

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4328126号
(P4328126)

(45) 発行日 平成21年9月9日 (2009.9.9)

(24) 登録日 平成21年6月19日 (2009.6.19)

(51) Int.Cl. F 1
G 0 3 F 7/039 (2006.01) G O 3 F 7/039 6 O 1
G 0 3 F 7/004 (2006.01) G O 3 F 7/004 5 1 2

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-134776 (P2003-134776)	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成15年5月13日 (2003.5.13)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開2004-341058 (P2004-341058A)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成16年12月2日 (2004.12.2)	(74) 代理人	100105050
審査請求日	平成17年7月15日 (2005.7.15)		弁理士 鷲田 公一
		(72) 発明者	田原修二
			千葉県袖ヶ浦市長湊580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	船木克彦
			千葉県袖ヶ浦市長湊580-32 三井化学株式会社内
		審査官	外川 敬之

最終頁に続く

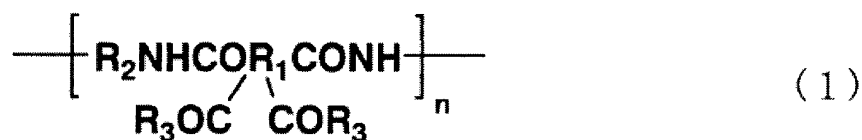
(54) 【発明の名称】 ドライフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表される反復単位を含むポリイミド前駆体(A)、酸発生化合物(B)、及び溶剤(C)を必須成分として含有する感光性樹脂組成物から得られ、サスペンション基材の銅箔面上に積層される、ドライフィルム。

【化1】

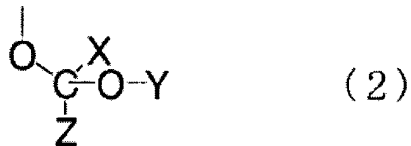


(一般式(1)中、

R₁は、芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の四価の有機基であり、R₂は、二価の有機基であるが、R₁またはR₂が、アミド結合を有する場合を除き、R₃は、一般式(2)で表される有機基を表し、

nは、1～100の正数を表す)

【化 2】



(一般式 (2) 中、

X は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、

Y は、水素原子または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基を表し、

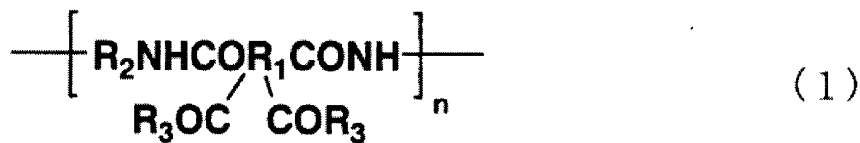
Z は、炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基を表し、

Y 及び Z は、結合して環構造を形成してもよい)

【請求項 2】

一般式 (1) で表される反復単位を含むポリイミド前駆体 (A)、酸発生化合物 (B)、及び溶剤 (C) を必須成分として含有する感光性樹脂組成物から得られ、銅箔面上に積層される、ドライフィルム。

【化 3】



(一般式 (1) 中、

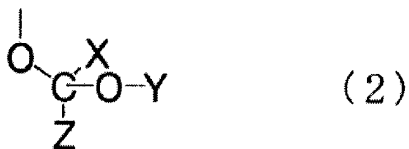
R₁ は、芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の四価の有機基であり、

R₂ は、二価の有機基であるが、R₁ または R₂ が、アミド結合を有する場合を除き、

R₃ は、一般式 (2) で表される有機基を表し、

n は、1 ～ 100 の正数を表す)

【化 4】



(一般式 (2) 中、

X は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、

Y は、水素原子または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基を表し、

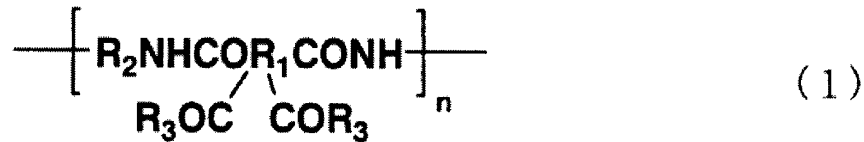
Z は、炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基を表し、

Y 及び Z は、結合して環構造を形成してもよい)

【請求項 3】

一般式 (1) で表される反復単位を含むポリイミド前駆体 (A)、酸発生化合物 (B)、及び溶剤 (C) を必須成分として含有する感光性樹脂組成物から得られ、導体上に積層される、ドライフィルム。

