(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005 年12 月8 日 (08.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/116152 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09D 11/10, H01L 21/312, H05K 3/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009407

(22) 国際出願日: 2005 年5 月24 日 (24.05.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-157228 2004 年5 月27 日 (27.05.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ピーアイ技術研究所 (PI R&D CO.,LTD) [JP/JP]; 〒2360002 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１２－５ Kanagawa (JP). 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ウインモーソー (WIN, Maw Soe) [MM/JP]; 〒2360002 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１２－５ 株式会社ピーアイ技術研究所内 Kanagawa (JP). 五島 敏之 (GOSHIMA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2360002 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１２－５ 株式会社ピーアイ技術研究所内 Kanagawa (JP). 許 栄花 (KYO, Eika) [JP/JP]; 〒2360002 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１２－５ 株式会社ピーアイ技術研究所内 Kanagawa (JP). 中島 慎太郎 (NAKAJIMA, Shintaro) [JP/JP]; 〒2360002 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１２－５ 株式会社ピーアイ技術研究所内 Kanagawa (JP). 林 憲器 (HAYASHI, Noriki) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 柏木 亨 (KASHIWAGI, Tohru) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 宮崎 健史 (MIYAZAKI, Kenji) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 山田 克弥 (YAMADA, Katsuya) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 山林 直之 (YAMABAYASHI, Naoyuki) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 中釜 詳治 (NAKAGAMA, Shoji) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 奥山 浩 (OKUYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 笠坊 典生 (KASABO, Fumio) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 田中 一平 (TANAKA, Ippei) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 佐々 紘造 (SASA, Kozo); 〒2510054 神奈川県藤沢市朝日町１３－１６ 朝日マンション２０１ Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: BLOCK COPOLYMERIZED POLYIMIDE INK COMPOSITION FOR PRINTING

(54) 発明の名称: 印刷用ブロック共重合ポリイミドインク組成物

(57) Abstract: Disclosed is a polyimide ink composition having good printability and good continuous printability which can be dried at a low temperature of 220°C or less. When such a polyimide ink composition is dried, it provides a coating film which is excellent in high dimensional stability, heat resistance, low elasticity, flexibility, low warping properties, chemical resistance, adhesion to bases or the like and plating resistance. Specifically disclosed is a polyimide ink composition for printing which is composed of a mixed solvent containing a benzoate solvent and a glyme solvent and a polyimide soluble in the mixed solvent. The polyimide can be obtained by polycondensing a polyimide oligomer, which has been obtained through polycondensation of a tetracarboxylic acid dianhydride component and a diamine component having a siloxane bond in the molecular skeleton, with a tetracarboxylic acid dianhydride component and/or a diamine component having no siloxane bond in the molecular skeleton in the presence of a base catalyst or a mixed catalyst composed of a lactone or an acidic compound and a base. The diamine component having a siloxane is contained in an amount of 15-85 weight% relative to the total diamine components.

(57) 要約: 印刷性及び連続印刷性が良好で、かつ、２２０℃以下の低温乾燥が可能であり、乾燥した際に高寸法安定性、耐熱性、低弾性、可とう性、低反り性、耐薬品性、基材類との接着性、耐メッキ性に優れる皮膜を与えることができるポリイミドインク組成物を提供することを目的とする。 この目的は、安息香酸エステル系とグライム系溶媒を含有してなる混合溶媒及び該溶媒に可溶なポリイミドよりなり、該ポリイミドは塩基触媒又はラクトン類若しくは酸性化合物と塩基からなる混合触媒の存在下で、テトラカルボン酸二無水物成分と分子骨格中にシロキサン結合を有するジアミン成分とを重縮合したポリイミドオリゴマーに、テトラカルボン酸二無水物成分及び／又は分子骨格中にシロキサン結合を有しないジアミン成分とを重縮合して得られ、全ジアミン成分に対してシロキサン結合を有するジアミン成分が１５～８５重量%である印刷用ポリイミドインク組成物により達成される。

WO 2005/116152 A1

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

印刷用ブロック共重合ポリイミドインク組成物

技術分野

[0001] 本発明は印刷用ポリイミドインク組成物に関する。さらに詳しくは、連続印刷性が良好で、かつ220℃以下の低温乾燥が可能であり、乾燥した際に高寸法安定性、耐熱性、可とう性、基材類との接着性、耐メッキ性に優れる皮膜を与えることができ、微細パターニングを一括形成膜できる印刷用ブロック共重合ポリイミドインク組成物に関する。

背景技術

[0002] フレキシブルプリント基板の回路や半導体ウエハーの保護膜として、耐熱性が優れていることから、ポリイミドが用いられるようになってきている。ポリイミド保護膜を形成する方法として、例えばポリイミドフィルムのカバーレイフィルムをラミネートする方法、ポリイミドインクを印刷する方法、フォトレジスト用のポリイミドを塗工し紫外線露光によりパターン形成する方法が知られている。

[0003] カバーレイフィルムを用いる方法は、穴明けしたカバーレイフィルムの貼り合わせ作業に人手を必要とするだけでなく、カバーレイフィルムの熱圧着工程では大型かつ高価な熱板プレスを用いて高温、高圧力下で長時間の処理が必要である。そのため、非効率的で寸法精度が低く、結果として製品の歩留りが悪くなり、製造コストが高くなるという問題があった。又、接着剤としてエポキシ及びアクリル系等を主に使用しているため、鉛を使用しないハンダを用いて実装する場合、耐熱性が不十分であるなどの問題があった。

[0004] ポリイミドインクを印刷する方法としては、部分的にイミド化したポリアミック酸の高濃度溶液を、テンプレートを介して基板上に塗工し、その基板上で塗布した塗膜を完全にイミド化する方法が知られている(特許文献1)。形成した塗膜は、イミド化するために240～350℃の高温処理をする必要がある。そのイミド化反応時には、形成されるポリイミド樹脂の収縮が大きいことが加工性の大きな問題となり、特に半導体ウエハー等に緻密なパターン状の保護層として成形することは困難である。又、インクに使用

している溶剤が吸湿性の高いNMP、DMFなどであるため、ワニスの吸湿によってポリアミド酸が析出しやすいという問題、印刷時に白化する問題、スクリーン版の目詰まりが発生する問題等が起こり、連続印刷が困難であった。

[0005] フォトレジスト用のポリイミド塗膜におけるパターン形成は、ポリアミック酸前駆体を基板に塗工し、紫外光露光及び現像により感光部分(ポジ型)又は非感光部分(ネガ型)を溶解し、さらに残ったポリアミック酸をイミド化させることにより行われるいわゆる感光性ポリイミド法が知られている。しかし、いずれの方法においても紫外線露光を含み、パターン処理に数工程が必要である。

