

(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2014-177642

(P2014-177642A)

(43) 公開日 平成26年9月25日(2014.9.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10	2H125
GO3F 7/037 (2006.01)	GO3F 7/037 501	4J043
GO3F 7/004 (2006.01)	GO3F 7/004 501	5E314
HO5K 3/28 (2006.01)	GO3F 7/004 512	
	HO5K 3/28 D	
審査請求 有 請求項の数 15 OL (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-114277 (P2014-114277)	(71) 出願人	000000941 株式会社カネカ
(22) 出願日	平成26年6月2日(2014.6.2)		
(62) 分割の表示	特願2010-521679 (P2010-521679) の分割	(74) 代理人	110000338 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
原出願日	平成21年7月15日(2009.7.15)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-188426 (P2008-188426)	(72) 発明者	岡田 好史 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内
(32) 優先日	平成20年7月22日(2008.7.22)	(72) 発明者	関藤 由英 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 新規なポリイミド前駆体組成物及びその利用

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、低温（200以下）で硬化可能であって、長期貯蔵安定性に優れた、ポリイミド前駆体溶液、それから得られる電気・電子用途の絶縁材料として好適に用いることのできる感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、熱硬化性樹脂組成物、ポリイミド絶縁膜、絶縁膜付きプリント配線板を提供することにある。

【解決手段】少なくとも部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体を含むポリイミド前駆体組成物溶液を用いることで上記課題を解決しうる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子鎖の内部に少なくともポリアミド酸構造と、ウレタン構造と、イミド結合とを有し、シロキサン骨格を含有しないポリイミド前駆体。

【請求項 2】

上記ポリイミド前駆体は、更にポリカーボネート骨格を含有することを特徴とする請求項 1 記載のポリイミド前駆体。

【請求項 3】

上記ポリイミド前駆体が、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) 下記一般式 (4) で示されるジアミンを付加反応させて得られることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリイミド前駆体。

10

【化 1】

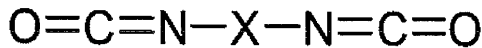


一般式 (1)

(式中、R は 2 価の有機基を示す。)

20

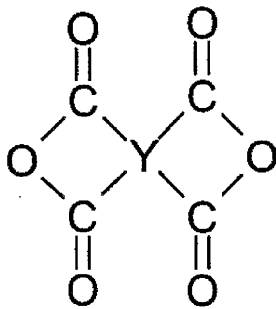
【化 2】



一般式 (2)

(式中、X は 2 価の有機基を示す。)

【化 3】

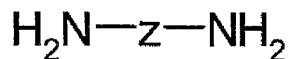


30

一般式 (3)

(式中、Y は 4 価の有機基を示す。)

【化 4】



40

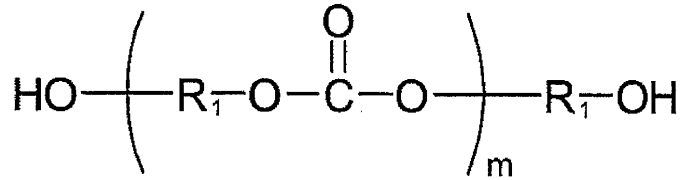
一般式 (4)

(式中、Z は 2 価の有機基を示す。)

【請求項 4】

上記 (a) ジオール化合物は、少なくとも下記一般式 (5) 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 3 に記載のポリイミド前駆体。

【化5】



一般式(5)

(式中、複数個の 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。)

【請求項5】

上記ポリイミド前駆体は、更に側鎖にカルボキシル基を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体。

【請求項6】

少なくとも請求項1~5のいずれか1項に記載の(A)分子鎖の内部に少なくともポリアミド酸構造と、ウレタン構造と、イミド結合とを有するポリイミド前駆体と、(B)感光性樹脂と、(C)光重合開始剤とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項7】

上記感光性樹脂組成物における(A)分子鎖の内部に少なくともポリアミド酸構造と、ウレタン構造と、イミド結合とを有するポリイミド前駆体、(B)感光性樹脂及び、(C)光重合開始剤は、(A)分子鎖の内部に少なくともポリアミド酸構造と、ウレタン構造と、イミド結合とを有するポリイミド前駆体の固形分100重量部に対して、(B)感光性樹脂が10~200重量部、(C)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6記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】

更に(D)熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする請求項6または7記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】

上記(D)熱硬化性樹脂の配合割合が、(A)分子鎖の内部に少なくともポリアミド酸構造と、ウレタン構造と、イミド結合とを有するポリイミド前駆体、(B)感光性樹脂及び、(C)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記載の感光性樹脂組成物。

【請求項10】

少なくとも請求項1~5のいずれか1項に記載の(A)分子鎖の内部に少なくともポリアミド酸構造と、ウレタン構造と、イミド結合とを有するポリイミド前駆体と、(D)熱硬化性樹脂とを含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項11】

上記(D)熱硬化性樹脂の配合割合が、(A)分子鎖の内部に少なくともポリアミド酸構造と、ウレタン構造と、イミド結合とを有するポリイミド前駆体の固形分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10記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項12】

請求項1~5のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体、請求項6~9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物、または請求項10若しくは11記載の熱硬化性樹脂組成物を有機溶剤に溶解して得られるポリイミド前駆体組成物溶液。

【請求項13】

請求項12記載のポリイミド前駆体組成物溶液を基材表面に塗布した後、乾燥して得られた樹脂フィルム。

【請求項14】

請求項 1 3 記載の樹脂フィルムを硬化させて得られる絶縁膜。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 記載の絶縁膜をプリント配線板に被覆した絶縁膜付きプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、低温で硬化可能であって、長期貯蔵安定性に優れ、電気・電子用途の絶縁材料として好適に用いることのできるポリイミド前駆体及び熱硬化性樹脂組成物、並びに、低温で硬化可能であって、長期貯蔵安定性に優れ、電気・電子用途の絶縁材料として好適に用いることのできる、アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物、それらから得られる樹脂フィルム、硬化膜、絶縁膜、及び絶縁膜付きプリント配線板に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

ポリイミド樹脂は、耐熱性、電気絶縁性や耐薬品性に優れ、機械特性に優れることから電気・電子用途に使用される。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表面保護材料や基材樹脂、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。特に、コーティング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を接着剤で接着した保護材料や、液状のポリイミド樹脂溶液などが用いられてきた。

20

【0003】

ポリイミド樹脂溶液には大きく大別して2種類の溶液があり、1種はポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸溶液、もう1種は有機溶剤に可溶性ポリイミド樹脂の溶液である。ところが、これらのポリアミド酸溶液や、ポリイミド溶液は、高分子量体のポリマー溶液であるため、分子量が大きく、溶剤への溶解性が低い為、溶質の濃度を高濃度に調整することができず、例えば、塗布膜を形成する際に、溶剤を大量に揮発させる必要があり、生産性が悪く問題であった。また、ポリイミド樹脂の前駆体溶液であるポリアミド酸溶液の場合には、構造中のアミド結合の分解が起こりやすい為、溶液の安定性が悪く、特に溶液を高濃度に調製した際に溶液粘度の変化量が大きい問題があり、溶液貯蔵安定性の高いポリイミド樹脂の前駆体溶液が求められている。また、塗膜に成形した際にイミド化を行う必要があり、その加熱温度が300 を超える温度でイミド化する必要があり、例えばフレキシブル基板等の保護剤や成形体の接着剤等に使用した際には、配線材料が高温に耐えることができない等の問題があり、配線の劣化を生じさせない低温(200 以下)で硬化できる樹脂が求められている。

30

【0004】

これらのポリイミド樹脂溶液の技術に関し、溶液貯蔵安定性の良好な、特定構造を有するポリイミド前駆体(ポリアミド酸)とポリイミドからなる共重合体即ち、ポリ(アミド酸 イミド)共重合体が提案されている(特許文献1参照。)。

【0005】

また、200 以下の温度で低温硬化が可能な、特定構造を有するポリアミド酸が提案されている(特許文献2参照。)。

40

【0006】

また、ポリアミド酸を所定の低分子量に制御して、高濃度且つ低粘度のポリアミド酸を再現性よく、安定的に製造する新規なポリアミド酸の製造方法が提案されている(特許文献3参照。)。

【0007】

さらに、末端ハーフエステル化イミドシロキサンオリゴマーを用いたポリイミド系絶縁膜用組成物が提案されている(例えば、特許文献4参照。)。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0008】

【特許文献1】特開2005-336243号公報

【特許文献2】特開2008-308553号公報

【特許文献3】特開2008-144159号公報

【特許文献4】特開2001-89656号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記特許文献では、ポリイミド樹脂溶液の課題を解決する種々の方法が提案されている。しかし、特許文献1に記載されている特定構造を有するポリイミド前駆体（ポリアミド酸）とポリイミドからなる共重合体即ち、ポリ（アミド酸 イミド）共重合体は、ポリアミド酸構造の一部にイミド化された構造を導入することにより溶液貯蔵安定性に優れるものの、分子量の制御及び構造上得られる溶液の高濃度・低粘度化が難しく、更に200以下での低温硬化も困難であるという問題がある。特許文献2に記載されている特定構造を有するポリアミド酸は、分子内に脂肪族長鎖柔軟骨格を有するため、ポリマーのガラス転移温度が低く、200以下での低温効果が可能であるが、室温での溶液貯蔵安定性が乏しく、溶液粘度の変化量が大きいという問題がある。特許文献3に記載されている所定の低分子量に制御されたポリアミド酸溶液は、溶液の低粘度・高固形分化が可能であるものの、室温での溶液貯蔵安定性が乏しく溶液粘度の変化量が大きく、更に200以下での低温硬化も困難であるという問題がある。特許文献4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用いたポリイミド系絶縁膜用組成物は、末端ハーフエステル化イミドシロキサンオリゴマーを用いることにより、ポリイミド樹脂溶液の低粘度・高固形分化、室温での溶液貯蔵安定性、200以下での低温硬化の何れも良好であるものの、分子内にシロキサン骨格を有しており、原料であるシロキサジアミンに含まれる不純物が硬化膜からブリードアウトし、半導体の動作不良を誘発させるという問題がある。また、同時にシキサン骨格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。

