

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-119513

(P2006-119513A)

(43) 公開日 平成18年5月11日(2006.5.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/037 (2006.01)</b>	G03F 7/037 501	2H025
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 512	
<b>G03F 7/038 (2006.01)</b>	G03F 7/038 504	
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2004-309483 (P2004-309483)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成16年10月25日 (2004.10.25)	(72) 発明者	山中 俊夫 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23
		(72) 発明者	岡田 好史 滋賀県大津市雄琴北2丁目15-16
		(72) 発明者	小島 広平 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23
		(72) 発明者	野尻 仁志 滋賀県滋賀郡志賀町北浜686-35
		Fターム(参考)	2H025 AA06 AA10 AA13 AA20 AB11 AB16 AC01 AC08 AD01 BC13 BC19 BC23 BC42 BC69 BC85 BC86 BC92 CA00 FA17

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及び感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれを用いたプリント配線板

## (57) 【要約】

【課題】 本発明は、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、硬化後のフィルムが優れた耐湿性、耐熱性を有するに優れた感光性樹脂組成物及び感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用を提供する。

【解決手段】 (A) カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、並びに(B) (メタ) アクリル系化合物を含有する感光性樹脂組成物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物であって、(A) 成分である可溶性ポリイミドが、ジフェニルスルホン-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物を原料の一部として用いた可溶性ポリイミドであることを特徴とする感光性樹脂組成物、それから作製される感光性ドライフィルムレジスト、並びに該感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いるプリント配線板。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A)カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、並びに(B)(メタ)アクリル系化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物であって、(A)成分である可溶性ポリイミドが、ジフェニルスルホン-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物を原料の一部として用いた可溶性ポリイミドであることを特徴とする、感光性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

上記(A)成分である可溶性ポリイミドが、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有することを特徴とする、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

10

## 【請求項 3】

上記(A)成分である可溶性ポリイミドのカルボキシル基及び/又は水酸基1個あたりの重量平均分子量が、10000以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

請求項1~3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて作製される感光性ドライフィルムレジスト。

## 【請求項 5】

水系現像液として、40、1重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用い、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が180秒以下であることを特徴とする、請求項4記載の感光性ドライフィルムレジスト。

20

## 【請求項 6】

請求項4又は5記載の感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いることを特徴とする、プリント配線板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、デジタル家電やノートパソコンなど携帯電子機器に使用される精密電子機器材料などの、電子部品の実装などに用いられる感光性樹脂組成物、感光性ドライフィルムレジスト、ならびに、プリント配線板に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の電子機器の高機能化、小型化、軽量化に伴い、これら電子機器に用いられる電子部品に対しても、さらなる小型化、軽薄化が要求されている。そのため、プリント配線板上での半導体素子などの高密度実装や、配線の微細化、プリント配線板の多層化等を行うことにより、電子部品の高機能化や高性能化を図ることが求められている。また、配線の微細化に対応するためには、配線を保護するためにより高い電気絶縁性を有する絶縁材料が必要である。

## 【0003】

40

ところで、上記プリント配線板を作製する際には、種々の用途で感光性材料が用いられる。すなわち、プリント配線板の基板上へパターン化された回路(パターン回路)の形成や、プリント配線板表面やパターン回路を保護するための保護層の形成、多層プリント配線板の層間絶縁層の形成等に、感光性材料が使用されている。このような用途に用いられる感光性材料として、液状の感光性材料や、フィルム状の感光性材料がある。このうち、フィルム状の感光性材料は、液状の感光性材料に比べて、膜厚の均一性や作業性に優れているといった利点を備えている。そのため、パターン回路の形成に用いるパターン回路用レジストフィルム、上記保護層の形成に用いる感光性カバーレイフィルム、上記層間絶縁層の形成に用いる感光性ドライフィルムレジスト等、その用途に応じて、種々のフィルム状感光性材料も用いられている。

50

## 【0004】

上記感光性カバーレイフィルムや感光性ドライフィルムレジスト（以下、両者を感光性ドライフィルムレジストと総称する）としては、現在アクリル系やエポキシ系のフィルムが上市されているのみであり、硬化後のフィルムの耐熱性、耐薬品性、耐屈曲性に劣るとい問題がある。

## 【0005】

耐熱性、耐薬品性、対屈曲性に優れるポリイミド前駆体を用いたもの（特許文献1）も知られているが、このようなポリイミド前駆体は、液状の感光性材料として電子材料の接着剤や絶縁材料に用いるものであって、感光性ドライフィルムレジストとしては用いるものではなかった。

近年、ポリイミドを含有してなるドライフィルムレジスト（特許文献2）も報告されている。しかし、ポリイミドの原料として用いるテトラカルボン酸二無水物、ジアミンの構造によっては、耐湿性、水系現像性の点においてまだ改善の余地が有る場合があった。

【特許文献1】特開2002-167367号公報

【特許文献2】特開2003-167336号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、硬化後のフィルムが優れた耐湿性、耐熱性を有するに優れた感光性樹脂組成物及び感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用を提供することである。

【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の第1は、

(A)カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、並びに(B)(メタ)アクリル系化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物であって、(A)成分である可溶性ポリイミドが、ジフェニルスルホン-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物を原料の一部として用いた可溶性ポリイミドであることを特徴とする、感光性樹脂組成物、である。

## 【0008】

この構成であることにより、により、硬化後のドライフィルムレジストが優れた耐湿性、耐熱性を有する。

## 【0009】

本発明の第2は、

上記(A)成分である可溶性ポリイミドが、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有することを特徴とする、本発明の第1に記載の感光性樹脂組成物、である。

## 【0010】

この構成であることにより、樹脂組成物および/またはドライフィルムレジストの露光部の硬化性を向上させることができる。

## 【0011】

本発明の第3は、

上記(A)成分である可溶性ポリイミドのカルボキシル基及び/又は水酸基1個あたりの重量平均分子量が、10000以下であることを特徴とする、本発明の第1又は第2に記載の感光性樹脂組成物、である。

## 【0012】

この構成であることにより、水系現像が可能となる。

10

20

30

40

50

## 【0013】

本発明の第4は、  
本発明の第1～第3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて作製される感光性ドライフィルムレジスト、  
である。

## 【0014】

本発明の第5は、  
水系現像液として、40、1重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用い、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が180秒以下であることを特徴とする、本発明の第4記載の感光性ドライフィルムレジスト、  
である。

10

## 【0015】

この構成であることにより、現像液が水系となるので環境への負荷が少なくなる。

## 【0016】

本発明の第6は、  
本発明の第4または第5記載の感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いることを特徴とする、プリント配線板、  
である。

## 【0017】

本構成であることにより、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、優れた耐湿性、耐熱性を有するプリント配線版を提供できる。

20

## 【発明の効果】

## 【0018】

本発明に係る感光性樹脂組成物、及びそれから作製される感光性ドライフィルムレジストは、水系現像性（塩基性水溶液中での現像性）が良好であり、かつ耐湿性、耐熱性に優れたものとなっている。

したがって、本発明は、FPC等のプリント配線板を製造する産業、例えば電子部品用の樹脂材料を製造する樹脂産業分野に好適に用いることができるだけでなく、このようなプリント配線板を用いる電子機器の産業分野に好適に用いることができるという効果を奏する。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、(A)カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、並びに(B)(メタ)アクリル系化合物を含有する感光性樹脂組成物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物であって、(A)成分である可溶性ポリイミドが、ジフェニルスルホン-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物を原料の一部として用いた可溶性ポリイミドであることを特徴とする感光性樹脂組成物を含有するものであるが、必要に応じて(C)その他の成分が含有されていても良い。例えば、得られる感光性ドライフィルムレジストに接着性、難燃性、耐熱性、耐屈曲性等の諸物性を付与するような成分を含有することができる。なお、本発明に係る感光性ドライフィルムレジストは、本発明に係る感光性樹脂組成物から作製されるものである。以下、各成分について詳細に説明する。

40

## 【0020】

<(A)カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミド>

本発明に係る感光性樹脂組成物において、カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストに、耐熱性、耐屈曲性、優れた機械特性、電気絶縁性、耐薬品性を付与することができる。更に、カルボキシル基及び/又は水酸基（好ましくはフェノール性水酸基）を含有しているので、水系現像が可能となる。

## 【0021】

50

本発明の可溶性ポリイミドは、ジフェニルスルホン - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物を原料の一部として用いることを特徴とする。ジフェニルスルホン - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物は、エステル結合のような加水分解性基が無いため耐湿性に優れるだけでなく、有機溶媒への溶解性、水系現像性も良好である。

【0022】

更に、上記(A)成分であるカルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドは、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を、例えば側鎖等に有することが好ましい。可溶性ポリイミド分子中にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基のような感光性基を有することにより、露光部の硬化性を向上させることができる。

10

【0023】

なお、可溶性ポリイミドとは、有機溶媒に溶解するポリイミドであれば特に限定されるものではないが、本発明においては有機溶媒100gに対して、20で1.0g以上の溶解性を示すものが好ましい。より好ましくは20で5.0g以上の溶解性を示し、更に好ましくは、20で10g以上の溶解性を示すものがよい。有機溶媒100gに対する20での溶解性が1.0g未満であると、所望する厚みにて、感光性ドライフィルムレジストを形成することが困難になる傾向がある。上記有機溶媒としては、特に限定されないが、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等を挙げることができる。

