

PCT

- WO 2010/095738 A1**



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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,  
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

密着性が高い保護膜とその保護膜が得られる原料液を提供する。本発明は、下記化学式 (1) で示すポリイミド樹脂を含むポリイミド樹脂成分と、感光剤と、ブロックイソシアネートを含む原料液であり、配線基板 10 の保護膜が形成される前の塗布対象物に、原料液が、塗布対象物の金属配線膜 12 が配置された表面上に塗布され、塗布、乾燥によって溶剤が蒸発されて金属配線膜 12 を覆う光重合性膜が形成され、露光・現像によって光重合性膜が部分的に除去され、加熱によって硬化され、金属配線膜 12 を部分的に露出しながら、他の部分を覆う保護膜 13 が形成され、配線基板 10 が得られる。パターンニング後に架橋し、金属膜との密着性が高い。(式 (1) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立的に置換されてもよいアルキレン基であり、 $m$  は 1 ～ 30 の整数であり、 $n$  は 0 ～ 20 の整数である。)

## 明 細 書

### 発明の名称：保護膜形成用原料液、保護膜、保護膜付き配線基板 技術分野

[0001] 本発明は、配線基板の保護膜を形成する技術に係り、特に、密着性が高い保護膜、その原料液、その保護膜を有する配線基板に関する。

### 背景技術

[0002] 配線基板は電子機器に広く用いられており、配線基板表面に銅配線が露出しないように、配線基板の表面には保護膜が形成されるのが一般的である。

例えば、下記特許文献4（特開2002-12664号公報）には、ポリイミド重合体の保護膜が記載されており、この文献では、（a）耐熱性ポリイミドを与え得るテトラカルボン酸成分、（b）ジアミノシロキサン、（c）極性基を有する芳香族ジアミン、（d）場合により複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンから成るジアミン、との重合を攪拌機を備えた反応槽を用いて有機溶媒中、加湿窒素の流通下に合成する合成方法が記載されている。

[0003] このようなポリイミド重合体100質量部に対して、イソシアネート及び／又はエポキシ樹脂1～100質量部、特に2～40質量部及び有機溶剤から成るポリイミド系絶縁膜用組成物の発明も記載されており、極性基を有する芳香族ジアミンの例に、ヒドロキシジアミンが例示されている。また、ブロックイソシアネートも記載されている。

[0004] しかしながら近年では、保護膜としてパターンニングする前の前駆体となる膜には光反応性が求められており、原料液を塗布した光反応性膜を露光・現像した後、加熱して保護膜を形成することが行われている。レジスト膜を用いて露光、現像、エッチング、レジスト除去を行うよりも工程が少なくなるという利点があり、また、パターン精度も向上する。

ポリイミド組成物にジアゾナフトキノンのような感光剤を含有させると、感光性ポリイミド組成物が得られることは、下記特許文献1～3に記載され

ている。

特許文献1：特開2008-38031号公報

特許文献2：特開2008-37915号公報

特許文献3：WO2008/132914号

特許文献4：特開2002-12664号公報

特許文献5：特開平9-236916号公報

特許文献6：特表2002-544542号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] しかし、上記のような光反応性膜の露光・現像によって形成される保護膜は、金属配線との密着性が弱く、90度剥離試験では、5N/cm程度の強度しかない。この値は、工程間のぶれが生じた場合に基盤目試験にて剥がれが生じてしまうおそれがあり、パターンニング後、金属配線のメッキを行うと、金属配線と保護膜との間にメッキ液が侵入し、信頼性を低下させるという問題がある。望ましくは、10N/cm程度のピール強度が欲しい。

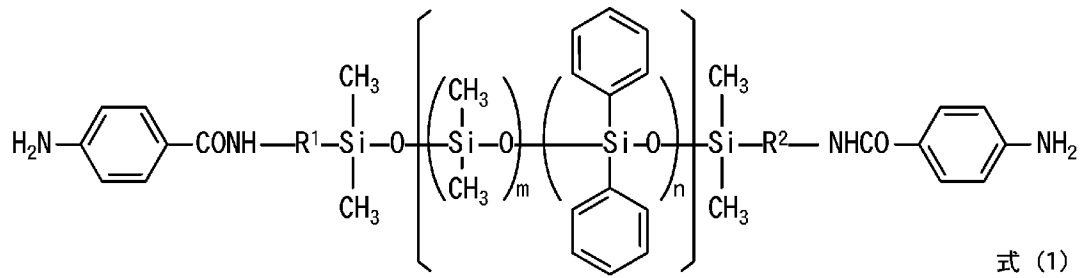
基材-カバー材との間の密着性を一層向上させるために、両者と強固な結合が期待される新たな樹脂が求められる。

- [0006] 本発明は上記従来技術の不都合を解決するために創作されたものであり、その目的は、密着性を改善した保護膜、その原料液、その保護膜を有する配線基板を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題を解決するために、本発明は、ポリイミド樹脂成分と、感光剤と、架橋剤と、溶剤とを含有する保護膜用原料液であって、前記架橋剤はブロックイソシアネート成分を含有し、前記ポリイミド樹脂成分は、下記式（1）、

[化1]



(式 (1) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立的に置換されてもよいアルキレン基であり、 $m$  は 1 ～ 30 の整数であり、 $n$  は 0 ～ 20 の整数である。)

で表されるアミド基含有シロキサンジアミン化合物を含むジアミン成分と、ピロメリット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、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテル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、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、9, 9'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物、9, 9'-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン酸二無水物及び1, 2, 3, 4-シクロブタン酸二無水物からなる群より選択される少なくとも一種の芳香族酸二無水物を含む酸二無水物成分とをイミド化して成るポリイミド樹脂を含み、前記ブロックイソシアネート成分は、ヘキサメチレンジイソシアネート化合物のイソシアネート基が封鎖されたブロックイソシアネート化合物を含有し、当該保護膜用原料液を塗布対象物に塗布し、前記溶剤を蒸発させて光反応性膜が形成されると、前記光反応性膜は光溶解性を有する保護膜用原料液である。

また、本発明は、前記ブロックイソシアネート化合物は、ポリイミド樹脂を100質量部としたときに、2質量部以上10質量部以下の範囲で含有された保護膜用原料液である。

また、本発明は、前記式(1)のアミド基含有シロキサンジアミン化合物

は、ジアミンの合計量を１００モル%としたとき、０．１モル%以上２０モル%以下である保護膜用原料液である。

また、本発明は、前記感光剤は、ポリイミド樹脂１００質量部に対し、５質量部以上３０質量部以下の範囲で含有された保護膜用原料液である。

また、本発明は、上記いずれかの保護膜用原料液が前記塗布対象物上に塗布され、露光・現像によってパターンニングされ、前記塗布対象物上に配置された金属配線を覆い、部分的に露出させた保護膜である。

また、本発明は、基板と、前記基板上に配置された金属配線膜とを有する配線基板であって、基板上に金属配線膜を有する塗布対象物に、上記いずれかの保護膜用原料液が塗布され、露光・現像によってパターンニングされ、前記基板上に配置された金属配線を覆いながら一部露出された配線基板である。

[0008] ブロックイソシアネートは、ポリイソシアネート（イソシアネート基を二個以上有するイソシアネート化合物のことである。）のイソシアネート基がブロック剤でマスクされた構造（ブロック剤により「イソシアネート基を封鎖する」とも言い、イソシアネート基中のNにHが結合し、CにOを介して炭化水素が結合された構造である。）で、ブロック剤が解離する温度以下の温度であれば、水酸基やカルボキシル基を有する樹脂成分と混合しても反応しない。ブロック剤が解離する温度は、通常８０～２００℃であるから、常温では反応せず長期間貯蔵することができる。

[0009] 解離する温度まで加熱されると、活性イソシアネート基が再生され、水酸基やカルボキシル基を有する樹脂成分と反応し、強靱な樹脂が得られる。

樹脂の接着性は極性の高い熱硬化型の樹脂が接着性が高く、そのために、エポキシ樹脂・アクリル樹脂・ウレタン樹脂を含有させることが知られている。金属との接着性を高めるためには、樹脂中にOH、SH、NH等の極性基があると金属と結合しやすくなり、特に、Cuとの結合に関してはN・S原子を有することが良好である（HASB則より）。