【化 5】

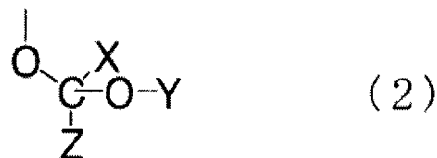


(一般式 (1) 中、

R₁ は、芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の四価の有機基であり、R₂ は、二価の有機基であるが、R₁ または R₃ が、アミド結合を有する場合を除き、R₃ は、一般式 (2) で表される有機基を表し、n は、1 ~ 100 の正数を表す)

10

【化 6】



(一般式 (2) 中、

X は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、

20

Y は、水素原子または炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基を表し、Z は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基を表し、Y 及び Z は、結合して環構造を形成してもよい)

【請求項 4】

前記ドライフィルムは、絶縁保護膜となる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のドライフィルム。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

ポリアミド酸のアルコキシアルキルエステルを主成分とする感光性樹脂組成物に関し、更に詳しくは該感光性樹脂組成物を用いたドライフィルムに関する。

【0002】

【従来技術】

近年の「マルチメディア」社会において、全地球規模での情報量の急速な増大化で、情報データの交換、伝送に大容量化・高速化・デジタル化が要求されている。これらの要求に対し、電子情報システム、デバイスの大集積化・高速化が進行するとともに電子情報機器の高性能・高機能化（複合化・融合化）と携帯化（高密度化）の動きが激しくなっている。

40

【0003】

これら電子情報機器と半導体デバイスのインターフェイスとなる「実装技術」は、高密度化に向けてその重要性が世の中において益々認識されてきた。この「実装技術」の中で主役を演じている半導体デバイスと並び今日注目されてきているのが半導体用パッケージであり、その関連技術の技術確立が急がれている。

【0004】

最近、導体回路パターンの微細化と位置精度の向上、更に実装部品の小型化、IC パッケージのリードのファインピッチ化により層間絶縁膜、ソルダーレジスト皮膜等の絶縁皮膜形成も画像精度や位置精度の向上を必要としてきている。従って、近年では精度よく皮膜

50

形成ができる方法として上記フォト法を用いて層間絶縁膜ソルダーレジスト皮膜や絶縁皮膜を形成する方法が広く採用されるようになった。

【0005】

上記フォト法では、所望の厚みに感光性樹脂組成物を基材に塗布した後乾燥して感光性皮膜を形成し、この感光性皮膜にネガのフォトマスクを乗せて、紫外線等の活性光線で露光焼付けを行うことが一般的である。感光性皮膜は、フォトマスクの透明部分を透過した活性光線で硬化し、未露光部分は現像液で除去される。上記フォト法で形成された感光性皮膜は更に熱や活性光線で硬化し、ソルダーレジスト皮膜や絶縁皮膜になる。形成された画像はフォトマスクに極めて近い精度で形成できるため、微細な画像や位置精度を容易に得ることができる。

10

【0006】

しかしこの方法では、上記の如く基材表面に塗布、溶剤乾燥工程が必要であり、FPC製造上工程が煩雑になり、またピンホールや異物による不良率の低減に苦慮しているのが実情であった。そこでアルカリ水溶液現像型のネガ型層間絶縁膜やフォトソルダーレジストフィルムの研究が近年盛んとなり、例えば、特公昭56-40329公報には、エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を付加させ更に多塩基酸無水物を付加させてなる反応生成物をベースポリマーとする感光性樹脂組成物が開示されている。特開昭61-243869公報には、ノボラック型エポキシアクリレート等に多塩基酸無水物を付加させた反応生成物をベースポリマーとし、アルカリ水溶液を現像液とするフォトソルダーレジスト組成物が開示されている。しかしながら、上記の組成物で得られるソルダーレジスト皮膜は、耐熱性、耐溶剤性や耐薬品性において不十分であり、絶縁性、誘電率に関する特性も十分とは言えない。またネガ型であるがために、耐薬品性向上が難しく、微細回路の形成が困難であり、薄型BGA等への適用はできなかった。

20

【0007】

一方ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を加熱処理することによって得られるポリイミドが、その優れた耐熱性、耐薬品性、誘電特性等から、IC保護膜、層間絶縁膜として使用されており、更に露光、現像により直接パターンが形成できる感光性ポリイミド前駆体が提案されている（特開昭59-160140公報、特開平05-158237）。しかしながら通常ポリイミドワニスの場合、極性の高い高沸点溶剤が用いられ、また固形分濃度も高くできないため乾燥時間が長くなり、加工コストが高くなるという問題があった。特開昭61-170731公報や特開昭64-2037には、ドライフィルム化した例が記載されているが、それ自体製造が複雑で品質管理が難しく高コストとなってしまう。また300℃以上の温度をかけないとイミド化が困難かつイミド化したものも伸びの少ない樹脂となってしまうという欠点が指摘されている。また相溶性を有する感光性アクリレートが限定されるため、解像度の向上が難しく特に厚膜に対しては不利と考えられる。