20

【0024】

上記カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの重量平均分子量は、特に制限されるものではないが、5000~200000であることが好ましく、10000~100000であることがより好ましい。重量平均分子量が5000未満であると、本発明の感光性樹脂組成物を用いて作製された感光性ドライフィルムレジストにベタツキが生じやすく、さらに硬化後のフィルムの耐屈曲性に劣るという傾向がある。一方、重量平均分子量が200000より大きいとカルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの溶液粘度が高くなりすぎるため取扱いが難しくなる傾向があり、また作製された感光性ドライフィルムレジストの現像性が低下する場合がある。なお、上記重量平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)、例えば、東ソー社製HLC8220GPCにより測定することが可能である。

30

【0025】

また、カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドにおけるカルボキシル基及び/又は水酸基1個あたりの重量平均分子量(以下、酸当量ともいう)は、10000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましく、3000以下であることが最も好ましい。上記酸当量が10000を超えると、本発明の感光性樹脂組成物を用いて作製された感光性ドライフィルムレジストの水系現像が困難になる傾向がある。なお、上記可溶性ポリイミドの酸当量は、カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの化学組成より計算して求めることが可能である。

【0026】

計算の詳細は、以下のとおりである。

40

【0027】

カルボキシル基のみを有する可溶性ポリイミドにおける「カルボキシル基及び/又は水酸基1個あたりの重量平均分子量」とは、カルボキシル基1個あたりの重量平均分子量である。

【0028】

水酸基のみを有する可溶性ポリイミドにおける「カルボキシル基及び/又は水酸基1個あたりの重量平均分子量」とは、水酸基1個あたりの重量平均分子量である。

【0029】

カルボキシル基及び水酸基を有する可溶性ポリイミドにおける「カルボキシル基及び/

50

又は水酸基 1 個あたりの重量平均分子量」とは、同可溶性ポリイミドの繰り返し単位中にカルボキシル基 A 個および水酸基 B 個が有る場合、繰り返し単位の重量平均分子量を (A + B) で割って得られる重量平均分子量である。

## 【0030】

<ポリイミドの製造方法>

以下、上記カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの製造方法を説明するために、ポリアミド酸の合成方法、及びポリアミド酸を脱水閉環してイミド化する方法、さらに、得られたカルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドを変性して、ポリイミドにアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基のような感光性基を導入する方法について詳細に説明する。

10

## 【0031】

<ポリアミド酸の合成>

上記カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドは、その前駆体であるポリアミド酸から得ることができる。このポリアミド酸は、有機溶媒中でジアミンと酸二無水物とを反応させることにより得ることができる。具体的には、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解、又はスラリー状に分散させて、ジアミン溶液とする。一方、酸二無水物は、有機溶媒に溶解、又はスラリー状に分散させた状態とした後、あるいは固体の状態、上記ジアミン溶液中に添加すればよい。

## 【0032】

本発明のカルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を合成するために用いられるジアミンとしては、特に限定されるものではないが、水系現像性の点から、1分子中に1以上のカルボキシル基及び/又は水酸基を有するジアミンを原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。また、耐熱性や耐薬品性の点から、1分子中に1以上の芳香環を有する芳香族系ジアミンを原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。特に、1分子中に1以上のカルボキシル基及び/又は水酸基を有する芳香族系ジアミンを原料の一部として用いれば、得られる感光性ドライフィルムレジストに、耐熱性と水系現像性を付与することができるため、特に好ましい。

20

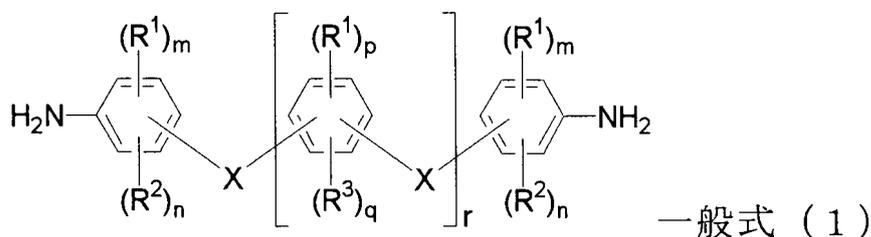
## 【0033】

カルボキシル基及び/又は水酸基を有する芳香族系ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、以下の一般式(1)：

30

## 【0034】

【化1】



40

(式中、 $R^1$ はカルボキシル基若しくは水酸基、 $R^2$ 及び $R^3$ は、各々同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1~9のアルキル基、炭素数2~10のアルコキシ基、又は $-COOR^4$ ( $R^4$ は炭素数1~9のアルキル基を示す。)であり、 $X$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、又は $-C(CF_3)_2-$ である。 $m$ 及び $n$ は、各々 $m+n=4$ を満たす0以上の整数であり、 $p$ 及び $q$ は、各々 $p+q=4$ を満たす0以上の整数である。 $r$ は0~10の整数である。)で表される芳香族系ジアミンを可溶性ポリイミドの原料の一部として用いることが好ましい。

50

## 【0035】

カルボキシ基を有する芳香族系ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、3,5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸、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-2,2',5,5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルメタン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス(カルボキシフェノキシ)ビフェニル化合物、2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物等を例示することができる。

10

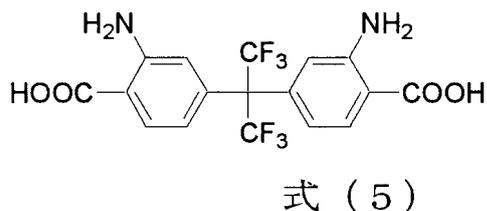
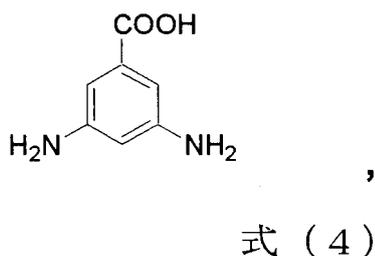
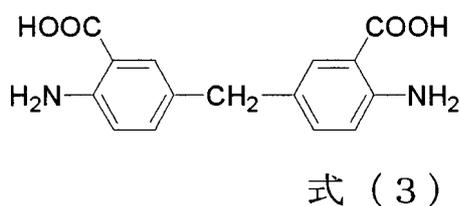
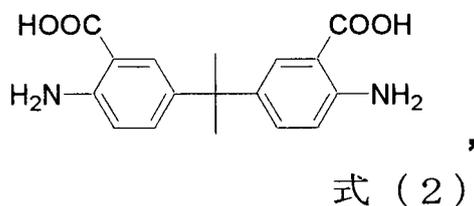
## 【0036】

中でも、特に好ましいカルボキシ基含有芳香族系ジアミンの構造式の一部を以下に示す(式(2)、式(3)、式(4)、式(5))。

## 【0037】

## 【化2】

20



30

次に、水酸基を有する芳香族系ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、2,2'-ジアミノビスフェノールA、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メタン、2,6-ジ[(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、2,6-ジ[(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メチル]-4-ヒドロキシ安息香酸プロピル等の化合物を挙げることができる。

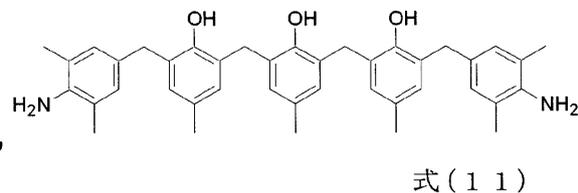
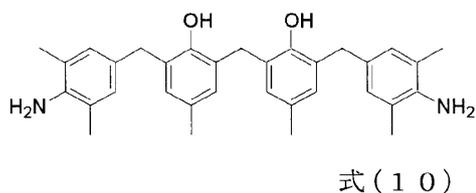
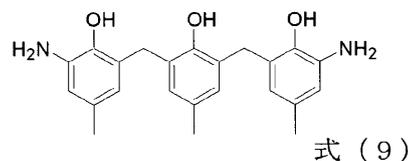
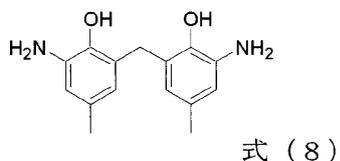
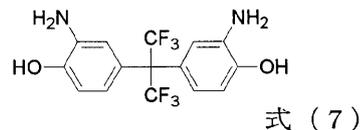
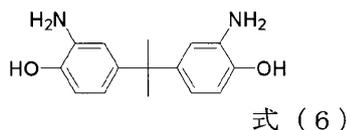
40

## 【0038】

中でも、特に好ましい水酸基含有芳香族系ジアミンの構造式の一部を以下に示す(式(6)、式(7)、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、式(12))。

## 【0039】

## 【化 3】



10

20

これらのジアミンを原料の一部として使用することで、得られるカルボキシル基及び/又は水酸基を含有する可溶性ポリイミドの酸当量が低くなり、水系現像性を向上させることができる。

## 【0040】

なお言うまでもないが、上記カルボキシル基及び/又は水酸基を有するジアミン以外に、公知の他のジアミンを可溶性ポリイミドの原料の一部として同時に用いてもよい。例えば、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、シロキサン構造の両末端にアミノ基を含有する反応性シリコン(以下、シリコンジアミンまたはシリコンジアミンと称する)、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタンなどを挙げることができる。特に、フィルムの弾性率を下げる点からシリコンジアミンを使用することが好ましい。上記ジアミンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