[0010] 本発明ではアルカリ溶解性を有するヒドロキシル基含有ポリイミド配合物

に対し、ブロックイソシアネートを配合しており、保護膜のパターニング後、加熱して熱硬化させる際に、熱により再生したイソシアネート基が樹脂成分に含まれる水酸基あるいはカルボキシル基と反応することによって樹脂成分同士が架橋し、光により架橋した硬化樹脂よりも強靱な保護膜が得られる。

[0011] ブロックイソシアネート化合物を含有することで、金属への密着性も向上している。これは、150℃程度の熱硬化時に活性化し、主鎖ポリイミドの架橋密度が上昇することと、生じるウレタン骨格による基材との密着が起こっていると考えられ、主鎖ヒドロキシル基含ポリイミドと架橋構造を形成し、発生したウレタン骨格のNH基が金属に結合しやすく密着性が向上する。

[0012] ブロックイソシアネート化合物を含有すると、単純にウレタン樹脂が添加されるのとは異なり、主鎖PI（ポリイミド）と結合しウレタン結合の効果と架橋密度上昇の効果の両方が得られる。

その反面、ブロックイソシアネートは、感光性組成物架橋剤として、架橋剤の反応性制御が容易で接着剤ワニスの保存安定性を確保しやすく、両面銅張りフィルム及び多層プリント配線板の特性低下を誘発しない。

[0013] ブロックイソシアネートは、ポリイミド樹脂100質量部に対し、2～10質量部添加することが望ましい。

ブロックイソシアネートは、液状でも固形状でもよい。

ブロックイソシアネートのポリイソシアネート部に関しては、TDI・MDI型等の他種であっても密着効果が得られるが、有効な含有率範囲が狭く、範囲の広いHDI型が望ましい。

[0014] ブロックイソシアネートのブロック部に関しては、解離温度域が80～200℃にあるものが多い。本発明ではその範囲で使用可能であるが、望ましくは100～180℃に解離温度があればよく、基板上に塗布した原料液を80℃で乾燥して光反応性膜を形成しているので、その温度ではイソシアネート基は再生せず、現像後、パターニングされた光反応性膜を熱硬化させる際に、イソシアネート基が再生させるブロックイソシアネートを用いればよ

い。熱硬化は、200℃、1時間の加熱により行っているので、ブロックイソシアネートの再生温度は、熱硬化温度よりも低いことが必要である。

よって、再生温度は80℃よりも高温で、200℃よりも低温であることになるが、温度余裕が必要なことから、100℃以上180℃以下が望ましい。

### 発明の効果

[0015] 本発明の保護膜は、光反応性膜のパターニング後、加熱して熱硬化させる際に、熱により再生したイソシアネート基が保護膜中の樹脂成分に含まれる水酸基あるいはカルボキシル基と反応して架橋し、光により架橋した硬化樹脂よりも強靱な保護膜が得られる。

本発明の保護膜用の原料液は、光重合剤を必要としない光溶解性（ポジ型）であるため、ブロックイソシアネート化合物は、露光・現像の反応に対して影響しない。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]（a）：本発明の一実施例の平面図 （b）：そのA－A線截断断面図

### 符号の説明

[0017] 10……配線基板  
11……基板  
12……金属配線膜  
13……保護膜

### 発明を実施するための最良の形態

[0018] 保護膜の原料液として、保護膜内のポリイミドと反応し、Cuから成る配線膜と結合力が強い窒素置換基を有する樹脂が挙げられるが、実用的な樹脂としてはグリシジルアミン型エポキシ樹脂・イソシアネート樹脂・アクリルアミド樹脂が知られている。

[0019] 新規添加剤を用いる場合、ポジ型・光・熱履歴の観点から制約が課される。PSP I 工程として、ワニス塗布→80℃10min 仮乾燥→露光→現像→

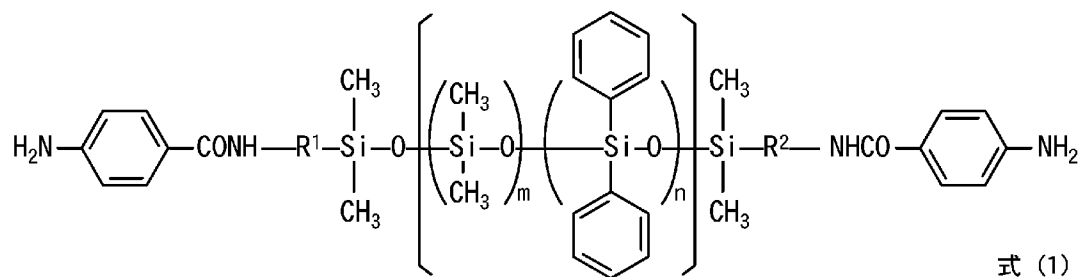
200℃ベークを行う。よって、現像前（露光・80℃乾燥）で硬化せず、200℃で硬化する試薬が望ましい。

以上を踏まえ、グリシジルアミン型エポキシ樹脂EP630、イソシアネート樹脂17B-60PXを用いて検討を行った。

[0020] <ポリイミド樹脂を合成するための化合物>

本発明は、下記式（1）、

[0021] [化2]



（式（1）中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立的に置換されてもよいアルキレン基であり、 $m$  は 1～30 の整数であり、 $n$  は 0～20 の整数である。）

[0022] で表されるアミド基含有シロキサンジアミン化合物を含むジアミン成分と、ピロメリット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、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテル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、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物、9, 9-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）フルオレン酸二無水物、9, 9-ビス〔4-（3, 4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕フルオレン酸二無水物及び1, 2, 3, 4-シクロブタン酸二無水物からなる群より選択される少なくとも一種の芳香族酸二無水物を含む酸二無水物成分とをイミド化して成るポリイミド樹脂を含む。

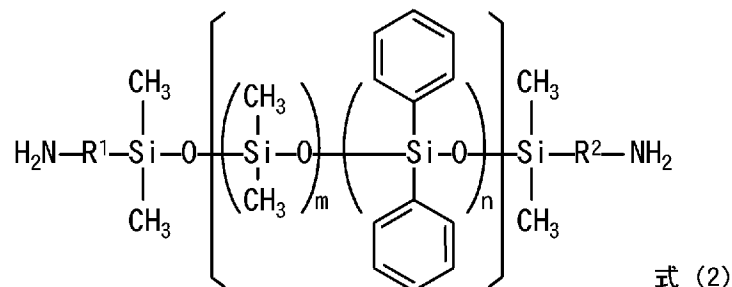
[0023] 上記式（1）中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、例えばトリメチレンである。

$m$ は1～30の整数であり、 $n$ は0～20の整数が好ましい。

ポリイミド樹脂中では、式（１）のアミド基含有シロキサンジアミン化合物は、４０～９０モル％であるのが好ましい。

また、式（１）に加え、ジアミン成分が、更に、下記式（２）で表されるシロキサンジアミン化合物を、４０～９０モル％含有することが好ましい。

[0024] [化3]



（式（２）中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立的に置換されてもよいアルキレン基であり、 $m$  は 1 ～ 30 の整数であり、 $n$  は 0 ～ 20 の整数である。）

[0025] また、更に、ジアミン成分が、更に、３，３′－ジアミノージヒドロキシジフェニルスルホンを２０～５０モル％含有することが好ましい。

酸二無水物は、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であることが好ましい。

感光剤は、ポリイミド樹脂１００質量部に対し、５～３０質量部ほどの範囲で含有することが好ましい。

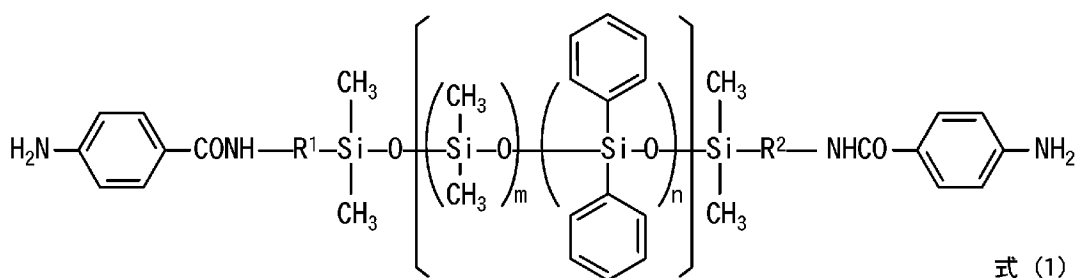
更に、架橋剤を含むことが好ましく、架橋剤には、エポキシ樹脂や、オキサジン樹脂が好ましい。

