

(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2010-6868

(P2010-6868A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 73/08 (2006.01)</b>	CO8G 73/08	4J034
<b>CO8G 18/64 (2006.01)</b>	CO8G 18/64	4J036
<b>CO8G 18/32 (2006.01)</b>	CO8G 18/32 A	4J043
<b>CO8G 18/34 (2006.01)</b>	CO8G 18/34 Z	4J127
<b>CO8G 18/10 (2006.01)</b>	CO8G 18/10	5E314
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 36 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-164939 (P2008-164939)  
 (22) 出願日 平成20年6月24日 (2008. 6. 24)

(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  
 (72) 発明者 関藤 由英  
 大津市下阪本6-33-7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な硬化膜及びその利用

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、微細加工が施され、硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が極めて低く、硬化膜の濡れ性が良好であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性に優れ、硬化後の基板の反りが小さいイミド系硬化膜及び硬化膜を有するプリント配線板を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも(1)硬化膜に直径300µm以下の円形開口部があり、(2)硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が1µg/cm<sup>2</sup>以下であり、(3)硬化膜の濡れ性が35mN/m以上であり、(4)硬化膜のIRスペクトル中にイミド基由来の吸収が確認できることを特徴とする硬化膜を用いることで上記問題点を改善することができる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも ( 1 ) 硬化膜に直径 3 0 0 μ m 以下の円形開口部があり、 ( 2 ) 硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が 1 μ g / c m<sup>2</sup> 以下であり、 ( 3 ) 硬化膜の濡れ性が 3 5 m N / m 以上であり、 ( 4 ) 硬化膜の I R スペクトル中にイミド基由来の吸収が確認できることを特徴とする硬化膜。

## 【請求項 2】

上記硬化膜が、 ( A ) イミド化したテトラカルボン酸、 ( B ) ジアミノ化合物及び / 又はイソシアネート系化合物、 ( C ) 感光性樹脂および ( D ) 光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られることを特徴とする請求項 1 記載の硬化膜。

10

## 【請求項 3】

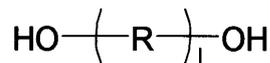
上記 ( A ) イミド化したテトラカルボン酸はテトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーであることを特徴とする請求項 2 記載の硬化膜。

## 【請求項 4】

上記テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーは、少なくとも ( a ) 下記一般式 ( 1 ) で示されるジオール化合物と、 ( b ) 下記一般式 ( 2 ) で示されるジイソシアネート化合物とを反応させて末端イソシアネート化合物を合成し、次いで ( c ) 下記一般式 ( 3 ) で示されるテトラカルボン酸二無水物を反応させて末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーを合成し、更に ( d ) 水及び / または 1 級アルコールを反応させて得られることを特徴とする請求項 3 記載の硬化膜。

20

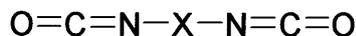
## 【化 1】



一般式 ( 1 )

( 式中、 R は 2 価の有機基を示し、 1 は 1 ~ 2 0 の整数である。 )

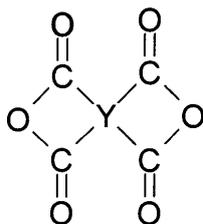
## 【化 2】



一般式 ( 2 )

( 式中、 X は 2 価の有機基を示す。 )

## 【化 3】



一般式 ( 3 )

40

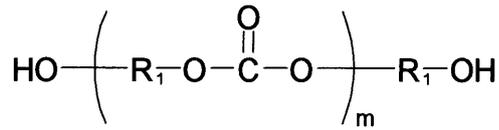
( 式中、 Y は 4 価の有機基を示す。 )

## 【請求項 5】

上記 ( a ) ジオール化合物は、少なくとも下記一般式 ( 4 ) で示されるポリカーボネートジオールを含むことを特徴とする請求項 4 記載の硬化膜。

50

## 【化 4】



一般式 (4)

(式中、複数個の R<sub>1</sub> はそれぞれ独立に 2 価の有機基を示し、m は 1 ~ 20 の整数である。)

## 【請求項 6】

上記イミド化したテトラカルボン酸は、更に側鎖にもカルボキシル基を含有することを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の硬化膜。

## 【請求項 7】

上記感光性樹脂組成物における (A) イミド化したテトラカルボン酸、(B) ジアミノ化合物及び / 又はイソシアネート系化合物、(C) 感光性樹脂および (D) 光重合開始剤は、(A) イミド化したテトラカルボン酸と (B) ジアミノ化合物及び / 又はイソシアネート系化合物を合計した固形分 100 重量部に対して、(C) 感光性樹脂が 10 ~ 200 重量部、(D) 光重合開始剤が、0.1 ~ 50 重量部となるように配合されていることを特徴とする請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化膜。

## 【請求項 8】

更に (E) 熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化膜。

## 【請求項 9】

上記 (E) 熱硬化性樹脂の配合割合が、(A) イミド化したテトラカルボン酸、(B) ジアミノ化合物及び / 又はイソシアネート系化合物、(C) 感光性樹脂および (D) 光重合開始剤を合計した固形分 100 重量部に対して、0.5 ~ 100 重量部となるように配合されていることを特徴とする請求項 8 記載の硬化膜。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の硬化膜を有す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】

この発明は、微細加工が施され、硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が極めて低く、硬化膜の濡れ性が良好であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性に優れ、硬化後の基板の反りが小さいイミド系硬化膜及び硬化膜を有するプリント配線板に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

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

## 【0003】

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

等で熱圧着する方法が一般的である。

【0004】

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

【0005】

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

10

【0006】

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

【0007】

例えば、末端ハーフエステル化イミドシロキサンオリゴマーを含有する感光性樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1～2参照。）。

20

【0008】

また、柔軟性、光硬化性、絶縁性に優れアルカリ現像が可能な、エチレン性不飽和結合を有するウレタン化合物を含む光重合性不飽和化合物を含有する感光性樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。

【特許文献1】特開2000-212446号公報

【特許文献2】特開2001-215702号公報

【特許文献3】特開2000-241969号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところが、上記の特許文献1～2に記載されている末端ハーフエステル化イミドシロキサンオリゴマーを含む樹脂組成物は、得られる硬化膜を回路基板材料に用いた場合、シロキサンジアミンに含まれる不純物であるシリコン系化合物が半導体の動作不良を誘発させ、また、加工工程においてシリコン系化合物が残留し、工程を汚染してしまうという問題がある。また、末端ハーフエステル化イミドシロキサンオリゴマーを含む樹脂組成物から形成される硬化膜を回路基板材料に用いた場合、硬化膜表面の濡れ性が悪く、各種封止剤との密着性が悪いという問題もある。

30

【0010】

上記の特許文献3に記載されているエチレン性不飽和結合を有するウレタン化合物を含む光重合性不飽和化合物を含有する感光性樹脂組成物は、ポリイミド型やポリアミド酸型の感光性樹脂組成物をカバーコートインクとして用いた場合と比べ、高温高湿下での電気絶縁信頼性や耐熱性に乏しいという問題がある。

40

【0011】

上記状況に鑑み、本発明の課題は、微細加工が施され、硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が極めて低く、硬化膜の濡れ性が良好であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性に優れ、硬化後の基板の反りが小さいイミド系硬化膜及び硬化膜を有するプリント配線板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、少なくとも(1)硬化膜に直径

50

300 μm以下の円形開口部があり、(2)硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が1 μg/cm<sup>2</sup>以下であり、(3)硬化膜の濡れ性が35 mN/m以上であり、(4)硬化膜のIRスペクトル中にイミド基由来の吸収が確認できることを特徴とする硬化膜から微細加工が施され、硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が極めて低く、硬化膜の濡れ性が良好であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性に優れ、硬化後の基板の反りが小さいイミド系硬化膜が得られることを見出した。

【0013】

すなわち、本願発明にかかる硬化膜は、少なくとも(1)硬化膜に直径300 μm以下の円形開口部があり、(2)硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が1 μg/cm<sup>2</sup>以下であり、(3)硬化膜の濡れ性が35 mN/m以上であり、(4)硬化膜のIRス

10

【0014】

また、本願発明にかかる硬化膜では、上記硬化膜が、(A)イミド化したテトラカルボン酸、(B)ジアミノ化合物及び/又はイソシアネート系化合物、(C)感光性樹脂および(D)光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られることを特徴としている。

【0015】

また、本願発明にかかる硬化膜では、上記(A)イミド化したテトラカルボン酸はテトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーである硬化膜であることを特徴としている。

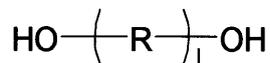
20

【0016】

また、本願発明にかかる硬化膜では、上記テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーは、少なくとも(a)下記一般式(1)で示されるジオール化合物と、(b)下記一般式(2)で示されるジイソシアネート化合物とを反応させて末端イソシアネート化合物を合成し、次いで(c)下記一般式(3)で示されるテトラカルボン酸二無水物を反応させて末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーを合成し、更に(d)水及び/または1級アルコールを反応させて得られる硬化膜であることを特徴としている。

【0017】

【化5】

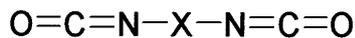


一般式(1)

(式中、Rは2価の有機基を示し、1は1~20の整数である。)

【0018】

【化6】



一般式(2)

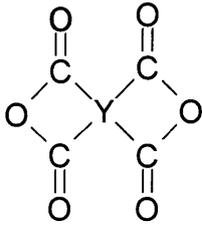
(式中、Xは2価の有機基を示す。)

【0019】

30

40

## 【化 7】



一般式 (3)

10

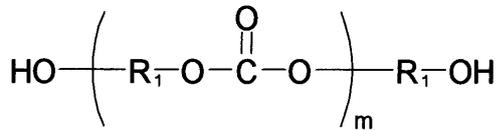
(式中、Yは4価の有機基を示す。)

## 【0020】

また、本願発明にかかる硬化膜では、上記(a)ジオール化合物は、少なくとも下記一般式(4)で示されるポリカーボネートジオールを含む硬化膜であることを特徴としている。

## 【0021】

## 【化 8】



20

一般式 (4)

(式中、複数個のR<sub>1</sub>はそれぞれ独立に2価の有機基を示し、mは1~20の整数である。)

