



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102076732 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 13

(21) 申请号 200980124449. 6

C08G 73/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 07. 15

G03F 7/037 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2008-188426 2008. 07. 22 JP

(56) 对比文件

CN 101657482 A, 2010. 02. 24, 实施例 1-5.

WO 2008035561 A1, 2008. 03. 27, 实施例

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 28

1-22, 权利要求 1-15.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/062783 2009. 07. 15

审查员 田恩涛

(87) PCT申请的公布数据

W02010/010831 JA 2010. 01. 28

(73) 专利权人 株式会社钟化

地址 日本大阪

(72) 发明人 冈田好史 关藤由英

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

C08G 18/83 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图 1 页

(54) 发明名称

新型聚酰亚胺前体组合物及其利用

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种能够在低温(200℃以下)下发生硬化并且具有优异的长期储存稳定性的聚酰亚胺前体溶液、由所述聚酰亚胺前体溶液所获得的适宜用作电气电子用途的绝缘材料的感光性树脂组合物、感光性树脂薄膜、热硬化性树脂组合物、聚酰亚胺绝缘膜、附带绝缘膜的印刷布线板。通过使用含有聚酰亚胺前体的聚酰亚胺前体组合物溶液,所述聚酰亚胺前体至少已经部分被酰亚胺化并且具有氨基甲酸酯键,能够解决所述课题。

1. 一种在分子链的内部至少具有聚酰胺酸结构以及氨基甲酸酯结构,并且酰亚胺环部分闭环的聚酰亚胺前体,其特征在于:

部分被酰亚胺化并且具有氨基甲酸酯键。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺前体,其特征在于:

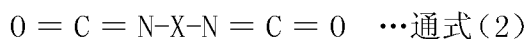
所述聚酰亚胺前体,还含有聚碳酸酯骨架。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰亚胺前体,其特征在于:

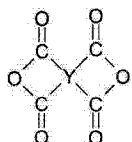
所述聚酰亚胺前体是通过以下方式获得的:至少使(a)由下述通式(1)所示的二醇化合物与(b)由下述通式(2)所示的二异氰酸酯化合物反应而合成末端异氰酸酯化合物,接下来与(c)由下述通式(3)所示的四羧酸二酐反应而合成末端酸酐氨基甲酸酯酰亚胺寡聚物,再与(d)由下述通式(4)所示的二胺进行加成反应,



式中,R表示2价有机基;



式中,X表示2价有机基;



...通式(3)

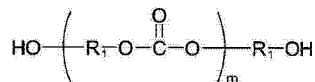
式中,Y表示4价有机基;



式中,Z表示2价有机基。

4. 根据权利要求 3 所述的聚酰亚胺前体,其特征在于:

所述(a)二醇化合物至少含有由下述通式(5)所示的聚碳酸酯二醇,



...通式(5)

式中,多个 R_1 分别独立表示2价有机基,m为1~20的整数。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰亚胺前体,其特征在于:

所述聚酰亚胺前体还在其侧链上含有羧基。

6. 一种感光性树脂组合物,其特征在于:

至少含有根据权利要求 1 所述的(A)经部分酰亚胺化的具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(B)感光性树脂以及(C)光聚合引发剂。

7. 根据权利要求 6 所述的感光性树脂组合物,其特征在于:

所述感光性树脂组合物中的(A)经部分酰亚胺化的具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(B)感光性树脂及、(C)光聚合引发剂,是以相对于(A)经部分酰亚胺化的具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的固体成分 100 重量份,(B)感光性树脂为 10~200 重量份,(C)光聚合引发剂为 0.1~50 重量份的方式进行调配的。

8. 根据权利要求 6 所述的感光性树脂组合物,其特征在于:

还含有(D)热硬化性树脂。

9. 根据权利要求 8 所述的感光性树脂组合物,其特征在于:

相对于(A)经部分酰亚胺化的具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(B)感光性树脂、(C)光聚合引发剂的合计固体成分 100 重量份,所述(D)热硬化性树脂的调配比例为 0.5 ~ 100 重量份。

10. 一种热硬化性树脂组合物,其特征在于:

至少含有根据权利要求 1 所述的(A)经部分酰亚胺化的具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体,以及(D)热硬化性树脂。

11. 根据权利要求 10 所述的热硬化性树脂组合物,其特征在于:

相对于(A)经部分酰亚胺化的具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的固体成分 100 重量份,所述(D)热硬化性树脂的调配比例为 0.5 ~ 100 重量份。

12. 一种聚酰亚胺前体组合物溶液,是将根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺前体、根据权利要求 6 所述的感光性树脂组合物或根据权利要求 10 所述的热硬化性树脂组合物溶解于有机溶剂中而获得的。

13. 一种树脂膜,是将根据权利要求 12 所述的聚酰亚胺前体组合物溶液涂布在基材表面后,进行干燥而获得的。

14. 一种绝缘薄膜,是使根据权利要求 13 所述的树脂膜硬化而获得的。

15. 一种附带绝缘膜的印刷布线板,是将根据权利要求 14 所述的绝缘膜被覆在印刷布线板上而成的。

新型聚酰亚胺前体组合物及其利用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种能够在低温下发生硬化、具有优异的长期储存稳定性、适宜用作电气电子用途的绝缘材料的聚酰亚胺前体以及热硬化性树脂组合物,以及可在低温下发生硬化、具有优异的长期储存稳定性、适宜用作电气电子用途的绝缘材料的、可在碱性水溶液中显影的感光性树脂组合物、由感光性树脂组合物所获得的树脂薄膜、硬化膜、绝缘膜以及附带绝缘膜的印刷布线板。

背景技术

[0002] 聚酰亚胺树脂由于具有优异的耐热性、电气绝缘性以及耐化学药品性,并且具有优异的机械特性,从而被用于电气、电子用途。例如可用于半导体元件上的绝缘薄膜或保护涂层剂、可挠性电路板或集成电路等的表面保护材料或基材树脂,还可用于形成微细电路的层间绝缘膜或保护膜。特别是用作涂布材料时,先前使用的是利用粘接剂将聚酰亚胺薄膜等成形体粘接而成的保护材料或液状的聚酰亚胺树脂溶液等。

[0003] 聚酰亚胺树脂溶液大致分为两种溶液,一种是聚酰亚胺树脂前体的聚酰胺酸的溶液,另一种是可溶于有机溶剂的聚酰亚胺树脂的溶液。但是,由于这些聚酰胺酸溶液或聚酰亚胺溶液是高分子量体的聚合物溶液,所以分子量大,在溶剂中的溶解性低,因此无法将溶质的浓度调整成高浓度,例如在形成涂布膜时,存在着需要将溶剂大量挥发而因此生产性差的问题。此外,在采用作为聚酰亚胺树脂的前体溶液的聚酰胺酸溶液时,由于其结构中的酰胺键容易发生分解,所以存在溶液的稳定性差,特别是制备高浓度溶液时溶液粘度的变化量大的问题,因而对溶液储存稳定性高的聚酰亚胺树脂的前体溶液存在需求。此外,在成形为涂膜时需进行酰亚胺化,需在超过 300℃ 的加热温度下进行酰亚胺化,例如在聚酰亚胺树脂的前体溶液用于可挠性基板等的保护剂或成形体的粘接剂等的情况下,存在布线材料无法耐受高温等问题,因而对可在不会使布线发生劣化的低温(200℃以下)下能够发生硬化的树脂存在需求。

[0004] 与这些聚酰亚胺树脂溶液的技术相关地,有人提出了具有良好的溶液储存稳定性、具有特定结构的聚酰亚胺前体(聚酰胺酸)与聚酰亚胺的共聚物,即聚(酰胺酸-酰亚胺)共聚物(参照专利文献 1)。

[0005] 此外,有人提出了能够在 200℃ 以下的温度下发生低温硬化的、具有特定结构的聚酰胺酸(参照专利文献 2)。

[0006] 此外,有人提出了将聚酰胺酸控制为特定的低分子量,再现性良好并且稳定地制造高浓度且低粘度的聚酰胺酸的新型聚酰胺酸的制造方法(参照专利文献 3)。

[0007] 此外,有人提出了使用末端半酯化酰亚胺-硅氧烷寡聚物的聚酰亚胺系绝缘膜用组合物(例如参照专利文献 4)。

[0008] [专利文献 1] 日本公开专利公报特开 2005-336243 号公报

[0009] [专利文献 2] 日本公开专利公报特开 2008-308553 号公报

[0010] [专利文献 3] 日本公开专利公报特开 2008-144159 号公报

[0011] [专利文献 4] 日本公开专利公报特开 2001-89656 号公报

发明内容

[0012] 在所述专利文献中,提出了解决聚酰亚胺树脂溶液的课题的多种方法。但是,专利文献 1 中所记载的具有特定结构的共聚物,是聚酰亚胺前体(聚酰胺酸)与聚酰亚胺的共聚物,即聚(酰胺酸-酰亚胺)共聚物。虽然通过在聚酰胺酸结构的一部分中导入已经被酰亚胺化的结构,而使其具有优异的溶液储存稳定性,但仍存在如下问题:难以控制分子量,且在其结构上所获得的溶液难以成为高浓且低粘度,并且难以在 200℃ 以下的低温下发生硬化。专利文献 2 中所记载的具有特定结构的聚酰胺酸,由于其分子内具有脂肪族长链柔软骨架,所以聚合物的玻璃转移温度低,从而可实现 200℃ 以下的低温效果。但存在在室温下的溶液储存稳定性差,溶液粘度的变化量大的问题。专利文献 3 中所记载的控制为特定的分子量的聚酰胺酸溶液,虽然可实现溶液的低粘度且高固体成分化,但存在如下问题:室温下的溶液储存稳定性差、溶液粘度的变化量大并且难以在 200℃ 以下的低温下发生硬化。专利文献 4 中所记载的使用末端半酯化酰亚胺-硅氧烷寡聚物的聚酰亚胺系绝缘膜用组合物,虽然通过使用末端半酯化酰亚胺-硅氧烷寡聚物可实现聚酰亚胺树脂溶液的低粘度且高固体成分化,而且室温下的溶液储存稳定性、200℃ 以下的低温硬化均良好,但存在如下问题:因分子内具有硅氧烷骨架,作为原料的硅氧烷二胺中所含的杂质会从硬化膜中渗出,从而引发半导体的运作不良。此外,在同时将由含有硅氧烷骨架的树脂组合物形成的硬化膜用于电路基板材料时,也存在硬化膜表面的浸润性差,与各种密封剂的密接性差的问题。

[0013] 本案申请人为了解决所述课题而进行努力研究,结果发现:已经部分被酰亚胺化并且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体,可实现低温硬化,由此前体可获得具有良好的各种物性的聚酰亚胺硬化膜。也就是说,获得了以下的知识见解:含有部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的聚酰亚胺前体溶液在制备成溶液时,在室温下的溶液储存稳定性良好,尽管在溶质以高浓度溶解在其中时仍表现出低粘度,且由此溶液可获得具有良好的各种物性的聚酰亚胺硬化膜。基于这些知识见解而完成了本发明。本发明可通过具有以下新构成的聚酰亚胺前体,而解决所述课题。

[0014] 也就是说,本发明涉及一种部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体。

[0015] 所述聚酰亚胺前体,优选还含有聚碳酸酯骨架。

[0016] 此外,在本发明所涉及的聚酰亚胺前体中,所述聚酰亚胺前体优选是通过以下方式而获得的:至少使 (a) 由下述通式 (1) 所示的二醇化合物与 (b) 由下述通式 (2) 所示的二异氰酸酯化合物反应而合成末端异氰酸酯化合物,接着与 (c) 由下述通式 (3) 所示的四羧酸二酐反应而合成末端酸酐氨基甲酸酯酰亚胺寡聚物,再与 (d) 由下述通式 (4) 所示的二胺进行加成反应,

[0017] [化学式 1]

[0018] HO-R-OH ... 通式 (1)

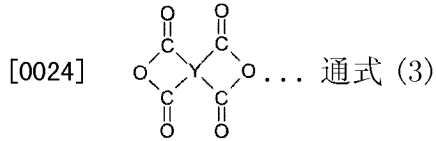
[0019] (式中, R 表示 2 价有机基)

[0020] [化学式 2]

[0021] $O = C = N - X - N = C = O$... 通式 (2)

[0022] (式中, X 表示 2 价有机基)

[0023] [化学式 3]



[0025] (式中, Y 表示 4 价有机基)

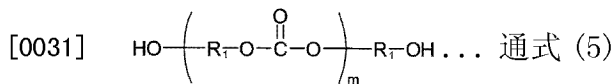
[0026] [化学式 4]

[0027] $H_2N - z - NH_2$... 通式 (4)

[0028] (式中, Z 表示 2 价有机基)

[0029] 此外,本发明所涉及的聚酰亚胺前体中,优选所述 (a) 二醇化合物至少含有由下述通式 (5) 所示的聚碳酸酯二醇,

[0030] [化学式 5]



[0032] (式中,多个 R_1 分别独立表示 2 价有机基, m 为 1 ~ 20 的整数)。

[0033] 此外,本发明所涉及的聚酰亚胺前体中,优选所述聚酰亚胺前体,还在其侧链上含有羧基。

[0034] 此外,本发明所涉及的感光性树脂组合物,其特征在于:至少含有所述 (A) 部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(B) 感光性树脂以及 (C) 光聚合引发剂。

[0035] 此外,本发明所涉及的感光性树脂组合物中,优选 (A) 部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(B) 感光性树脂以及 (C) 光聚合引发剂,是以相对于 (A) 部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的固体成分 100 重量份, (B) 感光性树脂为 10 ~ 200 重量份, (C) 光聚合引发剂为 0.1 ~ 50 重量份的方式进行调配。

[0036] 此外,本发明所涉及的感光性树脂组合物中,优选还含有 (D) 热硬化性树脂。

[0037] 此外,本发明所涉及的感光性树脂组合物中,优选相对于 (A) 部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(B) 感光性树脂以及 (C) 光聚合引发剂的合计固体成分 100 重量份,所述 (D) 热硬化性树脂的调配比例为 0.5 ~ 100 重量份。

[0038] 此外,本发明所涉及的热硬化性树脂组合物,其特征在于:至少含有所述聚酰亚胺前体组合物以及 (D) 热硬化性树脂。

[0039] 此外,本发明所涉及的热硬化性树脂组合物中,优选相对于 (A) 部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的固体成分 100 重量份,优选所述 (D) 热硬化性树脂的调配比例为 0.5 ~ 100 重量份。