[0006] かかる問題を解決するため特許文献2等においてポリアミック酸又はポリイミドのワニスを用いて、スクリーン印刷法により被覆膜を形成することが提案されている。しかしながら、この際に用いられるポリアミック酸又はポリイミドのワニスは、使用に適する粘度の制限から10数%程度の低い樹脂濃度のものしか用いることができず、その結果、厚膜の形成が困難であった。また、このインクをアルミニウム等の金属を有する回路基板に塗布し、高温で硬化すると冷却時にカールが発生すること、ポリアミック酸が配線層と反応すること等の問題があった。

[0007] また、前記ポリイミド層に使用されるワニスの第1の形態は、ポリアミック酸の状態で使用するものであるが、イミド化(加熱閉環)する工程が必要となる。そのイミド化反応時には、形成されるポリイミド樹脂の収縮が大きいことが加工性の大きな問題となり、特に半導体ウエハー等に緻密なパターン形状を有する保護層として成形させることは困難である。また、ポリアミック酸ワニスが吸湿によって常温でゆっくりと加水分解(解重合反応)が進むためワニスの保存安定性が悪いなど多くの問題がある。第2の形態は、イミド化の終了した閉環型ポリイミドとして用いるものであるが、このポリイミドは溶解性が低いために固形分の濃度を高くすることができず、ワニス化が難しい。また、その低い溶解性のために充填剤成分の添加量が制約され粘度の制御が難しいこと、チクソトロピー性が得られにくいことなどの問題がある。

[0008] 耐熱性に優れかつ硬化後のカールを防止した印刷用樹脂組成物として例えば、特許文献3に開示されているエステル末端オリゴマーとアミン末端オリゴマーからなるポリイミド系インクが知られている。しかし、このようなインクはイミド化のために少なくとも

250℃以上で熱処理する必要があり、形成されるポリイミド樹脂の収縮が大きく加工性に大きな問題がある。また、回路材料に銅箔を用いた場合には、カルボキシル基と配線材料との反応が起こり、配線材料の酸化が発生する、回路基板へのインクの密着力が著しく低下する等の問題があった。

[0009] 低温での硬化を行うためにジアミノシロキサンをジアミン成分として使用したポリイミドシロキサンを前駆体として用いる技術が、例えば特許文献4、特許文献5に開示されているが、それらのポリイミドシロキサンの前駆体はジアミノシロキサンの共重合量を増やすことにより樹脂濃度の向上が図れるものの、逆にハンダ耐熱性が低下し、信頼性に問題があった。また、前記ポリシロキサンの前駆体を回路基板に塗布し、イミド化させて回路の保護被膜を形成した後、プリプレグやボンディングシート等の接着シートを用いて多層化した場合、保護皮膜と接着シート間の接着力が著しく低いという問題もあった。

[0010] 更に、特許文献6、特許文献7には可溶性のポリイミドシロキサンとエポキシ樹脂の溶液組成物が開示されている。この溶液組成物は、ポリイミドが溶媒可溶性であるため、耐薬品性が劣るという問題があるほか、スクリーン印刷の際に乾きやすく、その結果、スクリーンメッシュの目詰まりが生じ、パターン形成が著しく困難になるという実用上の問題もあった。更に、特許文献8には、10モル%シリコーンジアミン使用した可溶性のポリイミドの組成物が開示されている。この組成物における乾燥後の塗膜は耐薬品性、耐熱性、基材類及び接着シート類との接着性が優れているが可とう性及び反り性等の改良が求められる。一方、特許文献9の実施例1、2において33モル%シリコーンジアミン使用した可溶性ポリイミド組成物が、実施例4において50モル%シリコーンジアミン使用の可溶性ポリイミド組成物が開示されている。これらは乾燥後の塗膜の低反り性、耐薬品性、耐熱性、可とう性、基材類及び接着シート類との接着性が優れているが、印刷用インクの用途として展開するには、特に印刷作業性が劣る。

[0011] 特許文献1:特表平10－502869号公報

特許文献2:特開昭62－242393号公報

特許文献3:特開平 2－145664号公報

特許文献4:特開昭57－143328号公報

特許文献5:特開昭58－13631号公報

特許文献6:特開平4－298093号公報

特許文献7:特開平6－157875号公報

特許文献8:特開2003－113338号公報

特許文献9:特開2003－119285号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の目的は、印刷性及び連続印刷性が良好で、かつ、220℃以下の低温乾燥が可能であり、乾燥した際に高寸法安定性、耐熱性、低弾性、可とう性、低反り性、耐薬品性、基材類との接着性、耐メッキ性に優れる皮膜を与えることができるポリイミドインク組成物を提供することである。本発明の他の目的は、200μm以下の微細パターニングを一括形成膜できる高濃度樹脂を有する印刷用ポリイミドインク組成物を提供することである。本発明のさらに他の目的は連続印刷性に優れた印刷用ポリイミドインク組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 前記目的を達成するため、本発明者等は鋭意研究し、安息香酸エステル系とグライム系の混合有機溶媒とシロキサン結合を有する特定の製造法で得られたポリイミドよりなる組成物が上記目的を達成することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、 安息香酸エステル系とグライム系溶媒を含有してなる混合溶媒及び該溶媒に可溶なポリイミドよりなり、該ポリイミドは塩基触媒又はラクトン類若しくは酸性化合物と塩基からなる混合触媒の存在下で、テトラカルボン酸二無水物成分と分子骨格中にシロキサン結合を有するジアミン成分とを重縮合したポリイミドオリゴマーに、テトラカルボン酸二無水物成分及び／又は分子骨格中にシロキサン結合を有しないジアミン成分とを重縮合して得られ、全ジアミン成分に対してシロキサン結合を有するジアミン成分が15～85重量%、好ましくは35～80重量%であることを特徴とする印刷用ポリイミドインク組成物である。