30

## 【0041】

一方、ポリアミド酸を合成するために用いられる酸二無水物としては、少なくともジフェニルスルホン-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物を用いることが特に好ましい。ジフェニルスルホン-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物を用いる限りにおいては、他の酸二無水物を組み合わせて用いてもよく特に限定されないが、耐熱性を向上させる点から、芳香環を1~4個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが好ましい。また、有機溶媒への溶解性が高いポリイミド樹脂を得るためには、芳香環を2個以上有する酸二無水物を少なくとも一部用いることが好ましく、芳香環を4個以上有する酸二無水物を少なくとも一部として用いることがより好ましい。

40

## 【0042】

上記の酸二無水物としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエ-ト-3,3'

50

、4、4'-テトラカルボン酸二無水物、2、3'、3、4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3、4、3'、4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ピフェニル-3、4、3'、4'-テトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、1、3、3a、4、5、9b-ヘキサヒドロ-2、5-ジオキソ-3-フラニル-ナフト[1、2-c]フラン-1、3-ジオン等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。

#### 【0043】

上記ジアミンと酸二無水物とを用いてポリアミド酸を合成する場合、上記ジアミンと酸二無水物とを、それぞれ少なくとも1種類ずつ用いて反応を行えばよい。すなわち、例えば、カルボキシル基及び/又は水酸基を含有するジアミンを少なくとも一部として含むジアミン成分と、上記酸二無水物とを用いて、上述したように、有機溶媒中で重合反応を行うことにより、カルボキシル基及び/又は水酸基を分子鎖中に1以上含有するポリアミド酸を得ることができる。

10

#### 【0044】

このとき、1種のジアミンと1種の酸二無水物が実質上等モルであれば、酸二無水物成分1種及びジアミン成分1種のポリアミド酸になる。また、2種以上の酸二無水物成分及び2種以上のジアミン成分を用いる場合、複数のジアミン成分全量の実質上等モル比と複数の酸二無水物成分全量の実質上等モル比とを、実質上等モルに調整しておけば、ポリアミド酸共重合体を任意に得ることもできる。

#### 【0045】

上記ジアミンと酸二無水物の反応(ポリアミド酸の合成反応)の温度条件は、特に限定されないが、80以下であることが好ましく、より好ましくは0~50がよい。80を超えると、ポリアミド酸が分解する恐れがあり、逆に0以下だと、重合反応の進行が遅くなる場合がある。また、反応時間は10分~30時間の範囲で任意に設定すればよい。

20

#### 【0046】

さらに、上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒としては、有機極性溶媒であれば特に限定されるものではない。しかしながら、上記ジアミンと酸二無水物との反応が進行するにつれてポリアミド酸が生成し、反応液の粘度が上昇する。また、後述するように、ポリアミド酸を合成して得られるポリアミド酸溶液を、減圧下で加熱して、有機溶媒の除去とイミド化を同時に行うことができる。そのため、上記有機溶媒としては、ポリアミド酸を溶解でき、かつ、なるべく沸点の低いものを選択することが工程上有利である。

30

#### 【0047】

具体的には、ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒としては、N,N-ジメ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などのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドンやN-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒等を挙げることができる。

#### 【0048】

##### <ポリアミド酸のイミド化>

次に、上記ポリアミド酸を用いて、ポリイミドを得るために、上記ポリアミド酸をイミド化する方法について説明する。イミド化は、ポリアミド酸を脱水閉環することによって行われる。この脱水閉環は、共沸溶媒を用いた共沸法、熱的手法または化学的手法によって行うことができる。

40

#### 【0049】

共沸溶媒を用いた共沸法は、ポリアミド酸溶液にトルエン・キシレン等の水と共沸する溶媒を加え、170~200に昇温して、脱水閉環により生成してくる水を積極的に系外へ除去しながら、1時間~5時間程度反応させればよい。反応終了後、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ったのち、乾燥を行ってポリイミド樹脂を得ることができる。

50

## 【0050】

熱的手法による脱水閉環は、ポリアミド酸溶液を加熱して行えばよい。あるいは、ガラス板、金属板、PET（ポリエチレンテレフタレート）等のフィルム状支持体に、ポリアミド酸溶液を流延または塗布した後、80～300の範囲内で熱処理を行えばよい。さらに、フッ素系樹脂によるコーティング等の離型処理を施した容器に直接ポリアミド酸溶液を入れ、減圧下で加熱乾燥することによって、ポリアミド酸の脱水閉環を行うこともできる。このような熱的手法によるポリアミド酸の脱水閉環により、ポリイミドを得ることができる。

## 【0051】

なお、上記各処理の加熱時間は、脱水閉環を行うポリアミド酸溶液の処理量や加熱温度により異なるが、一般的には、処理温度が最高温度に達してから1分～5時間の範囲で行うことが好ましい。

## 【0052】

一方、化学的手法による脱水閉環は、上記ポリアミド酸溶液に、脱水剤と、必要に応じて触媒として、触媒量の第3級アミンとを加えて、加熱処理を行えばよい。なお、この加熱処理は、上記の熱的手法にて行った加熱処理を指すものとする。これにより、ポリイミドを得ることができる。

## 【0053】

化学的手法における上記脱水剤としては、一般的には、無水酢酸、無水プロピオン酸等の酸無水物が用いられる。また、上記第3級アミンとしては、ピリジン、イソキノリン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、イミダゾール、ピコリン等を用いればよい。

## 【0054】

なお、本発明の可溶性ポリイミドが水酸基を有するものである場合には、脱水剤として加える酸無水物と水酸基との反応が考えられるため、用いる酸無水物は化学量論的にイミド化に必要な最低限の量にすることが好ましい。

## 【0055】

<アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有するポリイミド>

さらに、本発明に係るカルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドは、後述する露光処理において、ポリイミドとエポキシ（メタ）アクリレートとを架橋反応させるため、若しくはポリイミド分子同士を架橋反応させるために、分子中、例えば側鎖にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有することがより好ましい。なお、上記可溶性ポリイミドは、前述した官能基以外の炭素間二重結合を有する官能基を有していてもよい。

## 【0056】

例えば、側鎖にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基のうち、いずれかの炭素間二重結合を有するポリイミドは、前述したカルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリイミドに上記炭素間二重結合を有する化合物を反応させ、変性することにより得ることができる。上記炭素間二重結合を有する化合物は、ポリイミド分子鎖中のカルボキシル基及び/又は水酸基と反応するものであれば特に限定されないが、炭素間二重結合を有するエポキシ化合物、（メタ）アクリル酸無水物、及び、臭化アリル等のハロゲン化アリルが挙げられる。

## 【0057】

上記炭素間二重結合を有するエポキシ化合物を反応させる場合は、不活性溶媒中、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基存在下、カルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリイミドと、炭素間二重結合を有するエポキシ化合物を反応させることが例示され、目的とする炭素間二重結合を有する可溶性ポリイミドを得ることができる。

## 【0058】

上記反応温度は、エポキシ基とカルボキシル基及び/又は水酸基が反応する、40以上、130以下の温度で行うことが好ましい。特に炭素間二重結合が熱により重合等の

反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的に、より好ましくは40以上、100以下、さらに好ましくは50以上、80以下である。反応時間は、適宜選択できるが、一般的には1時間程度から20時間程度である。

【0059】

上記反応により得られる反応溶液は、その目的に応じ、反応終了後の溶液状態のままでも用いても良いし、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ってもよい。

【0060】

上記炭素間二重結合を有するエポキシ化合物は、エポキシ基と前記炭素間二重結合を同一分子内に有するものであれば特に限定されないが、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、グリシジルビニルエーテル等を具体的に例示することができる。中でも、安価で容易に入手でき、また良好な反応性を有する点から、メタクリル酸グリシジルが特に好ましい。

10

【0061】

(メタ)アクリル酸無水物を反応させる場合は、不活性溶媒中、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基存在下、ポリイミド分子鎖中の水酸基を(メタ)アクリル酸無水物と縮合させることが例示され、目的とする炭素間二重結合を有する可溶性ポリイミドを得ることができる。

【0062】

上記反応温度は、ポリイミド分子鎖中の水酸基のアシル化が可能な0以上、100以下の温度で行うことが好ましい。特に、炭素間二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的に、より好ましくは10以上、100以下、さらに好ましくは、20以上、80以下である。反応時間は、適宜選択できるが、一般的には1時間程度から20時間程度である。

20

【0063】

上記反応により得られる反応溶液は、反応によって生成する(メタ)アクリル酸を除去するために、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行うことが好ましい。

【0064】

ハロゲン化アリルを反応させる場合は、不活性溶媒中、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基存在下、水酸基を含有するポリイミドと、ハロゲン化アリルを反応させることが例示され、目的とする炭素間二重結合を有するポリイミドを得ることができる。

30

【0065】

上記反応温度は、反応可能な0以上、100以下の温度で行うことが好ましい。特に炭素間二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的に、より好ましくは0以上、80以下、さらに好ましくは、20以上、50以下である。反応時間は、適宜選択できるが、一般的には1時間程度から20時間程度である。

【0066】

上記反応により得られる反応溶液は、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行うことが好ましい。

40

【0067】

上記いずれの反応においても、目的の炭素間二重結合を導入した後も、水系現像性を維持するために、ポリイミド分子鎖中のカルボキシル基及び/又は水酸基をすべて反応させるのではなく、カルボキシル基及び/又は水酸基が残るように、反応させる炭素間二重結合を有する化合物の当量数を調整することが好ましい。具体的には、反応後のカルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの酸当量が10000以下になるように調整すればよい。

