

(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2011-59340

(P2011-59340A)

(43) 公開日 平成23年3月24日(2011.3.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/035 (2006.01)	G03F 7/035	2H125
G03F 7/037 (2006.01)	G03F 7/037 501	4J011
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 501	4J034
C08G 73/10 (2006.01)	C08G 73/10	4J043
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44 C	5E314
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 41 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-208491 (P2009-208491)
 (22) 出願日 平成21年9月9日(2009.9.9)

(71) 出願人 00000941
 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

Fターム(参考) 2H125 AC21 AC34 AC38 AC53 AC60
 AC80 AD02 AD07 AD12 AD14
 AD15 AE08P AE14P AM22P AM24P
 AM32P AM64P AM73P AN10P AN35P
 AN47P AN51P AN65P AN79P AN86P
 AP11P AP15P BA09P BA13P BA20P
 BA22P BA33P BA38P CA13 CB05
 CC01 CC13
 4J011 AA01 AC04 CC10 PA97 PB29
 PC02 PC08 QA03 QC01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な感光性樹脂組成物及びその利用

(57) 【要約】

【課題】 感光性を有するため微細加工が可能であり、希アルカリ水溶液で現像可能であり、低温(200以下)で硬化可能であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性、難燃性に優れ、硬化後の基板の反りが小さく、封止剤との密着性に優れ、硬化膜からの難燃剤成分のブリードアウトが発生しない感光性樹脂組成物、感光性樹脂組成物溶液、感光性樹脂フィルム、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(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、(C)光重合開始剤、(D)反応性難燃剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物を用いることで上記課題を解決しうる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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、(B) 感光性樹脂、(C) 光重合開始剤、(D) 反応性難燃剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

上記 (A) 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 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

上記 (A) 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 記載の感光性樹脂組成物。

10

【化 1】

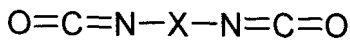


一般式 (1)

20

(式中、R は 2 価の有機基を示す。)

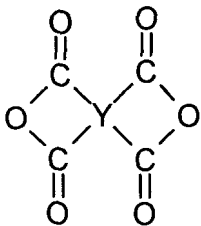
【化 2】



一般式 (2)

(式中、X は 2 価の有機基を示す。)

【化 3】

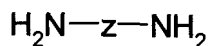


一般式 (3)

30

(式中、Y は 4 価の有機基を示す。)

【化 4】



一般式 (4)

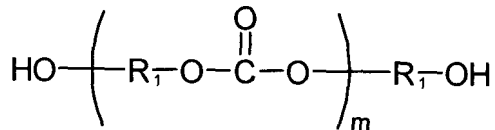
40

(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 に記載の感光性樹脂組成物。

【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。)

10

【請求項 5】

上記 (A) 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 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

上記感光性樹脂組成物における (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、(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を特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項 7】

上記 (D) 反応性難燃剤が、分子内に少なくとも 1 つの感光性基を有するリン系化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

上記請求項 7 記載の感光性基が、(メタ)アクリロイル基であることを特徴とする請求項 7 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

上記 (D) 反応性難燃剤の配合割合が、(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、(C) 光重合開始剤を合計した固形分 100 重量部に対して、1 ~ 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 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

30

【請求項 10】

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 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 11】

上記 (E) 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、(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 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 12】

少なくとも請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解して得られる感光性樹脂組成物溶液。

40

【請求項 13】

請求項 12 記載の感光性樹脂組成物溶液を基材表面に塗布した後、乾燥して得られた樹脂フィルム。

【請求項 14】

請求項 13 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 15】

請求項 14 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】

50

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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。

10

【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。

20

【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があり、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。

【0006】

この液状カバーコートインクとしては、例えば、エポキシ樹脂等を主体とした感光性インク（一般には、ソルダーレジストとも称する）が用いられるが、このインクは、絶縁材料としては電気絶縁信頼性に優れるが、屈曲性等の機械特性が悪く、硬化収縮が大きいためフレキシブル回路基板などの薄くて柔軟性に富む回路基板に積層した場合、基板の反りが大きくなり、フレキシブル回路基板用に用いるのは難しかった。

30

【0007】

一方、ポリイミド樹脂、またはポリイミド前駆体を用いたポリイミド系感光性インクも提案されており、例えば、それ自体感光性を有しないポリイミド前駆体と、重合性モノマー又はオリゴマーと、該重合性モノマー又はオリゴマーの重合開始剤とを含んでなる感光性耐熱樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0008】

近年では、フレキシブル回路基板用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。

40

【0009】

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2～3参照。）。

【0010】

また、柔軟性、光硬化性、絶縁性、難燃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4参照。）。

【0011】

また、アルカリ現像性、難燃性及び塗膜性のすべてに優れ、十分な難燃性を有する硬化

50

膜を高解像度で効率よく形成できる、リン含有アルカリ可溶性樹脂とリン含有光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献5参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開平4-18450号公報

【特許文献2】特開2000-212446号公報

【特許文献3】特開2001-215702号公報

【特許文献4】特開2000-241969号公報

【特許文献5】特開2007-304542号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

ところが、上記の特許文献1に記載されているそれ自体感光性を有しないポリイミド前駆体と、重合性モノマー又はオリゴマーと、該重合性モノマー又はオリゴマーの重合開始剤とを含んでなる感光性耐熱樹脂組成物を回路基板材料に用いた場合、ポリイミド前駆体が、分子量が大きく、溶剤溶解性が低い為、ポリイミド前駆体溶液にした場合、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、バターニングして微細加工を行う際には、N-メチル-2-ピロリドンで現像し、その後エチルアルコールでリンスし、更にイミド化を行う必要があり、その加熱温度が250~300を超える温度でイミド化するため、例えばフレキシブル回路基板等の保護膜に使用した際には、加工プロセスに有機溶剤が必要である等の制限があり、回路基板材料が高温に耐えることができない等の問題があった。