[0026] ポリイミド樹脂は、下記式（１）で表されるアミド基含有シロキサンジアミン化合物を含むジアミン成分と、ピロメリット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、３，３′，４，４′－ジフェニルエーテル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、２，２′－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、４，４′－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフ

エニル)フルオレン酸二無水物、9, 9-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン酸二無水物、及び1, 2, 3, 4-シクロブタン酸二無水物からなる群より選択される少なくとも一種の芳香族酸二無水物を含む酸二無水物成分とを、イミド化してなるものを用いることが望ましい。

[0027] そのポリイミド樹脂の必須ジアミン成分であるアミド基含有シロキサンジアミン化合物は、式(1)の化学構造を有する。

[0028] [化4]



(式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立的に置換されてもよいアルキレン基であり、 $m$ は1~30の整数であり、 $n$ は0~20の整数である。)

[0029] 上記式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立的に置換されてもよいアルキレン基であるが、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基を挙げることができる。置換基としては、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、フェニル基等のアリール基を挙げることができる。中でも、原材料の入手の容易さからトリメチレン基が望ましい。また、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一であって、互いに相違してもよいが、原材料の入手が困難になるため同一であることが望ましい。

[0030] また、 $m$ は1~30の整数であるが、好ましくは1~20、より好ましくは2~20の整数である。これは、 $m$ が0であると原材料の入手が困難となり、30を超えると反応溶媒に混ざらず分離するからである。一方、 $n$ は0~20の整数であるが、好ましくは1~20、より好ましくは1~10の整数である。これは、 $n$ は1以上であると、難燃性に優れたジフェニルシロキ

サン単位が導入されることになり、導入されていない場合よりも難燃性が向上し、20を超えると低弾性への寄与が小さくなるからである。

[0031] 式(1)のアミド基含有シロキサンジアミン化合物の数平均分子量は、 $m$ 、 $n$ の数により変動するが、好ましくは500～3000、より好ましくは1000～2000である。

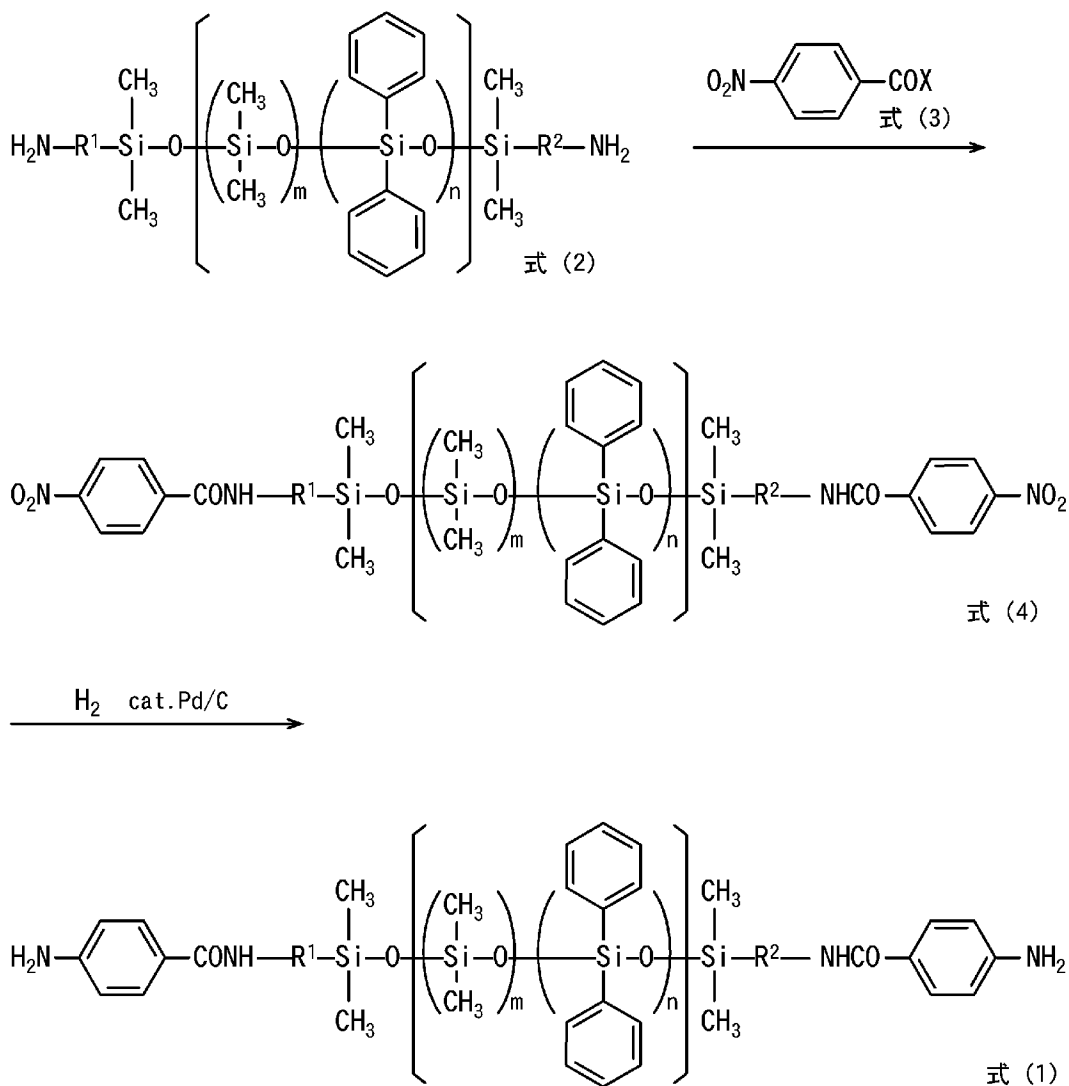
式(1)のアミド基含有シロキサンジアミン化合物は、分子の両末端部にアミド結合を有することから、それから調製されたポリイミド樹脂にもアミド結合が引き継がれることになる。このため、ポリイミド樹脂の配線板の銅など導体部に対する接着性が向上する。

[0032] また、アミド基は、エポキシ基と付加反応もしくは挿入反応することが知られている（日立化成テクニカルレポートNo. 39（2002-7））、29頁）から、樹脂組成物やドライフィルム等に一般的に用いられているエポキシ樹脂と、式(1)のアミド基含有シロキサンジアミン化合物由来のポリイミド樹脂とを併用すれば、アミド基が架橋剤と反応するサイトとなる架橋点を構成する反応基として機能することになる。よって、ポリイミド樹脂を単離した後に架橋基を導入する工程が不要となる。

[0033] 式(1)の新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物は、以下の反応スキームに従って製造することができる。

[0034]

[化5]



## [0035] &lt;反応スキーム&gt;

式 (1) ~ (4) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $m$  及び  $n$  は、式 (1) において既に説明した通りであり、 $\text{X}$  は塩素、臭素などのハロゲン原子である。式 (1) のアミド基含有シロキサジアミン化合物の製造方法においては、まず、式 (2) のジアミン化合物と、式 (3) のニトロベンゾイルハライドを求核置換反応させ、式 (4) のアミド基含有ジニトロ化合物を形成する。