発明の効果

[0014] 本発明の印刷用ポリイミドインク組成物は、室温及び湿度が50%以下の環境でメッシュ又はメタルマスクを用いて印刷しても、基板の表面上ににじみが無く、また200μm以下の抜き開口パターンの形成を、100回以上連続的に印刷塗布可能である。また、印刷用ポリイミドインク組成物の固形分が30～50%と多い。さらに、イミド化するための高温処理(240～350℃)が必要ないため、220℃以下の低温で乾燥が可能であり、乾燥前後の寸法変化が少ない。インク組成物には、テトラカルボン酸二無水物成分が既に含まれるため、フリーなカルボキシル基が含まれていない。そのため、回路材料とカルボシキル基との反応が生じないため、配線材料の表面での酸化が発生せず、強い密着性を得ることができる。得られる保護膜又は接着層は、低弾性率及び高伸びであり、寸法安定性、機械的特性、可とう性、耐熱性、高絶縁性、基材類への密着性に優れる。また、着色剤として、ハロゲンフリーである有機顔料フタロシアニンをポリイミド樹脂の固形分に対して2～10%用いることにより、樹脂の色が透明なことによる検査工程等での不便な点を解決できる。さらに、絶縁性無機フィラー、水和金属化合物(水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、アルミン酸カルシウム、炭酸カルシウム)、酸化アルミニウム、二酸化チタン、リン化合物(赤燐、縮合型リン酸エステル、ホスファゼン化合物)、樹脂コートした無機フィラー又は樹脂フィラーを樹脂固形分に対して5～10重量部を混入することにより、難燃性を向上させ且つ樹脂本来の特性を損ねたり加工性を低下させたりすることなく、空隙や気泡がなく、塵やイオン性不純物も少なく、信頼性に優れる均一な厚膜を生産性よく一括形成膜できる。

発明を実施するための最良の形態

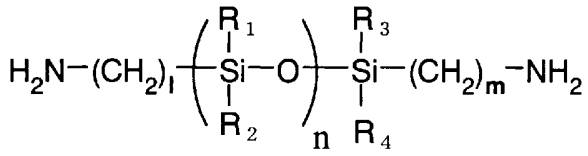
[0015] 以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に用いるポリイミドは二段階の反応によって得られる。先ず塩基触媒又はラクトン類若しくは酸性化合物と塩基からなる混合触媒の存在下で、テトラカルボン酸二無水物成分と分子骨格中にシロキサン結合を有するジアミン成分とを重縮合してポリイミドオリゴマーを得、次いで該オリゴマーにテトラカルボン酸二無水物成分及び/又は分子骨格中にシロキサン結合を有しないジアミン成分を重縮合し鎖延長することにより得られる。この方法でアミック酸間で起こる交換反応に起因するランダム共重合化を防止してブロック共重合体とすることにより、3成分以上を混合してランダム

共重合体とする方法よりも、ポリイミドの溶解性を高め、接着性を付与し、電気的、機械的特性を改善できる。

第一段目に用いられる分子骨格中にシロキサン結合を有するジアミンは、テトラカルボン酸ジ無水物との間でイミド化し得るものであれば、特に制限なく使用できるが、具体的には下記〔化1〕、〔化2〕で示される構造を有するものが挙げられる。

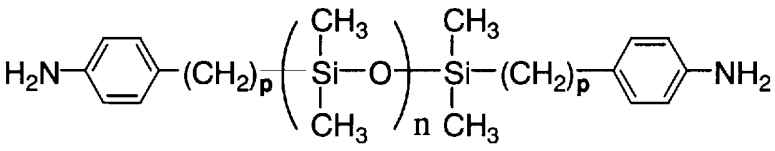
[0016] [化1]

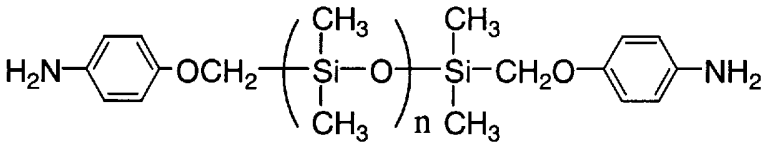


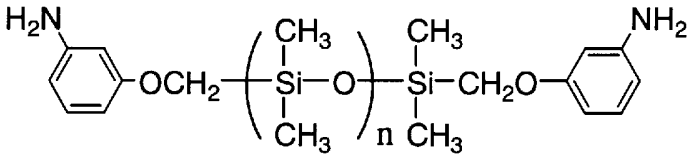
(I)

(ただし、式(I)中、R_1、R_2、R_3、R_4はそれぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基又は1個ないし3個のアルキル基若しくはアルコキシル基で置換されたフェニル基を表し、l及びmはそれぞれ独立して1～4の整数を表し、nは3～30の整数を表す)

[0017] [化2]







(ただし、式中、pは0～4の整数を表し、nは1～30、好ましくは1～20の整数を表す)。

[0018] これらのジアミノシロキサンは1種類のみでも使用できるが、2種類以上の組み合わせからなる混合物としても使用できる。上記シロキサン結合含有ジアミンは、市販品を

使用してもよく、例えば信越化学工業社、東レ・ダウコーニング社、チッソ社から販売されているものをそのまま使用できる。具体的には、信越化学工業社製のKF－8010（アミノ基当量約450、式(I)中、R_1、R_2、R_3、R_4はメチル基、l及びmは3）、X－22－161A（アミノ基当量約840、式(I)中、R_1、R_2、R_3、R_4はメチル基、l及びmは3等が挙げられる。

[0019] 一方、一段目に用いられるテトラカルボン酸ジ無水物成分としては、ポリイミドの耐熱性、シロキサン結合含有ジアミンの相溶性の点から芳香族テトラカルボン酸ジ無水物が通常使用され、例えば、ピロメリット酸二無水物、3，3'，4，4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3，4－ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、3，3'，4，4'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2，2，2]オクト－7－エン－2，3，5，6－テトラカルボン酸二無水物、2，2－ビス(3，4－ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、3，3'，4，4'－ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらの中でもポリイミドの耐熱性、導体線の密着性、シロキサン結合含有ジアミンの相溶性、重合速度の観点から3，3'，4，4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3，4－ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、3，3'，4，4'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3，3'，4，4'－ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物が特に好ましいものとして挙げられる。これら例示のテトラカルボン酸ジ無水物は、何れか一種の化合物を単独で使用しても、二種以上を組み合わせて使用しても良い。

[0020] 第一段の反応においては、さらにシロキサン結合を有するジアミン以外の他のジアミンが含まれていてもよい。このようなジアミンとしては、ポリイミドの耐熱性、導体線との密着性、重合度向上のため通常は芳香族ジアミンが用いられる。このような芳香族ジアミンの例として、9，9'－ビス(4－アミノフェニル)フルオレン、m－フェニレンジアミン、p－フェニレンジアミン、2，4－ジアミノトルエン、4，4'－ジアミノ－3，3'－ジメチル－1，1'－ビフェニル、4，4'－ジアミノ－3，3'－ジヒドロキシ－1，1'－ビフェニル、3，4'－ジアミノジフェニルエーテル、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スルホン、4，4'－ジアミノジフェニルスルホン、4，4'－ジアミノジフェニルスルフィド、2，2－ビス(4－アミノフェニル)プロパン、2，2－ビス(4－ア

