

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)

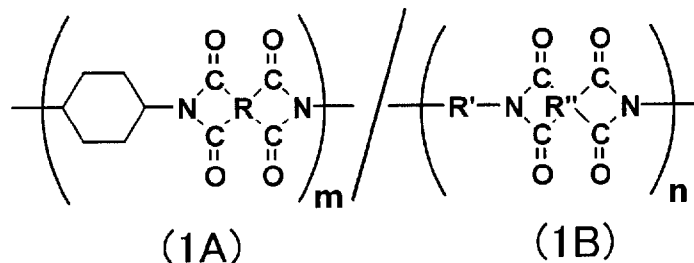


(10) 国際公開番号
WO 2014/174838 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01) *G03F 7/037* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/002284
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 23 日(23.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-092388 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福川 健一(FUKUKAWA, Kenichi). 岡崎 真喜(OKAZAKI, Masaki). 坂田 佳広(SAKATA, Yoshihiro). 浦上 達宣(URAKAMI, Tatsuhiko). 大久保 敦(OKUBO, Atsushi).
- (74) 代理人: 鷺田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 1-23-7 新宿ファーストウェスト 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BLOCK POLYIMIDE, BLOCK POLYAMIDE ACID IMIDE AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ブロックポリイミドおよびブロックポリアミド酸イミド、ならびにその用途



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a block polyamide acid imide having an appropriate solubility in alkaline aqueous solutions, and block polyimides that are obtained using same and have high transparency and a low coefficient of thermal expansion (low CTE). This block polyimide comprises blocks configured from repeating structural units represented by formula (1A) and blocks configured from repeating structural units represented by formula (1B).

(57) 要約: 本発明の目的は、アルカリ水溶液に対する適度な溶解性を有するブロックポリアミド酸イミド、およびそれを用いて得られる、高い透明性と低熱膨張係数(低CTE)とを有するブロックポリイミドを提供することである。本発明のブロックポリイミドは、下記式(1A)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックと、下記式(1B)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックとを含む。

WO 2014/174838 A1

明 細 書

発明の名称：

ブロックポリイミドおよびブロックポリアミド酸イミド、ならびにその用途

技術分野

[0001] 本発明は、ブロックポリイミドおよびブロックポリアミド酸イミド、ならびにその用途に関する。

背景技術

[0002] ポリイミドは、一般的に、他の汎用樹脂やエンジニアリングプラスチックと比べて、優れた耐熱性、機械特性、電気特性を有している。そのため、成形材料、複合材料、電気・電子材料、光学材料などとして、様々な用途で幅広く用いられている。

[0003] 例えば、HDD用サスペンション基板や半導体パッケージ基板などの回路基板は、通常、基板と、パターニングされたポリイミド樹脂層とを有する。基板は、金属基板または回路パターンを有する基板などであり；当該基板とポリイミド樹脂層の熱膨張係数（CTE）の差が大きく異なると、使用環境時の熱などにより、回路基板に反りが発生しやすい。そのような回路基板は、正確な実装を維持できないことから、熱などによる回路基板の反りを低減することが求められる。

[0004] また、パターニングされたポリイミド層は、通常、感光性ポリイミド前駆体組成物層を、パターンを有するフォトリソマスクを介して露光した後；アルカリ溶液で現像処理（エッチング）して得られる。そのため、感光性ポリイミド前駆体組成物層は、露光光（特にi線）を透過させる十分な透明性と、アルカリ溶液に対する適度な溶解性とを有することが求められる。

[0005] 透明性が高く、かつ熱膨張係数（CTE）が低いポリイミドとして、シクロヘキサジアミン（CHDA）をジアミン成分として含むポリイミドが知られている（特許文献1、2、3、および4を参照）。シクロヘキサジア

ミンをジアミン成分とするポリイミドは、熱膨張係数（ＣＴＥ）が低く（例えば特許文献１の実施例３を参照）；脂環構造を有することから、芳香族系ポリイミドよりも高い透明性を有しうる。一方で、シクロヘキサンジアミンは、一般的に高価であるため、ＮＢＤＡ（ノルボルネンジアミン）などの他のジアミンとを組み合わせで低コスト化が図られている（例えば、特許文献２および５）。特許文献５では、シクロヘキサンジアミン由来の構造を含むアミド酸オリゴマーと、他のジアミン（例えばノルボルネンジアミン）由来の構造を含むイミドオリゴマーのブロック共重合体は、高い透明性と低い熱膨張係数（ＣＴＥ）とを有することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献１：特開２００７－１６９３０４号公報
特許文献２：特開２００８－８１７１８号公報
特許文献３：特開２００７－２３１２２４号公報
特許文献４：特開平９－１７６３１５号公報
特許文献５：国際公開第２０１０／１１３４１２号

発明の概要

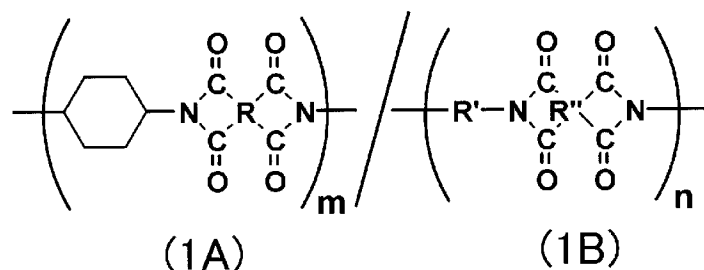
発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献５に記載のブロックポリアミド酸イミドを含む層は、アルカリ水溶液に対する溶解性が低く、アルカリ水溶液によるパターンニングを行うことができなかった。一方、（イミド骨格を有しない）ポリアミド酸を含む層は、過剰に溶解しすぎることから、高精度なパターンニングを行うことができないという問題があった。
- [0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、アルカリ水溶液に対する適度な溶解性を有するブロックポリアミド酸イミド、およびそれにより得られる、高い透明性と低い熱膨張係数（ＣＴＥ）とを有するブロックポリイミドを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] [1] 下記式(1A)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックと、下記式(1B)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックとを含む、ブロックポリイミド。

[化1]



(式(1A)または式(1B)において、

mは、式(1A)で表される繰返し構造単位の繰返し数を示し、nは、式(1B)で表される繰返し構造単位の繰返し数を示し、かつ

ブロックポリイミドに含まれる式(1A)で表される繰返し構造単位の総数を、式(1A)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックの数で割った値をmの平均値とし；ブロックポリイミドに含まれる式(1B)で表される繰返し構造単位の総数を、式(1B)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックの数で割った値をnの平均値としたとき、mの平均値：nの平均値＝10未満：0超～9超：1未満であり、

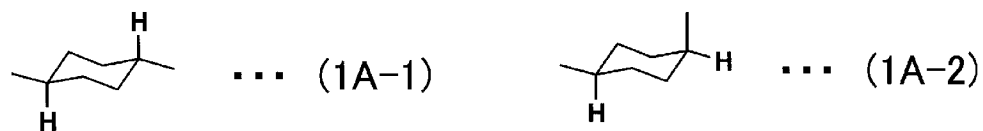
RおよびR'はそれぞれ独立して、炭素数4～27の4価の基であり；かつ単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基もしくは縮合多環式芳香族基であるか、環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であるか、または芳香族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基であり、

R'は、炭素数4～51の2価の基であり；かつ単環式脂肪族基（但し、1,4-シクロヘキシレン基を除く）、縮合多環式脂肪族基、または環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基である）

[2] 前記mの平均値とnの平均値は、それぞれ独立して、2～1000である、[1]に記載のブロックポリイミド。

[3] 前記式(1A)で表される繰返し構造単位におけるシクロヘキサン骨格が、下記式(1A-1)で表されるトランス体および下記式(1A-2)で表されるシス体からなり、前記トランス体と前記シス体のモル比または質量比は、トランス体：シス体＝10：0～5：5である、[1]または[2]に記載のブロックポリイミド。

[化2]



[4] p-クロロフェノール／フェノール＝9／1（重量）の混合溶媒中、濃度0.5 g/dl、35℃で測定した対数粘度の値が、0.1～3.0 dl/gである、[1]～[3]のいずれかに記載のブロックポリイミド。

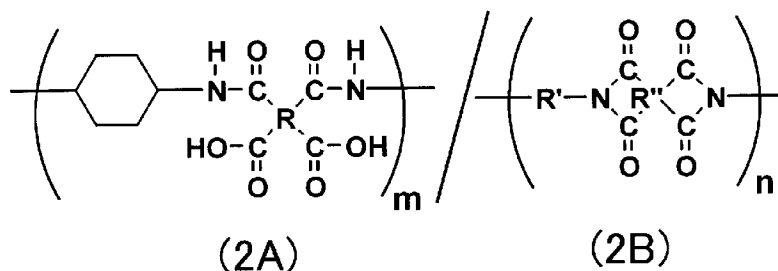
[5] 前記ブロックポリイミドからなるフィルムを、25～350℃の温度範囲で、昇温速度5℃／分、荷重14 g/mm²、引張りモードの条件でTMA測定して得られるガラス転移温度(T_g)が260℃以上である、[1]～[4]のいずれかに記載のブロックポリイミド。

[6] 前記ブロックポリイミドからなるフィルムを、25～350℃の温度範囲で、昇温速度5℃／分、荷重14 g/mm²、引張りモードの条件でTMA測定して得られる熱膨張係数が30 ppm/K以下である、[1]～[5]のいずれかに記載のブロックポリイミド。

[7] 前記ブロックポリイミドからなるフィルムの、JIS K 7105に準じて測定される全光線透過率が80%以上である、[1]～[6]のいずれかに記載のブロックポリイミド。

[0010] [8] 下記式(2A)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックと、下記式(2B)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックとを含む、ブロックポリアミド酸イミド。

[化3]



(式 (2 A) または式 (2 B) において、

m は、式 (2 A) で表される繰返し構造単位の繰返し数を示し、n は、式 (2 B) で表される繰返し構造単位の繰返し数を示し、かつ

ブロックポリアミド酸イミドに含まれる式 (2 A) で表される繰返し構造単位の総数を、式 (2 A) で表される繰返し構造単位で構成されるブロックの数で割った値を m の平均値とし；ブロックポリアミド酸イミドに含まれる式 (2 B) で表される繰返し構造単位の総数を、式 (2 B) で表される繰返し構造単位で構成されるブロックの数で割った値を n の平均値としたとき、m の平均値：n の平均値＝10 未満：0 超～9 超：1 未満であり、

R および R'' は、それぞれ独立して炭素数 4～27 の 4 価の基であり；かつ単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基もしくは縮合多環式芳香族基であるか、環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であるか、または芳香族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基であり；

R' は、炭素数 4～51 の 2 価の基であり；かつ単環式脂肪族基（但し、1, 4-シクロヘキシレン基を除く）、縮合多環式脂肪族基、または環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基である）

[9] 前記 m の平均値と n の平均値は、それぞれ独立して 2～1000 である、[8] に記載のブロックポリアミド酸イミド。

[10] 前記式 (2 B) で表される繰返し構造単位からなるポリイミドが、非プロトン性極性溶媒に溶解可能である、[8] または [9] に記載の

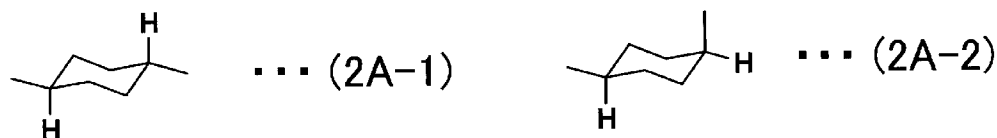
ブロックポリアミド酸イミド。

[11] N-メチル-2-ピロリドン溶媒中、または、N, N-ジメチルアセトアミド溶媒中、濃度0.5 g/dl、35℃で測定した対数粘度の値が0.1～3.0 dl/gである、[8]～[10]のいずれかに記載のブロックポリアミド酸イミド。

[12] 前記ブロックポリアミド酸イミドからなる、残存溶剂量が10質量%であり、厚み15 μmのドライフィルムを、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して測定される20℃での溶解速度が、5～60 μm/分の範囲である、[8]～[11]のいずれかに記載のブロックポリアミド酸イミド。