10

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本願発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体は、低温硬化可能であり、その前駆体からは良好な諸物性を有するポリイミド硬化膜が得られることを見出した。すなわち、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体を含有するポリイミド前駆体溶液は、溶液に調製した場合に、室温での溶液貯蔵安定性が良好であり、溶質が高濃度で溶解しているにもかかわらず、低粘度を示し、しかも、この溶液からは良好な諸物性を有するポリイミド硬化膜が得られるとの知見を得、これらの知見に基づいて、本発明に達したものである。本発明は以下の新規な構成のポリイミド前駆体により上記課題を解決しうる。

30

【0011】

すなわち、本願発明は、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体に関する。

40

【0012】

上記ポリイミド前駆体は、更にポリカーボネート骨格を含有することが好ましい。

【0013】

また、本願発明にかかるポリイミド前駆体では、上記ポリイミド前駆体が、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）下記一般式（4）で示されるジアミンを付加反応させて得られるものであることが好ましい。

50

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】



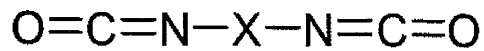
一般式 (1)

【 0 0 1 5 】

(式中、Rは2価の有機基を示す。)

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



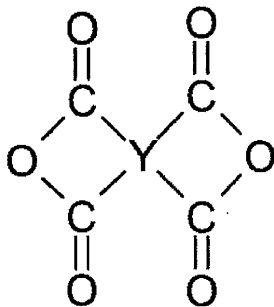
一般式 (2)

【 0 0 1 7 】

(式中、Xは2価の有機基を示す。)

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



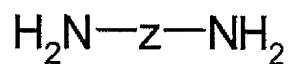
一般式 (3)

【 0 0 1 9 】

(式中、Yは4価の有機基を示す。)

【 0 0 2 0 】

【 化 4 】



一般式 (4)

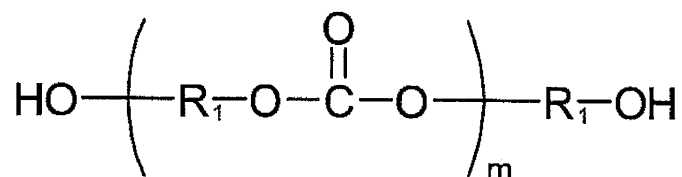
【 0 0 2 1 】

(式中、Zは2価の有機基を示す。)

また、本願発明にかかるポリイミド前駆体では、上記(a)ジオール化合物は、少なくとも下記一般式(5)で示されるポリカーボネートジオールを含むことが好ましい。

【 0 0 2 2 】

【 化 5 】



一般式 (5)

10

20

30

40

50

【0023】

(式中、複数個の 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。)

また、本願発明にかかるポリイミド前駆体では、上記ポリイミド前駆体は、更に側鎖にカルボキシル基を含有することが好ましい。

【0024】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物は、少なくとも上記(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体と、(B)感光性樹脂と、(C)光重合開始剤とを含有することを特徴としている。

【0025】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体、(B)感光性樹脂及び、(C)光重合開始剤は、(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の固形分100重量部に対して、(B)感光性樹脂が10~200重量部、(C)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が好ましい。

10

【0026】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、更に(D)熱硬化性樹脂を含有することが好ましい。

【0027】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、上記(D)熱硬化性樹脂の配合割合が、(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体、(B)感光性樹脂及び、(C)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が好ましい。

20

【0028】

また、本願発明にかかる熱硬化性樹脂組成物は、少なくとも上記ポリイミド前駆体組成物と、(D)熱硬化性樹脂とを含有することを特徴としている。

【0029】

また、本願発明にかかる熱硬化性樹脂組成物では、上記(D)熱硬化性樹脂の配合割合が、(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の固形分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が好ましい。

30

【0030】

また、本願発明にかかるポリイミド前駆体組成物溶液は、上記ポリイミド前駆体、上記感光性樹脂組成物、または上記熱硬化性樹脂組成物を有機溶剤に溶解して得られるものである。

【0031】

また、本願発明にかかる樹脂フィルムは、上記ポリイミド前駆体組成物溶液を基材表面に塗布した後、乾燥して得られるものである。

【0032】

また、本願発明にかかる絶縁膜は、上記樹脂フィルムを硬化させて得られるものである。

40

【0033】

また、本願発明にかかる絶縁膜付きプリント配線板は、上記絶縁膜をプリント配線板に被覆してなるものである。

【発明の効果】

【0034】

本願発明のポリイミド前駆体は、有機溶媒に溶解した際に、溶質が高濃度に溶解しているにもかかわらず、その溶液は低粘度であり、室温での溶液貯蔵安定性が良好である。そして、本願発明のポリイミド前駆体から得られるポリイミド硬化膜は、塗膜の接着性、耐環境試験安定性、耐薬品性、屈曲性及び塗膜の濡れ性に優れ、良好な物性を有する。従って、本願発明のポリイミド前駆体は、種々の回路基板の保護膜等に使用でき、優れた効果

50

を奏するものである。また、本願発明のポリイミド前駆体を用いた感光性樹脂組成物及び熱硬化性樹脂組成物は、低温硬化可能であって、配線板上に塗布・成形した際に、優れた種々の特性を発現する。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】フィルムの反り量を測定している模式図

【発明を実施するための形態】

【0036】

以下本願発明について、(I)ポリイミド前駆体、(II)感光性樹脂組成物、(III)熱硬化性樹脂組成物、(IV)ポリイミド前駆体組成物溶液、(V)ポリイミド前駆体組成物の使用方法の順に詳細に説明する。

10

【0037】

(I)ポリイミド前駆体

本願発明のポリイミド前駆体とは、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体であり、分子鎖の内部に少なくともポリアミド酸構造及びウレタン構造を有し、イミド環が部分的に閉環している、数平均分子量がポリエチレングリコール換算で1000以上、より好ましくは5000以上のポリイミド前駆体である。このような構造とすることにより、溶媒に溶解させた時の溶液の濃度を高めることが可能となり、これを室温にて貯蔵した場合の溶液の粘度の経時的変化(分子量変化)を生じにくくすることが可能となる。

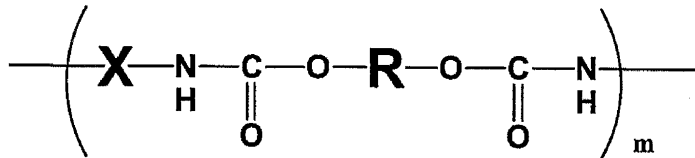
20

【0038】

より具体的には、本願発明において部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体とは、下記一般式(6)

【0039】

【化6】



30

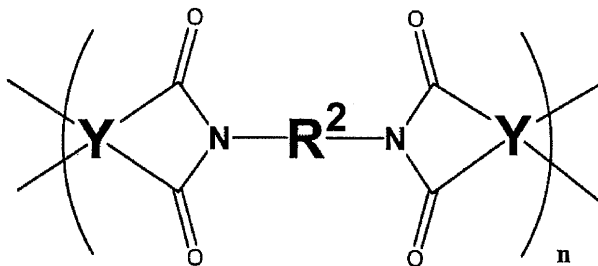
一般式(6)

【0040】

(式中、R及びXはそれぞれ独立に2価の有機基を示し、m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、下記一般式(7)

【0041】

【化7】



40

一般式(7)

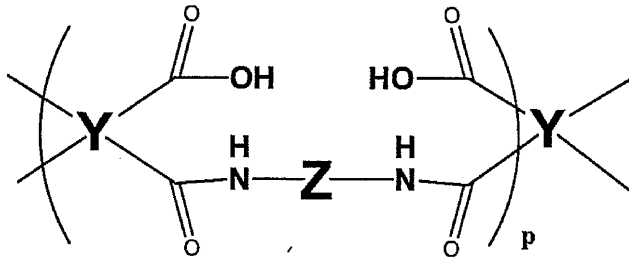
【0042】

(式中、R²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、nは1以上の整数を示す。)で表されるイミド結合且つ、下記一般式(8)

【0043】

50

【化 8】



一般式 (8)

【0044】

10

(式中、Z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1以上の整数を示す。)

で示される、ポリアミド酸構造を有する化合物である。

【0045】

また、本願発明の部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の数平均分子量は、ポリエチレングリコール換算で、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは5,000以上、500,000以下、特に好ましくは10,000以上200,000以下である。上記範囲内の数平均分子量に制御して反応させることにより、溶媒に溶解させた時の溶液の濃度を高め、溶液の粘度を低く抑えることが可能となるため好ましい。

20

【0046】

また、本願発明の部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体は、構造中に柔軟なウレタン結合を有するため、アミド酸骨格を閉環させるイミド化反応を200以下の低温で進行させることが可能である。また、これを用いて形成される硬化膜は、柔軟性、硬化膜表面の濡れ性に優れ、各種封止剤との密着性が良好である。

