

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3972481号  
(P3972481)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int.C1.

F 1

C08G 73/10 (2006.01)  
G03F 7/038 (2006.01)C08G 73/10  
G03F 7/038 504

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-236385  
 (22) 出願日 平成10年8月7日(1998.8.7)  
 (65) 公開番号 特開2000-34347(P2000-34347A)  
 (43) 公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)  
 審査請求日 平成16年4月9日(2004.4.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願平10-150742  
 (32) 優先日 平成10年5月14日(1998.5.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000230249  
 日本メクトロン株式会社  
 東京都港区芝大門1丁目12番15号  
 (74) 代理人 100066005  
 弁理士 吉田 俊夫  
 (72) 発明者 江 恵萩  
 新潟県北蒲原郡豊浦町吉浦292  
 (72) 発明者 林 正添  
 茨城県北茨城市磯原町磯原6-94  
 (72) 発明者 泉水 伸幸  
 茨城県北茨城市磯原町豊田30  
 審査官 守安 智

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感光性組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ジアミノポリシロキサン20~80モル%およびカルボキシル基含有ジアミン80~20モル%よりなる2種類のジアミン化合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするテトラカルボン酸二無水物との共重合体よりなり、カルボキシル基含有率が0.6~3モル%であるポリイミド100重量部、光架橋剤1~50重量部および光酸発生剤1~50重量部を含有してなる感光性組成物。

## 【請求項2】

ジアミノポリシロキサン20~70モル%、カルボキシル基含有ジアミン70~20モル%およびカルボキシル基非含有芳香族または脂環状ジアミン10~60モル%よりなる3種類のジアミン化合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするテトラカルボン酸二無水物との共重合体よりなり、カルボキシル基含有率が0.6~3モル%であるポリイミド100重量部、光架橋剤1~50重量部および光酸発生剤1~50重量部を含有してなる感光性組成物。

## 【請求項3】

請求項1または2記載の感光性組成物を感光させ、アルカリ水溶液で現像して得られたネガ型ポリイミドパターン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、感光性組成物に関する。更に詳しくは、アルカリ水溶液で現像してネガ型ポリイミドパターンを与える感光性組成物に関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来用いられている感光性樹脂は、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート等であり、これらの感光性樹脂を感光させた後所望のパターンを得るためにには、有機溶媒が現像剤として用いられている。このような有機溶媒現像型の感光性樹脂には、有機溶媒を用いたことによる作業時の安全性や健康上の問題に加えて、環境に及ぼす悪影響が深刻な問題となりつつある。

### 【0003】

かかる問題を有する有機溶媒現像型感光性樹脂に代って、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール等を用いたアルカリ現像可能な感光性樹脂が知られているが、それらの殆んどは膜厚が数  $\mu\text{m}$  程度のポジ型薄膜として利用されている。しかも、これらのポジ型薄膜は、FPC(フレキシブルプリント基板)用途に求められる耐熱性、貯蔵安定性、パターンの埋込み性などを必ずしも満足させない。

### 【0004】

また、ポリイミド樹脂は、それ自身では有機溶媒に不溶性なので、一旦有機溶媒可溶性のポリアミック酸とした後、ポリイミド化させるという方法がとられている。ポリイミド樹脂自身が有機溶媒可溶性のものもあることはあり、例えば特開昭57-131227号公報に記載されるポリイミド樹脂、同59-145216号公報に記載されるポリアミドイミド樹脂は、有機溶媒可溶性でかつ感光性を有するとされている。しかしながら、ここでいう有機溶媒とは、ジメチルホルムアミドを始めとする非プロトン性極性溶媒であって、アセトン、ベンゼン、シクロヘキサン等は逆に当該樹脂の析出に用いられており、即ちこれらの有機溶媒には不溶性である。

### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、それ自身メチルエチルケトンによって代表される汎用の低沸点有機溶媒に可溶性であり、かつアルカリ水溶液で現像してネガ型ポリイミドパターンを与える感光性組成物を提供することにある。