[0011] [13] [8]～[12]のいずれかに記載のブロックポリアミド酸イミドの製造方法であって、前記式(2A)で表される繰返し構造単位で構成されるポリアミド酸と、式(2B)で表される繰返し構造単位で構成され、非プロトン性極性溶媒に溶解可能なポリイミドとを非プロトン性極性溶媒中で反応させるステップを含み、前記式(2A)で表される繰返し構造単位におけるシクロヘキサン骨格が、下記式(2A-1)で表されるトランス体および下記式(2A-2)で表されるシス体からなり、トランス体とシス体のモル比または質量比は、トランス体：シス体＝10：0～5：5である、ブロックポリアミド酸イミドの製造方法。

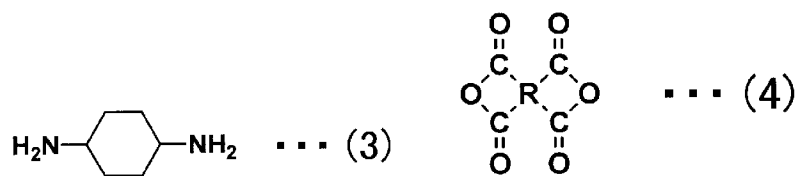
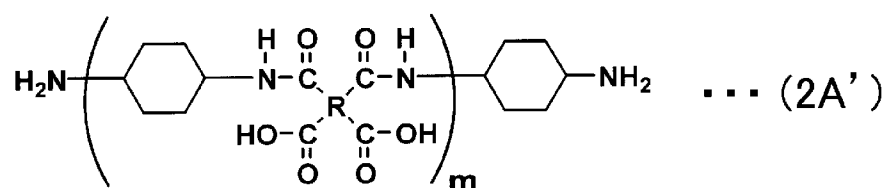
[化4]



[14] [8]～[12]のいずれかに記載のブロックポリアミド酸イミドの製造方法であって、下記式(2A')で表されるアミン末端ポリアミド酸と、下記式(2B')で表される酸無水物末端ポリイミドとを、非プロトン性極性溶媒中で反応させるステップを含み、式(2A')で表されるアミン末端ポリアミド酸は、式(3)で表される1,4-シクロヘキサジアミ

ンと、式（４）で表されるテトラカルボン酸二無水物から得られ；そのモル比（式（３）で表されるジアミン／式（４）で表されるテトラカルボン酸二無水物）が、１を超えて２以下であり、式（２Ｂ'）で表される酸無水物末端ポリイミドは、式（５）で表されるジアミンと、式（６）で表されるテトラカルボン酸二無水物から得られ；そのモル比（式（５）で表されるジアミン／式（６）で表されるテトラカルボン酸二無水物）が、０．５以上であって１未満である、ブロックポリアミド酸イミドの製造方法。

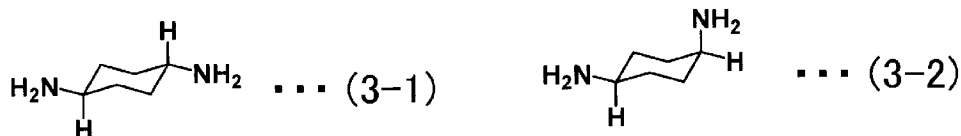
[化5]



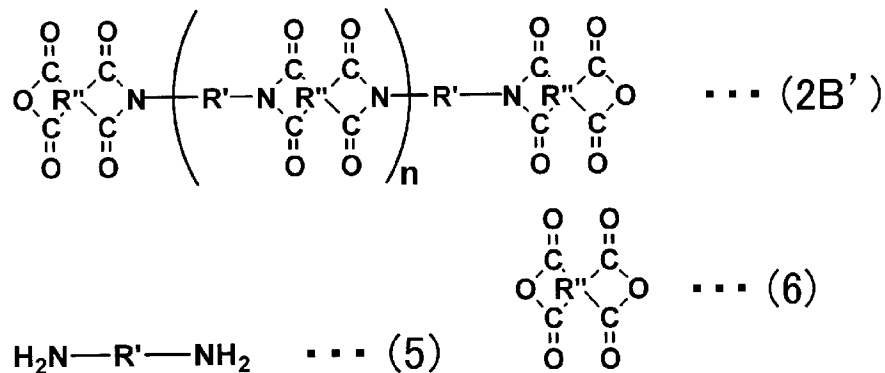
（式（２Ａ'）または式（４）において、

Rは、炭素数４～２７の４価の基であり；かつ単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基もしくは縮合多環式芳香族基であるか、環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であるか、または芳香族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基であり、式（３）で表される１，４-シクロヘキサジアミンは、下記式（３－１）で表されるトランス体、および下記式（３－２）で表されるシス体からなり；トランス体とシス体のモル比または質量比は、トランス体：シス体＝１０：０～５：５である）

[化6]



[化7]



(式(2B') または式(5)において、R' は、炭素数4～51の2価の基であり；かつ単環式脂肪族基（但し、1,4-シクロヘキシレン基を除く）、縮合多環式脂肪族基、環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であり、

式(2B') または式(6)において、R'' は、炭素数4～27の4価の基であり；かつ単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基もしくは縮合多環式芳香族基であるか、環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であるか、または芳香族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基である)

[15] [13] または [14] で得られたブロックポリアミド酸イミドを、熱的または化学的にイミド化するステップを含む、[1]～[7]のいずれかに記載のブロックポリイミドの製造方法。

[0012] [16] [8]～[12]のいずれかに記載のブロックポリアミド酸イミドを含む、ドライフィルム。

[17] [8]～[12]のいずれかに記載のブロックポリアミド酸イミドを含む、層間絶縁膜用材料。

[18] [8]～[12]のいずれかに記載のブロックポリアミド酸イミドと、溶媒とを含む、ブロックポリアミド酸イミドワニス。

[19] [8]～[12]のいずれかに記載のブロックポリアミド酸イミドと、光重合性化合物と、光重合開始剤とを含む、感光性樹脂組成物。

[20] 金属基板と、[16]に記載のドライフィルムとを含む、積層

体。

〔21〕 基板と、パターニングされた〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のブロックポリイミドを含む層と、パターニングされた導体層とを含む、回路基板。

〔22〕 前記回路基板は、サスペンション基板または半導体パッケージ基板である、〔21〕に記載の回路基板。

〔23〕 基板と〔19〕に記載の感光性樹脂組成物からなる層とを含む積層体を得る工程と、前記積層体の感光性樹脂組成物からなる層上に、パターニングされたフォトリソマスクを配置する工程と、前記感光性樹脂組成物からなる層を、前記フォトリソマスクを介して露光した後、アルカリ水溶液で現像処理して、前記感光性樹脂組成物からなる層をパターニングする工程と、パターニングされた前記感光性樹脂組成物からなる層を加熱して、前記感光性樹脂組成物に含まれるブロックポリアミド酸イミドをイミド化する工程とを含む、回路基板の製造方法。

[0013] 〔24〕 〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のブロックポリイミドを含む、ポリイミドフィルム。

〔25〕 〔24〕に記載のポリイミドフィルムを含む、光学フィルム。

発明の効果

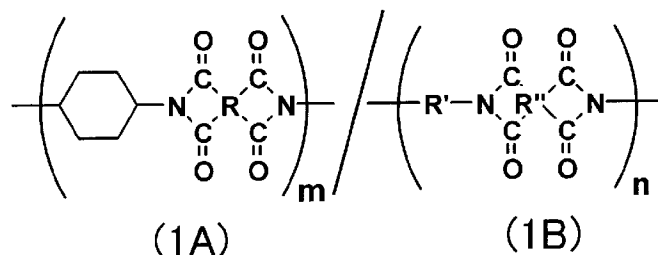
[0014] 本発明によれば、アルカリ水溶液に対する適度な溶解性を有するブロックポリアミド酸イミド、およびそれを用いて得られる、高い透明性と低CTEとを有するブロックポリイミドを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 1. ブロックポリイミド

本発明のブロックポリイミドは、式（1A）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックと、式（1B）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックとを含む。

[化8]



[0016] 式(1A)で表される繰返し構造単位は、1,4-シクロヘキサジアミンとテトラカルボン酸無水物とを反応させて得られるイミドブロックであり；式(1B)で表される繰返し構造単位は、1,4-シクロヘキサジアミン以外の他のジアミンとテトラカルボン酸無水物とを反応させて得られるイミドブロックである。

[0017] 式(1A)のmは、「式(1A)で表される繰返し構造単位で構成されるブロック」に含まれる「式(1A)で表される繰返し構造単位」の繰返し数を示し；式(1B)のnは、「式(1B)で表される繰返し構造単位で構成されるブロック」に含まれる「式(1B)で表される繰返し構造単位」の繰返し数を示す。

[0018] mの平均値とnの平均値は、それぞれ独立して、2～1000であることが好ましく、5～500であることがさらに好ましい。mの平均値とは、本発明のブロックポリイミドに含まれる、「式(1A)で表される繰返し構造単位の総数」を、「式(1A)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックの数」で割った値である。nの平均値とは、本発明のブロックポリイミドに含まれる、「式(1B)で表される繰返し構造単位の総数」を、「式(1B)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックの数」で割った値である。

[0019] 各ブロックにおける繰返し構造単位の繰返し数は、例えば以下の方法で測定することができる。すなわち、後述の式(2A')で表されるオリゴマーと標識付封止剤とを反応させて、第1の標識付オリゴマーを得る。同様に、後述の式(2B')で表されるオリゴマーと標識付封止剤とを反応させて第2の標識付オリゴマーを得る。そして、それぞれのオリゴマーの標識付きの

末端基数を、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法などにより定量することによって、各ブロックにおける繰返し構造単位の繰返し数を求めることもできる。また、各ブロックにおける繰返し構造単位の繰返し数は、多角度光散乱光度計（MALLS）を備えたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて、各オリゴマーの絶対分子量を測定して求めることもできる。

[0020] また、 m の平均値と n の平均値の比は、各オリゴマー（アミド酸オリゴマーとイミドオリゴマー）を構成するモノマー（ジアミンとテトラカルボン酸無水物）の仕込み比と、ブロックポリアミド酸イミドを構成する各オリゴマーの仕込み比から、簡易的に求めることもできる。

[0021] さらに、本発明のブロックポリイミドに含まれる、「式（1A）で表される繰返し構造単位で構成されるブロック」の全てにおいて、式（1A）で表される繰返し構造単位の繰返し数が、2以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。また、後述の式（2A'）で表されるオリゴマーと式（2B'）で表されるオリゴマーとの相溶性を損なわない観点では、式（1A）で表される繰返し構造単位の繰返し数は、50以下であることが好ましい。このように、本発明のブロックポリイミドに含まれる「式（1A）で表される繰返し構造単位で構成されるブロック」の全てが、一定数以上の繰返し構造単位を含むことで、そのブロック由来の特性が得られやすくなる。

[0022] さらに、式（1A）で表される繰返し構造単位の繰返し数 m と式（1B）で表される繰返し構造単位の繰返し数 n の比率は、 m の平均値： n の平均値＝10未満：0超～9超：1未満であることが好ましく、 m の平均値： n の平均値＝9.9未満：0.1超～9.1超：0.9未満であることがより好ましい。式（1A）で表される繰返し構造単位の繰返し数 m が一定以上であると、本発明のブロックポリイミドの熱膨張係数が小さくなりやすく、可視光透過率は高まりやすい。一方、シクロヘキサンジアミンは、一般的に高価であるため、式（1A）で表される繰返し構造単位の繰返し数 m の割合を小さくすると、低コスト化を図ることができる。

[0023] 本発明のブロックポリイミドに含まれる、式(1A)で表される繰返し構造単位の総数と、式(1B)で表される繰返し構造単位の総数との比も、 $(1A) : (1B) = 10 \text{ 未満} : 0 \text{ 超} \sim 9 \text{ 超} : 1 \text{ 未満}$ であることが好ましく、 $(1A) : (1B) = 9.9 \text{ 未満} : 0.1 \text{ 超} \sim 9.1 \text{ 超} : 0.9 \text{ 未満}$ であることがより好ましい。

[0024] また、「式(1A)で表される繰返し構造単位で構成されるブロック」を含む本発明のブロックポリイミドは、「式(1A)で表される繰返し構造単位」を含むランダムポリイミドと比較して、シクロヘキサジアミン由来の特性、特に低熱膨張係数を発現しやすい。

