

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3968236号
(P3968236)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月8日(2007.6.8)

(51) Int. Cl.

F I

G03F 7/037 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01)
H05K 3/28 (2006.01)

G03F 7/037 501
G03F 7/004 501
G03F 7/004 512
G03F 7/029
H05K 3/28 D

請求項の数 11 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2001-365434 (P2001-365434)
(22) 出願日 平成13年11月30日(2001.11.30)
(65) 公開番号 特開2003-167336 (P2003-167336A)
(43) 公開日 平成15年6月13日(2003.6.13)
審査請求日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(73) 特許権者 000000941
株式会社カネカ
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(74) 代理人 110000338
特許業務法人原謙三国際特許事務所
(72) 発明者 高河原 薫
大阪府摂津市鳥飼西5-1-1
(72) 発明者 岡田 好史
大阪府摂津市鳥飼西5-1-1
(72) 発明者 山中 俊夫
大阪府摂津市鳥飼西5-1-1
審査官 倉持 俊輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性カバーレイフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

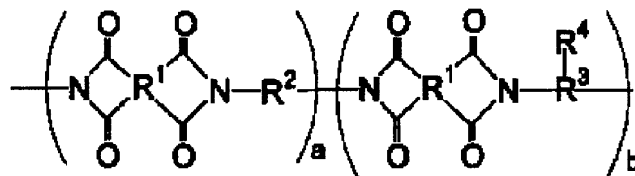
【請求項1】

(A)成分：テトラヒドロフランに対して可溶な可溶性ポリイミドおよび(B)成分：炭素間二重結合を1個以上含む(メタ)アクリル系化合物を光硬化成分として含有する感光性樹脂組成物を含み、

上記可溶性ポリイミドは、

一般式(1)：化1

【化1】



一般式(1)

(式中 a は 0 以上の整数、b は 1 以上の整数、R¹ は 4 価の有機基、R² は 2 価の有機基、R³ は 3 価の有機基、R⁴ は水酸基又はカルボキシル基)で表される、テトラヒドロフランに対して可溶な可溶性ポリイミドであり、かつ、

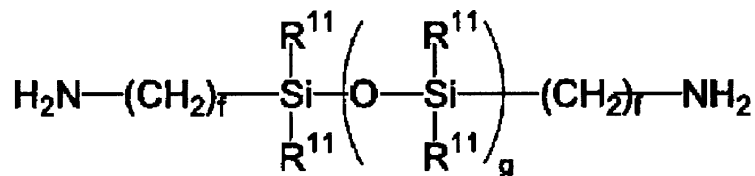
[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、および2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンからなる群より選択される少なくとも1つの芳香族系ジアミンの残基部分と、

(2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3,3',4,4'-テトラカルボ

ン酸二無水物、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、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、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸二無水物、および3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群より選択される少なくとも1つの酸二無水物の残基部分と、

一般式(5)：化2

【化2】



10

一般式(5)

(R^{11} は CH_3 -を示し、 f は3であり、 g は1~20の整数であり、平均官能基当量が450である。)で表されるシリコンジアミン残基とを含み、

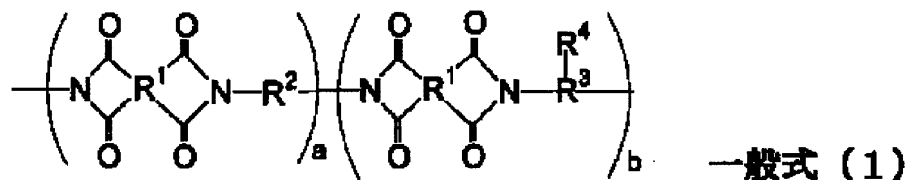
上記感光性樹脂組成物は、上記(A)、(B)成分に加え、さらに、(C)成分：リン、ハロゲン及びシロキサン部位からなる群から選ばれる少なくとも1種類の原子及び/又は部位が共有結合している難燃剤を含有することを特徴とする感光性カバーレイフィルム。

【請求項2】

上記可溶性ポリイミドは、一般式(1)：化3

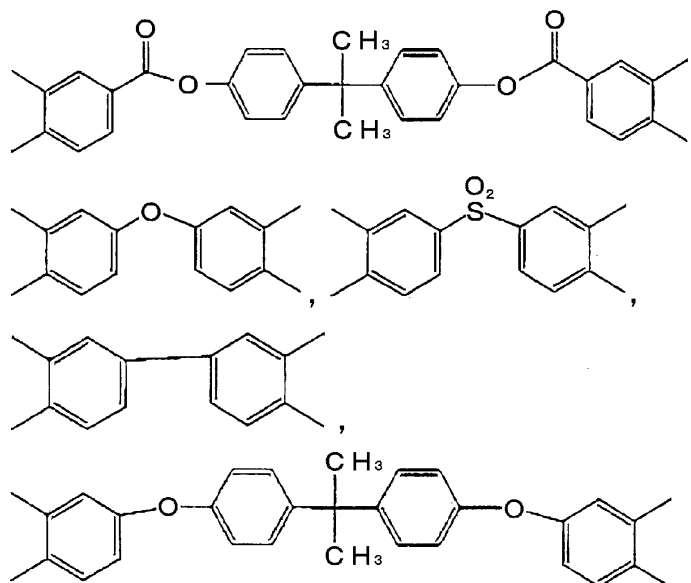
20

【化3】



(式中 a は1以上の整数、 b は1以上の整数、 R^1 は

【化4】

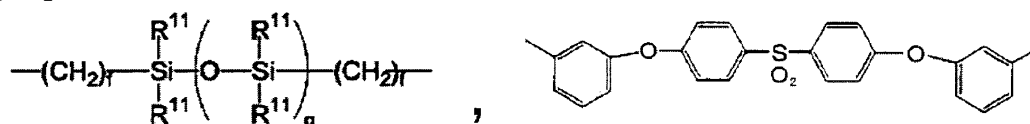


30

40

のいずれかで表され、 R^2 は

【化5】

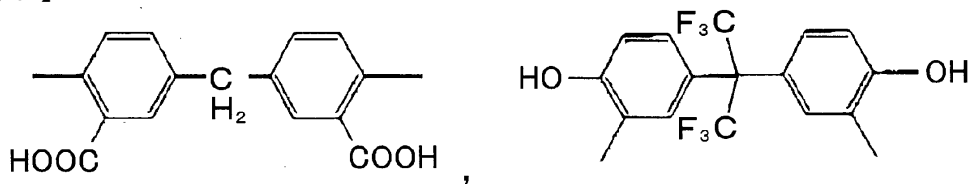


50

(R^{11} は CH_3 -を示し、 f は3であり、 g は1~20の整数であり、平均官能基当量が450である。)

のいずれかで表され、 $-R^3R^4-$ は

【化6】



のいずれかで表される)で表される、テトラヒドロフランに対して可溶な可溶性ポリイミドである請求項1記載の感光性カバーレイフィルム。

【請求項3】

上記感光性樹脂組成物は、さらに、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキไซด์を含む請求項1または2記載の感光性カバーレイフィルム。

【請求項4】

上記感光性樹脂組成物は、(A)、(B)及び(C)成分100重量%に対し(A)成分を30~70重量%、(B)成分を5~50重量%、かつ(C)成分を1~50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項記載の感光性カバーレイフィルム。

【請求項5】

ポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面へのBステージ状態での圧着可能温度が50~150であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載の感光性カバーレイフィルム。

【請求項6】

請求項1~5のいずれか1項記載の感光性カバーレイフィルムおよび支持体フィルムからなる積層体。

【請求項7】

支持体フィルム、請求項1~5のいずれか1項記載の感光性カバーレイフィルム、保護フィルムをこの順に積層してなる積層体。

【請求項8】

請求項1~5のいずれか1項記載の感光性カバーレイフィルム、または請求項6もしくは請求項7記載の積層体を用いることを特徴とする、フレキシブルプリント配線板。

【請求項9】

請求項1~5のいずれか1項記載の感光性カバーレイフィルム、または請求項6もしくは請求項7記載の積層体を用いることを特徴とする、パソコンのハードディスク駆動装置のヘッド。

【請求項10】

請求項1~4のいずれか1項記載の感光性カバーレイフィルムおよび支持体フィルムからなり、二層構造シートからなる積層体の製造方法であって、

上記感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルムの上に塗布し乾燥する工程を含む、積層体の製造方法。

【請求項11】

請求項1~4のいずれか1項記載の感光性カバーレイフィルム、支持体フィルム、および保護フィルムからなり、三層構造シートからなる積層体の製造方法であって、

上記感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルムの上に塗布し乾燥することによって、上記支持フィルム上に、上記感光性カバーレイフィルムを積層する工程と、

上記感光性カバーレイフィルム上に、保護フィルムを積層する工程とを含む、積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

30

40

50

【発明の属する技術分野】

本発明は感光性を有するカバーレイフィルムに関するものであって、特にフレキシブルプリント配線板に用いる感光性を有するカバーレイフィルムに関する。より詳しくは、フレキシブルプリント配線板やパソコンのハードディスク装置のヘッドに使用される感光性を有するカバーレイフィルムであり、アルカリ水溶液で現像が可能、かつ硬化後のフィルムの耐熱性及び耐薬品性に優れる感光性を有するカバーレイフィルムに関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、フレキシブル配線板は以下のように製造している。

(1) まず「ポリイミドフィルム/接着剤/銅箔」をこの順に積層し次いで圧着して積層体を製造する。(2) この積層体の銅箔面に感光性フィルムを積層又は感光性樹脂を塗布・乾燥した後、マスクパターン(描きたい回路パターンが描かれている)を載せ上記感光性フィルム等を露光することにより、銅箔上に光硬化したため現像に用いる溶剤に溶解しなくなった部分(レジスト部分)が所望の回路パターンを形成した積層体を製造する。(3) 光硬化しなかった感光性フィルム等部分を溶剤で溶解除去(これを現像処理という。)する。(4) 溶解除去されたために表面に表れた銅箔部分をエッチングにより除去しレジスト部分を剥離することにより、所望の回路パターンを形成したフレキシブル配線板を製造する。

10

【0003】

このように製造したフレキシブル配線板は銅の回路パターンが表面に露出しておりそのままでは変質する場合があるので、絶縁保護フィルム(カバーレイフィルム)を積層する。

20

【0004】

従来、絶縁保護フィルム(カバーレイフィルム)で保護されたフレキシブルプリント配線板は、まず片面に接着剤がついたポリイミドフィルム等からなるカバーレイフィルムの所望位置に穴をあけ、この穴をあけたカバーレイフィルムをフレキシブル配線板上に熱ラミネート又はプレスなどにより積層する方法が一般的である。