## 【0022】

また、本願発明にかかる硬化膜では、上記イミド化したテトラカルボン酸は、更に側鎖にもカルボキシル基を含有する硬化膜であることを特徴としている。

30

## 【0023】

また、本願発明にかかる硬化膜では、上記感光性樹脂組成物における(A)イミド化したテトラカルボン酸、(B)ジアミノ化合物及び/又はイソシアネート系化合物、(C)感光性樹脂および(D)光重合開始剤は、(A)イミド化したテトラカルボン酸と(B)ジアミノ化合物及び/又はイソシアネート系化合物を合計した固形分100重量部に対して、(C)感光性樹脂が10~200重量部、(D)光重合開始剤が、0.1~50重量部となるように配合されていることを特徴としている。

## 【0024】

また、本願発明にかかる硬化膜では、更に(E)熱硬化性樹脂を含有することを特徴としている。

40

## 【0025】

また、本願発明にかかる硬化膜では、上記(E)熱硬化性樹脂の配合割合が、(A)イミド化したテトラカルボン酸、(B)ジアミノ化合物及び/又はイソシアネート系化合物、(C)感光性樹脂および(D)光重合開始剤を合計した固形分100重量部に対して、0.5~100重量部となるように配合されていることを特徴としている。

## 【0026】

また、本願発明にかかるプリント配線板は、上記硬化膜を有することを特徴としている。

## 【発明の効果】

## 【0027】

50

本願発明の硬化膜は、以上のように、(1) 少なくとも1) 硬化膜に直径300 μm以下の円形開口部があり、(2) 硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が1 μg/cm<sup>2</sup>以下であり、(3) 硬化膜の濡れ性が35 mN/m以上であり、(4) 硬化膜のIRスペクトル中にイミド基由来の吸収が確認できることを特徴とする硬化膜となるため、微細加工が施され、硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が極めて低く、硬化膜の濡れ性が良好であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性に優れ、硬化後の基板の反りが小さいイミド系硬化膜となる。従って、本願発明の硬化膜は、種々の回路基板の保護膜等に使用でき、優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下本願発明について詳細に説明する。

【0029】

本願発明の硬化膜は、少なくとも(1) 硬化膜に直径300 μm以下の円形開口部があり、(2) 硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が1 μg/cm<sup>2</sup>以下であり、(3) 硬化膜の濡れ性が35 mN/m以上であり、(4) 硬化膜のIRスペクトル中にイミド基由来の吸収が確認できる特徴を有するものである。

【0030】

本願発明における、硬化膜中の直径300 μm以下の円形開口部は、好ましくは、感光性樹脂組成物を基材上に塗工し、次いで、紫外線などの活性エネルギー線を照射して感光性樹脂組成物を感光させて露光部と未露光部を形成し、次いで、希アルカリ水溶液などの現像液を用いて現像し未露光部を除去することにより微細パターンを形成し、次いで加熱することにより得ることができる。

【0031】

上記方法により硬化膜に開口部を形成することにより、開口部の位置合わせ精度が非常に良好となり、開口部の上部・下部・壁面の形状安定性に優れ、均一なサイズの微小な開口部を一度に多量に形成することが可能となる。

【0032】

円形開口部の直径は300 μm以下、好ましくは、200 μm以下、更に好ましくは、150 μm以下である。上記範囲内に開口部の直径を制御することにより、硬化膜を有するプリント配線板の実装密度を向上させることができ、プリント配線板の小型・軽量・薄型化が可能となる。

【0033】

本願発明における硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量の測定方法は、特に限定はされないが、例えば下記の方法により測定することができる。

【0034】

まず硬化膜を10 cm × 10 cmのサイズに切り出し、抽出液(ヘキサン)300 mlに浸漬し、室温にて24時間放置する。硬化膜を抽出液から取り出し、抽出液をエバポレーターを用いて加熱・減圧しながら濃縮する。濃縮後、濃縮液を真空オープンに投入し、減圧下、40℃で12時間以上乾燥させる。得られた抽出物を精密天秤で秤量し、抽出物の定量を行う。得られた抽出物のFT-IR(赤外吸収スペクトル法)を測定し、1260 cm<sup>-1</sup>付近のスペクトルの強度を求め、予め作成した検量線を元にシリコン系化合物の定量を行う。

【0035】

上記方法により測定された硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量は1 μg/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは200 ng/cm<sup>2</sup>以下、更に好ましくは100 ng/cm<sup>2</sup>以下である。硬化膜抽出物中のシリコン系化合物の含有量が1 μg/cm<sup>2</sup>以上の場合には、経時でのシリコン系化合物のブリードアウトの可能性が極めて高くなり、また、加工工程においてもシリコン系化合物が残留しやすく、工程を汚染してしまう場合がある。

【0036】

本願発明の硬化膜の濡れ性とは、特定の試験溶液の液滴を硬化膜表面に接触させた時の

10

20

30

40

50

硬化膜表面の濡れ張力のことである。濡れ性の測定方法は、特に限定されないが、例えば J I S K 6 7 6 8 記載の方法によって測定することができる。

【 0 0 3 7 】

上記方法により測定された濡れ性は 3 5 m N / m 以上、好ましくは 3 6 m N / m 以上、更に好ましくは 3 7 m N / m 以上である。濡れ性が 3 5 m N / m 以下の場合は硬化膜の接着性に乏しく各種封止剤や接着剤との密着性に劣る場合がある。

【 0 0 3 8 】

本願発明の硬化膜の I R スペクトル中のイミド基由来の吸収は、 $1 7 5 0 \text{ cm}^{-1}$  付近のカルボニル基の吸収により特定される。硬化膜中にイミド系化合物が含有されることにより、耐熱性、電気絶縁信頼性、柔軟性、屈曲性にバランスの取れた硬化膜となる。

10

【 0 0 3 9 】

本願発明の硬化膜は、上記 ( 1 ) ~ ( 4 ) の条件を満たす硬化膜であれば得に限定はされないが、好ましくは、( A ) イミド化したテトラカルボン酸、( B ) ジアミノ化合物及び / 又はイソシアネート系化合物、( C ) 感光性樹脂および ( D ) 光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜が好ましい。

【 0 0 4 0 】

以下、( A ) イミド化したテトラカルボン酸、( B ) ジアミノ化合物及び / 又はイソシアネート系化合物、( C ) 感光性樹脂、( D ) 光重合開始剤、( E ) 熱硬化性樹脂、その他の成分、( A ) ~ ( D ) 又は ( A ) ~ ( E ) の混合方法、硬化膜の形成方法について説明する。

20

【 0 0 4 1 】

< ( A ) イミド化したテトラカルボン酸 >

本願発明で用いられるイミド化したテトラカルボン酸とは、構造中に少なくとも 2 つのイミド結合を有しており、末端がテトラカルボン酸になっている構造を有する化合物である。ここで、本願発明のイミド化したテトラカルボン酸は、分子量が小さい程、有機溶媒溶液への溶解度が向上するため好ましい。例えば、オリゴマーと呼ばれる、比較的分子量の低い重合体であることが好ましい。このようなテトラカルボン酸構造することで、イミド化しているにも拘らず、溶剤への溶解性を高めることができる。また、構造中の結合がアミド結合ではなく、イミド結合となっているので、貯蔵安定性に優れる。

【 0 0 4 2 】

また、( A ) イミド化したテトラカルボン酸は、加熱により鎖延長剤である ( B ) ジアミノ化合物及び / 又はイソシアネート系化合物と反応し、イミド基を生成しながら高分子量化する。このため、本願発明の感光性樹脂組成物は、露光・加熱前はオリゴマーやモノマーの混合物となり、溶媒に対する溶解性に非常に優れ、また溶液常態で長期間室温にて保管しても非常に安定である。このため、高濃度の溶液を作成することが可能となる。尚、( A ) イミド化したテトラカルボン酸と、鎖延長剤である ( B ) ジアミノ化合物及び / 又はイソシアネート系化合物の反応は 2 0 0 以下、1 6 0 ~ 1 7 0 程度の温度で進行するが、これは分子量が低いことに由来する分子骨格の運動性の高さにより、1 6 0 ~ 1 7 0 程度の硬化温度域においても、分子運動が活発に起こり、末端のカルボキシル基と鎖延長剤との衝突が十分に起こった結果、イミド基を生成しながら高分子量化反応が進行するものと推測している。

30

40

【 0 0 4 3 】

中でも、分子内にウレタン結合を有するテトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーを用いた場合、分子中にイミド骨格及びウレタン結合を有するため、イミド骨格由来の耐熱性や電気絶縁信頼性、ウレタン結合由来の耐薬品性や柔軟性に優れ、末端にカルボキシル基を有するため、希アルカリ水溶液に代表される現像液に可溶となり、露光・現像により微細加工が可能となる。

【 0 0 4 4 】

また、ポリカーボネートジオールを用いて得られるテトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーは、驚くべきことに、ポリカーボネート骨格の優れた耐薬品性のため、末端にカ

50

ルボキシル基を多く含有しているにも拘らず、露光部（硬化部）は現像液による塗膜の膨潤・溶解などのダメージが全く無く、未露光部（未硬化部）は末端にカルボキシル基を多く含有するため、短い現像時間で溶解し、非常に解像性の良いパターンが得られる。更に、分子骨格中にシロキサン骨格を含有しないため、得られる硬化膜表面の濡れ性が良好であり、種々の部材との密着性が非常に良好であるだけでなく、硬化膜からのシロキサン成分由来の不純物のブリードアウトが発生しないため、硬化膜をプリント配線板の絶縁膜などに用いた場合、半導体の動作不良を誘発させず、また、加工工程においてシリコン系化合物が残留し、工程を汚染することがない。

【0045】

<テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマー>

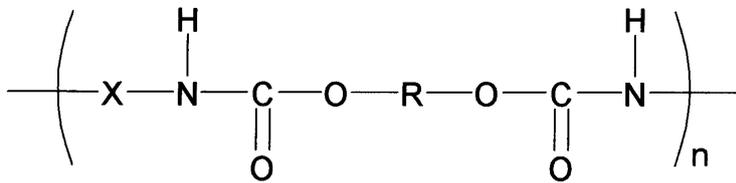
本願発明で用いられるテトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーとは、末端テトラカルボン酸を有し、内部にはウレタン構造を有し、イミド環が閉環している、数平均分子量がポリエチレングリコール換算で3万以下、より好ましくは2万以下のオリゴマーである。

【0046】

より具体的には、本願発明においてテトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーとは、主鎖骨格中にシロキサン結合を有さず、下記一般式（5）

