

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4199294号
(P4199294)

(45) 発行日 平成20年12月17日 (2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日 (2008.10.10)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/075 (2006.01)

G O 3 F 7/075 5 1 1

G O 3 F 7/027 (2006.01)

G O 3 F 7/027 5 1 4

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 1 2

H O 5 K 3/28 (2006.01)

H O 5 K 3/28 D

C O 8 G 73/10 (2006.01)

C O 8 G 73/10

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-512486 (P2007-512486)
 (86) (22) 出願日 平成18年3月24日 (2006.3.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/305937
 (87) 国際公開番号 W02006/109514
 (87) 国際公開日 平成18年10月19日 (2006.10.19)
 審査請求日 平成20年8月27日 (2008.8.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-98369 (P2005-98369)
 (32) 優先日 平成17年3月30日 (2005.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000006644
 新日鐵化学株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 100082739
 弁理士 成瀬 勝夫
 (74) 代理人 100087343
 弁理士 中村 智廣
 (74) 代理人 100088203
 弁理士 佐野 英一
 (72) 発明者 徳久 極
 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
 式会社電子材料研究所内
 (72) 発明者 林 健太郎
 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
 式会社電子材料研究所内

最終頁に続く

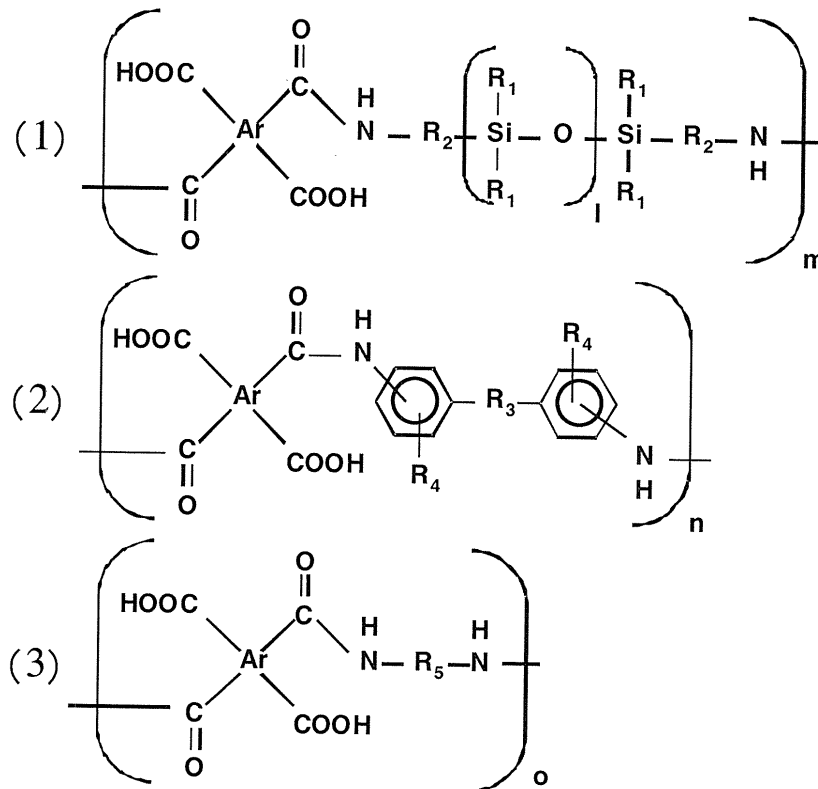
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いた回路基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される構成単位を30モル%~95モル%、式(2)で表される構成単位を5モル%~70モル%及び式(3)で表される構成単位を0~50モル%含むシロキサン含有ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、1~20重量部の光重合開始剤を必須成分として配合してなる感光性樹脂組成物。

【化 1】



10

20

ここで、

Arは芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた4価のテトラカルボン酸残基を示し、R₁は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示し、R₂は炭素数2～6のアルキレン基又はフェニレン基を示し、lは0～10の数値を示し、R₃は2価の基又は直結合を示し、R₄はCH₂=CH-R₆-で表される基を示し、R₆は直結合、炭素数1～6のアルキレン基又はフェニレン基を示し、R₅はジアミン化合物からアミノ基を除いた2価のジアミン残基を示すが、一般式(1)及び(2)に含まれるジアミン残基である場合を除く。また、m、n及びoは各構成単位の存在モル比を示し、mは0.3～0.95、nは0.05～0.7及びoは0～0.5の範囲である。