30

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液で現像できると共に、低エネルギー露光によりファインな画像形成が可能で、現像後の熱処理によるイミド化後の皮膜特性として、優れた耐熱性、導体との接着性、電気特性等を発現するポジ型感光性樹脂組成物、それを用いたドライフィルムを提供することである。

40

【0009】

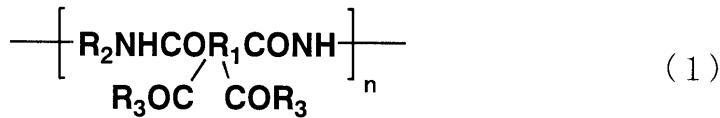
【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討し本発明を完成した。

即ち本発明は

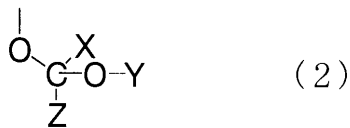
[1] 一般式(1)で表される反復単位を含む重合体(A)、酸発生化合物(B)及び溶剤(C)を必須成分として含有する感光性樹脂組成物に関する。

【化3】



(式中、 R_1 は四価の有機基であり、 R_2 は二価の有機基であり、 R_3 は一般式(2)で表される有機基である。 X は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、 Y は水素原子または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基を表し、 Z は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基を表し、 Y 及び Z は結合して環構造を形成しても良い。 n は1～100の正数を表す。)

【化4】



前記一般式(2)において、 X は水素原子、フッ素原子または炭素数1～3の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基であり、 Y は水素原子、炭素数1～3の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数1～3の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、 Z は炭素数1～3の直鎖または分岐の無置換アルキル基または炭素数1～3の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。 Y と Z は結合して環構造を形成しており、該構造が炭素数3～6の無置換もしくは置換環状エーテルであるものは好ましい態様である。

[2] 前記[1]の感光性樹脂組成物を、無色透明なフィルムに塗布、乾燥し、フィルム化して得られるドライフィルム。

に関する。

【0010】

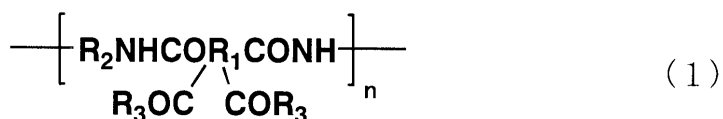
【発明の実施の形態】

以下各成分について詳細に説明する。

[ポリアミド酸アルコキシアシルエステル]

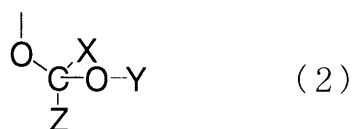
本発明においてポリアミド酸のアルコキシアシルエステル、すなわち一般式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体は、酸によりアルコキシアシル基が脱離し、アルカリ水溶液に可溶となる。つまり、UV露光した部位のアルコキシアシル基が光により発生した酸の作用によりカルボキシル基が生じ、アルカリ現像可能となる。すなわちポリアミド酸のアルコキシアシルエステルを含む本発明の樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物であって現像の後、熱により未露光部のアルコキシアシル基を脱離させ、カルボン酸を発生させてイミド化が可能であり、ポリイミド膜としての優れた耐熱性、耐薬品性、屈曲性等を発現できる。

【化5】



(式中、 R_1 は四価の有機基であり、 R_2 は二価の有機基であり、 R_3 は一般式(2)

【化6】



で表される有機基を表す。一般式(2)中Xは水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、Yは水素原子または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基を表し、Zは炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基を表し、Y及びZは結合して環構造を形成しても良い。(nは1～100の正数を表す。)

10

【0011】

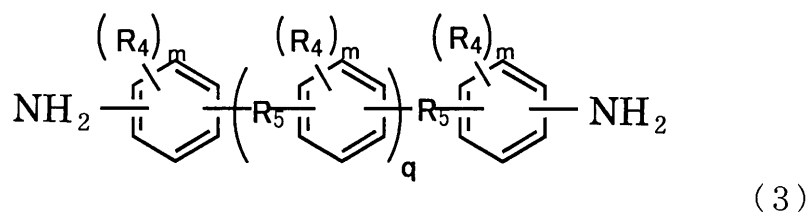
本発明のポリアミド酸アルコキシアルキルエステルは、芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物のモル比を変えることにより任意に調製したポリアミド酸に、任意のアルキルビニルエーテルを付加させることにより調製することができる。