20

【0014】

また、上記の特許文献2~3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から形成さ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り、得られる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った。

30

【0015】

上記の特許文献4~5に記載されている感光性樹脂組成物から形成される硬化膜をフレキシブル回路基板用の表面保護膜として用いた場合、ポリイミド樹脂やポリイミド前駆体を含む感光性樹脂組成物から形成される硬化膜を用いた場合と比べ、高温高湿下での電気絶縁信頼性や耐熱性に乏しく、上記特許文献4においては、難燃性を付与する目的で縮合リン酸エステル系の添加型難燃剤を添加しており、この難燃剤の加水分解により電気絶縁信頼性の大幅な低下が発生し、加えて硬化皮膜から縮合リン酸エステル系の添加型難燃剤のブリードアウト及び有機溶剤や金メッキ浴への溶出等の問題があった。

【0016】

また、上記の特許文献5に記載されている感光性樹脂組成物から形成される硬化膜をフレキシブル回路基板用の表面保護膜として用いた場合、ポリイミド樹脂やポリイミド前駆体を含む感光性樹脂組成物から形成される硬化膜を用いた場合と比べ、硬化膜が脆くなってしまい柔軟性に乏しく、硬化膜の硬化収縮が大きくなり、フレキシブル回路基板が大きく反りあがってしまう問題があった。

40

【0017】

上記状況に鑑み、本発明の課題は、感光性を有するため微細加工が可能であり、希アルカリ水溶液で現像可能であり、低温(200以下)で硬化可能であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性、難燃性に優れ、硬化後の基板の反りが小さく、封止剤との密着性に優れ、硬化膜からの難燃剤成分のブリードアウトが発生しない感光性樹脂組成物、感光性樹脂組成物溶液、感光性樹脂フィルム、ポリイミド絶縁膜、絶

50

縁膜付き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】

【0018】

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(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、(C)光重合開始剤、(D)反応性難燃剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物から、感光性を有するため微細加工が可能であり、希アルカリ水溶液で現像可能であり、低温(200以下)で硬化可能であり、柔軟性に富み、電気絶縁信頼性、ハンダ耐熱性、耐有機溶剤性、難燃性に優れ、硬化後の基板の反りが小さく、封止剤との密着性に優れ、硬化膜からの難燃剤成分のブリードアウトが発生しない感光性樹脂組成物が得られることを見出した。

10

【0019】

すなわち、本願発明にかかる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、(B)感光性樹脂、(C)光重合開始剤、(D)反応性難燃剤を含有することを特徴としている。

【0020】

本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、上記(A)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。

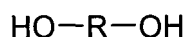
【0021】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、上記(A)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が好ましい。

20

【0022】

【化1】



一般式(1)

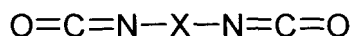
【0023】

(式中、Rは2価の有機基を示す。)

30

【0024】

【化2】



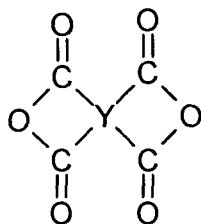
一般式(2)

【0025】

(式中、Xは2価の有機基を示す。)

【0026】

【化3】



一般式(3)

40

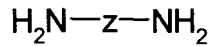
【0027】

(式中、Yは4価の有機基を示す。)

50

【0028】

【化4】



一般式(4)

【0029】

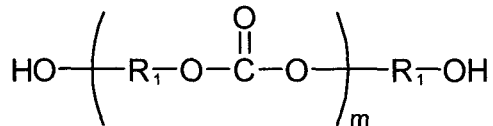
(式中、Zは2価の有機基を示す。)

【0030】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、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。 10

【0031】

【化5】



一般式(5)

20

【0032】

(式中、複数個のR₁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。)

【0033】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、上記(A)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。

【0034】

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、(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。 30

【0035】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、上記(D)反応性難燃剤が、分子内に少なくとも1つの感光性基を有するリン系化合物であることが好ましい。

【0036】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、上記の感光性基が、(メタ)アクリロイル基であることが好ましい。

【0037】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、上記(D)反応性難燃剤の配合割合が、(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、(C)光重合開始剤を合計した固形分100重量部に対して、1~100重量部となるように配合されていることが好ましい。 40

【0038】

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

【0039】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、上記(E)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、(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 50

なるように配合されていることが好ましい。

【0040】

また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物溶液は、上記感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解して得られるものである。

【0041】

また、本願発明にかかる樹脂フィルムは、上記感光性樹脂組成物溶液を基材表面に塗布した後、乾燥して得られるものである。

【0042】

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。

【0043】

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】

【0044】

本願発明の感光性樹脂組成物は、以上のように、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、(B)感光性樹脂、(C)光重合開始剤、(D)反応性難燃剤を含有する構成を備えているので、本願発明の感光性樹脂組成物から得られる硬化膜は、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、難燃性に優れ、良好な物性を有するとともに、硬化後の反りが小さく、封止剤との密着性に優れ、硬化膜からの難燃剤成分のブリードアウトが抑制される。従って、本願発明の感光性樹脂組成物は、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。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【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】