【0005】

しかし、フレキシブルプリント配線板における配線の微細化が進むにつれ、カバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に穴や窓をあけてから回路パターンを形成したフレキシブル配線板(CCL)上の回路と位置合わせをする方法は、作業性や位置精度の点から限界があり、歩留まりが悪いという問題がある。

30

【0006】

また、フレキシブル配線板に、片面に接着剤のついたポリイミドフィルム等からなるカバーレイフィルムを熱圧着した後に、レーザーエッチングやプラズマエッチングなどの方法により、カバーレイフィルムの所定の位置にのみに穴をあける第二の方法があるが、位置精度は大変良好であるが穴あけに時間がかかり、装置や運転コストが高いという欠点がある。

【0007】

これらの課題を解決するために、カバーレイフィルムとして感光性樹脂組成物を用いる方法、もしくは感光性樹脂組成物から作製される感光性カバーレイフィルムを用いる方法がある。

40

【0008】

この方法では、フレキシブル配線板の銅回路パターンを形成した面に感光性樹脂組成物を塗布し感光性カバーレイ層を形成させるか、またはフレキシブル配線板の銅回路パターンを形成した面に感光性カバーレイフィルムを熱圧着する方法により形成された感光性カバーレイ層上にフォトマスクパターンを載せ露光しアルカリ現像することにより、所望の位置に精度良く穴をあけることができる。さらに必要に応じて熱硬化させてカバーレイフィルムとすることができる。

【0009】

50

通常、感光性カバーレイフィルムは、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に塗布し乾燥して感光性カバーレイフィルムを作製する工程を経るため支持体フィルムを、また、作製された感光性カバーレイフィルムにチリやゴミが付着したり空気中の酸素や水分に触れたりするのを防ぐため保護フィルムを、支持体フィルム、感光性カバーレイフィルム、保護フィルムの順に積層された状態で用いられる。保護フィルムを剥離性してから銅回路付ＣＣＬなどの基板に積層される。感光性カバーレイフィルムの材料としては、アルカリ水溶液での現像を可能とするために、カルボキシル基という親水性基を有するアクリルあるいはメタクリル骨格のポリマーを用いたりすることが一般的であるが、硬化後のフィルムの耐熱性や耐薬品性、耐屈曲性が悪いという問題があった。

【 0 0 1 0 】

10

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、アルカリ水溶液で現像が可能で、かつ硬化後のカバーレイフィルムに高い耐熱性及び耐薬品性を有することを特徴とする感光性カバーレイフィルムに関する。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、以下の構成をとることにより達成される。

1) (A)成分：テトラヒドロフランに対して可溶な可溶性ポリイミドおよび(B)成分：炭素間二重結合を1個以上含む(メタ)アクリル系化合物を光硬化成分として含有する感光性樹脂組成物を含み、

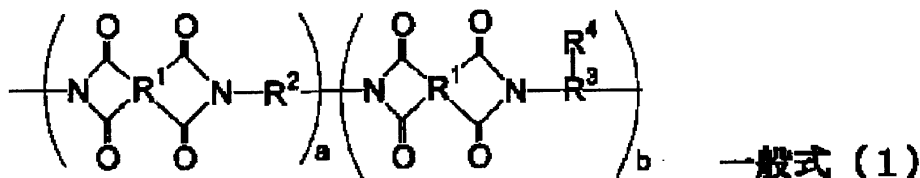
上記可溶性ポリイミドは、

一般式(1)：化7

20

【 0 0 1 2 】

【化7】



【 0 0 1 3 】

(式中 a は 0 以上の整数、b は 1 以上の整数、R¹ は 4 価の有機基、R² は 2 価の有機基、R³ は 3 価の有機基、R⁴ は水酸基又はカルボキシル基) で表される、テトラヒドロフランに対して可溶な可溶性ポリイミドであり、かつ、

30

[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、および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からなる群より選択される少なくとも1つの芳香族系ジアミンの残基部分と、

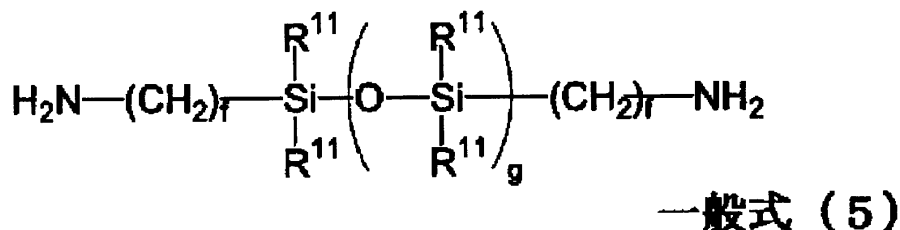
(2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸二無水物、および3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群より選択される少なくとも1つの酸二無水物の残基部分と、

40

一般式(5)：化8

【 0 0 1 4 】

【化8】



50

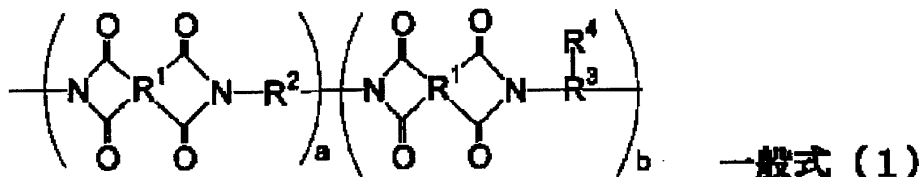
【 0 0 1 5 】

(R^{11} は CH_3 -を示し、 f は3であり、 g は1~20の整数であり、平均官能基当量が450である。)で表されるシリコンジアミン残基とを含み、上記感光性樹脂組成物は、上記(A)、(B)成分に加え、さらに、(C)成分：リン、ハロゲン及びシロキサン部位からなる群から選ばれる少なくとも1種類の原子及び/又は部位が共有結合している難燃剤を含有することを特徴とする感光性カバーレイフィルム。

2) 上記可溶性ポリイミドは、一般式(1)：化9

【 0 0 1 6 】

【化9】



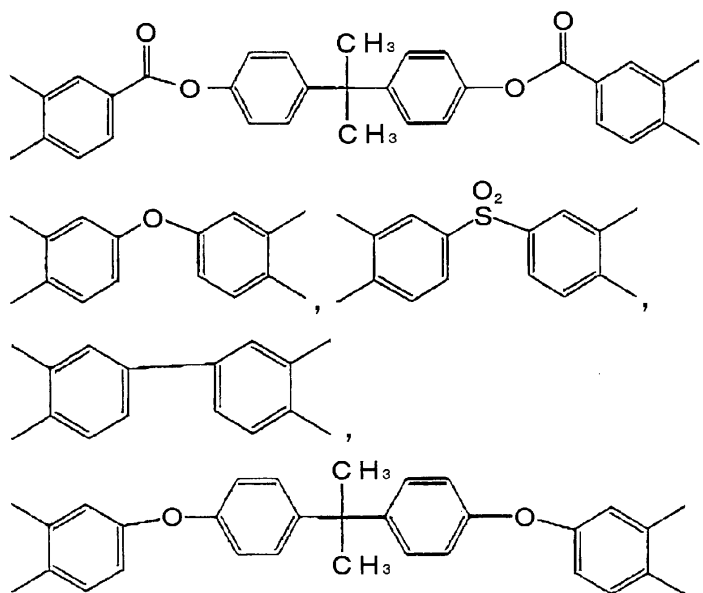
10

【 0 0 1 7 】

(式中 a は1以上の整数、 b は1以上の整数、 R^1 は

【 0 0 1 8 】

【化10】



20

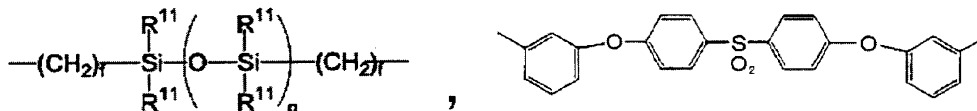
30

【 0 0 1 9 】

で表され、 R^2 は

【 0 0 2 0 】

【化11】



40

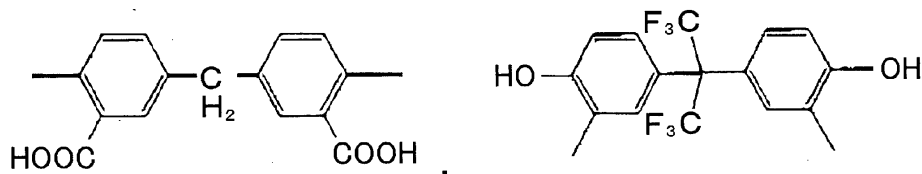
【 0 0 2 1 】

(R^{11} は CH_3 -を示し、 f は3であり、 g は1~20の整数であり、平均官能基当量が450である。)

のいずれかで表され、 $-R^3R^4-$ は

【 0 0 2 2 】

【化12】



【0023】

で表される)で表される、テトラヒドロフランに対して可溶な可溶性ポリイミドである前記1)記載の感光性カバーレイフィルム。

3)上記感光性樹脂組成物は、さらに、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイドを含む前記1)または2)記載の感光性カバーレイフィルム。

4)上記感光性樹脂組成物は、(A)、(B)及び(C)成分100重量%に対し(A)成分を30~70重量%、(B)成分を5~50重量%、かつ(C)成分を1~50重量%含有することを特徴とする前記1)~3)のいずれか記載の感光性カバーレイフィルム。

5)ポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面へのBステージ状態での圧着可能温度が50~150であることを特徴とする前記1)~4)のいずれか記載の感光性カバーレイフィルム。

6)前記1)~5)のいずれか記載の感光性カバーレイフィルムおよび支持体フィルムからなる積層体。

7)支持体フィルム、前記1)~5)のいずれか記載の感光性カバーレイフィルム、保護フィルムをこの順に積層してなる積層体。

8)前記1)~5)のいずれか記載の感光性カバーレイフィルム、または前記6)もしくは7)記載の積層体を用いることを特徴とする、フレキシブルプリント配線板。

9)前記1)~5)のいずれか記載の感光性カバーレイフィルム、または前記6)もしくは7)記載の積層体を用いることを特徴とする、パソコンのハードディスク駆動装置のヘッド。

10)前記1)~4)のいずれか記載の感光性カバーレイフィルムおよび支持体フィルムからなり、二層構造シートからなる積層体の製造方法であって、

上記感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルムの上に塗布し乾燥する工程を含む、積層体の製造方法。

11)前記1)~4)のいずれか記載の感光性カバーレイフィルム、支持体フィルム、および保護フィルムからなり、三層構造シートからなる積層体の製造方法であって、

上記感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルムの上に塗布し乾燥することによって、上記支持フィルム上に、上記感光性カバーレイフィルムを積層する工程と、