【0012】

芳香族ジアミンとしては特に限定はないが、一般式(3)で表されるジアミンが好ましく使用できる。

【化7】

20



(式中、R₅は、－，－CO－，－O－，－C(CH₃)₂－，－C(CF₃)₂－，－COO－を表し、R₄は、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₅のアルコキシ基、C₁～C₅のアルキル基を表し、mは0，1～3の正数を表し、qは、0，1～5の整数を表す。)

30

これらは、単独または2種以上を併用することができる。

【0013】

芳香族酸二無水物としては特に限定はないが、ピロメリット酸二無水物、1，2，5，6－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2，3，6，7－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1，4，5，8－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1，1－ビス(2，3－ジカルボキシルフェニル)エタン二無水物、2，2－ビス(2，3－ジカルボキシルフェニル)エタン二無水物、2，2－ビス(3，3－ジカルボキシルフェニル)エタン二無水物、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、3，3'，4，4'－ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2，3，3'，4'－ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2，3，5，6－ピリジンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3，4，9，10－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2，3，3'，4'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3，3'，4，4'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等を使用することができる。これらは、単独または2種以上を併用することができる。

40

【0014】

また一般式(2)におけるXは水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基で、Yは水素原子または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換もしくは置換アルキル基であり、Zは炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換もしくは置換アルキル基であって、またはYとZは結合して環構造を有していても良い。

50

【0015】

Xは具体的には水素原子、フッ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基または*tert*-ブチル基等の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基等が挙げられ、Yはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基または*tert*-ブチル基等の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、シアノ置換アルキル基またはジアルキルアミノ置換アルキル基等が例示でき、Zはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基または*tert*-ブチル基等の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、シアノ置換アルキル基またはジアルキルアミノ置換アルキル基等が例示できる。

10

【0016】

一般式(2)のアルコキシアルキルエステル基の部分であるX、C、O、YおよびZをまとめて表記するとメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、イソブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-*n*-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-*n*-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-*sec*-ブトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-*n*-プロポキシエチル基、2-イソプロポキシエチル基、2-*n*-ブトキシエチル基、2-イソブトキシエチル基、2-*sec*-ブトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-*n*-プロポキシプロピル基、1-イソプロポキシプロピル基、1-*n*-ブトキシプロピル基、1-イソブトキシプロピル基、1-*sec*-ブトキシプロピル基、1-*tert*-ブトキシプロピル基、2-メトキシプロピル基、2-エトキシプロピル基、2-*n*-プロポキシプロピル基、2-イソプロポキシプロピル基、2-*n*-ブトキシプロピル基、2-イソブトキシプロピル基、2-*sec*-ブトキシプロピル基、2-*tert*-ブトキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-*n*-プロポキシプロピル基、3-イソプロポキシプロピル基、3-*n*-ブトキシプロピル基、3-イソブトキシプロピル基、3-*sec*-ブトキシプロピル基、3-*tert*-ブトキシプロピル基等の無置換アルキル基、1-メトキシ-1-ヒドロキシメチル基、1-(1-ヒドロキシ)メトキシメチル基、1-(1-ヒドロキシ)メトキシエチル基等のヒドロキシ置換アルコキシアルキル基、トリフルオロメトキシメチル基、1-メトキシ-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-トリフルオロメトキシ-2, 2, 2-トリフルオロエチル基等のハロゲン置換アルコキシアルキル基、1-メトキシ-1-シアノメチル基、1-(1-シアノ)メトキシメチル基、1-(1-シアノ)メトキシエチル基等のシアノ置換アルコキシアルキル基、1, 1-ジメチルアミノメトキシメチル基等のジアルキルアミノ置換アルコキシアルキル基、テトラヒドロフラン-2-イルオキシ基、テトラヒドロピラン-2-イルオキシ基等の無置換環状エーテル、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イルオキシ基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イルオキシ基等のアルキル置換環状エーテル、または、2-フルオロテトラヒドロフラン-2-イルオキシ基、2-フルオロテトラヒドロピラン-2-イルオキシ基等のハロゲン置換環状エーテル等が例示できる。

20

30

40

【0017】

好ましくは、一般式(2)においてXが水素原子、フッ素原子または炭素数1~3の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基で、Yが水素原子または炭素数1~3の直鎖もしくは分岐の無置換もしくは置換アルキル基であり、Zが炭素数1~3の直鎖または分岐の無置換もしくは置換アルキル基またはYとZが結合して形成された環構造が炭素数3~6の無置換もしくは置換環状エーテルである。具体的には一般式(2)のX、C、O、YおよびZをまとめて表記するとメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-*n*-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-*n*-プロポ