ミノフェニル）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、1，3－ビス（4－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、4，4’－ビス（4－アミノフェノキシ）ビフェニル、2，2－ビス[4－（4－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]ヘキサフルオロプロパン、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、2，6－ジアミノピリジン、2，6－ジアミノ－4－メチルピリジン、α，α－ビス（4-アミノフェニル）-1，3-ジイソプロピルベンゼン、α，α－ビス（4-アミノフェニル）-1，4-ジイソプロピルベンゼン、3，5－ジアミノ安息香酸、3，3’－ジカルボキシ－4，4’－ジアミノジフェニルメタンを挙げることができる。

[0021] 第二段目で使用するものも含めた全ジアミン成分中、一段目に用いられる前記シロキサン結合含有ジアミンの割合は15～85重量%、より好ましくは35～80重量%である。シロキサン結合含有ジアミン単位が15重量%未満の場合、スクリーン印刷用ポリイミドインク塗膜の伸び率が劣り、十分な可とう性が得られにくい。また、基板の反り、屈曲性（可とう性）、密着性低下が生じ易くなるため好ましくない。シロキサン結合含有ジアミン単位が85重量%を超えると耐熱性が低下する傾向があるため好ましくない。また、第一段目のジアミンとテトラカルボン酸ジ無水物のモル比は0．5～2．0であり、全ジアミンと全テトラカルボン酸ジ無水物のモル比は0．95～1．05、好ましくは0.98～1.02である。。

[0022] 反応触媒としては1成分系の塩基触媒又はラクトン類若しくは酸性化合物と塩基からなる混合触媒を用いる。1成分系の塩基触媒としては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミンのような三級アミン類、ピリジン、2－ピコリン、2，3－ルチジンのようなピリジン誘導体、1，4－ジメチルピペラジン、N－メチルモルホリン等が例示できる。混合触媒としては、例えばβ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトンのようなラクトン類若しくはクロトン酸、シュウ酸等の酸性化合物と上記記載の塩基性化合物との混合物が例示できる。酸塩基触媒の酸と塩基の混合比は、1:1～5（モル当量）好ましくは、1:1～2である。ラクトン類を含む2成分系触媒の場合には、水が存在すると酸－塩基の複塩として触媒作用を示し、脱水、イミド化が完了し、水が反応系外に出ると触媒作用を失う。1成分又は混合触媒の使用量は、全テトラカルボン酸二無水物（2段目で

使用する場合はそれも含めて)に対し1／100～1／5モル、好ましくは1／50～1／10モルである。

[0023] 重合反応使用する溶媒としては、有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては安息香酸エステル系とグライム系溶媒を用い、それをそのまま本発明のインク組成物の溶媒とするのが好ましい。スクリーン版の版潟き、目詰まり等を考慮するため、室温での蒸気圧が3mmHg以下、より好ましくは1mmHg以下の溶剤を使用することが望ましい。例えば、安息香酸エステルとしては安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル等が例示できる。グライム系溶媒としてはトリグライム、テトラグライム等が例示できる。また、脱水、イミド化により生成する水を除去するために、水と共沸し留去できる溶剤を用いるのが好ましい。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン又はトルエン、キシレンのようなアルキルベンゼン系、メトキシベンゼンのようなアルコキシベンゼン系等の芳香族系化合物を例示できる。

第一段目の反応条件は温度140～180℃で、反応時間は特に制限はないが通常0．5～3時間程度である。生成した水は共沸により連続的に系外に取り除く。

[0024] 生成した水の量が理論量に達し系外に放出されないようになったら、冷却し、テトラカルボン酸二無水物成分及び／又は分子骨格中にシロキサン結合を有しないジアミン成分を加えて、第二段目の反応を行う。使用するテトラカルボン酸二無水物成分及びシロキサン結合を有しないジアミン成分としては前記例示のものがここでも使用できる。これらは第一段目で使用したものと同一でも異なっていても差し支えない。具体的には実施例において記述するが、所定量の第二段目で使用するテトラカルボン酸二無水物、ジアミン化合物、溶剤を添加し第一段目と同様140～180℃で反応させる。生成した水は共沸により連続的に系外に取り除く。水が生成しなくなった場合には完全に留去させる。このとき、完全に留去しないと印刷時に揮発して粘度変化、環境雰囲気の汚染等を引き起こすので好ましくない。反応時間は特に制限はないが通常3～8時間程度であるが、重合反応は粘度測定及び／又はGPC測定によりモニターリングすることができるため、通常は所定の粘度、分子量になるまで反応させる。ポリイミドの重量平均分子量は、好ましくは30000～200000、さらに好ましくは30000～120000である。また、フタル酸無水物のような酸無水物やアニリン等の芳香族ア

ミンを末端停止剤として加えることも可能である。

[0025] なお、かかる溶剤可溶のブロックポリイミド化合物の一般的な製造は、米国特許5,502,143号に記載されている。

このようして溶剤可溶の共重合ポリイミドを得ることができる。このときの固形分濃度は10～50重量%が好ましく、より好ましくは40～45重量%である。

[0026] 次に、前記のようにして得られたポリイミドの特性を説明する。

1)熱的性質

ガラス転移温度:100－280℃ (TG－TDA法)

熱分解開始温度:400－550℃ (TG－TDA法)

2)電気的性質

体積抵抗値:10^{15}オーム以上(JIS－C6471 7.1)

誘電率:2.5～2.9(JIS－C6471 7.5)

3)機械的性質

引張り強さ:10－100N／mm^2(JIS－C2330)

引張り伸び:50－500%(JIS－C2330)

引張り弾性率:80－1000N／mm^2(JIS－C2330)

4)化学的性質

吸水率:0.01－1%

耐半田性:260℃、60秒以上である(JIS－C6471 9.3)

耐アルカリ性:5%苛性ソーダーに30分浸漬後重量減少が1%以下である。

[0027] 得られた共重合ポリイミドは脱溶剤することなく、そのままあるいはさらに必要な溶剤、添加剤等を配合して本発明の印刷用インク組成物とすることができる。

本発明の印刷用ポリイミドインク組成物は、印刷を行った際にダレやにじみが小さく、かつスクリーンへのべたつきが小さいという特徴を有するが、より優れたチクソトロピー性を与えるために、公知のフィラーやチクソトロピー性付与剤を添加して用いることも可能である。フィラーとしては絶縁性無機フィラー、樹脂コートした無機フィラー又は樹脂フィラーが使用できる。絶縁性無機フィラーとしては、例えばアエロジル、シリカ(平均粒子0.001～0.2μm)、水和金属化合物(水酸化マグネシウム、水酸化アル