【0068】

また、反応中に炭素間二重結合が反応することを防止するために、重合禁止剤を加える

50

ことが好ましい。重合禁止剤としては、p - メトキシフェノール等のハイドロキノン誘導体、フェノチアジン、N - ニトロヒドロキシルアミン塩類を例示することができる。

【0069】

このようにして得られた炭素間二重結合という光重合性基及び/又は熱重合性官能基を導入されてなるポリイミドは、良好な硬化性や接着性を有している。

【0070】

< (B) (メタ)アクリル系化合物 >

次に (B) 成分である (メタ)アクリル系化合物について説明する。感光性樹脂組成物に (B) 成分を含有することにより、良好な硬化性を付与するだけでなく、作製される感光性ドライフィルムレジストの熱加工時での粘弾性を下げ、熱ラミネート時の流動性を付与することができる。すなわち、比較的低温での熱ラミネートが可能となり、回路の凹凸を埋め込むことができる。

10

【0071】

本発明において (メタ)アクリル系化合物とは、(メタ)アクリル系化合物、エポキシ (メタ)アクリレート、ポリエステル (メタ)アクリレート、ウレタン (メタ)アクリレート、イミド (メタ)アクリレートからなる群より選ばれる化合物を示す。なお、本発明において (メタ)アクリル系化合物とは、アクリル系化合物及び/又はメタクリル系化合物を指すものとする。

【0072】

上記 (メタ)アクリル系化合物は、1種類のみを用いてもよく、また、2種類以上を組み合わせてもよい。本発明における感光性樹脂組成物に含有される (メタ)アクリル系化合物の総重量は、(A)成分である可溶性ポリイミド100重量部に対して、1~100重量部の範囲内で用いることが好ましく、1~80重量部の範囲内で用いることがより好ましく、1~50重量部の範囲内で用いることがさらに好ましい。

20

【0073】

(A)成分である可溶性ポリイミド100重量部に対して、(B)成分として100重量部を超える (メタ)アクリル系化合物を用いた場合は、得られる感光性ドライフィルムレジストの耐熱性が低下してしまう。

【0074】

本発明の感光性樹脂組成物には、(B)成分として、とくに1分子中に少なくとも1以上のエポキシ基及び1以上の (メタ)アクリル基を含有する (メタ)アクリル系化合物を含有することが好ましい。このような (メタ)アクリル系化合物を用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストの耐加水分解性及び銅箔への接着性を向上させることが可能となる。

30

【0075】

1分子中に少なくとも1以上のエポキシ基及び1以上の (メタ)アクリル基を含有する (メタ)アクリル系化合物としては、特に限定されないが、例えば、グリシジルメタクリレート等のグリシジル化合物、NKオリゴEA - 1010, EA - 6310 (新中村化学製)等のエポキシアクリレートを挙げることができる。

【0076】

また、本発明の感光性樹脂組成物には、(B)成分として、1分子中に少なくとも2以上の水酸基を含有するエポキシ (メタ)アクリレートを含有することが好ましい。このようなエポキシ (メタ)アクリレートをを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストの水系現像液への溶解性が向上し、現像時間の短縮化が実現できる。

40

【0077】

1分子中に少なくとも2以上の水酸基を含有するエポキシ (メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、リポキシSP - 2600 (昭和高分子製)、NKオリゴEA - 1020、NKオリゴEA - 6340 (新中村化学製)、カラヤッドR - 280、カラヤッドR - 190 (日本化薬製)、Ebecryl 600、Ebecryl 3700 (ダイセルUCB)等のビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート、KRM7856、

50

E b e c r y l 3 6 0 4、E b e c r y l 3 7 0 2、E b e c r y l 3 7 0 3、E b e c r y l 3 7 0 8 (ダイセル・ユーシービー)、LR9019 (BASF) 等の変性ビスフェノールA型のエポキシアクリレート、LR8765 (BASF) 等の脂肪族系エポキシアクリレート、NKオリゴEA-6320、NKオリゴEA-6340 (新中村化学製) 等のフェノールノボラックエポキシアクリレート、カラヤッドR-167、MAX-2104 (日本化薬製)、デナコールアクリレートDA-212 (ナガセ化成製) 等の変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、デナコールアクリレートDA-721 (ナガセ化成製) 等の変性フタル酸ジアクリレート、NKオリゴEA-1020 (新中村化学製) 等のクレゾールノボラックエポキシアクリレート等を挙げることができる。特に、柔軟性、耐熱性、密着性の点から、KRM7856、E b e c r y l 3 7 0 3、E b e c r y l 3 7 0 8 が好ましい。

【0078】

ポリエステル(メタ)アクリレートを用いることにより、作製される感光性ドライフィルムレジストに柔軟性を付与することができる。ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックスM-5300、M-6100、M-7100 (東亜合成製) 等を挙げることができる。

【0079】

ウレタン(メタ)アクリレートを用いることにより、作製される感光性ドライフィルムレジストに柔軟性を付与することができる。ウレタン(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックスM-1100、M-1310 (東亜合成製)、カラヤッドUX-4101 (日本化薬製) 等を挙げることができる。

【0080】

イミド(メタ)アクリレートを用いることにより、作製される感光性ドライフィルムレジストを貼り合わせる基材(例えば、ポリイミドフィルム、銅箔等)への密着性を向上させることができる。イミド(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックスTO-1534、TO-1429、TO-1428 (東亜合成製) を挙げることができる。

【0081】

さらに、上記に示した以外の(メタ)アクリル系化合物としては、特に限定されないが、光照射による架橋密度を向上するためには、少なくとも2つの炭素間二重結合を有する多官能の(メタ)アクリル系化合物を用いることが望ましい。また、得られる感光性ドライフィルムレジストに耐熱性を付与するために、1分子中に芳香環及び/又は複素環を少なくとも1つ有する化合物を用いることが好ましい。

【0082】

カルボキシル基及び/又は水酸基を有する(メタ)アクリル系化合物としては、また、CN-131 (日本化薬)、アロニックスM-5400、M-5700 (東亜合成)、V#2000、V#2100、V#2308、V#2323 (大阪有機化学工業) も挙げることができる。

【0083】

<(C)その他の成分>

本発明の感光性樹脂組成物には、上記(A)カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、並びに(B)(メタ)アクリル系化合物以外に、必要に応じて(C)その他の成分が含有されていてもよい。その他の成分としては、例えば、難燃剤、エポキシ樹脂、硬化促進剤及び/又は硬化剤、光反応開始剤及び/又は増感剤、重合禁止剤、安定剤、酸化防止剤などを挙げることができる。

【0084】

<難燃剤>

本発明の感光性樹脂組成物には、硬化後の感光性ドライフィルムレジストに難燃性を付与するために、難燃剤を含有してもよい。上記難燃剤としては、特に限定されないが、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、ホスフィンオキシド等のリン系化合物、リン-窒素

10

20

30

40

50

二重結合をもつホスファゼン化合物、含臭素（メタ）アクリル系化合物等の含臭素有機化合物、芳香族環の含有率が高いシリコン化合物を挙げることができる。これら難燃剤のうち、1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0085】

上記難燃剤の使用量は、上記（A）成分であるカルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド及び（B）成分であるエポキシ（メタ）アクリレートの総重量100重量部に対し、1～100重量部の範囲内とすることが好ましく、1～50重量部の範囲内とすることがより好ましく、1～40重量部の範囲内とすることが特に好ましい。

【0086】

上記難燃剤が、感光性ポリイミド樹脂及び（メタ）アクリル系化合物の総重量100重量部に対して1重量部未満であると、十分な難燃効果が得られない場合がある。一方、100重量部を超えると、後述するBステージ状態の感光性ドライフィルムレジストにベタツキが見られたり、熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなったりする場合があります、さらに硬化物の物性に悪影響を与える場合があるために好ましくない。

【0087】

<エポキシ樹脂>

エポキシ樹脂を用いることにより、作製される感光性ドライフィルムレジストに銅箔やポリイミドフィルム等に対する接着性を向上することができる。

【0088】

上記エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、製品名エピコート828、834、1001、1002、1003、1004、1005、1007、1010、1100L（ジャパンエポキシレジン（株）製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、製品名ESC N-220L、220F、220H、220HH、180H65（ジャパンエポキシレジン（株）製）等のo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、製品名EPPN-502H（日本化薬（株）製）等のトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、製品名ESN-375等のナフタレンアラキルノボラック型エポキシ樹脂、製品名ESN-185（新日鐵化学（株））等のノボラック型エポキシ樹脂、製品名YX4000H等のビフェノール型エポキシ樹脂を挙げることができる。

【0089】

また、上記の他、ビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラックグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、芳香族型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等であってもよい。

【0090】

上記エポキシ樹脂は、1種または2種以上を組み合わせ用いればよい。なお、上記エポキシ樹脂は、（A）成分であるカルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド100重量部に対し、必要に応じて1～100重量部の範囲内で用いることが好ましく、1～50重量部の範囲内で用いることがより好ましく、2～30重量部の範囲内で用いることが特に好ましい。上記エポキシ樹脂が1重量部未満であると、得られる感光性ドライフィルムレジストの接着性が低下する場合があります、一方、100重量部を超えると耐熱性及び耐屈曲性の低下を引き起こす可能性がある。