【0046】

以下本願発明について詳細に説明する。

【0047】

<感光性樹脂組成物>

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、(D)反応性難燃剤を含有していればよい。

【0048】

なお、本願発明の感光性樹脂組成物における、(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、ポリカーボネート骨格を含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。

【0049】

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、(D)反応性難燃剤に加えて、更に(E)熱硬化性樹脂を含有していてもよい。

【0050】

ここで、本願発明の少なくとも、(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、(D)反応性難燃剤を含む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。つまり、(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、分子中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。なかでも、ポリカーボネートジオールを

10

20

30

40

50

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、分子中にカ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）は分子中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。

【0051】

また、（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は、部分的にイミド骨格を有するため、溶液状態で長期間室温にて保管しても非常に安定であり、部分的にアミド酸骨格を有するため、溶媒に対する溶解性にも優れる。

【0052】

また、アミド酸骨格を閉環させるイミド化反応は200 以下、150～170 程度の温度で進行するが、これ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含まれるウレタン結合及び原料ジオール成分由来の柔軟性や、分子骨格の運動性の高さにより、150～170 程度の硬化温度域においても、分子運動が活発に起こり、アミド酸骨格を閉環させるイミド化反応が進行するものと推測している。

【0053】

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。

【0054】

また、（D）成分である反応性難燃剤は、感光性樹脂組成物を硬化させる工程において、3次元網目構造を形成しながら組成物中に反応して取り込まれるため、該感光性樹脂組成物から得られる硬化膜は、耐熱性、耐薬品性に優れ、高温・高湿下における電気絶縁信頼性に優れ、硬化膜からの難燃剤成分のブリードアウトが発生せず、硬化膜表面のべとつきがなく、鉛筆硬度が高いだけでなく、更に驚くべきことに、屈曲性に富んだ硬化膜が得られ、硬化膜の硬化収縮が非常に小さいため、例えば、フレキシブルプリント配線板の表面絶縁膜として用いた場合、フレキシブルプリント配線板の反りがほとんど発生しない。これは、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をイミド化させることにより得られる硬化膜の柔軟性が優れるとともに、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イミド化した分子鎖網目の隙間に難燃剤が入り込む形で分子鎖に取り込まれるため、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イミド化した分子鎖網目が硬化時に発生する応力を緩和する役割を果たしているためではないかと推測している。また、本願発明の感光性樹脂組成物は、低添加量の（D）成分単独でも十分な難燃効果を発現することが可能となるが、これは、硬化膜中に芳香族及びイミド基を含有するため硬化膜の熱分解開始温度が高く、また、ウレタン結合及びイミド基由来の窒素原子が多く含有されるため、燃焼時の燃焼抑制効果に優れるためではないかと推測している。

【0055】

以下、（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、（C）光重合開始剤、（D）反応性難燃剤、（E）熱硬化性樹脂、その他の成分、及び、（A）～（D）又は（A）～（E）の混合方法について説明する。

【0056】

<（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>
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とは、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。

10

20

30

40

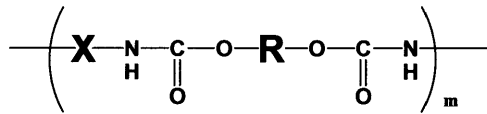
50

【 0 0 5 7 】

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)

【 0 0 5 8 】

【化6】



一般式(6)

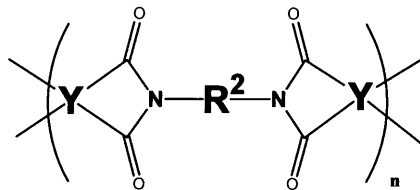
10

【 0 0 5 9 】

(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)

【 0 0 6 0 】

【化7】



一般式(7)

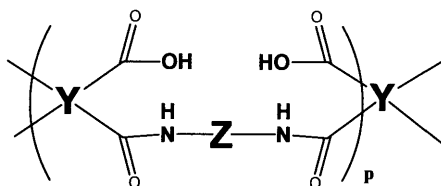
20

【 0 0 6 1 】

(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)

【 0 0 6 2 】

【化8】



一般式(8)

30

【 0 0 6 3 】

(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。

【 0 0 6 4 】

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。

【 0 0 6 5 】

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、

40

50

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。

【0066】

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。

【0067】

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)

10

【0068】

【化9】



一般式(1)

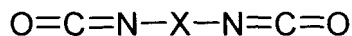
【0069】

(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)

【0070】

【化10】



一般式(2)

20

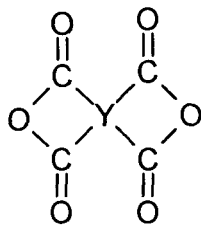
【0071】

(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)

【0072】

【化11】



一般式(3)

30

【0073】

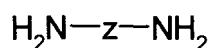
(式中、Yは4価の有機基を示す。)

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)

40

【0074】

【化12】



一般式(4)

【0075】

(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。

50

【 0 0 7 6 】

< (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。

【 0 0 7 7 】

【 化 1 3 】



一般式 (1)

【 0 0 7 8 】

10

(式中、R は 2 価の有機基を示す。)。

【 0 0 7 9 】

(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、 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て使用できる。

20

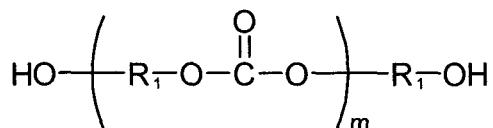
30

【 0 0 8 0 】

(a) ジオール化合物としては、下記一般式 (5)