ミニウム、アルミン酸カルシウム、炭酸カルシウム)、酸化アルミニウム、二酸化チタン、リン化合物(赤燐、縮合型リン酸エステル、ホスファゼン化合物)、樹脂コートした無機フィラーとしてはPMMA／ポリエチレン系とシリカ／ポリエチレン系等が挙げられる。樹脂フィラーとしては、例えば平均粒子0．05μm～100μmの微粒子状のエポキシ樹脂、ポリリン酸メラミン、メレム、メラミンシアヌレート、マレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド、ポリアミド、トリアジン化合物等が例示できる。フィラーは平均粒子0．001μm～10μmの微粒子であることが好ましい。フィラーの量は、好ましくはポリイミド95～80重量部に対してフィラー5～20重量部である。チクソトロピー付与剤としては、例えば微細な粉末状(平均粒子径1～50μm)で表面にシラノール基を有する無水ケイ素などが例示できる。チクソトロピー付与剤の量は、好ましくはポリイミド95～70重量部に対して5～30重量部である。

[0028] さらに、公知の消泡剤やレベリング剤等の添加剤を加えることも可能である。レベリング剤としては例えば、約100ppm～約2重量%の界面活性剤成分を含有させることも好ましく、これにより、発泡を抑えるとともに、塗膜を平らにすることができる。好ましくは、イオン性不純物を含まない非イオン性のものである。適当な界面活性剤としては、例えば、3M社の“FC－430”、BYK Chemi社の“BYK－051”、日本ユニカー社のY-5187、A－1310、SS－2801～2805、消泡剤としてはBYK Chemi社の“BYK－A501、ダウコーニング社の“DC－1400”、シリコーン系泡消剤として、日本ユニカー社のSAG－30、FZ－328、FZ－2191、FZ－5609、信越化学工業社製KS－613等が挙げられる。また、印刷法でパターン形成後の位置ズレ、ごみ、にじみ、染み込みなどの検査を目的として、絶縁性の信頼性が高いハロゲンフリーの有機顔料フタロシアニンブルーを添加することも可能である。添加量は、ポリイミド固形分100部に対して1～20重量部が好ましく、さらに好ましくは2～5重量部の範囲である。

[0029] 本発明のポリイミドインク組成物においては、既にイミド化反応が行われているため、ポリイミド溶液として保存安定性が良好である。膜形成は公知のスクリーン印刷やインクジェット法又は精密ディスペンス法によりフレキシブル回路基板や半導体ウエハー表面に印刷することができる。本発明のポリイミドインク組成物は固形分が40～50

重量%と多くすることができるので、厚膜を形成することが可能である。また、吸湿による析出がなく、スクリーン印刷における目詰まりが生じることも殆どないので、連続印刷性が良好である。印刷後は、既にイミド化反応が行われているため、イミド化反応が不要であり、乾燥して脱溶媒するのみでポリイミド膜が形成できる。脱溶媒の条件としては、コーティング膜厚により、オーブンあるいはホットプレートにより30～250℃で行うが、処理時間の全体に亘って一定の温度であっても良く、徐々に昇温させながら行うこともできる。脱溶媒処理における最高温度は90℃～220℃の範囲とし、5～100分間、空気あるいは窒素などの不活性雰囲気下で加熱することが好ましい。

実施例

[0030] 本発明に使用するポリイミド溶液の製造方法と、その特性を実施例で具体的に説明する。なお、酸二無水物、ジアミンの組み合わせにより種々の特性を持ったポリイミドが得られることから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0031] 合成例1

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた3リットルのセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付ける。3, 3', 4, 4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)882. 67g(3000ミリモル)、東レダウコーニング社製ジアミノシロキサン化合物BY16－853U(アミノ基当量469)1876. 00g(2000ミリモル)、γ－バレロラクトン30. 03(300ミリモル)、ピリジン47. 46g(600ミリモル)、トリグライム1200g、安息香酸エチル1200g、トルエン400gを仕込む。室温、窒素雰囲気下、180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温して1時間攪拌した。反応中、トルエン－水の共沸分を除いた。

ついで、室温に冷却し1, 3－ビス(3－アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)146. 17g(500ミリモル)、m－ビス(4－アミノフェフェノキシ)ベンゼン146. 17g(500ミリモル)、トリグライム598gを仕込み、安息香酸エチル598g、トルエン200gを加え、180℃、180rpmで攪拌しながら5時間反応させた。還流物を系外に除くことにより45%濃度のポリイミド溶液を得た。このようにして得られたポリイミドの分子量をゲルパーミエイションクロマトグラフィー(東ソー社製)により測定したところ、スチレン換算分子量は数平均分子量(Mn)19, 000、重量平均分子量(Mw)38, 000、Z平均分子量(Mz)51

，000、Mw／Mn＝1．9であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ粉末にして熱分析した。ガラス転移温度（Tg）は、127．5℃、分解開始温度は410．1℃であった。

[0032] 合成例2

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた2リットルのセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付ける。ビス－（3，4－ジカルボキシフェニル）エーテルジ酸二無水物（ODPA）111．68g（360ミリモル）、東レダウコーニング社製ジアミノシロキサン化合物BY16－853U（アミノ基当量459）165．24g（180ミリモル）、γ－バレロラクトン4．33g（43ミリモル）、ピリジン6．83g（86ミリモル）、安息香酸エチル168g、トリグライム168g、トルエン60gを仕込む。室温、窒素雰囲気下、180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温して1時間攪拌した。反応中、トルエン－水の共沸分を除いた。

ついで、室温に冷却しビス－（3，4－ジカルボキシフェニル）エーテルジ酸二無水物（ODPA）22．34g（72ミリモル）、1，3－ビス（3－アミノフェノキシ）ベンゼン（APB）63．15g（216ミリモル）、1，3－ビス（4－アミノフェフェノキシ）ベンゼン10．52g（36ミリモル）、安息香酸エチル100g、トリグライム100g、トルエン30gを加え、180℃、180rpmで攪拌しながら5時間反応させた。還流物を系外に除くことにより40％濃度のポリイミド溶液を得た。