### 【0006】

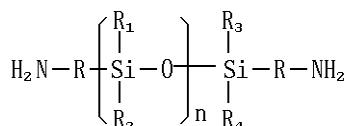
#### 【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、ジアミノポリシロキサン 20~80モル% およびカルボキシリ基含有ジアミン 80~20モル% よりなる2種類のジアミン化合物あるいはこれら2種類のジアミン化合物のそれぞれ 20~70モル% に更にカルボキシリ基非含有芳香族または脂環状ジアミン 10~60モル% を加えた3種類のジアミン化合物と 2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするテトラカルボン酸二無水物との共重合体よりなり、カルボキシリ基含有率が 0.6~3モル% であるポリイミド 100重量部、光架橋剤 1~50重量部 および光酸発生剤 1~50重量部を含有してなる感光性組成物によって達成される。

### 【0007】

#### 【発明の実施の形態】

上記カルボン酸無水物と反応する2種類または3種類のジアミン化合物の一つの成分であるジアミノポリシロキサンとしては、次のような一般式で表わされる化合物が用いられる。



R : 炭素数 2~6、好ましくは 3~5 の 2 倍の炭化水素基

R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> : 炭素数 1~5 の低級アルキル基、フェニル基

n : 0~30 の整数、好ましくは 4~12 の整数

10

20

20

30

40

50

## 【0008】

この化合物としては、RおよびR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>が次のような置換基の組合せである化合物が例示される。

<u>R</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>4</sub></u>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

10

## 【0009】

実際には、市販品、例えば東芝シリコーン製品TSL9386、TSL9346、TSL9306、東レ・ダウコーニング製品BY16-853U、信越化学製品X-22-161AS、日本ユニカー製品F2-053-01等を用いることができる。

## 【0010】

また、カルボキシル基含有ジアミンとしては、例えば3,5-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノテレフタル酸、メチレンビス(アミノ安息香酸)等が用いられる。これらのカルボキシル基含有ジアミンは、生成するポリイミドを感光性樹脂として用いる場合には、その繰り返し単位〔後記(a)～(b)または(a)～(c)〕中のカルボキシル基含有量が約0.6～3.0%、好ましくは約0.7～2.5%となるような割合で用いられる。このカルボキシル基含有量がこれより低いと、アルカリ水溶液に溶解しなくなり、一方これより多い割合で用いられると、アルカリ水溶液に溶解しすぎるようになる。

20

## 【0011】

更に、カルボキシル基非含有芳香族または脂環状ジアミンとしては、例えば3,3'-ビス(アミノフェニル)エーテル、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテル、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-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]スルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ジアミンまたは1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-ビス(アミノシクロヘキシリル)メタン、3,3'-ビス(アミノシクロヘキシリル)メタン等の脂環状ジアミンが用いられる。

30

## 【0012】

2種類のジアミン化合物が用いられる場合、ジアミノポリシロキサンは約20～80モル%、好ましくは約40～70モル%の割合で、カルボキシル基含有ジアミンは約20～80モル%、好ましくは約30～60モル%の割合でそれぞれ用いられる。ジアミノポリシロキサンの割合がこれより少ないと、フィルムが形成されず、一方これより多く用いられると、アルカリ水溶液による現像ができなくなる。カルボキシル基含有ジアミンの割合がこれより少ないと、未露光部がアルカリ水溶液に溶解できなくなり、一方これより多く用いられると、露光部でもアルカリ水溶液に溶解するものの、露光部と未露光部との溶解速度の差が小さくなる。

40

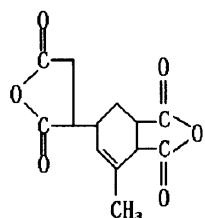
## 【0013】

また、3種類のジアミン化合物が用いられる場合には、ジアミノポリシロキサンは約20～70モル%、好ましくは約30～50モル%の割合で、カルボキシル基含有ジアミンは約20～70モル%、好ましくは約30～50モル%の割合で、カルボキシル基非含有芳香族または脂環状ジアミンは約10～60モル%、好ましくは約20～40モル%の割合でそれぞれ用いられる。カルボキシル基非含有芳香族または脂環状ジアミンをこのように割合で用いると、それから生成したポリイミドの紫外領域における透過率が高くなり、例えば50μmといった厚いフィルムに対しても十分感光性を示すようになる。ただし、これ以上の割合で用いられると、ポリイミドの汎用の低沸点有機溶媒に対する溶解性が減少するようになる。