【0047】

【化9】

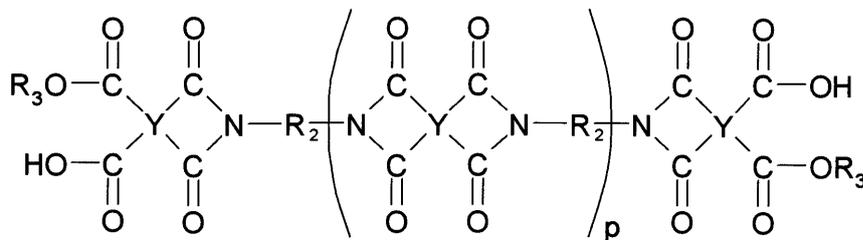


一般式（5）

（式中、R及びXはそれぞれ独立に2価の有機基を示し、nは1以上の整数を示す。）  
で示される、ウレタン結合を有する繰り返し単位を少なくとも1つ有しており、且つ、下記一般式（6）

【0048】

【化10】



一般式（6）

（式中、複数個のR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に2価の有機基を示し、Yはそれぞれ独立に4価の有機基を示し、pは0以上の整数を示す。）  
で示される、少なくとも2つのイミド結合、及び末端に4つのカルボキシル基を有する構造を有する化合物である。

【0049】

10

20

30

40

50

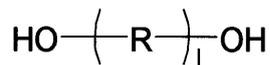
また、本願発明のテトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーの数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で、好ましくは30,000以下、より好ましくは20,000以下、特に好ましくは15,000以下である。上記範囲内に数平均分子量を制御して反応させることにより、テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーの有機溶媒への溶解性が向上するので好ましい。

【0050】

本願発明で用いられる(A)テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーは、上記構造を有しているものであれば特に限定はされるものではないが、より好ましくは、少なくとも(a)下記一般式(1)

【0051】

【化11】



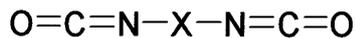
一般式(1)

(式中、Rは2価の有機基を示し、1は1~20の整数である。)

で示されるジオール化合物と、(b)下記一般式(2)

【0052】

【化12】



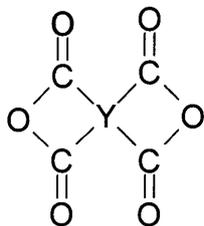
一般式(2)

(式中、Xは2価の有機基を示す。)

で示されるジイソシアネート化合物とを反応させ末端イソシアネート化合物を合成し、次いで(c)下記一般式(3)

【0053】

【化13】



一般式(3)

(式中、Yは4価の有機基を示す。)

で示されるテトラカルボン酸二無水物を反応させて末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーを合成し、更に(d)水及び/または1級アルコールを反応させることにより得られる。

【0054】

<(a)ジオール化合物>

本願発明で用いられる(a)ジオール化合物とは、一般式(1)で示される、分子内に2つの水酸基を有する分岐状又は直鎖状の化合物である。(a)ジオール化合物は、上記

10

20

30

40

50

構造であれば特に限定はされないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、2-メチル1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のアルキレンジオール、ジメチロールプロピオン酸(2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸)、ジメチロールブタン酸(2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸)、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸等のカルボキシル基含有ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、テトラメチレングリコールとネオペンチルグリコールとのランダム共重合体等のポリオキシアルキレンジオール、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオール、カーボネート骨格を有するポリカーボネートジオール、 $\epsilon$ -ブチラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン等のラクトン類を開環付加反応させて得られるポリカプロラクトンジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

10

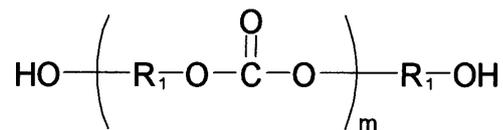
20

【0055】

(a) ジオール化合物としては、下記一般式(4)

【0056】

【化14】



一般式(4)

30

(式中、複数個の $\text{R}_1$ はそれぞれ独立に2価の有機基を示し、 $m$ は1~20の整数である。)

で示されるポリカーボネートジオールを用いることが特に好ましい。これにより、得られる硬化膜の耐熱性、柔軟性、耐水性、耐薬品性、高温高湿下での電気絶縁信頼性をさらに向上させることができる点で好ましい。

【0057】

上記ポリカーボネートジオールとしては、より具体的には、例えば、旭化成ケミカルズ株式会社製の商品名PCDL T-4671、T-4672、T-4691、T-4692、T-5650J、T-5651、T-5652、T-6001、T-6002、ダイセル化学工業株式会社製の商品名プラクセルCD CD205、CD205PL、CD205HL、CD210、CD210PL、CD210HL、CD220、CD220PL、CD220HL、クラレ株式会社製の商品名クラレポリオールC-1015N、C-1050、C-1065N、C-1090、C-2015N、C-2065N、C-2090、日本ポリウレタン工業株式会社製の商品名ニッポラン981、980R、982Rとして市販されているものが挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。上記ポリカーボネートジオールの数平均分子量は、ポリスチレン換算で好ましくは、500~5000、より好ましくは750~2500、特に好ましくは1000~2000である。上記ポリカーボネートジオールの数平均分子量が上記範囲内であることに

40

50

より、得られる硬化膜の耐薬品性、柔軟性を向上させることができる点で好ましい。数平均分子量が500未満の場合には、得られる硬化膜の柔軟性が低下する場合があります、5000以上の場合には、テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーの溶剤溶解性が低下する場合があります。

【0058】

更に好ましくは、上記ポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有ジオールとを組み合わせることにより、テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーの側鎖にもカルボキシル基を導入することができる。これにより、テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーの主鎖の分岐点が増えて結晶性が低下し、テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーの溶剤溶解性を向上させることができる点で好ましい。

10

【0059】

< (b) ジイソシアネート化合物 >

本願発明で用いられる (b) ジイソシアネート化合物とは、一般式 (2) で示される、分子内に2つのイソシアネート基を有する化合物である。

【0060】

かかる (b) ジイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタン - 2, 4 - ジイソシアネート、3, 2 - 又は 3, 3 - 又は 4, 2 - 又は 4, 3 - 又は 5, 2 - 又は 5, 3 - 又は 6, 2 - 又は 6, 3 - ジメチルジフェニルメタン - 2, 4 - ジイソシアネート、3, 2 - 又は 3, 3 - 又は 4, 2 - 又は 4, 3 - 又は 5, 2 - 又は 5, 3 - 又は 6, 2 - 又は 6, 3 - ジエチルジフェニルメタン - 2, 4 - ジイソシアネート、3, 2 - 又は 3, 3 - 又は 4, 2 - 又は 4, 3 - 又は 5, 2 - 又は 5, 3 - 又は 6, 2 - 又は 6, 3 - ジメトキシジフェニルメタン - 2, 4 - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4 - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 3, 3 - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 3, 4 - ジイソシアネート、ジフェニルエーテル - 4, 4 - ジイソシアネート、ベンゾフェノン - 4, 4 - ジイソシアネート、ジフェニルスルホン - 4, 4 - ジイソシアネート、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネート、トリレン - 2, 6 - ジイソシアネート、m - キシリレンジイソシアネート、p - キシリレンジイソシアネート、ナフタレン - 2, 6 - ジイソシアネート、4, 4 - [2, 2 - ビス (4 - フェノキシフェニル) プロパン] ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。これらを使用することは得られる硬化膜の耐熱性を上げる上で好ましい。また、経日変化を避けるために必要なブロック剤で安定化したものを使用してもよい。かかるブロック剤としては、アルコール、フェノール、オキシム等があるが、特に制限はない。

20

30

【0061】

(b) ジイソシアネート化合物としては、ジフェニルメタン - 4, 4 - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 3, 3 - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 3, 4 - ジイソシアネート、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネート、トリレン - 2, 6 - ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネートを用いることが特に好ましい。これにより、得られる硬化膜の耐熱性、耐水性をさらに向上させることができる点で好ましい。

40

【0062】

また、感光性樹脂組成物の現像性を向上させるためには、(b) ジイソシアネート化合物としては、トリレン - 2, 6 - ジイソシアネート、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートが好適に用いられる。

【0063】

< 末端イソシアネート化合物の合成方法 >

本願発明で用いられる (a) ジオール化合物と (b) ジイソシアネート化合物とを反応

50

させて得られる末端イソシアネート化合物の合成方法は、ジオール化合物とジイソシアネート化合物との配合量を、水酸基数とイソシアネート基数との比率が、イソシアネート基 / 水酸基 = 1 以上 2 . 1 0 以下、より好ましくは 1 . 1 0 以上 2 . 1 0 以下、さらに好ましくは 1 . 9 0 以上 2 . 1 0 以下になるように無溶媒あるいは有機溶媒中で反応させることで得られる。

【 0 0 6 4 】

また、2種類以上の(a)ジオール化合物を用いる場合、(b)ジイソシアネート化合物との反応は、2種類以上の(a)ジオール化合物を混合した後に行ってもよいし、それぞれの(a)ジオール化合物と(b)ジイソシアネート化合物とを別個に反応させてもよい。また、(a)ジオール化合物と(b)ジイソシアネート化合物とを反応させた後に、得られた末端イソシアネート化合物をさらに他の(a)ジオール化合物と反応させ、さらにこれを(b)ジイソシアネート化合物と反応させてもよい。また、2種類以上の(b)ジイソシアネート化合物を用いる場合も同様である。このようにして、所望の末端イソシアネート化合物を製造することができる。

10

【 0 0 6 5 】

(a)と(b)との反応温度は、40 ~ 160 とすることが好ましく、60 ~ 150 とすることがより好ましい。40 未満では反応時間が長くなり過ぎ、160 を超えると反応中に三次元化反応が生じてゲル化が起こり易い。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件により適宜選択することができる。また、必要に応じて、三級アミン類、アルカリ金属、アルカリ土類金属、錫、亜鉛、チタニウム、コバルト等の金属又は半金属化合物等の触媒存在下に反応を行っても良い。

20

【 0 0 6 6 】

上記反応は、無溶媒で反応させることもできるが、反応を制御する為には、有機溶媒系で反応させることが望ましく、例えば有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o - 、m - または p - クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 $\gamma$  - ブチロラクトンなどを挙げることができる。さらに必要に応じて、これらの有機極性溶媒とキシレンあるいはトルエンなどの芳香族炭化水素とを組み合わせることもできる。