【0091】

<硬化促進剤及び／又は硬化剤>

感光性樹脂組成物の材料としてエポキシ樹脂を用いた場合、作製される感光性ドライフィルムレジストの硬化を効率良く行うために、感光性樹脂組成物に硬化促進剤及び／又は硬化剤を添加してもよい。このような硬化促進剤及び／又は硬化剤としては特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂の硬化を効率良く行うためには、イミダゾール系化合物、酸無水物、第3級アミン類、ヒドラジン類、芳香族アミン類、フェノール類、トリフェニルホスフィン類、有機過酸化物などを挙げることができる。これらの硬化促進剤及び／又は硬化剤のうち、1種または2種以上を組み合わせ用いればよい。

## 【0092】

上記硬化促進剤及び/又は硬化剤の使用量は、(A)成分であるカルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミド100重量部に対し0.1~20重量部の範囲内であることが好ましく、0.5~20重量部の範囲内であることがより好ましく、0.5~15重量部の範囲内であることが特に好ましい。上記硬化促進剤及び/又は硬化剤が(A)成分であるカルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミド100重量部に対して0.1重量部未満であると、エポキシ樹脂の硬化が十分に行われず、逆に20重量部を超えると耐熱性の低下を引き起こす可能性がある。

## 【0093】

<光反応開始剤・増感剤>

光反応開始剤及び/又は増感剤を添加してなる感光性ドライフィルムレジストを露光した場合に、露光領域にて架橋反応や重合反応を促進することができる。これにより、露光領域と未露光領域とで、感光性ドライフィルムレジストの水系現像液への溶解性を十分に異なるようにすることができ、それゆえに、感光性ドライフィルムレジスト上にパターンを好適に現像することが可能になる。

## 【0094】

上記光反応開始剤としては、ラジカル発生剤、光カチオン発生剤、光塩基発生剤、光酸発生剤等を挙げることができる。

## 【0095】

上記ラジカル発生剤としては、特に限定されないが、g線程度の長波長の光によりラジカルを発生するものが好ましく、例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オンなどのケトン化合物、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド化合物、ビス(-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のチタノセン化合物が挙げることができる。とくに、ホスフィンオキサイド化合物やチタノセン化合物を用いることが好ましい。

## 【0096】

また、上記光カチオン発生剤としては、例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類、トリフェニルスルフォニウム塩類、ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類、ジアゾニウム塩類等を挙げることができる。なお上記塩類の他、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合することが好ましい。

## 【0097】

さらに、上記光塩基発生剤としては、ニトロベンジルアルコールやジニトロベンジルアルコールとイソシアナートの反応により得られるベンジルアルコール-ウレタン化合物、ニトロ-1-フェニルエチルアルコールやジニトロ-1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートの反応により得られるフェニルアルコール-ウレタン化合物、ジメトキシ-2-フェニル-2-プロパノールとイソシアナートの反応により得られるプロパノール-ウレタン化合物等を挙げることができる。

## 【0098】

また、光酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、オニウム塩等のスルホン酸を発生させる化合物、ナフトキノンジアジド等のカルボン酸を発生させる化合物を挙げることができる。あるいは、ジアゾニウム塩や、ビス(トリクロロメチル)トリアジン類等の化合物は、光の照射によりスルホン基を生成させることができるので、これらの化合物も好ましく用いることができる。

## 【0099】

一方、上記増感剤としては、特に限定されないが、ミヒラケトン、ビス-4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリ

10

20

30

40

50

ン、2 - ( p - ジメチルアミノスチリル ) キノリン、4 - ( p - ジメチルアミノスチリル ) キノリン等を挙げることができる。

【 0 1 0 0 】

上記光反応開始剤及び / 又は増感剤は、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 1 0 1 】

上記光反応開始剤及び / 又は増感剤の使用量は、上記 ( A ) 成分であるカルボキシル基及び / 又は水酸基を有する可溶性ポリイミド及び ( B ) 成分であるエポキシ ( メタ ) アクリレートの総重量 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量部の範囲内であることが好ましく、0 . 0 1 ~ 1 0 重量部の範囲内であることがより好ましい。上記光反応開始剤及び / 又は増感剤の使用量が、0 . 0 0 1 重量部未満であると、あるいは 1 0 重量部を超えると、増感効果が得られず、現像性に対して悪い影響を及ぼす可能性がある。

【 0 1 0 2 】

また、ラジカル発生剤と増感剤とを組み合わせて用いることもできるが、特に入手容易性の点から、ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル ) フェニルホスフィンオキサイド等のパーオキサイドと 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラ ( t - ブチルパーオキシカルボニル ) ベンゾフェノンとの組み合わせが好ましい。

【 0 1 0 3 】

< 重合禁止剤、安定剤、酸化防止剤 >

本発明の感光性樹脂組成物には、( A ) カルボキシル基及び / 又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、並びに ( B ) ( メタ ) アクリル系化合物以外に含有されるビニル基、アクリル基、メタクリル基等の光重合性・熱重合性官能基が、感光性樹脂組成物及び感光性ドライフィルムレジストの貯蔵中に架橋反応するのを防止するため、重合禁止剤、安定剤、酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のポリマー添加剤を添加することが好ましい。

【 0 1 0 4 】

重合禁止剤としては、重合禁止剤、重合抑制剤として一般的に用いられているものであれば特に限定されない。安定剤としては、熱安定剤、光安定剤として一般に知られているものであれば、特に限定されない。酸化防止剤としては、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤として一般的に用いられているものであれば特に限定されない。

上記の重合禁止剤、安定剤、酸化防止剤は、それぞれ別個の化合物であるとは限らず、1つの化合物が重合禁止剤としても酸化防止剤としても用いられる場合もある。

重合禁止剤、安定剤及び酸化防止剤からなる群より選ばれるポリマー添加剤としては、一般的に重合禁止剤、重合抑制剤、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤として用いられているものであれば特に限定されないが、例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2 , 5 - ジ - t - ブチルヒドロキノン、t - ブチルヒドロキノン、2 , 5 - ビス ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) ヒドロキノン ( 和光純薬 ( 株 ) 製、商品名 D O H Q )、2 , 5 - ビス ( 1 , 1 - ジメチルブチル ) ヒドロキノン ( 和光純薬 ( 株 ) 製、商品名 D H H Q ) 等のヒドロキノン系化合物；p - ベンゾキノン、メチル - p - ベンゾキノン、t - ブチルベンゾキノン、2 , 5 - ジフェニル - p - ベンゾキノン等のベンゾキノン化合物；ペンタエリスリトールテトラキス [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] ( チバ・スペシャルティ・ケミカルズ ( 株 ) 製、商品名イルガノックス 1 0 1 0 )、N , N ' - ヘキサン - 1 , 6 - ジイルビス [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオンアミド ] ( 同社製、商品名イルガノックス 1 0 9 8 )、1 , 3 , 5 - トリス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 ( 1 H , 3 H , 5 H ) - トリオン ( 同社製、商品名イルガノックス 3 1 1 4 )、ヒドロキシフェノールベンゾトリアゾール ( 旭電化工業 ( 株 ) 製、商品名アデカ A O - 2 0 ) 等のヒンダードフェノール系化合物；2 - ( 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - p - ; クレゾール ( チバ・スペシャルティ・ケミカルズ ( 株 ) 製、商品名 T I N U V I N P ) 等のベンゾトリア

10

20

30

40

50

ゾ - ル系化合物 ; N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン (和光純薬 (株) 製、商品名 Q - 1300)、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 (和光純薬 (株) 製、商品名 Q - 1301) 等のニトロソアミン系化合物 ; フェノチアジン、ジチオベンゾイルスルフィド、ジベンジルテトラスルフィド等の有機硫黄化合物 ; ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) [ { 3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル } メチル ] ブチルマロネ - ト (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名 イルガノックス 144) 等のヒンダードアミン系化合物 ; p - フェニレンジアミン (通称パラミン)、N, N - ジフェニル - p - フェニレンジアミン等の芳香族アミン ; トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト (同社製、商品名 イルガノックス 168) テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) [ 1, 1 - ビフェニル ] - 4, 4' - ジイルビスホスフォネート (同社製、商品名 イルガノックス P - EPQ) 等のリン系化合物などが挙げられる。

10

## 【0105】

特に、環境によらず高い重合禁止効果を示すだけでなく、UV硬化を阻害することが少ないことから、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩を使用することが特に好ましい。

## 【0106】

< 感光性樹脂組成物の調製方法及び感光性ドライフィルムレジストの作製方法 >

続いて、感光性樹脂組成物の調製方法及び感光性ドライフィルムレジストの作製方法について説明する。感光性ドライフィルムレジストは、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に均一に塗布・乾燥して作製される。

20

## 【0107】

< 感光性樹脂組成物の調製方法 >

まず、本発明の感光性樹脂組成物の調製方法について説明する。本発明の感光性樹脂組成物は、(A)カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、(B)(メタ)アクリル系化合物、並びに必要に応じて(C)その他の成分をある割合で混合したものであり、それを有機溶媒に均一に溶解させた溶液を感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液という。この有機溶媒としては、感光性樹脂組成物に含有される成分を溶解することができる有機溶媒であれば、特に限定されるものではない。上記有機溶媒としては、例えば、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール系溶媒等を挙げることができる。これらの有機溶媒は1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、後の工程にて、上記有機溶媒の除去を行うので、上記感光性樹脂組成物に含有される成分を溶解し、できるだけ沸点の低いものを選択することが、製造工程上、有利である。