[0025] 式(1A)におけるシクロヘキサン骨格は、1,4-シクロヘキサジアミンから誘導される基である。式(1A)におけるシクロヘキサン骨格は、式(1A-1)で表されるトランス体と、式(1A-2)で表されるシス体とを有しうる。

[化9]



[0026] 式(1A)におけるシクロヘキサン骨格のトランス体とシス体とのモル比または質量比は、トランス体：シス体＝10：0～5：5であることが好ましく、トランス体：シス体＝10：0～7：3であることがより好ましい。トランス体の割合が高くなると、一般的に分子量が増大しやすいため、自己支持性のある膜の形成が容易になり、フィルムを形成しやすくなる。

[0027] 式(1A)におけるRは、テトラカルボン酸二無水物から誘導される基であり；4価の基、好ましくは炭素数4～27の4価の基である。さらに、Rは、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基もしくは縮合多環式芳香族基であるか；環式脂肪族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であるか；または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基であることが好ましい。

[0028] 式(1A)におけるRを得るためのテトラカルボン酸二無水物は、例えば芳香族テトラカルボン酸二無水物または脂環式テトラカルボン酸二無水物でありうる。

[0029] 芳香族テトラカルボン酸二無水物の例には、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物、2,2-ビス[(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,3-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシベンゾイル)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシベンゾイル)ベンゼン二無水物、1,3-ビス(2,3-ジカルボキシベンゾイル)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(2,3-ジカルボキシベンゾイル)ベンゼン二無水物、4,4'-イソ

フタロイルジフタリックアンハイドライドジアゾジフェニルメタン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ジアゾジフェニルメタン-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-チオキサントントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラキノントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-キサントントトラカルボン酸二無水物、エチレントトラカルボン酸二無水物、フルオレニリデンビス無水フタル酸などが含まれる。

[0030] 脂環式テトラカルボン酸二無水物の例には、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[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、ビスクロ[2.2.2]オクタン-2, 3, 5, 6-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、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5-トリカルボン酸-6-酢酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロ-1, 4, 5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、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-ジカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物などが含まれる。

[0031] テトラカルボン酸二無水物がベンゼン環などの芳香環を含む場合には、芳香環上の水素原子の一部もしくは全ては、フルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、およびトリフルオロメトキシ基などから選ばれる基で置換されていてもよい。また、テトラカルボン酸二無水物がベンゼン環などの芳香環を含む場合には、目的に応じて、エチニル基、ベンゾシクロブテン-4'-イル基、ビニル基、アリル基、シアノ基、イソシアネート基、ニトリロ基、及びイソプロペニル基などから選ばれる架橋点となる基を有していてもよい。テトラカルボン酸二無水物には、好ましくは成形加工性を損なわない範囲内で、ビニレン基、ビニリデン基、およびエチニリデン基などの

架橋点となる基を、主鎖骨格中に組み込まれていてもよい。

[0032] なお、テトラカルボン酸二無水物の一部は、ヘキサカルボン酸三無水物類、オクタカルボン酸四無水物類であってもよい。ポリアミドまたはポリイミドに分岐を導入するためである。

[0033] これらテトラカルボン酸二無水物は単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0034] 式(1B)におけるR'は、1,4-シクロヘキサンジアミン以外の他のジアミンから誘導される基であり; 1,4-シクロヘキシレン基以外の2価の基、好ましくは炭素数が4~51の2価の基である。具体的には、R'は、単環式脂肪族基(ただし、1,4-シクロヘキシレン基を除く)、縮合多環式脂肪族基、または環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であることが好ましい。

[0035] 式(1B)におけるR'を得るための1,4-シクロヘキサンジアミン以外の他のジアミンは、ブロックポリイミドを含むフィルムの透明性を高めるためには、脂環式ジアミンであることが好ましい。

[0036] 脂環式ジアミンの例には、シクロブタンジアミン、ジ(アミノメチル)シクロヘキサン〔トランス-1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなどを含むビス(アミノメチル)シクロヘキサン〕、ジアミノビスシクロヘプタン、ジアミノメチルビスシクロヘプタン(ノルボルナンジアミンなどのノルボルナンジアミン類を含む)、ジアミノオキシビスシクロヘプタン、ジアミノメチルオキシビスシクロヘプタン(オキサノルボルナンジアミンを含む)、イソホロンジアミン、ジアミノトリシクロデカン、ジアミノメチルトリシクロデカン、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン〔またはメチレンビス(シクロヘキシルアミン)〕、ビス(アミノシクロヘキシル)イソプロピリデンなどが含まれる。

[0037] 式(1B)におけるR''は、テトラカルボン酸二無水物由来の基であり; 4価の基、好ましくは炭素数4~27の4価の基である。R''は、式(1A)におけるRと同様に定義されうる。

[0038] 式(1B)で表される繰返し構造単位で構成されるポリイミドまたはイミドオリゴマーは、非プロトン性極性溶媒に溶解することが好ましい。非プロトン性極性溶媒とは、例えば非プロトン性アミド系溶媒が有効であり；非プロトン性アミド系溶媒の例には、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホロトリアミドなどが含まれ；これらアミド系溶媒の中でも、好ましくはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンである。溶解するとは、溶解量が10g/l以上であり、好ましくは100g/l以上であることを意味する。

[0039] 後述の通り、本発明のブロックポリイミドは、式(2B)で表される繰返し構造単位で構成されるイミドオリゴマーと、式(2A)で表される繰返し構造単位で構成されるアミド酸オリゴマーとを、非プロトン性極性溶媒中にて反応させて、ブロックポリアミド酸イミドを得て；それをイミド化することで得られる。ここで、式(2B)で表される繰返し構造単位で構成されるポリイミドが非プロトン性極性溶媒に溶解できれば、式(2B)で表される繰返し構造単位で構成されるイミドオリゴマーと、式(2A)で表される繰返し構造単位で構成されるアミド酸オリゴマーとが均一に混合され、容易にブロックポリアミド酸イミドを得ることができる。

[0040] 本発明のブロックポリイミドの、p-クロロフェノール/フェノール=9/1(重量)の混合溶媒とする溶液(濃度0.5g/dl)の35℃で測定した対数粘度は、0.1~3.0dl/gであることが好ましい。この範囲であれば、実用的な分子量であり、所望の固形分濃度で塗布が容易となる。対数粘度が高すぎる場合、一般的に重合が困難となり、また、溶解性が低くなることもある。

[0041] 本発明のブロックポリイミドからなるフィルムのガラス転移温度(T_g)は、高い耐熱性を得るためなどから、260℃以上であることが好ましく、

280℃以上であることがより好ましい。

[0042] フィルムのガラス転移温度は、以下の手順で測定することができる。即ち、ブロックポリイミドからなる試験片（5mm×22mm）を、測定装置TMA-50（島津製作所製）を用いてTMA測定を行う。測定条件は、25～350℃の温度範囲で、昇温速度5℃/分、荷重14g/mm²、引張りモードとしうる。そして、得られた温度－試験片伸び曲線の変曲点から、ガラス転移温度（T_g）を求める。

[0043] 本発明のブロックポリイミドからなるフィルムの熱線膨張率は、後述する回路基板の反りを低減するためなどから、30ppm/K以下であることが好ましく、20ppm/K以下であることがより好ましい。フィルムの熱膨張係数は、前述のTMA測定で得られた温度－試験片伸び曲線の、100～200℃の範囲における傾きから求めることができる。

[0044] 本発明のブロックポリイミドからなるフィルムの、JIS K 7105に準じて測定される全光線透過率が80%以上であることが好ましく、82%以上であることがより好ましい。前述の全光線透過率は、厚み15μmのブロックポリイミドからなるフィルムにおける全光線透過率であることが好ましい。

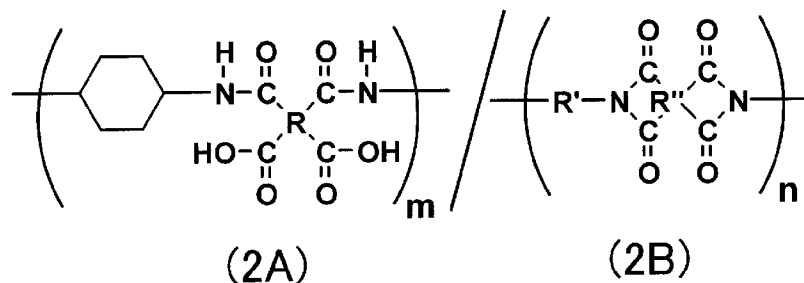
[0045] このように、本発明のブロックポリイミドは、式（1A）で表される繰返し構造単位の繰返し数mの平均値が高めに調整されている。そのため、本発明のブロックポリイミドからなるフィルムは、低い熱膨張係数（CTE）を有しうる。また、本発明のブロックポリイミドは、式（1A）と式（1B）を構成するジアミンユニットが、いずれも環式脂肪族基であることから、そのフィルムは高い透明性を有しうる。

[0046] 本発明のブロックポリイミドは、フィルムとして用いられてもよい。本発明におけるフィルムには、層も含まれる。即ち、本発明のポリイミドフィルムは、本発明のブロックポリイミドを含み、必要に応じて光重合性化合物の硬化物などの他の成分をさらに含んでもよい。

[0047] 2. ブロックポリアミド酸イミド

本発明のブロックポリアミド酸イミドは、下記式（2A）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックと、式（2B）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックとを含む。

[化10]



[0048] 本発明のブロックポリアミド酸イミドは、前述のブロックポリイミドの前駆体ともなる。すなわち、式（2A）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックは、前述の式（1A）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックと対応し；式（2B）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックは、前述の式（1B）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックと対応する。したがって、式（2A）におけるRおよびmは、式（1A）におけるRおよびmと同様に定義される。同様に、式（2B）におけるR'、R'およびnは、式（1B）におけるR'、R'およびnと同様に定義される。

[0049] 即ち、式（2A）で表される繰返し構造単位の繰返し数mと式（2B）で表される繰返し構造単位の繰返し数nの比率は、mの平均値：nの平均値＝10未満：0超～9超：1未満であることが好ましく、mの平均値：nの平均値＝9.9未満：0.1超～9.1超：0.9未満であることがより好ましい。式（2A）で表される繰返し構造単位の繰返し数mが10であると、現像処理時に、ブロックポリアミド酸イミドがアルカリ水溶液に対して溶けすぎるため、精度の高いパターンニングを行いにくい。一方、繰返し数mが9以下であると、現像処理時に、ブロックポリアミド酸イミドがアルカリ水溶液に対して溶解しにくく、十分なパターンニングを行うことができない。

[0050] N-メチル-2-ピロリドンを溶媒としたときの、本発明のブロックポリアミド酸イミド溶液（濃度0.5 g/dl）の35℃での対数粘度は、0.1～3

、 0.1 g/dl であることが好ましい。ポリアミド酸溶液の塗布が容易になるので、ワニスとしての有用性が高まる。

[0051] ブロックポリアミド酸イミドからなる厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ のドライフィルムを、 $2.38\text{ }\%$ のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して測定される 20°C での溶解速度が、 $5\sim 60\text{ }\mu\text{m/分}$ であることが好ましく、 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m/分}$ であることがより好ましい。

[0052] フィルムの溶解速度は、以下の方法で測定することができる。

1) ブロックポリアミド酸イミドのワニスをガラス板やシリコンウェハなどの基材上に塗布する。得られた塗膜を有する基材を、窒素気流下、 80°C で 15 分間乾燥（プリベイク）する。乾燥（プリベイク）後の塗膜（ドライフィルム）の残存溶剂量は $10\text{ }\%$ とし；膜厚は $15\text{ }\mu\text{m}$ としうる。

2) 次に、ドライフィルムを有する基材を、 20°C に調整された濃度 $2.38\text{ }\%$ のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液に、上記基材を振動させながら浸漬する。振動は、超音波、水流または振動モータ；好ましくは振動モータで付与しうる。振動周波数は、 1 Hz とする。

3) そして、基材上のドライフィルムが溶解して消失するまでの時間を計測する。フィルムの初期膜厚を、消失するまでの時間で除したものを「溶解速度（単位： $\mu\text{m/分}$ ）」とする。

[0053] ブロックポリアミド酸イミドからなるフィルムのアルカリ水溶液に対する溶解性は、前述の通り、 m の平均値と n の平均値との比率によって調整される。溶解性を高めるためには、例えば m の平均値を大きくし； n の平均値を小さくすればよい。