30

【 0 0 6 7 】

更に、例えばメチルモノグリライム(1, 2 - ジメトキシエタン)、メチルジグリライム(ビス(2 - メトキシエチル)エーテル)、メチルトリグリライム(1, 2 - ビス(2 - メトキシエトキシ)エタン)、メチルトetraグリライム(ビス[2 - (2 - メトキシエトキシエチル)]エーテル)、エチルモノグリライム(1, 2 - ジエトキシエタン)、エチルジグリライム(ビス(2 - エトキシエチル)エーテル)、ブチルジグリライム(ビス(2 - ブトキシエチル)エーテル)等の対称グリコールジエーテル類、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、n - プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(別名、カルピトールアセテート、酢酸2 - (2 - ブトキシエトキシ)エチル)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート等のアセテート類や、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn - プロピルエーテル、プロピレングリコールn - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn - プロピルエーテル、

40

50

プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジオキソラン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類の溶剤を用いることもできる。中でも、副反応が生じにくいことから、対称グリコールジエーテル類を用いることが好ましい。

【0068】

反応の際に用いられる溶剂量は、反応溶液中の溶質重量濃度すなわち溶液濃度が5重量%以上90重量%以下となるような量とすることが望ましい。反応溶液中の溶質重量濃度は、更に好ましくは、10重量%以上80重量%以下とすることが望ましい。溶液濃度が5%以下の場合には、重合反応が起こりにくく反応速度が低下すると共に、所望の構造物質が得られない場合があるので好ましくない。

10

【0069】

また、上記反応で得られる末端イソシアネート化合物は、合成終了後に樹脂末端のイソシアネート基をアルコール類、ラクタム類、オキシム類等のブロック剤でブロックすることもできる。

【0070】

<末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーの合成方法>

本願発明で用いられる末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーは、上記のようにして得られた末端イソシアネート化合物に、次いでテトラカルボン酸二無水物を反応させることにより得ることができる。この時、末端イソシアネート化合物とテトラカルボン酸二無水物との配合量は、イソシアネート基数と酸二無水物基数の比率が、酸二無水物基/イソシアネート基 = 2.10以下であることが好ましく、1.10以上2.10以下であることがより好ましく、1.90以上2.10以下であることがさらに好ましい。また、末端イソシアネート化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応には、上記末端イソシアネート化合物の合成時に使用した溶媒をそのまま使用してもよいし、更に追加して上記の溶媒を加えることもできる。

20

【0071】

<テトラカルボン酸二無水物>

本願発明において末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーの合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば3,3',4,4'-ベンゾフェノン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'-オキシジフタル酸二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。

30

【0072】

末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーの合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物は、より好ましくは、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物である。これらを用いることで得られるテトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーの有機溶剤への溶解性を向上させることができるとともに、得られる硬化膜の耐薬品性を向上させる上で好ましい。

40

【0073】

また、上記テトラカルボン酸二無水物として、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物又は5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物を用いることが、感光性樹脂組成物中の他の材料との相溶性の観点からさらに好ましい。

50

## 【 0 0 7 4 】

本願発明で用いられる上記テトラカルボン酸二無水物の使用量は、上記末端イソシアネート化合物の製造に用いられたポリオール（より具体的にはジオール化合物）の使用量を1モルとした場合に、1.50モル以上2.50モル以下の割合で用いることが、テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーの両末端にカルボキシル基を配する上で好ましく、特に好ましい使用範囲は、1.90モル以上2.10モル以下の割合で使用することである。これにより、反応に寄与しないテトラカルボン酸二無水物を減らすことができるので好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

<末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーの製造方法>

末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーの製造方法における、末端イソシアネート化合物とテトラカルボン酸二無水物の反応方法としては種々の方法が挙げられる。その代表的な方法を下記に例記する。但し、末端にテトラカルボン酸二無水物を配する方法であればどのような方法を用いてもよい。

## 【 0 0 7 6 】

方法1：テトラカルボン酸二無水物を有機溶剤中に分散もしくは溶解させた溶液中に、徐々に末端イソシアネート化合物を添加する。このときの反応温度は、100以上300以下、より好ましくは、140以上250以下である。かかる温度に加熱して末端イソシアネート化合物が添加されたと同時に反応が生じてイミド化が進むことが好ましい。但し、低温で完全に末端イソシアネート化合物とテトラカルボン酸二無水物を溶解した後に、高温に加熱してイミド化する方法を用いてもよい。

## 【 0 0 7 7 】

方法2：テトラカルボン酸二無水物を有機溶剤中に分散もしくは溶解させた溶液中に、徐々に末端イソシアネート化合物を添加して溶解する。均一に溶解した溶液を100以上250以下に加熱した真空減圧乾燥機中で加熱・乾燥を行いながら真空に引くことでイミド化を行うことができる。

## 【 0 0 7 8 】

<テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーの合成>

上記の方法により得ることができる末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーに、水、及び/又は、1級アルコールを反応させることでテトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマーを得ることができる。なお、1級アルコールとしては特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を好適に用いることができる。

## 【 0 0 7 9 】

末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーと、水及び/又は1級アルコールとの反応方法としては、上記末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーに水及び/又は1級アルコールを、上記末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーの製造に使用したテトラカルボン酸二無水物のモル量の2.0倍以上300倍以下、より好ましくは、2.0倍以上200倍以下の割合で添加して、開環することが好ましい。この反応は、無溶剤で行うこともできるが、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、-ブチロラクトン、メチルモノグリライム（1,2-ジメトキシエタン）、メチルジグリライム（ビス（2-メトキシエチル）エーテル）、メチルトリグリライム（1,2-ビス（2-メトキシエトキシ）エタン）、メチルテトラグリライム（ビス〔2-（2-メトキシエトキシエチル）〕エーテル）、エチルモノグリライム（1,2-ジエトキシエタン）、エチルジグリライム（ビス（2-エトキシエチル）エーテル）、ブチルジグリライム（ビス（2-ブトキシエチル）エーテル）

10

20

30

40

50

等の対称グリコールジエーテル類、ブチロラクトンやN-メチル-2-ピロリドン、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、n-プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(別名、カルビトールアセテート、酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート等のアセテート類や、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジオキソラン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類の溶剤を用いることもできる。尚、必要に応じて低沸点のヘキサン、アセトン、トルエン、キシレン等も併用することができる。中でも特に対称グリコールジエーテル類がオリゴマーの溶解性が高いので望ましい。

10

20

## 【0080】

上記反応は、添加した水及び/又は1級アルコールが反応系外に出ない範囲で加熱することが好ましく、20以上150以下、上限はより好ましくは120以下の温度範囲で加熱することが反応を促進し易いので好ましい。尚、水及び/又は1級アルコールの添加量は、多い方が好ましいが、多すぎると他の添加樹脂の溶解度が低下するため、反応後に未反応物は取り除くことが好ましい。反応後に未反応物を取り除く際の温度は、添加した水及び/又は1級アルコールの沸点以上であることが好ましい。かかる温度で加熱することで未反応物を系外に除去することができる。

## 【0081】

<(B)ジアミノ化合物及び/又はイソシアネート系化合物>

本願発明で(B)成分として用いられるジアミノ化合物とは、アミノ基を2つ以上有する化合物である。好ましくは、一般式(7)

30

## 【0082】

## 【化15】



一般式(7)

(式中、R<sub>4</sub>は、2価の有機基である。)  
で示される芳香族ジアミンである。

40

## 【0083】

上記ジアミノ化合物としては、より具体的には、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルホキシド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'

50

' - ジアミノベンゾフェノン、 3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、 3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、 3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、 ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、 ビス[4 - (アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、 (4 - アミノフェノキシフェニル)(3 - アミノフェノキシフェニル)フェニル]スルホキシド、 ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、 ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、 (4 - アミノフェノキシフェニル)(3 - アミノフェノキシフェニル)フェニル]スルホン、 ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、 ビス[4 - (アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、 (4 - アミノフェノキシフェニル)(3 - アミノフェノキシフェニル)フェニル]スルフィド、 3, 3' - ジアミノベンズアニリド、 3, 4' - ジアミノベンズアニリド、 4, 4' - ジアミノベンズアニリド、 ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、 ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、 [4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)][4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)]メタン、 1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、 1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、 1, 1 - [4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)][4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)]エタン、 1, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、 1, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、 1, 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)][4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)]エタン、 2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、 2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、 2, 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)][4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)]プロパン、 2, 2 - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、 2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、 2, 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)][4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、 1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、 1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、 1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、 1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、 4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ピフェニル、 ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、 ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、 ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、 ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、 ポリテトラメチレンオキシド - ジ - P - アミノベンゾエート、 ポリ(テトラメチレン/3 - メチルテトラメチレンエーテル)グリコールビス(4 - アミノベンゾエート)、 トリメチレン - ビス(4 - アミノベンゾエート)、 p - フェニレン - ビス(4 - アミノベンゾエート)、 m - フェニレン - ビス(4 - アミノベンゾエート)、 ビスフェノール A - ビス(4 - アミノベンゾエート)、 2, 4 - ジアミノ安息香酸、 2, 5 - ジアミノ安息香酸、 3, 5 - ジアミノ安息香酸、 3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシピフェニル、 4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシピフェニル、 4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジカルボキシピフェニル、 [ビス(4 - アミノ - 2 - カルボキシ)フェニル]メタン、 [ビス(4 - アミノ - 3 - カルボキシ)フェニル]メタン、 [ビス(3 - アミノ - 4 - カルボキシ)フェニル]メタン、 [ビス(3 - アミノ - 5 - カルボキシ)フェニル]メタン、 2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - カルボキシフェニル]プロパン、 2, 2 - ビス[4 - アミノ - 3 - カルボキシフェニル]プロパン、 2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、 2, 2 - ビス[4 - アミノ - 3 - カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、 3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシジフェニルエーテル、 4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシジフェニルエーテル、 4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジカルボキシジフェニルエーテル、 3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシジフェニルスルホン、 4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシジフェニルスルホン、 4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジカル

ボキシジフェニルスルホン、2, 3 - ジアミノフェノール、2, 4 - ジアミノフェノール、2, 5 - ジアミノフェノール、3, 5 - ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2', 5, 5' - テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルメタン等のジヒドロキシジフェニルメタン類、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル]プロパン等のビス[ヒドロキシフェニル]プロパン類、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、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等のビス[ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルスルホン等のジヒドロキシジフェニルスルホン類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジフェニルスルフィド類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジフェニルスルホキシド類、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - カルボキシフェニル]プロパン、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類を挙げることができる。これらは単独であるいは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0084】