50

キシエチル基、2-イソプロポキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-ヒドロキシメチル基、1-(1-ヒドロキシ)メトキシメチル基、1-(1-ヒドロキシ)メトキシエチル基、トリフルオロメトキシメチル基、1-メトキシ-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-トリフルオロメトキシ-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、テトラヒドロフラン-2-イルオキシ基、テトラヒドロピラン-2-イルオキシ基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イルオキシ基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イルオキシ基または2-フルオロテトラヒドロフラン-2-イルオキシ基等が例示できる。

<アルコキシアルキルエステル化方法>

ポリアミド酸のアルコキシアルキルエステルは通常以下の方法で合成される。

5~70質量%、好ましくは15~50質量%のポリアミド酸溶液を-15~100℃、好ましくは0~60℃に保持し、攪拌しながら酸触媒を10~1000ppm、好ましくは50~500ppm加える。この時の酸触媒としては、塩酸、蔞酸、p-トルエンスルホン酸が好ましい。次にアルキルビニルエーテルを1~300分、好ましくは10~60分かけて加える。ポリアミド酸濃度を上記範囲に保持することにより、攪拌を十分に行うことができ、反応速度制御が容易となる。また反応温度を上記範囲に保持することにより、発熱によるモノマーのゲル化や異種反応を起こすことなく目的とするアルコキシエステルを得ることができる。この時、アルキルビニルエーテルのカルボキシル基に対するモル比は1.0~3.0倍、好ましくは1.1~2.0倍とする。モル比を制御することにより、アルコキシアルキルエステルの貯蔵安定性及び光反応性を制御できる。反応終了後、重炭酸ソーダを溶かした飽和食塩水を加え水洗する。この時の重炭酸ソーダの量は、酸触媒の2倍モルが目安である。pHが7.0~7.5であることを確認後分液する。有機相に15%磷酸1ソーダ水溶液を加え水洗する。pHが6.5~7.0であることを確認後分液する。エステル化率は、ポリアミド酸骨格及びアルキルビニルエーテル骨格により異なるが、通常全カルボン酸の65~100モル%の範囲にあり、残存モノマーは留去する。

【0018】

ポリアミド酸アルコキシアルキルエステルの含有量は、組成物中5~70質量%（固形分換算）、好ましくは15~50質量%である。含有量が5質量%以上含有することにより、アルカリ溶液による溶解性が向上し、高い解像度を得ることができると同時に、最終硬化膜としてポリイミドの特長である耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性等を発現できる。また70質量%以下にし、光酸発生剤を併用することでポジ型感光性樹脂とできる。

【0019】

本発明は、必要に応じて多官能アクリレート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びイソシアネートを併用することができる。

【0020】

[光酸発生剤]

本発明に用いる光酸発生剤は、トリアジン系、オニウム塩系、ジフェニルヨードニウム系、ジアゾジスルホン系、トリフェニルスルホニウム系等、 α 、 α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン及び4, 4'-(α 、 α -ジクロロアセチル)ジフェニルエーテル等何れでも使用することができる。これらは、特性低下を招かない限り、2種以上を併用しても差し支えない。

【0021】

光酸発生剤の添加量は、所望のエネルギーで硬化できる量であれば限定はないが、通常組成物中（固形分換算）に0.05~20.0質量%、好ましくは0.1~10.0質量%、更に好ましくは0.2~5.0質量%である。0.05質量%よりも多く入れることにより、アルコキシアルキルエステルの脱離が現像時のコントラストを満足できるに十分な量となる。また20.0質量%以下とすることで、最終塗膜の耐マイグレーション性の保持性が向上する。

【0022】

〔溶 剤〕

本発明に用いる溶剤は、樹脂組成物の一部または全部を溶解し易いことが好ましいが、作業性（乾燥性含む）、樹脂物性を向上させるかまたは損なわない範囲で貧溶媒を使用することができる。

【0023】

具体的な溶剤としては例えばケトン類、アルコール類、エーテル及びエステル類、エステル類、グリコールエーテル類、アミン、アミド類、炭化水素類等が挙げられる。これらは単独で用いても良いが、複数を併用しても良い。例えば、低沸点溶剤と高沸点溶剤を混合することにより乾燥時の発泡を抑制することができ、ドライフィルムの品質を向上させることができる。

10

【0024】

本発明において、ワニスを調製する場合、作業性（乾燥性含む）、樹脂物性を向上させるかまたは損なわない範囲であれば特に量は規定されないが、好ましくは樹脂組成物中30～90重量%、更に好ましくは45～70重量%を使用すると、ドライフィルム作製時レベリング性が向上し、品質の向上につながる。

【0025】

ケトン類では例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルー n -アミルケトン、アセトニルアセトン、イソホロン、アセトフェノン等が挙げられ、これら単独または複数を併用できる。