【0047】

また、本願発明の部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体は、構造中にポリカーボネート骨格を含有することが好ましい。このような構造とすることにより、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可能となる。

30

【0048】

本願発明で用いられる部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体は、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)

【0049】

【化 9】



一般式 (1)

40

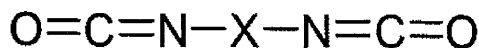
【0050】

(式中、Rは2価の有機基を示す。)

で示されるジオール化合物と、(b)下記一般式(2)

【0051】

【化 10】



一般式 (2)

【0052】

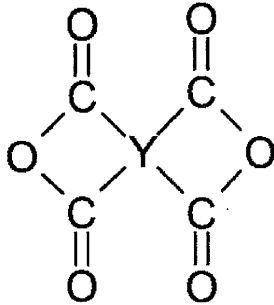
(式中、Xは2価の有機基を示す。)

50

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11】



一般式(3)

10

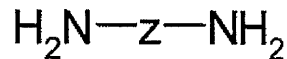
【0054】

(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、更に一般式(4)

【0055】

【化12】



一般式(4)

20

【0056】

(式中、Zは2価の有機基を示す。)

で表されるジアミン化合物を反応させることにより得られる。

【0057】

<(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。

30

【0058】

【化13】



一般式(1)

【0059】

(式中、Rは2価の有機基を示す。)

(a)ジオール化合物は、上記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-ヘキサンジオール、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-シクロヘキサンジオール、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

40

50

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、 ϵ -ブチラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -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。

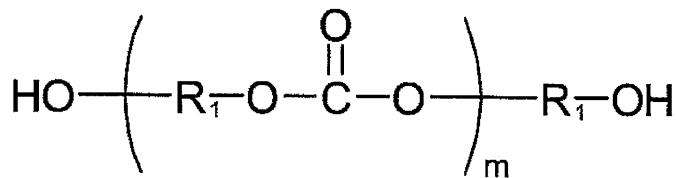
10

【0060】

(a) ジオール化合物としては、下記一般式(5)

【0061】

【化14】



20

一般式(5)

【0062】

(式中、複数個の 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。

【0063】

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、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の溶剤溶解性が低下する場合があります。

30

40

【0064】

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、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体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、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の主鎖の分岐点が増えて結晶性が低下し、部分イミド化

50

されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の溶剤溶解性を向上させることができる点で好ましい。

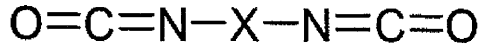
【0065】

<(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。

【0066】

【化15】



一般式(2)

【0067】

(式中、Xは2価の有機基を示す。)

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。

【0068】

(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。

【0069】

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。

【0070】

<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

10

20

30

40

50

ノ水酸基 = 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 7 1 】

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)

10

【 0 0 7 2 】

(a) と (b) との反応温度は、4 0 ~ 1 6 0 とすることが好ましく、6 0 ~ 1 5 0 とすることがより好ましい。4 0 未満では反応時間が長くなり過ぎ、1 6 0 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。

【 0 0 7 3 】

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、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 γ - ブチロラクトン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。

20

【 0 0 7 4 】

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ものエ

30

40

50

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。

【0075】

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。

【0076】

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。

10

【0077】

<末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマー>

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

【0078】

<テトラカルボン酸二無水物>

本願発明において部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体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' ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4' ビ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

【0079】

部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体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部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体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

【0080】

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。

【0081】

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

50

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4.00モル以下の割合で用いれば、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体が柔軟性に富んだものになり好ましく、特に好ましい使用範囲は、1.70モル以上3.00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。

【0082】

<末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーの製造方法>

部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体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。

10

【0083】

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。

20

【0084】

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。

【0085】

<部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の合成方法>

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、ジアミノ化合物を反応させることで部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体を得ることができる。

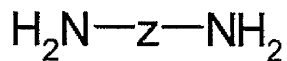
30

【0086】

本願発明で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(4)

【0087】

【化16】



一般式(4)

【0088】

(式中、Zは2価の有機基を示す。)で示される芳香族ジアミンである。

40

【0089】

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

50

ホン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'
 '-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミ
 ノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェ
 ニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニル
 エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、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-

10

20

30

40

50

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て用いることができる。

【0090】

部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の合成に用いられるジアミノ化合物は、より好ましくは、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。

【0091】

(II) 感光性樹脂組成物

本願発明のポリイミド前駆体の利用の一例としては、感光性樹脂組成物を挙げることができる。したがって、本願発明には、上記ポリイミド前駆体を用いた感光性樹脂組成物も含まれる。以下、本願発明にかかる感光性樹脂組成物について詳述する。なお、本願発明

のポリイミド前駆体の利用の例はこれに限られるものではないことは言うまでもない。

【0092】

本願発明の感光性樹脂組成物は、少なくとも(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体と、(B)感光性樹脂と、(C)光重合開始剤とを含有していればよい。

【0093】

なお、本願発明の感光性樹脂組成物においては、(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体については、ポリカーボネートジオールを用いて得られる、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体がより好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0094】

また、本願発明の感光性樹脂組成物は、(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体と、(B)感光性樹脂と、(C)光重合開始剤とに加えて、更に(D)熱硬化性樹脂を含有していてもよい。

【0095】

ここで、本願発明の感光性樹脂組成物は、各種特性に優れる事を、本発明者らは見出したが、これは、以下の理由によるのではないかと推測している。

【0096】

つまり、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体を加熱して得られるポリイミドは、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る。また部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体は、ポリアミド酸由来の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。なかでも、ポリカーボネートジオールを用いて得られる部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体を加熱して得られるポリイミドは、柔軟性と低吸湿性に優れる。

【0097】

また、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しない。

【0098】

(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体については、上記(I)で説明したとおりであるので、ここでは説明を省略し、以下、(B)感光性樹脂、(C)光重合開始剤、(D)熱硬化性樹脂、その他の成分、及び、(A)~(C)又は(A)~(D)の混合方法について説明する。

【0099】

<(B)感光性樹脂>

本願発明における(B)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($\text{CH}_2=\text{CH}$ -基)、メタアクリロイル基($\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ -基)もしくはビニル基($-\text{CH}=\text{CH}$ -基)であることが好ましい。

【0100】

かかる(B)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

10

20

30

40

50

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
 ート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
 ート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
 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、
 -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、
 -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、
 -
 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
 エニル] 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、アロパーピタル、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

10

20

30

40

50

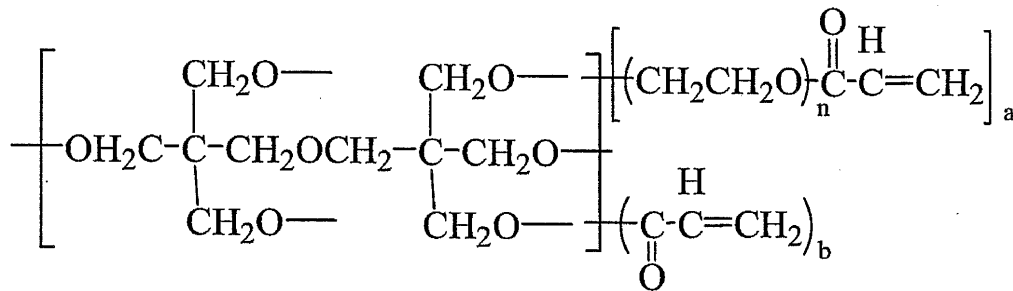
クリレート、4,4'-イソプロピリデンジフェノールジアクリレート、等が好ましいが、これらに限定されない。特に、ジアクリレートあるいはメタクリレートの一分子中に含まれるEO（エチレンオキサイド）の繰り返し単位が、2～50の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは2～40である。EOの繰り返し単位が2～50の範囲の物を使用することにより、感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液に代表される水系現像液への溶解性が向上し、現像時間が短縮される。更に、感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜中に応力が残りにくく、例えばプリント配線板の中でも、ポリイミド樹脂を基材とするフレキシブルプリント配線板上に積層した際に、プリント配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。

【0101】

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、 ϵ -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(9)

【0102】

【化17】



一般式(9)

【0103】

(式中、 $a + b = 6$ 、 $n = 1 \sim 2$ である。)で表される化合物、下記一般式(10)

【0104】

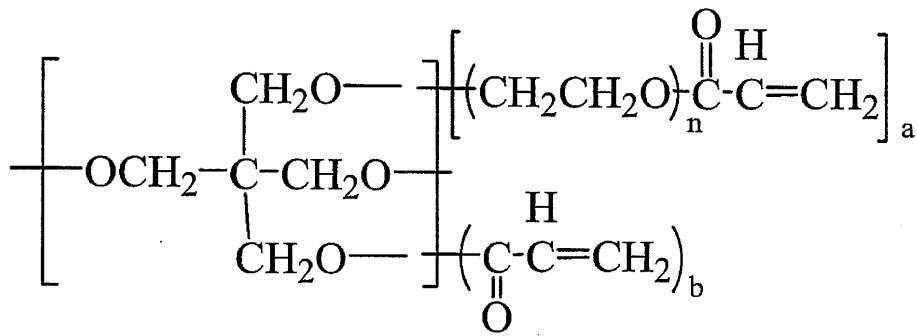
10

20

30

40

【化 1 8】



10

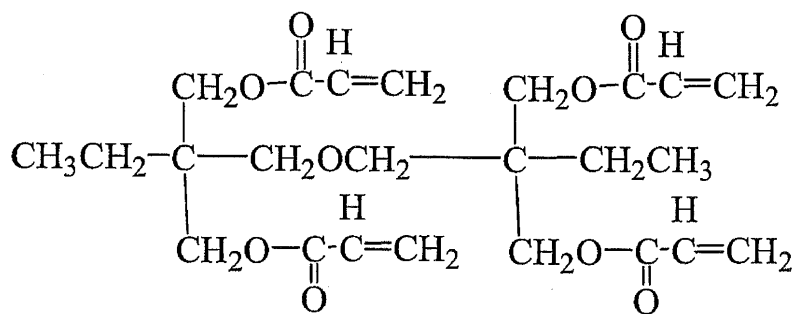
一般式 (10)