上記感光性カバーレイフィルム上に、保護フィルムを積層する工程とを含む、積層体の製造方法。

【0024】

本発明の樹脂組成物とは、(A)成分、(B)成分、(C)成分などを混合したものであり、有機溶媒に溶解させた溶液状であってもよいし、有機溶媒へ溶解させた溶液を支持体フィルムに塗布し乾燥させたフィルム状のものであってもよい。

【0025】

特に、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)光反応開始剤を有機溶媒へ溶解させた感光性樹脂組成物の溶液を支持体フィルムに塗布し乾燥させたフィルム状のものは、光硬化及び熱硬化する前の状態であり、Bステージ状態(半硬化状態)の感光性カバーレイフィルムと呼ぶ。

【0026】

本発明の感光性カバーレイフィルムは、未硬化のBステージ状態ではアルカリ水溶液による現像が可能であり、かつ硬化させた後のフィルムの耐熱性及び耐薬品性に優れる。(A)成分として可溶性ポリイミドを用いることにより、本発明の感光性カバーレイフィルムを絶縁保護フィルムとして被覆したフレキシブルプリント配線板に、難燃性および自己

10

20

30

40

50

、有機溶媒中ジアミンと酸二無水物と反応させることにより得られる。アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解あるいは、スラリー状に拡散させ、酸二無水物を有機溶媒に溶解、スラリー状に拡散させた状態、あるいは固体の状態に添加する。

【0035】

この場合のジアミンと酸二無水物が実質上等モルであれば、酸成分1種・ジアミン成分1種のポリアミド酸になるが、それぞれ2種以上の酸二無水物成分及びジアミン成分を用い、ジアミン成分全量と酸二無水物成分全量のモル比を実質上等モルに調整してポリアミド酸重合体を任意に得ることもできる。例えば、ジアミン成分-1及びジアミン成分-2を有機極性溶媒中に先に加えておき、ついで酸二無水物成分を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。また、ジアミン成分-1を有機極性溶媒中に先に加えておき、酸二無水物成分を加え、しばらく攪拌してからジアミン成分-2を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。もしくは、酸二無水物成分を有機極性溶媒中に先に加えておき、ジアミン成分-1を加え、しばらく攪拌してからジアミン成分-2を加え、さらにしばらく攪拌してからジアミン成分-3を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。

10

【0036】

この時の反応温度は、-20 ~ 90 が望ましい。反応時間は30分から24時間程度である。

【0037】

ここで、ポリアミド酸の平均分子量は5000~300,000であることが望ましい。平均分子量が5000未満では、できあがったポリイミド組成物の分子量も低くなり、そのポリイミド組成物をそのまま用いても硬化物が脆くなる傾向にある。一方、300,000を越えるとポリアミド酸ワニスの粘度が高くなる傾向にあり、取扱いが困難となる場合がある。

20

【0038】

また、このポリイミド樹脂に各種の有機添加剤、或は無機のフィラー類、或いは各種の強化材を複合することも可能である。

【0039】

ここでポリアミド酸の生成反応に使用する有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ピニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 γ -ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。溶媒は、ポリアミド酸を溶解するものであれば特に限定されない。後述するポリイミドの好ましい製法においては、ポリアミド酸を合成し、その後、このポリアミド酸の溶液を減圧下に加熱して、溶媒の除去とイミド化を同時に行うので、ポリアミド酸を溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。

30

40

【0040】

次に、ポリアミド酸をイミド化する工程について説明する。

【0041】

ポリアミド酸がイミド化する際には、水を生成する。この生成した水は、ポリアミド酸を容易に加水分解し分子量の低下を引き起こす。この水を除去しながらイミド化する方法として、1)トルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により除去する方法、2)無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン・ピリジン・ピコリン・イソキノリン等の3級アミンを加える化学的イミド化法、3)減圧下に加熱イミド化する方法がある。いずれの方法でもよいが、イミド化により生成する水を減圧下に加熱し、積極的に系外に除去

50

することにより加水分解を抑え、分子量低下を避けることができるという点から3)の方法が最も望ましい。3)の方法では、用いた原料の酸二無水物中に、加水分解により開環したテトラカルボン酸或いは、酸二無水物の片方が加水開環したもの等が混入し、ポリアミド酸の重合反応が停止し低分子量のポリアミド酸となった場合でも、続くイミド化時の減圧下での加熱により、開環した酸二無水物が再び、閉環して酸二無水物となり、イミド化中に、系内に残っているアミンと反応し、イミド化反応前のポリアミド酸の分子量よりもポリイミドの分子量が大きくなることが期待できる。

【0042】

ポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥して直接イミド化する具体的な方法について説明する。

10

【0043】

減圧下、加熱乾燥できるなら方法は問わないが、バッチ式の方法として、真空オープン、連続式の方法として、例えば減圧装置の付随した押し機により実施できる。押し機は、2軸或いは3軸押し機が好ましい。これらの方式は、生産量により選択される。ここでいう「減圧装置の付随した押し機」とは、熱可塑樹脂の加熱および溶融押しを行う、一般的な例えば2軸或いは3軸溶融押し機に、減圧して溶媒を除去する装置を付随させた装置であり、従来の溶融押し機に付設することもできるし、新たに減圧機能を組み込んだ装置を作成することもできる。この装置により、ポリアミド酸溶液が、押し機により混練されながら、ポリアミド酸はイミド化され、溶媒とイミド化時に生成した水は除去され、最終的には生成した可溶性ポリイミドが残る。

20

【0044】

イミド化の加熱条件は、イミド化が効率よく行われ、しかも水が効率よく除かれる100以上、望ましくは120以上であることが望ましい。最高温度は、用いるポリイミドの熱分解温度以下に設定することが望ましく、通常、250~350程度でイミド化は、ほぼ完了するため、最高温度をこの程度にすることもできる。

【0045】

減圧する圧力の条件は、圧力が小さいほうが好ましいが、上記加熱条件でイミド化時に生成する水が効率よく除去される圧力であればよい。具体的には、減圧加熱する圧力は0.09MPa~0.0001MPaであり、望ましくは、0.08MPa~0.0001MPa、さらに望ましくは、0.07MPa~0.0001MPaである。

30

【0046】

カルボン酸二無水物として例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフル) - 3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビスシクロ[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等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、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'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレントトラカルボン酸二無水物、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、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸

40

50

二無水物や、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。

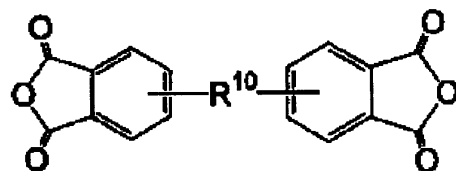
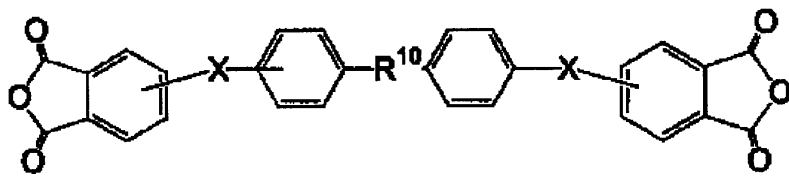
【0047】

このポリイミドに用いられる酸二無水物は、酸二無水物であれば特に限定されないが、芳香環を1～4個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが、耐熱性の点から好ましい。特に、有機溶媒への溶解性の高いポリイミドを得るためにさらに好ましくは、下記一般式(4)：化16

10

【0048】

【化16】



一般式(4)

20

【0049】

(式中R¹⁰は、 $-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2-$ 、もしくは2価の有機基を、Xは $-O-$ もしくは $-COO-$ を示す。)の構造で表される化合物から選ばれる、芳香環を2個以上有する酸二無水物を一部用いることが望ましい。さらに好ましくは、芳香環を4個異常有する酸二無水物を一部用いることが望ましい。

30

【0050】

これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0051】

次に、このポリイミドに用いられるジアミンとしては、ジアミンであれば特に限定されないが、1分子中に水酸基および/またはカルボキシル基を有するジアミン成分を少なくとも全ジアミン成分の一部として用いることが好ましい。このことにより生成するポリイミドに水酸基側鎖および/もしくはカルボキシル基側鎖を持たせることができ、得られる感光性樹脂組成物のアルカリに対する溶解性を上げることができる。従ってこの感光性樹脂組成物を用いた感光性カバレイフィルムは、アルカリ水溶液を現像液として用いることができる。さらに、ポリイミドの水酸基側鎖および/もしくはカルボキシル基側鎖をエポキシ樹脂やエポキシアクリレートなどと反応させて、他の反応性官能基をポリイミドに導入することもできる。

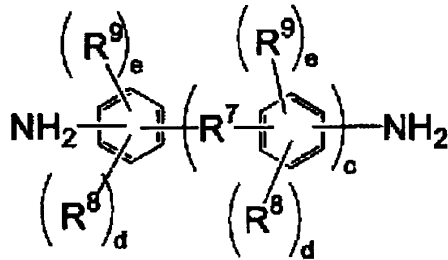
40

【0052】

このポリイミドに用いられるジアミンは、耐熱性とアルカリ現像性のバランスをとることができる点から、下記一般式(3)：化17

【0053】

【化17】



一般式 (3)

【0054】

(式中、 R^7 は、 $-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ を、 R^8 は水酸基またはカルボキシル基、 R^9 は水素、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン、メトキシ基、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基を、 c は0、1、2、3、4を、 d および e は、0、1、2、3、4を示す。)で表されるジアミンを用いることが好ましい。とくに、一般式(3)中の R^9 が水酸基もしくはカルボキシル基であるジアミンを用いると、ポリイミドのアルカリ水溶液への溶解性を上げることができる。これらのジアミン化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

10

【0055】

また、上記一般式(3)で表されるジアミンは、得られるポリイミドの可溶性が高くなるという点から、全ジアミン中5~95モル%用いることが好ましい。さらに望ましくは、全アミン中10~70モル%である。

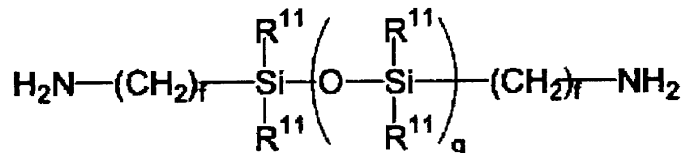
20

【0056】

また、フィルムの弾性率を下げる可以降低という点から、ジアミンの一部として下記の一般式(5):化18

【0057】

【化18】



一般式 (5)