【0026】

エーテル及びアセタール類では例えば n -ブチルエーテル、 n -ヘキシルエーテル、エチルフェニルエーテル、1,4-ジオキサン、トリオキサン、ジエチルアセタール、1,2-ジオキソラン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、等が挙げられ、これら単独または複数を併用できる。

20

【0027】

アルコール類では例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、テキサノール、等が挙げられ、これら単独または複数を併用できる。

【0028】

エステル類では例えばギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸 n -ブチル、酢酸ベンジル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、安息香酸メチル、シュウ酸ジエチル、コハク酸ジメチル、グルタミン酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、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アセテート、エチレングリコールモノプロピルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブ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、ジエチレングリコールモノメ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、ジエチレングリコールジアセテート、等が挙げられ、これら単独または複数を併用できる。

30

40

【0029】

グルコールエーテル類では例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、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ジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等が挙げられ、これら単独または複数を併用できる。

50

【0030】

アミン、アミド類では例えばジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、ピリジン、ピラジン、等が挙げられ、これら単独または複数を併用できる。

【0031】

炭化水素類では例えばn－ヘプタン、n－オクタン、n－デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ピネン等が挙げられ、これら単独または複数を併用できる。

その他、ジメチルスルホキシド等も使用することができる。

これらは作業性（乾燥性含む）、樹脂物性を向上させるかまたは損なわない範囲であれば同一の群以外と併用しても差し支えない。

10

【0032】

本発明において、固形分10～90質量％に調整された該感光性樹脂組成物を、一定厚みの無色透明なフィルムに一定厚みで塗布、乾燥し、感光性ポリイミドフィルムを得ることができる。

【0033】

ここで無色透明なフィルムとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、エチレン／シクロデセン共重合体（三井化学製、商品名（商標）：APEL）等を用いる。ポリアミド酸は水分により物性が変化するため、低透湿性の樹脂が望ましく、従ってこれらの中では、APEL（商標）及びポリエチレン、ポリプロピレンが好適である。また、塗工性、付着性、ロール性、強靱性、コスト等を考慮した時、フィルムの厚みが15～100μm、好ましくは30～75μmであるポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン含有率の高いAPEL（商標）が更に好ましい。

20

【0034】

感光性ポリイミドフィルムは、上記のフィルムにリバースロールコーターやグラビアロールコーター、コンマコーター、カーテンコーター等の公知の方法で塗布することができる。乾燥は、熱風乾燥や遠赤外線、近赤外線を用いた乾燥機で、温度50～120℃で乾燥でき、より好ましくは60～100℃で10～60分乾燥することにより得ることができる。

30

【0035】

感光性ポリイミドフィルムの膜厚は、5～100μm、より好ましくは10～50μmである。膜厚が5μm以上は絶縁信頼性に問題が無く、100μm以下にすることで解像度を向上させることができる。

感光性皮膜は、微細孔や微細幅ラインを形成するため、任意のパターンが書かれたフォトマスクを通して露光される。露光量は、樹脂組成物により異なるが、通常30～1000mj/cm²であり、より低エネルギーで解像度の高いことが要求される。この時使用される活性光線としては、例えば電子線、紫外線、X線等が挙げられるが、好ましくは紫外線が良い。光源としては低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ等を使用することができる。このようにして得られた皮膜は、銅箔のエッチングに用いられる塩化第二銅、塩化第二鉄等の酸性のエッチング液に対する耐性に優れている。

40

【0036】

次に現像液を用い、浸漬法やスプレー法にて現像を行う。現像液としては、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液が使用できる。

このようにして、レジスト膜により所定のパターンが形成された銅張り積層板は次に上記のようなエッチング液を用い、レジスト膜の無い部分の銅箔を溶解・除去し、所定の回路パターンを形成できる。回路パターン形成後は、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液で除去される。

【0037】**【実施例】**

50

以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明するがこれに限定されたものではない。

(合成例 1)

〔ポリアミド酸アルコキシアルキルエステル P A E 1〕

反応器（攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管付き）中、窒素雰囲気下、N，N－ジメチルアセトアミド 350 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 291 g に 1，3－ビス（3－アミノフェノキシ）ベンゼン 173.2 g（0.593 モル）を溶解し、これを攪拌しながらピロメリット酸二無水物 126.8 g（0.582 モル）（モル比 0.981）を乾燥固体のまま少量ずつ添加した。この間反応温度を 25～30℃に保ち、添加後 10 時間窒素雰囲気下で攪拌を継続した。次に液温を 50～60℃に昇温し、その中にイソブチルビニルエーテル 59.0 g（0.590 モル）を約 30 分かけて添加した。反応を更に 20 時間行い固形分 35 質量%のポリアミド酸イソブトキシエチルエステル溶液（P A E 1）を得た。

