に添加量を制御して反応させることにより、側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。1.0より小さい場合は多量の未反応物が系内に残るため、感光性樹脂組成物に用いた場合、耐熱性、電気絶縁信頼性が低下し、5.0より大きい場合には側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂の分子量が増大し、溶剤溶解性、現像性に乏しくなる場合がある。

【0130】

<(A2)ポリイミド樹脂の製造方法>

本願発明の(A)主鎖にエーテルイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有する(A2)ポリイミド樹脂の製造方法としては、

工程1:(a2)ポリカーボネートジオール、(a3)ジヒドロキシカルボン酸化合物、及び(a4)ジイソシアネート化合物を反応容器に同時に仕込み、有機溶媒中で反応させる方法、または、(a2)ポリカーボネートジオール及び(a3)ジヒドロキシカルボン酸化合物を反応容器に仕込み、その後、有機溶媒中で攪拌しながら、(a4)ジイソシアネート化合物溶液を滴下しながら反応させる方法により、末端イソシアネート化合物溶液を得る。

工程2:上記工程1で得られた末端イソシアネート化合物溶液、(a7)分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物を反応容器に同時に仕込み、有機溶媒中で加熱しながら攪拌し反応させる方法、または、(a7)分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物を反応容器に仕込み、有機溶媒中で攪拌しながら有機溶媒中に分散もしくは溶解させた溶液中に、上記工程1で得られた末端イソシアネート化合物溶液を滴下しながら有機溶媒中で加熱しながら攪拌し反応させる方法、または、(a7)分子内に少なくとも1つのエーテル結合を有するテトラカルボン酸二無水物を反応容器に仕込み、有機溶媒中で攪拌しながら有機溶媒中に分散もしくは溶解させた溶液中に、上記工程1で得られた末端イソシアネート化合物溶液を仕込み、均一に溶解した溶液を100以上250以下に加熱した真空減圧乾燥機中で加熱・乾燥を行いながら反応させる方法により、側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂を得る。

工程3:上記工程2で得られた側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂及び(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応容器に同時に仕込み、有機溶媒中で反応させる方法、または、上記工程2で得られた側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂を反応容器に仕込み、その後、有機溶媒中で攪拌しながら、

10

20

30

40

50

(a5) 分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物溶液を滴下しながら反応させる方法により、側鎖感光性基含有ポリイミド樹脂溶液を得る。

工程4：上記工程3で得られた側鎖感光性基含有ポリイミド樹脂溶液、及び(a6)多塩基酸無水物を反応容器に同時に仕込み、有機溶媒中で反応させる方法、または、上記工程3で得られた側鎖感光性基含有ポリイミド樹脂溶液を反応容器に仕込み、その後、有機溶媒中で攪拌しながら、(a6)多塩基酸無水物溶液を滴下しながら反応させる方法により、(A)主鎖にエーテルイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有する(A2)ポリイミド樹脂を得る方法などが挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。

10

【0131】

工程1の反応温度は、好ましくは50以上120以下、更に好ましくは、60以上110以下、特に好ましくは、70以上100以下である。

【0132】

上記範囲内に反応温度を制御することにより、末端イソシアネート化合物の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。反応温度が50以下の場合には、反応が進行しにくく、反応時間が長くなり、イソシアネート基の失活を招く恐れがあり、反応温度が120以上の場合には、反応中に3次元架橋反応が進行し、ゲル化する場合がある。

【0133】

この時、反応は無溶媒で反応させることもできるが、反応を制御するためには有機溶媒系で反応させることが好ましく、例えば、有機溶媒としては、水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの合成時に例示した有機溶媒を使用することができる。中でも特に対称グリコールジエーテル類がオリゴマーの溶解性が高いため好ましい。

20

【0134】

更に、必要に応じて、反応を促進させるための触媒(スズ系、3級アミン系等)を用いてもよい。

【0135】

工程2の反応温度は、好ましくは、100以上300以下、更に好ましくは、150以上250以下、特に好ましくは、170以上220以下である。

30

【0136】

上記範囲内に反応温度を制御することにより、側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。反応温度が100以下の場合には、反応が進行しにくく、反応時間が長くなり、反応温度が300以上の場合には、反応中に3次元架橋反応が進行し、ゲル化する場合がある。

【0137】

この時、反応には末端イソシアネート化合物を製造する際に添加した有機溶媒をそのまま使用することもできるし、更に有機溶媒を追加して反応させてもよい。

【0138】

更に、必要に応じて、反応促進させるための触媒(3級アミン系等)を用いてもよい。

40

【0139】

工程3の反応温度は、好ましくは50以上150以下、更に好ましくは、60以上130以下、特に好ましくは、70以上120以下である。

【0140】

上記範囲内に反応温度を制御することにより、副反応や未反応物の生成を抑制し、ポリイミド樹脂の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。反応温度が50以下の場合には、反応が進行しにくく、反応時間が長くなり、反応温度が120以上の場合には、反応中に3次元架橋反応が進行し、ゲル化する場合がある。

【0141】

この時、反応には側鎖カルボキシル基含有ポリイミド樹脂溶液を製造する際に添加した

50

有機溶媒をそのまま使用することもできるし、更に有機溶媒を追加して反応させてもよい。

【0142】

更に、必要に応じて、反応を促進させるための触媒（トリフェニルホスフィン、3級アミン系等）を用いてもよい。

【0143】

また、(a5)分子内にエポキシ基と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物の(メタ)アクリロイル基の熱重合反応を防止する目的で、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤を添加してもよい。

【0144】

工程4の反応温度は、好ましくは50以上150以下、更に好ましくは、60以上130以下、特に好ましくは、70以上120以下である。

【0145】

上記範囲内に反応温度を制御することにより、副反応や未反応物の生成を抑制し、ポリイミド樹脂の分子量を最適な範囲に制御することができるので好ましい。反応温度が50以下の場合には、反応が進行しにくく、反応時間が長くなり、反応温度が120以上の場合には、反応中に3次元架橋反応が進行し、ゲル化する場合がある。

【0146】

この時、反応には側鎖感光性基含有ポリイミド樹脂溶液を製造する際に添加した有機溶媒をそのまま使用することもできるし、更に有機溶媒を追加して反応させてもよい。

【0147】

更に、必要に応じて、反応を促進させるための触媒（3級アミン系等）を用いてもよい。

【0148】

上記反応に用いられる有機溶媒としては、例えば、水酸基末端エーテルイミドオリゴマーの合成時に例示した有機溶媒を使用することができる。中でも特に対称グリコールジエーテル類がオリゴマーの溶解性が高いため好ましい。