30

【0058】

(R^{11} は炭素数1~12の炭化水素基、フェニル基、メトキシ基を示し、 f は1~5の整数であり、 g は1~20の整数である。)で表されるシリコンジアミンを用いることが好ましい。

【0059】

また、上記一般式(5)で表されるシリコンジアミンは、フィルムの弾性率を下げるために、全ジアミン中、5~50モル%用いることが好ましい。5モル%より少ないと添加する効果が不十分であり、50モル%より多いと、フィルムが柔らかくなりすぎて弾性率が低くなりすぎたり、熱膨張係数が大きくなりすぎたりする傾向がある。水酸基及び/またはカルボキシル基を有するジアミンとしては、水酸基及び/またはカルボキシル基を有していれば特に限定されることはない。

40

【0060】

水酸基および/またはカルボキシル基を有するジアミンとしては、水酸基及び/またはカルボキシル基を有していれば特に限定されることはないが、例えば、2,4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン等のヒドロキシジフェニルアルカン類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-

50

ジアミノ - 2, 2', 5, 5' - テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、等のジフェニルスルホン化合物、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物、3, 5 - ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2', 5, 5' - テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2', 5, 5' - テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2', 5, 5' - テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物を例示することができる。上記のジアミンは、全ジアミン中10 ~ 100モル%用いることが好ましい。

【0061】

また、ジアミン成分として、上記ジアミン以外に、以下のジアミンを同時に用いてもよい。ジアミンであれば特に限定されないが、例えば、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、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' - ジアミノフェニルスルフィド、4, 4' - 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、6 - 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、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、1, 3' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1 - メタキシリレンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4 - ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミン等を挙げることができる。これらのジアミン化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0062】

上記の酸二無水物とジアミンを反応させて得られる、水酸基および/またはカルボキシル基を導入した可溶性ポリイミドは、下記一般式(1)化19

【0063】

【化19】

【 0 0 7 2 】

例えばエピコート 8 2 8 (油化シェル社製)等のビスフェノール型エポキシ樹脂、1 8 0 S 6 5 (油化シェル社製)等のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、1 5 7 S 7 0 (油化シェル社製)等のビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、1 0 3 2 H 6 0 (油化シェル社製)等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック型エポキシ樹脂、E S N 3 7 5 等のナフタレンアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン 1 0 3 1 S (油化シェル社製)、Y G D 4 1 4 S (東都化成)、トリスヒドロキシフェニルメタン E P P N 5 0 2 H (日本化薬)、特殊ビスフェノール V G 3 1 0 1 L (三井化学)、特殊ナフトール N C 7 0 0 0 (日本化薬)、T E T R A D - X、T E T R A D - C (三菱瓦斯化学社製)等のグリシジルアミン型樹脂等があげられる。

10

【 0 0 7 3 】

エポキシ基と炭素間二重結合を有する化合物とは、エポキシ基と二重結合を同一分子内に持っていれば特に限定されないが、アリルグリシジルエーテル・グリシジルアクリレート・グリシジルメタクレート・グリシジルビニルエーテル等を例示することができる。

【 0 0 7 4 】

エポキシ基と炭素間三重結合を有する化合物とは、エポキシ基と三重結合を同一分子内に持っていれば特に限定されないが、プロパギルグリシジルエーテル・グリシジルプロピオレート・エチニルグリシジルエーテル等を例示することができる。

【 0 0 7 5 】

反応に用いられる溶媒は、エポキシ基と反応せず、水酸基および/あるいはカルボキシル基を有するポリイミドを溶解するものであれば特に限定されない。例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 γ -ブチロラクトン等、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素が使用可能である。これらを単独または混合物として使用することができる。後に、溶媒の除去を行うので、水酸基あるいはカルボキシル基を有する熱可塑性ポリイミドを溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。反応温度は、エポキシ基と水酸基・カルボキシル基と反応する 4 0 以上 1 3 0 以下の温度で行うことが望ましい。特にエポキシ基と二重結合あるいは、エポキシ基と三重結合を有する化合物については、二重結合・三重結合が熱により架橋・重合しない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、4 0 以上 1 0 0 以下、さらに望ましくは、5 0 以上 8 0 以下である。反応時間は、1 時間程度から 1 5 時間程度である。このようにして、変性ポリイミドの溶液を得ることができる。銅箔との接着性や現像性を上げるために、この変性ポリイミド溶液に、適宜、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シアナートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混ぜてもよい。上記のように調製された可溶性ポリイミド、または変性ポリイミド、すなわち (A) 成分は、(A)、(B)、(C) 成分の合計量を基準として 3 0 ~ 7 0 重量%用いることが好ましく、さらに好ましくは 4 0 ~ 6 0 重量%、より好ましくは 4 5 ~ 6 0 重量%用いることが望ましい。3 0 %より少ないと硬化後のカバーレイフィルムの難燃性の実現が難しく、さらに機械特性が悪くなる傾向があり、7 0 %より多いとカバーレイフィルムの現像性が悪くなる傾向がある。

20

30

40

【 0 0 7 6 】

次に、(B) 成分について説明する。炭素間二重結合を少なくとも 1 個以上有する (メタ)アクリル系化合物であれば特に限定はないが、1, 6 - ヘキサンジオ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、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリト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、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパントテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチ

50

レングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロ
ールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタ
エリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパントトラメタクリレート
、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリ
レート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、
-メタクロイルオキシエチ
ルヒドロジェンフタレート、
-メタクロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネー
ト、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクレート、ステアリルメタクレート、フェ
ノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシ
ポリエチレングリコールアクリレート、
-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサ
クシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレン
グリコールジメタクレート、トリエチレングリコールジメタクレート、ポリエチレングリ
コールジメタクレート、1,3-ブチレングリコールジメタクレート、1,6-ヘキサン
ジオールジメタクレート、ネオペンチルグリコールジメタクレート、ポリプロピレングリ
コールジメタクレート、2-ヒドロキシ1,3ジメタクロキシプロパン、2,2-ビス[
4-(メタクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクロキシ・
ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクロキシ・ポリエトキシ)フェ
ニル]プロパン、ポリエチレングリコールジグリレート、イソシアヌル酸トリアクリレ
ート、イソシアヌル酸ジアクリレート、グリシジルメタクレート、グリシジルアリルエー
テル、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリル1,3
,5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリ
ルフosphate、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、
ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレ
ート、等が好ましいが、これらに限定されない。架橋密度を向上するためには、特に炭素
間二重結合を2個以上有する多官能の(メタ)アクリル系化合物を用いることが望ましい
。また、(B)成分としては、1分子中に芳香環および/または複素環を1個以上有する
化合物であることが、カバーレイフィルムに、熱圧着時の流動性を付与し、高い解像度を
付与することができるという点から好ましい。

10

20

【0077】

特に(B)成分として一分子中に (CHR¹²-CH₂-O)- で示す繰り返し単位(ただし
、R¹²は、水素もしくはメチル基、もしくはエチル基)を有する化合物であることが、硬
化前のモノマーがアルカリ水溶液へ溶解しやすいため、未露光部の樹脂がアルカリ水溶液
によりすみやかに溶解除去されやすく、短時間で良好な解像度を付与することができる
という点から好ましい。特に前記繰り返し単位を6個以上40個以下持つような構造が好ま
しい。

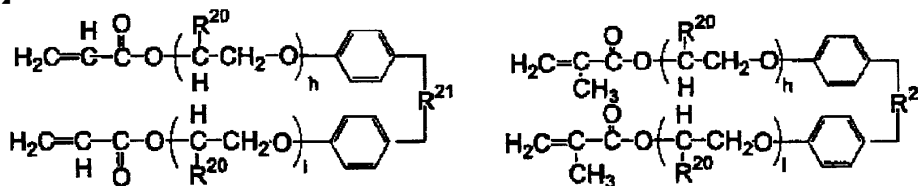
30

【0078】

前記(B)成分は、一般式(56):化22

【0079】

【化22】



40

一般式(5)

【0080】

(ただし、式中R¹²は水素もしくはメチル基、もしくはエチル基、R¹³は2価の有機基、h
およびiは2から20までの整数)で表されるような、芳香環を二つ有する2官能の(メ
タ)アクリル系化合物であることが好ましい。hおよびiが0もしくは1であると、組成

50

物のアルカリ水溶液への溶解性に劣り、良好な現像性を持つことができなくなる傾向にあり、hおよびiが2以上1以上のものは材料の入手が困難であるのと、アルカリ水溶液への溶解性は良好であるが硬化後のフィルムの吸水率が高くなりすぎる傾向がある。

【0081】

(B)成分である1分子中に芳香環および/または複素環を1個以上有し、かつ炭素間二重結合を1個以上有する(メタ)アクリル系化合物としては、以下のようなものが例示できる。

例えば、アロニックスM-210、M-211B(東亜合成製)、NKエステルABE-300、A-BPE-4、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200(新中村化学製)等のビスフェノールA E0変性ジ(メタ)アクリレート、アロニックスM-208(東亜合成製)等のビスフェノールF E0変性(n=2~20)ジ(メタ)アクリレート、デナコールアクリレートDA-250(ナガセ化成製)、ピスコート#540(大阪有機化学工業製)等のビスフェノールA P0変性(n=2~20)ジ(メタ)アクリレート、デナコールアクリレートDA-721(ナガセ化成製)等のフタル酸P0変性ジアクリレート、をあげることができる。さらに、芳香環は含まないが、アロニックスM-215(東亜合成製)等のイソシアヌル酸 E0 変性ジアクリレートやアロニックスM-315(東亜合成製)、NKエステルA-9300(新中村化学製)等のイソシアヌル酸 E0 変性トリアクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0082】