特に本願発明の感光性樹脂組成物に好適に用いることのできるジアミノ化合物は、m - フェニレンジアミン、ビス(3 - アミノフェニル)スルホン、ビス(4 - アミノフェニル)スルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミンである。上記芳香族ジアミンを用いることで得られる硬化膜の耐熱性が向上するので望ましい。

【0085】

また、本願発明で(B)成分として用いられるイソシアネート系化合物とは、イソシアネート基を2つ以上有する化合物である。

【0086】

かかるイソシアネート系化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメ

タンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等のジイソシアネートである。特に本願発明に好適に用いられるイソシアネート系化合物は、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートである。

10

## 【0087】

上記イソシアネート系化合物を用いることで感光性樹脂組成物を硬化したときに得られる硬化被膜に高い耐熱性を付与できるので好ましい。

## 【0088】

また、本願発明では、上記イソシアネート系化合物をブロック剤で安定化したブロックイソシアネート化合物等を使用することができる。上記ブロックイソシアネート化合物とは、常温では不活性であり、加熱されることにより、オキシム類、ジケトン類、フェノール類、カプロラクタム類等のブロック剤が解離してイソシアネート基を再生する化合物であり、例えば、旭化成ケミカルズ株式会社製の商品名デュラネート17B-60PX、デュラネートTPA-B80E、デュラネートMF-B60X、デュラネートMF-K60X、デュラネートE402-B80T、三井化学ポリウレタン株式会社製の商品名タケネートB-830、タケネートB-815N、タケネートB-846N、タケネートB-882N、日本ポリウレタン工業株式会社製の商品名コロネートAP-M、コロネート2503、コロネート2507、コロネート2513、コロネート2515、ミリオネートMS-50等が挙げられる。特に本願発明に好適に用いられるブロックイソシアネート化合物は、ブロック剤の解離温度が160以下であるヘキサメチレンジイソシアネート系イソシアヌレート型、ピウレット型、アダクト型等のブロックイソシアネート化合物、水添ジフェニルメタンジイソシアネート系、水添キシリレンジイソシアネート系ブロックイソシアネート化合物である。

20

## 【0089】

上記ブロックイソシアネート化合物を用いることで感光性樹脂組成物を硬化したときに得られる硬化被膜に高い基材との接着性を付与できるので好ましい。

30

## 【0090】

また、これらイソシアネート系化合物は単独で、或いは2種類以上を組み合わせることができる。

## 【0091】

また、(B)成分としては、上記ジアミノ化合物と、イソシアネート系化合物とを、それぞれ単独で用いてもよいし、組み合わせ用いてもよい。

## 【0092】

本願発明における(B)ジアミノ化合物及び/又はイソシアネート系化合物の配合量は、感光性樹脂組成物における(A)成分と(B)成分とが、  
 (a) (A)成分のテトラカルボン酸二無水物のモル量、  
 (b) (A)成分の末端イソシアネート化合物のモル量、  
 (c) (B)成分のジアミノ化合物及び/又はイソシアネート系化合物のモル量  
 とした場合に、 $(a) / ((b) + (c))$ が0.80以上1.20以下になるように配合されていることが好ましい。

40

## 【0093】

(B)ジアミノ化合物及び/又はイソシアネート系化合物の配合量を上記範囲にすることで、感光性樹脂組成物を熱硬化させる際、イミド化反応が進み易くなり、高分子量のポリイミド樹脂が得られることになるので、耐熱性が向上するため好ましい。

50

## 【 0 0 9 4 】

## &lt; ( C ) 感光性樹脂 &gt;

本願発明における ( C ) 感光性樹脂とは、光重合開始剤により化学結合が形成される樹脂である。その中でも分子内に不飽和二重結合を少なくとも1つ有する樹脂であることが好ましい。さらには、上記不飽和二重結合は、アクリル基 (  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{基}$  )、メタアクリロイル基 (  $\text{CH} = \text{C} (\text{CH}_3) - \text{基}$  ) もしくはビニル基 (  $-\text{CH} = \text{CH} - \text{基}$  ) であることが好ましい。

## 【 0 0 9 5 】

かかる ( C ) 感光性樹脂としては、例えばビスフェノール F EO 変性 (  $n = 2 \sim 50$  ) ジアクリレート、ビスフェノール A EO 変性 (  $n = 2 \sim 50$  ) ジアクリレート、ビスフェノール S EO 変性 (  $n = 2 \sim 50$  ) ジアクリレート、ビスフェノール F EO 変性 (  $n = 2 \sim 50$  ) ジメタクリレート、ビスフェノール A EO 変性 (  $n = 2 \sim 50$  ) ジメタクリレート、ビスフェノール S EO 変性 (  $n = 2 \sim 50$  ) ジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 $\alpha$  - メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、 $\alpha$  - メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 $\alpha$  - アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロキシプロパン、2, 2 - ビス [ 4 - (メタクリロキシエトキシ) フェニル ] プロパン、2, 2 - ビス [ 4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ) フェニル ] プロパン、2, 2 - ビス [ 4 - (メタクリロキシ・ポリエトキシ) フェニル ] プロパン、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2 - ビス [ 4 - (アクリロキシ・ジエトキシ) フェニル ] プロパン、2, 2 - ビス [ 4 - (アクリロキシ・ポリエトキシ) フェニル ] プロパン、2 - ヒドロキシ - 1 - アクリロキシ - 3 - メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1 - アクリロイルオキシプロピル - 2 - フタレート、イソステアシルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6 - メキサジオールジメタクリレート、1, 9 - ノナンジオールメタクリレート、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオールジメタクリレート、1, 4 - シクロヘキサジメタノールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジ

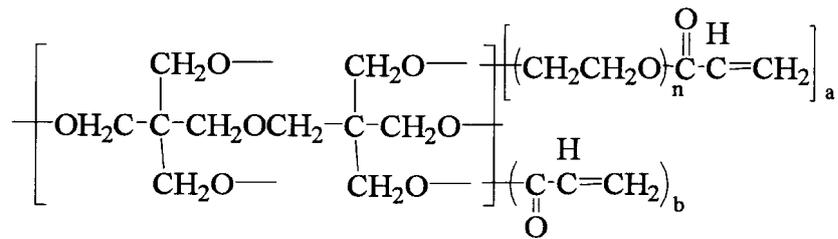
メタノールジアクリレート、2,2-水添ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)、ペンタスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアリルエーテル、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリル1,3,5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、アロパービタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1,3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリルスルフィドジアリルマレエート、4,4'-イソプロピリデンジフェノールジメタクリレート、4,4'-イソプロピリデンジフェノールジアクリレート、等が好ましいが、これらに限定されない。特に、ジアクリレートあるいはメタアクリレートの一分子中に含まれるEO(エチレンオキサイド)の繰り返し単位が、2~50の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは2~40である。EOの繰り返し単位が2~50の範囲の物を使用することにより、感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液に代表される水系現像液への溶解性が向上し、現像時間が短縮される。更に、感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜中に応力が残りにくく、例えばプリント配線板の中でも、ポリイミド樹脂を基材とするフレキシブルプリント配線板上に積層した際に、プリント配線板のカールを抑えることができるなどの特徴を有する。

#### 【0096】

特に、上記EO変性のジアクリレート或いは、ジメタクリレートと、アクリル基もしくは、メタクリル基を3以上有するアクリル樹脂を併用することが現像性を高める上で特に好ましく、例えばエトキシ化イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸EO変性トリメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、2,2,2-トリスアクリロイロキシメチルエチルコハク酸、2,2,2-トリスアクリロイロキシメチルエチルフタル酸、プロポキシ化ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、プロポキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、下記一般式(8)

#### 【0097】

【化 1 6】



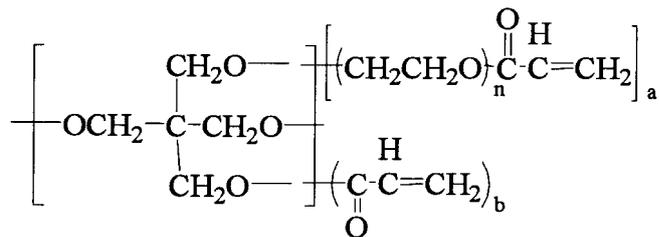
一般式 (8)

10

(式中、 $a + b = 6$ 、 $n = 12$ である。)で表される化合物、下記一般式(9)

【0098】

【化 1 7】



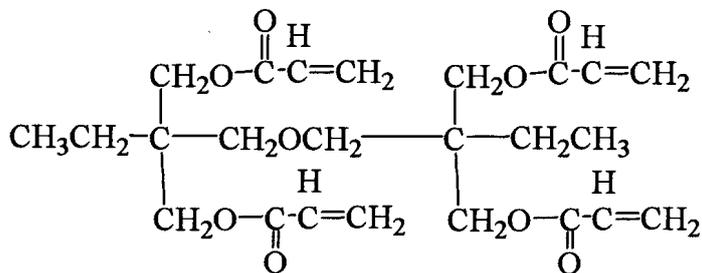
一般式 (9)

20

(式中、 $a + b = 4$ 、 $n = 4$ である。)で表される化合物、下記式(10)

【0099】

【化 1 8】



式 (10)

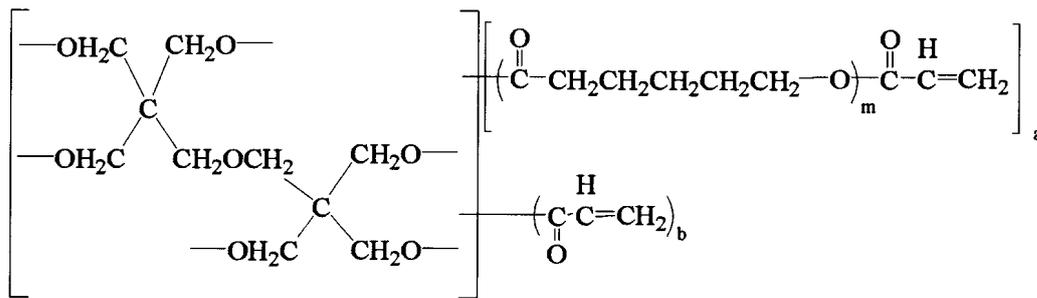
30

40

で表される化合物、下記一般式(11)