【0149】

尚、反応の際に用いられる有機溶媒の量は、好ましくは、反応溶液中の溶質重量濃度が、20重量%以上80重量%以下、より好ましくは、30重量%以上70重量%以下、特に好ましくは、40重量%以上60重量%以下となるようにすることにより、得られるポリイミド樹脂溶液の25における粘度(E型回転粘度計)が1000mPa・s~10000mPa・sの範囲に制御できるため好ましい。溶液濃度が20重量%以下の場合には、このポリイミド樹脂を配合して得られる感光性樹脂組成物溶液の粘度が低くなり、溶液濃度が80重量%以上の場合には、このポリイミド樹脂を配合して得られる感光性樹脂組成物溶液の粘度が高くなり、いずれの場合もプリント配線板などの基材上に塗布することが困難となる場合がある。

【0150】

<(B)感光性化合物>

本願発明における(B)分子内に感光性基を少なくとも1つ有する、(主鎖にイミド骨格、ポリカーボネート骨格、及びウレタン結合を有し、側鎖に現像性基及び感光性基を有するポリイミド樹脂)ではない、感光性化合物とは、好ましくは分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1つ有し、光重合開始剤により(メタ)アクリロイル基が反応し、化学結合が形成される化合物である。

【0151】

例えば、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(n=2~30)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(n=2~30)、1,4-シクロヘキサジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタ

10

20

30

40

50

エリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エトキシ化トチメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トチメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されない。特に、エトキシ化ジ(メタ)アクリレートの一分子中に含まれるEO(エチレンオキサイド)の繰り返し単位が、2~50の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは2~40の範囲のものである。EOの繰り返し単位が2~50の範囲のものを使用することにより、アルカリ水溶液に代表される水系現像液への溶解性が向上し、現像時間が短縮される。更に、感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜中に応力が残りにくく、例えばプリント配線板の中でも、ポリイミド樹脂を基材とするフレキシブルプリント配線板上に積層した際に、プリント配線板の反りを抑えることができるなどの特徴を有する。

10

【0152】

特に、上記EO変性のジ(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル基を3以上有する感光性化合物を併用することが感光性と現像性を高めるため好ましい。

20

【0153】

また、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ダイマー、ペンタエリスリトールトリ及びテトラ(メタ)アクリレート等の分子構造骨格中にヒドロキシル基、カルボニル基を有する物も好適に用いられる。

【0154】

この他、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂、多塩基酸無水物変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂、ポリエステル(メタ)アクリレート樹脂等のような感光性化合物を用いても良い。

30

【0155】

<(C)光重合開始剤>

本願発明における(C)光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のベンゾインエーテル系化合物、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等のケタール系化合物、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2,2'-ジブトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン等のアセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]フェニルメタン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート等のアミノベンゾエート系化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-

40

50

(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン等の -アミノアルキルフェノン系化合物、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサンド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のフォスフィンオキサイド系化合物、1,2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-,2-(o-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(o-アセチルオキシム)等のオキシムエステル系化合物等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

【0156】

<(D)熱硬化性化合物>

本願発明における(D)熱硬化性化合物とは、加熱により架橋構造を生成し、熱硬化剤として機能する化合物である。例えば、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、オキセタン化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。上記熱硬化性化合物は、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。この中でも、エポキシ樹脂、ブロックイソシアネート化合物を用いることが好ましい。熱硬化性化合物を含有することにより、感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化膜に耐熱性を付与できると共に、金属箔等の導体や回路基板に対する接着性を付与することができる。

【0157】

上記エポキシ樹脂とは、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含む化合物であり、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER828、jER1001、jER1002、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEP-4100E、アデカレジンEP-4300E、日本化薬株式会社製の商品名RE-310S、RE-410S、大日本インキ株式会社製の商品名エピクロン840S、エピクロン850S、エピクロン1050、エピクロン7050、東都化成株式会社製の商品名エポトートYD-115、エポトートYD-127、エポトートYD-128、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER806、jER807、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEP-4901E、アデカレジンEP-4930、アデカレジンEP-4950、日本化薬株式会社製の商品名RE-303S、RE-304S、RE-403S、RE-404S、大日本インキ株式会社製の商品名エピクロン830、エピクロン835、東都化成株式会社製の商品名エポトートYDF-170、エポトートYDF-175S、エポトートYDF-2001、ビスフェノールS型エポキシ樹脂としては、大日本インキ株式会社製の商品名エピクロンEXA-1514、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jERYX8000、jERYX8034、jERYL7170、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEP-4080E、大日本インキ株式会社製の商品名エピクロンEXA-7015、東都化成株式会社製の商品名エポトートYD-3000、エポトートYD-4000D、ビフェニル型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jERYX4000、jERYL6121H、jERYL6640、jERYL6677、日本化薬株式会社製の商品名NC-3000、NC-3000H、フェノキシ型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER1256、jER4250、jER4275、ナフタレン型エポキシ樹脂としては、大日本インキ株式会社製の商品名エピクロンHP-4032、エピクロンHP-4700、エピクロンHP-4200、日本化薬株式会社製の商品名NC-7000L、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER152、jER154、日本化薬株式会社製の商品名EPPN-201-L、大日本インキ株式会社製の商品名エピクロンN-740、エピクロンN-770、東都化成株式会社製の商品名エポトートYDPN-638、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、大日本インキ株式会社製の商品

10

20

30

40

50

名エピクロンN - 660、エピクロンN - 670、エピクロンN - 680、エピクロンN - 695、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名EPPN - 501H、EPPN - 501HY、EPPN - 502H、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名XD - 1000、大日本インキ株式会社製の商品名エピクロンHP - 7200、アミン型エポキシ樹脂としては、東都化成株式会社の商品名エポトートYH - 434、エポトートYH - 434L、可とう性エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER871、jER872、jERYL7175、jERYL7217、大日本インキ株式会社製の商品名エピクロンEXA - 4850、ウレタン変性エポキシ樹脂としては、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEPU - 6、アデカレジンEPU - 73、アデカレジンEPU - 78 - 11、ゴム変性エポキシ樹脂としては、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEPR - 4023、アデカレジンEPR - 4026、アデカレジンEPR - 1309、キレート変性エポキシ樹脂としては、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEP - 49 - 10、アデカレジンEP - 49 - 20等が挙げられる。

10

【0158】

上記ブロックイソシアネート化合物とは、常温では不活性であり、加熱されることにより、オキシム類、ジケトン類、フェノール類、カプロラクタム類等のブロック剤が解離してイソシアネート基を再生する化合物であり、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート系ブロックイソシアネートとしては、旭化成ケミカルズ株式会社製の商品名デュラネート17B - 60PX、デュラネートTPA - B80E、デュラネートMF - B60X、デュラネートMF - K60X、デュラネートE402 - B80T、三井化学ポリウレタン株式会社製の商品名タケネートB - 830、タケネートB - 815N、タケネートB - 846N、タケネートB - 882N、日本ポリウレタン工業株式会社製の商品名コロネートAP - M、コロネート2503、コロネート2507、コロネート2513、コロネート2515、ミリオネートMS - 50等が挙げられる。