30

【請求項2】

シロキサン含有ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、1～20重量部の光重合開始剤及び5～60重量部の単官能又は多官能のアクリレートを必須成分として配合してなる請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物に、溶剤を加えてなるワニス状の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

請求項3に記載のワニス状の感光性樹脂組成物を、基板フィルム上に塗布、乾燥してなるフィルム状の感光性樹脂組成物。

40

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を、導体層がパターンニングされた回路基板上に皮膜形成した後、露光、現像、硬化して得られるネガ型の絶縁皮膜が形成された回路基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なシロキサン含有ポリアミック酸樹脂を含有してなる感光性樹脂組成物

50

及びこれを用いた絶縁皮膜形成回路基板に関する。詳しくは、プリント配線板用レジスト組成物やその硬化膜形成のために適した新規なシロキサン含有ポリアミック酸樹脂を含有する感光性樹脂組成物及びこれを用いた絶縁皮膜形成回路基板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、紫外線硬化型の感光性樹脂組成物は高生産性、低公害性、省エネルギー性などのさまざまな理由により塗料、接着剤、レジストなど幅広い分野で多用されている。プリント配線板加工分野においても、ソルダーレジストインクなどのさまざまなインク方式のカバー材が従来のスクリーン印刷方式から紫外線硬化型組成物に置き変わりつつある。また、電子技術の著しい進歩による高密度化ならびに軽量化が進むにつれて、従来のリジッ

10

【0003】

通常、インクをカバー材として用いる場合、硬化後のカバー材の特性としては、リジッ基板に用いられるカバー材には柔軟性はそれほど求められていなかったが、フレキシブル基板にカバー材を用いる場合、フレキシブル基板の特性を生かすために、カバー材も柔軟性のより高いものが要求されるようになった。

【0004】

そこで、特開平7-207211号公報には、エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカルボン酸及び無水カルボン酸との反応生成物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂と光重合開始材等を含有する硬化性感光材料が記載されている。しかし、このような材料では、十分な柔軟性や可とう性が担保されていないため耐折性に乏しく、また、加工後に基板が反るといふ不具合が生じており、この改善が多岐に渡り求められていた。このため、特開2004-294882号公報にみられるような、低弾性を発現する成分としてシロキサンポリイミドを主成分とした組成物が提案された。このような組成物では加工後の基板反りが低減されるものの、高価、組成物の室温保存安定性が悪いといった問題がある。

20

【0005】

【特許文献1】特開平7-207211号公報

【特許文献2】特開2004-294882号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

本発明は、硬化物に可とう性を与える感光性樹脂組成物を提供するとともに、耐折性や屈曲性に優れた柔軟性を有しており、室温での保存安定性に優れ、硬化又は加工の際に高温処理を必要としない絶縁皮膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のシロキサン部位及び不飽和基を有した芳香族部位を含有したポリアミック酸樹脂を含有してなる感光性樹脂組成物が上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

40

すなわち、本発明は、下記式(1)で表される構成単位を30モル%~95モル%、式(2)で表される構成単位を5モル%~70モル%及び式(3)で表される構成単位を0~50モル%含むシロキサン含有ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、1~20重量部の光重合開始剤を必須成分として配合してなる感光性樹脂組成物である。

[illegible]

20

30

また、本発明は、上記感光性樹脂組成物を、溶剤に溶解してなるワニス状の感光性樹脂組成物である。更に、本発明は、上記ワニス状の感光性樹脂組成物を、基板フィルム上に塗布、乾燥してなるフィルム状の感光性樹脂組成物である。更にまた、本発明は、上記感光性樹脂組成物を、導体層がパターンニングされた回路基板上に皮膜形成した後、露光、現像、硬化して得られるネガ型の絶縁皮膜が形成された回路基板である。

40

本発明のシロキサン含有ポリアミック酸樹脂は上記式（１）及び（２）で表される構成単位を有するが、式（３）で表される構成単位を有することが好ましい。式（１）、（２）及び（３）において、式中、Arは芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた4価のテトラカルボン酸残基を示すが、それぞれ同一であっても、異なってもよいし、2種類以上であってもよい。