(B)成分は、(A)、(B)及び(C)の合計量の5~50重量%配合されることが好ましい。5重量%より少ないと圧着可能温度が高くなり過ぎ、解像度が悪くなる傾向にあり、50重量%より多いとBステージ状態のフィルムにベタツキが見られ、室温でも銅箔やポリイミドフィルムへ粘着しやすく、また熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなり、さらに硬化後のフィルムが脆くなる傾向にある。好ましくは、5~40重量%の範囲であり、さらに望ましくは、5~30重量%である。次に、(C)成分であるリン、ハロゲン及びシロキサン部位からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の原子および/または部位が共有結合している化合物について説明する。このような化合物を用いることにより、硬化後の感光性カバーレイフィルムに難燃性や耐熱性を付与することができる。(C)成分がリンを含む化合物である場合、難燃性を効果的に付与できる点から、そのリン含量は5.0%以上であることが好ましく、さらに好ましくは7.0%以上である。(C)成分がハロゲンを含む化合物である場合、難燃性を効果的に付与できる点から、ハロゲン含量は15%以上であることが好ましく、さらに好ましくは20%以上である。ハロゲンとしては、特に塩素または臭素を用いたものが一般的に用いられる。(C)成分がシロキサン部位を含む化合物である場合、耐熱性および難燃性を効果的に付与できる点から、芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましい。(C)成分としてリン系化合物を用いる場合、リン系化合物として、ホスフィン、ホスフィンオキサイド、リン酸エステル(縮合リン酸エステルも含む)、亜リン酸エステルなどのリン化合物、などが挙げられるが、(A)成分である可溶性ポリイミドとの相溶性の面からホスフィンオキサイド、またはリン酸エステル(縮合リン酸エステルも含む)であることが好ましい。(C)成分として用いるリン系化合物のリン含量は5.0重量%、さらに好ましくは7.0%以上であることが好ましい。さらには、難燃性を付与でき、かつ耐加水分解性に優れるという点から、群(2):化23

【0083】

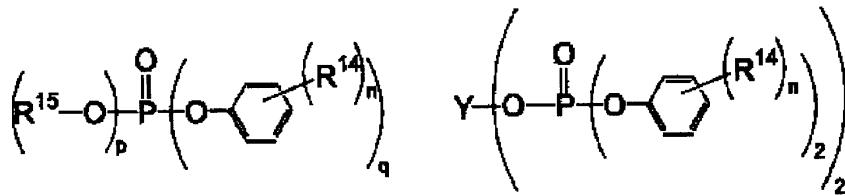
【化23】

10

20

30

40



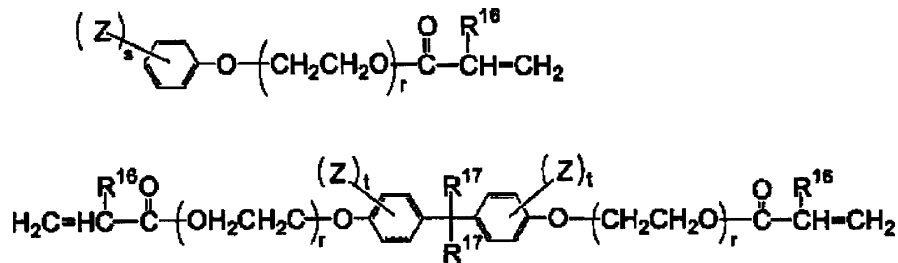
群 (2)

【0084】

(ただし、式中 R^{14} はメチル基、 R^{15} はアルキル基もしくはフェニル基、 Y は2価の有機基、 n は0から3までの整数、 p および q は $p + q = 3$ を満たす0~3の整数)で表されるようなリン酸エステルであることが好ましい。さらに好ましくは、芳香環を2つ以上有するリン酸エステルであることが望ましい。このようなリン酸エステル化合物は、アルカリ水溶液に溶解するため、感光性カバレイフィルム材料として用いた場合、アルカリ水溶液で現像することができる。このようなリン系化合物としては以下のものを挙げることができる。例えば、TPP(トリフェニルホスフェート)、TCP(トリクレジルホスフェート)、TXP(トリキシレニルホスフェート)、CDP(クレジルジフェニルホスフェート)、PX-110(クレジル2,6-キシレニルホスフェート)(いずれも大八化学製)等のリン酸エステル、CR-733S(レゾシノ-ルジホスフェート)、CR-741、CR-747、PX-200(いずれも大八化学製)等の非ハロゲン系縮合リン酸エステル、ビスコートV3PA(大阪有機化学工業製)、MR-260(大八化学製)などのリン酸(メタ)アクリレート、亜リン酸トリフェニルエステル等の亜リン酸エステル等が挙げられる。耐加水分解性という点からは、リン系化合物は加圧加湿条件下で加水分解しやすい傾向があるが、縮合リン酸エステルを用いると難燃性の付与と耐加水分解性の両方を実現することが可能となる。また、含臭素化合物とリン系化合物を併用すると相乗効果により、少ない難燃剤の添加量で硬化後の感光性カバレイフィルムの難燃性を実現することができる。(C)成分として含ハロゲン化合物を用いる場合、難燃性の向上という点からそのハロゲン含量はのぞましくは30重量%以上、さらにのぞましくは40重量%以上、最も好ましくは50%以上であることが好ましい。また、硬化性反応基を持ち耐熱性と難燃性を同時に付与できるという点から下記群(3):化24

【0085】

【化24】



群 (3)

【0086】

(ただし、式中 Z はハロゲン基、 R^{16} および R^{17} は同一または異なって水素もしくはメチル基、 r は0から10までの整数、 s は1から5までの整数、 t は1から4までの整数)で表される(メタ)アクリル系化合物から選択される少なくとも1種類以上の化合物を含有することが好ましい。含ハロゲン化合物として、塩素を含む有機化合物や臭素を含む有機化合物などが挙げられるが、難燃性の付与という面から、含臭素化合物であることが好ましく、上記群(3):化24で表される含臭素アクリル化合物としては、以下のものが例示できる。例えばニューフロンティアBR-30、BR-30M、BR-31、BR-42M(第一工業製薬製)等の臭素系モノマー、ピロガードSR-245(第一工

10

20

30

40

50

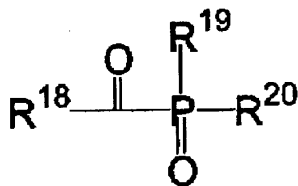
業製薬製)等の臭素化芳香族トリアジン、ピロガードSR-250、SR-400A(第一工業製薬製)等の臭素化芳香族ポリマー、ピロガードSR-990A(第一工業製薬製)等の臭素化芳香族化合物等が挙げられる。また、(C)成分は1分子中にハロゲン原子を有するリン系化合物であってもよく、このような化合物としては、CLP(トリス(2-クロロエチル)ホスフェート)、TMCP(トリス(クロロプロピル)ホスフェート)、CRP(トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート)、CR-900(トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート)(いずれも大八化学製)などの含ハロゲンリン酸エステルなどが挙げられる。また、(C)成分として含ハロゲン化合物を用いる場合には、三酸化アンチモン及び/又は五酸化アンチモンを添加すると、プラスチックの熱分解開始温度域で、酸化アンチモンが難燃剤からハロゲン原子を引き抜いてハロゲン化アンチモンを生成するため、相乗的に難燃性を上げることができる。その添加量は、(A)、(B)、(C)成分の合計100重量に対し0.1~10重量%であることが好ましく、更に好ましくは1~6重量%であることが好ましい。更に、(C)成分として、シロキサン部位を有する化合物を用いる場合、難燃性を付与するというから芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましく、フェニル基を全有機置換基のうち10%以上、更に望ましくはH20%以上、より好ましくは25%以上含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましい。フェニル基の含有率が高ければ高いほど難燃の効果が高くなり望ましい。フェニル基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を(C)成分として用いた場合、(A)可溶性ポリイミドや(B)アクリル樹脂への分散性や相溶性が悪い傾向にあり、感光性樹脂をフィルム化した場合に、屈折率の異なる複数成分が相分離した透明性の低いフィルムか、不透明なフィルムしか得られない傾向にある。また、このようなフェニル基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を用いる場合、添加する量を多くしないと十分な難燃効果が得られにくい、添加量を多くすると作製される硬化後の感光性カバーレイフィルムの機械強度などの物性が大幅に低下してしまう傾向がある。芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物としては以下のようなものが例示できる。例えば信越シリコーン(株)製のKF50-100S、KF54、KF56、HIVACF4、HIVACF5、X-22-1824B、KR211、KR311、GE東芝シリコーン(株)製のXC99-B5664、TSL9706、東レ・ダウ・コーニング(株)製のトレフィルE-601などが挙げられ、単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。(C)成分は、(A)、(B)、(C)成分の合計量を基準として5~50重量%用いることが好ましい。5%より少ないと硬化後のカバーレイフィルムに難燃性を付与することが難しくなる傾向があり、50%より多いと硬化後のカバーレイフィルムの機械特性が悪くなる傾向がある。

【0087】

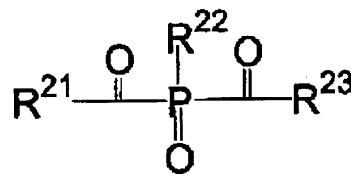
さらに本発明の組成物には露光現像により所望のパターンを描けるようにするために(D)成分、光反応開始剤を配合することが好ましい。g線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合物の一例として、下記一般式(7)、一般式(8):化25、

【0088】

【化25】



一般式(7)



一般式(8)

【0089】

(式中、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} は、 C_6H_5- 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-$ を、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、 C_6H_5- 、メトキシ基、エトキシ基、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-$ を表す。)で表されるアシルフォス

10

20

30

40

50

フィンオキシド化合物が挙げられる。これにより発生したラジカルは、炭素間二重結合を有する反応基（ビニル・アクリル・メタクリル・アリル等）と反応し架橋・重合を促進する。

【0090】

一般式（7）で表されるアシルフォスフィンオキシドが2個のラジカルを発生するのに対し、一般式（8）で表されるアシルフォスフィンオキシドは、開裂により4個のラジカルを発生するのでより好ましい。

【0091】

ポリイミド樹脂の側鎖に付けたエポキシ基、炭素間二重結合、三重結合を硬化させるためには、以上のラジカル発生剤の替わりに、光カチオン発生剤を用いてもよい。例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類・トリフェニルスルフォニウム塩類・ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類・ジアゾニウム塩類等を例示することができる。この際、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合することが好ましい。

10

【0092】

側鎖に付けたエポキシ基、炭素間二重結合、三重結合を硬化させるために、光塩基発生剤を用いてもよい。例えばニトロベンジルアルコールやジニトロベンジルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、又はニトロ-1-フェニルエチルアルコールやジニトロ-1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、ジメトキシ-2-フェニル-2-プロパノールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物等が例示できる。

20

【0093】

本発明の組成物には、実用に供しうる感光感度を達成するため、増感剤を配合することが望ましい。増感剤の好ましい例としては、ミヒラケトン、ビス-4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファーキノン、ベンジル、4,4'-ジメチルアミノベンジル、3,5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3,5-ビス(ジメチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3,3-ジメチル-3H-インドール等が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0094】

また、ラジカル開始剤として種々のパーオキシドを前記増感剤と組み合わせて用いることができる。特に3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンとの組み合わせが特に好ましい。

【0095】

光反応開始剤および増感剤の総重量は、前記(A)、(B)及び(C)成分の合計重量を基準として0.001~10重量部配合することが好ましく、0.01~10重量部とすることが、さらに好ましい。0.001~10重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりする場合がある。なお、光反応開始剤および増感剤として、1種類の化合物を用いても良いし、数種類を混合して用いてもよい。