20

【0159】

本願発明の感光性樹脂組成物には、上記熱硬化性化合物の硬化剤として、特に限定されないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂等のフェノール樹脂、アミノ樹脂、ユリア樹脂、メラミン、ジシアンジアミド等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

30

【0160】

また、硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物；3級アミン系、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエタノールアミン等のアミン系化合物；1,8 - ジアザ - ビシクロ[5,4,0] - 7 - ウンデセニウムテトラフェニルボレート等のボレート系化合物等、イミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - イソプロピルイミダゾール、2,4 - ジメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール等のイミダゾール類；2 - メチルイミダゾリン、2 - エチルイミダゾリン、2 - イソプロピルイミダゾリン、2 - フェニルイミダゾリン、2 - ウンデシルイミダゾリン、2,4 - ジメチルイミダゾリン、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾリン等のイミダゾリン類；2,4 - ジアミノ - 6 - [2' - メチルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - [2' - ウンデシルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - [2' - エチル - 4' - メチルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン等のアジン系イミダゾール類等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

40

【0161】

<感光性樹脂組成物>

本願発明の感光性樹脂組成物における(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び(D)

50

)成分の配合量は、好ましくは、(A)成分100重量部に対して、(B)成分が、5～500重量部、(C)成分が0.1～20重量部、(D)成分が0.5～100重量部である。

【0162】

上記範囲内に配合することにより、感光性樹脂組成物の感光性、硬化膜の耐熱性、耐薬品性、柔軟性、電気絶縁信頼性が向上する。

【0163】

(A)成分が上記範囲内以下の配合量の場合には、感光性樹脂組成物の感光性、アルカリ水溶液に代表される水系現像液への溶解性が低下し、硬化膜の耐熱性、柔軟性、耐薬品性、電気絶縁信頼性が低下する場合がある。また、上記範囲以上の配合量の場合には、感光性樹脂組成物をプリント配線板などの基材上に塗布し、乾燥させた場合、乾燥後の塗膜のべたつきが発生し、フォトマスクの汚染や塗膜のひび割れが発生する場合がある。そのため、添加量を上記範囲内にすることにより、感光性樹脂組成物の諸特性を最適な範囲に調整することが可能となる。

10

【0164】

(B)成分が上記範囲以下の配合量の場合には、感光性樹脂組成物を露光・現像したときのコントラストがつきにくくなる場合がある。また、上記範囲以上の配合量の場合には、感光性樹脂組成物の露光後の塗膜がもろくなり、ひび割れが発生する場合がある。そのため、添加量を上記範囲内にすることにより、感光性樹脂組成物の解像度や製造工程適合性を最適な範囲に調整することが可能となる。

20

【0165】

(C)成分が上記範囲以下の配合量の場合には、光照射時の感光性化合物の硬化反応が起こりにくく硬化が不十分となる場合がある。また、上記範囲以上の配合量の場合には、光照射時の感光性化合物の硬化反応が進みすぎ過露光状態となる場合がある。そのため、添加量を上記範囲内にすることにより、感光性樹脂組成物の光硬化反応を効率良く進めることが可能となる。

【0166】

(D)成分が上記範囲以下の配合量の場合には、感光性樹脂組成物の硬化膜の耐熱性、柔軟性、耐薬品性、電気絶縁信頼性が低下する場合がある。また、上記範囲以上の配合量の場合には、感光性樹脂組成物をプリント配線板などの基材上に塗布し、乾燥させた場合、乾燥中に熱硬化反応が促進され、アルカリ水溶液に代表される水系現像液への溶解性が低下する場合がある。そのため、添加量を上記範囲内にすることにより、感光性樹脂組成物の熱硬化反応を制御し、感光性樹脂組成物の硬化膜の耐熱性、耐薬品性、電気絶縁信頼性を向上させることが可能となる。

30

【0167】

本願発明の感光性樹脂組成物には、密着性、硬化膜の硬度を向上させる目的で、無機充填剤を用いることができる。無機充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、タルク、超微粒子状無水シリカ、合成シリカ、天然シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

40

【0168】

本願発明の感光性樹脂組成物には、更に必要に応じて、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、着色剤、密着性付与剤、重合禁止剤等の添加剤を用いることができる。これら添加剤としては、特に限定はされないが、例えば、消泡剤としては、シリコン系化合物、アクリル系化合物、レベリング剤としては、シリコン系化合物、アクリル系化合物、難燃剤としては、リン酸エステル系化合物、フォスファゼン系化合物、着色剤としては、フタロシアニン系化合物、アゾ系化合物、カーボンブラック、酸化チタン、密着性付与剤としては、シランカップリング剤、トリアゾール系化合物、テトラゾール系化合物、トリアジン系化合物、重合禁止剤としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

50

【 0 1 6 9 】

本願発明の感光性樹脂組成物は、種々の有機溶剤に溶解性が高く、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o - 、 m - または p - クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 γ - ブチロラクトン、メチルモノグリタイム (1, 2 - ジメトキシエタン)、メチルジグリタイム (ビス (2 - メトキシエチル) エーテル)、メチルトリグリタイム (1, 2 - ビス (2 - メトキシエトキシ) エタン)、メチルトetraグリタイム (ビス [2 - (2 - メトキシエトキシエチル)] エーテル)、エチルモノグリタイム (1, 2 - ジエトキシエタン)、エチルジグリタイム (ビス (2 - エトキシエチル) エーテル)、ブチルジグリタイム (ビス (2 - ブトキシエチル) エーテル) 等の対称グリコールジエーテル類、 γ - ブチロラクトンや N - メチル - 2 - ピロリドン、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、n - プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (別名、カルピトールアセテート、酢酸 2 - (2 - ブトキシエトキシ) エチル)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート等のアセテート類や、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコール n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコール n - プロピルエーテル、プロピレングリコール n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコール n - プロピルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、1, 3 - ジオキソラン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類の溶剤を用いることもできる。尚、必要に応じて低沸点のヘキサン、アセトン、トルエン、キシレン等も併用する

10

20

30

【 0 1 7 0 】

中でも特に対称グリコールジエーテル類が感光性樹脂組成物の溶解性が高いので好ましい。

【 0 1 7 1 】

本願発明の感光性樹脂組成物溶液に用いる有機溶剤の量は、好ましくは、(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分の全固形分 1 0 0 重量部に対して、有機溶剤が、1 0 重量部以上 1 0 0 重量部以下である。

【 0 1 7 2 】

上記範囲内の感光性樹脂組成物溶液の固形分を調節することにより、感光性樹脂組成物の粘度を塗布する際の最適な範囲内に制御することが可能となり、塗布・乾燥後の膜減り率が小さくなる。