このようにして得られたポリイミドの分子量をゲルパーミエイションクロマトグラフィー（東ソー社製）により測定したところ、スチレン換算分子量は数平均分子量（Mn）36，000、重量平均分子量（Mw）62，000、Z平均分子量（Mz）65，000、Mw／Mn＝1．81であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ粉末にして熱分析した。ガラス転移温度（Tg）は、153℃、分解開始温度は402．7℃であった。

[0033] 合成例3

ODPA31．02g（100ミリモル）、信越化学工業社製ジアミノシロキサン化合物KF－8010（アミノ基当量415）93．00g（100ミリモル）、3，3’－ジカルボキシ－4，4’－ジアミノジフェニルメタン14．31g（75ミリモル）、γ－バレロラクトン3．75g（37．5ミリモル）、ピリジン5．93g（50ミリモル）安息香酸エチル120g、トリグライム120g、トルエン60gを仕込む。室温、窒素雰囲気下、180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇

温して1時間攪拌した。反応中、トルエン－水の共沸分を除いた。

ついで、室温に冷却し3，3’，4，4’－ビフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物（DSDA）71．66g（200ミリモル）、2，2－ビス[4－（4－アミノフェノキシ）フェニル]プロパン61．58（150ミリモル）、安息香酸エチル75g、トリグライム75g、トルエン60gを加え、180℃、180rpmで攪拌しながら5時間反応させた。還流物を系外に除くことにより40％濃度のポリイミド溶液を得た。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度を測定した。

[0034] 合成例4

ODPA43．43g（140ミリモル）、信越化学工業社製ジアミノシロキサン化合物KF－8010（アミノ基当量415）130．20g（140ミリモル）、APB40．93g（140ミリモル）、γ－バレロラクトン4．21g（42ミリモル）、ピリジン6．64g（84ミリモル）、安息香酸エチル155g、γBL155g、トルエン60gを用い、室温、窒素雰囲気下、180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温して1時間攪拌した。反応中、トルエン－水の共沸分を除いた。

ついで、室温に冷却しBTDA90．22g（280ミリモル）、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（Bis－AP－AF）51．28g（140ミリモル）、安息香酸エチル100g、γBL100g、トルエン40gを加え、180℃、180rpmで攪拌しながら5時間反応させた。還流物を系外に除くことにより40％濃度のポリイミド溶液を得た。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度を測定した。

[0035] 合成例5

ODPA93．07g（300ミリモル）、信越化学工業社製ジアミノシロキサン化合物KF－8010（アミノ基当量415）139．50g（150ミリモル）、トルエン60g、γ－バレロラクトン6．01g（60ミリモル）、ピリジン9．49g（120ミリモル）、γBL126g、安息香酸エチル126g用い、合成例1と同様の方法で一段目反応を行った。

ついで、室温に冷却しODPA23．27g（75ミリモル）、（1，3－ビス（4－アミノフェノキシ）ベンゼン）21．93g（75ミリモル）、4，4’－ジアミノジフェニルスルホン37．25g（150ミリモル）、トルエン40g、安息香酸エチル100g、γBL100gを用い、合成例1と同様の方法により40％濃度のポリイミド溶液を得た。

[0036] 以上により得られたポリイミドの分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度等を測定した。それらの結果を表1に示す。

また、合成例1～5で合成したポリイミドワニスの基本特性である、カール性[1)]、線間絶縁性[2)]、半田耐熱性[3)]、難燃性[4)]、基材類への密着性[5)]を測定し、夫々の結果を表2に示す。

1)保護被覆配線部材(5×5cm)の反りの曲率半径

2)JIS-C5016による測定値

3)保護被覆配線部材(5×5cm)を観、フクレ等の検査

4)UL安全規格燃焼性試験方切りだし、25℃、50%RHで24hrs処理後、260℃半田浴に浸漬し、外法に準じる

5)ポリイミドフィルムカプトン(EN)及び圧延銅箔BHY22BT((株)日鉱マテリアルズ社性)に対する接着力(180° ピール)

[0037] [表1]

表1

合成例	1	2	3	4	5
ポリイミド固形分濃度(%)	45	40	40	40	40
重量平均分子量	38000	60000	60000	57000	55000
ガラス転移温度／℃	112	153	171	113	183
熱分解開始温度／℃	410	403	428	437	440
弾性率 (N／mm²)	91	818	650	780	545
引張り強度 (N／mm²)	28	31	30	35	40
伸び率 (%)	500	65	55	100	114

[0038] [表2]

表２

合成例	カール性[1] mm	線間絶縁抵抗[2] Ω	半田耐熱性[3] ℃	難燃性[4]	密着性（N/cm）初期[5]		密着性（N/cm）150℃、10日間	
					銅箔上	ＰＩ上	銅箔上	ＰＩ上
1	1	1.0×10^{14}	２６０℃１０秒	ＶＴＭ３	１８	２０	１４	１８
2	2	3.0×10^{15}	２６０℃３０秒	ＶＴＭ２	5	6	4	5
3	1	3.0×10^{15}	２６０℃３０秒	ＶＴＭ２	8	6	6	5
4	0	2.0×10^{14}	２６０℃６０秒	ＶＴＭ２	１２	8	１０	6
5	0	1.0×10^{14}	２８０℃６０秒	ＶＴＭ１	２０	１２	１８	１０

[0039] 実施例1～11

合成例1で合成したポリイミドワニスに、有機顔料フタロシアニンブルー粉末及び必要なフィラーを表3の配合処方で添加した後、ノリタケ社製のNR－120Aセラミック三本ロールミルにて充分に混合して本発明の印刷用ポリイミドインクを得た。

[0040] [表3]

表3

実施例	ワニス合成例	ポリイミド固形分濃度（%）	フィラー		フタロシアニン	
			種類	添加量（部）	種類	添加量（部）
1	1	45		−	4966	5
2	1	45	R972	10	4966	2
3	2	40	RX200	5	4966	2
4	2	40	E200A	5	4966	2
5	3	40	R972 SOE1	5 10	4966	2
6	3	40	R972 E200A	10 5	4966	2
7	4	40	E200A RX200	3 5	4966	−
8	4	40	R972 $Mg(OH)_2$	2 5	4966	2
9	5	45	R972	5	4966	2
10	5	45	$Mg(OH)_2$	5	4966	2
11	5	45	$Al(OH)_3$	5	4966	2
12	1	45	SPE−100	20	4966	2
13	2	40	SPE−100	5	4966	2
14	2	40	MC−860	5	4966	2