10

(合成例 2)

〔ポリアミド酸アルコキシアルキルエステル P A E 2〕

合成例 1 の 1，3－ビス（3－アミノフェノキシ）ベンゼンの代わりに、1，3－ビス（3－アミノフェノキシ）ピフェニルを用い、合成例 1 と同一モル比（0.981）、反応条件で行った。更にイソブチルビニルエーテルの代わりに t－ブチルビニルエーテル 59.0 g（0.590 モル）を反応させ、固形分 35 質量%のポリアミド酸 t－ブトキシエチルエステル溶液（P A E 2）を得た。

20

【0038】

(実施例 1)

合成例 1 で得られた P A E 1 を 200 質量部と光酸発生剤ジフェニル-4-メチルフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート（W a k o 社製、以下 W P A G－336 と記す）1.5 質量部を混合溶解し、ワニスを調製した。このワニスを幅 30 cm、厚さ 20 μm のキャリアフィルムとしてポリプロピレンフィルム上に約 100 μm の厚みで塗工後、熱風循環乾燥炉内で 80℃×20 分間乾燥、厚さ 20 μm のリリースフィルムを張り合わせドライフィルムを作製した。作製したドライフィルムは、リリースフィルムを剥がした後、パターン形成されたサスペンション基材（S U S / P I / C u = 20 / 10 / 12 μm）銅箔面上に重ね合わせ、位置合わせ後真空ラミネート装置で 100℃×20 秒圧着した。次に露光量 100 mJ / c m² で照射、キャリアフィルムを剥がした後、30 ± 1℃に保持された 1% N a₂ C O₃ を 0.15 M P a で噴霧後、250℃×10 分間加熱硬化させ評価用テストピースに供した。

30

【0039】

(実施例 2)

合成例 2 で得られた P A E 2 を 200 質量部と光酸発生剤　ビス（シクロヘキシルスルフォニル）ジアゾメタン（W a k o 社製、以下 W P A G－145 と記す）2.5 質量部を混合溶解し、ワニスを調製した。このワニスを幅 30 cm、厚さ 20 μm のキャリアフィルムとしてポリプロピレンフィルム上に約 100 μm の厚みで塗工後、熱風循環乾燥炉内で 80℃×20 分間乾燥、厚さ 20 μm のカバーフィルムを張り合わせドライフィルムを作製した。作製したドライフィルムは、カバーフィルムを剥がした後、パターン形成されたサスペンション基材（S U S / P I / C u = 20 / 10 / 12 μm）銅箔面上に重ね合わせ、位置合わせ後真空ラミネート装置で 100℃×20 秒圧着した。次に露光量 100 mJ / c m² で照射、キャリアフィルムを剥がした後、30 ± 1℃に保持された 1% N a₂ C O₃ を 0.15 M P a で噴霧後、250℃×10 分間加熱硬化させ評価用テストピースに供した。

40

(実施例 3)

合成例 1 で得られた P A E 1 を 200 質量部と光酸発生剤ジフェニル-4-メチルフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート（W a k o 社製、以下 W P A G－336 と記す）1.5 質量部およびビスフェノール A 型エポキシ樹脂 R 139 S（商品名：三井化学（株）社製、E E W = 184 g / e q）18.0 質量部、フェノールノボラック樹

50

脂 P S M-4326 (群栄化学工業社製、OH当量=104 g/e q) 10.0質量部を混合溶解し、ワニスを調製した。このワニスを幅30 cm、厚さ20 μ mのキャリアフィルムとしてポリプレピレンフィルム上に約100 μ mの厚みで塗工後、熱風循環乾燥炉内で80℃×20分間乾燥、厚さ20 μ mのカバーフィルムを張り合わせドライフィルムを作製した。作製したドライフィルムは、カバーフィルムを剥がした後、パターン形成されたサスペンション基材 (S U S / P I / C u = 20 / 10 / 12 μ m) 銅箔面上に重ね合わせ、位置合わせ後真空ラミネート装置で100℃×20秒圧着した。次に露光量100 m j / c m²で照射、キャリアフィルムを剥がした後、30±1℃に保持された1% N a₂ C O₃を0.15 M P aで噴霧後、250℃×10分間加熱硬化させ評価用テストピースに供した。

10

【0040】

(比較例1)