【0105】

(式中、 $a + b = 4$ 、 $n = 4$ である。)で表される化合物、下記式(11)

【0106】

【化 1 9】



20

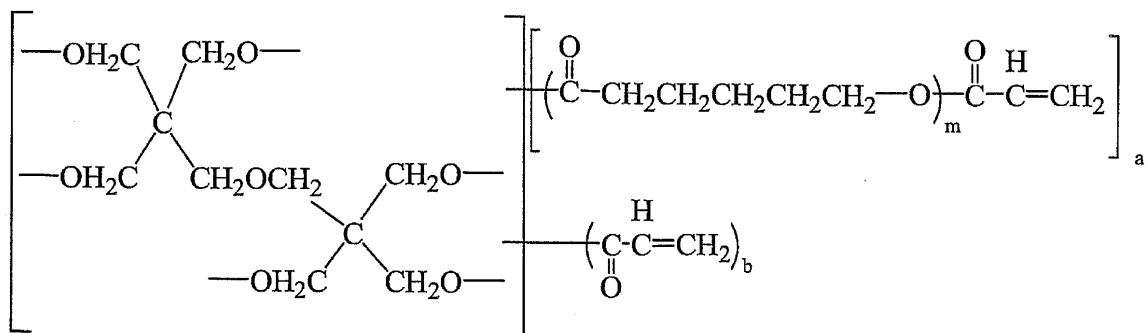
式 (11)

【0107】

で表される化合物、下記一般式(12)

【0108】

【化 2 0】



30

一般式 (12)

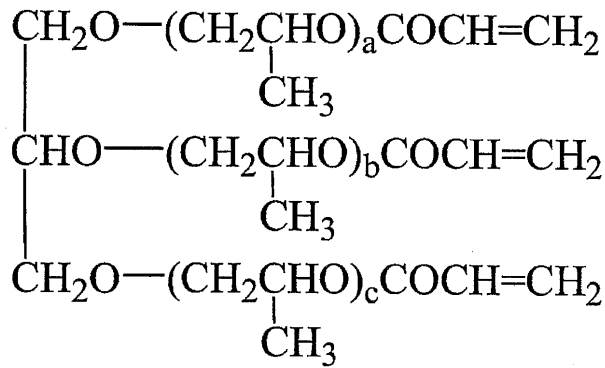
【0109】

(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(13)

40

【0110】

【化 2 1】



10

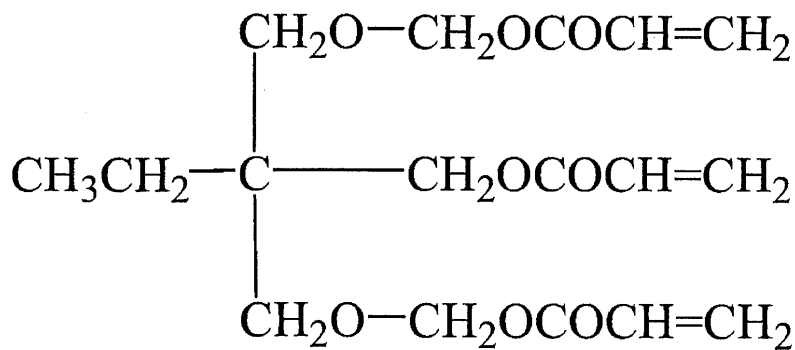
一般式 (13)

【0 1 1 1】

(式中、 $a + b + c = 3.6$ である。)で表される化合物、下記式 (14)

【0 1 1 2】

【化 2 2】



20

式 (14)

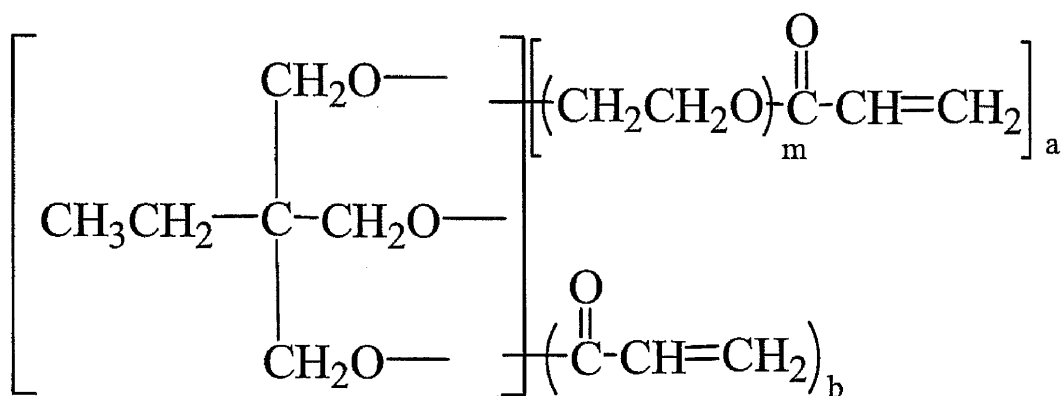
【0 1 1 3】

で表される化合物、下記一般式 (15)

【0 1 1 4】

30

【化 2 3】



40

一般式 (15)

【0 1 1 5】

(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。

【0 1 1 6】

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、-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

50

ドロキシ基、カルボニル基を有する物も好適に用いられる。

【0117】

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。

【0118】

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。

【0119】

< (C) 光重合開始剤 >

本願発明における (C) 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 (C) 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-1-ケトン、ビス(n5-2, 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、1, 2-オクタノンジオン、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)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシウム)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。

【0120】

本願発明の感光性樹脂組成物における (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分は、(A) 成分の固形分100重量部に対して、(B) 成分が10~200重量部、(C) 成分が、0.1~50重量部となるように配合されていることが好ましい。

【0121】

上記配合割合にすることで最終的に得られる硬化物や絶縁膜の諸特性(電気絶縁信頼性

10

20

30

40

50

等)が向上するので好ましい。

【0122】

(B)成分の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付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。

【0123】

(C)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。

10

【0124】

<(D)熱硬化性樹脂>

本願発明の感光性樹脂組成物に用いられる熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、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、(D)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。

20

【0125】

(D)熱硬化性樹脂としては、この中でも、エポキシ樹脂、ブロックイソシアネート樹脂を用いることがより好ましい。これら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。

【0126】

上記エポキシ樹脂としては、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むもので、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリシロキサン等のエポキシ樹脂類を挙げることができる。これらエポキシ樹脂は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の割合で組み合わせ用いてもよい。

30

【0127】

上記エポキシ樹脂としては、例えば、大日本インキ化学(株)製ナフタレン型4官能エポキシ樹脂の商品名エピクロンHP 4700、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂の商品名エピクロンHP 7200、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の商品名エピクロンN 740、高耐熱性のエポキシ樹脂であるエピクロンEXA 7240、クレゾールノボラック型の多官能エポキシ樹脂であるエピクロンN 660、N 665、N 670、N 680、N 655 EXP、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の商品名エピクロンN 740、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂の商品名エピクロンETePE、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂の商品名エピクロンETrPM、ジャパンエポキシレジン(株)製の商品名エピコート828等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、東都化成(株)製の商品名YDF-170等のビスフェノールF型エポキシ樹脂、ジャパン

40

50

エポキシレジン(株)製の商品名エピコート152、154、日本化薬(株)製の商品名EPPN-201、ダウケミカル社製の商品名DEN-438等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製の商品名EOCN-125S、103S、104S等のo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製の商品名Epon1031S、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の商品名アラルダイト0163、ナガセ化成(株)製の商品名デナコールEX-611、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321等の多官能エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製の商品名エピコート604、東都化成(株)製の商品名YH434、三菱ガス化学(株)製の商品名TETRAD-X、TERRAD-C、日本化薬(株)製の商品名GAN、住友化学(株)製の商品名ELM-120等のアミン型エポキシ樹脂、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の商品名アラルダイトPT810等の複素環含有エポキシ樹脂、UCC社製のERL4234、4299、4221、4206等の脂環式エポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独で又は2種類以上組合せて使用することができる。

10

20

30

40

50

【0128】

上記エポキシ樹脂に加えて、1分子中にエポキシ基を1個だけ有するエポキシ化合物、例えばn-ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ジプロモフェニルグリシジルエーテル、ジプロモクレジルグリシジルエーテル等であってもよい。また、3、4-エポキシシクロヘキシル、メチル(3、4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物を併用することができる。

【0129】

これらのエポキシ樹脂のうち、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂が感光性樹脂組成物の耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、耐湿性の向上の点で特に好ましい。

【0130】

上記ブロックイソシアネート樹脂とは、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樹脂は、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樹脂である。

【0131】

上記ブロックイソシアネート樹脂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。

【0132】

また、これらブロックイソシアネート樹脂は単独で、或いは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0133】