[0036] この場合、例えば、トリエチルアミン等の塩基の存在下、トルエン等の溶媒中で式 (2) の化合物と式 (3) の化合物とを加熱混合することにより式 (4) のジニトロ化合物を形成することができる (Organic Che

m i s t r y、第5版、283頁（Ed. Stanley H. Pine）参照）。

[0037] 次に、式（4）のジニトロ化合物のニトロ基をアミノ基に還元する。これにより式（1）の新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物が得られる。ニトロ基をアミノ基に変換して式（1）の化合物が得られる限り還元方法に制限はないが、例えば安息香酸エチルとエタノールとの混合溶媒中、パラジウムカーボン触媒の存在下で、式（4）の化合物を過剰の水素と接触させる方法が挙げられる（Organic Chemistry、第5版、642頁（Ed. Stanley H. Pine）参照）。

[0038] ポリイミド樹脂を構成するジアミン成分中の式（1）で表されるアミド基含有シロキサンジアミン化合物の含有量は、少なすぎると無電解メッキ耐性が悪化し、多すぎると反りが大きくなるので、好ましくはジアミンの合計量を100モル%としたとき、0.1～20モル%、より好ましくは0.1～15モル%である。

ジアミン成分には、必須成分である式（1）のアミド基含有シロキサンジアミン化合物に加えて、反りを小さくするために上記式（2）のシロキサンジアミン化合物を含有させることができる。

[0039] 式（2）のシロキサンジアミン化合物の含有量は、少なすぎると低反りの効果が十分でなく、多すぎると難燃性が低下するので、好ましくは40～90モル%、より好ましくは50～80モル%である。

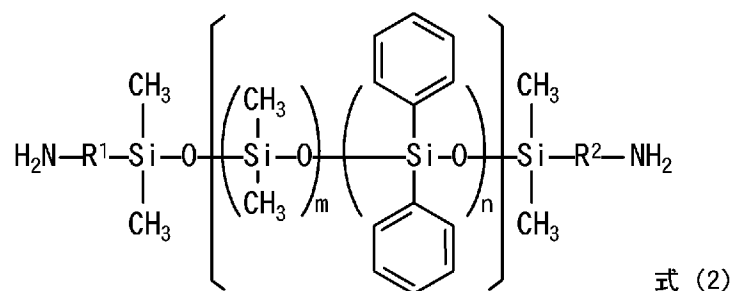
上記式（1）、（2）のようなシロキサンジアミン化合物は、ジアミン成分と、酸無水成分との合計100モル中に65モル%以上含有させることが望ましい。「実施例」は65モル%以下である。

[0040] 更に、ジアミン成分は、式（1）のジアミン化合物に加えて、ポジ型の感光性付与の基礎となるアルカリ溶解性を達成するために、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを含むことができる。

3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアミン成分中の含有量は、少なすぎるとアルカリ溶解性が得られず、多すぎる

とアルカリ溶解性が高くなりすぎるので、好ましくは20～50モル%、より好ましくは25～45モル%である。

[0041] [化6]



(式 (2) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立的に置換されてもよいアルキレン基であり、 $m$  は 1 ～ 30 の整数であり、 $n$  は 0 ～ 20 の整数である。)

[0042] ジアミン成分として、式 (2) 及び 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンに加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、一般的なポリイミド樹脂のジアミン成分として使用されているものと同様のジアミン化合物 (特許第 3363600 号明細書段落 0008 参照) を併用することができる。

[0043] ポリイミド樹脂を構成する酸二無水物成分としては、ピロメリット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、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテル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、2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸二無水物、9, 9-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) フルオレン酸二無水物、9, 9-ビス [4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] フルオレン酸二無水物、及び 1, 2, 3, 4-シクロブタン酸二無水物からなる群より選択される少なくとも一種の芳香族酸二無水物を含む酸二無水物成分を挙げることができる。中でも、ポジ型の感光性付与の基礎となるアルカリ溶解性を高める点から 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を使用す

ることが好ましい。

[0044] 酸二無水物成分として、上述した化合物に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、一般的なポリイミド樹脂の酸二無水物成分として使用されているものと同様の酸二無水物（特許第3363600号明細書段落0009参照）を併用することができる。

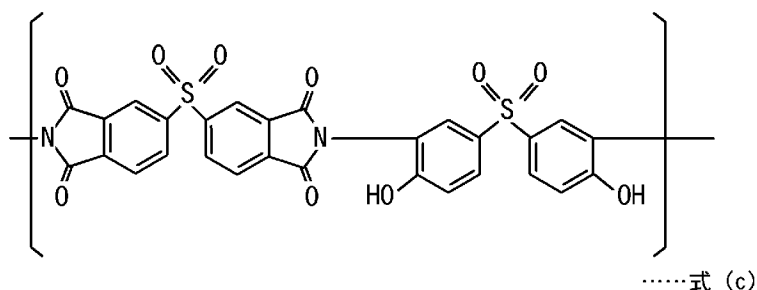
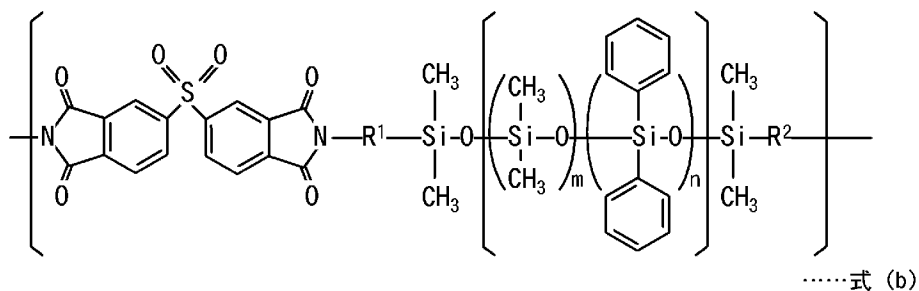
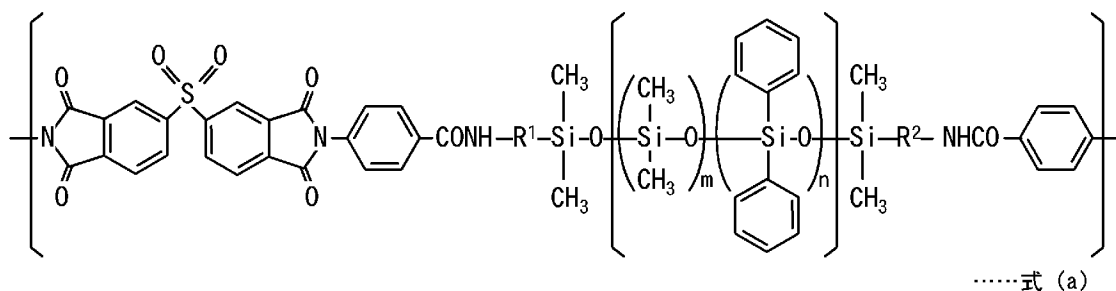
[0045] ポリイミド樹脂は、上記式（1）のアミド基含有シロキサンジアミン化合物を含有するジアミン成分と、酸二無水物成分とをイミド化することにより製造することができる。ここで、ジアミン成分1モルに対する酸二無水物成分のモル比は、通常、0.8～1.2、好ましくは0.9～1.1である。また、ポリイミド樹脂の分子末端を封止するために、必要に応じて、ジカルボン酸無水物やモノアミン化合物をイミド化の際に共存させることができる（特許第3363600号明細書段落0011参照）。

[0046] イミド化の条件としては、公知のイミド化条件の中から適宜採用することができる。この場合、ポリアミック酸などの中間体を形成し、続いてイミド化する条件も含まれる。例えば、公知の溶液イミド化条件、加熱イミド化条件、化学イミド化条件により行うことができる（次世代のエレクトロニクス・電子材料に向けた新しいポリイミドの開発と高機能付与技術、技術情報協会、2003、P42）。

[0047] 以上説明したポリイミド樹脂の好ましい態様は、主骨格の繰り返し単位が以下の構造式（a）で表されるポリイミド樹脂を必須成分として含有する。また、以下の構造式（b）と構造式（c）のポリイミド樹脂を更に含有することが好ましい。

[0048]

[化7]



[0049] 本発明に用いる感光性樹脂組成物には、上述のポリイミド樹脂と感光剤とを含有させる。この感光剤の含有により、形成されるポリイミド組成物に感光性を付与することができる。