50

1 ~ 2 のアルキル基が好ましく、 R_2 は炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基又はフェニレン基を示すが、炭素数 2 ~ 4 程度のアルキル基が好ましく、 l は 0 ~ 10 の数を示すが、 l の平均値は、7 ~ 10 が好ましい。樹脂中における式 (1) で表される構成単位の存在量は、30 ~ 95 モル%、好ましくは 40 ~ 90 モル%、より好ましくは 50 ~ 80 モル%の範囲である。

【0013】

式 (2) において、 R_3 は2価の基又は直結合を示すが、直結合、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 及び SO_2 から選択されるいずれかであることが好ましい。 R_4 は $CH_2 = CH - R_6$ で表される基であり、 R_6 は直結合、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基又はフェニレン基を示すが、 R_4 はビニル基であることが反応性の点では好ましい。樹脂中における式 (2) で表される構成単位の存在量は、5 ~ 70 モル%、好ましくは 5 ~ 30 モル%の範囲である。

10

【0014】

式 (3) において、 R_5 は2価のジアミン残基を示すが、式 (1) 及び式 (2) に含まれるジアミン残基であることはない。樹脂中における式 (3) で表される構成単位の存在量は、0 ~ 50 モル%、好ましくは 5 ~ 30 モル%の範囲である。

【0015】

上記式 (1) ~ (3) で表される構成単位は、ジアミンと芳香族テトラカルボン酸類との反応で得られるようなアミック酸結合となっているが、その一部がイミド化していても良い。但し、良好なアルカリ現像性を確保するために、そのイミド化率は 30 % 未満が望ましい。

20

【0016】

式 (1) ~ (3) 中の Ar は芳香族テトラカルボン酸からテトラカルボン酸を除く4価の残基を示すが、芳香族テトラカルボン酸類として芳香族テトラカルボン酸二無水物を使用することが多いので、 Ar のいくつかの例を芳香族テトラカルボン酸二無水物を示すことによって説明する。芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、次のような化合物が挙げられる。ピロメリット酸二無水物、2,2',3,3'-、2,3,3',4'-又は3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7'-、1,2,4,5'-、1,4,5,8'-、1,2,6,7'-又は1,2,5,6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,6-又は2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7- (又は1,4,5,8-) テトラクロロナフタレン-1,4,5,8- (又は2,3,6,7-) テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-、2,2',3,3'-又は2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-、2,3,3'',4''-又は2,2'',3,3''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1'-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2,3,8,9-、3,4,9,10-、4,5,10,11-又は5,6,11,12-ペリレン-テトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-、1,2,6,7-又は1,2,9,10-フェナンスレン-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物。また、これらは1種又は2種以上混合して用いることができる。有利には、無水ピロメリット酸、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等が例示されるが、これらの中でも、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

30

40

【0017】

式 (3) 中の R_5 は、前記のように式 (1) 及び (2) に含まれるジアミン化合物を除くジアミン化合物からアミノ基を除く2価の残基を示すが、 R_5 をジアミン化合物を示すことによって説明すると、次のような化合物が挙げられる。p-フェニレンジアミン、m-フ

50

エニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノフェニルエタン、4,4'-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ジジアミノフェニルスルフィド、4,4'-ジジアミノフェニルスルホン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,7-ジアミノフルオレン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)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、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、1,3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル、ヒドロキシアミノビフェニル等が挙げられる。

10

【0018】

本発明に使用されるシロキサン含有ポリアミック酸樹脂製造方法の一例について説明する。まず、芳香族酸二無水物を溶媒中に加え、溶解する。これを攪拌しながら、窒素雰囲気下、氷冷下で、シロキサンジアミンを含む2種以上のジアミンを徐々に加える。この後2~8時間攪拌して反応させることによってシロキサン含有ポリアミック酸樹脂を得る。このような方法で得られるシロキサン含有ポリアミック酸樹脂は、重合度が異なる混合物である。なお、ジアミンの添加方法を変えるなどして、ランダム重合型又はブロック重合型のポリアミック酸樹脂としてもよい。