40

【0096】

次に感光性カバーレイフィルムの作製方法について説明する。本発明の感光性カバーレイフィルムを製造するに際しては、まず、(A)、(B)、(C)成分及び(D)成分を有機溶剤に均一に溶解する。ここで用いる有機溶媒は、感光性樹脂組成物を溶解する溶媒であればよく、例えば、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系

50

溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール系溶媒などが用いられる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。後に、溶媒の除去を行うので、(A)、(B)、(C)、(D)成分を溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。ついで、溶液状となった感光性樹脂組成物を支持体フィルム上に均一に塗布した後、加熱およびもしくは熱風吹き付けにより溶媒を除去して乾燥し、感光性カバーレイフィルムとする。通常、感光性カバーレイフィルムは、感光性組成物を半硬化状態(Bステージ)で保ったものであり、熱プレスもしくはラミネート加工時には流動性を持ち、フレキシブルプリント配線版の回路の凸凹に追従して密着し、露光時の光架橋反応、プレス加工時の熱およびプレス後に施す加熱キュアにより硬化が完了するように設計される。感光性カバーレイフィルムの作製において溶媒を除去・乾燥する時の乾燥温度は、(B)成分などに含まれるアクリル基などの硬化性基が反応しない程度の温度が好ましく、130以下が好ましく、さらに望ましくは100以下である。乾燥時間は溶媒が除去されるのに十分な時間があればよいが、なるべく短い時間の方が工程上有利である。具体的には、1)80~130の温度で短時間(2~3分間程度)乾燥する方法と、2)455分間、655分間、855分間のように低温から徐々に温度を上げながら乾燥していく方法がある。1)のように比較的高温で一気に乾燥させる方法は、感光性フィルム厚が小さい場合に適しており、短時間で乾燥できるため、長尺の感光性フィルムを作製する場合に有利である。ただし、感光性フィルム厚が50 μ m以上と大きい場合は、感光性樹脂組成物を溶解させている溶媒が蒸発除去されるのに時間がかかり、高温で乾燥させて表面が乾燥されていても、フィルム内部にはまだ溶媒が残留しており、基板などへのラミネート時に樹脂が染み出したり、ラミネート・パターン露光・現像後に熱キュアする工程で、感光性フィルムが発泡してしまったりするという問題がある。そこで、感光性フィルム厚が比較的大きい場合は、乾燥時間はかかるが、2)のように徐々に乾燥温度を上げていく方法が好ましい。また、乾燥が不十分であると、Bステージ状態の感光性フィルムにタック性(ベタツキ)が見られ、その上に保護フィルムを積層しても保護フィルム剥離時に、感光性樹脂成分の一部が保護フィルム面に粘着して転写されてしまったり、支持体フィルム剥離時に感光性樹脂成分の一部が支持体フィルム面に粘着して転写されてしまったりすることがある。支持体フィルムの材料としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど通常市販されている各種のフィルムが使用可能であるがこれらに限定されるものではない。ある程度の耐熱性を有し比較的安価に手に入るので、支持体フィルムとしてはPETフィルムが多く用いられる。支持体フィルムの感光性フィルムとの接合面については、密着性と剥離性を向上させるために表面処理されているものを用いてもよい。また、支持体フィルムの厚みは5 μ m以上50 μ m以下であることが好ましい。さらに好ましくは10 μ m以上30 μ m以下である。厚みが小さすぎるとシワになりやすく操作性が悪い傾向があり、また厚みが大きすぎると、長尺シートの感光性ドライフィルムレジストを作製した場合に全体の重量が重くなりすぎるといった問題がある。さらに、感光性樹脂組成物を支持体フィルムに塗布し乾燥して作製した感光性カバーレイフィルムの上には、保護フィルムを積層することが好ましい。空気中のゴミやチリが付着することを防ぎ、感光性カバーレイフィルムの乾燥による品質の劣化を防ぐことができる。「支持体フィルム/感光性フィルム」の積層体(二層構造)を構成する感光性フィルム上にさらに保護フィルムを積層し、三層構造からなる感光性カバーレイフィルムとしてもよい。保護フィルムは、感光性フィルム面に10~50の温度でラミネートして積層することが好ましい。不必要に温度をかけると保護フィルムが熱膨張して伸びてしまいラミネート後にシワになったりカールしてしまったりするという問題がある。保護フィルムは使用時には剥離するため、保護フィルムと感光性フィルムとの接合面は、保管時には適度な密着性を有すると共に、同時に剥離しやすさを兼ね備えていることが好ましい。

【0097】

保護フィルムの材料としては、ポリエチレンフィルム(PEフィルム)、ポリエチレン

10

20

30

40

50

ビニルアルコールフィルム（EVAフィルム）、「ポリエチレンとエチレンビニルアルコールの共重合体フィルム」（以下（PE+EVA）共重合体フィルムと略す）、「PEフィルムと（PE+EVA）共重合体フィルムの貼り合せ体」、もしくは「（PE+EVA）共重合体とポリエチレンとの同時押し出し製法によるフィルム」（片面がPEフィルム面であり、もう片面が（PE+EVA）共重合体フィルム面であるフィルムとなる）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。PEフィルムは安価であり表面の滑り性がよいという長所がある。また、（PE+EVA）共重合体フィルムは、感光性フィルムへの適度な密着性と剥離性を同時に有するが、表面の滑り性はあまり良くないという特徴がある。

【0098】

そこで、「PEフィルムと（PE+EVA）共重合体フィルムの貼り合せ体」、もしくは「（PE+EVA）共重合体とポリエチレンとの同時押し出し製法によるフィルム」を保護フィルムとして用いて、感光性フィルムとの接合面には（PE+EVA）共重合体フィルム面が接するようにし、支持体フィルムとの接触する側にはPEフィルム面が来るようにするという方法が好ましい。

【0099】

保護フィルムを用いることにより、保護フィルム/感光性フィルム/支持体フィルムからなる三層構造シートをロール状に巻き取った場合に三層構造シートの表面の滑り性が良くなるという利点がある。

【0100】

また保護フィルムに遮光性を持たせてもよい。その方法としては感光性フィルムに含有される光開始反応剤及び増感色素が吸収する範囲の波長の光をカットする色にPEフィルムを着色する方法がとられる。また、感光性フィルムの厚みは5 μ m以上75 μ m以下であることが好ましい。さらに好ましくは10 μ m以上60 μ m以下、最も望ましくは10 μ m以上40 μ m以下である。感光性フィルムの厚みが薄すぎるとプリント配線板などの銅回路とベースフィルムとの凹凸を埋め込むことができず、また回路を形成したCCLと感光性フィルムの積層した後に表面の平坦性を保つことができないうために屈曲性が悪くなるといった問題が発生する傾向がある。また、厚みが厚すぎると微細なパターンを現像しにくく解像度が低下したり、硬化後のサンプルの反りが発生しやすかったりするという傾向がある。

【0101】

本発明の感光性カバーレイフィルムは、保護フィルムを積層する前の二層構造シート状態で保存するならば、感光性フィルム面が乾燥したり酸素に触れたりしないようにロール状に巻き取って保存してもよい。また、保護フィルムを積層して三層構造シート状態であれば、ロール状に巻き取って保存してもよいし、ある適当な大きさにカットしてシート状のものを積み重ねた状態で保存してもよい。感光性カバーレイフィルムは、空気に長時間触れると、ゴミが付着しやすいといった問題のほか、空気中の酸素や水分により感光性カバーレイフィルムの貯蔵安定性が極端に低下するので二層構造シート状態で保存するよりは、保護フィルムを積層して三層構造シート状態で保存する方が好ましい。本発明にかかる三層構造シートからなる感光性カバーレイフィルムを用いてフレキシブルプリント配線板を作製するに際しては、保護フィルムを除去後、回路を形成した銅貼積層板（回路付きCCL）及び感光性カバーレイフィルムを熱圧着（たとえば熱ラミネート、プレス）して積層する。熱圧着するのに可能な下限温度のことを圧着可能温度と呼ぶ。この圧着可能温度の測定は、ポリイミドフィルム（鐘淵化学（株）製NPIフィルム、厚み25 μ m）および銅箔（三井金属（株）製の電解銅箔、厚み38 μ m）光沢面へBステージ状態の感光性カバーレイフィルムを熱ラミネートし、感光性カバーレイフィルムがポリイミドフィルム及び銅箔光沢面へ圧着できる下限温度を測定する。圧着できたかは、熱ラミネートした後、感光性カバーレイフィルムをポリイミドフィルム及び銅箔光沢面から剥離しようとしても剥離不可能であることにより確認する。圧着可能温度は50～150であることが好ましい。積層時の温度が高すぎると感光性反応部位が架橋してフィルムが硬

10

20

30

40

50

化し感光性カバーレイフィルムとしての機能を失うため積層時の温度は低い方が好ましい。具体的には、50 から 150 であり、更に好ましくは 80 から 120 である。温度が低すぎると感光性カバーレイフィルムの流動性が悪くなるためフレキシブルプリント配線板上の微細な回路を被覆することが難しく、また密着性が悪くなる傾向がある。

【0102】

このようにして「回路付きCCL/感光性フィルム/支持体フィルム」の順に積層された状態となる。支持体フィルムは積層が完了した時点で剥離してもよいし、露光が完了してから剥離してもよい。感光性カバーレイフィルムの保護という点からは、フォトマスクパターンをのせて露光してから支持体フィルムを剥離するほうが好ましい。次に、パターン露光・現像について説明する。「回路付きCCL/感光性フィルム/支持体フィルム」の積層体の支持体フィルムの上にフォトマスクパターンを載せ露光し支持体フィルムを剥離後現像することにより、所望の位置に穴をあけることができる。ここで露光に用いる光源としては、感光性カバーレイフィルムに含まれる光反応開始剤が通常波長が450nm以下の光を吸収するため、波長が300-430nmの光を有効に放射する光源を用いるとよい。

【0103】

また、現像液としては、塩基性を有する水溶液又は有機溶媒を用いることができる。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては水でもよいし有機溶媒でもよい。ポリイミドの溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を、さらに含有していてもよく、二種類以上の溶媒を混合したのもよい。環境への影響を考えると、有機溶媒は用いないほうが好ましく、アルカリ水溶液を現像液として用いるのが最も好ましい。塩基性化合物としては、1種類の化合物を用いてもよいし、2種類以上の化合物を用いてもよい。塩基性化合物の濃度は、通常0.1~10重量%であるが、フィルムへの影響などから、0.1~5重量%とすることが好ましい。上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられる。このようにして現像した後の感光性カバーレイフィルムは加熱キュアによりフィルムが硬化し回路の絶縁保護フィルムとなり、フレキシブルプリント配線板が作製される。