[0040] 此外,本发明所涉及的聚酰亚胺前体组合物溶液,是将所述聚酰亚胺前体、所述感光性树脂组合物或所述热硬化性树脂组合物溶解于有机溶剂中而获得的。

[0041] 此外,本发明所涉及的树脂薄膜,是将所述聚酰亚胺前体组合物溶液涂布于基材表面后,进行干燥而获得的。

[0042] 此外,本发明所涉及的绝缘膜,是使所述树脂薄膜硬化而获得的。

[0043] 此外,本发明所涉及的附带绝缘膜的印刷布线板,是将所述绝缘膜被覆在印刷布

线板上而成的。

[0044] 本发明所涉及的聚酰亚胺前体,在溶解于有机溶剂中时,尽管溶质是以高浓度溶解的,但其溶液仍为低粘度,在室温下的溶液储存稳定性良好。此外,由本发明所涉及的聚酰亚胺前体所获得的聚酰亚胺硬化膜,其涂膜的粘接性、耐环境测试稳定性、耐化学药品性、弯曲性以及涂膜的浸润性优异,并且具有良好的物性。因此,本发明所涉及的聚酰亚胺前体可用于各种电路基板的保护膜等,而发挥出优异的效果。此外,使用本发明所涉及的聚酰亚胺前体的感光性树脂组合物以及热硬化性树脂组合物可进行低温硬化,且将其涂布、成形在布线板上时,会表现出多种优异的特性。

附图说明

[0045] 图 1 是测定薄膜的翘曲量的示意图。

[0046] [附图标记说明]

[0047] 1-层叠了感光性树脂组合物的聚酰亚胺薄膜

[0048] 2-翘曲量

[0049] 3-平滑的台

具体实施方式

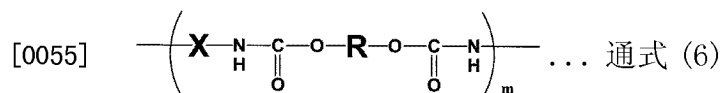
[0050] 以下,按照 (I) 聚酰亚胺前体、(II) 感光性树脂组合物、(III) 热硬化性树脂组合物、(IV) 聚酰亚胺前体组合物溶液、(V) 聚酰亚胺前体组合物的使用方法的顺序,依次对本发明进行详细说明。

[0051] (I) 聚酰亚胺前体

[0052] 本发明所涉及的聚酰亚胺前体,是部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体,在分子链的内部至少具有聚酰胺酸结构以及氨基甲酸酯结构,并且酰亚胺环部分闭环的数量平均分子量以聚乙二醇换算时为 1000 以上、更优选为 5000 以上的聚酰亚胺前体。通过形成这种结构,可提高溶解于溶剂时的溶液的浓度,并且能够使聚酰亚胺前体在室温下储存时的溶液的粘度,不易随着时间经过发生变化(分子量变化)。

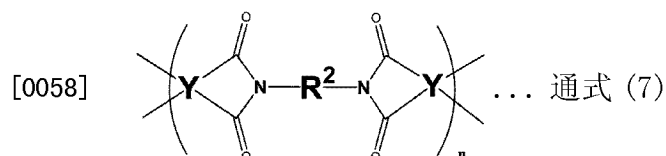
[0053] 更具体而言,本发明中部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体,是具有至少 1 个由下述通式 (6) 所示的具有氨基甲酸酯键的重复单元,且具有由下述通式 (7) 所示的酰亚胺键及由下述通式 (8) 所示的聚酰胺酸结构的化合物,

[0054] [化学式 6]



[0056] (式中, R 和 X 分别独立表示 2 价有机基, m 表示 1 以上的整数)

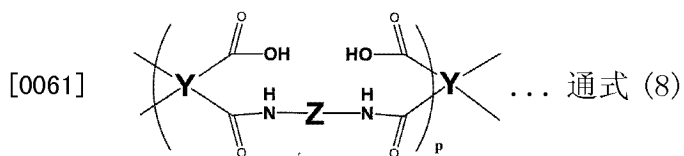
[0057] [化学式 7]



[0059] (式中, R² 分别独立表示 2 价有机基, Y 分别独立表示 4 价有机基, n 表示 1 以上的

整数)

[0060] [化学式 8]



[0062] (式中, Z 分别独立表示 2 价有机基, Y 分别独立表示 4 价有机基, p 表示 1 以上的整数)。

[0063] 此外, 本发明所涉及的部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的数量平均分子量, 是以聚乙二醇换算时优选 1,000 以上并且 1,000,000 以下, 更优选 5,000 以上并且 500,000 以下, 特别优选 10,000 以上并且 200,000 以下。通过将数量平均分子量控制在所述范围内而进行反应, 可提高溶解于溶剂时的溶液的浓度, 将溶液的粘度抑制在低水平, 因此为优选。

[0064] 此外, 本发明所涉及的部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体, 由于结构中具有柔软的氨基甲酸酯键, 因此可以在 200℃ 以下的低温下进行使酰胺酸骨架闭环的酰亚胺化反应。此外, 使用聚酰亚胺前体所形成的硬化膜的柔软性、硬化膜表面的浸润性优异, 与各种密封剂的密接性良好。

[0065] 此外, 本发明所涉及的部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体优选结构中含有聚碳酸酯骨架。通过形成这种结构, 可进一步提高所获得的硬化膜的耐热性、柔软性、耐水性、耐化学药品性、高温高湿下的电气绝缘可靠性。

[0066] 本发明中所用的部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体, 具有所述结构即可, 则并无特别限定, 更优选通过以下方式获得: 至少使 (a) 由下述通式 (1) 所示的二醇化合物与 (b) 由下述通式 (2) 所示的二异氰酸酯化合物反应而合成末端异氰酸酯化合物, 接着与 (c) 由下述通式 (3) 所示的四羧酸二酐反应而合成末端酸酐氨基甲酸酯酰亚胺寡聚物, 再与通式 (4) 所示的二胺化合物反应,

[0067] [化学式 9]

[0068] HO-R-OH ... 通式 (1)

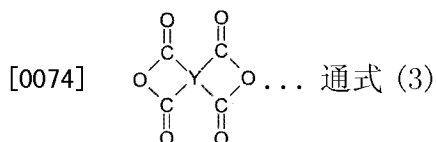
[0069] (式中, R 表示 2 价有机基)

[0070] [化学式 10]

[0071] O=C=N-X-N=C=O ... 通式 (2)

[0072] (式中, X 表示 2 价有机基)

[0073] [化学式 11]



[0075] (式中, Y 表示 4 价有机基)

[0076] [化学式 12]

[0077] H₂N-z-NH₂ ... 通式 (4)

[0078] (式中, Z 表示 2 价有机基)。

[0079] <(a) 二醇化合物>

[0080] 本发明中所用的 (a) 二醇化合物, 是通式 (1) 所示的分子内具有 2 个羟基的分支状或直链状化合物,

[0081] [化学式 13]

[0082] HO-R-OH ... 通式 (1)

[0083] (式中, R 表示 2 价有机基)。

[0084] (a) 二醇化合物只要是所述结构即可, 并无特别限定, 例如可列举: 乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己二甲醇等烷二醇, 二羟甲基丙酸(2,2-双(羟基甲基)丙酸)、二羟甲基丁酸(2,2-双(羟基甲基)丁酸)、2,3-二羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2,5-二羟基苯甲酸、2,6-二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸、3,5-二羟基苯甲酸等含羧基的二醇, 聚乙二醇、聚丙二醇、聚 1,4-丁二醇、1,4-丁二醇与新戊二醇的无规共聚物等聚氧烷二醇, 多元醇与多元酸反应而获得的聚酯二醇, 具有碳酸酯骨架的聚碳酸酯二醇, 使 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯等内酯类发生开环加成反应而获得的聚己内酯二醇, 双酚 A、双酚 A 的环氧乙烷加成物、双酚 A 的环氧丙烷加成物、氢化双酚 A、氢化双酚 A 的环氧乙烷加成物、氢化双酚 A 的环氧丙烷加成物等, 这些二醇化合物可单独使用或将 2 种以上组合使用。

[0085] (a) 二醇化合物优选使用由下述通式 (5) 所示的聚碳酸酯二醇,

[0086] [化学式 14]

[0087] $\text{HO} \left(\text{R}_1 \text{O} \text{C} \left(\text{O} \right) \text{O} \right)_m \text{R}_1 \text{OH} \dots$ 通式 (5)

[0088] (式中, 多个 R_1 分别独立表示 2 价有机基, m 为 1 ~ 20 的整数)。

[0089] 由此可进一步提高所获得的硬化膜的耐热性、柔软性、耐水性、耐化学药品性、高温高湿下的电气绝缘可靠性, 因此优选。

[0090] 作为所述聚碳酸酯二醇, 更具体而言, 例如可列举市售的以下商品: 旭化成化学股份有限公司 (Asahi Kasei Chemical Corporation) 制造的商品名 PCDL T-4671、PCDL T-4672、PCDL T-4691、PCDL T-4692、PCDL T-5650J、PCDL T-5651、PCDL T-5652、PCDL T-6001、PCDL T-6002, 大赛璐化学工业股份有限公司 (Daicel Chemical Industries LTD.) 制造的商品名 PLACCELCD CD205、PLACCELCD CD205PL、PLACCELCD CD205HL、PLACCELCD CD210、PLACCELCD CD210PL、PLACCELCD CD210HL、PLACCELCD CD220、PLACCELCD CD220PL、PLACCELCD CD220HL, 可乐丽股份有限公司 (KURARAY Co., LTD.) 制造的商品名 KURARAY POLYOLC-1015N、KURARAY POLYOL C-1050、KURARAY POLYOL C-1065N、KURARAY POLYOL C-1090、KURARAY POLYOL C-2015N、KURARAY POLYOL C-2065N、KURARAY POLYOL C-2090, 日本聚氨酯工业股份有限公司 (Nippon Polyurethane Industry Co., LTD.) 制造的商品名 Nippollan 981、Nippollan 980R、Nippollan 982R; 这些聚碳酸酯二醇可单独使用或将 2 种以上组合使用。所述聚碳酸酯二醇的数量平均分子量, 以聚苯乙烯换算时优选为 500 ~ 5000, 更优选为 750 ~ 2500, 特别优选为 1000 ~ 2000。通过使所述聚碳酸酯二醇的数量平均分子量在所述范围内, 可提高所获得的硬化膜的耐化学药品性、柔软性, 因此优选。在数量平均分子量小于 500 时, 有时所获得的硬化膜的柔软性会降低, 在数量平均分子量为

5000 以上时,有时部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的溶剂溶解性会降低。

[0091] 更优选通过将所述聚碳酸酯二醇与含羧基的二醇组合,而在部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的侧链上也导入羧基。由此,部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的主链的分支点增加而使结晶性降低,并且可提高部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的溶剂溶解性,因此优选。

[0092] <(b) 二异氰酸酯化合物>

[0093] 本发明中所用的 (b) 二异氰酸酯化合物,是通式 (2) 所示的分子内具有 2 个异氰酸酯基的化合物,

[0094] [化学式 15]

[0095] $O = C = N - X - N = C = O$... 通式 (2)

[0096] (式中, X 表示 2 价有机基)。

[0097] 作为 (b) 二异氰酸酯化合物,例如可列举:二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或 3,3'-或 4,2'-或 4,3'-或 5,2'-或 5,3'-或 6,2'-或 6,3'-二甲基二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或 3,3'-或 4,2'-或 4,3'-或 5,2'-或 5,3'-或 6,2'-或 6,3'-二乙基二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或 3,3'-或 4,2'-或 4,3'-或 5,2'-或 5,3'-或 6,2'-或 6,3'-二甲氧基二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,3'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,4'-二异氰酸酯、二苯醚-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲酮-4,4'-二异氰酸酯、二苯基砜-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、对二甲苯二异氰酸酯、萘-2,6-二异氰酸酯、4,4'-[2,2-双(4-苯氧基苯基)丙烷]二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯化合物,氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯化合物,六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、离氨酸二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯化合物等;这些二异氰酸酯化合物可单独使用或将 2 种以上组合使用。就提高所获得的硬化膜的耐热性方面而言,优选使用这些二异氰酸酯化合物。此外,也可使用利用为了避免随时间经过的变化所必需的封端剂进行稳定化的二异氰酸酯化合物。作为封端剂有醇、酚、脲等,并无特别限制。

[0098] (b) 二异氰酸酯化合物特别优选使用:二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,3'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯。由此,在可进一步提高所获得的硬化膜的耐热性、耐水性的方面为优选。

[0099] 此外,为了提高感光性树脂组合物的显影性,适用的 (b) 二异氰酸酯化合物为甲苯-2,6-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯。

[0100] <末端异氰酸酯化合物的合成方法>

[0101] 使本发明中所用的 (a) 二醇化合物与 (b) 二异氰酸酯化合物反应而获得末端异氰酸酯化合物的合成方法,可采用以下方法:将二醇化合物与二异氰酸酯化合物的调配量,调整为羟基数与异氰酸酯基数的比率为异氰酸酯基:羟基=1 以上且 2.10 以下,更优选为 1.10 以上且 2.10 以下,尤其优选为 1.90 以上且 2.10 以下,在无溶剂或在有机溶剂中进行

反应。

[0102] 此外,使用 2 种以上 (a) 二醇化合物时,与 (b) 二异氰酸酯化合物的反应可在将 2 种以上的 (a) 二醇化合物混合后进行,也可使各 (a) 二醇化合物与 (b) 二异氰酸酯化合物分别反应。此外,还可在使 (a) 二醇化合物与 (b) 二异氰酸酯化合物反应后,再使所获得的末端异氰酸酯化合物与其他 (a) 二醇化合物反应,接着可与 (b) 二异氰酸酯化合物反应。此外,使用 2 种以上 (b) 二异氰酸酯化合物时也是一样的。这样可以制造所需的末端异氰酸酯化合物。

[0103] (a) 与 (b) 的反应温度优选为 40 ~ 160℃,更优选为 60 ~ 150℃。如果反应温度低于 40℃则反应时间会过长,如果反应温度超过 160℃则在反应中会发生立体化反应而易引起凝胶化。反应时间可根据批次的规模、所采用的反应条件适当进行选择。此外,根据需要,可在三级胺类、碱金属、碱土金属、锡、锌、钛、钴等金属或半金属化合物等催化剂的存在下进行反应。