[0050] その感光剤としては、例えばジアゾナフトキノン化合物が挙げられる。上記のジアゾナフトキノン化合物を含有したポリイミド組成物は、露光によりアルカリ溶解性が変化する。露光する前は、アルカリ水溶液への溶解性が低い。一方、露光された後は、ジアゾナフトキノン化合物の分子構造が変化してケテンが生じ、アルカリ水溶液と反応してカルボン酸が生じる。そして、生成したカルボン酸が水とさらに反応して溶解する。したがって、光照射することで、アルカリ水溶液への溶解性が高くなる。

[0051] 感光剤であるジアゾナフトキノン化合物を含有することにより、水酸基を

有するポリイミドからなるポリイミド組織物は、この水酸基とジアゾナフトキノン化合物が相互作用する。これにより、アルカリに溶解しやすい水酸基が保護され、アルカリ溶解性が低下する。この状態のポリイミド組成物に露光を行うと、ジアゾナフトキノン化合物の分子構造が変化し、アルカリ溶解性が発現する。従って、感光剤としてジアゾナフトキノン化合物を含有させることで、配線板への露光後、水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等のアルカリ水溶液による現像によってパターンを形成することができる。

[0052] 感光剤であるジアゾナフトキノン化合物としては、ジアゾナフトキノン骨格を有する化合物であれば特に限定されるものではないが、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-*o*-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-*o*-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-*o*-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

[0053] 感光性樹脂組成物において、ポリイミド樹脂100質量部に対する感光剤の配合量は、好ましくは5～30質量部である。

感光性樹脂組成物は、金属不活性化剤を含有することができる。この金属不活性化剤としては、ヒドラジド系の金属不活性化剤である2, 3-ビス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]プロピオノヒドラジド(CDA-10、株式会社ADEKA)が挙げられ、配線板に使用する場合に、金属と接触するポリイミド組成物の樹脂劣化を防止することができる。

[0054] CDA-10以外の金属不活性化剤としては、ヒドラジド系のものとしてデカメチレンカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド、トリアゾール系のものとして3-(*N*-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0055] 感光性樹脂組成物は、銅箔などの導体とポリイミド樹脂との密着性を向上

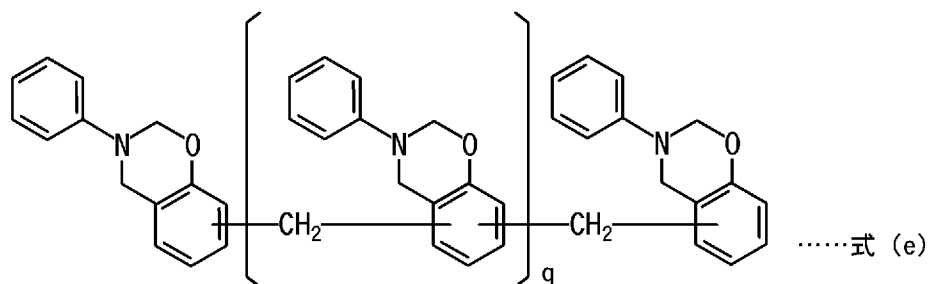
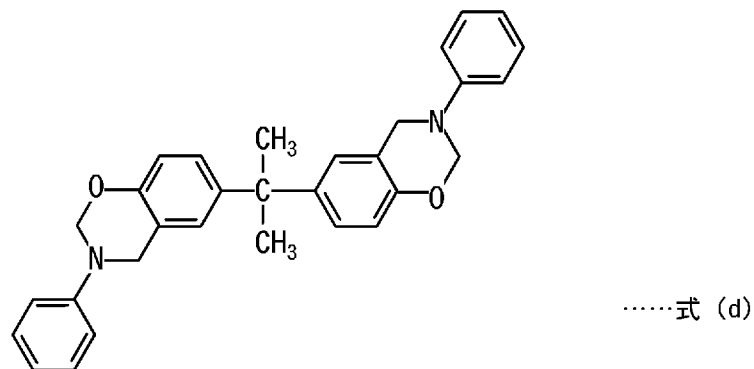
させることができ、メッキ耐性も向上させるために、架橋剤を含有することができる。架橋剤は、ポリイミド樹脂のアミド基と、または架橋剤同士等と反応して三次元架橋構造を形成するものである。このような架橋剤としては、電子部品用の樹脂に従来より使用されているものを使用することができ、反応性の点からエポキシ系架橋剤やオキサジン系架橋剤を好ましく挙げることができる。

[0056] エポキシ系架橋剤の具体例としては、ポリイミド樹脂に良好な相溶性を示すものが好ましく、従来より、エポキシ樹脂形成用の各種エポキシモノマー、オリゴマーやポリマーを使用することができ、例えば、ビスF型エポキシ化合物、ビスA型エポキシ化合物、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリセリルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル化合物、フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸グリシジル等のグリシジルエステル、ジブロモネオペンチルグリコールグリシジルエーテル等のハロゲン化難燃性エポキシ化合物、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂等のノボラックエポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、トリグリシジルアミノフェノール、ジグリシジルアニリン等のグリシジルアミン化合物等を挙げることができる。

[0057] また、オキサジン系架橋剤としては、もともとは熱により開環重合する熱硬化性モノマーとして利用されているものを使用することができ、例えば、

ビスフェノールF型ベンゾオキサジン（例えば、6, 6'-1-メチリデン）ビス[3, 4-ジヒドロ-3-フェニル-2H-1, 3-ベンゾオキサジン]等）、ビスフェノールS型ベンゾオキサジン（例えば、6, 6'-スルホニルビス[3, 4-ジヒドロ-3-フェニル-2H-1, 3-ベンゾオキサジン]等）、ビスフェノールA型ベンゾオキサジン（以下式（d）、フェノールノボラック型ベンゾオキサジン（以下式（e））等を挙げることができる。

[0058] [化8]



[0059] 上記式（e）中 q は任意の整数である。

[0060] 感光性樹脂組成物には、必要に応じて、溶剤、フィラー、顔料等の添加剤を含有することができる。感光性樹脂組成物は、上述したポリイミド樹脂と、感光剤、必要に応じて金属不活性化剤や架橋剤、更に他の添加剤とを、常法により均一に混合することにより調製することができる。感光性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂層を有する配線基板の当該ポリイミド樹脂として好ましく適用できる。

[0061] このようにして構成された配線基板も本願発明の射程である。適用の手法

としては、公知の手法を採用することができる。ここで、ポリイミド樹脂層としては、その機能面からみて、ドライフィルムレジスト層やカバーフィルム層を挙げることができる。層間絶縁膜としても使用することができ、更に、半導体チップのパッシベーション膜に用いることもできる。

[0062] <アミド基含有シロキサンジアミン化合物の合成例>

先ず、上記式（１）を用いたポリイミドの合成方法について説明する。

冷却機、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた２リットルの反応器に、トルエン５００ｇ、式（２）のシロキサンジアミン（ $R^1$ 、 $R^2$ =トリメチレン；商品名X-22-9409、信越化学工業株式会社）２００ｇ（０．１４８mol）、及びトリエチルアミン３０ｇ（０．２９７mol）を投入した。

次いで、p-ニトロベンゾイルクロライド５４．７ｇ（０．２９５mol）をトルエン３００ｇに溶解させた溶液を滴下ロートに装入した。反応器内を攪拌しながら５０℃まで昇温した後、滴下ロート内の溶液を１時間かけて滴下した。

[0063] 滴下終了後、昇温させ攪拌を６時間行い、還流下で反応させた。反応終了後、３０℃に冷却し、８００ｇの水を加えて強攪拌した後、分液ロートに移液し、静置分液した。５％水酸化ナトリウム水溶液３００ｇでの洗浄を３回行い、飽和塩化ナトリウム水溶液３００ｇでの洗浄を２回行った。

[0064] 有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、トルエン溶媒を加熱減圧溜去し濃縮後、６０℃で１日減圧乾燥した。得られた $\alpha$ -（p-ニトロベンゾイルイミノプロピルジメチルシロキシ）- $\omega$ -（p-ニトロベンゾイルイミノプロピルジメチルシリル）オリゴ（ジメチルシロキサン-c-o-ジフェニルシロキサン）（以下、ジニトロ体）を、収量２３５ｇ（収率９６％）で得た。ジニトロ体は淡黄色のオイル状であった。