本願発明の感光性樹脂組成物には、上記熱硬化性樹脂の硬化剤として、例えば、フェノールノボラック型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂等のフェノール樹脂、アミノ樹脂類、ユリア樹脂類、メラミン樹脂類、ジシアンジアミド、ジヒドラジン化合物類、イミダゾール化合物類、ルイス酸、及びプレnstedd酸塩類、ポリメルカプタン化合物類等を併用することができる。

【0134】

本願発明の感光性樹脂組成物における熱硬化性樹脂の使用量は、(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体、(B)感光性樹脂及び、(C)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することが好ましい。特に好ましくは、1.0~50重量部である。上記範囲に配合することで感光性樹脂組成物の硬化膜の耐熱性、耐薬品性、電気絶縁信頼性を向上することができるので好ましい。

【0135】

また、本願発明の感光性樹脂組成物では、熱硬化性樹脂とともに硬化促進剤を用いてもよい。かかる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-ビスクロ[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る。中でも感光性樹脂組成物の保存安定性が優れる点で、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン等のイミダゾール類を用いることがより好ましい。

【0136】

<その他の成分>

本願発明の感光性樹脂組成物には、さらに必要に応じて充填剤、接着助剤、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、着色剤、重合禁止剤等の各種添加剤を加えることができる。上記充填剤としては、シリカ、マイカ、タルク、硫酸バリウム、ワラストナイト、炭酸カルシウムなどの微細な無機充填剤、微細な有機ポリマ-充填剤を含有させてもよい。また、上記消泡剤としては、例えば、シリコン系化合物、アクリル系化合物等を含有させることができる。また、上記レベリング剤としては、例えば、シリコン系化合物、アクリル系化合物等を含有させることができる。また、上記難燃剤としては、例えば、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、有機リン系化合物等を含有させることができる。また、上記着色剤としては、例えば、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、酸化チタン等を含有させることができる。また、上記接着助剤(密着性付与剤ともいう。)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等を含有させることができる。また、上記重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等を含有させることができる。上記各種添加剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用できる。また、それぞれの含有量は適宜選定することが望ましい。

【0137】

<(A)~(C)又は(A)~(D)の混合方法>

本願発明の感光性樹脂組成物は、上記各成分(A)~(C)又は(A)~(D)と、必要に応じて上記他の成分とを均一に混合して得られる。上記各成分を均一に混合する方法としては、特に限定されるものではないが、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。

10

20

30

40

50

【0138】

(III) 熱硬化性樹脂組成物

本願発明のポリイミド前駆体の利用の他の一例としては、熱硬化性樹脂組成物を挙げる
ことができる。したがって、本願発明には、上記ポリイミド前駆体を用いた熱硬化性樹脂
組成物も含まれる。なお、本願発明のポリイミド前駆体の利用の例はこれに限られるもの
ではないことは言うまでもない。

【0139】

本願発明の熱硬化性樹脂組成物は、少なくとも(A)部分イミド化されたウレタン結合
を有するポリイミド前駆体と、(D)熱硬化性樹脂とを含有していればよい。

【0140】

なお、熱硬化性樹脂組成物においては、(A)部分イミド化されたウレタン結合を有す
るポリイミド前駆体については、ポリカーボネートジオールを用いて得られる、部分イミ
ド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体により好ましく用いられるが、これに
限定されるものではない。

【0141】

また、本願発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)部分イミド化されたウレタン結合を有
するポリイミド前駆体と、(D)熱硬化性樹脂とに加えてさらにその他の成分を含有して
いてもよい。

【0142】

(A)成分については上記(I)で説明したとおりであるので、ここでは説明を省略す
る。また、(D)熱硬化性樹脂、及びその他の成分については上記(II)で例示された
ものを好適に用いることができる。

【0143】

本願発明の熱硬化性樹脂組成物における(A)成分及び(D)成分は、(A)成分の固
形分100重量部に対して、(D)成分が、0.5~100重量部となるように配合され
ていることが好ましい。

【0144】

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

【0145】

(D)熱硬化性樹脂が上記範囲よりも多い場合には、ポリイミド前駆体の硬化反応を阻
害する場合があります、十分な機械強度が得られない場合がある。そのため、硬化反応を効率
良く進めるためには上記範囲内に調製することが好ましい。

【0146】

<(A)及び(D)の混合方法>

本願発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記各成分(A)及び(D)並びに必要なに応じて他
の成分を均一に混合して得られる。上記各成分を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。

【0147】

(IV) ポリイミド前駆体組成物溶液

また、本願発明にかかるポリイミド前駆体、感光性樹脂組成物、又は、熱硬化性樹脂組
成物を有機溶剤に溶解して得られるポリイミド前駆体組成物溶液も本願発明に含まれる。
上記ポリイミド前駆体、上記感光性樹脂組成物、及び、上記熱硬化性樹脂組成物は、種々
の有機溶剤に溶解性が高く、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなど
のsulfoxide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

10

20

30

40

50

ルホスホルアミド、 γ -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-メトキシエテル)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-プトキシエチル)エーテル)等の対称グリコールジエーテル類、 γ -ブチロラクトンやN-メチル-2-ピロリドン、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、n-プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(別名、カルビトールアセテート、酢酸2-(2-プトキシエトキシ)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-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ができる。尚、上記溶媒としては、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。

10

20

30

40

50

【0148】

中でも特に対称グリコールジエーテル類は、上記ポリイミド前駆体、上記感光性樹脂組成物、及び、上記熱硬化性樹脂組成物の溶解性が高いので望ましい。

【0149】

本願発明のポリイミド前駆体を有機溶剤に溶解して得られるポリイミド前駆体溶液は、(A)成分の固形分100重量部に対して、有機溶剤が、10重量部以上200重量部以下で配合されていることが好ましい。

【0150】

本願発明の感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解して得られるポリイミド前駆体組成物溶液は、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分、並びに必要に応じて(D)成分の全固形分100重量部に対して、有機溶剤が、10重量部以上200重量部以下で配合されていることが好ましい。

【0151】

本願発明の熱硬化性樹脂組成物を有機溶剤に溶解して得られるポリイミド前駆体組成物溶液は、(A)成分、及び(E)成分の全固形分100重量部に対して、有機溶剤が、10重量部以上200重量部以下で配合されていることが好ましい。

【0152】

この範囲内のポリイミド前駆体組成物溶液にすることで乾燥後の膜減り率が小さくなり、ポリイミド前駆体組成物溶液の粘度や粘性をスクリーン印刷などの塗工に適切な範囲内に調整することができるので望ましい。

【0153】

有機溶剤が上記範囲よりも少ない場合には、ポリイミド前駆体組成物溶液の粘度が非常に高くなり、塗工が困難となり、塗工時の泡の巻き込み、レベリング性に劣る場合がある。また、上記範囲よりも多い場合には、ポリイミド前駆体組成物溶液の粘度が非常に低くなってしまい、塗工が困難となり、回路の被覆性に劣る場合がある。

【0154】

(V)ポリイミド前駆体組成物の使用方法

本願発明のポリイミド前駆体、感光性樹脂組成物、若しくは、熱硬化性樹脂組成物を直接に用いて、又は、上記ポリイミド前駆体組成物溶液を調製した後に、以下のようにして硬化膜又はパターンを形成することができる。先ず、上記ポリイミド前駆体、感光性樹脂組成物、又は、熱硬化性樹脂組成物を基板に塗布する。或いは上記ポリイミド前駆体組成物溶液を基板に塗布し、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、カテンロール、リバースロール、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 μ m、特に10～100 μ m）の乾燥は120 以下、好ましくは40～100 で行う。

【0155】

感光性樹脂組成物の場合、乾燥後、乾燥塗布膜にネガ型のフォトマスクを置き、紫外線、可視光線、電子線などの活性光線を照射する。次いで、未露光部分をシャワー、パドル、浸漬または超音波等の各種方式を用い、現像液で洗い出すことによりレリフ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、エッチング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望ましい。

10

【0156】

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まれていてもよい。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、テトラ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、トリーソプロパノールアミン、トリーソプロピルアミンなどを挙げることができる。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当然使用することができる。本願発明の感光性樹脂組成物の現像工程に好適に用いることのできる、アルカリ性化合物の濃度は、0.01～20重量%、特に好ましくは、0.02～10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、アルカリ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、10 以上60 以下で使用することが好ましい。

20

30

【0157】

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

【0158】

上記ポリイミド前駆体、若しくは、熱硬化性樹脂組成物、又は、これらを含む上記ポリイミド前駆体組成物溶液を基板に塗布し、乾燥して得られた膜、或いは、感光性樹脂組成物又はこれを含む上記ポリイミド前駆体組成物溶液を基板に塗布し露光・現像を行って得られたレリフパターンに、次に、加熱処理を行う。加熱処理を行って、部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体をイミド化させることにより、耐熱性に富む硬化膜を得ることができる。硬化膜の厚みは、配線厚み等を考慮して決定されるが、2～50 μ 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イミド化できることが望まれている。

40

【0159】

このときにかかるイミド化温度は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 以下であり、特に好ましくは130 以上180 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ので望ましくない。