## 【0014】

50

ジアミン化合物混合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするテトラカルボン酸二無水物、例えば5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物



10

との反応は、好ましくはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒中で行われるが、この他にクレゾール、ピリジン等の極性溶媒中でも行われる。実際には、ジアミン化合物混合物の極性溶媒溶液中に、約0~10でテトラカルボン酸二無水物を滴下し、その後約30~150、好ましくは約50~100で約2~8時間反応させることによって行われる。2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするテトラカルボン酸二無水物としては、他に5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)テトラリン-1,2-ジカルボン酸無水物等が用いられる。

## 【0015】

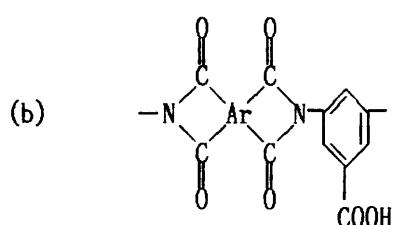
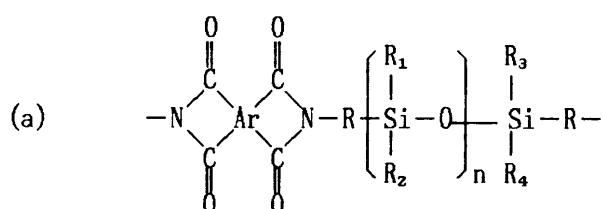
この反応生成物は、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸であるので、それをポリイミド化するための脱水反応が行われる。脱水反応は、必要に応じて更に極性有機溶媒を加えてその濃度を約10~20重量%に調整した後、好ましくは無水酢酸、ピリジン等の脱水剤を行い、約150~250、好ましくは約180~200で約2~6時間、好ましくは約2~4時間反応させることによって行われる。この際、トルエン等を用い、生成した水を共沸させることも有効である。

20

## 【0016】

ポリイミド化反応の生成物であるシロキサンポリイミドは、例えばカルボキシル基含有ジアミンが3,5-ジアミノ安息香酸である2種類のジアミン化合物が用いられた場合、次のような一般式で表わされる繰返し単位(a)および(b)を有するブロック共重合体とも考えられ、その重量平均分子量M<sub>w</sub>(GPCによる測定；ポリスチレン換算)は約10000~50000、好ましくは約15000~30000程度である。

30



40

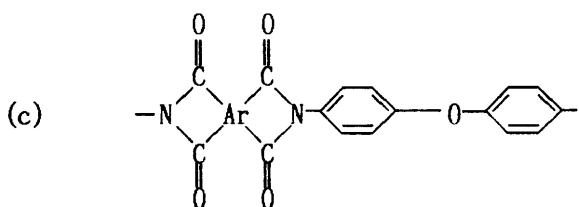
Ar : 5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル  
-3-シクロヘキセン-1,2-カルボン酸残基

## 【0017】

更に、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテルが添加された3種類のジアミン化合物が用いられた場合には、上記一般式で表わされる繰返し単位(a)および(b)に加えて、次のよう

50

な一般式で表わされる繰返し単位(c)を有するブロック共重合体が生成するものと考えられ、その重量平均分子量Mwは2種類のジアミン化合物が用いられた場合よりも高分子量であって、約10000~100000、好ましくは約20000~50000程度である。



10

Ar : 5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル  
-3-シクロヘキセン-1,2-カルボン酸残基

#### 【0018】

このようにして得られる共重合体は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、クロロホルム等の低沸点有機溶媒あるいはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒に可溶性であるので、これらの有機溶媒中に約20~50重量%、好ましくは約30~45重量%の濃度で溶解させた溶液として用いられる。このような溶液に光架橋剤および光酸発生剤を添加した後、石英ガラス板、銅等の耐アルカリ性基質上に滴下し、スピンドルテイリング(約500~2500rpm、好ましくは約500~1000rpmで約10秒間程度)を行ない、膜厚約25~50μmの膜を形成させた後、約70~100、好ましくは約80~90で約5~10分間程度プリベークすることにより、溶媒を除去する。