[0065] 得られたジニトロ体１１２ｇ（０．０６８mol）を、攪拌子、水素導入管及び水素球を備えた１リットルの反応器に、酢酸エチル１８０ｇ、エタノール３２０ｇ、及び２％パラジウム-炭素２０ｇ（含水率５０％）を共に装

入した。

[0066] 反応器内を水素ガス雰囲気下に置換した後、水素球圧力下に室温で攪拌を2日続けた。反応混合液から触媒をろ過除去し、反応液を減圧加熱下に濃縮した後、減圧下で60℃で乾燥を2日行い、淡黄色のオイルとして $\alpha$ -（*p*-アミノベンゾイルイミノプロピルジメチルシロキシ）- $\omega$ -（アミノベンゾイルイミノプロピルジメチルシリル）オリゴ（ジメチルシロキサン-*c o*-ジフェニルシロキサン）（本発明で使用するアミド基含有シロキサンジアミン化合物）を、収量102 g（収率95%）得た。

[0067] 得られたアミド基含有シロキサンジアミン化合物のアミン価は69.96 KOHmg/gであり、アミノ基当量は802 g/molであった。なお、アミン価は、電位差自動滴定装置（AT-500、京都電子工業製）を用いて測定した。アミノ基当量は56.106 /（アミン価）×1000により算出した。

[0068] このアミド基含有シロキサンジアミン化合物について赤外吸収スペクトルと<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した結果、目的物を得たことを確認できた。なお、赤外吸収スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR 420、日本分光株式会社製）を用いて、透過法にて測定した。また、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、NMR分光光度計（MERCURY VX-300、バリアン・テクノロジーズ・ジャパン・リミテッド）を用いて、重クロロホルム中で測定した。これらの結果を以下に示す。

[0069] IRスペクトル：

3450 cm<sup>-1</sup>（ $\nu$  N-H）、3370 cm<sup>-1</sup>（ $\nu$  N-H）、3340 cm<sup>-1</sup>（ $\nu$  N-H）、3222 cm<sup>-1</sup>（ $\nu$  N-H）、1623 cm<sup>-1</sup>（ $\nu$  C=O）、1260 cm<sup>-1</sup>（ $\nu$  CH<sub>3</sub>）、1000～1100 cm<sup>-1</sup>（ $\nu$  Si-O）

<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ）：

—0.2～0.2（m、メチル）、0.4～0.6（m、4H、メチレン）、1.4～1.8（m、4H、メチレン）、3.2～3.5（m、4H、メチレン）、3.9（bs、4H、アミノ基水素）、5.8～6.3（m、

2 H、アミド基水素)、6. 4 (m、4 H、アミノ基隣接芳香環水素)、7. 1 ~ 7. 7 (m、芳香環水素)

[0070] <ポリイミド樹脂の重合例>

(式(1)の新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物を全ジアミン成分中1 mol %含有する例)

窒素導入管、攪拌機、及びディーン・スターク・トラップを備えた20リットル反応容器に、シロキサンジアミン化合物(X-22-9409、信越化学工業株式会社)を4460. 6 g (3. 30 mol)、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(DSDA、新日本理化学株式会社、純度99. 70%)を1912. 7 g (5. 34 mol)、 $\gamma$ -ブチロラクトン287 gと、上述した式(1)のアミド基含有シロキサンジアミン化合物を89. 0 g (54. 3 mmol、純度97. 10%)との混合液、及びトリグリム2870 gを投入し、その混合液を攪拌した。更に、トルエン1100 gを投入した後、混合液を185℃で2時間加熱還流させ、続いて減圧脱水およびトルエン除去を行い、酸無水物末端オリゴイミドの溶液を得た。

[0071] 得られた酸無水物末端オリゴイミド溶液を80℃に冷却し、それにトリグリム3431 gと $\gamma$ -ブチロラクトン413 gと、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(BSDA、小西化学工業株式会社、純度99. 70%)を537. 8 g (1. 92 mol)とからなる分散液を加え、80℃で2時間攪拌した。

[0072] そこへ溶剤量の調整のため524 gのトリグリムを加え、185℃で2時間加熱還流させた。得られた反応混合物を室温まで冷却した後、トラップに溜まったトルエン及び水を除去した。以上の操作により、アミド基含有ポリイミド樹脂を合成した。

得られたポリイミドの実測固形分は、47. 50%であった。また、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)によるポリスチレン換算分子量は、重量平均分子量として63000であった。

[0073] 以下、式（１）の新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物の含有量を変えてポリイミドを合成する場合を説明する。

[0074] <含有率を変える場合１>

（式（１）の新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物を全ジアミン成分中５ｍｏｌ％含有する例）

重合例において、シロキサンジアミン化合物（X-22-9409、信越化学工業株式会社）を４０９９．８ｇ（３．０４ｍｏｌ）、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（DSDA、新日本理化株式会社、純度９９．７０％）を１９０７．０ｇ（５．３２ｍｏｌ）、参考例１で得た新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物を４４３．７ｇ（２７０．５ｍｍｏｌ、純度９７．１０％）、３，３′-ジアミノ-４，４′-ジヒドロキシジフェニルスルホン（BSDA、小西化学工業株式会社、純度９９．７０％）を５４９．５ｇ（１．９６ｍｏｌ）と変更した点以外は重合例１と同様の操作を行い、アミド基を有する新規なポリイミド樹脂を合成した。得られたポリイミドの実測固形分は４７．４％であった。また、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）によるポリスチレン換算分子量は、重量平均分子量として５７０００であった。

[0075] <含有率を変える場合２>

（式（１）の新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物を全ジアミン成分中１０ｍｏｌ％含有する例）

重合例において、シロキサンジアミン化合物（X-22-9409、信越化学工業株式会社）を３６６５．３ｇ（２．７２ｍｏｌ）、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（DSDA、新日本理化株式会社、純度９９．７０％）を１８９５．１ｇ（５．２９ｍｏｌ）、参考例１で得た新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物を８８１．９ｇ（５３７．７ｍｍｏｌ、純度９７．１０％）、３，３′-ジアミノ-４，４′-ジヒドロキシジフェニルスルホン（BSDA、小西化学工業株式会社、純度９９．７０％）を５５７．８ｇ（１．９９ｍｏｌ）と変更した点以外は

重合例 1 と同様の操作を行い、アミド基を有する新規なポリイミド樹脂を合成した。得られたポリイミドの実測固形分は 47.7%であった。また、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）によるポリスチレン換算分子量は、重量平均分子量として 77000 であった。

[0076] <含有率を変える場合 3>

（式（1）の新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物を含有しない例）

重合例において、シロキサンジアミン化合物（X-22-9409、信越化学工業株式会社）を 4550.2 g（3.37 mol）、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（DSDA、新日本理化学株式会社、純度 99.70%）を 1914.5 g（5.34 mol）、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（BSDA、小西化学工業株式会社、純度 99.70%）を 535.3 g（1.91 mol）と変更し、参考例 1 で得た新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物を加えなかった点以外は重合例 1 と同様の操作を行い、ポリイミド樹脂を合成した。

得られたポリイミドの実測固形分は 47.3%であった。また、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）によるポリスチレン換算分子量は、重量平均分子量として 65000 であった。

[0077] <含有率を変える場合 4>

（式（1）の新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物を全ジアミン成分中 1 mol%含有する例）

重合例 1 において、シロキサンジアミン化合物（X-22-9409、信越化学工業株式会社）を 4289.6 g（3.18 mol）、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（DSDA、新日本理化学株式会社、純度 99.70%）を 1988.4 g（5.62 mol）、参考例 1 で得た新規なアミド基含有シロキサンジアミン化合物を 90.5 g（54.8 mmol）、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフ

エニルスルホン（BSDA、小西化学工業株式会社、純度99.70%）を631.5g（2.25mol）と変更した点以外は同様の操作を行い、アミド基を有する新規なポリイミドを合成した。得られたポリイミドの実測固形分は、49.50%であった。また、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）によるポリスチレン換算分子量は、重量平均分子量として69000であった。