【0104】

本発明の感光性カバーレイフィルムは、(A)成分として可溶性ポリイミド、(B)成分として炭素間二重結合を1個以上有する(メタ)アクリル系化合物、さらに(C)成分としてリン、ハロゲン及びシロキサン部位からなる群から選ばれる少なくとも1個以上の原子および/または部位が共有結合している化合物、(D)成分として光反応開始剤および/または増感剤を含む感光性樹脂組成物から作製することにより、露光部の樹脂は硬化し、未露光部の樹脂はアルカリ水溶液によりすみやかに溶解除去されるため、短時間で良好な解像度を持つことを特徴とする。特に1分子中に水酸基またはカルボキシル基を有する芳香族系ジアミン、シリコンジアミン、芳香環を2個以上有する酸二無水物を原料の一部に用いた可溶性ポリイミドを(A)成分とすることにより、本発明の感光性カバーレイフィルムは、硬化させると耐熱性、耐薬品性に優れ、フレキシブルプリント配線板用の感光性カバーレイフィルムのほか、パソコンのハードディスク装置のヘッド用の感光性カバーレイフィルムにも適する。

【0105】

【実施例】

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例における三層構造シートからなる感光性カバーレイフィルム及びその評価は以下のように行った。

(1) 感光性カバーレイフィルムの作製 (A)可溶性ポリイミドをTHFおよびジオキソランの混合溶媒に固形分重量%(Sc)が30%になるように溶解させたワニスに、(B)炭素間二重結合を1個以上有する(メタ)アクリル系化合物、(C)リン、ハロゲン、シロキサン部位からなる群から選ばれる少なくとも1個以上の原子および/または部位が共有

10

20

30

40

50

結合している化合物、(D)光反応開始剤を混合し、感光性樹脂組成物のワニス調整する。この感光性樹脂組成物のワニスを支持体フィルム；PETフィルム(厚み25 μ m)上に、乾燥後の厚みが25 μ mになるように塗布し、65 $^{\circ}$ Cで5分乾燥して有機溶媒を除去する。この状態がBステージ状態の二層構造の感光性カバーレイフィルムである。

【0106】

続いて、保護フィルムとして「(EVA+PE)共重合体とポリエチレンとの同時押し出し製法によるフィルム」である、市販されている積水化学(株)製プロテクト(#6221F)フィルム(厚み50 μ m)を選び、プロテクトフィルムの(PE+EVA)共重合体フィルム面が感光性フィルム面と接するように、ラミネートして三層構造シートからなる感光性カバーレイフィルムを作製した。ラミネート条件は、ロール温度40 $^{\circ}$ C、ニップ圧は1500Pa \cdot mとした。

10

(2)感光性カバーレイフィルムの評価感光性カバーレイフィルムについて以下の項目について評価を行った。

<半田耐熱性>まず、電解銅箔(35 μ m)を5cm角にカットし10%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチング(銅箔表面の防錆剤を除去する工程である)し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させる。次に4cm角にカットした三層構造シートの保護フィルムを剥離し、感光性フィルム面を前記電解銅箔(ソフトエッチング後)の光沢面に重ねて、100、20000Pa \cdot mでラミネートした。この積層体の感光性フィルム面に波長400nmの光を300mJ/cm²露光した後、180 $^{\circ}$ Cで2時間キュアして硬化させる。このサンプルを(1)常態(20 $^{\circ}$ C/相対湿度40%の環境で24時間)、(2)吸湿(40 $^{\circ}$ C/相対湿度85%の環境で48時間)調湿した後に、270 $^{\circ}$ C以上の溶融半田に1分間ティップし、銅箔とカバーレイの界面に膨れが発生したり剥離したりしないか観察する。溶融半田の温度を徐々に上げていき、10 $^{\circ}$ Cごとにテストして何 $^{\circ}$ Cまで異常が発生しないか調べる。

20

【0107】

<耐薬品性>ライン幅/スペース幅=250 μ m/250 μ mの銅の回路を形成した銅貼積層板(CCL)を5cm角にカットし、三層構造シート(4cm角にカットする)の保護フィルムを剥離して感光性フィルム面をCCLの回路が形成されている面に、100、20000Pa \cdot mでラミネートした。この積層体の感光性フィルム面に波長400nmの光を300mJ/cm²露光した後、180 $^{\circ}$ Cで2時間キュアして硬化させる。

30

【0108】

このサンプルを、以下の薬品に25 $^{\circ}$ Cで15分間浸漬して、カバーレイフィルムに異常がないか観察する。(1)イソプロパノール(IPA)、(2)メチルエチルケトン(MEK)、(3)2規定の塩酸、(4)2規定の硫酸、(5)2規定の水酸化ナトリウム水溶液、(6)代替フロン(ニューフロンHFC134a)(商品名エアロダスターZC-31(フタバツール(株)製))それぞれについてテストする。カバーレイフィルムが銅貼積層板(CCL)から剥離したり、変色したり、カバーレイフィルムが溶解して膜厚が薄くなるサンプルは不合格とする。

<現像性>三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性フィルム面を電解銅箔35 μ mの光沢面に、100、20000Pa \cdot mでラミネートした。この積層体の支持体フィルムの上にマスクパターンをのせ、波長400nmの光を300mJ/cm²だけ露光する。このサンプルの支持体フィルムを剥離した後、スプレー現像機(サンハヤト(株)製エッチングマシンES-655D)を用いて、1%の水酸化カリウムの水溶液(液温40 $^{\circ}$ C)、スプレー圧0.85MPa、現像液への露出時間2分間の条件で現像した。露光する前にカバーフィルムの上にのせるフォトマスクパターンは、100 \times 100 μ m角の微細な穴を描いたものである。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させる。光学顕微鏡で観察して100 \times 100 μ m角の穴が現像できていれば、合格とした。

40

(実施例1)

(可溶性ポリイミドの合成)攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、(2,2'-ビ

50

ス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物(ESDA) 17.3 g (0.030 mol)、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF) 30 gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製の[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタンMBAA 5.15 g (0.018 mol)をDMF 9 gに溶解した溶液を加え、激しく攪拌する。溶液が均一化された後、さらにシリコンジアミンKF-8010(信越シリコン製) 7.47 g (0.009 mol)を加え激しく攪拌する。溶液が均一化された後、最後に、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS-M) 1.29 g (0.003 mol)を加えて1時間激しく攪拌する。

【0109】

このようにして得たポリアミド溶液をテフロン(R)コートしたバットにとり、真空オーブンで、200、660 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40 gのポリアミドを合成した。

10

【0110】

このポリアミドは、テトラヒドロフラン100 g(20)50 g溶解した。50 g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリアミドに該当する。

(感光性カバレイフィルムの作製)この可溶性ポリアミド15 gをジオキサラン50 gに溶解させ、固形分重量%(Sc) = 30%の可溶性ポリアミドのワニスを作製した。

【0111】

上記可溶性ポリアミドのワニス80 gを以下に示す(b)~(d)成分を混合し感光性樹脂組成物ワニスを調整した。このワニスにおける固形分の配合割合は以下のようである。

20

(a)上記可溶性ポリアミド 60重量部 (b)ビスフェノールA EO変性(m+n 30)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 10重量部 m, nはエチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位のことである。

(c)トリプロモフェニルアクリレート(第一工業製薬(株)製BR-31) 30重量部 (d)ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア819) 1重量部 感光性樹脂組成物ワニスを、支持体フィルム;PETフィルム(厚み25 μm)上に、乾燥後の厚みが25 μmになるように塗布し、5分間65 でにて有機溶媒を除去する。

【0112】

30

(積層体の作製)続いて、感光性カバレイフィルムとPETフィルム(支持体フィルム)からなる2層フィルムの感光性カバレイフィルム面上に、「(EVA+PE)共重合体とポリエチレンとの同時共押し出し製法によるフィルム」(積水化学(株)製プロテクト(#6221F)フィルム(厚み50 μm))(保護フィルム)を、(EVA+PE)共重合体フィルム面が感光性フィルム面と接するように、ラミネートして支持体フィルム/感光性カバレイフィルム/保護フィルムの三層フィルムからなる積層体を作製した。ラミネート条件はロール温度40、ニップ圧1500 Pa・mとした。

【0113】

(積層体についての各種試験結果)この積層体について各種試験を行った。半田耐熱性試験については、常態条件では360、吸湿条件では350まで合格であった。

40

【0114】

耐薬品性試験については、(1)~(6)のすべての薬品に対して耐性があり合格であった。

【0115】

現像性試験については、100 μm × 100 μm角の穴は現像できており合格であった。

(参考例)

(変性ポリアミドの合成)実施例1で合成したポリアミド20.8 g(0.020 mol)をジオキサラン80 gに溶解し、4-メトキシフェノールを0.030 gを添加し、60のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル3.75 g(0.0264 mol)を

50

ジオキソラン 5 g に溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン 0.01 g を添加し 60 で 6 時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイミドを合成した。

(感光性カバーレイフィルムの作製) 以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法で三層構造からなる感光性カバーレイフィルムを作製した。

【0116】

(e) 上記で変性した変性ポリイミド 50 重量部 (b) ビスフェノールA E O 変性 (m+n 30) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 5 重量部 (f) ビスフェノールF E O 変性 (m+n 4) ジアクリレート (東亜合成(株)製アロニックスM-208) 15 重量部 (c) トリプロモフェニルアクリレート (第一工業製薬(株)製BR-31) 30 重量部 (g) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン) 1 重量部 (h) 3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン 1 重量部 この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 360 、吸湿条件では 350 まで合格であった。

10

【0117】

また、耐薬品性試験においても、(1)~(6)のすべての薬品に対して耐性があり合格であった。現像性試験では、100 μm x 100 μm 角の穴は現像できており、合格であった。

(実施例 2) ポリイミドの原料として、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(以下、ODPAと示す)、ジアミンとして前記BAPS-M、シリコンジアミン、MBAAを用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)およびジオキソランを用いた。

20

(ポリイミド樹脂の合成) 攪拌機を設置した500 mlのセパラブルフラスコにODPA 9.31 g (0.030 mol)、DMF 30 gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 4.29 g (0.015 mol)をDMF 10 gに溶解して加え激しく攪拌する。溶液が均一になったらさらに、シリコンジアミンKF-8010(信越シリコン製) 7.47 g(0.009 mol)を加え激しく攪拌し、溶液が均一になったら最後に、BAPS-M 2.58 g(0.006 mol)を加えて1時間激しく攪拌する。このようにして得たポリイミド溶液をテフロン(R)コートしたパットにとり、真空オーブンで、200 、660 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、21.28 gのポリイミドを得た。