【0160】

50

本願発明のポリイミド前駆体、感光性樹脂組成物、又は、熱硬化性樹脂組成物から形成した硬化膜は、耐熱性、電氣的及び機械的性質に優れており、特に柔軟性に優れている。

【0161】

また、例えば、感光性樹脂組成物から得られる絶縁膜は、好適には厚さ2～50μm程度の膜厚で光硬化後少なくとも10μmまでの解像力、特に10～1000μm程度の解像力のものである。このため感光性樹脂組成物から得られる絶縁膜は、高密度フレキシブル基板の絶縁材料として特に適しているのである。また更には、光硬化型の各種配線被覆保護剤、感光性の耐熱性接着剤、電線・ケーブル絶縁被膜、等に用いられる。

【0162】

また、例えば、熱硬化性樹脂組成物の絶縁膜は、好適には厚さ2～50μm程度の膜厚で、良好な電気絶縁信頼性、耐湿性、屈曲性を有している。このため熱硬化性樹脂組成物から得られる絶縁膜は、高屈曲性を必要とされる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、熱硬化型の各種配線被覆保護剤、耐熱性接着剤、電線・ケーブル絶縁被膜、等に用いられる。

10

【0163】

尚、本願発明は上記ポリイミド前駆体組成物溶液を基材表面に塗布し乾燥して得られた樹脂フィルムを用いても同様の絶縁材料を提供することができる。

【実施例】

【0164】

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。

20

【0165】

〔合成例1〕

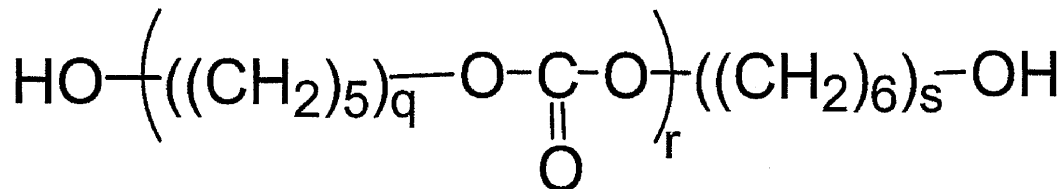
<部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の合成>

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(=1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン)(95g)を仕込み、これに、ノルボルネンジイソシアネートを20.7g(0.1004モル)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50.0g(0.025モル)(旭化成株式会社製：商品名PCDL T5652、下記一般式(16)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)7.4g(0.050モル)をメチルトリグリム(50.0g)に溶解した溶液を1時間かけて添加した。

30

【0166】

【化24】



一般式(16)

40

【0167】

(式中、q、r、sは1以上の整数である。)

【0168】

この溶液を5時間80で加熱攪拌を行った。反応終了後、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下BTDA)32.22g(0.100モル)とメチルトリグリム(52.0g)を前述の反応溶液に添加した。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。反応終了後反応溶液を氷で5程度に冷却した。

この溶液に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン21.92g(0.075

50

モル)を添加し、4時間5 で攪拌を行い、本発明の部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体を得た(重量平均分子量8万、数平均分子量3万)。この溶液の溶質濃度は40%、溶液の粘度は23 で750ポイズであった。

【0169】

〔実施例1〕

合成例1で得られたポリイミド前駆体溶液の貯蔵安定性を確認する為に、ポリイミド前駆体溶液を、20 に保った部屋の中で、10mlのスクリー管で密封した状態で1ヶ月間放置し、1ヶ月後の粘度を測定した。評価結果を表1に記載する。

1ヶ月後の粘度変化が10%以内である場合を、

1ヶ月後の粘度変化が10~30%である場合を、

1ヶ月後の粘度変化が30%以上である場合を×とした。

10

【0170】

<ポリイミドフィルム上への硬化膜の作製>

合成例1で得られたポリイミド前駆体溶液を、ベーカー式アブリケーターを用いて、膜厚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になるように流延・塗布し、80 で20分乾燥して、ベースとなるポリイミドフィルム上に本願発明の樹脂フィルムを形成した。得られた樹脂フィルムを、空気雰囲気下160 で90分加熱してイミド化を行い、硬化膜とし、ベースとなるポリイミドフィルム上に硬化膜が形成されたポリイミドフィルム積層体を得た。

20

【0171】

<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1に記載する。

【0172】

(i) 硬化膜の接着性

得られた硬化膜の接着強度をJIS K5400に従って碁盤目テープ法で評価した。

碁盤目テープ法で剥がれの無いものを、

升目の半分以上が残存している場合を、

升目の残存量が半分未満のものを×とした。

30

【0173】

(ii) 硬化膜の耐環境試験安定性

硬化膜のイミド化が充分でないと、環境試験装置内での安定性が低下する。そのため、硬化膜の環境試験装置内での安定性を測定した。環境試験装置として、エスベック株式会社製恒温高湿器 型式:PR-1Kを用いて85 / 85%RH 1000時間試験後のポリイミドフィルム上に形成された硬化膜の状態を判断した。

硬化膜のポリイミド樹脂が変化無いものを○、

硬化膜のポリイミド樹脂が一部溶解しているものを、

硬化膜のポリイミド樹脂が完全に溶解しているものを×とした。

【0174】

(iii) 耐薬品性

硬化膜表面の耐薬品性の評価を行った。評価方法は下記評価項目1~3の評価条件でポリイミドフィルム積層体を浸漬した後に硬化膜表面の状態を観察して評価を行った。

評価項目1: 25 のイソプロパノール中に10分浸漬した後、風乾した。

評価項目2: 25 の2Nの塩酸溶液中に10分間浸漬した後、純水で洗浄して風乾燥した。

評価項目3: 25 の2Nの水酸化ナトリウム溶液中に10分間浸漬した後、純水で洗浄して風乾した。

硬化膜のポリイミド樹脂が変化無いものを○、

硬化膜のポリイミド樹脂が一部溶解しているものを、

硬化膜のポリイミド樹脂が完全に溶解しているものを×とした。

40

50

【 0 1 7 5 】

(v i) 屈曲性評価

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)表面上記ポリイミド前駆体溶液を最終フィルム厚みが25 μmになるように塗布して、80 で20分乾燥し、160 で90分加熱してポリイミドフィルム積層体を得た。本ポリイミドフィルム積層体を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

× : 硬化膜にクラックがあるもの

(v) 濡れ性

JIS K 6768測定方法に準拠して上記<ポリイミドフィルム上への硬化膜の作製>で作製した硬化膜の濡れ性を測定した。

【 0 1 7 6 】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
貯蔵安定性		○	○	○	×	○	○
塗膜の接着性		○	○	○	○	○	○
フィルムの耐環境試験 安定性		○	○	×	○	×	×
耐薬品性	項目1	○	○	○	○	○	○
	項目2	○	○	○	○	○	○
	項目3	○	○	×	○	×	○
屈曲性評価		○	○	○	○	○	○
濡れ性(mN/m)		38	38	36	36	38	30以下

【 0 1 7 7 】

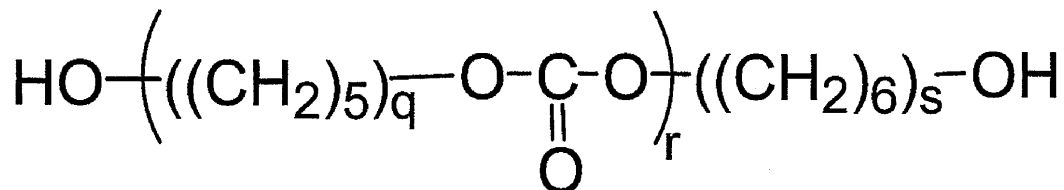
〔合成例2〕

<部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の合成>

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(=1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン)(66.5g)を仕込み、これに、ノルボルネンジイソシアネートを10.3g(0.050モル)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50.0g(0.025モル)(旭化成株式会社製:商品名PCDL T5652、下記一般式(16)で表されるポリカーボネートジオール、平均分子量が2000)とをメチルトリグリム(50.0g)に溶解した溶液を1時間かけて添加した。

【 0 1 7 8 】

【化25】



一般式(16)

【 0 1 7 9 】

(式中、q、r、sは1以上の整数である。)

この溶液を5時間80 で加熱攪拌を行った。反応終了後、3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物(以下、ODPA)31.02g(0.100モル)とメチルトリグリム(52.0g)を前述の反応溶液に添加した。添加後に200 に加温して3時

10

20

30

40

50

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。反応終了後反応溶液を氷で5 程度に冷却した。

この溶液に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン21.92g(0.075モル)を添加し、4時間5 で攪拌を行い、本発明の部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体を得た(重量平均分子量9万、数平均分子量3.5万)。この溶液の溶質濃度は40%、溶液の粘度は23 で800ポイズであった。

【0180】

〔実施例2〕

合成例2で得られたポリイミド前駆体組成物溶液の貯蔵安定性を確認する為に、実施例1と同様の方法で評価を行った。評価結果を表1に記載する。

更に、合成例2で得られたポリイミド前駆体から得られる硬化膜の評価を実施例1と同様の方法で行った。その評価結果を表1に記載する。

【0181】

〔比較例1〕

よく乾燥した攪拌機付三口フラスコ中、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン22mmol(7.045g)を -ピコリン1mL含有するm-クレゾール28mLに60 で溶解させ、これに120 で12時間真空乾燥済みの1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物粉末10mmol(1.961g)を攪拌下60 で10~15分かけて徐々に加えた。この反応溶液を窒素雰囲気中120 まで昇温して1時間攪拌し、均一な溶液を得た。更に190 で2時間還流すると白色の沈澱が生じた。反応溶液を大量のジエチルエーテル/ヘキサン混合溶媒中に滴下し、沈澱物を濾別し、60 で12時間真空乾燥して、白色粉末を得た。次いで、よく乾燥した攪拌機付密閉反応容器中に2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン20mmol(6.405g)を及び前記得られた白色粉末を10mmol(8.005g)入れ、モレキュラーシーブス4Aで十分に脱水したN,N-ジメチルアセトアミド87mLに溶解した後、120 で12時間真空乾燥済みの1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物粉末30mmol(5.883g)を徐々に加えた。室温で24時間攪拌し透明、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た(重量平均分子量12万、数平均分子量4万)。この溶液の溶質濃度は19%、溶液の粘度は23 で600ポイズであった。