【0100】

【化 1 9】



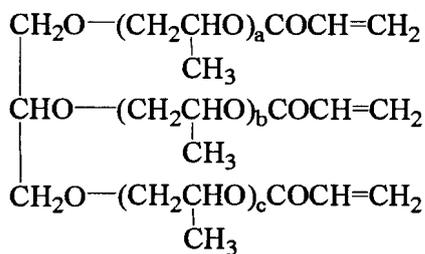
10

一般式 (1 1)

(式中、 $m = 1$ 、 $a = 2$ 、 $b = 4$ もしくは、 $m = 1$ 、 $a = 3$ 、 $b = 3$ もしくは、 $m = 1$ 、 $a = 6$ 、 $b = 0$ もしくは、 $m = 2$ 、 $a = 6$ 、 $b = 0$ である。)で表される化合物、下記一般式 (1 2)

【0 1 0 1】

【化 2 0】



20

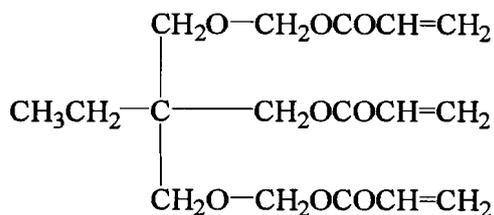
一般式 (1 2)

30

(式中、 $a + b + c = 3.6$ である。)で表される化合物、下記式 (1 3)

【0 1 0 2】

【化 2 1】



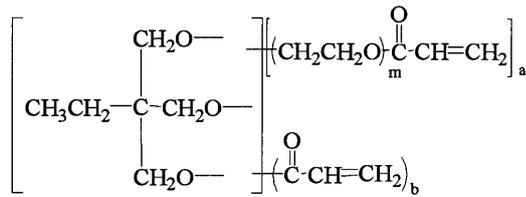
40

式 (1 3)

で表される化合物、下記一般式 (1 4)

【0 1 0 3】

## 【化 2 2】



一般式 (14)

(式中、 $m \cdot a = 3$ 、 $a + b = 3$ 、ここで「 $m \cdot a$ 」は、 $m$ と $a$ との積である。)で表される化合物等のアクリル樹脂が好適に用いられる。

10

## 【0104】

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

## 【0105】

この他、エポキシ変性のアクリル(メタクリル)樹脂や、ウレタン変性のアクリル(メタクリル)樹脂、ポリエステル変性のアクリル(メタクリル)樹脂等のような感光性樹脂を用いてもよい。

20

## 【0106】

尚、感光性樹脂としては、1種を使用することも可能であるが、2種以上を併用することが、光硬化後の硬化膜の耐熱性を向上させる上で好ましい。

## 【0107】

<(D)光重合開始剤>

本願発明における(D)光重合開始剤とは、UVなどのエネルギーによって活性化し、感光性樹脂の反応を開始・促進させる化合物である。かかる(D)光重合開始剤としては、例えば、ミヒラ-ズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4',4''-トリス(ジメチルアミノ)トリフェニルメタン、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ジイミダゾール、アセトフェノン、ベンゾイン、2-メチルベンゾイン、ベンゾインメチルエ-テル、ベンゾインエチルエ-テル、ベンゾインイソプロピルエ-テル、ベンゾインイソブチルエ-テル、2-t-ブチルアントラキノン、1,2-ベンゾ-9,10-アントラキノン、メチルアントラキノン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジアセチルベンジル、ベンジルジメチルケタ-ル、ベンジルジエチルケタ-ル、2(2'-フリルエチリデン)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2[2'(5''-メチルフリル)エチリデン]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドカルコン、ジ(テトラアルキルアンモニウム)-4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルフォネ-ト、2,2'-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン

30

40

50

- 1 - ケトン、ビス ( n 5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル ) - ビス ( 2 , 6 - ジフルオロ - 3 - ( 1 H - ピロール - 1 - イル ) - フェニル ) チタニウム、 1 , 2 - オクタノジオン、 1 - [ 4 - ( フェニルチオ ) - , 2 - ( O - ベンゾイルオキシム ) ]、ヨードニウム、 ( 4 - メチルフェニル ) [ 4 - ( 2 - メチルプロピル ) フェニル ] - ヘキサフルオロフォスフェート ( 1 - )、エチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、 2 - エチルヘキシル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、エタノン、 1 - [ 9 - エチル - 6 - ( 2 - メチルベンゾイル ) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ] - , 1 - ( O - アセチルオキシム ) などが挙げられる。上記光重合開始剤は適宜選択することが望ましく、 1 種以上を混合させて用いることが望ましい。

#### 【 0 1 0 8 】

本願発明の感光性樹脂組成物における ( A ) 成分、 ( B ) 成分、 ( C ) 成分および ( D ) 成分は、 ( A ) 成分と ( B ) 成分を合計した固形分 1 0 0 重量部に対して、 ( C ) 成分が、 1 0 ~ 2 0 0 重量部、 ( D ) 成分が、 0 . 1 ~ 5 0 重量部となるように配合されていることが好ましい。

#### 【 0 1 0 9 】

上記配合割合にすることで最終的に得られる硬化膜の諸特性 ( 電気絶縁信頼性等 ) が向上するので好ましい。

#### 【 0 1 1 0 】

( C ) 感光性樹脂が上記範囲よりも少ない場合には、感光性樹脂組成物を光硬化した後の硬化被膜の耐熱性が低下すると共に、露光・現像したときのコントラストがつきにくくなるので好ましくない場合がある。そのため、上記範囲内にすることで露光・現像時の解像度を最適な範囲にすることが可能となる。

#### 【 0 1 1 1 】

( D ) 光重合開始剤が上記範囲よりも少ない場合には、光照射時のアクリル樹脂の硬化反応が起こりにくく、硬化が不十分となることが多い場合がある。また、多すぎた場合には、光照射量の調整が難しくなり、過露光状態となる場合がある。そのため、光硬化反応を効率良く進めるためには上記範囲内に調整することが好ましい。

#### 【 0 1 1 2 】

< ( E ) 熱硬化性樹脂 >

本願発明における ( E ) 熱硬化性樹脂とは、加熱により架橋構造を生成し、熱硬化剤として機能する化合物である。例えば、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂；高分子鎖の側鎖または末端にアリル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、等の反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性高分子等を用いることができる。上記熱硬化性成分、すなわち、 ( E ) 熱硬化性樹脂は、 1 種又は 2 種以上を適宜組み合わせ用いればよい。

#### 【 0 1 1 3 】

( E ) 熱硬化性樹脂としては、この中でも、エポキシ樹脂を用いることがより好ましい。エポキシ樹脂成分を含有することにより、感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化膜に対して耐熱性を付与できると共に、金属箔等の導体や回路基板に対する接着性を付与することができる。

#### 【 0 1 1 4 】

上記エポキシ樹脂とは、分子内に少なくとも 2 個のエポキシ基を含む化合物であり、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名 j E R 8 2 8、j E R 1 0 0 1、j E R 1 0 0 2、株式会社 A D E K A 製の商品名 アデカレジン E P - 4 1 0 0 E、アデカレジン E P - 4 3 0 0 E、日本化薬株式会社製の商品名 R E - 3 1 0 S、R E - 4 1 0 S、大日本インキ株式会社製の商品名エピクロン 8 4 0 S、エピクロン 8 5 0 S、エピクロン 1 0 5 0、エピクロン 7 0 5 0、東都化成株式会社製の商品名エポトート Y D - 1 1 5、エポトート Y D - 1 2 7、エポトート Y D - 1 2 8、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の

10

20

30

40

50

商品名 j E R 8 0 6、j E R 8 0 7、株式会社 A D E K A 製の商品名 アデカレジン E P - 4 9 0 1 E、アデカレジン E P - 4 9 3 0、アデカレジン E P - 4 9 5 0、日本化薬株式会社製の商品名 R E - 3 0 3 S、R E - 3 0 4 S、R E - 4 0 3 S、R E - 4 0 4 S、大日本インキ株式会社製の商品名 エピクロン 8 3 0、エピクロン 8 3 5、東都化成株式会社製の商品名 エポトート Y D F - 1 7 0、エポトート Y D F - 1 7 5 S、エポトート Y D F - 2 0 0 1、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂としては、大日本インキ株式会社製の商品名 エピクロン E X A - 1 5 1 4、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名 j E R Y X 8 0 0 0、j E R Y X 8 0 3 4、j E R Y L 7 1 7 0、株式会社 A D E K A 製の商品名 アデカレジン E P - 4 0 8 0 E、大日本インキ株式会社製の商品名 エピクロン E X A - 7 0 1 5、東都化成株式会社製の商品名 エポトート Y D - 3 0 0 0、エポトート Y D - 4 0 0 0 D、ピフェニル型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名 j E R Y X 4 0 0 0、j E R Y L 6 1 2 1 H、j E R Y L 6 6 4 0、j E R Y L 6 6 7 7、日本化薬株式会社製の商品名 N C - 3 0 0 0、N C - 3 0 0 0 H、フェノキシ型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名 j E R 1 2 5 6、j E R 4 2 5 0、j E R 4 2 7 5、ナフタレン型エポキシ樹脂としては、大日本インキ株式会社製の商品名 エピクロン H P - 4 0 3 2、エピクロン H P - 4 7 0 0、エピクロン H P - 4 2 0 0、日本化薬株式会社製の商品名 N C - 7 0 0 0 L、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名 j E R 1 5 2、j E R 1 5 4、日本化薬株式会社製の商品名 E P P N - 2 0 1 - L、大日本インキ株式会社製の商品名 エピクロン N - 7 4 0、エピクロン N - 7 7 0、東都化成株式会社製の商品名 エポトート Y D P N - 6 3 8、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名 E O C N - 1 0 2 0、E O C N - 1 0 2 S、E O C N - 1 0 3 S、E O C N - 1 0 4 S、大日本インキ株式会社製の商品名 エピクロン N - 6 6 0、エピクロン N - 6 7 0、エピクロン N - 6 8 0、エピクロン N - 6 9 5、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名 E P P N - 5 0 1 H、E P P N - 5 0 1 H Y、E P P N - 5 0 2 H、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名 X D - 1 0 0 0、大日本インキ株式会社製の商品名 エピクロン H P - 7 2 0 0、アミン型エポキシ樹脂としては、東都化成株式会社の商品名 エポトート Y H - 4 3 4、エポトート Y H - 4 3 4 L、可とう性エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名 j E R 8 7 1、j E R 8 7 2、j E R Y L 7 1 7 5、j E R Y L 7 2 1 7、大日本インキ株式会社製の商品名 エピクロン E X A - 4 8 5 0、ウレタン変性エポキシ樹脂としては、株式会社 A D E K A 製の商品名 アデカレジン E P U - 6、アデカレジン E P U - 7 3、アデカレジン E P U - 7 8 - 1 1、ゴム変性エポキシ樹脂としては、株式会社 A D E K A 製の商品名 アデカレジン E P R - 4 0 2 3、アデカレジン E P R - 4 0 2 6、アデカレジン E P R - 1 3 0 9、キレート変性エポキシ樹脂としては、株式会社 A D E K A 製の商品名 アデカレジン E P - 4 9 - 1 0、アデカレジン E P - 4 9 - 2 0 等が挙げられる。