20

【0019】

上記反応を行う溶媒としては、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。

【0020】

酸二無水物とジアミンは、ほぼ等モル量加えるのが望ましい。また、反応は室温以下、好ましくは0℃付近で行うことにより、イミド化を進行させず重合させることができる。ジアミンと芳香族酸二無水物の使用割合を変化させることにより、重合度を変化させることができる。

30

【0021】

このようにして得られるシロキサン含有ポリアミック酸樹脂は、光重合開始剤と混合して感光性樹脂組成物とされる。このシロキサン含有ポリアミック酸樹脂は、硬化後であっても可とう性を有するため柔軟性が要求される用途に使用でき、感光性樹脂組成物に用いる樹脂成分に適する。また、側鎖にカルボキシ基を有するため、アルカリ水溶液による現像にも適する。

【0022】

40

本発明の感光性樹脂組成物は、シロキサン含有ポリアミック酸樹脂と光重合開始剤を必須成分とするが、他の樹脂、アクリレート等のモノマーからなる樹脂成分(樹脂成分にはモノマーを含む)、増感剤、溶剤等を必要により加えることができる。このような組成物とすることにより、感光性樹脂組成物としてより優れた特性を有するものとなるだけでなく、その用途も拡大する。なお、溶剤を加えてワニス状とした感光性樹脂組成物は、ワニス状の感光性樹脂組成物と言うが、特に区別する必要がないときは、感光性樹脂組成物で代表する。そして、各成分(溶剤を除く)の配合量又は配合割合についての説明では、溶剤を含まない状態での説明と理解される。

【0023】

感光性樹脂組成物とする際、アクリレートを配合する場合、使用し得る単官能アクリレ

50

ートとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2-エトキシエトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、イソデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、エトキシアクリレート、メトキシアクリレート、N,N'-ジメチルアミノエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、ジシクロペンタジエニルアクリレート、ジシクロペンタジエンエトキシアクリレート等がある。多官能アクリレートとしては、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコ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、ポリエチレングリコール200ジアクリレート、ポリエチレングリコール400ジアクリレート、ポリエチレングリコール600ジアクリレート、ジエチレングリコ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、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ビス(アクリロキシエトキシ)ビスフェノールA、ビス(アクリロキシエトキシ)テトラプロモビスフェノールA、トリプロピレングリコ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、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネート、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、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート等がある。本発明の感光性樹脂組成物において、アクリレートを配合する場合、アクリレートは1種類以上を使用することができ、シロキサン含有ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、5~60重量部、好ましくは10~30重量部添加することがよい。

【0024】

光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジメトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、チオキサゾン、2-クロロチオキサゾン、2-メチルチオキサゾン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、メチルベンゾイルフォーマート、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の種々の光重合開始剤が使用可能である。光重合開始剤の好ましい使用量は、シロキサン含有ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、1~20重量部、好ましくは1~10重量部であることがよい。

【0025】

また、増感剤を配合することも有利であり、この場合、増感剤としてはベンゾフェノン等の種々のアミンが使用できる。増感剤はシロキサン含有ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、0.01~2重量部、好ましくは0.05~0.5重量部添加することがよい。

【0026】

本発明の感光性樹脂組成物は、各種有機溶剤等により粘度等を調整することができる。用いるにあたって好ましい有機溶剤を例示すると、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルあるいはこれらの混合溶媒が挙げられる。溶剤の使用量は感光性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、10~200重量部の範囲が好ましい。なお、溶剤を10重量%以上含み常温で液状を示す感光性樹脂組成物は、ワニス状の感光性樹脂組成物という。また、ポリアミック酸樹脂製造の際に反応溶媒として使用される有機溶剤が残存する場合は、溶剤として計算

10

20

30

40

50

する。

【0027】

感光性樹脂組成物には、エポキシ等のカルボキシ基と反応する官能基を有する成分を加えることもできるが、その添加量は、室温保存安定性を損なわないように感光性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、10重量部未満、好ましくは5重量部未満添加するのがよい。

【0028】

また、感光性樹脂組成物には、必要に応じてフタロシアニングリーン、フタロシアニブルー等の公知顔料をソルダーレジストとしての諸特性を損なわない範囲で添加することができる。その場合の顔料の好ましい添加量は、感光性樹脂組成物（固形分）に対して1