【0182】

<ポリイミド前駆体溶液の貯蔵安定性の評価>

上記得られたポリイミド前駆体溶液の貯蔵安定性を確認する為に、実施例1と同様の方法で評価を行った。評価結果を表1に記載する。

更に、上記得られたポリイミド前駆体から得られる硬化膜の評価を実施例1と同様の方法で行った。その評価結果を表1に記載する。

表1に示されるように、本比較例で得られた硬化膜は、160 x90分の加熱ではイミド化反応が十分に進行しないため、耐環境試験安定性が悪く、耐アルカリ性が悪いことが明らかになった。

【0183】

〔比較例2〕

乾燥窒素ガス導入管、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに、脱水精製したN-メチロールピロリドンNMP450gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しく攪拌した。次にハンツマン社製、ジェファーミンD230(平均分子量243.9)81.1g(0.332モル)を投入し、均一になるまで攪拌した。さらに3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA、分子量310.2)100.0g(0.322モル)を、系を氷水浴で5 に冷却しながら粉末状のまま少しずつ添加した。その後12時間攪拌を続けた。この間フラスコは5 に保った。こうしてポリイミド前駆体を得た(重量平均分子量8万、数平均分子量2.5万)。この溶液の溶質濃度は28.5%、溶液の粘度は23 で800ポイズであった。

【0184】

< ポリイミド前駆体溶液の貯蔵安定性の評価 >

上記得られたポリイミド前駆体溶液の貯蔵安定性を確認する為に、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。評価結果を表 1 に記載する。

更に、上記得られたポリイミド前駆体から得られる硬化膜の評価を実施例 1 と同様の方法で行った。その評価結果を表 1 に記載する。

【 0 1 8 5 】

〔 比較例 3 〕

攪拌機、攪拌羽根、還流冷却器、窒素ガス導入管を備えた 5 L のセパラブルフラスコに NMP 3399.27 g、水 11.89 g、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 194.19 g、及び 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル 66.09 g (水のモル比 [水 / 酸成分] が 1 / 1、水の含有率が 0.35 重量%、酸成分のモル比 [酸成分 / ジアミン成分] が 2 / 1) を秤取り、窒素ガスを流しながら、50 の反応温度で 15 時間攪拌して反応させた。次いで、この反応溶液へ 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル 600 g を溶解させ、さらに 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 582.55 g と 2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 194.19 g とを添加して、反応温度 50 で 20 時間攪拌しながら反応させた。こうしてポリイミド前駆体を得た (重量平均分子量 2 万、数平均分子量 5 千)。この溶液の溶質濃度は 30.7%、溶液の粘度は 23 で 370 ポイズであった。

10

【 0 1 8 6 】

< ポリイミド前駆体溶液の貯蔵安定性の評価 >

上記得られたポリイミド前駆体溶液の貯蔵安定性を確認する為に、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。評価結果を表 1 に記載する。

更に、上記得られたポリイミド前駆体から得られる硬化膜の評価を実施例 1 と同様の方法で行った。その評価結果を表 1 に記載する。

表 1 に示されるように、本比較例で得られた硬化膜は、160 × 90 分の加熱ではイミド化反応が十分に進行しないため、耐環境試験安定性が悪く、耐アルカリ性が悪いことが明らかになった。

20

【 0 1 8 7 】

〔 比較例 4 〕

容量 500 ml のガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 48.5 g (165.0 ミリモル)、メチルトリグリム (TG) 80 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 (DAPS i、アミノ当量 460、n = 10) 117.3 g (127.5 ミリモル)、TG 40 g を加え、180 で 60 分加熱攪拌した。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 6.4 g (22.5 ミリモル) 及び TG 20 g を加え、180 で 6 時間加熱攪拌した。次に、この反応液を 60 まで冷却した後、メタノール 1.0 g (31.5 ミリモル) 加え還流させながら 2 時間加熱攪拌してエステル化した後、濾過を行いハ - フェステル化イミドシロキサンオリゴマ - を得た (重量平均分子量 6 千、数平均分子量 2 千)。この溶液の溶質濃度は 51%、溶液の粘度は 23 で 50 ポイズであった。

30

40

【 0 1 8 8 】

< ポリイミド溶液の貯蔵安定性の評価 >

上記得られたポリイミド溶液の貯蔵安定性を確認する為に、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。評価結果を表 1 に記載する。

更に、上記得られたポリイミドから得られる硬化膜の評価を実施例 1 と同様の方法で行った。その評価結果を表 1 に記載する。

【 0 1 8 9 】

〔 実施例 3 ~ 5 〕

< 感光性樹脂組成物の調製 >

合成例 1 ~ 2 で得られた (A) 部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前

50

駆体、(B)感光性樹脂、(C)光重合開始剤、(D)熱硬化性樹脂、その他の成分、及び有機溶媒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2に記載する。なお、表中の有機溶媒である1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンは上記合成例1及び合成例2で用いた量及び調合時に用いた量等も含めた全溶剂量である。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。

【0190】

【表2】

単位：重量部

		実施例 3	実施例 4	実施例 5
(A)成分	合成例1	48.2	-	-
	合成例2	-	48.2	48.2
(B)成分	A-9300 <1>	4.0	4.0	4.0
	BPE-1300 <2>	10.0	10.0	10.0
(C)成分	IRUGACURE819 <3>	2.0	2.0	2.0
(D)成分	TPA-B80E <4>	10.0	-	-
	エポックロンN-665 <5>	-	-	5.0
その他	SPB-100 <6>	20.0	20.0	20.0
	アロジールR-974 <7>	2.5	2.5	2.5
有機溶媒	1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン	72.3 酢酸エチル 2.5g 含む	72.3	72.3
	感光性樹脂組成物溶液の固形分濃度	57.2	54.5	54.5

10

20

30

40

50

【0191】

<1>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)

<2>中村化学社製 製品名NKエステルBPE-1300(ビスフェノールA EO変性ジアクリレート)分子量：1684

<3>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

<4>旭化成ケミカルズ株式会社製のブロックイソシアネート 商品名デュラネート TPA-B80E 固形分濃度80% 酢酸エチル溶液

<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>大塚化学製 製品名SPB-100(ホスファゼン化合物)

<7>日本アエロジル株式会社製 シリカ粒子の製品名

<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>

上記感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリーケーターを用いて、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の面積に流延・塗布し、80℃で20分乾燥した後、50mm×50mmの面積のライン幅/スペース幅=100µm/100µmのネガ型フォトマスクを置いて300mJ/cm²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

² 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のオープン中で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。

【0192】

<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3に記載する。

【0193】

(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塗膜の作製>の項目で得られた硬化膜の表面観察を行い判定した。

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

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

×：ポリイミドフィルム表面にくっきりとしたライン幅/スペース幅 = 100 / 100 μmの感光パターンが描けておらず、ライン部が剥離しており、しかも、スペース部には溶解残りが発生しているもの。

【0194】

(ii) 硬化膜の密着性

上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目で得られた硬化膜の接着強度をJIS K5400に従って碁盤目テープ法で評価した。

：碁盤目テープ法で剥がれの無いもの。

：升目の95%以上が残存しているもの。

×：升目の残存量が80%未満のもの。

【0195】

(iii) 耐溶剤性

上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目で得られた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。

×：塗膜に膨れや剥がれなどの異常が発生する。

【0196】

(iv) 屈曲性

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

：硬化膜にクラックが無いもの。

：硬化膜に若干クラックがあるもの。

×：硬化膜にクラックがあるもの。

【0197】

(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塗膜の作製>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

10

20

30

40

50

化膜を作製し試験片の調整を行った。85、85%RHの環境試験機中で試験片の両端子部分に100Vの直流電流を印加し、絶縁抵抗値の変化やマイグレーションの発生などを観察した。

：試験開始後、1000時間で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。

×：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。

【0198】

(vi)濡れ性

上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目で得られた硬化膜の濡れ性をJIS K 6768に従って評価した。

【0199】

(vii)半田耐熱性

上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目と同様の方法で、75μm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。

【0200】

上記塗工膜を260で完全に溶解してある半田浴に感光性樹脂組成物の硬化膜が塗工してある面が接する様に浮かべて10秒後に引き上げた。その操作を3回行い、硬化膜の接着強度をJIS K 5400に従って碁盤目テープ法で評価した。

：碁盤目テープ法で剥がれの無いもの。

：昇目の95%以上が残存しているもの。

×：昇目の残存量が80%未満のもの。

【0201】

(viii)反り

上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目と同様の方法で、25μm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×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。

【0202】

(ix)難燃性

プラスチック材料の難燃性試験規格UL94に従い、以下のように難燃性試験を行った。上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目と同様の方法で、25μm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)両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。上記作製したサンプルを寸法：50mm幅×200mm長さ×75μm厚み(ポリイミドフィルムの厚みを含む)に切り出し、125mmの部分に標線を入れ、直径約13mmの筒状に丸め、標線よりも上の重ね合わせ部分(75mmの箇所)、及び、上部に隙間がないようにPIテープを貼り、難燃性試験用の筒を20本用意した。そのうち10本は(1)23/50%相対湿度/48時間で処理し、残りの10本は(2)70で168時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却した。これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火する。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。