20

#### 【0019】

得られた感光性ポリイミド塗布基質上に必要なマスクを載せ、紫外線を約150~600mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは約200~450mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で照射し、その後約110~140、好ましくは約120~135で約5~10分間程度のポスト暴露マークを行ない、約30~50で水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等のアルカリ性物質の水溶液で現像すると、そこに鮮明なネガ型パターンが得られる。ここで用いられる現像液の濃度は、約0.5~4重量%、好ましくは約0.5~3重量%であり、その現像時間は約1分間以内であることが好ましい。現像後、水洗、乾燥してから160、2時間程度のキュアを行う。

30

#### 【0020】

ここで、光架橋剤としては、2-ヒドロキシメチル-4,6-ジメチルフェノール、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、3,5-ジヒドロキシメチル-4-メトキシトルエン[2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール]等のヒドロキシメチル基を有するフェノール置換体が好んで用いられる。これらの光架橋剤は、ポリイミド100重量部当り約1~50重量部、好ましくは約3~15重量部の割合で用いられる。光架橋剤の使用割合がこれよりも少ないと、架橋密度が不足してポリマーマトリックスが十分に形成されないため、フィルムがアルカリ水溶液に溶けてしまい、一方これ以上の割合で用いられると、組成物の溶解度が低下して塗布面に結晶の模様を生ずるようになる。

40

#### 【0021】

また、光酸発生剤としては、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、ジフェニルヨードニウム-9,8-ジメトキシアントラセン-スルホネート等が、ポリイミド100重量部当り約1~50重量部、好ましくは約3~20重量部の割合で用いられる。光酸発生剤の使用割合がこれよりも少ないと、FPCパターンがアルカリ水溶液に部分的に溶解して細くなり、一方これ以上の割合で用いられると、光架橋剤の場合と同様に塗布面に結晶の模様が生ずるようになる。

#### 【0022】

#### 【発明の効果】

汎用の低沸点有機溶媒に対して可溶性のポリイミドに光架橋剤および光酸発生剤を添加

50

した本発明の感光性組成物は、アルカリ水溶液で現像可能であり、すぐれたパターニング性を示すネガ型ポリイミドパターンを形成させる。ジアミン化合物としてカルボキシル基非含有芳香族または脂環状ジアミンが併用された場合には、より厚いフィルムに対しても十分なる感光性を示すようになる。特に、カルボキシル基非含有脂環状ジアミンを用いた場合には光透過性が良く、例えば70  $\mu\text{m}$ といった厚さのフィルムでも十分なる感光性を示すようになる。

#### 【0023】

##### 【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

#### 【0024】

10

##### 実施例 1

容量1Lのセパラブルフラスコ中に、3,5-ジアミノ安息香酸18.24g(0.12モル)およびジアミノポリシロキサン(ダウコーニング社製品BY16-853U、アミン当量440)158.4g(0.18モル)を仕込み、氷で冷却して約0~10  $^{\circ}\text{C}$  の温度を保ちながら、385gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチルシクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物79.2g(0.3モル)を滴下した。滴下終了後50  $^{\circ}\text{C}$  に昇温させ、4時間攪拌した後、200  $^{\circ}\text{C}$  に昇温させて3時間脱水反応させた。反応終了後、反応混合物を水中に投じ、生成物を再沈させることによって、カルボキシル基含有ポリイミド(カルボキシル基含有率0.80モル%)を得た。

#### 【0025】

20

得られたカルボキシル基含有ポリイミド100部(重量、以下同じ)に、光架橋剤としての2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール12.5部および光酸発生剤としてのジフェニルヨードニウム-9,10-メトキシアントラセン-2-スルホネート12.5部を添加し、これらを固形分濃度40重量%のメチルエチルケトン-エチレングリコールモノメチルエーテル(容積比1:1)混合溶媒溶液として調製した。

#### 【0026】

調製されたこの感光性ポリイミド溶液を、600rpm、10秒間の条件下で、銅箔の光沢面にスピンドルコートし、90  $^{\circ}\text{C}$  で10分間プリベークさせて一応膜厚50  $\mu\text{m}$  のフィルム状とした後、そこにマスク(日立化成製品フォトニックスPR-1)をかぶせ、300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を露光した。その後、130  $^{\circ}\text{C}$  で5分間ポスト暴露ベークした後、3重量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、マスクを介したポリイミドフィルムを40  $^{\circ}\text{C}$  で60秒間現像し、次いで室温下で1分間水洗して、膜厚(膜厚計で測定)52  $\mu\text{m}$  のネガ型ポリイミドのパターンを得た。