[0104] 所述反应也可在无溶剂下进行,为了控制反应,优选的是在有机溶剂体系中进行反应,例如有机溶剂可列举:二甲基亚砷、二乙基亚砷等的亚砷系溶剂,N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺等的甲酰胺系溶剂,N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺等乙酰胺系溶剂,N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮等吡咯烷酮系溶剂,或六甲基磷酰胺, γ -丁内酯等。此外,根据需要可将这些有机极性溶剂与二甲苯或甲苯等芳香族烃组合使用。

[0105] 此外,例如也可使用:单乙二醇二甲醚(1,2-二甲氧基乙烷)、二乙二醇二甲醚(双(2-甲氧基乙基)醚)、三乙二醇二甲醚(1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷)、四乙二醇二甲醚(双[2-(2-甲氧基乙氧基乙基)]醚)、单乙二醇二乙醚(1,2-二乙氧基乙烷)、二乙二醇二乙醚(双(2-乙氧基乙基)醚)、二乙二醇二丁醚(双(2-丁氧基乙基)醚)等对称二醇二醚类,乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯(别名卡必醇乙酸酯、乙酸 2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯)、二乙二醇单丁醚乙酸酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯等乙酸酯类,或二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚、丙二醇正丙醚、二丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇正丙醚、丙二醇苯醚、二丙二醇二甲醚、1,3-二氧戊环、乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚等醚类溶剂。其中,就不易发生副反应方面而言,优选使用对称二醇二醚类。

[0106] 反应时所用的溶剂量,优选的是设为反应溶液中的溶质重量浓度即溶液浓度为 5wt%以上且 90wt%以下的量。反应溶液中的溶质重量浓度更优选 10wt%以上且 80wt%以下的量。在溶液浓度为 5%以下时,不易引起聚合反应且反应速度降低,并且有时无法获得具有所需结构的物质,因而不为优选。

[0107] 此外,所述反应中所获得的末端异氰酸酯化合物,在合成结束后也可利用醇类、内酰胺类、肟类等封端剂将树脂末端的异氰酸酯基进行封端。

[0108] <末端酸酐氨基甲酸酯酰亚胺寡聚物>

[0109] 本发明中所用的末端酸酐氨基甲酸酯酰亚胺寡聚物可通过使以上述方式获得的末端异氰酸酯化合物接着与四羧酸二酐反应而获得。此时,末端异氰酸酯化合物与四羧酸

二酐的调配量,优选异氰酸酯基数与酸二酐基数的比率为酸二酐基:异氰酸酯基=2.10以下,更优选为1.10以上且2.10以下,尤其优选为1.90以上且2.10以下。此外,末端异氰酸酯化合物与四羧酸二酐的反应中,可直接使用合成所述末端异氰酸酯化合物时所使用的溶剂,也可再追加添加所述溶剂。

[0110] <四羧酸二酐>

[0111] 本发明中用于合成部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的四羧酸二酐,例如可以使用3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride)、均苯四羧酸二酐(pyromellitic dianhydride)、3,3',4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(3,3',4,4'-oxybis(phthalic anhydride))、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(2,2-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride)、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四羧酸二酐(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane dibenzoate-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride)、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐(3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride)、2,3,3',4-联苯四羧酸二酐(2,3,3',4-biphenyltetracarboxylic dianhydride)、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐(5-(2,5-dioxotetrahydro-3-furanyl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic Anhydride)等的四羧酸二酐。

[0112] 用于合成部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的四羧酸二酐,更优选:2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐。通过使用这些四羧酸二酐,可提高所获得的部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体在有机溶剂中的溶解性,并且提高所获得的硬化膜的耐化学药品性,因此为优选。

[0113] 此外,就与感光性树脂组合物中的其他材料的相溶性的观点而言,所述四羧酸二酐,进一步优选使用2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐或5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐。

[0114] 本发明中所用的所述四羧酸二酐的使用量,在将用于制造所述末端异氰酸酯化合物的多元醇(更具体为二醇化合物)的使用量设为1摩尔时,就部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体富于柔软性方面而言,优选使用1.50摩尔以上且4.00摩尔以下的比例,特别优选的使用范围是1.70摩尔以上且3.00摩尔以下的比例。由此可减少不参与反应的四羧酸二酐,因此为优选。

[0115] <末端酸酐氨基甲酸酯酰亚胺寡聚物的制造方法>

[0116] 部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的制造方法中,末端异氰酸酯化合物与四羧酸二酐的反应方法,可列举各种方法。下文列举记载了其代表性的方法。其中,如果是在末端配置四羧酸二酐的方法,则可使用任意方法。

[0117] 方法1:在使四羧酸二酐分散或溶解于有机溶剂中而获得的溶液中,缓慢添加末端异氰酸酯化合物。此时的反应温度为100℃以上且300℃以下,更优选140℃以上且250℃以下。优选在加热至此温度并添加末端异氰酸酯化合物的同时,发生反应而进行酰亚胺化。但是,也可使用在低温下完全溶解末端异氰酸酯化合物和四羧酸二酐后,加热至高温而进

行酰亚胺化的方法。

[0118] 方法 2:在使四羧酸二酐分散或溶解于有机溶剂中而获得的溶液中,缓慢添加末端异氰酸酯化合物而溶解。可通过将均匀溶解的溶液在加热至 100℃以上且 250℃以下的真空减压干燥机中进行加热、干燥并抽成真空,而进行酰亚胺化。

[0119] <部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的合成方法>

[0120] 使可通过所述方法而获得的末端酸酐氨基甲酸酯酰亚胺寡聚物与二氨基化合物反应,可获得部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体。

[0121] 本发明中所用的二氨基化合物,是具有 2 个以上氨基的化合物。优选通式 (4) 所示的芳香族二胺,

[0122] [化学式 16]

[0123] $H_2N-z-NH_2$... 通式 (4)

[0124] (式中, Z 表示 2 价有机基)。

[0125] 所述二氨基化合物,更加具体的可列举:间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、间氨基苄基胺、对氨基苄基胺、双(3-氨基苯基)硫醚、(3-氨基苯基)(4-氨基苯基)硫醚、双(4-氨基苯基)硫醚、双(3-氨基苯基)亚砷、(3-氨基苯基)(4-氨基苯基)亚砷、双(4-氨基苯基)亚砷、双(3-氨基苯基)砷、(3-氨基苯基)(4-氨基苯基)砷、双(4-氨基苯基)砷、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]亚砷、双[4-(氨基苯氧基)苯基]亚砷、(4-氨基苯氧基苯基)(3-氨基苯氧基苯基)苯基]亚砷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砷、(4-氨基苯氧基苯基)(3-氨基苯氧基苯基)苯基]砷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(氨基苯氧基)苯基]硫醚、(4-氨基苯氧基苯基)(3-氨基苯氧基苯基)苯基]硫醚、3,3'-二氨基苯甲酰苯胺、3,4'-二氨基苯甲酰苯胺、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、[4-(4-氨基苯氧基苯基)][4-(3-氨基苯氧基苯基)]甲烷、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-[4-(4-氨基苯氧基苯基)][4-(3-氨基苯氧基苯基)]乙烷、1,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-[4-(4-氨基苯氧基苯基)][4-(3-氨基苯氧基苯基)]乙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-[4-(4-氨基苯氧基苯基)][4-(3-氨基苯氧基苯基)]丙烷、2,2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-[4-(4-氨基苯氧基苯基)][4-(3-氨基苯氧基苯基)]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、聚 1,4-丁二醇-二对氨基苯甲酸酯、聚(1,4-丁二醇-3-甲基-1,4-丁二醇)醚双(4-氨基苯甲酸酯)、三亚甲基-双(4-氨基苯甲酸酯)、对苯双(4-氨基苯甲酸酯)、间苯双(4-氨基苯甲酸酯)、双酚 A-双(4-氨基苯甲酸酯)、2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸、3,

5-二氨基苯甲酸、3,3'-二氨基-4,4'-二羧基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-二羧基联苯、[双(4-氨基-2-羧基)苯基]甲烷、[双(4-氨基-3-羧基)苯基]甲烷、[双(3-氨基-4-羧基)苯基]甲烷、[双(3-氨基-5-羧基)苯基]甲烷、2,2-双[3-氨基-4-羧基苯基]丙烷、2,2-双[4-氨基-3-羧基苯基]丙烷、2,2-双[3-氨基-4-羧基苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-氨基-3-羧基苯基]六氟丙烷、3,3'-二氨基-4,4'-二羧基二苯醚、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基二苯醚、4,4'-二氨基-2,2'-二羧基二苯醚、3,3'-二氨基-4,4'-二羧基二苯基砜、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基二苯基砜、4,4'-二氨基-2,2'-二羧基二苯基砜、2,3-二氨基苯酚、2,4-二氨基苯酚、2,5-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯酚等二氨基酚类、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-二羟基联苯、4,4'-二氨基-2,2',5,5'-四羟基联苯等羟基联苯化合物类、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-2,2'-二羟基二苯基甲烷等二羟基二苯基甲烷类、2,2-双[3-氨基-4-羟基苯基]丙烷、2,2-双[4-氨基-3-羟基苯基]丙烷等双[羟基苯基]丙烷类、2,2-双[3-氨基-4-羟基苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-羟基苯基]六氟丙烷等双[羟基苯基]六氟丙烷类、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯醚、4,4'-二氨基-2,2'-二羟基二苯醚等羟基二苯醚类、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基砜、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯基砜等二羟基二苯基砜类、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二氨基-2,2'-二羟基二苯基硫醚等二羟基二苯基硫醚类、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基亚砜、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯基亚砜、4,4'-二氨基-2,2'-二羟基二苯基亚砜等二羟基二苯基亚砜类、2,2-双[4-(4-氨基-3-羟基苯氧基)苯基]丙烷等双[(羟基苯基)苯基]烷烃化合物类、4,4'-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)联苯等双(羟基苯氧基)联苯化合物类、2,2-双[4-(4-氨基-3-羟基苯氧基)苯基]砜等双[(羟基苯氧基)苯基]砜化合物、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-2,2'-二羟基二苯基甲烷、2,2-双[3-氨基-4-羧基苯基]丙烷、4,4'-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)联苯等双(羟基苯氧基)联苯化合物类。这些二氨基化合物可单独使用或将2种以上组合使用。

[0126] 在部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的合成中使用的二氨基化合物,更优选间苯二胺、双(3-氨基苯基)砜、双(4-氨基苯基)砜、3,3'-二氨基二苯基甲烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯等芳香族二胺。通过使用所述芳香族二胺,所获得的硬化膜的耐热性会提高,因此为优选。

[0127] (II) 感光性树脂组合物

[0128] 作为本发明所涉及的聚酰亚胺前体的应用的一个例子,可列举感光性树脂组合物。因此,本发明也包括使用所述聚酰亚胺前体的感光性树脂组合物。以下,对本发明所涉及的感光性树脂组合物进行详细阐述。此外,本发明所涉及的聚酰亚胺前体的应用例不限于此,是不言自明的。

[0129] 本发明所涉及的感光性树脂组合物,至少含有(A)部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(B)感光性树脂、(C)光聚合引发剂即可。

[0130] 此外,本发明所涉及的感光性树脂组合物中,(A)部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体,更优选使用利用聚碳酸酯二醇而获得的部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体,但并不限于此。

[0131] 此外,本发明所涉及的感光性树脂组合物,除了含有(A)部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(B)感光性树脂、(C)光聚合引发剂以外,还可含有(D)热硬化性树脂。

[0132] 在这里本发明者等人发现本发明所涉及的感光性树脂组合物具有各种优异的特性,现将其原因推测如下。

[0133] 也就是说,将部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体加热而获得的聚酰亚胺,在分子中具有酰亚胺骨架和氨基甲酸酯键,因此具有优异的来源于酰亚胺骨架的耐热性和电气绝缘可靠性,以及来源于氨基甲酸酯键的耐化学药品性和柔软性。此外,部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体,具有来源于聚酰胺酸的羧基,因此可溶于以稀碱性水溶液为代表的显影液中,并可通过曝光、显影进行微细加工。其中,对使用聚碳酸酯二醇而获得的部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体进行加热而获得的聚酰亚胺,具有优异的柔软性和低吸湿性。

[0134] 此外,由于分子骨架中具有硅氧烷骨架,因此所获得的硬化膜表面的浸润性良好,与各种构件的密接性非常好,而且不会发生来源于硅氧烷成分的杂质从硬化膜中渗出的情况,因此在将硬化膜用于印刷布线板的绝缘膜等时,不会导致半导体的运作不良。

[0135] (A)部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体与所述(I)所说明的内容相同,因此此处省略说明,以下,对(B)感光性树脂、(C)光聚合引发剂、(D)热硬化性树脂、其他成分以及(A)~(C)或(A)~(D)的混合方法进行说明。

[0136] <(B)感光性树脂>

[0137] 本发明所涉及中的(B)感光性树脂是利用光聚合引发剂会形成化学键的树脂。其中优选分子内具有至少1个不饱和双键的树脂。此外,所述不饱和双键优选丙烯酰基($\text{CH}_2 = \text{CH}$ -基)、甲基丙烯酰基($\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)$ -基)或乙烯基($-\text{CH} = \text{CH}$ -基)。

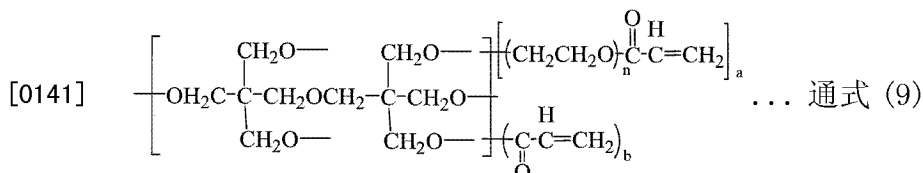
[0138] 所述(B)感光性树脂例如优选:双酚F E0改性($n = 2 \sim 50$)二丙烯酸酯、双酚A E0改性($n = 2 \sim 50$)二丙烯酸酯、双酚S E0改性($n = 2 \sim 50$)二丙烯酸酯、双酚F E0改性($n = 2 \sim 50$)二甲基丙烯酸酯、双酚A E0改性($n = 2 \sim 50$)二甲基丙烯酸酯、双酚S E0改性($n = 2 \sim 50$)二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、氢化邻苯二甲酸 β -甲基丙烯酰氧基乙酯、氢化琥珀酸 β -甲基丙烯酰氧基乙酯、甲基丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸硬脂酯、丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、氢化琥珀酸 β -丙烯酰氧基乙酯、丙烯酸