[0078] <保護膜の原料液の調整例>

「ポリイミド樹脂の重合例」で合成したアミド基含有ポリイミド樹脂100質量部に対して、感光剤としてジアゾナフトキノン（4NT-300、東洋合成工業株式会社）と、架橋剤として、エポキシ樹脂、オキサジン化合物（6,6'-（1-メチリデン）ビス[3,4-ジヒドロ-3-フェニル-2H-1,3-ベンゾオキサジン]）（BF-BXZ、小西化学工業）、レゾール（昭和高分子（株）の「BRL-274」）と、ブロックイソシアネート化合物と、防錆剤CDA-10（株式会社ADEKA）と、消泡剤（信越化学工業（株）の「FA-600」）とを、下記表1に記載したNo.1～13それぞれ所定の配合量添加し、十分に均一になるまで混合し、保護膜用の感光性樹脂組成物を作成した。

なお、下記表1のうち、アミド基含有ポリイミド樹脂に関しては、当該ポリイミド樹脂を構成する各ジアミン成分、酸無水物成分について、全ジアミン成分を100モルとした場合のそれぞれの成分のモル比で示した。

[0079]

[表1]

|                | No.1                     | No.2  | No.3 | No.4 | No.5 | No.6 | No.7 | No.8 | No.9 | No.10 | No.11 | No.12 | No.13 |
|----------------|--------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| ポリイミド樹脂 100    | 式(1)のアミド化合物              | 1     | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
|                | ジアミン X-22-9409           | 62.7  | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
|                | BSDA                     | 36.3  | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
|                | 酸無水物 DSDA                | 101   | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
|                | トリグリム 90/GBL10           | 100   | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
| 溶剤             |                          |       |      |      |      |      |      |      |      |       |       |       |       |
| 感光剤            | 4NT-300                  | 10    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
| 界面活性剤          | FA-600                   | 0.025 | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
| 防錆剤            | CDA10                    | 0.3   | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
| オキサジン          | BF-BXZ                   | 5     | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
| レゾール樹脂         | BRL-274                  | 2     | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
| エーテル型エポキシ樹脂    | EP807                    | —     | 2    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —     | —     | —     | —     |
| アミン型エポキシ樹脂     | EP630                    | —     | —    | 2    | —    | —    | —    | —    | —    | —     | —     | —     | —     |
| 架橋剤            | 17B-60PX                 | —     | —    | —    | 2    | 5    | 10   | —    | —    | —     | —     | —     | —     |
|                | HDI 型イソシアネート樹脂 TRA-B60PX | —     | —    | —    | —    | —    | —    | 2    | 5    | 10    | —     | —     | —     |
| MDI 型イソシアネート樹脂 | コロネート 2520               | —     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —     | 2     | 5     | 10    |

MDI : ジフェニルメタンジイソシアネート HDI : ヘキサメチレンジイソシアネート

[0080] (17B-60PX、TRA-B60PX : 旭化成ケミカルズ株式会社製、  
コロネート2520 : 日本ポリウレタン工業株式会社製)

ブロックイソシアネート化合物は、ブロック型イソシアネート、ブロック

型ポリイソシアネート、ブロック化ポリイソシアネートとも呼ばれており、ポリイソシアネート化合物に、ある種の活性水素を有する化合物（ブロック材 or マスク剤）を反応させ、常温で安定にしたシアネート基封鎖の化合物である。ここではMDI（4, 4'-diphenylmethane diisocyanate：ジフェニルメタン・ジイソシアネート）のイソシアネート化合物を封鎖したブロックイソシアネート化合物とHDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）のイソシアネート化合物を封鎖したブロックイソシアネート化合物が架橋剤である。

- [0081] ポリイミドを重合する際には、式（１）のジアミンが用いられている。  
得られた保護膜用の原料液を観察し、配合異常の有無を観察した。  
下記表２に、保護膜の原料液調整後の製造条件と試験結果を記載してある。

[0082]

[表2]

|                        | No.1                   | No.2 | No.3 | No.4 | No.5 | No.6 | No.7 | No.8 | No.9 | No.10 | No.11 | No.12 | No.13 |
|------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 配合後概観異常                | 無し                     | 無し   | 無し   | 無し   | 無し   | 無し   | 無し   | 無し   | 無し   | 無し    | 無し    | 無し    | 無し    |
| 平均膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) | 15                     | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15    | 15    | 15    | 15    |
| 露光                     | 1500mJ/cm <sup>2</sup> | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓    | ↓     | ↓     | ↓     | ↓     |
| 現像 40 秒 (40°C/3%NaOH)  | ○                      | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 平均ピール強度 N/cm           | 5.9                    | 6.7  | 7.3  | 4.3  | 25.4 | 30.1 | 28.8 | 25.1 | 28.0 | 17.5  | 9.9   | 27.1  | 7.8   |

[0083] この表 2 に示すように、配合に異常は見られなかったので、銅張基板（E S P A N E X）の銅箔表面にバーコーター塗布し、溶剤を乾燥除去して平均膜厚 15  $\mu\text{m}$  の光反応性膜を形成し、マスクを介して 1500 mJ / c m<sup>2</sup> の光を照射して露光し、N a O H の 3 w t % 溶液で、40 °C、40 秒の洗浄に

よる現像を行った。

[0084] 露光の残渣が見られず、表 2 中は「○」を記載してある。

光反応性膜は、露光の際には重合反応が生じず、光が照射された部分に溶解反応が発生するポジ型の光反応性を有しており、露光工程と現像工程の間はイソシアネートは反応に影響を及ぼさない。

[0085] 次に、90度剥離試験を行い、複数個測定の試験結果の平均値を「平均ピール強度」として表 2 に記載した。

平均ピール強度が 10 N/cm を下回った場合、FPC への基盤目試験にて剥がれる可能性がある。よって、10 N/cm を超えたのは、ブロックイソシアネートを使用した No. 5, 6 であり、この強度であれば工程間ではらついたとしても基盤目試験にて剥がれる可能性が解消される。

[0086] 表 2 中の平均ピール強度は、エポキシ樹脂が配合されない場合 (No. 1) は、ポリイミド OH 基と架橋が形成されないため、低いが、配合しても No. 2~4 は、No. 1 とほぼ同等であり、密着性を向上させない。

No. 12 の測定結果から分かるように、MDI (ジフェニルメタンジイソシアネート) のブロックイソシアネート化合物を含有する原料液によってもイソシアネート含有量によってピール強度が非常に強い場合があるが、そのようになる MDI のブロックイソシアネート化合物の添加量の範囲は狭い。

[0087] それに対し、No. 5~9 を見ると分かるように、HDI (ヘキサメチレンジイソシアネート) のブロックイソシアネート化合物が添加された場合は、5~10 質量部の範囲で、No. 1 に対し、4 倍以上のピール強度を発揮している。

従って、式 (1) のジアミンと他のジアミンを用いて重合したポリイミド樹脂が、HDI のブロックイソシアネート化合物を含有すれば、広範囲の含有量で、ピール強度の大きい保護膜が得られることが分かる。

[0088] 図 1 (a)、(b) は、本発明の一例の配線基板 10 である。この配線基板 10 は、フレキシブルな (可撓性や柔軟性を有する) 樹脂から成るフィル

ム、又は、樹脂とその中に分散されたガラス繊維等から成る基板 11 と、銅や他の金属から成るパターニングされた金属配線膜 12 と保護膜 13 とを有している。

[0089] この配線基板 10 の保護膜が形成される前の塗布対象物に、上記保護膜原料液が、塗布対象物の金属配線膜 12 が配置された表面上に塗布され、塗布、乾燥によって溶剤が蒸発されて金属配線膜 12 を覆う光重合性膜が形成され、露光・現像によって光重合成膜が部分的に除去され、加熱によって硬化され、金属配線膜 12 を部分的に露出しながら、他の部分を覆う保護膜 13 が形成され、配線基板 10 が得られている。