[0054] このように、本発明のブロックポリアミド酸イミドは、式（2A）で表される繰り返し構造単位の繰り返し数 m の平均値が高めに調整されていることから、該ブロックポリアミド酸イミドを含むフィルムは、アルカリ水溶性に対して適度な溶解性を有しうる。そのため、本発明のブロックポリアミド酸イミドを含むドライフィルムは、露光後の現像処理を、フォトマスクのパターンに応じて高精度に行うことができる。

- [0055] また、本発明のブロックポリアミド酸イミドは、ジアミンユニットが環式脂肪族基で構成されている。それにより、該ブロックポリアミド酸イミドを含むドライフィルムは、良好な透明性を有し、露光光（特に i 線など）を良好に透過させる。
- [0056] 本発明のブロックポリアミド酸イミドは、ワニスまたはドライフィルムとして用いられる。本発明におけるドライフィルムには、層も含まれる。
- [0057] 本発明のブロックポリアミド酸イミドを含むワニスは、溶媒をさらに含む。ワニスのブロックポリアミド酸イミドの濃度は、特に限定されない。濃度が高ければ、乾燥による溶媒除去が容易になることから、例えば 15 wt % 以上であればよい。濃度が過剰に高い場合には、ワニスの塗布が困難になるので、例えば 50 wt % 以下とすればよい。ワニスの溶媒は、非プロトン性極性溶媒であることが好ましい。
- [0058] 本発明のブロックポリアミド酸イミドを含むドライフィルムは、残存溶剤量が一定以下に調整されていることが好ましい。
- [0059] ドライフィルムの残存溶剤量は、アルカリ水溶液に対する溶解性を適度な範囲にするために、3～20 質量%であることが好ましく、10 質量%以下であることがより好ましい。ドライフィルムの残存溶剤量が多いと、アルカリ水溶液に対する溶解速度が高くなりやすい。
- [0060] ドライフィルムの残存溶剤量は、以下の方法で測定することができる。即ち、電気炉型熱分解炉（島津製作所製 PYR-2A（熱分解温度：320℃））と、ガスクロマト質量分析装置（島津製作所製 GC-8A（カラム Uniport HP 80/100 KG-02））とを接続する。そして、ドライフィルムを電気炉型熱分解炉に投入後、即時 320℃加熱して揮発成分を生成させた後；該揮発成分を、ガスクロマト質量分析装置にて分析する。ガスクロマト質量分析装置のインジェクタ温度およびディテクタ温度は 200℃とし；カラム温度は 170℃としうる。得られた GC チャートの該当ピークの面積を算出し、予め準備しておいた溶剤の検量線と照合して溶剤量を求める。

- [0061] ドライフィルムの厚みは、用途にもよるが、回路基板の層間絶縁層などに用いる場合には、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。
- [0062] 本発明のドライフィルムは、キャリアフィルム上に、本発明のブロックポリアミド酸イミドワニスを塗布した後、乾燥（プリベイク）させて得ることができる。乾燥温度は、例えば $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度としうる。
- [0063] キャリアフィルムは、例えばドライフィルムが感光性を有する場合に、キャリアフィルムを介して露光できるような透明性を有し、かつ低透湿性を有することが求められることがある。そのため、キャリアフィルムは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムであることが好ましい。
- [0064] 本発明のドライフィルムの表面は、さらにカバーフィルムで保護されることが好ましい。カバーフィルムは、低透湿性を有するフィルムであれば特に限定されない。
- [0065] 本発明のワニスまたはドライフィルムは、必要に応じて前述の他の成分をさらに含んでもよく；感光性付与成分（光重合性化合物、光重合開始剤など）をさらに含む感光性樹脂組成物であることが好ましい。
- [0066] 感光性樹脂組成物
- 感光性樹脂組成物は、（a）本発明のブロックポリアミド酸イミドと、（b）光重合性化合物と、（c 1）光重合開始剤または（c 2）光重合促進剤とを含み；必要に応じて（d）エポキシ化合物および（e）硬化剤などをさらに含むうる。
- [0067] 感光性樹脂組成物に含まれる（b）光重合性化合物は、2以上の光重合可能な不飽和二重結合を有する化合物である。2以上の光重合可能な不飽和二重結合を有する化合物の例には、（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリル酸、スチレン、 α -アルキルスチレン、ジアリルフタレート類等が含まれ、好ましくは（メタ）アクリレート類である。
- [0068] （メタ）アクリレート類の例には、エチル（メタ）アクリレート、ブチル

(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、オリゴエステル (メタ) モノアクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコール (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-1- (メタ) アクリロキシ-3- (メタ) アクリレート、エポキシアクリレート (例えば、ビスフェノールA型エポキシ (メタ) アクリレート、ノボラック型エポキシ (メタ) アクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ (メタ) アクリレートおよびカルボキシル基含有クレゾールノボラック型エポキシ (メタ) アクリレートなど)、ウレタン (メタ) アクリレートなどが含まれる。

[0069] (b) 光重合性化合物の含有量は、ブロックポリアミド酸イミド100質量部に対して3~400質量部、好ましくは10~100質量部とする。

[0070] 感光性樹脂組成物に含まれる(c1) 光重合開始剤の例には、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸、ベンゾイルエチルエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン等；スルホニウム塩系化合物；オキシムエステル系化合物などが含まれる。(c2) 光重合促進剤の例には、p-ジメチル安息香酸イソアミル、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ジメチルエタノールアミン等が含まれる。(c1) 光重合開始剤と(c2) 光重合促進剤の合計含有量は、光重合性化合物に対して0.05~10質量%程度とする。

[0071] 感光性樹脂組成物は、前述の通り、硬化物の皮膜強度や耐熱性を高めるためなどから、必要に応じて(d) エポキシ化合物や(e) 硬化剤をさらにも含んでもよい。

[0072] (d) エポキシ化合物の例には、トリグリシジルイソシアヌレート、ハイ

ドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールジグリシジルエーテル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂などが含まれる。

[0073] (e) 硬化剤は、潜在性熱硬化剤、常温で固体の熱硬化剤、熱硬化促進剤などでありうる。これらは、従来公知のもの；例えば「新エポキシ樹脂」（昭晃堂刊、昭和60年5月）第164頁～263頁及び第356頁～405頁記載のもの、「架橋剤ハンドブック」（大成社刊、昭和56年10月）第606頁～655頁記載のもののうち、貯蔵安定性の良好なものから1種または2種以上が選択される。

[0074] 潜在性熱硬化剤の例には、三フッ化ホウ素－アミンコンプレックス、ジシアンジアミド（DICY）およびその誘導体；有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル（DAMN）とその誘導体；メラミンとその誘導体；アミンイミド（AI）、ポリアミンの塩等が含まれる。常温で固体の熱硬化剤の例には、メタフェニレンジアミン（MPDA）、ジアミノジフェニルメタン（DDM）、ジアミノジフェニルスルホン（DDS）、チバガイギー社製の「ハードナーHT972」等の芳香族アミン類；無水フタル酸、無水トリメリット酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の芳香族酸無水物；無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の環状脂肪族酸無水物等が含まれる。熱硬化促進剤の例には、アセチルアセトナートZn、アセチルアセトナートCr等のアセチルアセトンの金属塩；エナミン、オクチル酸錫、第4級ホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7およびその2-エチルヘキサン酸塩およびフェノール塩；イミダゾール、イミダゾリウム塩、トリエタノールアミンボレート等が含まれる。

[0075] 感光性樹脂組成物は、必要に応じて（f）有機溶剤や水、（g）その他添加剤をさらに含んでもよい。（g）その他添加剤の例には、組成物の塗布性

を確認し易くするための染顔料やイオン捕集剤；流動性の調整、硬化収縮の低減、粘度の調整、現像を容易にするための有機／無機フィラー；暗反応を防止し、貯蔵安定性を向上させるための重合禁止剤；その他消泡剤；熱重合開始剤等が含まれる。

[0076] 染顔料の例には、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、カーボンプラック、キナクリドンレッド、ジアゾイエロー、酸化チタンなどが含まれる。イオン捕集剤の例には、無機あるいは有機のイオン交換体が含まれる；具体的には、無機イオン交換体イグゼ（東亜合成（株）製）や、イオン交換樹脂「ダイアイオン」（三菱化学（株）製）などが挙げられる。有機／無機フィラーの例には、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、テフロン（登録商標）樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂を、使用する溶剤に不溶となるまで高分子化し微粒子化した有機フィラー類；シリカ、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、天然マイカ、合成マイカ、水酸化アルミニウム、沈降性硫酸バリウム、沈降性炭酸バリウム、チタン酸バリウム、硫酸バリウム等の無機フィラー類などが含まれる。上記フィラーは、1種または2種以上を混合して使用してもよい。上記フィラーは、好ましくは平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子であり、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下の微粒子である。重合禁止剤の例には、ハイドロキノン、フェノチアジン等が含まれる。消泡剤の例には、シリコーン系化合物、炭化水素系化合物等が含まれる。

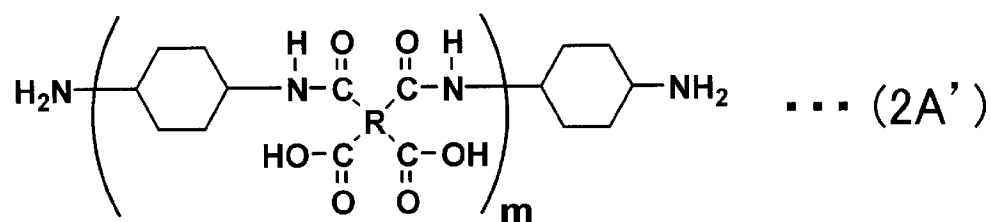
[0077] 3. ブロックポリアミド酸イミドとブロックポリイミドの製造方法

本発明のブロックポリアミド酸イミドは、前記式（2A）で表される繰返し構造単位で構成されるポリアミド酸（アミド酸オリゴマー）と、前記式（2B）で表される繰返し構造単位で構成されるポリイミド（イミドオリゴマー）とを反応させて得ることができる。当該反応は、溶媒中で行うことが好ましく、非プロトン性の極性溶媒中に行うことがより好ましい。

[0078] 本発明のブロックポリアミド酸イミドは、式（2A）で表される繰返し構造単位で構成されるアミド酸オリゴマーを原料とするが、当該アミド酸オリ

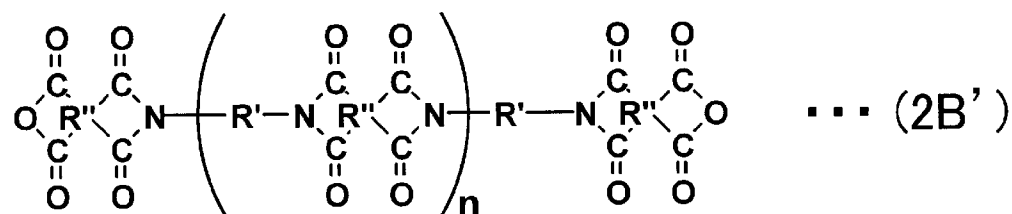
ゴマーは、下記式（2 A'）で表されるように、アミン末端のアミド酸オリゴマーであることが好ましい。式（2 A'）におけるRとmは、式（2 A）におけるRとmと同様に定義される。N-メチル-2-ピロリドンを経過したときの、前記アミド酸オリゴマー溶液（濃度0.5 g/dl）の35℃での対数粘度は、0.1～3.0 dl/gであることが好ましく、0.3～3.0 dl/gであることがより好ましい。

[化11]



[0079] また、本発明のブロックポリアミド酸イミドは、式（2 B）で表される繰返し構造単位で構成されるイミドオリゴマーを原料とするが、当該イミドオリゴマーは、下記式（2 B'）であらわされるように、酸無水物末端のイミドオリゴマーであることが好ましい。式（2 B'）におけるR'とR''とnは、式（2 B）におけるR'とR''とnと同様に定義される。N-メチル-2-ピロリドンを経過したときの、前記イミドオリゴマー溶液（濃度0.5 g/dl）の35℃での対数粘度は、0.01～3.0 dl/gであることが好ましく、0.02～2.0 dl/gであることがより好ましい。

[化12]