【 0 0 8 1 】

【 化 1 4 】



40

一般式 (5)

【 0 0 8 2 】

(式中、複数個の R₁ 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。

【 0 0 8 3 】

50

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。

10

【0084】

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。

20

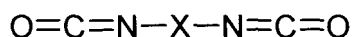
【0085】

<(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。

【0086】

【化15】



30

一般式(2)

【0087】

(式中、Xは2価の有機基を示す。)

【0088】

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

40

50

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。

【0089】

(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。

10

【0090】

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。

【0091】

<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/水酸基=1以上2.10以下、より好ましくは1.10以上2.10以下、さらに好ましくは1.90以上2.10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。

20

【0092】

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。

30

【0093】

(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。

40

【0094】

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-ピニル-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、-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用いることも

50

できる。

【0095】

更に、例えばメチルモノグライム(1, 2-ジメトキシエタン)、メチルジグライム(ビス(2-メトキシエチル)エーテル)、メチルトリグライム(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)、エチルモノグライム(1, 2-ジエトキシエタン)、エチルジグライム(ビス(2-エトキシエチル)エーテル)、ブチルジグライム(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。

10

20

【0096】

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。

30

【0097】

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。

【0098】

<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。

40

【0099】

<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

50

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。

【0100】

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。

10

【0101】

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。

20

【0102】

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4.00モル以下の割合で用いられれば、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。

【0103】

<末端酸無水物ウレタンイミドオリゴマーの製造方法>

30

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。

【0104】

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。

40

【0105】

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。

【0106】

<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、ジアミン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

50

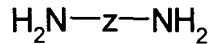
を得ることができる。

【0107】

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)

【0108】

【化16】



一般式(4)

10

【0109】

(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。

【0110】

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'-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

20

30

40

50

)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)ビフェニル、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、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'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジカルボキシビフェニル、[ビス(4-アミノ-2-カルボキシ)フェニル]メタン、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン、[ビス(3-アミノ-4-カルボキシ)フェニル]メタン、[ビス(3-アミノ-5-カルボキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、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

10

20

30

40

50

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。

【0111】

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。

【0112】

<(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。

【0113】

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-ヘキサン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トトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサン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ト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、 α -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、 α -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рил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、 α -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-ヘキサン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・ジエトキシ)フ

10

20

30

40

50

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トリアクリレート、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、イソステアリルアクリレート、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-ヘ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トリアクリレート、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ブを抑えることができるなどの特徴を有する。

10

20

30

40

【0114】

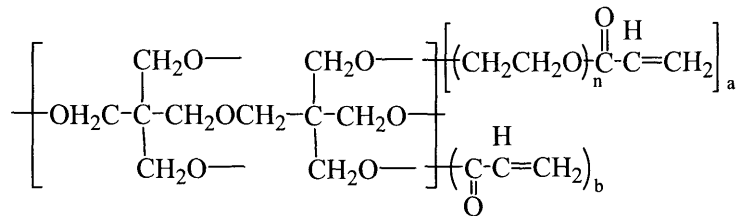
特に、上記EO変性のジアクリレート或いは、ジメタクリレートと、アクリル基もしくは、メタクリル基を3以上有するアクリル樹脂を併用することが現像性を高める上で特に好ましく、例えばエトキシ化イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸EO変性トリメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペン

50

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)

【0115】

【化17】



一般式(9)

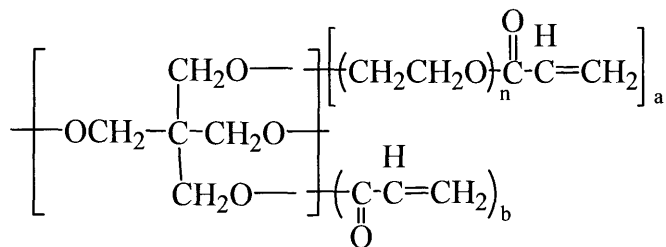
10

【0116】

(式中、 $a + b = 6$ 、 $n = 12$ である。)で表される化合物、下記一般式(10)

【0117】

【化18】



一般式(10)

20

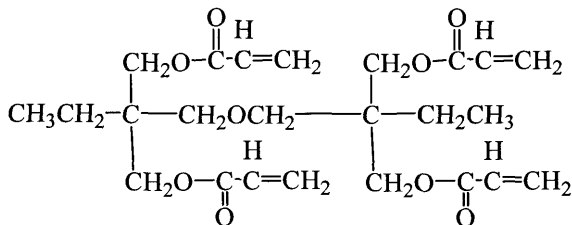
30

【0118】

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

【0119】

【化19】



式(11)

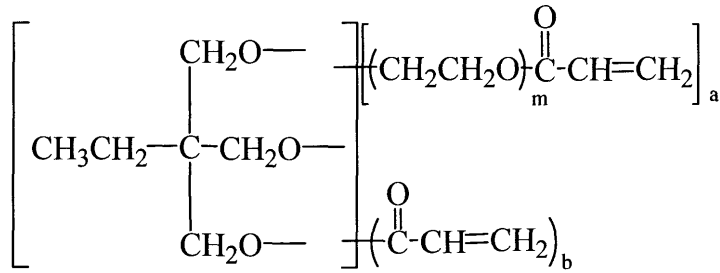
40

【0120】

で表される化合物、下記一般式(12)