30

## 【0108】

< 感光性ドライフィルムレジストの製造方法 >

続いて、上記の感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に均一に塗布した後、加熱及び/又は熱風吹き付けを行う。これによって、上記有機溶媒を除去し、感光性樹脂組成物がフィルム状となった感光性ドライフィルムレジストを得ることができる。このように形成された感光性ドライフィルムレジストは、感光性樹脂組成物を半硬化状態(Bステージ)で保ったものである。それゆえ、熱ラミネート処理等の熱圧着処理を行う場合には適度な流動性を持ち、プリント配線板のパターン回路の埋め込みを好適に行うことができる。また、パターン回路を埋め込んだ後、露光処理、熱圧着処理、加熱キュアを行うことによって、完全に硬化させることができる。

40

## 【0109】

上記加熱及び/又は熱風吹き付けを行うことによって、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を乾燥する時の温度は、感光性樹脂組成物に含有される(メタ)アクリル基、エポキシ基などの硬化性基が反応しない程度の温度であればよい。具体的には、120以下であることが好ましく、100以下であることが特に望ましい。また、乾燥時間は有機溶媒

50

を除去することが可能な範囲内で、より短い時間とすることが好ましい。

【0110】

上記支持体フィルムの材料としては、得に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。上記支持体フィルムのうち、ある程度の耐熱性を有し、比較的安価に手に入る点から、PETフィルムが多く用いられる。なお、支持体フィルムの感光性ドライフィルムレジストとの接合面については、密着性と剥離性を向上させるために表面処理されているものを用いてもよい。

【0111】

さらに、感光性樹脂組成物を支持体フィルムに塗布し乾燥して作製した感光性ドライフィルムレジストの上には、保護フィルムを積層することが好ましい。空気中のゴミやチリが付着することを防ぎ感光性ドライフィルムレジストの乾燥による品質の劣化を防ぐことができる。

10

【0112】

上記保護フィルムは、感光性ドライフィルムレジスト面に10～50の温度でラミネートして積層することが好ましい。なお、ラミネート処理時の温度が50よりも高くなると、保護フィルムの熱膨張を招き、ラミネート処理後の保護フィルムにしわやカールが生じる場合がある。なお、上記保護フィルムは使用時には剥離するため、保護フィルムと感光性ドライフィルムレジストとの接合面は、保管時には適度な密着性を有し、かつ剥離性に優れていることが好ましい。

20

【0113】

上記保護フィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンフィルム（PEフィルム）、ポリエチレンビニルアルコールフィルム（EVAフィルム）、「ポリエチレンとエチレンビニルアルコールの共重合体フィルム」（以下（PE+EVA）共重合体フィルムと略す）、「PEフィルムと（PE+EVA）共重合体フィルムの貼り合せ体」、もしくは「（PE+EVA）共重合体とポリエチレンとの同時押し出し製法によるフィルム」（片面がPEフィルム面であり、もう片面が（PE+EVA）共重合体フィルム面であるフィルムとなる）等を挙げることができる。

【0114】

上記PEフィルムは安価であり、表面の滑り性に優れているという長所がある。また、（PE+EVA）共重合体フィルムは、感光性ドライフィルムレジストへの適度な密着性と剥離性を備えている。このような保護フィルムを用いることにより、保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト、支持体フィルムの3層を有する三層構造シートをロール状に巻き取った場合に、その表面の滑り性を向上することができる。

30

【0115】

<プリント配線板の作製>

本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として形成してなるプリント配線板を作製する手法について、説明する。プリント配線板として、パターン回路が形成されてなるCCL（以下、回路付きCCLともいう。）を用いる場合を例に挙げて説明するが、多層のプリント配線板を形成する場合にも、同様の手法により層間絶縁層を形成することができる。

40

【0116】

まず、上記にて説明した保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト、支持体フィルムを有してなる三層構造シートから保護フィルムを剥離する。以下では、保護フィルムが剥離されたものを支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストと記載する。そして、感光性ドライフィルムレジストと回路付きCCLの回路部分とが対向するように、該回路付きCCLを、支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストにて覆い、熱圧着によって貼り合わせる。この熱圧着による貼り合わせは、熱プレス処理、ラミネート処理（熱ラミネート処理）、熱ロールラミネート処理等によって行えばよく、特に限定されるものではない。

50

## 【0117】

上記貼り合わせを、熱ラミネート処理、熱ロールラミネート処理（以下、ラミネート処理と記載）によって行う場合、処理温度は、ラミネート処理が可能である下限の温度（以下、圧着可能温度）以上であればよい。具体的には、上記圧着可能温度は、50～150の範囲内であることが好ましく、60～120の範囲内であることがより好ましく、特に80～120の範囲内であることが好ましい。

## 【0118】

上記処理温度が150を超えると、ラミネート処理時に、感光性ドライフィルムレジストに含まれる感光性反応基の架橋反応が生じ、感光性ドライフィルムレジストの硬化が進行する場合がある。一方、上記処理温度が50未満であると、感光性ドライフィルムレジストの流動性が低く、パターン回路を埋め込むことが困難となる。さらに、銅回路付きCCLの銅回路や該銅回路付きCCLのベースフィルムとの接着性が低下する場合がある。

10

## 【0119】

上記の熱圧着処理によって、回路付きCCL上に感光性ドライフィルムレジストが積層され、さらに支持体フィルムが積層されたサンプルが得られる。次いで、この貼り合わせサンプルについてパターン露光及び現像を行う。パターン露光及び現像に際しては、上記貼り合わせサンプルの支持体フィルム上にフォトマスクパターンを配置し、該フォトマスクを介して露光処理を行う。その後、支持体フィルムを剥離して現像処理を行うことにより、フォトマスクパターンに応じた穴（ビア）が形成される。

20

## 【0120】

なお、上記支持体フィルムは、露光処理後に剥離しているが、回路付きCCL上に支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストが貼り合わせられた後に、すなわち、露光処理を行う前に剥離してもよい。感光性ドライフィルムレジストを保護する点からは、露光処理が完了した後に剥離することが好ましい。

## 【0121】

ここで露光に用いる光源としては、300～430nmの光を有効に放射する光源が好ましい。この理由は、感光性ドライフィルムレジストに含有される光反応開始剤が、通常450nm以下の光を吸収して機能するためである。

## 【0122】

また、上記現像処理に用いる現像液としては、塩基性化合物が溶解した塩基性溶液を用いればよい。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては、上記塩基性化合物を溶解することができる溶媒であれば特に限定されないが、環境問題等の観点から、水を使用することが特に好ましい。

30

## 【0123】

上記塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アミン化合物等を挙げることができる。上記塩基性化合物は1種を用いてもよいし、2種以上の化合物を用いてもよい。

40

## 【0124】

上記塩基性溶液に含有される塩基性化合物の濃度は、0.1～10重量%の範囲内であることが好ましいが、感光性ドライフィルムレジストの耐アルカリ性の点から、0.1～5重量%の範囲内とすることがより好ましい。

## 【0125】

なお、現像処理の方法としては、特に限定されないが、塩基性溶液中に現像サンプルを入れて攪拌する方法や、現像液をスプレー状にして現像サンプルに噴射する方法等が挙げられる。

## 【0126】

本発明においては、特に、液温40に調整した1重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶

50

液を現像液に用い、スプレー現像機を用いて行う現像処理を例示することができる。ここで、スプレー現像機とは、現像液をスプレー状にしてサンプルに噴射する装置であれば特に限定されない。

#### 【0127】

ここで、感光性ドライフィルムレジストのパターンが描けるまでの現像時間は、パターンが描ける時間であればよいが、180秒以下の時間で現像できることが好ましく、90秒以下の時間で現像できることがより好ましく、60秒以下の時間で現像できることが最も好ましい。現像時間が180秒を超えると生産性が劣る傾向がある。

#### 【0128】

ここで、現像時間の目安として、Bステージ(半硬化)状態の感光性ドライフィルムレジストの溶解時間を測定する方法がある。具体的には、感光性ドライフィルムレジストを銅箔光沢面に貼り合わせたサンプルを、未露光の状態で、1重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液(液温40℃)を現像液として、スプレー圧0.85MPaで、スプレー現像処理を行うという方法である。このスプレー現像処理により、感光性ドライフィルムレジストが180秒以下の時間で溶解して除去されることが好ましい。感光性ドライフィルムレジストが溶解除去されるまでの時間が180秒を超えると、作業性が低下する傾向がある。

#### 【0129】

上記のように露光・現像処理が施された後、感光性ドライフィルムレジストに対して、加熱キュアを行うことにより、感光性ドライフィルムレジストが完全に硬化する。これにより、硬化した感光性ドライフィルムレジストは、プリント配線板の絶縁保護膜となる。

#### 【0130】

また、多層のプリント配線板を形成する場合には、プリント配線板の保護層を層間絶縁層とし、該層間絶縁層上に、さらにスパッタリングや鍍金、もしくは銅箔との貼り合わせ等を行った後、パターン回路を形成し、上記のように感光性ドライフィルムレジストをラミネートすればよい。これにより、多層のプリント配線板を作製することができる。

#### 【0131】

なお、本実施の形態では、感光性ドライフィルムレジストを、プリント配線板の絶縁保護材料または層間絶縁材料として用いる場合について説明したが、上記の用途以外に用いることも可能である。

#### 【実施例】

#### 【0132】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。感光性樹脂組成物の調製及び感光性ドライフィルムレジストの具体的な製造例、及びその物性の評価は次のようにして行った。