注1)フタロシアニンブルー粉末及びフィラーの配合量はポリイミド樹脂固形分100重量部に対する添加量(重量部)である。

注2)フィラー

R972 エアロジル(日本アエロジル社製):一次平均粒子径0.01～0.02μm

RX200 エアロジル(日本アエロジル社製):一次平均粒子径 0.016μm

E200A 無定形シリカ(日本シリカ社製):一次平均粒子径 0.3μm

SOE1 球状シリカ(アドマテックス社製):一次平均粒子径 0.2μm

$Mg(OH)_2$ 水酸化マグネシウム(ティーエムジー社製):平均ニ次粒子径 0.9μm

$Al(OH)_3$ 水酸化アルミニウム(河合石灰工業社製):平均ニ次粒子径 2.0μm

フタロシアニンブルー 4966(大日本精化工業株式会社製):一次平均粒子径 1～5μm

SPE−100 ホスファゼン系難燃剤(大塚化学株式会社製):一次平均粒子径 1～5μm

MC－860 メラミンシラヌレート(日産化学工業株式会社製):一次平均粒子径 1～5μm

[0041] 評価例1

実施例2～9について、難燃性を評価した。結果を表4に示す。

[表4]

表4

実施例	（ＵＬ－９４ＶＴＭ）難燃性試験結果
1	ＵＬ－９４ＶＴＭ－２
2	ＵＬ－９４ＶＴＭ－１
3	ＵＬ－９４ＶＴＭ－２
4	ＵＬ－９４ＶＴＭ－１
5	ＵＬ－９４ＶＴＭ－１
6	ＵＬ－９４ＶＴＭ－０
7	ＵＬ－９４ＶＴＭ－１
8	ＵＬ－９４ＶＴＭ－０
9	ＵＬ－９４ＶＴＭ－０
１０	ＵＬ－９４ＶＴＭ－０
１１	ＵＬ－９４ＶＴＭ－０
１２	ＵＬ－９４ＶＴＭ－０
１３	ＵＬ－９４ＶＴＭ－０
１４	ＵＬ－９４ＶＴＭ－０

[0042] 評価例2

(印刷性の評価)

印刷は、ピーアイ技術研究所のテスト用印刷マスクを用い、マイクロテック社製MT－550TVCスクリーン印刷機を用いて行った。又、評価で使用した印刷版については、ピーアイ技術研究所のテスト用印刷スクリーン(350メッシュのステンレス製、乳剤厚20μm)、メタルマスク版(350メッシュのステンレス製、メッキ厚20μm)、枠サイズ(200mm×250mm)のもの、印刷条件として、スキージ速度を50～100mm／min、ギャップ(クリアランス)1．5mm～2．0mm、スキージ印圧を0．1～0．2MPaに設定下で印刷を行い、次の項目について特性を評価した。

ポリイミド保護膜パターン形状については、ピーアイ技術研究所が作製したフレキシ

ブル回路配線板で、回路配線上の印刷性と抜き開口パターンでの印刷性を調査した。具体的には銅配配線パターンがライン／スペース： 30/30μm、50/50μm、100/100μm、200/200μmの配線基板上にインクを全面印刷し、スペース間にインクが埋まっているかを調査した。また抜き開口パターンの印刷性として、 パターン形状が丸いもの（直径100μmと200μm）と、正方形のもの（一辺の長さ100μm、200μm）を用意し、250μmピッチで、10行10列に配置したパターンで調査した。なお、印刷は20ショット連続印刷し、1ショット目から20ショット目まで安定していたのでの20ショット目のサンプルを評価した。印刷を連続で20ショット行った後、室温で5～10分間レベリングを行い、90℃、180℃、220℃の熱風オーブンにて各30分間加熱して有機溶剤成分を乾燥させたものについて、回路への埋め込み性及びパターンの形状を目視及び光学顕微鏡で評価を行った。評価は、回路配線上への埋め込み性不良、パターンの「ニジミまたはタレ不良（パターン幅方向にペーストが広がり、隣のパターンと接続したブリッジ状態の不良）」、「ボイドまたはカケ」、及び「ローリング性（スキージの移動時にペーストがスクリーン上でスキージの進行方向側の前面で、ほぼ円柱状態で回転流動する時の回転状態の不良）」について行った。結果を表5に示す。

[0043] [表5]

表５

実施例	回路配線への埋め込み性及びパターン形状不良数（N=１０）						形状評価
	埋め込み性不良	ニジミ又はダレ不良	かすれ不良	ボイド又はカケ	ローリング性	合計	良好
実施例１	0	2	0	0	○	2	良好
実施例２	0	0	2	0	○	2	良好
実施例３	0	0	1	0	○	1	良好
実施例４	0	0	1	0	○	1	良好
実施例５	0	0	1	0	○	1	良好
実施例６	0	0	0	0	◎	0	良好
実施例７	2	0	2	3	△	7	良好
実施例８	0	0	0	0	◎	0	良好
実施例９	0	0	0	0	◎	0	良好
実施例１０	0	0	0	0	◎	0	良好
実施例１１	0	0	0	0	◎	0	良好
実施例１２	0	0	0	0	◎	0	良好
実施例１３	0	0	0	0	◎	0	良好
実施例１４	0	0	0	0	◎	0	良好

上記のサンプルについて、折り曲げ評価（1R、外曲げ）を行ったところ、いずれのサンプルでも銅配線部分の抵抗変化は見られず、曲げ部分でのクラックも認められなかった

[0044] （連続印刷性連続印刷性）

この評価はパターン寸法をほとんど変化させずに目的パターンを100回連続して印刷できるかを評価するものである。

前記パターンを連続印刷し、印刷開始から10ショット目、それ以降については10ショット毎に100ショットまでパターンを抜き取り、パターン評価の場合と同様な条件に乾燥した後、前記と同じパターンの形状を目視及び光学顕微鏡で観察した。これらの結果を表6に示す。なお、表中連続ショットの○印は良好なパターン形状、△印はパターン形状が若干変形であったことを意味する。但し、パターン形状が著しく悪化した場合は印刷を中止した。

[0045] [表6]

表6

	連続ショット回数									
	１０	２０	３０	４０	５０	６０	７０	８０	９０	１００
実施例１	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
実施例２	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例３	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例４	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例５	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例６	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例７	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
実施例８	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例９	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例１０	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例１１	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例１２	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例１３	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例１４	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表5及び表6の結果からわかるように、本発明の印刷用ポリイミドインクは、パターン形状及び連続印刷性に優れていた。またインクの粘度を印刷用に比べ低くしたタイプでは、精密ディスペンス法により必要な部分を簡易に塗布することもできた。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明の印刷用インク組成物は、エレクトロニクス分野で各種電子機器の操作パネル等に使用されるフレキシブル配線板や回路基板の保護層形成、積層基板の絶縁層形成、半導体装置に使用されるシリコンウエハー、半導体チップ、半導体装置周辺の部材、半導体チップ搭載用基板、放熱板、リードピン、半導体自身などの保護や絶縁及び接着に使用するための電子部品への膜形成用のインクとして好適である。