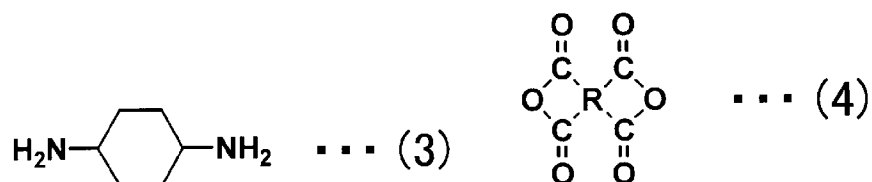


[0080] なお、式（2 A）で表されるアミド酸オリゴマーの末端を、酸無水物末端としたり；式（2 B）で表されるイミドオリゴマーの末端を、アミン末端としたりすると、加熱イミド化反応においてゲル化しやすい。ゲル化の原因は

明確ではないが、過剰なアミン部分や酸無水物構造が、イミド結合以外の余剰な結合を形成し、架橋構造が形成されるからであると推定される。

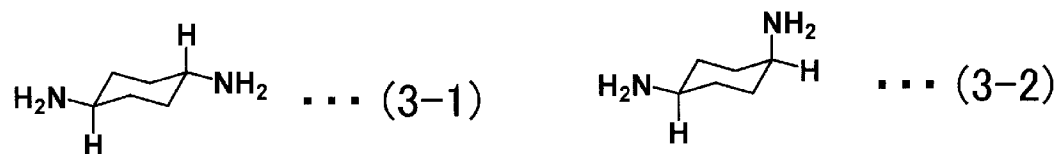
[0081] 式(2A')で表されるアミド酸オリゴマーは、式(3)で示される1,4-シクロヘキサジアミンと、式(4)で示されるテトラカルボン酸二無水物との重付加反応により得られる。ここで、重付加反応させる式(3)のジアミンと、式(4)のテトラカルボン酸二無水物とのモル比率(式(4)のテトラカルボン酸二無水物/式(3)のジアミン)は、0.5以上であって1.0未満であることが好ましく、0.7以上であって1未満であることがより好ましい。分子量が適切に制御されたアミン末端アミド酸オリゴマーを得るためである。

[化13]



[0082] 式(3)で示される1,4-シクロヘキサジアミンは、式(3-1)で表されるトランス体と、式(3-2)で表されるシス体とからなる。反応に供される1,4-シクロヘキサジアミンのうち、トランス体：シス体=10：0～5：5であることが好ましい。トランス体の比率を高くすると、得られるポリイミドをフィルム化したときに、自己支持性のある膜の形成が容易になり、フィルム形成性が高まる。

[化14]

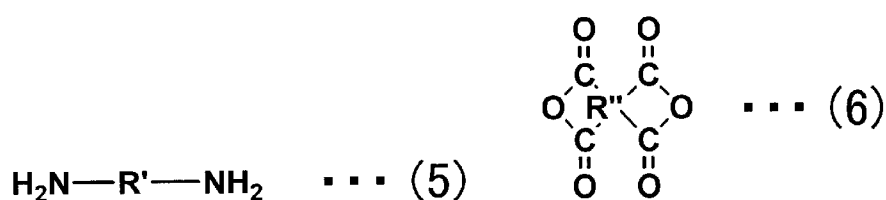


[0083] 式(4)におけるRは、前記式(1A)におけるRと同様に定義される4価の基である。

[0084] 式(2B')で表されるイミドオリゴマーは、式(5)で示されるジアミ

ンと、式（６）で示されるテトラカルボン酸二無水物との脱水縮合反応およびイミド化反応により得られる。ここで脱水縮合反応させる式（５）のジアミンと、式（６）のテトラカルボン酸二無水物とのモル比率（式（５）のジアミン／式（６）のテトラカルボン酸二無水物）は、０．５以上であって１．０未満であることが好ましく、０．７以上であって１未満であることがより好ましい。分子量が適切に制御された酸無水物末端のイミドオリゴマーを得るためである。

[化15]



[0085] ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物との重付加反応または脱水縮合反応は、反応溶媒中で行うことが好ましい。反応溶媒は、非プロトン性極性溶媒または水溶性アルコール系溶媒などでありうるが、好ましくは非プロトン性極性溶媒である。非プロトン性極性溶媒の例には、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホラアミド等；エーテル系化合物である、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-（メトキシメトキシ）エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポ

リプロピレングリコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどが含まれる。水溶性アルコール系溶媒の例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、*tert*-ブチルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ジアセトンアルコールなどが含まれる。

[0086] 重付加反応または脱水縮合反応の溶媒は、これらの溶剤を単独、もしくは二種以上を混合して用いることができる。なかでも、溶媒の好ましい例には、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、もしくはこれらの組み合わせが含まれる。

[0087] 式(2A)で構成されるアミド酸オリゴマー(好ましくは式(2A'))で示される)と、式(2B)で構成されるイミドオリゴマー(好ましくは式(2B'))で示される)とを、非プロトン性極性溶媒中で混合して、ブロックポリアミド酸イミドを得る。非プロトン性極性溶媒は、式(2B)で構成されるイミドオリゴマーを溶解させればよく、特に限定されないが、例えば*N*-メチル-2-ピロリドンなどでありうる。混合方法には、例えば、スリーワンモータ、ホモミキサ、プラネタリミキサ、ホモジナイザ、高粘度材料攪拌脱泡ミキサなどによる混合があり、10~150℃の範囲で加温しながら混練してもよい。

[0088] 得られたブロックポリアミド酸イミドは、イミド化することによりブロックポリイミドに変換されてもよい。イミド化の手段は、特に限定されないものの、熱的または化学的に行えばよい。イミド化するには、例えば以下の手法があるが、特に限定されない。もちろん前述の通り、ワニスを塗膜として、それをイミド化してもよい。

(1) 溶媒中のブロックポリアミド酸イミドを、100~400℃に加熱

して、イミド化する方法（熱イミド化）

（２）溶媒中のブロックポリアミド酸イミドを、無水酢酸などのイミド化剤を用いて化学的にイミド化する方法（化学イミド化）

（３）溶媒中のブロックポリアミド酸イミドを、触媒存在下または不存在下、共沸脱水用溶媒の存在下においてイミド化する方法（共沸脱水閉環法）

[0089] ４．本発明のブロックポリアミド酸イミドの用途

本発明のブロックポリアミド酸イミドは、ワニスまたはドライフィルムとして層間絶縁膜用材料；特に回路基板の層間絶縁膜用材料として好ましく用いることができる。

[0090] 回路基板は、基板と、パターニングされた本発明のブロックポリイミドを含む層と、パターニングされた導体層とを含む。パターニングされた本発明のブロックポリイミドを含む層は、本発明のブロックポリアミド酸イミドを含むワニスまたはドライフィルムから得られ；回路基板の層間絶縁層やカバー絶縁層となる。回路基板は、HDD用サスペンション基板、多層プリント配線板、半導体パッケージ基板などでありうる。

[0091] 基板は、金属基板または内層用回路基板でありうる。金属基板の材質は、銅、銅合金、ステンレスなどでありうる。内層用回路基板は、回路パターンを有する樹脂基板（ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、ポリエステル基板など）でありうる。

[0092] パターニングされた本発明のブロックポリイミドを含む層の厚みは、用途にもよるが、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることがより好ましい。

[0093] 配線回路パターンからなる導体層の材質は、銅、銅合金、インジウム錫酸化物（ITO）、グラフェン、有機導電体などでありうる。導体層は、例えば無電解メッキ等により形成されうる。

[0094] このような回路基板は、本発明のブロックポリアミド酸イミドを含むワニスまたはドライフィルムを用いて作製することができる。なかでも、製造プロセスを簡易化できることから、感光性を有する本発明のブロックポリアミ

ド酸イミドを含むワニスまたはドライフィルム（前述の感光性樹脂組成物）を用いて作製することが好ましい。

[0095] 即ち、回路基板は、１）基板と本発明のブロックポリアミド酸イミドを含む前述の感光性樹脂組成物からなる層とを含む積層体を得る工程；２）感光性樹脂組成物からなる層上に、パターンを有するフォトマスクを配置する工程；３）感光性樹脂組成物からなる層を、フォトマスクを介して露光した後、アルカリ水溶液で現像処理して感光性樹脂組成物からなる層をパターンニングする工程；および４）パターンニングされた感光性樹脂組成物からなる層を加熱して、該樹脂組成物に含まれるブロックポリアミド酸イミドをイミド化する工程を経て製造されうる。

[0096] １）の工程では、基板と本発明のブロックポリアミド酸イミドを含む感光性樹脂組成物からなる層とを含む積層体を得る。

[0097] 基板は、例えばＨＤＤ用サスペンション基板の層間絶縁層を得る場合は、ステンレス箔等の金属基板を準備すればよい。半導体パッケージ基板の層間絶縁層（ビルドアップ材料）を得る場合は、内層用回路基板を準備すればよい。

[0098] 積層体は、基板上に、ブロックポリアミド酸イミドワニスを塗布した後、乾燥させて得てもよい；基板とブロックポリアミド酸イミドを含むドライフィルムとを真空ラミネートして得てもよい。真空ラミネートは、例えば基板を８０～１２０℃で加熱しながら行うことができる。

[0099] ２）の工程では、積層体の感光性樹脂組成物からなる層上にパターンを有するフォトマスクを配置する。フォトマスクのパターンの最小幅（線隔）は、１０μm以下、好ましくは１μm以下、より好ましくは０．５μm以下でありうる。

[0100] ３）の工程では、感光性樹脂組成物からなる層を、フォトマスクを介して露光した後、アルカリ水溶液で現像処理して、感光性樹脂組成物からなる層をパターンニングする。

[0101] 露光光は、電子線、Ｘ線、紫外線（ｉ線を含む）、可視光線（ｇ線を含む）

）などであり、好ましくは紫外線または可視光線である。光源は、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、ハロゲンランプなどでありうる。露光量は、 $100 \sim 5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度としうる。

[0102] 現像処理に用いるアルカリ水溶液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の水溶液、炭酸ナトリウム水溶液等でありうる。アルカリ濃度は、 $1 \sim 10$ 重量%の範囲としうる。

[0103] 4）の工程では、パターニングされた感光性樹脂組成物からなる層を加熱して、該樹脂組成物に含まれるブロックポリアミド酸イミドをイミド化して、パターニングされたブロックポリイミドを含む層を得る。イミド化は、減圧下または不活性ガス雰囲気下で、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度で数時間、加熱して行うことが好ましい。

[0104] 前述の通り、本発明のブロックポリアミド酸イミドを含む感光性樹脂組成物からなる層は、良好な透明性を有する。それにより、i線（ 365 nm ）やg線（ 436 nm ）などの露光光を良好に透過させることができる。さらに、本発明のブロックポリアミド酸イミドを含む感光性樹脂組成物からなる層は、アルカリ水溶性に対する適度な溶解性を有する。そのため、本発明の感光性樹脂組成物からなる層は、現像処理により、フォトマスクのパターンに応じた高精度なパターニングを行うことができる。

[0105] また、得られるパターニングされた本発明のブロックポリイミドを含む層は、低い熱膨張係数（低CTE）を有する。そのため、得られる回路基板の熱などによる反りを低減することができる。

[0106] また、本発明のブロックポリアミド酸イミドを含むワニスまたはドライフィルムが感光性を有しない場合、以下の方法でパターニングされたブロックポリイミドを含む層を得てもよい。即ち、本発明のブロックポリアミド酸イミドを含む層上にパターニングされたフォトレジストを形成した後；ブロックポリアミド酸イミドを含む層のフォトレジストで覆われていない部分をアルカリ水溶液でエッチング除去してパターニングし；フォトマスクを除去し；得られるブロックポリアミド酸イミドを含む層を加熱してイミド化して、

パターニングされたブロックポリイミド層を得ることもできる。

[0107] また、本発明のブロックポリイミドを含むフィルム（ポリイミドフィルム）は、低コストでありながら、高い透明性と、低い熱膨張係数（寸法安定性）とを有しうる。そのため、本発明のポリイミドフィルムは、光学フィルムとして用いることもできる。

[0108] 光学フィルムの例には、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、反射防止フィルム、電磁波シールドフィルム、透明導電フィルムなどの光学フィルムのほか；フレキシブルディスプレイ用基板、フラットパネルディスプレイ用基板、無機・有機ELディスプレイ用基板、タッチパネル用基板、電子ペーパー用基材などの画像表示装置用途のパネル用透明基板などが含まれる。