月桂酯、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、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、2-羟基-1,3-二甲基丙烯酰氧基丙烷、2,2-双[4-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(甲基丙烯酰氧基-二乙氧基)苯基]丙烷(2,2-bis[4-(methacryloxyethoxy)phenyl]propane)、2,2-双[4-(甲基丙烯酰氧基-聚乙氧基)苯基]丙烷(2,2-bis[4-(methacryloxy-diethoxy)phenyl]propane)、聚乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、2,2-双[4-(丙烯酰氧基-二乙氧基)苯基]丙烷(2,2-bis[4-(acryloxy-diethoxy)phenyl]propane)、2,2-双[4-(丙烯酰氧基-聚乙氧基)苯基]丙烷(2,2-bis[4-(acryloxy-polyethoxy)phenyl]propane)、2-羟基-1-丙烯酰氧基-3-甲基丙烯酰氧基丙烷、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、壬基苯氧基聚丙二醇丙烯酸酯、邻苯二甲酸 1-丙烯酰氧基-2-丙酯、丙烯酸异硬脂酯、聚氧乙烯烷基醚丙烯酸酯、壬基苯氧基乙二醇丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇甲基丙烯酸酯、2,4-二乙基-1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-环己二甲醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三环癸二甲醇二丙烯酸酯、2,2-氢化双[4-(丙烯酰氧基-聚乙氧基)苯基]丙烷(2,2-hydrogenated bis[4-(acryloxy-polyethoxy)phenyl]propane)、2,2-双[4-(丙烯酰氧基-聚丙氧基)苯基]丙烷(2,2-bis[4-(acryloxy-polypropoxy)phenyl]propane)、2,4-二乙基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、异三聚氰酸三(乙酯丙烯酸酯)(isocyanuric acid tri(ethaneacrylate))、季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二季戊四醇聚丙烯酸酯、异三聚氰酸三烯丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、缩水甘油基烯丙基醚、1,3,5-三丙烯酰基六氢均三嗪、1,3,5-苯甲酸三烯丙酯、三烯丙基胺、柠檬酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯、二烯丙巴比妥(allobarbitol)、二烯丙基胺、二烯丙基二甲基硅烷、二烯丙基二硫醚、二烯丙基醚、氰尿酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、1,3-二烯丙氧基-2-丙醇、二烯丙基硫醚、马来酸二烯丙酯、4,4'-亚异丙二苯酚二甲基丙烯酸酯、4,4'-亚异丙二苯酚二丙烯酸酯等,但并不限于这些感光性树脂。特别优选二丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的每个分子中所含的EO(环氧乙烷)的重复单元为2~50的感光性树脂,更优选2~40。通过使用EO的重复单元为2~50的感光性树脂,感光性树脂组合物在以碱性水溶液为代表的显影液中的溶解性会提高,显影时间会缩短。此外具有以下特征:将感光性树脂组合物硬化而获得的硬化膜中不易残留应力,例如在印刷布线板中,在以聚酰亚胺树脂为基材的可挠性印刷布线板上层叠时,能够抑制印刷布线板的卷曲等。

[0139] 特别就提高显影性方面而言,优选将所述EO改性的二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、与具有3个以上的丙烯酰基或甲基丙烯酰基的丙烯酸系树脂并用,例如可优选使用:乙氧基化异三聚氰酸EO改性三丙烯酸酯、乙氧基化异三聚氰酸EO改性三甲基丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇

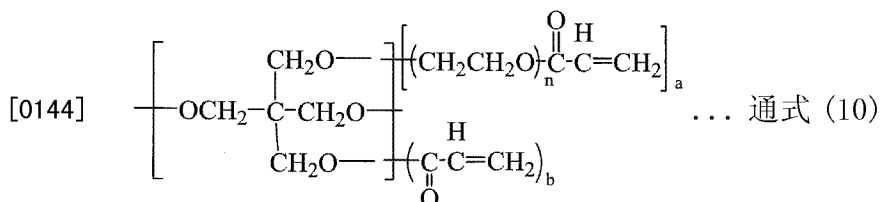
三丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、琥珀酸 2,2,2-三丙烯酰氧基甲基乙酯、邻苯二甲酸 2,2,2-三丙烯酰氧基甲基乙酯、丙氧基化二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、丙氧基化二季戊四醇六丙烯酸酯、乙氧基化异三聚氰酸三丙烯酸酯、ε-己内酯改性异三聚氰酸三-(2-丙烯酰氧基乙酯)、己内酯改性二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、由下述通式(9)~(15)所示的化合物等的丙烯酸系树脂,

[0140] [化学式 17]



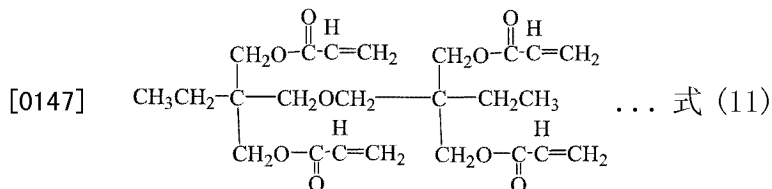
[0142] (式中, a+b = 6、n = 12)

[0143] [化学式 18]

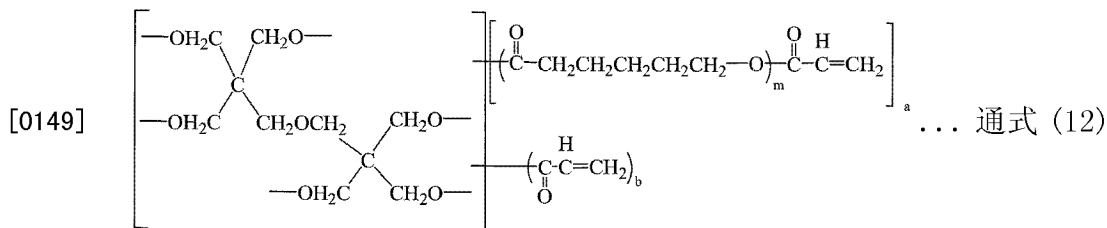


[0145] (式中, a+b = 4、n = 4)

[0146] [化学式 19]

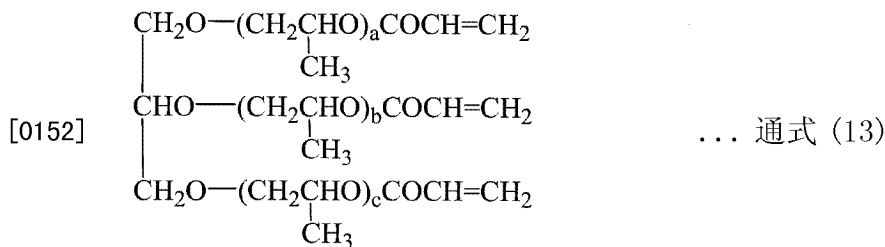


[0148] [化学式 20]



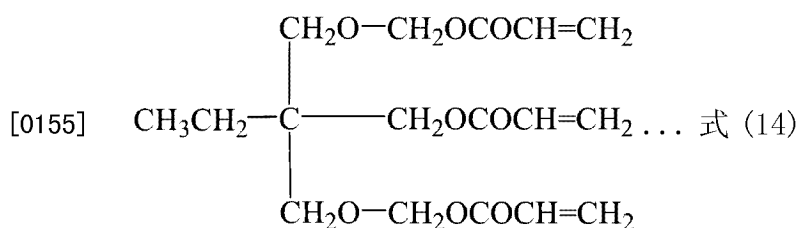
[0150] (式中, m = 1、a = 2、b = 4 或、m = 1、a = 3、b = 3 或、m = 1、a = 6、b = 0 或、m = 2、a = 6、b = 0)

[0151] [化学式 21]

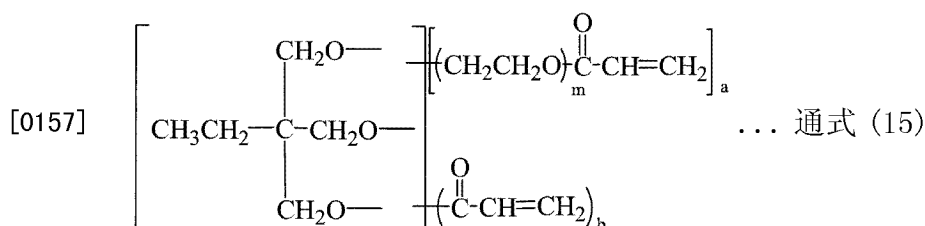


[0153] (式中, $a+b+c = 3.6$)

[0154] [化学式 22]



[0156] [化学式 23]



[0158] (式中, $m \times a = 3$ 、 $a+b = 3$, 此处 $[m \times a]$ 为 m 与 a 的积)。

[0159] 此外, 也可优选使用丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、邻苯二甲酸单羟基乙酯丙烯酸酯、 ω -羧基-聚己内酯单丙烯酸酯、丙烯酸二聚物、季戊四醇三丙烯酸酯及季戊四醇四丙烯酸酯等分子结构骨架中具有羟基、羰基的丙烯酸系树脂。

[0160] 此外, 还可使用环氧改性的丙烯酸(甲基丙烯酸)系树脂、或氨基甲酸酯改性的丙烯酸(甲基丙烯酸)系树脂、聚酯改性的丙烯酸(甲基丙烯酸)系树脂等任意的感光性树脂。

[0161] 此外, 感光性树脂可使用 1 种, 从提高光硬化后的硬化膜的耐热性方面而言, 优选并用 2 种以上。

[0162] <(C) 光聚合引发剂>

[0163] 本发明所涉及中的 (C) 光聚合引发剂是通过紫外线 (UV, ultraviolet) 等的能量进行活性化, 而引发、促进感光性树脂的反应的化合物。所述 (C) 光聚合引发剂例如可列举: 米其勒酮、4,4'-双(二乙基胺基)二苯甲酮、4,4',4''-三(二甲胺基)三苯基甲烷、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑、苯乙酮、安息香、2-甲基安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香异丁醚、2-叔丁基蒽醌、1,2-苯并-9,10-蒽醌、甲基蒽醌、噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、1-羟基环己基苯基酮、二乙酰基苯偶酰、苯偶酰二甲基缩酮、苯偶酰二乙基缩酮、2(2'-呋喃基亚乙基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2[2'(5''-甲基呋喃基)亚乙基]-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2,6-二(对叠氮苯亚甲基)-4-甲基环己酮、4,4'-二叠氮查耳酮、二(四烷基铵)-4,4'-二叠氮芪-2,2'-二甲磺酸酯、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、双(n5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯

基) 钛 (bis(n5-2,4-cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)-phenyl)titanium)、1-[4-(苯硫基)-1,2-辛二酮 2-(0-苯甲酰基肟)] (1,2-octanedione, 1-[4-(phenylthio)]-,2-(0-benzoyloxime))、(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基] 碘六氟磷酸 (1-) 盐 (iodonium, (4-methylphenyl)[4-(2-methylpropyl)phenyl]-hexafluorophosphate(1-))、4-二甲胺基苯甲酸乙酯、4-二甲胺基苯甲酸 2-乙基己酯、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-乙酮, 1-(0-乙酰基肟) (Ethanone, 1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-, 1-(0-acetyloxime)) 等。所述光聚合引发剂以适当选择为优选, 优选将 1 种以上混合而使用。

[0164] 本发明所涉及的感光性树脂组合物中的 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分, 优选相对于 (A) 成分的固体成分 100 重量份, 调配 (B) 成分 10 ~ 200 重量份, 调配 (C) 成分 0.1 ~ 50 重量份。

[0165] 通过设定为所述调配比例, 最终所获得的硬化物或绝缘膜的各种特性 (电气绝缘可靠性等) 会提高, 因此优选。

[0166] 在 (B) 成分的感光性树脂少于所述范围时, 会有感光性树脂组合物光硬化后的硬化覆膜的耐热性降低, 并且曝光、显影时的对比度变得难以达到而欠佳的情况。因此, 通过设定为所述范围内, 可使曝光、显影时的分辨率达到最佳范围。

[0167] 在 (C) 光聚合引发剂少于所述范围时, 多数情况是照射光时不易引发丙烯酸系树脂的硬化反应, 硬化变得不充分。此外, (C) 光聚合引发剂过多时, 有难以调整光照射量, 而形成过度曝光状态的情况。因此, 为了效率良好地进行光硬化反应, 优选将 (C) 光聚合引发剂调整至所述范围内。

[0168] <(D) 热硬化性树脂>

[0169] 本发明所涉及的感光性树脂组合物中所用的热硬化性树脂可使用: 环氧树脂、异氰酸酯树脂、封端异氰酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂、双烯丙基耐地酰亚胺树脂 (bisallyl nadimide resin)、丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、氢硅烷基硬化树脂、烯丙基硬化树脂、不饱和聚酯树脂等的热硬化性树脂; 高分子链的侧链或末端具有烯丙基、乙烯基、烷氧硅烷基、氢硅烷基等反应性基的侧链反应性基型热硬化性高分子等。所述热硬化性成分、即 (D) 热硬化性树脂可使用 1 种或适当将 2 种以上组合使用。

[0170] 其中, (D) 热硬化性树脂更优选使用环氧树脂、封端异氰酸酯树脂。通过含有此等热硬化性树脂成分, 可使将感光性树脂组合物硬化而获得的硬化膜具有耐热性, 并且使其具有与金属箔等导体或电路基板的粘接性。

[0171] 所述环氧树脂是分子内含有至少 2 个环氧基的树脂, 可列举: 双酚 A 型环氧树脂、双酚 AD 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂、氢化双酚 A 型环氧树脂、环氧乙烷加成物双酚 A 型环氧树脂、环氧丙烷加成物双酚 A 型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、烷基苯酚酚醛清漆型环氧树脂、聚乙二醇型环氧树脂、环状脂肪族环氧树脂、环戊二烯型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、萘型环氧树脂、氨基甲酸酯改性环氧树脂、橡胶改性环氧树脂、环氧改性聚硅氧烷等环氧树脂类。此等环氧树脂可仅使用 1 种, 也可将 2 种以上以任意比例组合使用。