10

【0029】

本発明の感光性樹脂組成物の固形分（モノマーを含み、溶剤を除く）の好ましい組成は次のとおりである。

シロキサン含有ポリアミック酸樹脂：50～99wt%、好ましくは60～90wt%、光重合開始剤：1～20wt%、好ましくは2～10wt%、増感剤：0～2wt%、好ましくは0.05～0.5wt%、他の樹脂、アクリレート等のモノマーからなる樹脂成分：0～45wt%、好ましくは10～30wt%。

【0030】

20

本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂成分に上記各種添加物や溶剤を好ましくは上記比率で配合し、均一に混合することによって柔軟性ならびに諸特性を発現することができる。そして、粘性液体、ワニス状、インク状又はこれを基材フィルム上に塗布、乾燥して得られるフィルム状等の形であることができる。

【0031】

本発明の感光性樹脂組成物は、通常知られている使用方法に従って用いることができるが、配線基板（回路基板）に適用する場合には、クリーン印刷機やコーターを用いて配線基板に5～100μmの厚さ、好ましくは10～40μmの厚さで直接塗工することが可能である。塗工された組成物は、50～120の温度で適度に予備乾燥し、その後、所定のマスクパターンを形成したフォトリソマスクを用いて選択的に露光し、未露光部をアルカリ水溶液にて現像し、120～200の温度で20～120分の熱処理により硬化させることが可能である。また、感光性樹脂組成物をあらかじめフィルム状に形成し、これを、配線基板にラミネートする方法も採用することができる。ラミネートにより得られた回路基板は上記と同様の露光、現像、熱硬化による方法を採用することができる。

30

【0032】

このように、塗布又はラミネートして得られた配線基板／感光性樹脂層からなる積層体は、本発明の感光性樹脂組成物が柔軟性に優れることから、特にフレキシブル配線基板の加工に好ましく用いることができる。その他、本発明の感光性樹脂組成物を用いた配線基板は、感光性樹脂組成物の硬化物特性が耐熱性、耐メッキ性、耐湿性等のバランスがよいことから、これらの特性が要求される用途に適している。

40

【0033】

本発明の感光性樹脂組成物をフィルム状感光性樹脂組成物とするには、予め離型処理されたPETフィルム等の基材に5～100μmの厚さ、好ましくは10～50μmの厚さで感光性樹脂組成物の溶液を塗工し、50～210、好ましくは80～140で仮乾燥を行うことによって、フィルム状感光性樹脂組成物とすることが可能である。なお、フィルム状感光性樹脂組成物を配線基板に適用する場合には、ラミネーターを用い、配線基板に熱圧着する方法が一般的であり、その場合のラミネート温度は20～100の温度範囲が好ましい。本発明のシロキサン変性ポリアミック酸樹脂は、二重結合とカルボン酸基類を有するため、光又は熱等で重合して三次元構造を有する硬化物を形成するが、シロキサン単位を含むため、柔軟性が保持される。これらのことから、通常の感光性樹脂単独

50

やその混合物に比べて、優れた耐熱性、耐湿性、耐メッキ性、可撓性が付与される。

本発明のフィルム状感光性樹脂組成物は、フォトリソ特性に優れるばかりでなく、硬化した場合に適度なフレキシブル性を有しており、耐折性にも優れる。その硬化フィルムの好ましい弾性率の範囲は、0.1～1 GPaであり、0.2～0.8 GPaの範囲がより好ましい。フィルムの弾性率が1 GPaを超えた場合には基板の反りが激しくなり加工特性が低下し、一方、0.1 GPaに満たないと耐熱性や強度が低下しやすい傾向にある。