【0121】

【化 2 3】



一般式 (15)

10

【0128】

(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。

【0129】

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、 γ -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。

【0130】

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

【0131】

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。

【0132】

<(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

30

40

50

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 - カルパゾール - 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。

10

【0133】

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。

【0134】

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。

【0135】

(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。また、多すぎた場合には、感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、溶媒を乾燥させることにより得られる塗膜のべたつきが大きくなるため生産性が低下し、また架橋密度が高くなりすぎることにより硬化被膜が脆く割れやすくなるため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。

20

【0136】

(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。

30

【0137】

< (D) 反応性難燃剤 >

本願発明における (D) 反応性難燃剤とは、物質内に少なくとも1つの他の化合物と反応し得る反応性基を有し、プラスチック、木材、繊維などの可燃性物質に添加された場合、その物質に難燃性を付与することができる物質のことである。

【0138】

特に上記反応性難燃剤が、分子内にリン原子を有するリン系化合物である場合、燃焼時に有害なガスを発生しないため好ましい。

【0139】

また、上記反応性基としては、例えば、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基等の熱硬化性基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基等の感光性基等が挙げられ、中でも、反応性難燃剤が、反応性基として感光性基を有する場合、感光性樹脂組成物にUVなどのエネルギーを照射し、光硬化させる際に、一部難燃剤中の感光性基が感光性樹脂組成物中の成分と反応し、三次元網目構造を形成するため、得られる硬化膜の耐熱性、耐薬品性、電気絶縁信頼性が向上するため好ましい。

40

【0140】

特に本願発明中の反応性基において、感光性基が(メタ)アクリロイル基であり、分子内に少なくとも1つ含まれる場合、反応性難燃剤の感光性が向上し、感光性樹脂組成物を少ないエネルギーで硬化させることが可能となるため好ましい。

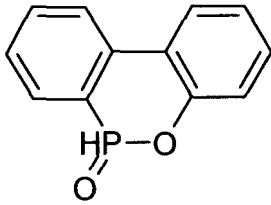
50

【0141】

上記分子内に少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を有するリン系化合物の具体例としては、例えば、トリス(アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等を挙げることができ、特に好ましくは、下記式(16)、(17)又は(18)

【0142】

【化24】

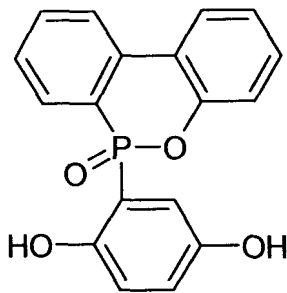


式(16)

10

【0143】

【化25】

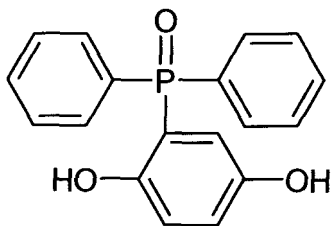


式(17)

20

【0144】

【化26】



式(18)

30

【0145】

で示されるリン系化合物と、分子内に(メタ)アクリロイル基を1~4個有する化合物、及び/又は分子内にビニル基を1~4個有する化合物、及び/又は分子内に(メタ)アクリロイル基及びエポキシ基を有する化合物が直接又は他の化合物を介して結合したものが挙げられる。

40

【0146】

上記分子内に少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を有するリン系化合物を用いた場合、感光性樹脂組成物を硬化することにより得られる硬化膜の高温高湿下での耐加水分解性が向上し、また、硬化膜からの難燃剤成分のブリードアウトを抑制することが出来る。

【0147】

また、上記分子内に少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を有するリン系化合物は単独で、或いは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

50

【 0 1 4 8 】

本願発明の感光性樹脂組成物における（D）成分は、（A）成分、（B）成分、及び（C）成分を合計した100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、さらに好ましくは、5～50重量部、特に好ましくは、10～30重量部である。

【 0 1 4 9 】

上記範囲内に（D）成分の量を調整することにより、感光性樹脂組成物に十分な難燃性を付与し、感光性樹脂組成物を硬化することにより得られる硬化膜の耐熱性、耐薬品性、電気絶縁信頼性が向上するため好ましい。

【 0 1 5 0 】

（D）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することにより得られる硬化膜の難燃性が劣る場合がある。また、（D）成分が上記範囲よりも多い場合には、感光性樹脂組成物の現像液に対する溶解性が低下し、微細加工が困難となる場合がある。

10

【 0 1 5 1 】

<（E）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、（E）熱硬化性樹脂は、1種又は2種以上を適宜組み合わせるとよい。

20

【 0 1 5 2 】

（E）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。

【 0 1 5 3 】

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るとよい。

30

40

【 0 1 5 4 】

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

50

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

【0155】

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。

20

【0156】

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。

【0157】

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。

30

【0158】

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。

40

【0159】

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。

【0160】

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、及びブレ

50

ンステッド酸塩類、ポリメルカプタン化合物類等を併用することができる。

【0161】

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。

【0162】

(E)成分の熱硬化性樹脂が上記範囲よりも少ない場合には、添加することによる効果が得られにくく、また、多すぎた場合には、感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、溶媒を乾燥させることにより得られる塗膜のべたつきが大きくなるため生産性が低下し、また架橋密度が高くなりすぎることにより硬化被膜が脆く割れやすくなるため好ましくない場合がある。