[0172] 所述环氧树脂例如可列举: 大日本油墨化学 (Dainippon Ink and Chemicals)

股份有限公司制造的萘型 4 官能环氧树脂的商品名 EPICLON HP-4700、环戊二烯型环氧树脂的商品名 EPICLON HP-7200、苯酚酚醛清漆型环氧树脂的商品名 EPICLON N-740、高耐热性环氧树脂的 EPICLON EXA-7240、甲酚酚醛清漆型多官能环氧树脂的 EPICLONN-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-680、EPICLONN-655-EXP、苯酚酚醛清漆型环氧树脂的商品名 EPICLON N-740、四苯基乙烷型环氧树脂的商品名 EPICLON ETePE、三苯基甲烷型环氧树脂的商品名 EPICLON ETrPM, 日本环氧树脂 (Japan Epoxy Resins) 股份有限公司制造的商品名 EPIKOTE 828 等双酚 A 型环氧树脂, 东都化成股份有限公司制造的商品名 YDF-170 等双酚 F 型环氧树脂, 日本环氧树脂股份有限公司制造的商品名 EPIKOTE 152、EPIKOTE 154, 日本化药股份有限公司制造的商品名 EPPN-201, 陶氏化学 (The Dow Chemical) 公司制造的商品名 DEN-438 等苯酚酚醛清漆型环氧树脂, 日本化药股份有限公司制造的商品名 EOCN-125S、EOCN-103S、EOCN-104S 等邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂, 日本环氧树脂股份有限公司制造的商品名 Epon1031S, 汽巴精化 (Ciba Specialty Chemicals) 股份有限公司制造的商品名 Araldite 0163, 长濑化成 (Nagase chemteX) 股份有限公司制造的商品名 DENACOL EX-611、DENACOLEX-614、DENACOL EX-614B、DENACOL EX-622、DENACOL EX-512、DENACOLEX-521、DENACOL EX-421、DENACOL EX-411、DENACOL EX-321 等多官能环氧树脂, 日本环氧树脂股份有限公司制造的商品名 EPIKOTE 604, 东都化成股份有限公司制造的商品名 YH434, 三菱瓦斯化学 (Mitsubishi Gas Chemical) 股份有限公司制造的商品名 TETRAD-X、TERRAD-C, 日本化药股份有限公司制造的商品名 GAN, 住友化学股份有限公司制造的商品名 ELM-120 等胺型环氧树脂, 汽巴精化股份有限公司制造的商品名 Araldite PT810 等杂环含有环氧树脂, UCC 公司制造的 ERL4234、ERL4299、ERL4221、ERL4206 等脂环式环氧树脂等, 此等环氧树脂可单独使用或将 2 种以上组合使用。

[0173] 除了所述环氧树脂外, 也可以是 1 分子中仅具有 1 个环氧基的环氧化合物, 例如正丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、二溴苯基缩水甘油醚、二溴甲基苯基缩水甘油醚等。此外, 也可以并用 3,4- 环氧环己烷、3,4- 环氧基环己甲酸甲酯等脂环式环氧化合物。

[0174] 在这些环氧树脂中, 就提高感光性树脂组合物的耐热性、耐溶剂性、耐化学药品性、耐湿性的方面而言, 特别优选 1 分子中具有 2 个以上环氧基的环氧树脂。

[0175] 所述封端异氰酸酯树脂是在常温下为惰性, 通过加热可使脲类、二酮类、酚系、己内酰胺类等的封端剂解离而再生异氰酸酯基的化合物, 例如可列举: 旭化成化学 (Asahi Kasei Chemicals) 股份有限公司制造的商品名 Duranate 17B-60PX、Duranate TPA-B80E、DuranateMF-B60X、Duranate MF-K60X、Durahate E402-B80T, 三井化学聚氨酯 (Mitsui Chemicals Polyurethanes) 股份有限公司制造的商品名 Takenate B-830、Takenate B-815N、Takenate B-846N、TakenateB-882N, 日本聚氨酯工业 (Nippon Polyurethane Industry) 股份有限公司制造的商品名 Coronate AP-M、Coronate 2503、Coronate 2507、Coronate 2513、Coronate 2515、MILLIONATE MS-50 等。特别适用于本发明所涉及的封端异氰酸酯树脂是: 封端剂的解离温度为 160℃ 以下的六亚甲基二异氰酸酯系异三聚氰酸酯型、缩二脲型、加合物型等的封端异氰酸酯化合物, 氢化二苯基甲烷二异氰酸酯系、氢化二甲苯二异氰酸酯系封端异氰酸酯树脂。

[0176] 通过使用所述封端异氰酸酯树脂, 可对将感光性树脂组合物硬化时所获得的硬化覆膜赋予较高的与基材的粘接性, 因此为优选。

[0177] 此外,这些封端异氰酸酯树脂可单独使用,或将 2 种以上组合使用。

[0178] 本发明所涉及的感光性树脂组合物中,例如可并用苯酚酚醛清漆型酚树脂、甲酚酚醛清漆型酚树脂、萘型酚树脂等酚树脂,氨基树脂类,脲树脂类,三聚氰胺树脂类,二氰基二酰胺,二胍化合物类,咪唑化合物类,路易斯酸 (Lewis acid)、及布氏酸盐类,多硫醇化合物类等,作为所述热硬化性树脂的硬化剂。

[0179] 关于本发明所涉及的感光性树脂组合物中的热硬化性树脂的使用量,相对于 (A) 部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(B) 感光性树脂及 (C) 光聚合引发剂的合计固体成分 100 重量份,优选调配 0.5 ~ 100 重量份。特别优选 1.0 ~ 50 重量份。通过调配为所述范围,可提高感光性树脂组合物的硬化膜的耐热性、耐化学药品性、电气绝缘可靠性,因此为优选。

[0180] 此外,本发明所涉及的感光性树脂组合物中,可在使用热硬化性树脂的同时使用硬化促进剂。此硬化促进剂并无特别限定,例如可列举:三苯基膦等膦系化合物;三级胺类、三甲醇胺、三乙醇胺、四乙醇胺等胺系化合物;1,8-二氮杂-双环[5,4,0]-7-十一烯鎓四苯基硼酸盐等硼酸盐系化合物等,咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-异丙基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑等咪唑类;2-甲基咪唑啉、2-乙基咪唑啉、2-异丙基咪唑啉、2-苯基咪唑啉、2-十一烷基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、2-苯基-4-甲基咪唑啉等咪唑啉类;2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]乙基均三嗪等吡嗪系咪唑类等。其中,就感光性树脂组合物的保存稳定性优异的方面而言,更优选使用 2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]乙基均三嗪等咪唑类。

[0181] <其他成分>

[0182] 本发明所涉及的感光性树脂组合物中,根据需要还可添加:填充剂、粘接助剂、消泡剂、均化剂、阻燃剂、着色剂、聚合抑制剂等各种添加剂。所述填充剂可包括:二氧化硅、云母、滑石、硫酸钡、硅灰石(wollastonite)、碳酸钙等微细无机填充剂、微细有机聚合物填充剂。此外,所述消泡剂例如可包括硅系化合物、丙烯酸系化合物等。此外,所述均化剂例如可包括硅系化合物、丙烯酸系化合物等。此外,所述阻燃剂例如可包括磷酸酯系化合物、含卤素系化合物、金属氢氧化物、有机磷系化合物等。此外,所述着色剂例如可包括酞菁系化合物、偶氮系化合物、碳黑、氧化钛等。此外,所述粘接助剂(也称为密接性赋予剂)可包括硅烷偶联剂、三唑系化合物、四唑系化合物、三嗪系化合物等。此外,所述聚合抑制剂例如可包括对苯二酚、对苯二酚单甲醚等。所述各种添加剂可单独使用或将 2 种以上组合使用。此外,各自的含量优选适当选定。

[0183] <(A) ~ (C) 或 (A) ~ (D) 的混合方法>

[0184] 本发明所涉及的感光性树脂组合物可将所述各成分 (A) ~ (C) 或 (A) ~ (D), 与根据需要的所述其他成分均匀混合而获得。将所述各成分均匀混合的方法并无特别限定,例如使用三辊、珠磨装置等一般混练装置进行混合即可。此外,在溶液为低粘度时,也可使用一般的搅拌装置进行混合。

[0185] (III) 热硬化性树脂组合物

[0186] 本发明所涉及的聚酰亚胺前体的利用的另一个例子,可列举热硬化性树脂组合物。因此,本发明也包括使用所述聚酰亚胺前体的热硬化性树脂组合物。此外,本发明的聚酰亚胺前体的利用例并不限于此,是不言自明的。

[0187] 本发明所涉及的热硬化性树脂组合物,至少含有(A)部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体和(D)热硬化性树脂即可。

[0188] 此外,在热硬化性树脂组合物中,(A)部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体更优选使用由聚碳酸酯二醇所获得的部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体,但并不限于此。

[0189] 此外,本发明所涉及的热硬化性树脂组合物除含有(A)部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体和(D)热硬化性树脂以外,还可含有其他成分。

[0190] (A)成分与所述(I)所说的内容相同,因此此处将说明省略。此外,(D)热硬化性树脂、及其他成分可优选使用所述(II)所示的成分。

[0191] 本发明所涉及的热硬化性树脂组合物中的(A)成分和(D)成分相对于(A)成分的固体成分100重量份,优选(D)成分调配0.5~100重量份。

[0192] 通过设定为所述调配比例,可提高最终获得的硬化物或绝缘膜的各种特性(电气绝缘可靠性等),因此为优选。

[0193] 在(D)热硬化性树脂多于所述范围时,存在阻碍聚酰亚胺前体的硬化反应的情况,并且存在无法获得充分的机械强度的情况。因此,为了效率良好地进行硬化反应,优选将(D)热硬化性树脂调整至所述范围内。

[0194] <(A)和(D)的混合方法>

[0195] 本发明所涉及的热硬化性树脂组合物可将所述各成分(A)和(D)以及根据需要的其他成分均匀混合而得。将所述各成分均匀混合的方法,例如使用三辊、珠磨装置等一般混练装置进行混合即可。此外,在溶液为低粘度时,也可使用一般的搅拌装置进行混合。

[0196] (IV)聚酰亚胺前体组合物溶液

[0197] 此外,将本发明所涉及的聚酰亚胺前体、感光性树脂组合物或热硬化性树脂组合物溶解于有机溶剂中而获得的聚酰亚胺前体组合物溶液也包括在本发明中。所述聚酰亚胺前体、所述感光性树脂组合物以及所述热硬化性树脂组合物在各种有机溶剂中的溶解性高,例如也可使用:二甲基亚砷、二乙基亚砷等亚砷系溶剂,N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺等甲酰胺系溶剂,N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺等乙酰胺系溶剂,N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮等吡咯烷酮系溶剂,苯酚、邻甲酚、间甲酚或对甲酚、二甲苯酚、卤化苯酚、邻苯二酚等酚系溶剂,或六甲基磷酰胺, γ -丁内酯,单乙二醇二甲醚(1,2-二甲氧基乙烷)、二乙二醇二甲醚(双(2-甲氧基乙基)醚)、三乙二醇二甲醚(1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷)、四乙二醇二甲醚(双[2-(2-甲氧基乙氧基乙基)]醚)、单乙二醇二乙醚(1,2-二乙氧基乙烷)、二乙二醇二乙醚(双(2-乙氧基乙基)醚)、二乙二醇二丁醚(双(2-丁氧基乙基)醚)等对称二醇二醚类, γ -丁内酯或N-甲基-2-吡咯烷酮,乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯(别名卡必醇乙酸酯、乙酸2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯)、二乙二醇单丁醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯等的乙酸酯类,或

二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚、丙二醇正丙醚、二丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇正丙醚、丙二醇苯醚、二丙二醇二甲醚、1,3- 二氧戊环、乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚等的醚类溶剂。此外,所述溶剂根据需要也可并用低沸点的己烷、丙酮、甲苯、二甲苯等。

[0198] 其中,特别是对称二醇二醚类,在所述聚酰亚胺前体、所述感光性树脂组合物以及所述热硬化性树脂组合物中的溶解性高,因此为优选。

[0199] 将本发明所涉及的聚酰亚胺前体溶解于有机溶剂中而获得的聚酰亚胺前体溶液,相对于(A)成分的固体成分100重量份,优选有机溶剂调配10重量份以上且200重量份以下。

[0200] 将本发明所涉及的感光性树脂组合物溶解于有机溶剂而获得的聚酰亚胺前体组合物溶液,相对于(A)成分、(B)成分、(C)成分、以及根据需要的(D)成分的总固体成分100重量份,优选有机溶剂调配10重量份以上且200重量份以下。

[0201] 将本发明所涉及的热硬化性树脂组合物溶解于有机溶剂而获得的聚酰亚胺前体组合物溶液,相对于(A)成分及(E)成分的总固体成分100重量份,优选有机溶剂调配10重量份以上且200重量份以下。

[0202] 通过制成此范围内的聚酰亚胺前体组合物溶液,可减小干燥后的膜减少率,并将聚酰亚胺前体组合物溶液的粘度或粘性调整为适合于网版印刷等涂布的范围内,因此为优选。

[0203] 在有机溶剂少于所述范围时,存在聚酰亚胺前体组合物溶液的粘度变得非常高,而难以涂布,并且涂布时卷入泡沫而导致均化性变差的情况。此外,在有机溶剂多于所述范围时,存在聚酰亚胺前体组合物溶液的粘度变得非常低,而难以涂布,并且电路的被覆性变差的情况。

[0204] (V) 聚酰亚胺前体组合物的使用方法

[0205] 可直接使用本发明的聚酰亚胺前体、感光性树脂组合物或热硬化性树脂组合物形成硬化膜或图案,或制备所述聚酰亚胺前体组合物的溶液后,通过以下方式形成硬化膜或图案。首先,将所述聚酰亚胺前体、感光性树脂组合物、或热硬化性树脂组合物涂布于基板上。或将所述聚酰亚胺前体组合物溶液涂布于基板上,并进行干燥而除去有机溶剂。对基板的涂布可通过网版印刷、淋幕辊(curtain roll)涂布、逆转辊(reverse roll)涂布、喷雾涂布、利用旋涂器的旋转涂布等来进行。涂布膜(厚度优选5~100 μ m,特别优选10~100 μ m)的干燥是在120 $^{\circ}$ C以下,优选40~100 $^{\circ}$ C下进行的。