30

#### 【0027】

得られたネガ型ポリイミドパターンを電子顕微鏡で観察すると、パターンと線幅は100/100( $\mu\text{m}$ )においてそれぞれ100  $\mu\text{m}$  であって、すぐれたパターニング性を有することが確認された。また、膨潤もみられなかった。

#### 【0028】

40

更に、ポリテトラフルオロエチレンシート上に塗工、露光して得られたポリイミドフィルムを160  $^{\circ}\text{C}$  で2時間キュアした後、耐熱試験(180  $^{\circ}\text{C}$  、1000時間)、高温高湿試験(85  $^{\circ}\text{C}$  、85%RH、1000時間)および耐寒試験(-50  $^{\circ}\text{C}$  、1000時間)をそれぞれ行ない、接着強度をクロスカット法で測定すると、いずれも100/100という結果が得られた。

#### 【0029】

##### 実施例 2

実施例1において、感光性ポリイミド溶液の塗布を銅箔に適用すると、膜厚51  $\mu\text{m}$  のネガ型ポリイミドパターンが得られた。また、160  $^{\circ}\text{C}$  、2時間キュアポリイミドフィルムについての3種類の試験では、いずれも接着強度が100/100という値が得られた。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.80モル%であった。

#### 【0030】

##### 実施例 3

実施例1において、3,5-ジアミノ安息香酸量を20.52g(0.135モル)に、またジアミノポリシ

50

ロキサン量を145.2g(0.165モル)にそれぞれ変更し、膜厚50μmのネガ型ポリイミドパターンを得た。また、160℃、2時間キュアポリイミドフィルムについての3種類の試験では、いずれも接着強度が100/100という値が得られた。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.98モル%であった。

#### 【0031】

##### 実施例4

実施例3において、感光性ポリイミド溶液の塗布を銅箔に適用すると、膜厚52μmのネガ型ポリイミドパターンが得られた。また、160℃、2時間キュアポリイミドフィルムについての3種類の試験では、いずれも接着強度が100/100という値が得られた。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.98モル%であった。

10

#### 【0032】

##### 実施例5

実施例1において、3,5-ジアミノ安息香酸の代りに、2,2'-ビス(アミノ安息香酸)22.16g(0.12モル)を用い、また脱水反応前の搅拌時間を3時間に、露光量を450mJ/cm<sup>2</sup>に、現像液濃度を1重量%にそれぞれ変更した。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例1と同様に良好なパターニング性を示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、1.5モル%であった。

#### 【0033】

##### 実施例6

実施例1において、3,5-ジアミノ安息香酸量が42.9g(0.15モル)に、またジアミノポリシリコキサン量が132g(0.15モル)にそれぞれ変更された。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例1と同様に良好なパターニング性を示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、1.1モル%であった。

20

#### 【0034】

##### 実施例7

実施例5において、2,2'-ビス(アミノ安息香酸)量が40.2g(0.15モル)に、またジアミノポリシリコキサン量が132g(0.15モル)にそれぞれ変更された。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例1と同様に良好なパターニング性を示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、2.1モル%であった。

#### 【0035】

30

なお、上記各実施例で得られたカルボキシル基含有ポリイミドは、約12000~16000の重量平均分子量M<sub>w</sub>を有している。

#### 【0036】

##### 比較例1

実施例1~7において、カルボキシル基含有ジアミン化合物を用いない場合、得られたポリイミドはいずれも、紫外領域においては著しい光透過率を示すものの、アルカリ水溶液に可溶性となるカルボキシル基を有しないので、アルカリ水溶液での現像ができなかった。

#### 【0037】

##### 比較例2

40

実施例1において、3,5-ジアミノ安息香酸量を13.52g(0.09モル)に、またジアミノポリシリコキサン量を184.8g(0.21モル)に変更すると、得られたカルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は0.55%となり、3重量%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液に対する未露光部の溶解性は不十分であった。

#### 【0038】

##### 比較例3

実施例1において、光酸発生剤を用いないで感光性組成物を調製すると、露光量を300mJ/cm<sup>2</sup>から1000mJ/cm<sup>2</sup>に増やしてもポリイミドフィルムは感光せず、わずか1重量%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液にも溶解してしまった。