【0163】

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。

【0164】

<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

10

20

30

40

50

、それぞれの含有量は適宜選定することが望ましい。

【0165】

＜感光性樹脂組成物溶液＞

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

【0166】

中でも特に対称グリコールジエーテル類は、上記感光性樹脂組成物の溶解性が高いので望ましい。

【0167】

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感光性樹脂組成物溶液は、(A)~(D)成分又は(A)~(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100重量部以下で配合されていることが好ましい。

40

【0168】

この範囲内の感光性樹脂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、感光性樹脂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。

【0169】

有機溶剤が上記範囲よりも少ない場合には、感光性樹脂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、感光性樹脂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。

【0170】

50

<感光性樹脂組成物の混合方法>

本願発明の感光性樹脂組成物は、上記各成分(A)~(D)又は(A)~(E)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。

【0171】

<感光性樹脂組成物の使用方法>

本願発明の感光性樹脂組成物を直接に用いて、又は、上記感光性樹脂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、上記感光性樹脂組成物を基板に塗布する。或いは上記感光性樹脂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。

10

【0172】

塗布膜の乾燥後、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。

20

【0173】

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い。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、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、トリエチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアンモニウムヒドロキシドなどを挙げることができ、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。

30

【0174】

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

40

【0175】

上記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。

【0176】

50

このときのイミド化温度は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。

【0177】

本願発明の感光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。

【0178】

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2～50 μm程度の膜厚で光硬化後少なくとも10 μmまでの解像力、特に10～1000 μm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。

【0179】

尚、本願発明は上記感光性樹脂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】

【0180】

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

【0181】

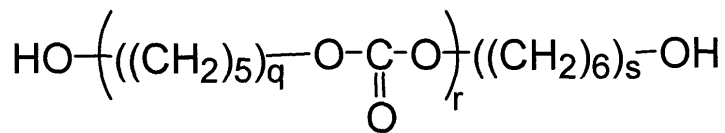
〔合成例1〕

<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) (95 g) を仕込み、これに、ノルボルネンジソシアネートを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(19)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) 7.4 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。

【0182】

【化27】



一般式(19)

【0183】

(式中、q、r、sは1以上の整数である。)

【0184】

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) 32.22 g (0.100 mol) とメチルトリグリム(52.0 g) 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。

【0185】

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

【0186】

10

20

30

40

50

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。この合成樹脂を樹脂Aと略す。

【0187】

〔合成例2〕

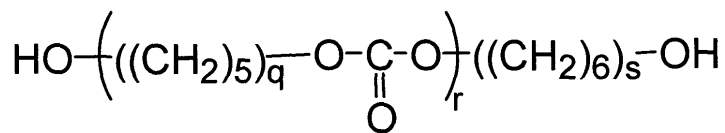
<部分イミド化されたウレタン結合を有するポリイミド前駆体の合成>

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に加熱して溶解させた。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(19)で表されるポリカーボネートジオール、平均分子量が2000)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。

10

【0188】

【化28】



一般式(19)

【0189】

20

(式中、q、r、sは1以上の整数である。)

【0190】

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に加熱して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。

【0191】

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)。

30

【0192】

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。この合成樹脂を樹脂Bと略す。

【0193】

<反応性難燃剤の合成>

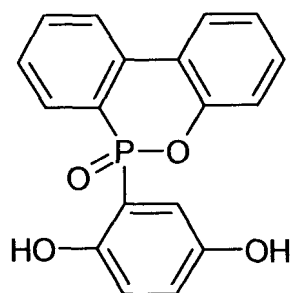
〔合成例3〕

攪拌装置、還流冷却器、温度計を備えた1L反応器に下記式(17)で示されるHCA-HQ(商品名:三光株式会社製、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)ホスファフェナントレン-10-オキシド)32.4g(0.100モル)、グリシジルメタクリレート28.4g(0.200モル)及びキシレン300gを投入し、120迄昇温、均一になっていることを確認後、キシレンに溶解したTPP(トリフェニルホスフィン)を、反応混合物に対し500ppmになるように添加した。次いで温度を120に保ちながら5Hrs反応させた。反応終了後100減圧下でキシレンを蒸発させて除去し、淡黄色粘長液体を得た。生成物の元素分析によるリン含有量は5.1質量%であった。得られた化合物を反応性難燃剤Aと略す。

40

【0194】

【化 2 9】



式 (17)

10

【 0 1 9 5】

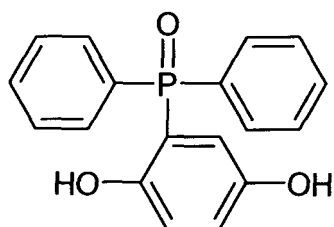
〔合成例 4〕

攪拌装置、還流冷却器、温度計を備えた 1 L 反応器に下記式 (18) で示されるジフェニルホスフィニルヒドロキノン 31.0 g (0.100 モル)、グリシジルメタクリレート 28.4 g (0.200 モル) 及びキシレン 300 g を投入し、120 ℃ 迄昇温、均一になっていることを確認後、キシレンに溶解した TPP (トリフェニルホスフィン) を、反応混合物に対し 500 ppm になるように添加した。次いで温度を 120 ℃ に保ちながら 5 Hrs 反応させた。反応終了後 100 ℃ 減圧下でキシレンを蒸発させて除去し、淡黄色粘長液体を得た。生成物の元素分析によるリン含有量は 4.9 質量%であった。得られた化合物を反応性難燃剤 B と略す。

20

【 0 1 9 6】

【化 3 0】



式 (18)