特に従来のフレキシブルプリント基板の表面被覆材、多層リジット基板の内層被覆材、液晶配向膜、ICやLSIのコート材、等の電子材料部品の被覆用工業材料として表面保護膜や層間絶縁膜用ポリイミド膜の像形成はフォトレジストを用いて、フォトエッチング法によって行われてきたが、近年、感光性ポリイミドを用いるフォトプリント法の技術が大きく進んだため、像形成工程がより簡略化され、エレクトロニクス分野でのポリイミドの適用が広まってきた。しかし、感光性、非感光性に関係なくこれまでポリイ

ミドはほとんどが塗布効率に劣るスピンナ法が行われており、塗布効率向上とともに像形成工程の一層簡略化が課題となっている。本発明のインク組成物を用いると、露光、現像あるいはエッチングなどの工程を行うことなく、スクリーン又はメタルマスクを用いて基材類上に直接像形成が可能であるので、フォトエッチング法、フォトプリント法に比べてより簡略化された像形成ができる。

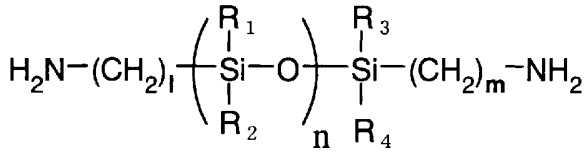
請求の範囲

[1] 安息香酸エステル系とグライム系溶媒を含有してなる混合溶媒及び該溶媒に可溶なポリイミドよりなり、該ポリイミドは塩基触媒又はラクトン類若しくは酸性化合物と塩基からなる混合触媒の存在下で、テトラカルボン酸二無水物成分と分子骨格中にシロキサン結合を有するジアミン成分とを重縮合したポリイミドオリゴマーに、テトラカルボン酸二無水物成分及び／又は分子骨格中にシロキサン結合を有しないジアミン成分とを重縮合して得られ、全ジアミン成分に対してシロキサン結合を有するジアミン成分が15～85重量%であることを特徴とする印刷用ポリイミドインク組成物。

[2] シロキサン結合を有しないジアミン成分が芳香族ジアミン及び／又は芳香族ジアミンカルボン酸であることを特徴する請求項1の印刷用ポリイミドインク組成物。

[3] 分子骨格中にシロキサン結合を有するジアミンが、下記一般式(I)で示される構造を有することを特徴とする請求項1の印刷用ポリイミドインク組成物。

[化3]



(I)

(ただし、式(I)中、R_1、R_2、R_3、R_4はそれぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基又は1個ないし3個のアルキル基若しくはアルコキシル基で置換されたフェニル基を表し、l及びmはそれぞれ独立して1～3の整数を表し、nは3～30の整数を表す)。

[4] ポリイミドの重量平均分子量(スチレン換算分子量)が、30000から200000であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項の印刷用ポリイミドインク組成物。

[5] ポリイミド含有量が30～50重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項の印刷用ポリイミドインク組成物。

[6] ポリイミド95～80重量部に対してフィラー5～20重量部を含有する請求項1～3のいずれか1項の印刷用ポリイミドインク組成物。

[7] フィラーが絶縁性無機フィラー、樹脂コートした無機フィラー及び／又は樹脂フィラ

ーであることを特徴とする請求項6の印刷用ポリイミドインク組成物。

[8] フィラーが平均粒子0．001μm～10μmの微粒子であることを特徴とする請求項6の印刷用ポリイミドインク組成物。

[9] フィラーが微粒子シリカ、球状若しくは無定形シリカ、水和金属化合物、酸化アルミニウム、二酸化チタン、リン化合物、エポキシ樹脂、ポリリン酸メラミン、メレム、メラミンシアヌレート、マレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド、ポリアミド、トリアジン化合物のいずれか1種又は2種以上である請求項6の印刷用ポリイミドインク組成物。

[10] 着色剤としてハロゲンフリーである有機顔料フタロシアニンをポリイミド量に対して2～10重量%含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項の印刷用ポリイミドインク組成物。

[11] 請求項1～3のいずれか1項のポリイミドインク組成物を印刷法又は精密ディスペンス法により1回の操作で直接塗布又はパターニングすることにより成膜することを特徴とするポリイミドインク膜の形成方法。

[12] 請求項11の形成方法でフレキシブル回路配線板上の配線部の上にポリイミドインク膜を保護絶縁層として形成し、ついで熱処理することにより得られる絶縁性保護膜を有する電気配線基板。

[13] 絶縁性保護膜の弾性率が1000N/mm^2以下であることを特徴とする請求項12の電気配線基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/009407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09D11/10, H01L21/312, H05K3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C09D11/10-11/20, H01L21/312, H05K3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/060010 A1 (PI R&D Co., Ltd.), 24 July, 2003 (24.07.03), Claims; page 8, line 37 to 45; page 10, lines 16 to 30; examples & EP 1469037 A1	1-13
X	JP 4-298093 A (Ube Industries, Ltd.), 21 October, 1992 (21.10.92), Claims; Par. No. [0024]; examples & US 5252703 A	1-13
X A	JP 2003-119285 A (PI R&D Co., Ltd.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claims; Par. Nos. [0026], [0027]; examples (Family: none)	1-9,11-13 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 August, 2005 (10.08.05)	30 August, 2005 (30.08.05)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／００９４０７

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　C09D11/10, H01L21/312, H05K3/28

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　C09D11/00-11/20, H01L21/312, H05K3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	WO 2003/060010 A1 (株式会社ピーアイ技術研究所) 2003.07.24, 【特許請求の範囲】、第８頁第３７行－第４５行、第１０頁第１６行－第３０行、実施例等 & EP 1469037 A1	1-13
X	JP 4-298093 A (宇部興産株式会社) 1992.10.21, 【特許請求の範囲】、【0024】、【実施例】等 & US 5252703 A	1-13
X	JP 2003-119285 A (株式会社ピーアイ技術研究所) 2003.04.23, 【特許請求の範囲】、【0026】、【0027】、【実施例】等 （ファミリーなし）	1-9, 11-13
A		10

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １０．０８．２００５	国際調査報告の発送日 30.8.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　３１３３ 菅原　洋平 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００４年１月）