[0090] ここでは保護膜 13 は、複数の金属配線膜 12 を覆っているが、保護膜 13 をパターニングのときに複数個に分け、各金属配線膜 12 を別々の保護膜 13 で覆ってもよい。

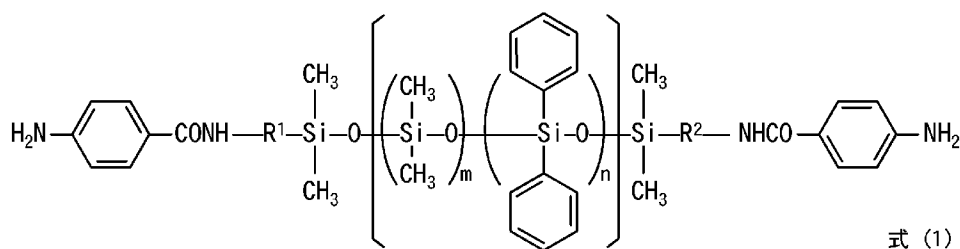
金属配線膜は、銅の他、ニッケルなどの他の金属でもよいし、金等で被覆してもよい。

## 請求の範囲

[請求項1]

ポリイミド樹脂成分と、  
 感光剤と、  
 架橋剤と、  
 溶剤とを含有する保護膜用原料液であって、  
 前記架橋剤はブロックイソシアネート成分を含有し、  
 前記ポリイミド樹脂成分は、下記式（１）、

[化9]



（式（１）中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立的に置換されてもよいアルキレン基であり、 $m$  は 1 ～ 30 の整数であり、 $n$  は 0 ～ 20 の整数である。）

で表されるアミド基含有シロキサンジアミン化合物を含むジアミン成分と、ピロメリット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、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテル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、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、9, 9-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）フルオレン酸二無水物、9, 9-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕フルオレン酸二無水物及び1, 2, 3, 4-シクロブタン酸二無水物からなる群より選択される少なくとも一種の芳香族酸二無水物を含む酸二無水物成分とをイミド化して成るポリイミド樹脂を含み、

前記ブロックイソシアネート成分は、ヘキサメチレンジイソシアネ

ート化合物のイソシアネート基が封鎖されたブロックイソシアネート化合物を含有し、

当該保護膜用原料液を塗布対象物に塗布し、前記溶剤を蒸発させて光反応性膜が形成されると、前記光反応性膜は光溶解性を有する保護膜用原料液。

[請求項2] 前記ブロックイソシアネート化合物は、ポリイミド樹脂を100質量部としたときに、2質量部以上10質量部以下の範囲で含有された請求項1記載の保護膜用原料液。

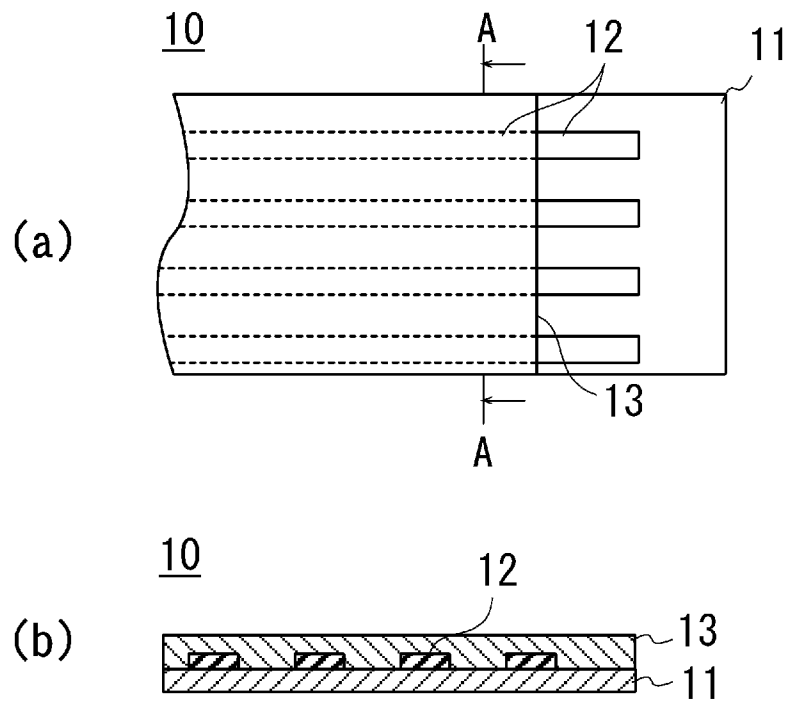
[請求項3] 前記式(1)のアミド基含有シロキサンジアミン化合物は、ジアミンの合計量を100モル%としたとき、0.1モル%以上20モル%以下である請求項1記載の保護膜用原料液。

[請求項4] 前記感光剤は、ポリイミド樹脂100質量部に対し、5質量部以上30質量部以下の範囲で含有された請求項1記載の保護膜用原料液。

[請求項5] 請求項1記載の保護膜用原料液が前記塗布対象物上に塗布され、露光・現像によってパターンニングされ、前記塗布対象物上に配置された金属配線を覆い、部分的に露出させた保護膜。

[請求項6] 基板と、  
前記基板上に配置された金属配線膜とを有する配線基板であって、  
基板上に金属配線膜を有する塗布対象物に、請求項1記載の保護膜用原料液が塗布され、露光・現像によってパターンニングされ、前記基板上に配置された金属配線を覆いながら一部露出された配線基板。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052626

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/80(2006.01)i, C08G18/64(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, G03F7/004  
(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

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)

C08G18/00-18/87, C08L1/00-101/16, C08G73/00-73/26

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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2003-335858 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.),<br>28 November 2003 (28.11.2003),<br>claims 1 to 3; paragraphs [0014], [0020], [0021]<br>(Family: none) | 1-6                   |
| A         | US 3682860 A (Naoya Yoda),<br>08 August 1972 (08.08.1972),<br>claims<br>& GB 1297191 A & DE 2009626 A                                                   | 1-6                   |
| A         | JP 7-318701 A (Menicon Co., Ltd.),<br>08 December 1995 (08.12.1995),<br>claims 1 to 4; paragraph [0113]<br>& US 5543442 A & EP 634673 A1                | 1-6                   |

☒ 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  
18 May, 2010 (18.05.10)

Date of mailing of the international search report  
01 June, 2010 (01.06.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/052626

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 6-271673 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.),<br>27 September 1994 (27.09.1994),<br>claims 1 to 9<br>(Family: none)         | 1-6                   |
| A         | JP 4-325523 A (Cheil Synthetics, Inc.),<br>13 November 1992 (13.11.1992),<br>claim 1; paragraph [0032]<br>& US 5237034 A | 1-6                   |
| A         | GB 1309501 A (TORAY INDUSTRIES INC.),<br>19 April 1971 (19.04.1971),<br>claims<br>(Family: none)                         | 1-6                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/80(2006.01)i, C08G18/64(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

## 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 (I P C))

Int.Cl. C08G18/00-18/87, C08L 1/00-101/16, C08G 73/00-73/26

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2003-335858 A (住友ベークライト株式会社)<br>2003.11.28, 請求項 1-3, 【0014】, 【0020】, 【0021】<br>(ファミリーなし) | 1-6            |
| A               | US 3682860 A (Naoya Yoda)<br>1972.08.08, Claims & GB 1297191 A & DE 2009626 A               | 1-6            |

☒ 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

1 8 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

久保田 英樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 7 6

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                               |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 7-318701 A (株式会社メニコン)<br>1995.12.08, 請求項 1 - 4, 【0 1 1 3】<br>& US 5543442 A & EP 634673 A1 | 1-6            |
| A                     | JP 6-271673 A (株式会社巴川製紙所)<br>1994.09.27, 請求項 1 - 9 (ファミリーなし)                                  | 1-6            |
| A                     | JP 4-325523 A (第一合繊株式會社)<br>1992.11.13, 請求項 1, 【0 0 3 2】<br>& US 5237034 A                    | 1-6            |
| A                     | GB 1309501 A (TORAY INDUSTRIES INC.)<br>1971.04.19, Claims (ファミリーなし)                          | 1-6            |