【実施例】

【0034】

以下、本発明の実施例について、具体的に説明する。

まず、実施例で使用したシロキサン含有ポリアミック酸樹脂の合成例を示す。

10

【0035】

合成例 1

窒素注入管を装備した反応器中でベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) 102.2 g をジメチルアセトアミド 460 g に溶解させ、反応器を氷冷した。これに式 (2) の R_3 が直結合、パラ位にアミノ基が位置し、メタ位にビニル基が位置するジアミンである2,2'-ジビニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニルを15.0 g 加え、更に式 (1) における、 R_1 が CH_3 、 R_2 が $(CH_2)_3$ で、 l が 7～8、数平均分子量約 750 のシロキサジアミン (東レ・ダウコーニング・シリコン社製: BY16-853X) 188.4 g を、窒素雰囲気下で1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応器内の温度を室温に戻し、窒素雰囲気下で5時間攪拌することによって目的であるシロキサン含有ポリアミック酸樹脂溶液を得た。GPC (ポリスチレン標準品換算) の測定結果より、得られたシロキサン含有ポリアミック酸の数平均分子量: 3.3×10^4 、分子量分布: 2.64であった。また、このシロキサン含有ポリアミック酸樹脂のジメチルアセトアミド溶液 (樹脂濃度: 40.4 wt%) の25℃における粘度を、E型粘度計を用いて測定したところ 7589 cPa・s であった。

20

【0036】

合成例 2

窒素注入管を装備した反応器中でビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 93.3 g をジメチルアセトアミド 450 g に溶解させ、反応器を氷冷した。これに前記2,2'-ジビニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル 5.0 g を加え、更に188.4 g の BY16-853X を窒素雰囲気下で1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応器内の温度を室温に戻し、窒素雰囲気下で5時間攪拌することによってシロキサン含有ポリアミック酸樹脂溶液を得た。

30

【0037】

合成例 3

窒素注入管を装備した反応器中で BTDA 102.2 g を、ジメチルアセトアミド 450 g に溶解させ、反応器を氷冷した。これに 237.8 g の BY16-853X を、窒素雰囲気下で1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応器内の温度を室温に戻し、窒素雰囲気下で5時間攪拌することによってシロキサン含有ポリアミック酸樹脂溶液を得た。

【0038】

40

合成例 4

窒素注入管を装備した反応器中で BTDA 102.2 g をジメチルアセトアミド 460 g に溶解させ、反応器を氷冷した。これに2,2'-ジビニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル 15.0 g と、ジアミノジフェニルエーテル (DAPE) 38.1 g を加え、更に 47.1 g の BY16-853X を、窒素雰囲気下で1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応器内の温度を室温に戻し、窒素雰囲気下で5時間攪拌することによってシロキサン含有ポリアミック酸樹脂溶液を得た。

【0039】

実施例 1

合成例 1 で得られたシロキサン含有ポリアミック酸樹脂溶液 (シロキサン含有ポリアミ

50

ック酸樹脂として100重量部。以下、同じ)に対して、トリメチロールプロパントリメタクリレート(日本化薬製:SR-350)30重量部、光重合開始剤(Ciba Specialty Chemicals Inc.製:CGI124)5重量部を配合し、これを予め離型処理されたPETフィルム上に乾燥後の膜厚が25 μ mとなるように塗工し、110 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥させることで、フィルム状感光性樹脂組成物とした。フィルム状感光性樹脂組成物の硬化後の弾性率は、0.2GPaであった。なお、弾性率は、フィルム状感光性樹脂組成物を露光、現像、硬化した後、動的粘弾性測定装置(DMA)を用い、基本周波数1Hzにて測定した場合の室温域におけるE'(貯蔵弾性率)の値である。

【0040】

実施例2

10

合成例1で得られたシロキサン含有ポリアミック酸樹脂溶液に対して、トリメチロールプロパントリメタクリレートの代わりに、1分子中にアクリル基を6個有するジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬製:DPHA)を30重量部配合したこと以外は実施例1と同様に行って、フィルム状感光性樹脂組成物とした。フィルム状感光性樹脂組成物の硬化後の弾性率は、0.2GPaであった。

【0041】

実施例3

合成例2で得られたシロキサン含有ポリアミック酸樹脂溶液に対して、SR-350を30重量部、CGI124を5重量部配合し、これを予め離型処理されたPETフィルム上に塗工し、110 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥させることで、フィルム状感光性樹脂組成物とした。フィルム状感光性樹脂組成物の硬化後の弾性率は、0.3GPaであった。

20

【0042】

比較例1

シロキサン含有ポリアミック酸樹脂として合成例3で得られたシロキサン含有ポリアミック酸樹脂を用いた他は、実施例1と同様の配合及びフィルム化操作を行い、フィルム状感光性樹脂組成物とした。フィルム状感光性樹脂組成物の硬化後の弾性率は、0.08GPaであった。