[0206] 在为感光性树脂组合物时,在干燥后在干燥涂布膜上放置负型光罩,并照射紫外线、可见光、电子束等活性光线。接着,使用喷淋、搅拌、浸渍或超声波等各种方式,利用显影液洗出未曝光部分,由此可获得起伏图案。此外,因为到图案露出为止的时间根据显影装置的喷雾压力或流速、蚀刻液的温度而有所不同,因此优选找出最适合的装置条件。

[0207] 所述显影液优选使用碱性水溶液。此显影液中可含有甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、N-甲基-2-吡咯烷酮等的水溶性有机溶剂。提供所述碱性水溶液的碱性化合物,例如可列举碱金属、碱土金属或铵离子的氢氧化物或碳酸盐或碳酸氢盐、胺化合物等,具体可列举:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、N-甲基二乙醇胺、

N-乙基二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、三异丙基胺等,当然也可使用这些以外的使水溶液呈碱性的化合物。适用于本发明的感光性树脂组合物的显影步骤的碱性化合物的浓度,优选为 0.01 ~ 20wt%,特别优选为 0.02 ~ 10wt%。此外,显影液的温度取决于感光性树脂组合物的成分或碱性显影液的成分,通常在 0℃以上且 80℃以下使用,更优选在 10℃以上且 60℃以下使用。

[0208] 通过所述显影步骤所形成的起伏图案,是通过冲洗而除去不需要的残留部分而得到的。冲洗液可列举水、酸性水溶液等。

[0209] 其次,对将所述聚酰亚胺前体、或热硬化性树脂组合物、或含有这些成分的所述聚酰亚胺前体组合物溶液涂布于基板上并进行干燥而获得的膜、或者将感光性树脂组合物或含有其的所述聚酰亚胺前体组合物溶液涂布于基板上并进行曝光、显影而获得的起伏图案进行加热处理。通过进行加热处理使部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体酰亚胺化,可获得富于耐热性的硬化膜。硬化膜的厚度是考虑布线厚度等而确定,优选 2 ~ 50 μm 左右。此时的最终硬化温度,为了防止布线等的氧化、并且不降低布线与基材的密接性,理想的是可在低温下加热而进行酰亚胺化。

[0210] 此时采用的酰亚胺化温度优选为 100℃以上且 250℃以下,更优选为 120℃以上且 200℃以下,特别优选为 130℃以上且 180℃以下。如果提高最终加热温度,则布线有时会发生氧化劣化,因此不为优选。

[0211] 由本发明所涉及的聚酰亚胺前体、感光性树脂组合物或热硬化性树脂组合物形成的硬化膜,具有优异的耐热性、电气性质及机械性质,特别是具有优异的柔软性。

[0212] 此外,例如由感光性树脂组合物获得的绝缘膜,优选膜厚为 2 ~ 50 μm 左右,且光硬化后分辨率至少达到 10 μm、特别是 10 ~ 1000 μm 左右的绝缘膜。因此,由感光性树脂组合物获得的绝缘膜特别适合作为高密度可挠性基板的绝缘材料。此外,可用于光硬化型的各种布线被覆保护剂、感光性的耐热性粘接剂、电线以及电缆的绝缘覆膜等。

[0213] 此外,例如热硬化性树脂组合物的绝缘膜,优选膜厚为 2 ~ 50 μm 左右,且具有良好的电气绝缘可靠性、耐湿性、弯曲性。因此,由热硬化性树脂组合物获得的绝缘膜特别适合作为需要高弯曲性的可挠性基板的绝缘材料。此外,可用于热硬化型的各种布线被覆保护剂、耐热性粘接剂、电线以及电缆的绝缘覆膜等。

[0214] 此外,本发明即使是使用将所述聚酰亚胺前体组合物溶液涂布于基材表面并进行干燥而获得的树脂薄膜,也能够提供同样的绝缘材料。

[0215] [实施例]

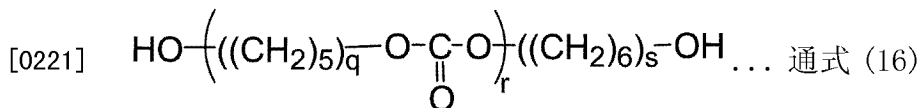
[0216] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0217] [合成例 1]

[0218] < 部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的合成 >

[0219] 在经氮气加压的可分离式烧瓶中,投入作为聚合用溶剂的三乙二醇二甲醚(1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷)(95g),于其中投入降冰片烯二异氰酸酯 20.7g(0.1004 摩尔),加温至 80℃使其溶解。将聚碳酸酯二醇 50.0g(0.025 摩尔)(旭化成股份有限公司制造:商品名 PCDL T5652、由下述通式(16)所示的聚碳酸酯二醇、平均分子量为 2000)、将二羟甲基丁酸(2,2-双(羟基甲基)丁酸)7.4g(0.050 摩尔)溶解于三乙二醇二甲醚(50.0g)中而获得的溶液,耗时 1 小时而逐渐添加入此溶液中。

[0220] [化学式 24]



[0222] (式中, q、r、s 为 1 以上的整数)。

[0223] 将此溶液在 80℃ 下加热搅拌 5 小时。反应结束后, 将 3,3',4,4' - 二苯甲酮四羧酸二酐 (以下称为 BTDA) 32.22g (0.100 摩尔) 与三乙二醇二甲醚 (52.0g) 添加至所述反应溶液中。添加后加温至 200℃ 使其反应 3 小时。通过进行所述反应, 获得了末端酸酐氨基甲酸酯酰亚胺寡聚物溶液。反应结束后用冰将反应溶液冷却至 5℃ 左右。

[0224] 在此溶液中添加 1,3- 双 (3- 氨基苯氧基) 苯 21.92g (0.075 摩尔), 在 5℃ 下搅拌 4 小时, 获得本发明的部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体 (重量平均分子量为 8 万、数量平均分子量为 3 万)。此溶液的溶质浓度为 40%, 溶液的粘度在 23℃ 下为 750 泊。

[0225] [实施例 1]

[0226] 为了确认合成例 1 中所获得的聚酰亚胺前体溶液的储存稳定性, 将聚酰亚胺前体溶液在用 10ml 的螺旋管密封的状态下在保持为 20℃ 的室内放置 1 个月, 测定了 1 个月后的粘度。将评价结果记载于表 1 中。

[0227] 将 1 个月后的粘度变化为 10% 以内的情形评价为 ○,

[0228] 将 1 个月后的粘度变化为 10 ~ 30% 的情形评价为 △,

[0229] 将 1 个月后的粘度变化为 30% 以上的情形评价为 ×。

[0230] < 在聚酰亚胺膜上制作硬化膜 >

[0231] 使用烘烤式敷料器, 将合成例 1 中所获得的聚酰亚胺前体溶液在膜厚为 75 μm 的聚酰亚胺膜 (钟渊化学 (Kaneka) 股份有限公司制造: 商品名 75NPI) 上以最终干燥厚度为 25 μm 的方式进行流延、涂布, 在 80℃ 下干燥 20 分钟, 在作为基底的聚酰亚胺膜上形成本发明所涉及的树脂薄膜。将所获得的树脂薄膜, 在空气环境下在 160℃ 下加热 90 分钟进行酰亚胺化, 形成硬化膜, 而获得在作为基底的聚酰亚胺膜上形成了硬化膜的聚酰亚胺膜层叠体。

[0232] < 硬化膜的评价 >

[0233] 按照以下项目对所获得的硬化膜进行了评价。将评价结果记载于表 1 中。

[0234] (i) 硬化膜的粘接性

[0235] 依据 JIS K5400, 通过网格胶带法对所获得的硬化膜的粘接强度进行了评价。

[0236] 将通过网格胶带法而无剥落的情形评价为 ○,

[0237] 将残留一半以上网格的情形评价为 △,

[0238] 将网格的残留量小于一半的情形评价为 ×。

[0239] (ii) 硬化膜的耐环境试验稳定性

[0240] 如果硬化膜的酰亚胺化不充分, 则在环境试验装置内的稳定性会降低。因此, 对硬化膜在环境试验装置内的稳定性进行了测定。环境试验装置是使用 Espec 股份有限公司制造的调温调湿箱型号: PR-1K, 根据在 85℃ / 85% RH、1000 小时试验后的聚酰亚胺膜上所形成的硬化膜的状态, 来进行判断的。

[0241] 将硬化膜的聚酰亚胺树脂无变化的情形评价为 ○,

[0242] 将硬化膜的聚酰亚胺树脂部分溶解的情形评价为△，

[0243] 将硬化膜的聚酰亚胺树脂完全溶解的情形评价为×。

[0244] (iii) 耐化学药品性

[0245] 对硬化膜表面的耐化学药品性进行了评价。评价方法是在下述评价项目 1～3 的评价条件下浸渍聚酰亚胺膜层叠体后观察硬化膜表面的状态而进行评价的。

[0246] 评价项目 1：在 25℃ 的异丙醇中浸渍 10 分钟后，进行风干。

[0247] 评价项目 2：在 25℃ 的 2N 盐酸溶液中浸渍 10 分钟后，用纯水清洗并进行风干。

[0248] 评价项目 3：在 25℃ 的 2N 氢氧化钠溶液中浸渍 10 分钟后，用纯水清洗并进行风干。

[0249] 将硬化膜的聚酰亚胺树脂无变化的情形评价为○，

[0250] 将硬化膜的聚酰亚胺树脂部分溶解的情形评价为△，

[0251] 将硬化膜的聚酰亚胺树脂完全溶解的情形评价为×。

[0252] (vi) 弯曲性评价

[0253] 在厚度为 25 μm 的聚酰亚胺膜（钟渊化学 (Kaneka) 股份有限公司制造的 Apical 25NPI）表面，以最终膜厚度为 25 μm 的方式涂布所述聚酰亚胺前体溶液，在 80℃ 下干燥 20 分钟，在 160℃ 下加热 90 分钟而获得了聚酰亚胺膜层叠体。将本聚酰亚胺膜层叠体切出 30mm×10mm 的短片，在 15mm 处 180° 弯折 10 次并目视确认涂膜，而对龟裂进行了确认。

[0254] ○：硬化膜上无龟裂的情形

[0255] △：硬化膜稍有龟裂的情形

[0256] ×：硬化膜有龟裂的情形

[0257] (v) 浸润性

[0258] 依据 JIS K6768 测定方法，对所述〈在聚酰亚胺膜上制作硬化膜〉中所制作的硬化膜的浸润性进行了测定。

[0259] [表 1]

[0260]

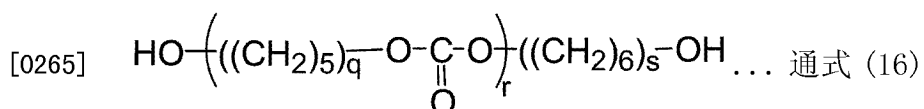
		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
储存稳定性		○	○	○	×	○	○
涂膜的粘接性		○	○	○	○	○	○
膜的耐环境试验稳定性		○	○	×	○	×	×
耐化学药品性	项目 1	○	○	○	○	○	○
	项目 2	○	○	○	○	○	○
	项目 3	○	○	×	○	×	○
弯曲性评价		○	○	○	○	○	○
浸润性 (mN/m)		38	38	36	36	38	30 以下

[0261] [合成例 2]

[0262] <部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体的合成>

[0263] 在经氮气加压的可分离式烧瓶中,投入作为聚合用溶剂的三乙二醇二甲醚(=1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷)(66.5g),于其中投入降冰片烯二异氰酸酯 10.3g(0.050 摩尔),加温至 80℃使其溶解。将聚碳酸酯二醇 50.0g(0.025 摩尔)(旭化成股份有限公司制造:商品名 PCDL T5652、由下述通式(16)所示的聚碳酸酯二醇、平均分子量为 2000)溶解于三乙二醇二甲醚(50.0g)而获得的溶液耗时 1 小时而逐渐添加到此溶液中。

[0264] [化学式 25]



[0266] (式中, q、r、s 为 1 以上的整数)。

[0267] 将此溶液在 80℃下加热搅拌 5 小时。反应结束后,将 3,3',4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(以下称为 ODP A)31.02g(0.100 摩尔)与三乙二醇二甲醚(52.0g)添加至所述反应溶液中。添加后加温至 200℃并反应 3 小时。通过进行所述反应,获得末端酸酐氨基甲酸酯酰亚胺寡聚物溶液。反应结束后用冰将反应溶液冷却至 5℃左右。

[0268] 于此溶液中添加 1,3-双(3-氨基苯氧基)苯 21.92g(0.075 摩尔),在 5℃下搅拌 4 小时,获得本发明的部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体(重量平均分子量为 9 万、数量平均分子量为 3.5 万)。此溶液的溶质浓度为 40%,溶液的粘度在 23℃下为 800 泊。

[0269] [实施例 2]

[0270] 为了确认合成例 2 中所获得的聚酰亚胺前体组合物溶液的储存稳定性,通过与实施例 1 相同的方法进行了评价。将评价结果记载于表 1 中。

[0271] 此外,通过与实施例 1 相同的方法,对由合成例 2 中所获得的聚酰亚胺前体获得的硬化膜进行了评价。将其评价结果记载于表 1 中。

[0272] [比较例 1]

[0273] 在充分干燥的附带搅拌机的三口烧瓶中,在 60℃下将 2,2'-双(三氟甲基)联苯胺 22mmol(7.045g)溶解于含有 γ -甲基吡啶 1mL 的间甲酚 28mL 中,于其中在搅拌下在 60℃下历时 10~15 分钟缓慢添加在 120℃下真空干燥 12 小时的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐粉末 10mmol(1.961g)。将此反应溶液在氮气环境中升温至 120℃并搅拌 1 小时,获得了均匀的溶液。接着,在 190℃下回流 2 小时后产生白色沉淀。将反应溶液滴加至大量的乙醚/己烷混合溶剂中,将沉淀物过滤分离,在 60℃下真空干燥 12 小时,获得白色粉末。接着,在经充分干燥的附带搅拌机的密闭反应容器中投入 2,2'-双(三氟甲基)联苯胺 20mmol(6.405g)及所述获得的白色粉末 10mmol(8.005g),并溶解于利用分子筛 4A 充分脱水的 N,N-二甲基乙酰胺 87mL 后,缓慢添加在 120℃下真空干燥 12 小时的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐粉末 30mmol(5.883g)。在室温下搅拌 24 小时而获得透明、均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液(重量平均分子量为 12 万、数量平均分子量为 4 万)。此溶液的溶质浓度为 19%,溶液的粘度在 23℃下为 600 泊。