[0109] 画像表示装置用途のパネル用透明基板として用いられるポリイミドフィルムは、必要に応じて平滑層、ハードコート層、ガスバリアー層、透明導電層などの機能層や；他の光学フィルムがさらに積層されていてもよい。

[0110] 本発明のポリイミドフィルムが、画像表示装置のパネル用透明基板として用いられる場合、当該フィルムのガラス転移温度、熱膨張係数および全光線透過率は、前述と同様の範囲であることが好ましい。即ち、当該フィルムのガラス転移温度は260℃以上であることが好ましく；熱膨張係数が30 ppm/K以下であることが好ましく；全光線透過率が80%以上であることが好ましい。

実施例

[0111] 以下において、実施例を参照して本発明をより詳細に説明する。これらの実施例によって、本発明の範囲は限定して解釈されない。

[0112] 1. 原料オリゴマーの合成

1) アミド酸オリゴマー（式（2A）で表されるオリゴマー）の合成
（合成例1）

温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた500mLの5口セパラブルフラスコに、1,4-ジアミノシクロヘキサン（CHDA（トランス比>99%）、22.6g、0.198mol）と、有機溶剤としてN-メチル-2-ピロ

リドン（NMP、371 g）とを加えて溶解させて攪拌した。これに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA、58.8 g、0.200モル）を粉状のまま投入し、得られた溶液を90℃に保持したオイルバス中に1時間浴して反応させた。溶液は、当初は不均一であったが、反応の進行に従って無色に近い透明な溶液に変化し、粘性のあるアミド酸オリゴマー溶液を得た。

[0113] （合成例2）

CHDAとBPDAの仕込み量をCHDA/BPDA（重量：22.8 g / 57.7 g、モル比1.00 / 0.98）とし、NMPの仕込み量を367 gとした以外は合成例1と同様にしてアミド酸オリゴマーを合成した。

[0114] （合成例3）

CHDAとBPDAの仕込み量をCHDA/BPDA（重量：22.8 g / 57.1 g、モル比1.00 / 0.97）とし、NMPの仕込み量を364 gとした以外は合成例1と同様にしてアミド酸オリゴマーを合成した。

[0115] （合成例4）

CHDAとBPDAの仕込み量をCHDA/BPDA（重量：22.8 g / 54.1 g、モル比1.00 / 0.92）とし、NMPの仕込み量を351 gとした以外は合成例1と同様にしてアミド酸オリゴマーを合成した。

[0116] 2) イミドオリゴマー（式（2B）で表されるオリゴマー）の合成
（合成例5）

温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた300 mLの5口セパラブルフラスコに、ノルボルナンジアミン（NBDA、11.9 g、0.077モル）と、有機溶媒として1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI、124 g）とを加えて溶解させて攪拌した。これに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA、29.42 g、0.100モル）を粉状のまま投入し、得られた溶液を120℃に保持したオイルバス中に5分間浴して反応させた。溶液は、当初は不均一であったが、反応の進行に従って徐々に淡黄色均一溶液に変化した。このセパラブルフラスコに、冷

却管とディーンスターク型濃縮器を取り付けて、キシレン（25.0 g）を上記溶液に追加して、180℃、4時間で攪拌しながら脱水熱イミド化を行った。その後、キシレンを留去し、イミドオリゴマー溶液を得た。

[0117] （合成例6）

NBDAとBPDAの仕込み量をNBDA／BPDA（重量：11.3 g／29.4 g、モル比0.73／1.00）とし、DMIの仕込み量を122 gとした以外は合成例5と同様にしてイミドオリゴマー溶液を得た。

[0118] （合成例7）

NBDAとBPDAの仕込み量をNBDA／BPDA（重量：11.1 g／29.4 g、モル比0.72／1.00）とし、DMIの仕込み量を122 gとした以外は合成例5と同様にしてイミドオリゴマー溶液を得た。

[0119] （合成例8）

NBDAとBPDAの仕込み量をNBDA／BPDA（重量：9.56 g／29.4 g、モル比0.62／1.00）とし、DMIの仕込み量を117 gとした以外は合成例5と同様にしてイミドオリゴマー溶液を得た。

[0120] 合成例1～4で得られたアミド酸オリゴマー溶液および合成例5～8で得られたイミドオリゴマー溶液の固有対数粘度を、以下の方法で測定した。

[0121] （固有対数粘度の測定）

得られたアミド酸オリゴマー溶液およびイミドオリゴマー溶液を、固形分濃度が0.5 g／dLとなるようにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解させて溶液を作製し、その固有対数粘度（dL／g）をウベローデ粘度計を用いて35℃にて測定した。

[0122] これらの測定結果を表1に示す。ただし、合成例4で得られたアミド酸オリゴマーは、合成例1～3で得られたアミド酸オリゴマーに比べて、オリゴマー末端にCHDA由来のアミノ基を多く有するため、追加NMPに対する溶解性が低くなり、固有対数粘度の測定ができなかった。

[表1]

	アミド酸オリゴマー (2A)		イミドオリゴマー (2B)		固有対数粘度 (dL/g)	備考
	CHDA	BPDA	NBDA	BPDA		
合成例1	0.99	1.00	—	—	1.66	
合成例2	1.00	0.98	—	—	0.93	
合成例3	1.00	0.97	—	—	0.77	
合成例4	1.00	0.92	—	—	N/A	溶解性不良
合成例5	—	—	0.77	1.00	0.12	
合成例6	—	—	0.73	1.00	0.10	
合成例7	—	—	0.72	1.00	0.09	
合成例8	—	—	0.62	1.00	0.05	

[0123] 2. ブロックポリアミド酸イミドとブロックポリイミドの合成および評価
(実施例1)

1) ブロックポリアミド酸イミドの合成および評価

ブロックポリアミド酸イミドの合成

合成例2で得られたアミド酸オリゴマー溶液（濃度18wt%、200g）と、合成例5で得られたイミドオリゴマー溶液（濃度25wt%、3.02g）とを混合した後、高粘度材料攪拌脱泡ミキサ（または混練・混和泡取り装置）（株式会社ジャパンユニックス社製、製品名：UM-118）を用いて10分間さらに攪拌し、反応させて、ブロックポリアミド酸イミドのワニスを得た。得られたブロックポリアミド酸イミドのmの平均値とnの平均値との比は、mの平均値：nの平均値＝9.8：0.2であった。

[0124] (E型粘度)

得られたブロックポリアミド酸イミドのワニスを、濃度16wt%に調整した後、E型粘度計（東京計器社製、TVE-22型）を用いて、25℃におけるE型粘度を測定した。

[0125] ドライフィルムの作製

得られたブロックポリアミド酸イミドのワニスをスライドガラス上に垂らし、スピンコーター（エイブル社製）を用いてスピンコートした。スピンコートは、回転数×時間を、1500rpm×15秒／1600rpm×5秒に設定して行った。得られた塗膜を有するスライドガラスを、窒素気流下、

80℃に調整したオーブンに入れて所定時間15分乾燥（プリベイク）させた。プリベイク後の塗膜（ドライフィルム）の膜厚は、17μmであった。

[0126] （溶剤残存量）

スライドガラスから剥離して得られたドライフィルムの溶剤残存量を、以下の方法で測定した。即ち、電気炉型熱分解炉（島津製作所製PYR-2A（熱分解温度 320℃））と、ガスクロマト質量分析装置（島津製作所製GC-8A（カラムUniport HP 80/100 KG-02））とを接続した。そして、得られたドライフィルムを電気炉型熱分解炉で、投入後、即時320℃加熱して揮発成分を生成させ；当該揮発成分を、ガスクロマト質量分析装置にて分析した。ガスクロマト質量分析装置のインジェクタ温度およびディテクタ温度は200℃とし；カラム温度は170℃とした。得られたGCチャートの該当ピークの面積を算出し、予め準備しておいた溶剤の検量線と照合して溶剤量を求めた。

[0127] （溶解性）

上記ドライフィルムを有するスライドガラスを、20℃に調整された濃度2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液に、上記スライドガラスを振動させながら浸漬し、スライドガラス上のドライフィルムが溶解して消失するまでの時間を計測した。振動条件は、振動モータを用いて1Hzとした。そして、ドライフィルムの初期膜厚を、消失するまでの時間で除したものを「溶解速度（単位：μm/分）」とした。溶解速度（単位：μm/分）は、同様の測定を3回繰り返したときの平均値として算出した。

[0128] 2）ブロックポリイミドの合成および評価

得られたブロックポリアミド酸イミドのワニス、ドクターブレードにてガラス基板上に流延した。このガラス基板を、オーブンにて窒素気流中、2時間かけて50℃から270℃まで昇温し、次いで270℃で2時間保持して、流延膜をイミド化させた。得られた流延膜をガラス基板から剥離して、ポリイミドフィルムを得た。

[0129] (ガラス転移温度 T_g)

得られたポリイミドフィルムの試験片を、測定装置 TMA-50 (島津製作所製) を用いて、25～350℃の温度範囲で、昇温速度 5℃/分、荷重 14 g/mm²、引張りモードの条件で TMA 測定した。得られた温度-試験片伸び曲線の変曲点からガラス転移温度 (T_g) を求めた。

[0130] (熱膨張係数: CTE)

前述の TMA 測定で得られた温度-試験片伸び曲線の、100～200℃の範囲における傾きから熱線膨張率を求めた。

[0131] (全光線透過率)

得られたポリイミドフィルムの全光線透過率を、日本電色工業製ヘーズメーター NDH2000 を用いて、光源 D65 にて JIS K 7105 に準じた方法で測定した。

[0132] (実施例 2～4)

合成例 2 で得られたアミド酸オリゴマー溶液 (濃度 18 wt %、200 g) と、合成例 8 で得られたイミドオリゴマー溶液 (濃度 25 wt %、7.34 g) とを反応させて、ブロックポリアミド酸イミドの m の平均値: n の平均値 = 9.5 : 0.5 となるようにした以外は実施例 1 と同様にしてブロックポリアミド酸イミドのワニスを得た。

[0133] 得られたワニスの E 型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性 (ガラス転移温度 T_g 、熱膨張係数: CTE、全光線透過率) を実施例 1 と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表 2 に示される条件とした。

[0134] (実施例 5)

合成例 4 で得られたアミド酸オリゴマー溶液 (濃度 18 wt %、160 g) と、合成例 7 で得られたイミドオリゴマー溶液 (濃度 25 wt %、6.39 g) とを、ブロックポリアミド酸イミドの m の平均値: n の平均値 = 9.5 : 0.5 となるように反応させた以外は実施例 1 と同様にしてブロックポリアミド酸イミドのワニスを得た。

[0135] 得られたワニスのE型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性を実施例1と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表2に示される条件とした。

[0136] (実施例6)

合成例4で得られたアミド酸オリゴマー溶液（濃度18wt%、155g）と、合成例7で得られたイミドオリゴマー溶液（濃度25wt%、11.6g）とを、ブロックポリアミド酸イミドのmの平均値：nの平均値=9.1：0.9となるように反応させた以外は実施例1と同様にブロックポリアミド酸イミドのワニスを得た。

[0137] 得られたワニスのE型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性を実施例1と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表2に示される条件とした。

[0138] (比較例1～2)

合成例3で得られたアミド酸オリゴマー溶液（濃度18wt%、200g）と、合成例6で得られたイミドオリゴマー溶液（濃度25wt%、16.3g）とを、ブロックポリアミド酸イミドのmの平均値：nの平均値=9.0：1.0となるように反応させた以外は実施例1と同様にブロックポリアミド酸イミドのワニスを得た。

[0139] 得られたワニスのE型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性を実施例1と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表2に示される条件とした。溶解性の測定では、測定途中でドライフィルムが剥離し、溶解する挙動も認められなかった。

[0140] (比較例3)

合成例4で得られたアミド酸オリゴマー溶液（濃度18wt%、200g）と、合成例7で得られたイミドオリゴマー溶液（濃度25wt%、37.9g）とを、ブロックポリアミド酸イミドのmの平均値：nの平均値=8.0：2.0となるように反応させた以外は実施例1と同様にブロックポリアミド酸イミドのワニスを得た。