【0043】

比較例2

シロキサン含有ポリアミック酸樹脂として合成例4で得られたシロキサン含有ポリアミック酸樹脂を用いた他は、実施例1と同様の配合及びフィルム化操作を行い、フィルム状感光性樹脂組成物とした。フィルム状感光性樹脂組成物の硬化後の弾性率は、1.2GPaであった。

30

【0044】

上記実施例及び比較例で得られたフィルム状感光性樹脂組成物について、フォトリソ性能、現像後の反り、耐折性、室温保存安定性を下記の評価方法により評価した。配合割合と特性の評価結果を表1に示す。なお、表中の部は重量部を示す。

【0045】

フォトリソグラフィは、1%炭酸ソーダ水溶液にて径500 μ mのViaが解像できるかどうかを評価した。詳しくは、膜厚25 μ mのフィルム状感光性樹脂組成物をフレキシブル基板(新日鐵化学製エスパネックス:MC12-20-00CEM)の銅箔面側に圧力1Mpa、80 $^{\circ}$ C、の条件で熱圧着式ロールラミネータによりラミネートした。これに評価用マスクを用い、露光機(ハイテック社製高圧水銀灯)により約400mJの露光を行った。現像は1%炭酸ソーダ水溶液を用いて、30 $^{\circ}$ C、150~200秒で行い、純水にて洗浄を行った。表面が荒れることなく、径500 μ mのViaが解像できた場合を○とし、できなかったものを×とした。

40

【0046】

反りの評価は前記フレキシブル基板を用い、ドームの高さによって評価した。詳しくは、前記フレキシブル基板上に膜厚25 μ mのフィルム状感光性樹脂組成物を前記条件でラミネート、露光、現像し、その後160 $^{\circ}$ Cで60分間硬化を行った。得られた絶縁皮膜形

50

成フレキシブル基板を40mm×40mmの形状に切り出し、ドームの高さを測定した。ドームの高さが5mm未満のものを○とし、それ以上のものを×とした。

【0047】

耐折性試験は、180°のはげ折り試験で試験片が切れるまでの回数で評価した。詳しくは、膜厚25μmのフィルム状感光性樹脂組成物を、厚み12μmの銅箔（三井金属鉱山製：3EC-III）のシャイン面側に前記条件でラミネートし、露光、現像、硬化を行った後、すべての銅箔をエッチングにより除去した。得られたフィルム硬化物を幅8mm、長さ100mmに切り出し、180°のはげ折り試験で試験片が切れるまでの回数で評価した。10回以上を○とし、10回未満のものを×とした。

【0048】

保存安定性は、フィルム状感光性樹脂組成物を23℃、遮光下において2週間静置した後、前記フォトリソグラフィの評価を行い、フォトリソ性が良好な場合を○、不良な場合を×とした。

【0049】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
ポリアミック酸樹脂	合成例1 100部	合成例1 100部	合成例2 100部	合成例3 100部	合成例4 100部
アクリレート化合物	30部 (SR-350)	30部 (DPHA)	30部 (SR-350)	30部 (SR-350)	30部 (SR-350)
光開始剤(CGI124)	5部	5部	5部	5部	5部
フォトリソ性能	○	○	○	×	○
反り	○	○	○	○	×
耐折性	○	○	○	○	×
保存安定性	○	○	○	×	○

【産業上の利用の可能性】

【0050】

本発明の感光性樹脂組成物は、保存安定性が高く、紫外線を用いた回路加工の後、希アルカリ水溶液での現像も可能であり、200℃以下の低温域で硬化可能であることから、フレキシブルプリント配線板製造時のソルダーレジストやメッキレジスト等に好適である。更に、その硬化物は、高い柔軟性を有し、耐折り曲げ性、屈曲性に優れていることから、これら柔軟特性が要求されるフレキシブルプリント配線板用レジストとして好ましく用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 川里 浩信

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2002-162736(JP,A)
特開2002-006490(JP,A)
特開2000-221681(JP,A)
特開平09-100350(JP,A)
特開平04-300921(JP,A)
特開平01-283554(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,
C08F290/14,
C08G 73/10,73/12,
H01L 21/027,
H05K 3/28,
CAplus(STN),
REGISTRY(STN)