[0274] <聚酰亚胺前体溶液的储存稳定性的评价>

[0275] 为了确认所述获得的聚酰亚胺前体溶液的储存稳定性,通过与实施例 1 相同的方

法进行了评价。将评价结果记载于表 1 中。

[0276] 此外,通过与实施例 1 相同的方法,对由所述获得的聚酰亚胺前体所获得的硬化膜进行了评价。将其评价结果记载于表 1 中。

[0277] 如表 1 所示,本比较例中所获得的硬化膜在 160℃ ×90 分钟的加热下未充分进行酰亚胺化反应,因此耐环境试验稳定性差,耐碱性差。

[0278] [比较例 2]

[0279] 在具备干燥氮气导入管、温度计、搅拌机的四口烧瓶中,投入经脱水精制的 N-羟甲基吡咯烷酮 NMP 450g,一边通入氮气一边剧烈搅拌 10 分钟。接着,投入亨兹曼公司(Huntsman Corporation)制造的 JEFFAMI NE D230(平均分子量为 243.9)81.1g(0.332 摩尔),搅拌至均匀。接着,一边用冰水浴将体系冷却至 5℃,一边以粉末状态逐次少量地添加 3,3',4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA、分子量为 310.2)100.0g(0.322 摩尔)。然后,继续搅拌 12 小时。其间将烧瓶保持在 5℃。如此获得聚酰亚胺前体(重量平均分子量为 8 万、数量平均分子量为 2.5 万)。此溶液的溶质浓度为 28.5%,溶液的粘度在 23℃下为 800 泊。

[0280] <聚酰亚胺前体溶液的储存稳定性的评价>

[0281] 为了确认所述获得的聚酰亚胺前体溶液的储存稳定性,通过与实施例 1 相同的方法进行了评价。将评价结果记载于表 1 中。

[0282] 此外,通过与实施例 1 相同的方法,对由所述获得的聚酰亚胺前体所获得的硬化膜进行了评价。将其评价结果记载于表 1 中。

[0283] [比较例 3]

[0284] 称取 NMP 3399.27g、水 11.89g、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 194.19g、及 4,4'-二氨基二苯醚 66.09g(水的摩尔比[水/酸成分]为 1/1、水的含有率为 0.35wt%、酸成分的摩尔比[酸成分/二胺成分]为 2/1),并置于具备搅拌机、搅拌翼、回流冷却器、氮气导入管的 5L 的可分离式烧瓶中,一边通入氮气,一边在 50℃的反应温度下搅拌 15 小时而使其反应。接着,将 4,4'-二氨基二苯醚 600g 溶解于此反应溶液中,再添加 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 582.55g 与 2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐 194.19g,在反应温度 50℃下搅拌 20 小时使其反应。这样获得了聚酰亚胺前体(重量平均分子量为 2 万、数量平均分子量为 5 千)。此溶液的溶质浓度为 30.7%,溶液的粘度在 23℃下为 370 泊。

[0285] <聚酰亚胺前体溶液的储存稳定性的评价>

[0286] 为了确认所述获得的聚酰亚胺前体溶液的储存稳定性,通过与实施例 1 相同的方法进行了评价。将评价结果记载于表 1 中。

[0287] 此外,通过与实施例 1 相同的方法,对由所述获得的聚酰亚胺前体所获得的硬化膜进行了评价。将其评价结果记载于表 1 中。

[0288] 如表 1 所示,本比较例中所获得的硬化膜在 160℃ ×90 分钟的加热下未充分进行酰亚胺化反应,因此耐环境试验稳定性差,耐碱性差。

[0289] [比较例 4]

[0290] 在容量为 500ml 的玻璃制烧瓶中,投入 2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐 48.5g(165.0 毫摩尔)、三乙二醇二甲醚(TG)80g,在氮气环境下在 180℃下加热搅拌。添加 α, ω -双(3-氨基丙基)聚二甲基硅氧烷(DAPSi、氨基当量 460、n = 10)117.3g(127.5 毫

摩尔)、TG 40g,在 180℃下加热搅拌 60 分钟。接着,在此反应溶液中添加双(3-羧基,4-氨基苯基)甲烷 6.4g(22.5 毫摩尔)及 TG 20g,在 180℃下加热搅拌 6 小时。接下来,将此反应液冷却至 60℃后,添加甲醇 1.0g(31.5 毫摩尔),一边回流一边加热搅拌 2 小时而进行酯化后,进行过滤而获得半酯化酰亚胺-硅氧烷寡聚物(重量平均分子量为 6 千、数量平均分子量为 2 千)。此溶液的溶质浓度为 51%,溶液的粘度在 23℃下为 50 泊。

[0291] <聚酰亚胺溶液的储存稳定性的评价>

[0292] 为了确认所述获得的聚酰亚胺溶液的储存稳定性,通过与实施例 1 相同的方法进行了评价。将评价结果记载于表 1 中。

[0293] 此外,通过与实施例 1 相同的方法,对由所述获得的聚酰亚胺所获得的硬化膜进行了评价。将其评价结果记载于表 1 中。

[0294] [实施例 3~5]

[0295] <感光性树脂组合物的制备>

[0296] 添加合成例 1~2 中所获得的(A)部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(B)感光性树脂、(C)光聚合引发剂、(D)热硬化性树脂、其他成分、有机溶剂,制作了感光性树脂组合物。将各构成原料的树脂固体成分的调配量及原料的种类记载在表 2 中。此外,表中的有机溶剂即 1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷是包括所述合成例 1 及合成例 2 中所用的量及调合时所用的量等的总溶剂量。使用脱泡装置将混合溶液中的泡沫完全脱去后实施下述评价。

[0297] [表 2]

[0298]

单位:重量份

[0299]

		实施例 3	实施例 4	实施例 5
(A)成分	合成例 1	48.2	-	-
	合成例 2	-	48.2	48.2
(B)成分	A-9300<1>	4.0	4.0	4.0
	BPE-1300<2>	10.0	10.0	10.0
(C)成分	IRUGACURE 819<3>	2.0	2.0	2.0
(D)成分	TPA-B80E<4>	10.0	-	-
	EPICLON-665<5>	-	-	5.0
其他	SPB-100<6>	20.0	20.0	20.0
	Aerosil R-974<7>	2.5	2.5	2.5
有机溶剂	1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷 含乙酸乙酯 2.5g	72.3	72.3	72.3
	感光性树脂组合物溶液的固体成分浓度	57.2	54.5	54.5

[0300] <1> 中村化学公司制造的制品名 NK ESTER A-9300 (乙氧基化异三聚氰酸三丙烯酸酯)

[0301] <2> 中村化学公司制造的制品名 NK ESTER BPE-1300 (双酚 A EO 改性二丙烯酸酯)
分子量 :1684

[0302] <3> 汽巴精化公司制造的光聚合引发剂的制品名

[0303] <4> 旭化成化学股份有限公司制造的封端异氰酸酯、商品名 Duranate TPA-B80E、
固体成分浓度 80%、乙酸乙酯溶液

[0304] <5> 大日本油墨股份有限公司制造的甲酚酚醛清漆型多官能环氧树脂的制品名

[0305] <6> 大塚化学制造的制品名 SPB-100 (磷腈化合物)

[0306] <7> 日本 Aerosil 股份有限公司制造的二氧化硅粒子的制品名

[0307] < 在聚酰亚胺膜上制作涂膜 >

[0308] 使用烘烤式敷料器,将所述感光性树脂组合物在 75 μm 的聚酰亚胺膜 (钟渊化学 (Kaneka) 股份有限公司制造:商品名 75NPI) 上以最终干燥厚度为 25 μm 的方式流延、涂布成 100mm×100mm 的面积,在 80℃ 下干燥 20 分钟后,放置面积为 50mm×50mm 的线宽/线距 = 100 μm/100 μm 的负型光罩,照射累计曝光量为 300mJ/cm² 的紫外线而进行曝光。接着,使用将 1.0wt% 的碳酸钠水溶液加热至 30℃ 的溶液,以 1.0kgf/mm² 的喷出压进行 60 秒喷射显影。显影后,用纯水充分清洗后,在 160℃ 的烘箱中加热硬化 90 分钟而制作感光性树脂组合物的硬化膜。

[0309] < 硬化膜的评价 >

[0310] 按照以下项目对所获得的硬化膜进行了评价。将评价结果记载于表 3 中。

[0311] (i) 感光性评价

[0312] 感光性树脂组合物的感光性的评价,是对所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉的项目中所获得的硬化膜的表面进行观察、判定的。

[0313] ○:在聚酰亚胺膜表面描绘出清晰的线宽/线距=100/100 μm 的感光图案,未发生线部剥离所伴随的线摆动,间隙部也无溶解残留。

[0314] △:在聚酰亚胺膜表面描绘出清晰的线宽/线距=100/100 μm 的感光图案,发生线部剥离所伴随的线摆动,但间隙部无溶解残留。

[0315] ×:在聚酰亚胺膜表面未描绘出清晰的线宽/线距=100/100 μm 的感光图案,线部剥离,且间隙部发生溶解残留。

[0316] (ii) 硬化膜的密接性

[0317] 依据 JIS K5400,通过网格胶带法,对所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉的项目中所获得的硬化膜的粘接强度进行了评价。

[0318] ○:通过网格胶带法无剥落的情形

[0319] △:网格的 95%以上残留的情形

[0320] ×:网格的残存量小于 80%的情形。

[0321] (iii) 耐溶剂性

[0322] 对所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉的项目中所获得的硬化膜的耐溶剂性进行了评价。评价方法是在 25℃的甲基乙基酮中浸渍 15 分钟后进行风干,并观察膜表面的状态。

[0323] ○:涂膜无异常的情形。

[0324] ×:涂膜发生膨胀或剥落等异常的情形。

[0325] (iv) 弯曲性

[0326] 通过与所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉的项目相同的方法,在厚度为 25 μm 的聚酰亚胺膜(钟渊化学(Kaneka)股份有限公司制造的 Apical 25NPI)表面制作了感光性树脂组合物的硬化膜层叠薄膜。将硬化膜层叠薄膜切出 30mm×10mm 的短片,在 15mm 处 180°弯折 10 次并目视确认涂膜而对龟裂进行了确认。

[0327] ○:硬化膜上无龟裂的情形。

[0328] △:硬化膜稍有龟裂的情形。

[0329] ×:硬化膜有龟裂的情形。

[0330] (v) 绝缘可靠性

[0331] 在可挠性铜箔层叠板(铜箔的厚度为 12 μm、聚酰亚胺膜是钟渊化学(Kaneka)股份有限公司制造的 Apical 25NPI、用聚酰亚胺系粘接剂粘接铜箔)上制作线宽/线距=100 μm/100 μm 的梳形图案,在 10 体积%的硫酸水溶液中浸渍 1 分钟后,用纯水清洗并对铜箔进行表面处理。然后,通过与所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉方法相同的方法在梳形图案上制作感光性树脂组合物的硬化膜,而制备试验片。在 85℃、85% RH 的环境试验机中对试验片的两端子部分施加 100V 的直流电流,观察绝缘电阻值的变化或迁移的产生等。

[0332] ○:试验开始后,在 1000 小时中显示 10^8 以上的电阻值,未产生迁移、树枝状结晶等的情形。

[0333] ×:试验开始后,在 1000 小时中产生迁移、树枝状结晶等的情形。

[0334] (vi) 浸润性

[0335] 依据 JIS K6768, 对所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉的项目中所获得的硬化膜的浸润性进行了评价。

[0336] (vii) 焊锡耐热性

[0337] 通过与所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉的项目相同的方法, 在厚度为 75 μm 的聚酰亚胺膜 (钟渊化学 (Kaneka) 股份有限公司制造的 Apical 75NPI) 表面制作感光性树脂组合物的硬化膜层叠薄膜。

[0338] 以感光性树脂组合物的硬化膜所涂布的面与在 260 $^{\circ}\text{C}$ 下完全溶解的焊锡浴相接触的方式, 将所述涂布膜漂浮 10 秒后捞出。将此操作进行 3 次, 并依据 JIS K5400, 通过网格胶带法对硬化膜的粘接强度进行了评价。

[0339] ○ : 通过网格胶带法无剥落的情形。

[0340] △ : 网格的 95% 以上残留的情形。

[0341] × : 网格的残存量小于 80% 的情形。

[0342] (viii) 翘曲

[0343] 通过与所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉的项目相同的方法, 在厚度为 25 μm 的聚酰亚胺膜 (钟渊化学 (Kaneka) 股份有限公司制造的 Apical 25NPI) 表面制作感光性树脂组合物的硬化膜层叠薄膜。

[0344] 将此硬化膜切出面积为 50mm \times 50mm 的膜, 以涂布膜为上面的方式将其放置在平滑的台上, 并测定膜端部的翘曲高度。将测定部位的示意图示于图 1。聚酰亚胺膜表面的翘曲量越小, 印刷布线板表面的应力越减小, 印刷布线板的翘曲量也越降低。翘曲量优选为 5mm 以下。

[0345] (ix) 阻燃性

[0346] 依据塑料材料的阻燃性试验标准 UL94, 通过如下方式进行了阻燃性试验。通过与所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉的项目相同的方法, 在厚度为 25 μm 的聚酰亚胺膜 (钟渊化学 (Kaneka) 股份有限公司制造的 Apical 25NPI) 两面上制作感光性树脂组合物的硬化膜层叠薄膜。将所述制作的样品切出尺寸为 50mm 宽 \times 200mm 长 \times 75 μm 厚 (包括聚酰亚胺膜的厚度), 并在 125mm 的部分标上刻度线, 卷成直径约 13mm 的筒状, 在刻度线之上的重叠部分 (75mm 的部分) 及上部以无间隙的方式粘贴 PI 胶带 (聚酰亚胺胶带), 制作阻燃性试验用筒, 准备 20 根这样的阻燃性试验用筒。其中 10 根以 (1) 23 $^{\circ}\text{C}$ / 50% 相对湿度 / 48 小时的条件进行处理, 其余 10 根以 (2) 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下处理 168 小时后, 以在加入了无水氯化钙的干燥器 (desiccator) 中冷却 4 小时以上的方式进行处理。用夹板固定这些样品的上部而使其垂直固定, 将燃烧器 (burner) 的火焰靠近样品下部 10 秒进行点火。经过 10 秒后撤去燃烧器的火焰, 测定样品的火焰或燃烧在几秒后消失。