40

【 0 1 7 3 】

本願発明の感光性樹脂組成物は、前記各成分 (A) ~ (D) 成分を均一に混合して得られる。均一に混合する方法としては、例えば 3 本ロール、ビーズミル装置等の一般的な混練装置を用いて混合すればよい。また、溶液の粘度が低い場合には、一般的な攪拌装置を用いて混合してもよい。

【 0 1 7 4 】

本願発明の感光性樹脂組成物を直接又は、上記感光性樹脂組成物溶液を調整した後に、以下のようにしてパターンを形成することができる。先ず上記の感光性樹脂組成物を基板

50

上に塗布し、乾燥して有機溶媒を除去する。基板への塗布はスクリーン印刷、ローラーコーティング、カテンコーティング、スプレーコーティング、スピナーを利用した回転塗布等により行うことができる。塗布膜（好ましくは厚み：5～100 μm ）の乾燥は120以下、好ましくは40～100で行う。乾燥後、乾燥塗布膜にネガ型のフォトマスクを置き、紫外線、可視光線、電子線などの活性光線を照射する。次いで、未露光部分をシャワー、パドル、浸漬または超音波等の各種方式を用い、現像液で洗い出すことによりパターンを得ることができる。なお、現像装置の噴霧圧力や流速、現像液の温度によりパターンが露出するまでの時間が異なる為、適宜最適な装置条件を見出すことが好ましい。

【0175】

上記現像液としては、アルカリ水溶液を使用することが好ましく、この現像液には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*N*-メチル-2-ピロリドン等の水溶性有機溶媒が含有されていてもよい。上記のアルカリ性水溶液を与えるアルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や炭酸水素塩、アミン化合物などが挙げられ、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリイソプロピルアンモニウムヒドロキシド、*N*-メチルジエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリイソプロピルアミン等が挙げられ、水溶液が塩基性を呈するものであればこれ以外の化合物も使用することができる。本願発明の感光性樹脂組成物の現像工程に好適に用いることのできる、アルカリ性化合物の濃度は、0.01～10重量%、特に好ましくは、0.05～5重量%とすることが好ましい。また、現像液の温度は感光性樹脂組成物の組成や、現像液の組成に依存しており、一般的には0以上80以下、より一般的には、20以上50以下で使用することが好ましい。

【0176】

上記現像工程によって形成したパターンは、リンスして不要な現像液残分を除去する。リンス液としては、水、酸性水溶液などが挙げられる。

【0177】

次に、加熱硬化処理を行うことにより耐熱性に富む硬化膜を得ることができる。硬化膜は配線厚み等を考慮して決定されるが、厚みが2～50 μm 程度であることが好ましい。このときの最終硬化温度は配線等の酸化を防ぎ、配線と基材との密着性を低下させないことを目的として低温で加熱して硬化させることが望まれている。この時の加熱硬化温度は100以上250以下であることが好ましく、更に好ましくは120以上200以下であることが望ましく、特に好ましくは130以上190以下である。最終加熱温度が高くなると配線の酸化劣化が進む場合がある。

【0178】

本願発明の感光性樹脂組成物から形成した硬化膜からなるパターンは、耐熱性、電氣的及び機械的性質に優れており、特に柔軟性に優れている。例えば、この発明の絶縁膜は、好適には厚さ2～50 μm 程度の膜厚で光硬化後少なくとも10 μm までの解像性、特に10～1000 μm 程度の解像性である。この為、本願発明の絶縁膜は高密度フレキシブル基板の絶縁材料として特に適しているのである。また更には、光硬化型の各種配線被覆保護剤、感光性の耐熱性接着剤、電線・ケーブル絶縁被膜等に用いられる。

【0179】

尚、本願発明は前記感光性樹脂組成物用液を基材表面に塗布し乾燥して得られた感光性フィルムを用いても同様の絶縁材料を提供することができる。

【実施例】

【0180】

10

20

30

40

50

以下本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0181】

(合成例1)

反応容器に2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物14.58g(0.028mol)、2-アミノエタノール3.42g(0.056mol)を1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン72gに投入し、窒素気流下で130に昇温させて1時間均一攪拌を行った。次いで、180に昇温させて2時間加熱還流を行いイミド化反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、ポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名PCDL T5651、数平均分子量:1000)85g(0.085mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸20g(0.135mol)、ノルボルネンジイソシアネート61.87g(0.300mol)、ジブチル錫ジラウレート0.182g、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン49.55gを投入し、窒素気流下で80に昇温させて5時間均一反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、グリシジルメタクリレート16.36g(0.115mol)、トリフェニルホスフィン0.547g、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.182gを投入し、空気気流下で100に昇温させて5時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸16.81g(0.110mol)を投入し、空気気流下で100に昇温させて3時間均一攪拌を行った。このようにして、ポリイミド樹脂溶液(数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で16200であった。)を得た。この溶液の固形分濃度は64重量%、溶液の粘度は23で320ポイズであった。この合成樹脂を樹脂Aと略す。

10

20

【0182】

(合成例2)

反応容器に3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物8.69g(0.028mol)、2-アミノエタノール3.42g(0.056mol)を1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン72gに投入し、窒素気流下で130に昇温させて1時間均一攪拌を行った。次いで、180に昇温させて2時間加熱還流を行いイミド化反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、ポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名PCDL T5651、数平均分子量:1000)85g(0.085mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸20g(0.135mol)、ノルボルネンジイソシアネート61.87g(0.300mol)、ジブチル錫ジラウレート0.182g、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン49.55gを投入し、窒素気流下で80に昇温させて5時間均一反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、グリシジルメタクリレート16.36g(0.115mol)、トリフェニルホスフィン0.547g、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.182gを投入し、空気気流下で100に昇温させて5時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸16.81g(0.110mol)を投入し、空気気流下で100に昇温させて3時間均一攪拌を行った。このようにして、ポリイミド樹脂溶液(数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で15400であった。)を得た。この溶液の固形分濃度は63重量%、溶液の粘度は23で280ポイズであった。この合成樹脂を樹脂Bと略す。

30

40

【0183】

(合成例3)

反応容器に2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物40.42g(0.078mol)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン11.35g(0.039mol)、2-アミノエタノール4.75g(0.078mol)を1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン102gに投入し、窒素気流下で130に昇温させて1時間均一攪拌を行った。次いで、180に昇温させて2時間加熱還流を行いイミド化反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、ポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名PCDL T5651、数平均分子量:10

50

00) 85 g (0.085 mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸 20 g (0.135 mol)、ノルボルネンジイソシアネート 61.87 g (0.300 mol)、ジブチル錫ジラウレート 0.182 g、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン 49.55 g を投入し、窒素気流下で 80 に昇温させて 5 時間均一反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、グリシジルメタクリレート 16.36 g (0.115 mol)、トリフェニルホスフィン 0.547 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.182 g を投入し、空気気流下で 100 に昇温させて 5 時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸 16.81 g (0.110 mol) を投入し、空気気流下で 100 に昇温させて 3 時間均一攪拌を行った。このようにして、ポリイミド樹脂溶液(数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で 18700 であった。)を得た。この溶液の固形分濃度は 63 重量%、溶液の粘度は 23 で 340 ポイズであった。この合成樹脂を樹脂 C と略す。