#### 【0039】

50

## 比較例 4

実施例1において、光架橋剤を用いないで感光性組成物を調製すると、露光量を $300\text{mJ/cm}^2$ から $1000\text{mJ/cm}^2$ に増やしてもポリイミドフィルムは感光せず、わずか1重量% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液にも溶解してしまった。

## 【0040】

## 比較例 5

実施例1において、テトラカルボン酸二無水物としてベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物96.6g(0.3モル)を用いると、得られたカルボキシル基含有ポリイミド(カルボキシル基含有率0.77モル%)は、紫外領域、特に波長350~450nmにおいて、ほとんど光透過性を示さなかった。

10

## 【0041】

## 比較例 6

実施例1において、テトラカルボン酸二無水物としてオキシジフタル酸二無水物93g(0.3モル)を用いると、得られたカルボキシル基含有ポリイミド(カルボキシル基含有率0.78モル%)は、紫外領域における光透過率は0.4以下であって、実施例1のものよりも劣っていた。また、感光性組成物の混合溶媒への溶解性は、20重量%にすぎなかった。

## 【0042】

## 実施例 8

容量1Lのセパラブルフラスコ中に、3,5-ジアミノ安息香酸13.68g(0.09モル)、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテル18.0g(0.09モル)およびジアミノポリシロキサン(BY16-853U)105.6g(0.12モル)を仕込み、氷で冷却して約0~10℃の温度を保ちながら、そこに5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物79.2g(0.3モル)を粉末のまま添加し、その後N-メチル-2-ピロリドン300gを加え、酸無水物を溶解させた。溶解後50℃に昇温させ、3時間攪拌した後、200℃に昇温させて3時間脱水反応させた。反応終了後、反応混合物を水中に投じ、生成物を再沈させることによって、カルボキシル基含有ポリイミド(カルボキシル基含有率0.76モル%)を得た。

20

## 【0043】

得られたカルボキシル基含有ポリイミド100部に、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール12.5部およびジフェニルヨードニウム-9,10-メトキシアントラセン-2-スルホネート12.5部を添加し、これらを固形分濃度40重量%のメチルエチルケトン-エチレングリコールモノメチルエーテル(容積比3:7)混合溶媒溶液として調製した。

30

## 【0044】

調製されたこの感光性ポリイミド溶液を、500rpm、10秒間の条件下で、銅箔の光沢面にスピンドルコートし、90℃で10分間プリベークさせて一応膜厚 $50\mu\text{m}$ のフィルム状とした後、そこにマスク(フォトニックスPR-1)をかぶせ、 $300\text{mJ/cm}^2$ の紫外光を露光した。その後、120℃で5分間ポスト暴露ベークした後、3重量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、マスクを介したポリイミドフィルムを40℃で60秒間現像し、次いで室温下で1分間水洗して、ネガ型ポリイミドのパターンを得た。

## 【0045】

得られたネガ型ポリイミドパターンを電子顕微鏡で観察すると、パターンと線幅は100/100( $\mu\text{m}$ )においてそれぞれ $100\mu\text{m}$ であって、すぐれたバターニング性を有することが確認された。また、膨潤もみられなかった。

40

## 【0046】

## 実施例 9

実施例8において、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテルの代りに、4,4'-[ビス(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン40.7g(0.09モル)が用いられた。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例8と同様に、良好なバターニングを示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.77モル%であった。

## 【0047】

## 実施例 10

50

実施例8において、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテルの代りに、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン26.3g(0.09モル)が用いられた。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例8と同様に、良好なパターニングを示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.71モル%であった。

【0048】

実施例11

実施例8において、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテルの代りに、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン12.8g(0.09モル)が用いられた。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例8と同様に、良好なパターニングを示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.80モル%であった。 10

【0049】

なお、上記実施例8~11で得られたカルボキシル基含有ポリイミドは、約30000~50000の重量平均分子量M<sub>w</sub>を有している。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平05-339373(JP,A)  
特開平07-287237(JP,A)  
特開昭61-019633(JP,A)  
特開昭64-000123(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K3/00-13/08,

C08L1/00-101/14,

C08G73/00-73/26