[0141] 得られたワニスのE型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性を実施例1と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表2に示される条件とした。溶解性の測定では、測定途中でドライフィルムが剥離し、溶解する挙動も認められなかった。

[0142] (比較例4)

合成例4で得られたアミド酸オリゴマー溶液(濃度18wt%、170g)と、合成例7で得られたイミドオリゴマー溶液(濃度25wt%、36.4g)とを、ブロックポリアミド酸イミドのmの平均値:nの平均値=7.8:2.2となるように反応させた以外は実施例1と同様にブロックポリアミド酸イミドのワニスを得た。

[0143] 得られたワニスのE型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性を実施例1と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表2に示される条件とした。溶解性の測定では、測定途中でドライフィルムが剥離し、溶解する挙動も認められなかった。

[0144] (比較例5)

合成例1と同様の反応装置を用いて、1,4-ジアミノシクロヘキサン(CHDA、19.0g、0.166mol)と、ノルボルナンジアミン(NBDA、5.24g、0.0340mol)と、有機溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP、378g)とを加えて溶解させ、攪拌した。これに、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA、58.8g、0.200mol)を粉状のまま投入し、得られた溶液を90℃に保持したオイルバス中に1時間浴して反応させた。溶液は、当初は不均一であったが、反応の進行に従って無色に近い透明な溶液に変化し、粘性のあるポリアミド酸溶液を得た。

[0145] 得られたワニスのE型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性を実施例1と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表2に示される条件とした。ドライフィルムの溶解速度は70.2μm/分であり、2.38%TMAH水溶液に溶けすぎることが

わかった。

[0146] (比較例 6)

合成例 1 で得られたアミド酸オリゴマー溶液を準備した。そして、この溶液の E 型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性を実施例 1 と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表 2 に示される条件とした。ドライフィルムの溶解速度は $66.0 \mu\text{m}/\text{分}$ であり、 2.38% TMAH 水溶液に溶けすぎることがわかった。

[0147] (比較例 7)

合成例 4 で得られたアミド酸オリゴマー溶液を準備した。そして、この溶液の E 型粘度、ドライフィルムの溶解性を実施例 1 と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表 2 に示される条件とした。ドライフィルムの溶解速度は $88.8 \mu\text{m}/\text{分}$ であり、 2.38% TMAH 水溶液に溶けすぎることがわかった。また、ポリイミドフィルムを実施例 1 と同様にして作製しようとしたが、脆く、フィルム形状を保持できなかった。

[0148] (比較例 8)

合成例 1 と同様の反応装置を用いて、ノルボルナンジアミン (NBDA、 30.9 g 、 0.200 モル) と、有機溶剤として N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc、 209 g) とを加えて溶解させ、攪拌した。これに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA、 58.8 g 、 0.200 モル) を粉状のまま投入し、得られた溶液を 90°C に保持したオイルバス中に 1 時間浴して反応させた。溶液は、当初は不均一であったが、反応の進行に従って透明な溶液に変化し、粘性のあるポリアミド酸溶液を得た。

[0149] そして、得られたポリアミド酸溶液の E 型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性を実施例 1 と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表 2 に示される条件とした。ドライフィルムの溶解速度は $73.2 \mu\text{m}/\text{分}$ であり、 2.38% TMAH 水溶液

に溶けすぎることがわかった。

[0150] (比較例 9)

合成例 1 と同様の反応装置を用いて、1, 4-ビス(アミノメチルシクロヘキサン)(14BAC、14.25 g、0.100 モル)と、有機溶剤として N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc、229 g)とを加えて溶解させ、攪拌した。これに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA、29.4 g、0.100 モル)を粉状のまま投入し、得られた溶液を 90℃に保持したオイルバス中に 1 時間浴して反応させた。溶液は、当初は不均一であったが、速やかに反応が進行して透明な溶液に変化し、粘性のあるポリアミド酸溶液を得た。

[0151] そして、得られたポリアミド酸溶液の E 型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性を実施例 1 と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定に用いるプリベイク条件は、表 2 に示される条件とした。ドライフィルムの溶解速度は 79.8 $\mu\text{m}/\text{分}$ であり、2.38% TMAH 水溶液に溶けすぎることがわかった。

[0152] (比較例 10)

合成例 1 と同様の反応装置を用いて、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMB、25.6 g、0.0800 モル)と、有機溶剤として N-メチル-2-ピロリドン(NMP、279 g)とを加えて溶解させ、攪拌した。これに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA、23.5 g、0.0800 モル)を粉状のまま投入し、得られた溶液を 90℃に保持したオイルバス中に 1 時間浴して反応させた。溶液は当初不均一であったが、反応の進行に従って透明な溶液に変化し、粘性のあるポリアミド酸溶液を得た。

[0153] そして、得られたポリアミド酸溶液の E 型粘度、ドライフィルムの溶解性、ポリイミドフィルムの物性を実施例 1 と同様にして測定した。ただし、溶解性の測定におけるプリベイク条件は、表 2 に示される条件とした。溶解性の測定では、測定途中でドライフィルムが剥離し、溶解する挙動も認められ

なかった。

[0154] 実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 10 のブロックポリアミド酸イミドおよびポリイミドの合成条件を表 2 に示し；ワニス、ドライフィルム、およびポリイミドフィルムの評価結果を表 3 に示す。

[表2]

	アミド酸オリゴマー (2A) 合成例	イミドオリゴマー (2B) 合成例	組成比		ジアミン			酸無水物 (2A),(2B)
			(2A) m の 平均値	(2B) n の 平均値	(2A) CHDA	(2B) NBDA	その他	
実施例 1	2	5	9.8	0.2	0.98	0.02		0.98
実施例 2	2	8	9.5	0.5	0.97	0.03		1
実施例 3								
実施例 4								
実施例 5	4	7	9.5	0.5	0.96	0.04		0.93
実施例 6	4	7	9.1	0.9	0.94	0.06		0.96
比較例 1	3	6	9	1	0.93	0.07		1
比較例 2								
比較例 3	4	7	8	2	0.85	0.15		1
比較例 4	4	7	7.8	2.2	0.83	0.17		1
比較例 5	-	-	-	-	0.83	0.17		1
比較例 6	1	-	1	0	1	0		1.01
比較例 7	4	-	1	0	1	0		0.92
比較例 8	-	-	-	-	0	0	NBDA 1	1
比較例 9	-	-	-	-	0	0	14BAC 1	1
比較例 10	-	-	-	-	0	0	TFMB 1	1

[表3]

	ホリアミト酸イミドウニス		プリベイク条件		ドライフィルム				フルキュア	ホリアミトフィルム		
	濃度 (wt%)	E型粘度 (mPa・s)	温度 (°C)	時間 (min)	膜厚 (μm)	溶剤残存量 (質量%)	溶解 挙動	溶解速度 (μm/min)	温度 (°C)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	全光線透過率 (%)
実施例 1	16	3400	80	15	17	10	溶解	38.4	270	305	7	86
実施例 2	11	6600	80	15	13	9	溶解	22.2	270	296	7	87
実施例 3			80	60	13	8	溶解	21.6	270			
実施例 4			120	15	12	5	溶解	20.4	270			
実施例 5	15	4100	80	15	10	8	溶解	19.8	270	294	10	88
実施例 6	15	5100	80	15	12	9	溶解	16.2	270	300	10	89
比較例 1	12	5800	80	15	13	10	剥離	-	270	290	8	87
比較例 2			80	60	13	8	剥離	-	270	280	21	85
比較例 3	13	2800	80	15	41	12	剥離	-	270	299	10	87
比較例 4	11	9500	80	15	15	9	剥離	-	270	297	16	87
比較例 5	15	8900	80	15	37	15	超溶解	70.2	270	297	16	87
比較例 6	12	8900	80	15	21	11	超溶解	66	270	300	7	87
比較例 7	16	4200	80	15	14	9	超溶解	88.8	270	-	-	-
比較例 8	30	11000	80	15	48	8	超溶解	73.2	270	250	43	86
比較例 9	16	9000	80	15	14	7	超溶解	79.8	270	264	43	89
比較例 10	15	3400	80	15	10	10	剥離	-	270	290	9	87

[0155] 実施例 1 ～ 6 で得られたドライフィルムは、いずれもアルカリ水溶液に対して適度な溶解性を示すことがわかる。これに対して、比較例 1 ～ 4 と 10

で得られたドライフィルムは、いずれもアルカリ水溶液に対してほとんど溶解することなく剥離し；比較例 5～9 のドライフィルムは、溶解しすぎることをわかる。

[0156] 具体的には、比較例 4 と 5 の対比から、 m の平均値と n の平均値が同じ比率であっても、ブロック共重合体のほうが、ランダム共重合体よりも溶解速度が低いことがわかる。また、比較例 5～9 に示されるように、（イミドオリゴマー骨格を有しない）アミド酸オリゴマーのみからなるドライフィルムは、溶解性が高すぎて、溶解速度を調整できないことがわかる。また、アミド酸オリゴマーのみからなる比較例 10 のドライフィルムは、フッ素系モノマー由来の構造を有するため、親水性が低く、アルカリ水溶液に対する溶解性が極めて低いことがわかる。

[0157] また、実施例 2～4 の対比から、ドライフィルムの残存溶剤量を少なくするほど、溶解速度が小さくなることがわかる。これらのことから、ドライフィルムの残存溶剤量によっても溶解速度を調整できることがわかる。

[0158] 本出願は、2013 年 4 月 25 日出願の特願 2013-092388 に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

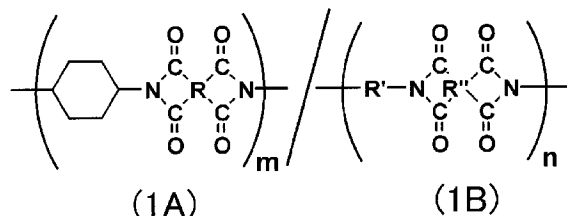
産業上の利用可能性

[0159] 本発明によれば、アルカリ水溶液に対する適度な溶解性を有するブロックポリアミド酸イミド、およびそれを用いて得られる、高い透明性と低熱膨張係数（低 CTE）とを有するブロックポリイミドを提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1 A）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックと、下記式（1 B）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックとを含む、ブロックポリイミド。

[化1]



（式（1 A）または式（1 B）において、

mは、式（1 A）で表される繰返し構造単位の繰返し数を示し、nは、式（1 B）で表される繰返し構造単位の繰返し数を示し、かつ

ブロックポリイミドに含まれる式（1 A）で表される繰返し構造単位の総数を、式（1 A）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックの数で割った値をmの平均値とし；ブロックポリイミドに含まれる式（1 B）で表される繰返し構造単位の総数を、式（1 B）で表される繰返し構造単位で構成されるブロックの数で割った値をnの平均値としたとき、mの平均値：nの平均値＝10未満：0超～9超：1未満であり、

RおよびR''はそれぞれ独立して、炭素数4～27の4価の基であり；かつ単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基もしくは縮合多環式芳香族基であるか、環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であるか、または芳香族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基であり、

R'は、炭素数4～51の2価の基であり；かつ単環式脂肪族基（但し、1，4-シクロヘキシレン基を除く）、縮合多環式脂肪族基、または環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非

縮合多環式脂肪族基である)

[請求項2] 前記mの平均値とnの平均値は、それぞれ独立して、2～1000である、請求項1に記載のブロックポリイミド。

[請求項3] 前記式(1A)で表される繰返し構造単位におけるシクロヘキサン骨格が、下記式(1A-1)で表されるトランス体および下記式(1A-2)で表されるシス体からなり、

前記トランス体と前記シス体のモル比または質量比は、トランス体：シス体＝10：0～5：5である、請求項1に記載のブロックポリイミド。

[化2]



[請求項4] p-クロロフェノール／フェノール＝9／1（重量）の混合溶媒中、濃度0.5 g/dl、35℃で測定した対数粘度の値が、0.1～3.0 dl/gである、請求項1に記載のブロックポリイミド。

[請求項5] 前記ブロックポリイミドからなるフィルムを、25～350℃の温度範囲で、昇温速度5℃／分、荷重14 g/mm²、引張りモードの条件でTMA測定して得られるガラス転移温度(T_g)が260℃以上である、請求項1に記載のブロックポリイミド。