10

【0184】

(合成例 4)

反応容器に 2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物 14.58 g (0.028 mol)、2-アミノエタノール 3.42 g (0.056 mol) を 1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン 72 g に投入し、窒素気流下で 130 に昇温させて 1 時間均一攪拌を行った。次いで、180 に昇温させて 2 時間加熱還流を行いイミド化反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、ポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名 PCDL T5651、数平均分子量: 1000) 42.5 g (0.0425 mol)、ポリオキシアルキレンジオール(旭化成せんい株式会社製、商品名 PTXG1000、数平均分子量: 1000) 42.5 g (0.0425 mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸 20 g (0.135 mol)、ノルボルネンジイソシアネート 61.87 g (0.300 mol)、ジブチル錫ジラウレート 0.182 g、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン 49.55 g を投入し、窒素気流下で 80 に昇温させて 5 時間均一反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、グリシジルメタクリレート 16.36 g (0.115 mol)、トリフェニルホスフィン 0.547 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.182 g を投入し、空気気流下で 100 に昇温させて 5 時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸 16.81 g (0.110 mol) を投入し、空気気流下で 100 に昇温させて 3 時間均一攪拌を行った。このようにして、ポリイミド樹脂溶液(数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で 16200 であった。)を得た。この溶液の固形分濃度は 64 重量%、溶液の粘度は 23 で 280 ポイズであった。この合成樹脂を樹脂 D と略す。

20

30

【0185】

(合成例 5)

反応容器に 2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物 14.58 g (0.028 mol)、2-アミノエタノール 3.42 g (0.056 mol) を 1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン 72 g に投入し、窒素気流下で 130 に昇温させて 1 時間均一攪拌を行った。次いで、180 に昇温させて 2 時間加熱還流を行いイミド化反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、ポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名 PCDL T5651、数平均分子量: 1000) 85 g (0.085 mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸 20 g (0.135 mol)、ノルボルネンジイソシアネート 61.87 g (0.300 mol)、ジブチル錫ジラウレート 0.182 g、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン 49.55 g を投入し、窒素気流下で 80 に昇温させて 5 時間均一反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(ダイセル化学工業株式会社製、商品名 サイクロマー M100) 22.55 g (0.115 mol)、トリフェニルホスフィン 0.547 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.182 g を投入し、空気気流下で 100 に昇温させて 5 時間均一攪拌を行った。この溶液を

40

50

室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸 16.81 g (0.110 mol) を投入し、空気気流下で 100 に昇温させて 3 時間均一攪拌を行った。このようにして、ポリイミド樹脂溶液 (数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で 16600 であった。) を得た。この溶液の固形分濃度は 64 重量%、溶液の粘度は 23 で 340 ポイズであった。この合成樹脂を樹脂 E と略す。

【0186】

(合成例 6)

反応容器にポリカーボネートジオール (旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名 PCDL T5652、数平均分子量: 2000) 80 g (0.040 mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸 11.85 g (0.080 mol)、ノルボルネンジイソシアネート 33 g (0.160 mol)、ジブチル錫ジラウレート 0.125 g、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン 31.21 g を投入し、窒素気流下で 80 に昇温させて 2 時間均一反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物 41.64 g (0.080 mol)、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン 79.79 g を投入し、窒素気流下で 180 に昇温させて 3 時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、グリシジルメタクリレート 9.10 g (0.064 mol)、トリフェニルホスフィン 0.528 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.176 g を投入し、空気気流下で 100 に昇温させて 5 時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸 9.13 g (0.060 mol) を投入し、空気気流下で 100 に昇温させて 3 時間均一攪拌を行った。このようにして、ポリイミド樹脂溶液 (数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で 18200 であった。) を得た。この溶液の固形分濃度は 61 重量%、溶液の粘度は 23 で 380 ポイズであった。この合成樹脂を樹脂 F と略す。

【0187】

(合成例 7)

反応容器にポリカーボネートジオール (旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名 PCDL T5652、数平均分子量: 2000) 80 g (0.040 mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸 11.85 g (0.080 mol)、ノルボルネンジイソシアネート 33 g (0.160 mol)、ジブチル錫ジラウレート 0.125 g、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン 31.21 g を投入し、窒素気流下で 80 に昇温させて 2 時間均一反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物 24.83 g (0.080 mol)、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン 58.72 g を投入し、窒素気流下で 180 に昇温させて 3 時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、グリシジルメタクリレート 9.10 g (0.064 mol)、トリフェニルホスフィン 0.528 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.176 g を投入し、空気気流下で 100 に昇温させて 5 時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸 9.13 g (0.060 mol) を投入し、空気気流下で 100 に昇温させて 3 時間均一攪拌を行った。このようにして、ポリイミド樹脂溶液 (数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で 17600 であった。) を得た。この溶液の固形分濃度は 60 重量%、溶液の粘度は 23 で 320 ポイズであった。この合成樹脂を樹脂 G と略す。

【0188】

(合成例 8)

反応容器にポリカーボネートジオール (旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名 PCDL T5652、数平均分子量: 2000) 80 g (0.040 mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸 11.85 g (0.080 mol)、ノルボルネンジイソシアネート 33 g (0.160 mol)、ジブチル錫ジラウレート 0.125 g、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン 31.21 g を投入し、窒素気流下で 80 に昇温させて 2 時間均一反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物 83.28 g (0.160 mol)

1)、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン113.29gを投入し、窒素気流下で180 に昇温させて3時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン23.39g(0.080mol)を投入し、窒素気流下で180 に昇温させて2時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、グリシジルメタクリレート9.10g(0.064mol)、トリフェニルホスフィン0.528g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.176gを投入し、空気気流下で100 に昇温させて5時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸9.13g(0.060mol)を投入し、空気気流下で100 に昇温させて3時間均一攪拌を行った。このようにして、ポリイミド樹脂溶液(数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で22100であった。)を得た。この溶液の固形分濃度は60重量%、溶液の粘度は23 で430ポイズであった。この合成樹脂を樹脂Hと略す。

10

【0189】

(合成例9)

反応容器にポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名PCDLT5652、数平均分子量:2000)40g(0.020mol)、ポリオキシアルキレンジオール(旭化成せんい株式会社製、商品名PTXG1800、数平均分子量:1800)36g(0.020mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸11.85g(0.080mol)、ノルボルネンジソシアネート33g(0.160mol)、ジブチル錫ジラウレート0.125g、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン31.21gを投入し、窒素気流下で80 に昇温させて2時間均一反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物41.64g(0.080mol)、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン79.79gを投入し、窒素気流下で180 に昇温させて3時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、グリシジルメタクリレート9.10g(0.064mol)、トリフェニルホスフィン0.528g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.176gを投入し、空気気流下で100 に昇温させて5時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸9.13g(0.060mol)を投入し、空気気流下で100 に昇温させて3時間均一攪拌を行った。このようにして、ポリイミド樹脂溶液(数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で17800であった。)を得た。この溶液の固形分濃度は61重量%、溶液の粘度は23 で320ポイズであった。この合成樹脂を樹脂Iと略す。