[0347] ○ : 在各条件 ((1)、(2)) 下, 从燃烧器的火焰从样品撤去后, 火焰或燃烧在平均 (10 根的平均) 5 秒以内、最高 10 秒以内停止而自己熄灭。

[0348] × : 至少有 1 根在 10 秒以内不熄灭的样品, 或火焰燃烧至样品上部的夹板处。

[0349] [表 3]

[0350]

评价项目	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 5	比较例 6
感光性	○	○	○	○	○
密接性	○	○	○	○	○
耐溶剂性	○	○	○	○	×
弯曲性	○	○	○	△	○
绝缘可靠性	○	○	○	○	×
浸润性 (mN/m)	38	38	36	38	30 以下
焊锡耐热性	○	○	○	○	○
翘曲 (mm)	0.0	0.5	0.0	15	3.0
阻燃性	○	○	○	×	○

[0351] [比较例 5]

[0352] 在反应器（附带搅拌机、回流冷却器和氮气导入管）中，在氮气环境下，在 N,N-二甲基乙酰胺 135g、乙二醇二甲醚 135g 中溶解 4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯 67.16g(0.1825 摩尔)，一边将其搅拌，一边以干燥固体的状态逐次少量地添加 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 53.214g(0.1810 摩尔)。其间，将反应器的温度保持在 25 ~ 30℃，添加后 20 小时，在氮气环境下继续搅拌，获得固体成分为 30% 的聚酰胺酸。

[0353] 混合聚酰胺酸溶液 200g、季戊四醇三丙烯酸酯（东亚合成公司制造的 ARONIX M-305）24g、聚乙二醇 200 二丙烯酸酯（新中村化学工业公司制造的 NKA-200）6g、IRUGACURE 907（汽巴-嘉基（Ciba-Geigy）公司制造，以下简称为 IGC907）4g、Kayacure DETX（日本化药制造，以下简称为 DETX）1g。使用脱泡装置将混合溶液中的泡沫完全脱去，通过与实施例 3 相同的方法对此组合物的物性值进行了评价。将其结果记载于表 3 中。

[0354] [比较例 6]

[0355] 在 3L 可分离式烧瓶中设置搅拌机、回流冷却器、滴液漏斗和氮气导入管，在氮气环境下，将均苯四羧酸二酐（大赛璐化学工业公司制造）87.3g、N-甲基吡咯烷酮（和光纯药工业公司制造）496g 投入至烧瓶内，一边将其搅拌一边将内部温度升温至 50℃。在此温度下，从滴液漏斗中逐次少量地滴加改性氨基有机硅 BY16-853U（东丽道康宁有机硅公司制造）92.0g（胺当量为 463），耗时 2 小时。滴加结束后，在此温度下继续搅拌 1 小时。然后，将反应温度冷却至 30℃ 以下，添加 1,3-双(3-氨基苯氧基)苯（三井化学公司制造）87.7g 后，在氮气环境下继续搅拌 20 小时，获得固体成分为 35 质量% 的聚酰胺酸溶液。

[0356] 在室温下，于其中添加聚乙二醇改性双酚 A 二甲基丙烯酸酯（FA 321M：日立化成工业公司制造）88.5g、季戊四醇三丙烯酸酯（M305：东亚合成公司制造）53.4g、作为光引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦（SPEEDCURETPO：日本华嘉（Nihon SiberHegner）公司制造）10.7g 以及作为阻燃剂的双酚 A 双(二苯基磷酸酯)（CR-741：大

八化学公司制造)50.4g,搅拌5小时,获得褐色的粘性液体。溶液的粘度为15Pa·s。

[0357] 使用脱泡装置将混合溶液中的泡沫完全脱去,通过与实施例3相同的方法对此组合物的物性值进行了评价。将其结果记载于表3中。

[0358] [实施例6~8]

[0359] <热硬化性树脂组合物的制备>

[0360] 添加合成例1~2中所获得的(A)部分被酰亚胺化且具有氨基甲酸酯键的聚酰亚胺前体、(D)热硬化性树脂、其他成分、有机溶剂,制作了热硬化性树脂组合物。各构成原料的树脂固体成分的调配量及原料的种类记载于表4中。此外,表中的有机溶剂即1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷是包括所述合成例1及合成例2中所用的量及调合时所用的量等的总溶剂量。使用脱泡装置将混合溶液中的泡沫完全脱去并实施了下述评价。

[0361] [表4]

[0362] 单位:重量份

[0363]

		实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 7	比较例 8
(A) 成分	合成例 1	48.2	-	-	-	-
	合成例 2	-	48.2	48.2	-	-
聚酰亚胺前体	比较例 1	-	-	-	48.2	-
	比较例 2	-	-	-	-	48.2
(D) 成分	TPA-B80E<8>	10.0	10.0	-	-	-
	EPICLON-665<9>	-	-	5.0	5.0	5.0
其他	SPB-100<10>	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	Aerosil	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	R-974<11>					
有机溶剂	1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷	46.8 含乙酸乙酯 2.5g	46.8 含乙酸乙酯 2.5g	43.5	-	-
	N,N-二甲基乙酰胺	-	-		205.5	-
	N-甲基-2-吡咯烷酮	-	-	-	-	169.1
	热硬化性树脂组合物溶液的固体成分浓度	60.0	60.0	60.0	24.1	27.8

[0364] <8> 旭化成化学股份有限公司制造的封端异氰酸酯、商品名 Duranate TPA-B80E、固体成分浓度 80%、乙酸乙酯溶液

[0365] <9> 大日本油墨股份有限公司制造的甲酚酚醛清漆型多官能环氧树脂的制品名

[0366] <10> 大塚化学制造的制品名 SPB-100(磷腈化合物)

[0367] <11> 日本 Aerosil 股份有限公司制造的二氧化硅粒子的制品名

[0368] <在聚酰亚胺膜上制作涂膜>

[0369] 使用烘烤式敷料器,将所述热硬化性树脂组合物在 75 μm 的聚酰亚胺膜(钟渊化学(Kaneka)股份有限公司制造;商品名 75NPI)上以最终干燥厚度为 25 μm 的方式流延、涂布成 100mm×100mm 的面积,在 80℃ 下干燥 20 分钟后,在 160℃ 的烘箱中加热硬化 90 分钟,制作热硬化性树脂组合物的硬化膜。

[0370] < 硬化膜的评价 >

[0371] 按照以下项目对所获得的硬化膜进行了评价。将评价结果记载于表 5 中。

[0372] (ii) 硬化膜的密接性

[0373] 依据 JIS K5400, 通过网格胶带法, 对所述 < 在聚酰亚胺膜上制作涂膜 > 的项目中所获得的硬化膜的粘接强度进行了评价。

[0374] ○ : 通过网格胶带法无剥落的情形。

[0375] △ : 网格的 95% 以上残留的情形。

[0376] × : 网格的残存量小于 80% 的情形。

[0377] (iii) 耐溶剂性

[0378] 对所述 < 在聚酰亚胺膜上制作涂膜 > 的项目中所获得的硬化膜的耐溶剂性进行了评价。评价方法是在 25℃ 的甲基乙基酮中浸渍 15 分钟后进行风干, 并观察膜表面的状态。

[0379] ○ : 涂膜无异常的情形。

[0380] × : 涂膜发生膨胀或剥落等异常的情形。

[0381] (iv) 弯曲性

[0382] 通过与所述 < 在聚酰亚胺膜上制作涂膜 > 的项目相同的方法, 在厚度为 25 μ m 的聚酰亚胺膜 (钟渊化学 (Kaneka) 股份有限公司制造的 Apical 25NPI) 表面制作热硬化性树脂组合物的硬化膜层叠薄膜。将硬化膜层叠薄膜切出 30mm×10mm 的短片, 在 15mm 处 180° 弯折 10 次并目视确认涂膜而对龟裂进行了确认。

[0383] ○ : 硬化膜上无龟裂的情形。

[0384] △ : 硬化膜稍有龟裂的情形。

[0385] × : 硬化膜有龟裂的情形。

[0386] (v) 绝缘可靠性

[0387] 在可挠性铜箔层叠板 (铜箔的厚度为 12 μ m、聚酰亚胺膜是钟渊化学 (Kaneka) 股份有限公司制造的 Apical 25NPI、用聚酰亚胺系粘接剂粘接铜箔) 上制作线宽 / 线距 = 100 μ m / 100 μ m 的梳形图案, 在 10 体积 % 的硫酸水溶液中浸渍 1 分钟后, 用纯水清洗而对铜箔进行了表面处理。然后, 通过与所述 < 在聚酰亚胺膜上制作涂膜 > 方法相同的方法在梳形图案上制作热硬化性树脂组合物的硬化膜, 而制备了试验片。在 85℃、85% RH 的环境试验机中对试验片的两端子部分施加 100V 的直流电流, 观察了绝缘电阻值的变化或迁移的产生等。

[0388] ○ : 试验开始后, 在 1000 小时中显示 10^8 以上的电阻值, 未产生迁移、树枝状结晶等的情形。

[0389] × : 试验开始后, 在 1000 小时中产生迁移、树枝状结晶等的情形。

[0390] (vi) 浸润性

[0391] 依据 JIS K6768, 对所述 < 在聚酰亚胺膜上制作涂膜 > 的项目中所获得的硬化膜的浸润性进行了评价。

[0392] (vii) 焊锡耐热性

[0393] 通过与所述 < 在聚酰亚胺膜上制作涂膜 > 的项目相同的方法, 在 75 μ m 厚度的聚酰亚胺膜 (钟渊化学 (Kaneka) 股份有限公司制造的 Apical 75NPI) 表面制作了热硬化性树脂组合物的硬化膜层叠薄膜。

[0394] 以感光性树脂组合物的硬化膜所涂布的面与在 260℃ 下完全溶解的焊锡浴相接触的方式,将所述涂布膜漂浮 10 秒后捞出。将此操作进行 3 次,依据 JIS K5400,通过网格胶带法对硬化膜的粘接强度进行了评价。

[0395] ○ :通过网格胶带法无剥落的情形。

[0396] △ :网格的 95% 以上残留的情形。

[0397] × :网格的残存量小于 80% 的情形。

[0398] (viii) 翘曲

[0399] 通过与所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉的项目相同的方法,在厚度为 25 μ m 的聚酰亚胺膜(钟渊化学(Kaneka)股份有限公司制造的 Apical 25NPI)表面制作热硬化性树脂组合物的硬化膜层叠薄膜。

[0400] 将此硬化膜切出面积为 50mm×50mm 的膜,以涂布膜成为上面的方式将其放置在平滑的台上,测定膜端部的翘曲高度。将测定部位的示意图示于图 1。聚酰亚胺膜表面的翘曲量越小,印刷布线板表面的应力变得越小,印刷布线板的翘曲量也越减小。翘曲量优选为 5mm 以下。

[0401] (ix) 阻燃性

[0402] 依据塑料材料的阻燃性试验标准 UL94,通过如下方式进行了阻燃性试验。通过与所述〈在聚酰亚胺膜上制作涂膜〉的项目相同的方法,在厚度为 25 μ m 的聚酰亚胺膜(钟渊化学(Kaneka)股份有限公司制造的 Apical 25NPI)两面上制作热硬化性树脂组合物的硬化膜层叠薄膜。将所述制作的样品切出尺寸为 50mm 宽×200mm 长×75 μ m 厚(包括聚酰亚胺膜的厚度),在 125mm 的部分标注刻度线,卷成直径约 13mm 的筒状,在刻度线以上之重叠部分(75mm 的部位)及以上部以无间隙的方式粘贴 PI 胶带,制作阻燃性试验用筒,准备了 20 根此阻燃性试验用筒。其中 10 根是以(1)23℃ /50%相对湿度 /48 小时的条件进行处理的,其余 10 根是以(2)在 70℃ 下处理 168 小时后,在加入了无水氯化钙的干燥器冷却 4 小时以上的方式进行处理的。用夹板固定此等样品的上部使其垂直固定,将燃烧器的火焰靠近样品下部 10 秒进行点火。经过 10 秒后撤去燃烧器的火焰,测定样品的火焰或燃烧在几秒后消失。

[0403] ○ :在各条件((1)、(2))下,从样品撤去燃烧器的火焰后,火焰或燃烧在平均(10 根的平均)5 秒以内、最高 10 秒以内停止而自己熄灭。

[0404] × :至少有 1 根 10 秒以内不熄灭的样品,或火焰燃烧至样品上部的夹板处。

[0405] [表 5]

[0406]

评价项目	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 7	比较例 8
密接性	○	○	○	○	○
耐溶剂性	○	○	○	○	○
弯曲性	○	○	○	○	○
绝缘可靠性	○	○	○	×	×

浸润性 (mN/m)	38	38	38	36	36
焊锡耐热性	○	○	○	○	○
翘曲 (mm)	0.0	0.5	0.0	15	5.0
阻燃性	○	○	○	○	○

[0407] [比较例 7 ~ 8]

[0408] 添加比较例 1 ~ 2 中所获得的聚酰亚胺前体、(D) 热硬化性树脂、其他成分、有机溶剂, 制作了热硬化性树脂组合物。将各构成原料的树脂固体成分的调配量及原料的种类记载于表 4 中。使用脱泡装置将混合溶液中的泡沫完全脱去, 进行与实施例 6 ~ 8 相同的评价。将其结果记载于表 5 中。

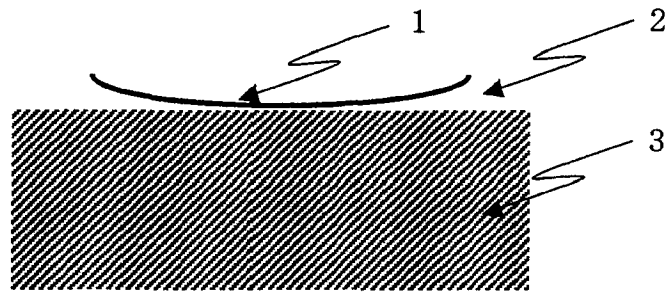


图 1