30

【 0 1 9 7】

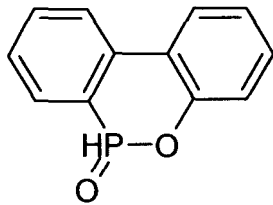
〔合成例 5〕

攪拌装置、還流冷却器、温度計を備えた 1 L 反応器に下記式 (16) で示される HCA (商品名: 三光株式会社製、9,10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド) 21.5 g (0.100 モル)、ビスフェノール A 型エポキシアクリレート (日本化薬工業株式会社製、商品名: カヤラッド R - 115) 51.4 g (0.100 モル) 及びキシレン 300 g を投入し、120 ℃ 迄昇温、均一になっていることを確認後、温度を 120 ℃ に保ちながら 5 Hrs 反応させた。反応終了後 100 ℃ 減圧下でキシレンを蒸発させて除去し、淡黄色粘長液体を得た。生成物の元素分析によるリン含有量は 4.2 質量%であった。得られた化合物を反応性難燃剤 C と略す。

40

【 0 1 9 8】

【化 3 1】



式 (16)

【0199】

(実施例 1 ~ 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駆体、(B) 感光性樹脂、(C) 光重合開始剤、合成例 3 ~ 5 で得られた (D) 反応性難燃剤、(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。

【0200】

【表 1】

単位：重量部

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
(A)成分	樹脂 A	54.7	—	54.7	54.7	54.7
	樹脂 B	—	54.7	—	—	—
(B)成分	A-9300 ^{<1>}	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	BPE-1300 ^{<2>}	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(C)成分	IRGACURE819 ^{<3>}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(D)成分	反応性難燃剤 A	15.0	15.0	15.0	—	—
	反応性難燃剤 B	—	—	—	15.0	—
	反応性難燃剤 C	—	—	—	—	15.0
(E)成分	エビクロン N-665 ^{<4>}	—	—	5.0	—	—
その他の成分	1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン	37.8	37.8	39.9	37.8	37.8
	アエロゾル R-974 ^{<5>}	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	感光性樹脂組成物溶液の固形分濃度	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0

【0201】

< 1 > 新中村化学社製 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 > 新中村化学社製 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)

< 3 > チバジャパン社製 光重合開始剤の製品名

< 4 > 大日本インキ化学工業株式会社製 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

< 5 > 日本アエロジル株式会社製 シリカ粒子の製品名

【0202】

< 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、ベーカー式アブリケータを用いて、75 μm のポリイミドフィルム (株式会社カネカ製：商品名 75 NPI) に最終乾燥厚みが 25 μm になるように 100 mm × 100 mm の面積に流延・塗布し、80 °C で 20 分乾燥した後、50 mm × 50 mm の面積のライン幅 / スペース幅 = 100 μm / 100 μm のネガ型フォトマスクを置いて 300 mJ / cm² の積算露光量の紫外線を照射して露光した。次いで、1 .

10

20

30

40

50

0重量%の炭酸ナトリウム水溶液を30 に加熱した溶液を用いて、1.0 kgf/mm²の吐出圧で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。

【0203】

<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。

【0204】

(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。

【0205】

(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

【0206】

(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。

【0207】

(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 x 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

【0208】

(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の楕円パターンを作製し、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

10

20

30

40

50

フィルム上への塗膜の作製方法と同様の方法で楕円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

×：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
【0209】

(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 K6768に従って評価した。

【0210】

(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。

【0211】

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

○：碁盤目テープ法で剥がれの無いもの

○：昇目の95%以上が残存しているもの

×：昇目の残存量が80%未満のもの

【0212】

(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。

【0213】

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。

【0214】

(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

10

20

30

40

50

×：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

【0215】

(×)ブリードアウト

上記絶縁信頼性試験後の試験片を観察し、試験片表面の微小な膨れ、銅配線上の膨れ、油状物質の染み出しなどを観察した。

：試験開始後、1000時間で試験片表面及び銅配線上に膨れ、染み出しなどの異常が見られないもの

×：試験開始後、1000時間で試験片表面及び銅配線上に膨れ、染み出しなどの異常が見られるもの

【0216】

【表2】

評価項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
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	38	38
半田耐熱性	○	○	○	○	○
反り (mm)	0.0	0.5	1.0	0.0	0.0
難燃性	○	○	○	○	○
ブリードアウト	○	○	○	○	○

【0217】

(比較例1)

ヘキサメチレンジアミン27.3g(0.235mol)をジメチルアセトアミド240gに溶解し、これに3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物37.8g(0.118mol)を30分間にわたり徐々に加え、ポリアミド結合を持ったオリゴマーを得た。1時間均一攪拌した後、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物30.2g(0.094mol)を加え1時間攪拌を続けたところ、粘調な溶液が得られた(溶質濃度14重量%)。得られたポリイミド前駆体ワニス(ポリイミド前駆体:14.5重量%)50.0g、上記合成例5で得られたホスファゼン化合物10.0g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1.0g、メチルエチルケトン10.0gを混合して室温で1時間攪拌し、感光性樹脂組成物を得た。

【0218】

この組成物を実施例1と同様の方法で試験片の作成を試みたが、現像液である1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液に溶解性を示さず、露光現像によるパターン形成が不可能であった。160で90分間加熱して得られた試験片を実施例1と同様の方法で物性値の評価を行ったが、160で90分間の加熱ではポリイミド前駆体のイミド化反応が進行しなかったため、全ての特性において良好な結果が得られなかった。