20

30

【0190】

(合成例10)

反応容器にポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名PCDLT5652、数平均分子量:2000)80g(0.040mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸11.85g(0.080mol)、ノルボルネンジソシアネート33g(0.160mol)、ジブチル錫ジラウレート0.125g、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン31.21gを投入し、窒素気流下で80 に昇温させて2時間均一反応を行った。この溶液を室温まで冷却し、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物41.64g(0.080mol)、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン79.79gを投入し、窒素気流下で180 に昇温させて3時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(ダイセル化学工業株式会社製、商品名サイクロマーM100)12.55g(0.064mol)、トリフェニルホスフィン0.528g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.176gを投入し、空気気流下で100 に昇温させて5時間均一攪拌を行った。この溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸9.13g(0.060mol)を投入し、空気気流下で100 に昇温させて3時間均一攪拌を行った。このようにして、ポリイミド樹脂溶液(数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で18400であった。)を得た。この溶液の固形分濃度は61

40

50

重量%、溶液の粘度は23で390ポイズであった。この合成樹脂を樹脂Jと略す。

【0191】

(実施例1~12)

合成例1~10で得られたポリイミド樹脂に、感光性化合物、光重合開始剤、熱硬化性化合物、有機溶剤を添加して感光性樹脂組成物を作製した。それぞれの構成原料の樹脂固形分での配合量及び原料の種類を表1及び2に記載する。なお、表中の溶媒である1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンは上記合成樹脂溶液等に含まれる溶剤等も含めた全溶剂量である。

【0192】

感光性樹脂組成物ははじめに一般的な攪拌翼のついた攪拌装置で混合し、その溶液を3本ロールミルで2回パスし均一な溶液とした。グラインドメーターにて粒子径を測定したところ、いずれも10 μ m以下であった。混合溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して下記評価を実施した。評価結果を表3~5に示す。

【0193】

(ポリイミドフィルム上への塗膜の作製)

上記感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリーケーターを用いて、75 μ mのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製:商品名75NPI)に最終乾燥厚みが25 μ mになるように100mm \times 100mmの面積に流延・塗布し、80で20分乾燥した後、50mm \times 50mmの面積のライン幅/スペース幅=100 μ m/100 μ mのネガ型フォトマスクを置いて、減圧下で紫外線を300mJ/cm²露光して感光させた。この感光フィルムに対し、1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液を30に保温した溶液を用いて、1.0kgf/mm²の吐出圧で90秒スプレー現像を行った。現像後、純水で十分洗浄した後、150のオープン中で60分加熱乾燥させて感光性樹脂組成物の硬化膜を作製した。

【0194】

(感光性)

感光性樹脂組成物の感光性の評価は、上記(ポリイミドフィルム上への塗膜の作製)の項目で得られた硬化膜の表面観察を行い判定した。

ポリイミドフィルム表面に

○:くっきりとしたライン幅/スペース幅=100/100 μ mの感光パターンが描けており、ライン部の剥離に伴うラインの揺れが発生しておらず、スペース部にも溶解残りが無いもの。

:くっきりとしたライン幅/スペース幅=100/100 μ mの感光パターンが描けており、ライン部に剥離に伴うラインの揺れが発生しているが、スペース部には溶解残りが無いもの。

×:くっきりとしたライン幅/スペース幅=100/100 μ mの感光パターンが描けておらず、スペース部には溶解残りが発生しているもの。

【0195】

(塗膜の密着性)

上記(ポリイミドフィルム上への塗膜の作製)の項目で得られた感光性樹脂組成物の硬化膜の接着強度をJIS K5400に従って碁盤目テープ法で評価した。

:碁盤目テープ法で剥がれの無いもの。

:升目の95%以上が残存しているもの。

×:升目の残存量が80%未満のもの。

【0196】

(耐溶剤性)

上記(ポリイミドフィルム上への塗膜の作製)の項目で得られた感光性樹脂組成物の硬化膜の耐溶剤性の評価を行った。評価方法は25のメチルエチルケトン中に15分間浸漬した後風乾し、フィルム表面の状態を観察した。

:塗膜に異常がない。

10

20

30

40

50

×：塗膜に膨れや剥がれなどの異常が発生する。

【0197】

(屈曲性)

上記(ポリイミドフィルム上への塗膜の作製)の項目と同様の方法で、25 μm厚みのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製アピカル25NPI)表面に感光性樹脂組成物の硬化膜積層フィルムを作製した。硬化膜積層フィルムを30 mm×10 mmの短冊に切り出して、15 mmのところを180°に10回折り曲げて塗膜を目視で確認してクラックの確認を行った。

：硬化膜にクラックが無いもの。

：硬化膜に若干クラックがあるもの。

×：硬化膜にクラックがあるもの。

【0198】

(反り量)

上記感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリアクターを用いて、25 μm厚みのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製アピカル25NPI)に最終乾燥厚みが25 μmになるように100 mm×100 mmの面積に流延・塗布し、80°で20分乾燥した。この全面を減圧下で紫外線を300 mJ/cm²露光して感光させた。この感光フィルムに対し、1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液を30°に加熱した溶液を用いて、1.0 kgf/mm²の吐出圧でスプレー現像を行った。但し、全面が露光されているため、膜面積の変化は見られなかった。現像後、純水で十分洗浄した後、150°のオープン中で60分加熱乾燥させて感光性樹脂組成物の硬化膜を作製した。

【0199】

この硬化膜を50 mm×50 mmの面積のフィルムに切り出して平滑な台の上に塗布膜が上面になるように置き、フィルム端部の反り高さを測定した。測定部位の模式図を図1に示す。ポリイミドフィルム表面での反り量が少ない程、プリント配線板表面での応力が小さくなり、プリント配線板の反り量も低下することになる。反り量は5 mm以下であることが好ましい。

【0200】

(ハンダ耐熱性)

感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリアクターを用いて、75 μmのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製：商品名75NPI)に最終乾燥厚みが25 μmになるように100 mm×100 mmの面積に流延・塗布し、80°で20分乾燥した後、50 mm×50 mmの面積のライン幅/スペース幅=100 μm/100 μmのネガ型フォトマスクを置いて減圧下で紫外線を300 mJ/cm²露光して感光させた。この感光フィルムに対し、1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液を30°に加熱した溶液を用いて、1.0 kgf/mm²の吐出圧でスプレー現像を行った。現像後、純水で十分洗浄した後、150°のオープン中で60分加熱乾燥させて感光性樹脂組成物の硬化膜を作製した。