#### 【 0 1 1 5 】

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

#### 【 0 1 1 6 】

また、硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物； 3 級アミン系、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエタノールアミン等のアミン系化合物； 1, 8 - ジアザ - ビシクロ [ 5, 4, 0 ] - 7 - ウンデセニウムテトラフェニルボレート等のボレート系化合物等、イミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - イソプロピルイミダゾール、2, 4 - ジメチルイミダゾール

、 2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール等のイミダゾール類 ; 2 - メチルイミダゾリン、 2 - エチルイミダゾリン、 2 - イソプロピルイミダゾリン、 2 - フェニルイミダゾリン、 2 - ウンデシルイミダゾリン、 2 , 4 - ジメチルイミダゾリン、 2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾリン等のイミダゾリン類 ; 2 , 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - メチルイミダゾリル - ( 1 ' ) ] - エチル - s - トリアジン、 2 , 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - ウンデシルイミダゾリル - ( 1 ' ) ] - エチル - s - トリアジン、 2 , 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - エチル - 4 ' - メチルイミダゾリル - ( 1 ' ) ] - エチル - s - トリアジン等のアジン系イミダゾール類等が挙げられ、これらを単独で又は 2 種類以上を組み合わせて使用できる。

【 0 1 1 7 】

本願発明の感光性樹脂組成物における ( E ) 成分は、 ( A ) 成分、 ( B ) 成分、 ( C ) 成分、及び ( D ) 成分を合計した 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 0 重量部、さらに好ましくは、 1 ~ 5 0 重量部、特に好ましくは、 5 ~ 2 0 重量部である。

【 0 1 1 8 】

上記範囲内に ( E ) 成分の量を調整することにより、感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜の耐熱性、耐薬品性、電気絶縁信頼性を向上することができるので好ましい。

【 0 1 1 9 】

( E ) 成分が上記範囲よりも少ない場合には、感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜の耐熱性、電気絶縁信頼性に劣る場合がある。また、 ( E ) 成分が上記範囲よりも多い場合には、感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜が脆くなり柔軟性に劣り、硬化膜の反りも大きくなる場合がある。

【 0 1 2 0 】

< その他の成分 >

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

【 0 1 2 1 】

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

【 0 1 2 2 】

< ( A ) ~ ( D ) 又は ( A ) ~ ( E ) の混合方法 >

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

【 0 1 2 3 】

< 硬化膜の形成方法 >

本願発明の硬化膜は、以下のようにして形成することができる。先ず上記の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥して有機溶媒を除去する。基板への塗布はスクリーン印刷

10

20

30

40

50

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

#### 【0124】

上記現像液としては、アルカリ水溶液を使用することが好ましく、この現像液には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*N*-メチル-2-ピロリドン等の水溶性有機溶媒が含有されていてもよい。上記のアルカリ性水溶液を与えるアルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や炭酸水素塩、アミン化合物などが挙げられ、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリイソプロピルアンモニウムヒドロキシド、*N*-メチルジエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリイソプロピルアミン等が挙げられ、水溶液が塩基性を呈するものであればこれ以外の化合物も使用することができる。

10

20

#### 【0125】

本願発明の感光性樹脂組成物の現像工程に好適に用いることのできる、アルカリ性化合物の濃度は、好ましくは0.01～10重量%、特に好ましくは、0.05～5重量%とすることが好ましい。また、現像液の温度は感光性樹脂組成物の組成や、現像液の組成に依存しており、一般的には0以上80以下、より一般的には、20以上50以下で使用することが好ましい。

#### 【0126】

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

30

#### 【0127】

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

#### 【0128】

本願発明の感光性樹脂組成物から形成した硬化膜は、微細加工が施され、硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量が極めて低く、硬化膜の濡れ性が良好であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性に優れ、硬化後の基板の反りが小さい。例えば、本願発明の硬化膜は、好適には厚さ2～50 $\mu\text{m}$ 程度の膜厚で少なくとも10 $\mu\text{m}$ までの解像性、特に10～1000 $\mu\text{m}$ 程度の解像性である。この為、本願発明の硬化膜は高密度フレキシブル基板の絶縁材料として特に適しているのである。また更には、光硬化型の各種配線被覆保護剤、感光性の耐熱性接着剤、電線・ケーブル絶縁被膜等に用いられる。

40

#### 【実施例】

#### 【0129】

50

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

【0130】

<イミド化したテトラカルボン酸の合成>

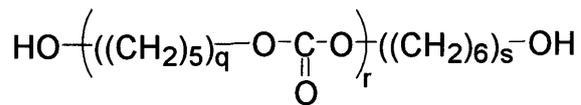
〔合成例1〕

窒素で加圧した、セパラブルフラスコ中に、重合用溶媒としてメチルトリグリム（17.5 g）を仕込み、これに、ノルボルネンジイソシアネートを20.7 g（0.1004 mol）を仕込み80 に加温して溶解させた。この溶液に、ポリカーボネートジオールを50.0 g（0.025 mol）（旭化成株式会社製：商品名PCDL T5652、下記一般式（15）で表されるポリカーボネートジオール、平均分子量が2000）と、ジメチロールブタン酸（2,2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸）8.1 g（0.050 mol）をメチルトリグリム（50.0 g）に溶解した溶液を1時間かけて添加した。

10

【0131】

【化23】



一般式（15）

20

（式中、q、r、sは1以上の整数である。）

この溶液を5時間加熱還流を行った。上記の反応溶液を中間体Aと称する。

【0132】

上記反応に使用した反応装置とは別の反応装置中に、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物（以下BPADAと略す）を52.0 g（0.100 mol）とメチルトリグリム（52.0 g）を添加して80 に加温してメチルトリグリム中に分散した。

【0133】

30

この溶液中に上記中間体Aを1時間かけて添加して、反応させた。添加後に200 に加温して3時間反応させた。上記反応を行うことで末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマー溶液を得た。この溶液に純水7.2 g（0.400 mol）を投入して、80 で5時間加熱還流して、イミド化したテトラカルボン酸であるテトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマー溶液を得た。この合成樹脂を樹脂Aと略す。

【0134】

〔実施例1～3〕

<感光性樹脂組成物の調製>

合成例1で得られた（A）イミド化したテトラカルボン酸（テトラカルボン酸ウレタンイミドオリゴマー溶液）、（B）ジアミノ化合物及び/又はイソシアネート系化合物、（C）感光性樹脂及び（D）光重合開始剤、（E）熱硬化性樹脂、及びその他の成分を添加して感光性樹脂組成物を作製した。それぞれの構成原料の樹脂固形分での配合量及び原料の種類を表1に記載する。なお、表中の溶媒である1,2-ビス（2-メトキシエトキシ）エタンは上記合成樹脂溶液等に含まれる溶剤等も含めた全溶剤量である。混合溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して下記評価を実施した。

40

【0135】

【表 1】

単位：重量部

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
(A)成分	樹脂 A	48.2	48.2	48.2
(B)成分	1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン	11.8	—	11.8
	B-815N <sup>&lt;1&gt;</sup>	—	13.8	—
(C)成分	A-9300 <sup>&lt;2&gt;</sup>	4.0	4.0	4.0
	BPE-1300 <sup>&lt;3&gt;</sup>	10.0	10.0	10.0
(D)成分	IRGACURE819 <sup>&lt;4&gt;</sup>	2.0	2.0	2.0
(E)成分	エピクロン N-665 <sup>&lt;5&gt;</sup>	—	—	5.0
その他の成分	アエロジル R-974 <sup>&lt;6&gt;</sup>	2.5	2.5	2.5
	1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン	33.6	33.6	33.6
	感光性樹脂組成物の固形分濃度	70.0	70.4	71.0

10

## 【0136】

20

< 1 > 三井化学ポリウレタン株式会社製 イソシアネート系化合物の製品名

< 2 > 中村化学社製 製品名NKエステルA-9300(エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート)

< 3 > 中村化学社製 製品名NKエステルBPE-1300(ビスフェノールA E O変性ジアクリレート)分子量：1684

< 4 > チバ・スペシャルティケミカルズ社製 光重合開始剤の製品名

< 5 > 大日本インキ株式会社製 クレゾールノボラック型の多官能エポキシ樹脂の製品名

< 6 > 日本アエロジル株式会社製 シリカ粒子の製品名

## 【0137】

30

< ポリイミドフィルム上への硬化膜の作製 >

上記感光性樹脂組成物を、100メッシュのポリエステル製スクリーン版を用いて、印刷速度50mm/secで75μmのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製：商品名75NPI)に最終乾燥厚みが25μmになるように100mm×100mmの面積に印刷し、80℃で20分乾燥した後、円形開口部の直径が50μm～500μmのネガ型フォトマスクを置いて300mJ/cm<sup>2</sup>の積算露光量の紫外線を照射して露光した。次いで、1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液を30℃に加熱した溶液を用いて、1.0kgf/mm<sup>2</sup>の吐出圧で60秒スプレー現像を行った。現像後、純水で十分洗浄した後、160℃のオーブン中で90分加熱硬化させて感光性樹脂組成物の硬化膜を作製した。