【0118】

30

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100 gに20 において50 g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドである。

(感光性カバーレイフィルムの作製) この可溶性ポリイミド21gをジオキソラン49gに溶解させ、固形分重量%(Sc) = 30%の可溶性ポリイミドのワニスを作製した。上記可溶性ポリイミドのワニス73gに以下に示す成分を混合し感光性樹脂組成物ワニスを調整した。このワニスにおける固形分の配合割合は以下のようである。

【0119】

(i) 上記方法により合成したポリイミド 55 重量部 (b) ビスフェノールA E O 変性 (m+n 30) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 10 重量部 (f) ビスフェノールF E O 変性 (m+n 4) ジアクリレート (東亜合成(株)製アロニックスM-208) 20 重量部 (j) シリコン(東芝シリコン製XC99-B5664) 15 重量部 (g) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン) 1 重量部 (h) 3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン 1 重量部 この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 360 、吸湿条件では 330 まで合格であった。

40

【0120】

また、耐薬品性試験においても、(1)~(6)のすべての薬品に対して耐性があり合格であった。現像性試験では、100 μm x 100 μm 角の穴は現像できており、合格であった。

(実施例 3) ポリイミドの原料として、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸

50

二無水物（以下、D S D Aと示す）、ジアミンとして前記B A P S - M、シリコンジアミン、M B A Aを用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド（D M F）およびジオキソランを用いた。

（ポリイミド樹脂の合成）攪拌機を設置した500 mlのセパラブルフラスコにDSPA 10.75 g (0.030 mol)、DMF 30 gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 4.29 g (0.015 mol)をDMF 10 gに溶解して加え激しく攪拌する。溶液が均一になった後、さらに、シリコンジアミンKF-8010（信越シリコーン製）7.47g (0.009 mol)を加え激しく攪拌し、溶液が均一になったら最後に、BAPS-M 2.58g (0.006 mol)を加えて1時間激しく攪拌する。このようにして得たポリイミド溶液をテフロン（R）コートしたバットにとり、真空オーブンで、200、660 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、22.57 gのポリイミドを得た。このポリイミドは、テトラヒドロフラン100 gに20において50 g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドである。

10

（感光性カバーレイフィルムの作製）この可溶性ポリイミド21 gをジオキソラン49 gに溶解させ、固形分重量%（Sc）= 30%の可溶性ポリイミドのワニスを作製した。上記可溶性ポリイミドのワニス53 gに以下に示す成分を混合し感光性樹脂組成物ワニスを調整した。このワニスにおける固形分の配合割合は以下のようである。

【0121】

（k）上記方法により合成したポリイミド 40重量部（b）ビスフェノールA E O変性（m+n 30）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製NKエステルA-BPE-30）5重量部（f）ビスフェノールF E O変性（m+n 4）ジアクリレート（東亜合成（株）製アロニックスM-208）30重量部（c）トリプロモフェニルアクリレート（第一工業製薬（株）製BR-31）25重量部（g）4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン）1重量部（h）3,3',4,4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン）1重量部この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では350、吸湿条件でも340まで合格であった。

20

【0122】

また、耐薬品性試験においても、（1）～（6）のすべての薬品に対して耐性があり合格であった。現像性試験では、100 μm × 100 μm角の穴は現像できており、合格であった。

（実施例4）ポリイミドの原料として、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸二無水物（以下、B S A Aと示す）および3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、s - B P D Aと示す）、ジアミンとして前記B A P S - M、シリコンジアミン、M B A Aを用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド（D M F）およびジオキソランを用いた。

30

（ポリイミド樹脂の合成）攪拌機を設置した500 mlのセパラブルフラスコにBSAA 26.02 g (0.050 mol)、DMF 30 gを入れて攪拌機で攪拌して溶解させ、溶解したらs-BPDA 14.71 g (0.050 mol)とDMF 20 gを加えてさらに激しく攪拌する。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 14.30 g (0.050 mol)をDMF 30 gに溶解して加えて激しく攪拌し、溶液が均一になったらさらに、シリコンジアミンKF-8010（信越シリコーン製）24.90g (0.030 mol)を加え激しく攪拌する。溶液が均一になったら最後に、BAPS-M 8.61 g (0.020 mol)を加えて1時間激しく攪拌する。このようにして得たポリイミド溶液をテフロン（R）コートしたバットにとり、真空オーブンで、200、660 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、80.0 gのポリイミドを得た。

40

【0123】

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100 gに20において50 g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドである。

（感光性カバーレイフィルムの作製）この可溶性ポリイミド21 gをジオキソラン49 gに溶解させ、固形分重量%（Sc）= 30%の可溶性ポリイミドのワニスを作製した。実施例4の（k）成分の代わりに、（m）上記方法により合成したポリイミド（2種類の酸二無水物を共重合したもの）を用いること以外は、実施例4と全く同じ方法で各成分を混合して

50

感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法で感光性カバーレイフィルムを作製した。この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では340、吸湿条件でも330まで合格であった。

【0124】

また、耐薬品性試験においても、(1)～(6)のすべての薬品に対して耐性があり合格であった。現像性試験では、100 μ m \times 100 μ m角の穴は現像できており、合格であった。

(実施例5)ポリイミドの原料として、前記BSAAおよびs-BPDAと示す)、ジアミンとして前記BAPS-Mを、シリコンジアミン、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を用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)およびジオキサランを用いた。

(ポリイミド樹脂の合成)攪拌機を設置した500 mlのセパラブルフラスコにBSAA 26.02 g (0.050 mol)、DMF 30 gを入れて攪拌機で攪拌して溶解させ、溶解したらs-BPDA 14.71 g (0.050 mol)とDMF 20 gを加えてさらに激しく攪拌する。次に、ジアミン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 18.31 g (0.050 mol)をDMF 30 gに溶解して加えて激しく攪拌し、溶液が均一になったらさらに、シリコンジアミンKF-8010(信越シリコーン製)24.90 g (0.030 mol)を加え激しく攪拌する。溶液が均一になったら最後に、BAPS-M 8.61 g (0.020 mol)を加えて1時間激しく攪拌する。このようにして得たポリイミド溶液をテフロン(R)コートしたバットにとり、真空オーブンで、200、660 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、83.5 gのポリイミドを得た。

【0125】

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100 gに20において50 g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドである。

(感光性カバーレイフィルムの作製)この可溶性ポリイミド30 gをジオキサラン70 gに溶解させ、固形分重量%(Sc) = 30%の可溶性ポリイミドのワニスを作製した。実施例4の(k)成分の代わりに、(n)上記方法により合成したポリイミドを用いること以外は、実施例4と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法で感光性カバーレイフィルムを作製した。この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件でも吸湿条件でも350まで合格であった。

【0126】

また、耐薬品性試験においても、(1)～(6)のすべての薬品に対して耐性があり合格であった。現像性試験では、100 μ m \times 100 μ m角の穴は現像できており、合格であった。

【0127】

【比較例1】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法で感光性カバーレイフィルムを作製した。

(p)メチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸 = 55/8/15/22の共重合割合(重量基準)で合成した共重合重合体 50重量部 (b)ビスフェノールA EO変性(m+n 30)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 10重量部 (f)ビスフェノールF EO変性(m+n 4)ジアクリレート(東亜合成(株)製アロニックスM-208) 10重量部 (c)トリプロモフェニルアクリレート(第一工業製薬(株)製BR-31) 30重量部 (d)ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア819) 1重量部この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では280、吸湿条件でも250まで合格と、耐熱性に劣っている。

【0128】

また、耐薬品性試験においては、(3)2規定の塩酸、(4)2規定の硫酸については合格であったが、(1)イソプロパノール(IPA)や(2)メチルエチルケトン(ME

10

20

30

40

50

K)へ浸漬するとカバーレイに膨れが生じ、(5)2規定の水酸化ナトリウム水溶液へ浸漬するとカバーレイフィルムが溶解して、膜厚が40%以下になり不合格であった。現像性試験では、100 μ m \times 100 μ m角の穴は現像できており、合格であった。

【0129】

このように、ポリイミド樹脂でない共重合体を用いた感光性フィルムは、耐熱性および耐薬品性に劣る。

【0130】

【比較例2】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法で感光性カバーレイフィルムを作製した。

(p)メチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸=55/8/15/22の共重合割合(重量基準)で合成した共重合重合体60重量部(f)ビスフェノールFEO変性(m+n=4)ジアクリレート(東亜合成(株)製アロニックスM-208)15重量部(n)エポキシ樹脂(東亜合成(株)製エピコート828)5重量部(c)トリプロモフェニルアクリレート(第一工業製薬(株)製BR-31)15重量部(d)ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア819)1重量部この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では310、吸湿条件でも280まで合格と、耐熱性に劣っている。

【0131】

また、耐薬品性試験においては、(3)2規定の塩酸、(4)2規定の硫酸への耐性はあり合格であったが、(1)イソプロパノール(IPA)へ浸漬するとカバーレイが剥離し、(2)メチルエチルケトン(MEK)へ浸漬するとカバーレイに膨れが生じ、(5)2規定の水酸化ナトリウム水溶液へ浸漬するとカバーレイフィルムが溶解して、膜厚が40%以下になり不合格であった。現像性試験では、100 μ m \times 100 μ m角の穴は現像できており、合格であった。このように、ポリイミド樹脂でない共重合体を用いた感光性フィルムは、耐熱性および耐薬品性に劣る。

【0132】

【発明の効果】

(A)芳香環を有する可溶性ポリイミド、(B)(メタ)アクリル系化合物、(C)リン、ハロゲン及びシロキサン部位からなる群から選ばれる少なくとも1個以上の原子および/又は部位が共有結合している化合物、(D)光反応開始剤および/または増感剤を必須成分とする感光性樹脂組成物を用いることにより、アルカリ水溶液で現像可能であり、かつ耐熱性や耐薬品性に優れる感光性カバーレイフィルムを作製できる。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-265571(JP,A)
特開平02-000870(JP,A)
特開平05-247211(JP,A)
特開昭63-027828(JP,A)
特開昭63-027834(JP,A)
特開2001-075270(JP,A)
特開2002-351073(JP,A)
特開2003-140339(JP,A)
特開平11-052572(JP,A)
特開平09-100350(JP,A)
特開平08-253677(JP,A)
特開平06-200216(JP,A)
特開平06-011830(JP,A)
特開2000-034347(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,
H05K 3/28