反応器 (攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管付き) 中、窒素雰囲気下、N, N-ジメチルアセトアミド350 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル350 gに1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン173.2 g (0.593モル) を溶解し、これを攪拌しながらピロメリット酸二無水物126.8 g (0.582モル) (モル比0.981) を乾燥固体のまま少量ずつ添加した。この間反応温度を25~30℃に保ち、添加後20時間窒素雰囲気下で攪拌を継続し、固形分30質量%のポリアミック酸溶液 (P A 1) を得た。このワニスを幅30 cm、厚さ20 μ mのキャリアフィルムとしてポリプレピレンフィルム上に約100 μ mの厚みで塗工後、熱風循環乾燥炉内で80℃×20分間乾燥、厚さ20 μ mのカバーフィルムを張り合わせドライフィルムを作製した。作製したドライフィルムは、カバーフィルムを剥がした後、パターン形成されたサスペンション基材 (S U S / P I / C u = 20 / 10 / 12 μ m) 銅箔面上に重ね合わせ、位置合わせ後真空ラミネート装置で100℃×20秒圧着し、250℃×10分間加熱硬化させ評価用テストピースに供した。

20

(比較例2)

3, 4'-ジアミノフェニルエーテル601 g、無水ピロメリット酸 (酸価: 1011 m g K O H / g) 436 g、 γ -ブチロラクトン1030 gを40℃×5 H r s 反応させ、末端アミンカルボキシル基含有ポリアミドプレポリマー (固形分の酸価: 212.5 m g K O H / g) を得た。次にグリシジルメタクリレート508 g及びp-メトキシフェノール1.75 gをし込み、95℃×10 H r s 反応し、固形分60質量%のカルボキシル基含有ポリアミドオリゴマー (P O-1) を得た。このP O-1を150 gとジペンタエリスリトール ϵ -カプロラクトン付加物のポリアクリレート (商品名: D P C A-60、日本化薬社製) 20 g及び光開始剤としてベンゾフェノン5.0 g、D E T X 2.0 gを混合し、感光性樹脂組成物を得た。このワニスを幅30 cm、厚さ20 μ mのキャリアフィルムとしてポリプレピレンフィルム上に約100 μ mの厚みで塗工後、熱風循環乾燥炉内で80℃×20分間乾燥、厚さ20 μ mのカバーフィルムを張り合わせドライフィルムを作製した。作製したドライフィルムは、カバーフィルムを剥がした後、パターン形成されたサスペンション基材 (S U S / P I / C u = 20 / 10 / 12 μ m) 銅箔面上に重ね合わせ、位置合わせ後真空ラミネート装置で100℃×20秒圧着した。次に露光量100 m j / c m²で照射、キャリアフィルムを剥がした後、30±1℃に保持された1% N a₂ C O₃を0.15 M P aで噴霧後、250℃×10分間加熱硬化させ評価用テストピースに供した。

30

40

【0041】

上記実施例、比較例で作製されたドライフィルム及び評価用テストピースを用い、以下の項目につき評価を行った。

評価1 解像度: 300 m j / c m²で露光し、30±1℃の1.0% N a₂ C O₃ a qを0.15 P aの圧力で噴霧、現像、硬化 (250℃×10分) 後の解像度がヴィアホール100 μ m ϕ 以下で有るか否かを確認した。

評価2 クロスカットピール: J I S K 5404に準じた。

50

評価3 はんだ耐熱性：±5℃に保持された溶融はんだに樹脂面を下にして20秒フロートした。（JPCA-BM02に準拠）温度を10℃刻みで上げ、皮膜の膨れ等が発生した時の温度－10℃を測定値とした。

評価4 Tg：厚み30～35μm、幅4mm、長さ25mmの硬化フィルムを作製し、セイコー電子社製TMA/SS100を用い、引張りモード加重5g、昇温速度2℃/Min.で測定した。

実施例1～3及び比較例1～2の評価結果を表1に示す。

【0042】

【評価結果】

【表1】

10

	実 施 例			比較例	
	1	2	3	1	2
評価1 (μm)	100≥	100≥	100≥	現像できず	100≥
評価2	100/100	100/100	100/100	100/100	78/100
評価3 (℃)	350≤	350≤	350≤	350≤	260℃
評価4 (℃)	205	198	192	205	75

20

【0043】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液で現像できると共に、低エネルギー露光によりファインな画像形成が可能で、現像後の熱処理後の皮膜特性として、ポリイミド特有の優れた耐熱性、導体との接着性、電気特性等を発現できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-207894 (JP, A)
特開平05-107753 (JP, A)
特開2002-341525 (JP, A)
特開2000-305266 (JP, A)
特開平05-339373 (JP, A)
特開2000-199958 (JP, A)
特開2001-066781 (JP, A)
特開2003-066610 (JP, A)
特開2001-255657 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/027
G03F 7/038
G03F 7/039
G03F 7/004