#### 【0133】

##### <感光性樹脂組成物の調製>

ジオキソランに(A)カルボキシル基及び/又は水酸基を有する可溶性ポリイミドを溶解させ、その固形分重量%(Sc)=30%として、可溶性ポリイミド溶液を調製した。この溶液に対して、(B)(メタ)アクリル系化合物、並びに必要に応じて(C)その他の成分を混合・攪拌し、最終的な固形分重量%(Sc)=50%となるように感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製した。ここで、固形分重量とは、有機溶媒以外の材料、すなわち(A)、(B)及び(C)成分の総重量を示し、有機溶媒以外の液体材料の重量は固形分として重量に含めるものとする。

#### 【0134】

##### <感光性ドライフィルムレジストの作製>

上記の感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を、乾燥後の厚み(感光性ドライフィルムレジストの厚み)が20~25µmになるように支持体フィルムに塗布した。支持体フィルムとしては、PETフィルム(東レ(株)製ルミラー、厚み25µm)を用いた。その後、支持体フィルム上の塗布層を100℃×2分間の条件で乾燥することによって、ジオキソ

ランを除去した。これにより、感光性ドライフィルムレジスト/PE Tフィルム(支持体フィルム)からなる2層構造シートを得た。なお、感光性ドライフィルムレジスト層はBステージ状態にある。

【0135】

続いて、上記2層構造シートにおける感光性ドライフィルムレジスト層の上に、ポリエチレンフィルム(タマポリ(株)製、GF-1、厚み40 $\mu$ m)をロール温度20、ニップ厚75000Pa $\cdot$ mの条件でロールラミネートして、保護フィルム/感光性ドライフィルムレジスト/PE Tフィルムの三層を有する三層構造シートを得た。

【0136】

<感光性ドライフィルムレジストの物性の評価>

上記のようにして調製された感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液及び製造された感光性ドライフィルムレジストについて、次に示す各項目の物性について評価を行った。具体的には現像性、耐熱性、及び密着信頼性(耐湿環境)についての評価を行った。

【0137】

<現像性>

まず、電解銅箔(三井金属(株)製、厚み35 $\mu$ m)を10重量%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチング(銅箔表面の防錆剤を除去する工程である)し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。感光性ドライフィルムレジストの保護フィルムを剥離後、前記電解銅箔(ソフトエッチング後)の光沢面に、100、75000Pa $\cdot$ mの条件でラミネートした。この積層体のPE Tフィルムの上に、100 $\times$ 100 $\mu$ m角及び200 $\times$ 200 $\mu$ m角の微細な四角を描いたマスクパターンをのせ、波長405nmの光を300mJ/cm<sup>2</sup>だけ露光した。このサンプルのPE Tフィルムを剥離した後、スプレー現像機(サンハヤト(株)製エッチングマシーンES-655D)を用いて、1重量%の水酸化ナトリウム水溶液(液温40)、スプレー圧0.85MPa、現像時間30秒間~180秒間の条件で現像した。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。光学顕微鏡で観察して少なくとも200 $\mu$ m $\times$ 200 $\mu$ m角の四角が現像できていれば合格とした。

【0138】

<耐熱性(半田耐熱性)>

銅箔(三井金属(株)製の電解銅箔、厚み35 $\mu$ m)を5cm角にカットし10重量%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチングし、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。次に4cm角にカットした感光性ドライフィルムレジストの保護フィルムを剥離し、上記電解銅箔(ソフトエッチング後)の光沢面に重ねて、100、75000Pa $\cdot$ mの条件でラミネートした。この貼り合わせサンプルの感光性ドライフィルムレジスト面に波長405nmの光を1000mJ/cm<sup>2</sup>露光した後、180で2時間キュアして硬化させた。このサンプルを1)常態(20/相対湿度40%の環境で24時間)、2)吸湿(40/相対湿度85%の環境で48時間)調湿した後に、260以上の溶融半田に30秒間ディップして半田処理を行った。クラック、膨れ、若しくは剥離が生じていなければ、合格とした。

【0139】

<密着信頼性(耐湿環境)>

保護フィルムを剥離した感光性ドライフィルムレジストを、ポリイミドフィルム((株)カネカ製、商品名NPI、ポリイミドフィルムの厚み25 $\mu$ m)に重ねて、100、75000Pa $\cdot$ mの条件でラミネートした。この貼り合わせサンプルの感光性ドライフィルムレジスト面に波長405nmの光を1000mJ/cm<sup>2</sup>露光した後、PE Tフィルムを剥離し、180で2時間キュアして硬化させた。このように作製した「ポリイミドフィルム/感光性カバーレイフィルム」積層体サンプルを85/85%RHで500時間、耐湿環境下においた後、サンプルを取り出し、クロスカットピール試験を行った。感光性カバーレイフィルムの剥離が無ければ合格、感光性カバーレイフィルムが剥離したり、フィルムが脆化していれば不合格とした。

10

20

30

40

50

## 【0140】

## &lt; 使用原料 &gt;

ポリイミドの原料としては、以下の市販品を使用した。ジフェニルスルホン - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物 (新日本理化 (株) 製、以下 D S D A と示す。)、4, 4' (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ) ビスフタル酸無水物 (G E 製、以下 B P A D A と示す。)、(2, 2' - ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエ - ト) - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物 (和歌山精化 (株) 製、以下 E S D A と示す。)、[ビス(4 - アミノ - 3 - カルボキシ)フェニル]メタン (和歌山精化 (株) 製、以下 M B A A と示す。)、シリコンジアミン (信越化学 (株) 製、製品名 K F - 8 0 1 0)、2, 2' - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (クラリアント製、以下 B I S - A P - A F と示す。)、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン (以下、B A P S - M と示す。)を用いた。

10

## 【0141】

また、ポリイミドの重量平均分子量は、東ソー社製 H L C 8 2 2 0 G P C を使用して、サイズ排除クロマトグラフィーにより、ポリエチレンオキシド換算で算出した。

## 【0142】

## (合成例 1 : カルボキシル基を有する可溶性ポリイミドの合成)

攪拌機を設置した 5 0 0 m l のセパラブルフラスコにジアミン M B A A 5 . 1 5 g (0 . 0 1 8 m o l)、ジメチルホルムアミド (以下、D M F ととも言う。)を 1 0 g 入れ、M B A A の D M F 溶液を調製した。B P A D A 7 . 8 1 g (0 . 0 1 5 m o l)、D S D A 5 . 3 7 g (0 . 0 1 5 m o l)、D M F 1 5 g 加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったらさらに、上記溶液に B A P S - M 1 . 2 9 g (0 . 0 0 3 m o l) を加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったら最後に、シリコンジアミン K F - 8 0 1 0 7 . 4 7 g (0 . 0 0 9 m o l) を加えて 1 時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり、真空オーブンで、2 0 0、6 6 0 P a の圧力で 2 時間減圧乾燥し、2 7 . 0 4 g のカルボキシル基を有するポリイミドを得た。この可溶性ポリイミドの重量平均分子量は 4 0 0 0 0 であった。可溶性ポリイミドのカルボキシル基 1 個あたりの重量平均分子量 (酸当量) は、7 2 2 である。

20

## 【0143】

## (合成例 2 : カルボキシル基を有する可溶性ポリイミドへのメタクリル基の導入)

合成例 1 で合成したカルボキシル基を有するポリイミド 2 0 . 0 g (0 . 0 2 2 m o l) を D M F 4 0 g に溶解し、メタクリル酸グリシジル 1 . 5 6 g (0 . 0 1 1 m o l)、トリエチルアミン 0 . 1 g (0 . 0 0 1 m o l)、重合禁止剤として、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩を 0 . 0 2 g 加え、8 0 で 5 時間攪拌を行った。この溶液をメタノール 5 0 0 m l に投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉碎後、メタノールで洗浄、乾燥して、2 1 . 2 g のメタクリル基を有するポリイミドを得た。この可溶性ポリイミドの重量平均分子量は 4 1 0 0 0 であった。可溶性ポリイミドのカルボキシル基 1 個あたりの重量平均分子量 (酸当量) は、1 5 1 1 である。

30

## 【0144】

## (合成例 3 : 水酸基を有する可溶性ポリイミドの合成)

攪拌機を設置した 5 0 0 m l のセパラブルフラスコにジアミン B I S - A P - A F 7 6 . 9 g (0 . 2 1 m o l)、D M F を 1 0 0 g 入れ、B I S - A P - A F の D M F 溶液を調製した。次に上記 D M F 溶液に、シリコンジアミン K F - 8 0 1 0 を 7 4 . 7 g (0 . 0 9 m o l) 添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、さらに、D S D A 1 0 7 . 5 g (0 . 3 0 m o l)、D M F 3 0 0 g を加えて約 1 時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オーブンで 2 0 0、6 6 0 P a の圧力で 2 時間減圧乾燥し、2 5 1 . 2 g の水酸基を有するポリイミドを得た。この可溶性ポリイミドの重量平均分子量は 3 4 0 0 0 であった。可溶性ポリイミドの水酸基 1 個あたりの重量平均分子量 (酸当量) は、5 9 1 である。

40

## 【0145】

50

(合成例4：カルボキシル基及び水酸基を有する可溶性ポリイミドの合成)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにジアミンMBAA 2.58g (0.009mol)、ジメチルホルムアミド(以下、DMFとも言う。)を10g入れ、MBAAのDMF溶液を調製した。BPADA 7.81g (0.015mol)、DSDA 5.37g (0.015mol)、DMFを15g加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったらさらに、上記溶液にBAPS-M 1.29g (0.003mol)を加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったらさらに、シリコンジアミンKF-8010を7.47g (0.009mol)加えて1時間激しく攪拌した。溶液が均一になったら最後に、BIS-AP-AF 3.30g (0.009mol)加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり、真空オーブンで、200、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、27.21gのカルボキシル基及び水酸基を有するポリイミドを得た。この可溶性ポリイミドの重量平均分子量は28000であった。可溶性ポリイミドのカルボキシル基及び/又は水酸基1個あたりの重量平均分子量(酸当量)は、743である。