：各条件((1)、(2))につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均(10本の平均)で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したもの。

×：1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプ

10

20

30

40

50

のところまで上昇して燃焼するもの。

【0203】

【表3】

評価項目	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 5	比較例 6
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	36	38	30以下
半田耐熱性	○	○	○	○	○
反り (mm)	0.0	0.5	0.0	15	3.0
難燃性	○	○	○	×	○

10

【0204】

〔比較例5〕

反応器（攪拌機、還流冷却器および窒素導入管付き）中、窒素雰囲気下、N,N-ジメチルアセトアミド135g、ジエチレングリコールジメチルエーテル135gに4,4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル67.16g（0.1825モル）を溶解し、これを攪拌しながら、3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物53.214g（0.1810モル）を乾燥固体のまま少量ずつ添加した。この間、反応器の温度を25~30に保ち、添加後20時間、窒素雰囲気下で攪拌を継続し、固形分30%のポリアミド酸を得た。

20

ポリアミド酸溶液200g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（東亜合成社製 アロニックスM-305）24g、ポリエチレングリコール200ジアクリレート（新中村化学工業社製 NKA-200）6g、IRUGACURE907（チバガイギー社製 以下IGC907と略す）4g、カヤキュア-DETX（日本化薬製 以下DETXと略す）1gを混合した。混合溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して、この組成物を実施例3と同様の方法で物性値の評価を行った。その結果を表3に記載する。

30

【0205】

〔比較例6〕

3Lセパラブルフラスコに攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び窒素導入管を設置し、窒素雰囲気下、ピロメリット酸二無水物（ダイセル化学工業社製）87.3g、N-メチルピロリドン（和光純薬工業社製）496gをフラスコ内に投入し、これを攪拌しながら内部温度を50まで昇温した。その温度で、滴下ロートから変性アミノシリコンBY16-853U（東レ・ダウコーニング・シリコン社製）92.0g（アミンの当量463）を少量ずつ2時間かけて滴下した。滴下終了後、その温度で1時間攪拌を継続させた。その後、反応温度を30以下に冷却し、1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（三井化学社製）を87.7g添加後20時間窒素雰囲気下で攪拌を継続し、固形分35質量%のポリアミド酸溶液を得た。

40

これにポリエチレングリコール変性ビスフェノールAジメタクリレート（FA321M：日立化成工業社製）を88.5gと、ペンタエリスリトールトリアクリレート（M305：東亜合成社製）53.4gと、光開始剤として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（SPEEDCURETPO：日本シーベルヘグナー社製）10.7g、および難燃剤としてビスフェノールAビス（ジフェニル）ホスフェート（CR-741：大八化学社製）50.4gを室温にて添加し、攪拌を5時間実施し、褐色の粘性液体を得た。溶液の粘度は15Pa・sであった。

混合溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して、この組成物を実施例3と同様の方法

50

で物性値の評価を行った。その結果を表3に記載する。

【0206】

〔実施例6～8〕

<熱硬化性樹脂組成物の調製>

合成例1～2で得られた(A)部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体、(D)熱硬化性樹脂、その他の成分、及び有機溶媒を添加して熱硬化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4に記載する。なお、表中の有機溶媒である1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンは上記合成例1及び合成例2で用いた量及び調合時に用いた量等も含めた全溶剂量である。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。

10

【0207】

【表4】

単位：重量部

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 7	比較例 8
(A)成分	合成例1	48.2	-	-	-	-
	合成例2	-	48.2	48.2	-	-
ポリイミド 前駆体	比較例1	-	-	-	48.2	-
	比較例2	-	-	-	-	48.2
(D)成分	TPA-B80E <8>	10.0	10.0	-	-	-
	エピクロンN-665 <9>	-	-	5.0	5.0	5.0
その他	SPB-100 <10>	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	アロジールR-974 <11>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
有機溶媒	1,2-ビス(2-メトキシエトキシ) エタン	46.8 酢酸エチル 2.5g 含む	46.8 酢酸エチル 2.5g 含む	43.5	-	-
	N,N-ジメチルセトアミド	-	-	-	205.5	-
	N-メチル-2-ピロリドン	-	-	-	-	169.1
	熱硬化性樹脂組成物 溶液の固形分濃度	60.0	60.0	60.0	24.1	27.8

20

30

【0208】

<8>旭化成ケミカルズ株式会社製のブロックイソシアネート 商品名デュラネート TPA-B80E 固形分濃度80% 酢酸エチル溶液

<9>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

<10>大塚化学製 製品名SPB-100(ホスファゼン化合物)

<11>日本アエロジル株式会社製 シリカ粒子の製品名

<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>

上記熱硬化性樹脂組成物を、ベーカー式アプリーケーターを用いて、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の面積に流延・塗布し、80℃で20分乾燥した後、160℃のオープン中で90分加熱硬化させて熱硬化性樹脂組成物の硬化膜を作製した。

40

【0209】

<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5に記載する。

【0210】

(ii)硬化膜の密着性

上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目で得られた硬化膜の接着強度をJ

50

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。

【0211】

(iii) 耐溶剤性

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

：塗膜に異常がない。

10

x：塗膜に膨れや剥がれなどの異常が発生する。

【0212】

(iv) 屈曲性

上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目と同様の方法で、25 μm厚みのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製アピカル25NPI)表面に熱硬化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。

20

x：硬化膜にクラックがあるもの。

【0213】

(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の櫛形パターンを作製し、10容量%の硫酸水溶液中に1分間浸漬した後、純水で洗浄し銅箔の表面処理を行った。その後、上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>方法と同様の方法で櫛形パターン上に熱硬化性樹脂組成物の硬化膜を作製し試験片の調整を行った。85、85%RHの環境試験機中で試験片の両端子部分に100Vの直流電流を印加し、絶縁抵抗値の変化やマイグレーションの発生などを観察した。

30

：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。

【0214】

(vi) 濡れ性

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

【0215】

40

(vii) 半田耐熱性

上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目と同様の方法で、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)表面に熱硬化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熱硬化性樹脂組成物の硬化膜が塗工してある面が接する様に浮かべて10秒後に引き上げた。その操作を3回行い、硬化膜の接着強度をJIS 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。

50

【0216】

(viii) 反り

上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目と同様の方法で、25 μ m厚みのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製アピカル25NPI)表面に熱硬化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

【0217】

(ix) 難燃性

プラスチック材料の難燃性試験規格UL94に従い、以下のように難燃性試験を行った。上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目と同様の方法で、25 μ m厚みのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製アピカル25NPI)両面に熱硬化性樹脂組成物の硬化膜積層フィルムを作製した。上記作製したサンプルを寸法:50mm幅 \times 200mm長さ \times 75 μ m厚み(ポリイミドフィルムの厚みを含む)に切り出し、125mmの部分に標線を入れ、直径約13mmの筒状に丸め、標線よりも上の重ね合わせ部分(75mmの箇所)、及び、上部に隙間がないようにPIテープを貼り、難燃性試験用の筒を20本用意した。そのうち10本は(1)23 / 50%相対湿度 / 48時間で処理し、残りの10本は(2)70 で168時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却した。これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火する。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。

20

:各条件((1)、(2))につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均(10本の平均)で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したもの。

x:1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼するもの。

【0218】

【表5】

30

評価項目	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 7	比較例 8
密着性	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○
屈曲性	○	○	○	○	○
絶縁信頼性	○	○	○	×	×
濡れ性 (mN/m)	38	38	38	36	36
半田耐熱性	○	○	○	○	○
反り(mm)	0.0	0.5	0.0	15	5.0
難燃性	○	○	○	○	○

40

【0219】

〔比較例7~8〕

比較例1~2で得られたポリイミド前駆体、(D)熱硬化性樹脂、その他の成分、及び有機溶媒を添加して熱硬化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の配合量及び原料の種類を表4に記載する。混合溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して実施例6~8と同様の評価を実施した。その結果を表5に記載する。

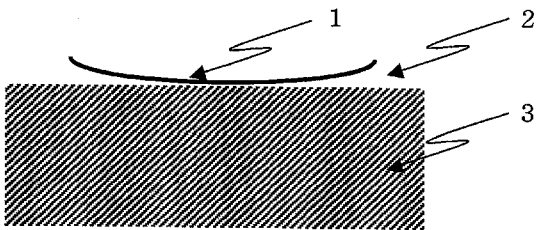
【符号の説明】

【0220】

50

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

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 K 3/28

F

Fターム(参考) 2H125 AC34 AC35 AC38 AC63 AC64 AD02 AD07 AD15 AE08P AE14P
AM64P AM73P AM74P AM77P AM82P AM99P AN36P AN59P AN68P AN79P
AN84P AP11P BA01P BA20P BA22P BA38P CA13 CB02 CC01 CC13
4J043 PA02 QB26 RA35 SA06 SB01 TA22 TB01 UA082 UA141 UA152
UB122 UB131 UB152 VA022 VA042 VA071 VA081 WA02 WA07 XA19
YA06 ZA02 ZA06 ZA11 ZA15 ZA16 ZA17 ZA20 ZA27 ZA33
ZB22 ZB50
5E314 AA25 AA27 AA36 AA41 CC15 FF01 GG26