【0201】

上記塗工膜を260°で完全に溶解してある半田浴に感光性樹脂組成物の硬化膜が塗工してある面が接する様に浮かべて10秒後に引き上げた。その操作を3回行い、硬化膜の接着強度をJIS K5400に従って碁盤目テープ法で評価した。

：碁盤目テープ法で剥がれの無いもの。

：昇目の95%以上が残存しているもの。

×：昇目の残存量が80%未満のもの。

【0202】

(絶縁信頼性)

フレキシブル銅貼り積層版(銅箔の厚み12 μm、ポリイミドフィルムは株式会社カネカ製アピカル25NPI、ポリイミド系接着剤で銅箔を接着している)上にライン幅/スペース幅=100 μm/100 μmの櫛形パターンを作製し、10容量%の硫酸水溶液中に1分間浸漬した後、純水で洗浄し銅箔の表面処理を行った。その後、ポリイミドフィル

10

20

30

40

50

ム上への硬化膜の作製方法と同様の方法で櫛形パターン上に感光性樹脂組成物の硬化膜を作製し試験片の調整を行った。85、85%RHの環境試験機中で試験片の両端子部分に100Vの直流電流を印加し、絶縁抵抗値の変化やマイグレーションの発生などを観察した。

○：試験開始後、1000時間以上で10の9乗以上の抵抗値を示し、マイグレーション、デンドライト、銅の変色などの発生が無いもの。

×：試験開始後、1000時間以上でマイグレーション、デンドライト、銅の変色などの発生があるもの。

【0203】

(濡れ性)

上記(ポリイミドフィルム上への塗膜の作製)の項目と同様の方法で、25 μ m厚みのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製アピカル25NPI)表面に感光性樹脂組成物の硬化膜積層フィルムを作製した。この硬化膜を用いて、JIS K6768に準拠して塗膜表面の濡れ性を評価した。硬化塗膜表面の濡れ性が良好なほど、濡れ指数の値は大きくなり、封止剤樹脂との密着性に優れる。濡れ指数は36以上であることが好ましい。

【0204】

(比較例1)

反応容器に2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物25.06g(0.085mol)、N-メチル-2-ピロリドン108g、ヒドロキノン1.20g、4-メトキシヒドロキノン1.20gを投入し、乾燥空気を通じながら、ドライアイス/メタノール(-30)で冷却し、3,5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル6.00g(0.023mol)、ジアミノポリシロキサン(信越化学株式会社製、商品名KF-8010)54.0g(0.062mol)を5分間かけて添加し、N-メチル-2-ピロリドン40gで装置内、器具を洗浄した。外部を冷却し、25で30時間均一攪拌してポリアミック酸溶液を得た。次いで、N-メチル-2-ピロリドン47.2gを加え、反応液を希釈し、外部を冷却しながら、25で無水酢酸145.2g、ピリジン62.2gを滴下口にて10分間かけて添加し、引き続き20で一晩攪拌してイミド化反応を行った。得られたイミド樹脂溶液をメタノール1.5リットルを入れた3リットルの容器にディスパ-サ-を用いて2分間で析出させた。析出物を濾紙(No.3アドバンテック製)を用いて濾集し、少量のメタノールで洗浄した。この操作を3回繰り返した後、濾集物を真空乾燥(25、15時間)して感光性ポリイミドシロキサン樹脂85.5gを得た。

【0205】

上記の感光性ポリイミドシロキサン樹脂30gをN-メチル-2-ピロリドン45gに溶解した後、アエロジル(平均粒径:約0.02 μ m)5.25g、タルク(平均粒径:1.5 μ m)12g、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン6.92g、2-ベンジル-1,2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルリノフェニル)ブタン-1を6.92gを加え、攪拌した。この混合物を3本口-ルにて混練りして感光性樹脂組成物溶液を得た。得られた感光性樹脂組成物溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して実施例1~12と同様の評価を実施した。評価結果を表5に示す。

【0206】

得られた硬化皮膜の耐溶剤性が乏しく、しかも、硬化塗膜表面の濡れ指数が非常に低い値を示した。更に、現像時に、現像液の希アルカリ水溶液に不溶であった。

【0207】

(比較例2)

反応容器に空気を導入させた後、ポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業株式会社製、商品名プラクセルCD205PL、数平均分子量:500)196.8g(0.394mol)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸58.3(0.394mol)g、ジエチレングリコール37.6g(0.353mol)、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート148.1(0.748mol)g、p-メトキシフェノ

10

20

30

40

50

ール 0.55 g、ジブチル錫ジラウレート 0.55 g、メチルエチルケトン 110.2 g を仕込み、空気気流下で 65 まで均一攪拌しながら昇温した。滴下容器にトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 305.9 g (1.457 mol) を仕込み、65 で均一攪拌しながら 3 時間かけて反応容器に滴下した。滴下終了後、滴下容器をメチルエチルケトン 76.5 g を用いて洗浄し、洗浄後の溶液は反応容器にそのまま投入した。さらに均一攪拌しながら 2 時間保温した後、75 に昇温し、5 時間均一攪拌を行った。次いで、反応容器内にメタノール 9.3 g を添加し、60 で 30 分均一攪拌を行った。その後メチルエチルケトンを 56.4 g 添加し、透明な樹脂溶液を得た。この樹脂溶液の固形分濃度は 75 重量%、粘度は 23 で 20 ポイズであった。

【0208】

上記樹脂溶液 50 g に 2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトン 0.25 g を加え、攪拌した。この混合物を 3 本口 - ルにて混練りして感光性樹脂組成物溶液を得た。得られた感光性樹脂組成物溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して実施例 1 ~ 12 と同様の評価を実施した。評価結果を表 5 に示す。

【0209】

得られた硬化皮膜の耐溶剤性、ハンダ耐熱性が乏しく、しかも、絶縁信頼性試験後に、銅回路が黒く変色していた。

【0210】

(比較例 3)

比較例 1 で得られた樹脂溶液 62.5 g (固形分 50 g) に 2, 2' - ビス(4 - メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン 30 g、メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル = 22 / 71 / 7 (重量比) 共重合体をメチルセルソルブ/トルエン = 6 / 4 (重量比) 溶液に固形分 40 重量%となるように溶解させた溶液 162.5 g (固形分 65 g)、ベンゾフェノン 3.5 g、N, N' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン 0.1 g、ブロックイソシアネート化合物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名デュラネート TPA - B80E、固形分 80 重量%) 18.75 g (固形分 15 g)、リン酸エステル系難燃剤(大八化学工業株式会社製、商品名 CR - 747) 40 g、アセトン 85 g を加え、攪拌した。この混合物を 3 本口 - ルにて混練りして感光性樹脂組成物溶液を得た。得られた感光性樹脂組成物溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して実施例 1 ~ 12 と同様の評価を実施した。評価結果を表 5 に示す。