【0219】

(比較例2)

容量2000ml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176.09g(598.5ミリモル)、メチルトリグリム254.26g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)250.25g(301.5ミリモル)、メチルトリグリム100g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42.51g(148.5ミリモル)およびメチルトリグリム100gを加え

、 180 で6時間加熱攪拌を行った。この溶液をハーフエステル化物溶液とする。

【0220】

上記反応装置とは別に、容量500ml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]126.9g(300ミリモル)とメチルジグリム120gを仕込み窒素雰囲気下室温にて攪拌溶解させた。次に、 α -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)83.0g(100ミリモル)とジグリム52.9g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。

10

【0221】

次にこのハーフエステル化物溶液50gに2-ヒドロキシエチルメタクリレート1.25g、感光性モノマー溶液15.39g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)2.57gと2,4-ジエチルチオキサントン(日本化薬社製、DET X)0.51g、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)1.02g、シリコン系消泡剤(ダウコーニング社製、DB-100)0.13g、アエロジル(平均粒子径:0.01 μ m)2.56g、タルク(平均粒子径:1.8 μ m)5.19g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。

20

【0222】

この感光性イミドシロキサンオリゴマー組成物50g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)3.2g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.032g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。

【0223】

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3に記載する。

【0224】

(比較例3)

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CD205PL、平均分子量500)196.8g、ジメチロールブタン酸(三菱化学(株)製)58.3g、ジエチレングリコール(日曹丸善ケミカル(株)製)37.6g、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)148.1g、p-メトキシフェノール(和光純薬工業(株)製)0.55g、ジブチル錫ラウレート(東京ファインケミカル(株)製、L101)0.55g及びメチルエチルケトン(東燃化学(株)製)110.2g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)305.9g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)9.3g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56.4g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22.2mg KOH/g、粘度は1,810cPであった。上記得られた樹脂溶液62.5g(固形分50g)、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30g、(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143mg KOH/gの共重合体をメチルセルソルブ/トルエン

30

40

50

(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)162.5g(固形分65g)、ベンゾフェノン3.5g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン0.1g、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20g(固形分15g)、CR747(縮合リン酸エステル系添加型難燃剤)40g、アセトン85g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。

【0225】

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3に記載する。

【0226】

(比較例4)

攪拌機、還流冷却機、滴下漏斗、温度計及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル60.0g及びトルエン40.0gの混合溶液(以下、「溶液s」という)を加え、窒素ガスを吹き込みながら80に加熱した状態で攪拌した。一方、重合性単量体として、メタクリル酸20.0g、メタクリル酸メチル20.0g、及び、ジフェニル-(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート(商品名「MR-260」、大八化学工業株式会社製、リン含有量8.3質量%)60.0gと、アゾビスイソブチロニトリル1.0gとを混合した溶液(以下、「溶液a」という)を用意し、80に加熱された溶液sに溶液aを3時間かけて滴下した後、さらに80で9時間攪拌した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテル45.0gで希釈することにより、リン含有アルカリ可溶性樹脂溶液(固形分:41.0質量%)を得た。得られたリン含有アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は100,000であり、酸価は131mg KOH/gであり、樹脂中のリン含有量は5.0質量%であった。得られたリン含有アルカリ可溶性樹脂溶液156g(固形分70g)、上記合成例5で得られた反応性難燃剤C35g、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフェリノフェニル)-ブタノン-1(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名「イルガキュア369」)3g、ヘキサメチレンジイソシアネートをベースイソシアネートとするイソシアヌレート体のメチルエチルケトンオキシムブロック体の75質量%メチルエチルケトン溶液(住化バイエルウレタン社製、商品名「BL3175」)20g(固形分15g)、メチルエチルケトン20g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。

【0227】

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3に記載する。

【0228】

【表3】

評価項目	比較例2	比較例3	比較例4
感光性	○	○	○
密着性	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○
屈曲性	○	○	×
絶縁信頼性	×	×	×
濡れ性 (mN/m)	30以下	38	38
半田耐熱性	○	○	○
反り (mm)	0.5	5.0	10.0
難燃性	×	○	○
フリースアウト	×	×	○

【符号の説明】

【0229】

10

20

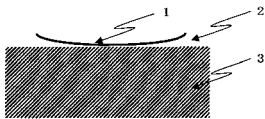
30

40

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)
C 0 8 G 18/44 (2006.01)	C 0 8 G	18/44		Z
H 0 5 K 3/28 (2006.01)	H 0 5 K	3/28		D

Fターム(参考) 4J034 BA03 DA01 DB04 DB07 DC50 DF02 HA01 HA08 HB03 HB12
 HC12 HC17 HC22 HC45 HC46 HC52 HC54 HC61 HC64 HC67
 HC71 HC73 JA01 JA02 JA12 JA42 RA07 RA08 RA14
 4J043 PA04 PA18 PA19 PB15 PC065 PC066 PC145 PC146 QB31 QB58
 RA04 RA35 SA06 SA62 SA71 SB01 SB02 TA14 TA22 TA72
 TB03 UA042 UA121 UA122 UA132 UA141 UA151 UA152 UA622 UA632
 UB011 UB021 UB022 UB061 UB122 UB131 UB132 UB151 UB152 UB281
 UB291 UB301 UB302 UB401 UB402 VA042 WA05 YA06 ZA02 ZA12
 ZA13 ZA17 ZA33 ZA46 ZA52 ZB22
 5E314 AA27 AA36 BB06 CC01