10

【0146】

(実施例1)

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

合成例1で合成したポリイミド15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

【0147】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

20

【0148】

(A)可溶性ポリイミド

・合成例1で合成したポリイミド(固形分で換算)・・・100重量部

(B)(メタ)アクリル系化合物

・変性ビスフェノールA型のエポキシアクリレート(ダイセル・ユーシービー製、製品名Ebecryl 3708)・・・50重量部

(C)その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア819)・・・2重量部

30

エポキシ樹脂として、

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、製品名エピコート828)・・・30重量部

硬化剤として、

・4,4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM)・・・1重量部

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

現像性：100μm×100μm角の穴、200μm×200μm角の穴がともに現像できており合格。

40

耐熱性：常態、吸湿ともに、合格。

密着信頼性：合格

表1に結果をまとめて示した。

【0149】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
DSDAを原料の一部として用いたカルボキシル基及び／又は水酸基を有するポリイミド (重量部)	合成例 1 のポリ イミド 100	合成例 2 のポリ イミド 100	合成例 3 のポリ イミド 100	合成例 4 のポリ イミド 100	—	—	—
カルボキシシル基を有さず、かつ、水酸基を有さないポリイミド (重量部)	—	—	—	—	100	—	—
DSDAを原料の一部として用いていない、カルボキシシル基及び／又は水酸基を有するポリイミド (重量部)	—	—	—	—	—	—	100
アクリル系共重合体 (重量部)	—	—	—	—	—	100	—
(メタ) アクリル系化合物 (重量部)	50	50	60	75	50	50	60
光反応開始剤 (重量部)	2	2	2	2	2	2	2
エポキシ樹脂 (重量部)	30	10	10	20	30	10	10
硬化剤 (重量部)	1	—	—	—	1	—	—
現像性	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格
耐熱性	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格
密着信頼性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格

10

20

30

40

50

【 0 1 5 0 】

(実施例 2)

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

合成例 2 で合成したポリイミド 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量 % (S c) = 30 % の有機溶媒溶液を作製した。

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0151】

(A) 可溶性ポリイミド

・合成例 2 で合成したポリイミド (固形分で換算) . . . . . 100 重量部

(B) (メタ) アクリル系化合物

・ビスフェノール A 型のエポキシアクリレート (ダイセル・ユーシービー製、製品名 E b e c r y l 3 7 0 0 ) . . . . . 20 重量部

・ウレタンアクリレート (日本化薬製、製品名 C N - 9 8 0 ) . . . . . 30 重量部

(C) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製イルガキュア 8 1 9 ) . . . . . 2 重量部

エポキシ樹脂として、

・ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、製品名エピコート 8 2 8 ) . . . . . 10 重量部

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

現像性：100 μm × 100 μm 角の穴、200 μm × 200 μm 角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、合格。

密着信頼性：合格

表 1 に結果をまとめて示した。

【0152】

(実施例 3)

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

合成例 3 で合成したポリイミド 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量 % (S c) = 30 % の有機溶媒溶液を作製した。

【0153】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0154】

(A) 可溶性ポリイミド

・合成例 3 で合成したポリイミド (固形分で換算) . . . . . 100 重量部

(B) (メタ) アクリル系化合物

・ビスフェノール A E O 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 m + n 3 0 ) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、製品名 N K エステル A - B P E - 3 0 ) . . . . . 20 重量部

・イミドアクリレート (東亜合成製、製品名アロニックスト O - 1 4 2 9 ) . . . . . 10 重量部

・ウレタンアクリレート (日本化薬製、製品名 C N - 9 8 0 ) . . . . . 30 重量部

(C) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製イルガキュア 8 1 9 ) . . . . . 2 重量部

エポキシ樹脂として、

10

20

30

40

50

・ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、製品名エピコート 828）・・・10 重量部

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

現像性：100 μm × 100 μm 角の穴、200 μm × 200 μm 角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、合格。

密着信頼性：合格

表 1 に結果をまとめて示した。

【0155】

（実施例 4）

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

合成例 4 で合成したポリイミド 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量 % (S c) = 30 % の有機溶媒溶液を作製した。

【0156】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0157】

（A）可溶性ポリイミド

・合成例 4 で合成したポリイミド（固形分で換算）・・・100 重量部

（B）（メタ）アクリル系化合物

・変性ビスフェノール A 型のエポキシアクリレート（ダイセル・ユーシービー製、製品名 E b e c r y l 3708）・・・60 重量部

・ビスフェノール A 型のエポキシアクリレート（ダイセル・ユーシービー製、製品名 E b e c r y l 3700）・・・5 重量部

・イミドアクリレート（東亜合成製、製品名アロニックスト O - 1429）・・・10 重量部

（C）その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製イルガキュア 819）・・・2 重量部

エポキシ樹脂として、

・ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、製品名エピコート 828）・・・20 重量部

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

現像性：100 μm × 100 μm 角の穴、200 μm × 200 μm 角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、合格。

密着信頼性：合格

表 1 に結果をまとめて示した。

【0158】

（比較例 1）

<ベースポリマーの合成>

上記（A）成分のカルボキシル基及び / 又は水酸基を有するポリイミドの代わりに使用する感光性樹脂組成物の中で含有重量の最も大きいポリマー成分をベースポリマーと称する。

【0159】

（ポリイミド樹脂の合成）

攪拌機を設置した 500 ml のセパラブルフラスコに E S D A 173 g （0.30 m 50

10

20

30

40

50

o 1)、DMF 300 g を入れ、ESDA の DMF 溶液を調製した。次に上記 DMF 溶液に、BAPS - M86.5 g (0.20 mol) を DMF 100 g に溶解した溶液を添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、シリコンジアミン KF - 8010 を 83.5 g (0.10 mol) 加え、1 時間激しく攪拌した。

#### 【0160】

このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オーブンで 200、660 Pa の圧力で 2 時間減圧乾燥し、315 g のポリイミドを得た。このポリイミドは、イミド樹脂中にカルボキシル基若しくは水酸基を有さず、感光性基も導入されていない。

#### 【0161】

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

上記で合成したポリイミド 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30% の有機溶媒溶液を作製した。

#### 【0162】

実施例 1 の (A) 成分の代わりに上記で合成したポリイミドをベースポリマーとして用いること以外は、全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

#### 【0163】

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

現像性：100 μm × 100 μm 角の穴、200 μm × 200 μm 角の穴がともに現像できておらず不合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、合格。

密着信頼性：合格

表 1 に結果をまとめて示した。

#### 【0164】

このように、カルボキシル基及び / 又は水酸基を有さないポリイミドをベースポリマーとして用いると、耐熱性や密着信頼性は良好であったが、現像性が悪かった。

#### 【0165】

(比較例 2)

<ベースポリマーの合成>

原料として、メチルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、及びメタクリル酸のモノマーを用いた。これらのモノマー成分を、公知の方法を用いて共重合し、カルボキシル基含有共重合体を得た。この時の各モノマー成分の重合比は、メチルメタクリレート / n - ブチルメタクリレート / 2 - エチルヘキシルアクリレート / メタクリル酸 = 60 / 10 / 10 / 20 (重量基準) とした。

#### 【0166】

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

実施例 2 の (A) 成分の代わりに上記で合成したアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いること以外は、実施例 2 と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

#### 【0167】

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

現像性：100 μm × 100 μm 角の穴、200 μm × 200 μm 角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、不合格。

密着信頼性：合格

表 1 に結果をまとめて示した。

#### 【0168】

このように、芳香環を有さない構造のモノマーから合成されるアクリル系共重合体をベ

10

20

30

40

50

ースポリマーとして用いると、現像性は良好であるが、耐熱性が劣る結果となった。

【0169】

(比較例3)

(ポリイミド樹脂の合成)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにジアミンBIS-AP-AF 76.9g (0.21mol)、DMFを100g入れ、BIS-AP-AFのDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、シリコンジアミンKF-8010を74.7g (0.09mol)添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、さらに、ESDA 173.0g (0.30mol)、DMF 300gを加えて約1時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オーブンで200、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、317.2gの水酸基を有するポリイミドを得た。このポリイミドの重量平均分子量は36000であった。この可溶性ポリイミドのカルボキシル基及び/又は水酸基1個あたりの重量平均分子量(酸当量)は、871である。このポリイミドは、イミド樹脂中に水酸基を有するものの、DSDA(ジフェニルスルホン-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物)を原料の一部として用いていない。

10

【0170】

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

上記で合成したポリイミド15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

20

【0171】

実施例3の(A)成分の代わりに上記で合成したポリイミドをベースポリマーとして用いること以外は、全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0172】

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

現像性：100 $\mu$ m $\times$ 100 $\mu$ m角の穴、200 $\mu$ m $\times$ 200 $\mu$ m角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、合格。

密着信頼性：5%程度カパーレイの剥離があり、不合格。

30

【0173】

表1に結果をまとめて示した。

【0174】

このように、DSDAを原料の一部として用いていないポリイミドを使用すると、密着信頼性に劣ることがある。