絶縁信頼性試験後の抵抗値は 10 の 9 乗以下であり、塗膜の表面が難燃剤のブリードアウトによりべとつき、更に、マイグレーションが発生し、銅回路が黒く変色していた。

【0211】

(比較例 4)

反応容器にエチルジグリコールアセテート 40.68 g、イソホロンジイソシアネート 22.20 g (0.1 mol)、2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸 8.88 g (0.06 mol) を投入し、窒素気流下で 80 に昇温させて 3 時間均一攪拌を行った。次いで、無水トリメリット酸 9.60 g (0.05 mol) を加え、160 に昇温させて 4 時間加熱還流を行いイミド化反応を行った。次いで、グリシジルメタクリレート 7.10 g (0.05 mol) を投入し、100 で 5 時間均一攪拌を行いイミド - ウレタンアクリレートを得た。更に、テトラヒドロ無水フタル酸 6.84 g (0.045 mol) を仕込んで 100 で 5 時間均一攪拌を行った。得られた樹脂溶液の固形分濃度は 56 重量%、数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で 5500 であった。

上記樹脂溶液 133.93 g (固形分が 75 g) にクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、商品名 EOCN - 104S) 25 g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 10 g、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン 5 g、N, N - ジメチルベンジルアミン 1 g を加え、攪拌した。この混合物を 3 本口 - ルにて混練りして感光性樹脂組成物溶液を得た。得られた感光性樹脂組成物溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して実施例 1 ~ 12 と同様の評価を実施した。評価結果を表 5 に示す。

10

20

30

40

50

得られた硬化皮膜の柔軟性に乏しく、屈曲性試験では1回の折り曲げでクラックが発生した。更には、硬化後の試験片の反り量は20mm以上の値を示した。

【0212】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
(A) 成分	樹脂A	50	—	—	—	—	—
	樹脂B	—	50	—	—	—	—
	樹脂C	—	—	50	—	—	—
	樹脂D	—	—	—	50	—	—
	樹脂E	—	—	—	—	50	—
	樹脂F	—	—	—	—	—	50
	樹脂G	—	—	—	—	—	—
	樹脂H	—	—	—	—	—	—
	樹脂I	—	—	—	—	—	—
	樹脂J	—	—	—	—	—	—
(B) 成分	BPE-500 ^{*1}	15	15	15	15	15	15
	ZFR-1401H ^{*2}						
(C) 成分	IRGACURE369 ^{*3}	3	3	3	3	3	3
(D) 成分	JE828 ^{*4}	15	15	15	15	15	15
	TPA-B80E ^{*5}	—	—	—	—	—	—
その他の 成分	硫酸バリウム	15	15	15	15	15	15
	R-974 ^{*6}	2	2	2	2	2	2
	1,2-ビス(2-メトキシ エトキシ)エタン	50	50	50	50	50	50

10

20

【0213】

【表2】

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
(A) 成分	樹脂A	—	—	—	—	50	50
	樹脂B	—	—	—	—	—	—
	樹脂C	—	—	—	—	—	—
	樹脂D	—	—	—	—	—	—
	樹脂E	—	—	—	—	—	—
	樹脂F	—	—	—	—	—	—
	樹脂G	50	—	—	—	—	—
	樹脂H	—	50	—	—	—	—
	樹脂I	—	—	50	—	—	—
	樹脂J	—	—	—	50	—	—
(B) 成分	BPE-500 ^{*1}	15	15	15	15	—	15
	ZFR-1401H ^{*2}					15	
(C) 成分	IRGACURE369 ^{*3}	3	3	3	3	3	3
(D) 成分	JE828 ^{*4}	15	15	15	15	15	—
	TPA-B80E ^{*5}	—	—	—	—	—	15
その他の 成分	硫酸バリウム	15	15	15	15	15	15
	R-974 ^{*6}	2	2	2	2	2	2
	1,2-ビス(2-メトキシ エトキシ)エタン	50	50	50	50	50	50

30

40

1：新中村化学工業株式会社製、商品名NKエステル BPE-500（エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、EO=10）

2：日本化薬株式会社製、商品名KAYARAD ZFR-1401H（多塩基酸無水物変性エポキシアクリレート樹脂）

3：チバスペシャルティケミカルズ社製、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1

4：ジャパンエポキシレジン株式会社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂

5：旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名デュラネートTPA-B80E（ヘキサメチレンジイソシアネート系ブロックイソシアネート化合物）

6：日本アエロジル株式会社製、超微粒子状無水シリカ

50

【 0 2 1 4 】

【 表 3 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
感光性	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○
屈曲性	○	○	○	○	○	○
反り量 (mm)	1.0	0.5	1.5	0.5	1.0	1.0
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○
絶縁信頼性	○	○	○	○	○	○
濡れ指数 (mN/m)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8

10

【 0 2 1 5 】

【 表 4 】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
感光性	○	○	○	○	○	○
密着性	3.8	3.8	3.8	3.8	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○
屈曲性	○	○	○	○	○	○
反り量 (mm)	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○
絶縁信頼性	○	○	○	○	○	○
濡れ指数 (mN/m)	3.8	3.8				

20

【 0 2 1 6 】

【 表 5 】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
感光性	×	○	○	○
密着性	○	○	○	○
耐溶剤性	×	×	○	○
屈曲性	○	○	○	×
反り量 (mm)	2.0	0.5	2.0	2.0mm 以上
ハンダ耐熱性	○	×	○	○
絶縁信頼性	○	×	×	○
濡れ指数 (mN/m)	3.0以下	3.6	3.8	3.8

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 2 1 7 】

【 図 1 】 フィルムの反り量を測定している模式図

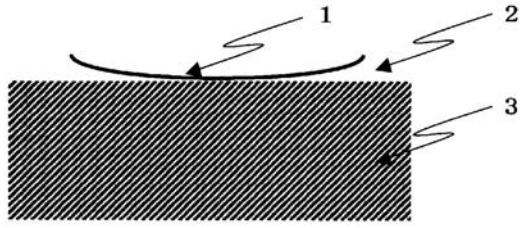
【 符号の説明 】

40

【 0 2 1 8 】

- 1 感光性樹脂組成物を積層したポリイミドフィルム
- 2 反り量
- 3 平滑な台

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 73/10 (2006.01) H 0 5 K 3/28 D
C 0 8 G 73/10

(56)参考文献 特開2009-069664(JP,A)
特開2006-349814(JP,A)
特開平11-288087(JP,A)
特開2003-192760(JP,A)
国際公開第2008/053985(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7 / 0 2 7
C 0 8 F 2 9 0 / 1 4
C 0 8 F 2 9 9 / 0 2
C 0 8 G 7 3 / 1 0
G 0 3 F 7 / 0 0 4
H 0 5 K 3 / 2 8