## 【0138】

40

< 硬化膜の評価 >

得られた硬化膜について、以下の項目につき評価を行った。評価結果を表2に記載する。

## 【0139】

(i) 感光性評価

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

○：ポリイミドフィルム表面にくっきりとした直径300μm以下の円形開口部が確認できる。

×：ポリイミドフィルム表面にくっきりとした直径300μm以下の円形開口部が確認で

50

きない。

【0140】

(ii) 硬化膜の密着性

上記<ポリイミドフィルム上への硬化膜の作製>の項目で得られた硬化膜の接着強度を J I S K 5 4 0 0 に従って碁盤目テープ法で評価した。

：碁盤目テープ法で剥がれの無いもの

：升目の95%以上が残存しているもの

x：升目の残存量が80%未満のもの

【0141】

(iii) 耐溶剤性

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

：塗膜に異常がない。

x：塗膜に膨れや剥がれなどの異常が発生する。

【0142】

(iv) 屈曲性

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

：硬化膜にクラックが無いもの

：硬化膜に若干クラックがあるもの

x：硬化膜にクラックがあるもの

【0143】

(v) 絶縁信頼性

フレキシブル銅貼り積層版(銅箔の厚み12 μm、ポリイミドフィルムは株式会社カネカ製アピカル25NPI、ポリイミド系接着剤で銅箔を接着している)上にライン幅/スペース幅=100 μm/100 μmの楕形パターンを作製し、10容量%の硫酸水溶液中に1分間浸漬した後、純水で洗浄し銅箔の表面処理を行った。その後、上記<ポリイミドフィルム上への硬化膜の作製>方法と同様の方法で楕形パターン上に感光性樹脂組成物の硬化膜を作製し試験片の調整を行った。85%RH、85%RHの環境試験機中で試験片の両端子部分に100Vの直流電流を印加し、絶縁抵抗値の変化やマイグレーションの発生などを観察した。

：試験開始後、1000時間で10の8乗以上の抵抗値を示し、マイグレーション、デンドライトなどの発生が無いもの

x：試験開始後、1000時間でマイグレーション、デンドライトなどの発生があるもの

【0144】

(vi) 濡れ性

上記<ポリイミドフィルム上への硬化膜の作製>の項目で得られた硬化膜の濡れ性を J I S K 6 7 6 8 に従って評価した。

【0145】

(vii) 半田耐熱性

上記<ポリイミドフィルム上への硬化膜の作製>の項目と同様の方法で、75 μm厚みのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製アピカル75NPI)表面に感光性樹脂組成物の硬化膜積層フィルムを作製した。

上記塗工膜を260 で完全に溶解してある半田浴に感光性樹脂組成物の硬化膜が塗工してある面が接する様に浮かべて10秒後に引き上げた。その操作を3回行い、硬化膜の接着強度を J I S K 5 4 0 0 に従って碁盤目テープ法で評価した。

10

20

30

40

50

： 碁盤目テープ法で剥がれの無いもの

： 升目の95%以上が残存しているもの

×： 升目の残存量が80%未満のもの

【0146】

(viii) 反り

上記<ポリイミドフィルム上への硬化膜の作製>の項目と同様の方法で、25 $\mu$ m厚みのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製アピカル25NPI)表面に感光性樹脂組成物の硬化膜積層フィルムを作製した。

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

10

【0147】

(ix) 硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量

上記<ポリイミドフィルム上への硬化膜の作製>の項目と同様の方法で、25 $\mu$ m厚みのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製アピカル25NPI)表面に感光性樹脂組成物の硬化膜積層フィルムを作製した。

この硬化膜を100mm $\times$ 100mmの面積のフィルムに切り出して、ヘキサン300mlに浸漬し、室温にて24時間放置した。硬化膜を抽出液から取り出し、抽出液をエバポレーターを用いて加熱・減圧しながら濃縮し、濃縮液を真空オープンに投入し、減圧下、40 $^{\circ}$ Cで12時間以上乾燥させた。得られた抽出物を精密天秤で秤量し、抽出物の定量を行った。得られた抽出物のFT-IR(赤外吸収スペクトル法)を測定し、1260 $\text{cm}^{-1}$ 付近のスペクトルの強度を求め、予め作成した検量線を元にシリコン系化合物の定量を行った。

20

【0148】

(x) 硬化膜のIRスペクトルの測定

上記<ポリイミドフィルム上への硬化膜の作製>の項目と同様の方法で、25 $\mu$ m厚みのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製アピカル25NPI)表面に感光性樹脂組成物の硬化膜積層フィルムを作製した。

得られた硬化膜について、反射法にてFT-IR(赤外吸収スペクトル法)を測定し、1750 $\text{cm}^{-1}$ 付近のイミド基由来のカルボニル基の吸収を観察した。

30

： イミド基由来の吸収が確認できるもの

×： イミド基由来の吸収が確認できないもの

【0149】

【表 2】

評価項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
感光性	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○
屈曲性	○	○	○	○	○
絶縁信頼性	○	○	○	×	×
濡れ性 (mN/m)	38	38	38	30 以下	38
半田耐熱性	○	○	○	○	○
反り (mm)	0.0	1.0	1.0	0.5	5.0
硬化膜抽出物中のシリコン系化合物含有量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	<0.1	<0.1	<0.1	45	<0.1
I R スペクトル (イミド基由来の吸収)	○	○	○	○	×

10

20

## 【0150】

## 〔比較例 1〕

容量 2000 ml のガラス製フラスコに、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 176.09 g (598.5 ミリモル)、メチルトリグリム 254.26 g を仕込み、窒素雰囲気下、180 で加熱攪拌した。、-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(信越化学社製、KF8010、平均分子量 830) 250.25 g (301.5 ミリモル)、メチルトリグリム 100 g を加えて 180 で 60 分間均一攪拌を行った。さらに、この反応溶液にビス(3-カルボキシ,4-アミノフェニル)メタン 42.51 g (148.5 ミリモル) およびメチルトリグリム 100 g を加え、180 で 6 時間加熱攪拌を行った。この溶液をーフエステル化物溶液とする。

30

## 【0151】

上記反応装置とは別に、容量 500 ml の光を遮断したガラス製容器に、イソシアヌル酸トリス(2-アクリロイルオキシエチル)[東亜合成化学社製、M-315] 126.9 g (300 ミリモル) とメチルジグリム 120 g を仕込み窒素雰囲気下室温にて攪拌溶解させた。次に、、-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(信越化学社製、KF8010、平均分子量 830) 83.0 g (100 ミリモル) とジグリム 52.9 g を加え、さらに 2 時間攪拌して、ジアミノポリシロキサンの両末端にイソシアヌル酸トリス(2-アクリロイルオキシエチル) がそれぞれ 1 個付加した感光性モノマーの反応液を得た。この溶液を感光性モノマー溶液とする。

40

## 【0152】

次にこのーフエステル化物溶液 50 g に 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1.25 g、感光性モノマー溶液 15.39 g を加え、光重合開始剤としてイルガキュア 907 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製) 2.57 g と 2,4-ジエチルチオキサントン(日本化薬社製、DET X) 0.51 g、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル(日本化薬社製、EDMAB) 1.02 g、シリコン系消泡剤(ダウコーニング社製、DB-100) 0.13 g、アエロジル(平均粒子径: 0.01  $\mu\text{m}$ ) 2.56 g、タルク(平均粒子径: 1.8  $\mu\text{m}$ ) 5.19 g を仕込み、室温(25) で 2 時間攪拌した後、1 時間放置し、その後 3 本ロールミルにより均一に混合して、感光性イミドシロキサンオリゴマー組成物を得た。

## 【0153】

50

この感光性イミドシロキサノオリゴマー組成物 50 g とエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン株式会社製、エピコート 152）3.2 g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.032 g を入れて室温で 1 時間攪拌して、感光性樹脂組成物を得た。

【0154】

この組成物を実施例 1 と同様の方法で物性値の評価を行った。その結果を表 2 に記載する。

【0155】

〔比較例 2〕

攪拌機、温度計、冷却管及び空気導入管付き反応容器に空気を導入させた後、ポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業（株）製、ブラクセル CD 205 PL、平均分子量 500）196.8 部、ジメチロールブタン酸（三菱化学（株）製）58.3 部、ジエチレングリコール（日曹丸善ケミカル（株）製）37.6 部、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート（三菱化学（株）製）148.1 部、p-メトキシフェノール（和光純薬工業（株）製）0.55 部、ジブチル錫ラウレート（東京ファインケミカル（株）製、L101）0.55 部及びメチルエチルケトン（東燃化学（株）製）110.2 部を仕込み、空気気流下で 65 まで攪拌しながら昇温した。滴下容器にトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（ヒュルスジャパン社製、VESTANAT TMDI）305.9 部を仕込み、温度を  $65 \pm 3$  に保ったまま、3 時間かけて反応容器に均一滴下した。滴下終了後、滴下容器をメチルエチルケトン 76.5 部を用いて洗浄し、洗浄液は反応容器にそのまま投入した。さらに攪拌しながら 2 時間保温した後、75 に昇温した。その後、赤外吸収スペクトルのイソシアネートのピークが消失するまで、 $75 \pm 3$  で攪拌保温を続けた。およそ 6 ~ 8 時間でイソシアネートのピークが消失した。このピークの消失を確認後 60 まで降温し、メタノール（和光純薬工業（株）製）9.3 部を添加し、 $60 \pm 3$  で 30 分保温した。その後メチルエチルケトンを 56.4 部添加し、透明な樹脂溶液を得た。この樹脂の固形分は 75.6 %、酸価は 22.2 mg KOH / g、粘度は 1,810 cP であった。上記得られた樹脂溶液 62.5 g（固形分 50 g）、2,2'-ビス（4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル）プロパン 30 g、（メタクリル酸、メタクリル酸メチル及びアクリル酸ブチルを重量比 22 : 71 : 7 の割合で共重合させた重量平均分子量 80,000、酸価 143 mg KOH / g の共重合体をメチルセルソルブ/トルエン（6 / 4、重量比）に固形分 40 重量%になるように溶解させた溶液）162.5 g（固形分 65 g）、ベンゾフェノン 3.5 g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン 0.1 g、ヘキサメチレン系イソシアヌレート型イソシアネート化合物にメチルエチルケトンオキシムを反応させて得られるブロック化イソシアネート化合物の 75 重量%メチルエチルケトン溶液 20 g（固形分 15 g）、CR 747（縮合リン酸エステル系添加型難燃剤）40 g、アセトン 85 g を入れて室温で 1 時間攪拌して、感光性樹脂組成物を得た。

【0156】

この組成物を実施例 1 と同様の方法で物性値の評価を行った。その結果を表 2 に記載する。

【図面の簡単な説明】

【0157】

【図 1】フィルムの反り量を測定している模式図

【符号の説明】

【0158】

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

10

20

30

40

【 図 1 】