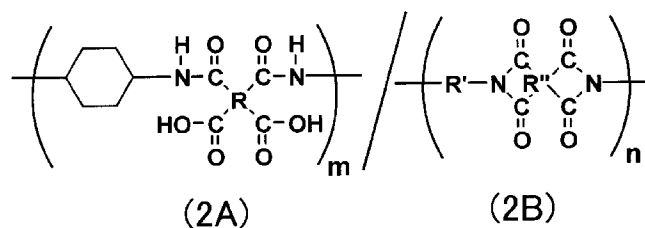
[請求項6] 前記ブロックポリイミドからなるフィルムを、25～350℃の温度範囲で、昇温速度5℃／分、荷重14 g/mm²、引張りモードの条件でTMA測定して得られる熱膨張係数が30 ppm/K以下である、請求項1に記載のブロックポリイミド。

[請求項7] 前記ブロックポリイミドからなるフィルムの、JIS K 7105に準じて測定される全光線透過率が80%以上である、請求項1に記載のブロックポリイミド。

[請求項8] 下記式(2A)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックと、下記式(2B)で表される繰返し構造単位で構成されるブロックと

を含む、ブロックポリアミド酸イミド。

[化3]



(式 (2 A) または式 (2 B) において、

m は、式 (2 A) で表される繰返し構造単位の繰返し数を示し、n は、式 (2 B) で表される繰返し構造単位の繰返し数を示し、かつ

ブロックポリアミド酸イミドに含まれる式 (2 A) で表される繰返し構造単位の総数を、式 (2 A) で表される繰返し構造単位で構成されるブロックの数で割った値を m の平均値とし；ブロックポリアミド酸イミドに含まれる式 (2 B) で表される繰返し構造単位の総数を、式 (2 B) で表される繰返し構造単位で構成されるブロックの数で割った値を n の平均値としたとき、m の平均値：n の平均値＝10 未満：0 超～9 超：1 未満であり、

R および R'' は、それぞれ独立して炭素数 4～27 の 4 価の基であり；かつ単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基もしくは縮合多環式芳香族基であるか、環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であるか、または芳香族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基であり；

R' は、炭素数 4～51 の 2 価の基であり；かつ単環式脂肪族基（但し、1,4-シクロヘキシレン基を除く）、縮合多環式脂肪族基、または環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基である）

[請求項9]

前記 m の平均値と n の平均値は、それぞれ独立して 2～1000 である、請求項 8 に記載のブロックポリアミド酸イミド。

[請求項10] 前記式(2B)で表される繰返し構造単位からなるポリイミドが、非プロトン性極性溶媒に溶解可能である、請求項8に記載のブロックポリアミド酸イミド。

[請求項11] N-メチル-2-ピロリドン溶媒中、または、N,N-ジメチルアセトアミド溶媒中、濃度0.5g/dl、35℃で測定した対数粘度の値が0.1~3.0dl/gである、請求項8に記載のブロックポリアミド酸イミド。

[請求項12] 前記ブロックポリアミド酸イミドからなる、残存溶剂量が10質量%であり、厚み15μmのドライフィルムを、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して測定される20℃での溶解速度が、5~60μm/分の範囲である、請求項8に記載のブロックポリアミド酸イミド。

[請求項13] 請求項8に記載のブロックポリアミド酸イミドの製造方法であって、

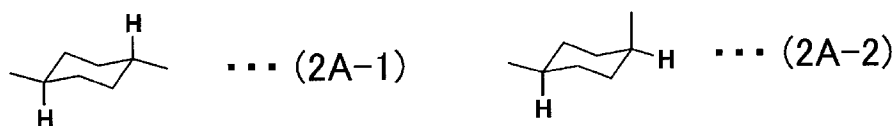
前記式(2A)で表される繰返し構造単位で構成されるポリアミド酸と、式(2B)で表される繰返し構造単位で構成され、非プロトン性極性溶媒に溶解可能なポリイミドとを非プロトン性極性溶媒中で反応させるステップを含み、

前記式(2A)で表される繰返し構造単位におけるシクロヘキサン骨格が、下記式(2A-1)で表されるトランス体および下記式(2A-2)で表されるシス体からなり、

トランス体とシス体のモル比または質量比は、トランス体：シス体=10：0~5：5である、

ブロックポリアミド酸イミドの製造方法。

[化4]



[請求項14] 請求項8に記載のブロックポリアミド酸イミドの製造方法であって

、

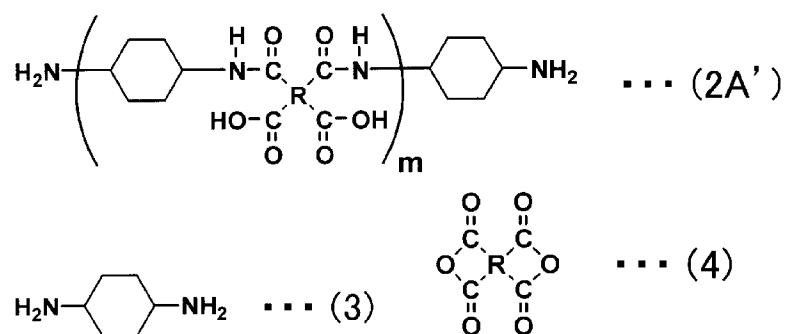
下記式（2 A'）で表されるアミン末端ポリアミド酸と、下記式（2 B'）で表される酸無水物末端ポリイミドとを、非プロトン性極性溶媒中で反応させるステップを含み、

式（2 A'）で表されるアミン末端ポリアミド酸は、式（3）で表される1,4-シクロヘキサジアミンと、式（4）で表されるテトラカルボン酸二無水物から得られ；そのモル比（式（3）で表されるジアミン／式（4）で表されるテトラカルボン酸二無水物）が、1を超えて2以下であり、

式（2 B'）で表される酸無水物末端ポリイミドは、式（5）で表されるジアミンと、式（6）で表されるテトラカルボン酸二無水物から得られ；そのモル比（式（5）で表されるジアミン／式（6）で表されるテトラカルボン酸二無水物）が、0.5以上であって1未満である、

ブロックポリアミド酸イミドの製造方法。

[化5]

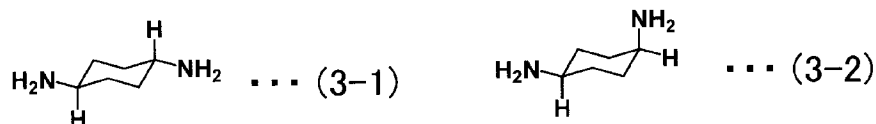


（式（2 A'）または式（4）において、

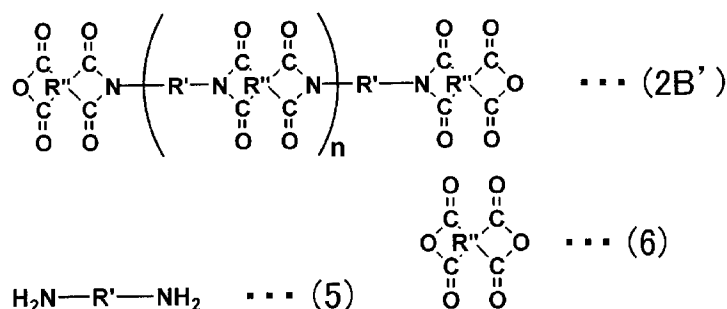
Rは、炭素数4～27の4価の基であり；かつ単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基もしくは縮合多環式芳香族基であるか、環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であるか、または芳香族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基であり、

式(3)で表される1,4-シクロヘキサンジアミンは、下記式(3-1)で表されるトランス体、および下記式(3-2)で表されるシス体からなり；トランス体とシス体のモル比または質量比は、トランス体：シス体＝10：0～5：5である)

[化6]



[化7]



(式(2B')または式(5)において、R'は、炭素数4～51の2価の基であり；かつ単環式脂肪族基（但し、1,4-シクロヘキシル基を除く）、縮合多環式脂肪族基、環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であり、

式(2B')または式(6)において、R''は、炭素数4～27の4価の基であり；かつ単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基もしくは縮合多環式芳香族基であるか、環式脂肪族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基であるか、または芳香族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基である)

[請求項15]

請求項13で得られたブロックポリアミド酸イミドを、熱的または化学的にイミド化するステップを含む、請求項1に記載のブロックポリイミドの製造方法。

[請求項16]

請求項14で得られたブロックポリアミド酸イミドを、熱的または

化学的にイミド化するステップを含む、請求項 1 に記載のブロックポリイミドの製造方法。

[請求項17] 請求項 8 に記載のブロックポリアミド酸イミドを含む、ドライフィルム。

[請求項18] 請求項 8 に記載のブロックポリアミド酸イミドを含む、層間絶縁膜用材料。

[請求項19] 請求項 8 に記載のブロックポリアミド酸イミドと、溶媒とを含む、ブロックポリアミド酸イミドワニス。

[請求項20] 請求項 8 に記載のブロックポリアミド酸イミドと、光重合性化合物と、光重合開始剤とを含む、感光性樹脂組成物。

[請求項21] 金属基板と、請求項 17 に記載のドライフィルムとを含む、積層体。

[請求項22] 基板と、パターニングされた請求項 1 に記載のブロックポリイミドを含む層と、パターニングされた導体層とを含む、回路基板。

[請求項23] 前記回路基板は、サスペンション基板または半導体パッケージ基板である、請求項 22 に記載の回路基板。

[請求項24] 基板と請求項 20 に記載の感光性樹脂組成物からなる層とを含む積層体を得る工程と、

前記積層体の感光性樹脂組成物からなる層上に、パターニングされたフォトリソマスクを配置する工程と、

前記感光性樹脂組成物からなる層を、前記フォトリソマスクを介して露光した後、アルカリ水溶液で現像処理して、前記感光性樹脂組成物からなる層をパターニングする工程と、

パターニングされた前記感光性樹脂組成物からなる層を加熱して、前記感光性樹脂組成物に含まれるブロックポリアミド酸イミドをイミド化する工程と、を含む、回路基板の製造方法。

[請求項25] 請求項 1 に記載のブロックポリイミドを含む、ポリイミドフィルム。

[請求項26] 請求項 2 5 に記載のポリイミドフィルムを含む、光学フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C09D179/08(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, H01B3/30(2006.01)i, H05K1/03(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)

C08G73/10-73/16

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-255985 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims; paragraphs [0012], [0016] to [0055] (Family: none)	1-17, 19, 25-26 18, 20-24
A	WO 2010/113412 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims; paragraphs [0020] to [0065], [0072] to [0074], [0079] to [0080], [0087] to [0171] & US 2012/0021234 A1 & CN 102369233 A & TW 201038626 A & KR 10-2011-0120975 A	1-26
A	JP 2013-52604 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 March 2013 (21.03.2013), claims; paragraphs [0014] to [0062], [0095] to [0140] (Family: none)	1-26

☒ 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
09 July, 2014 (09.07.14)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2014 (22.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002284

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 2002-167433 A (Central Glass Co., Ltd.), 11 June 2002 (11.06.2002), claims; paragraphs [0009] to [0040] (Family: none)	1-26
A	JP 2002-161136 A (Sony Chemicals Corp.), 04 June 2002 (04.06.2002), claims; paragraphs [0017] to [0077] (Family: none)	1-26
A	JP 2008-168439 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; paragraphs [0006] to [0029], [0032] to [0039] (Family: none)	1-26
A	JP 2008-169237 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; paragraphs [0007] to [0029], [0032] to [0040] (Family: none)	1-26
A	JP 2010-18802 A (LG Chem, Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), claims; paragraphs [0013] to [0094] & US 2010/0069520 A1 & US 2013/0189622 A1 & KR 10-2010-0006362 A	1-26
A	JP 9-176315 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 08 July 1997 (08.07.1997), claims; paragraphs [0015] to [0079] (Family: none)	1-26
A	JP 62-236732 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 16 October 1987 (16.10.1987), claims; page 2, lower right column, line 9 to page 7, lower right column, line 4 (Family: none)	1-26
A	JP 2006-70096 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), claims; paragraphs [0024] to [0075] (Family: none)	1-26
A	WO 2010/126133 A1 (PI R&D Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraphs [0015] to [0059], [0065] to [0099] & JP 2010-260902 A & US 2012/0097435 A1 & EP 2426557 A1 & CN 102460299 A & KR 10-2012-0023025 A	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002284

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 2011-111596 A (Kaneka Corp.), 09 June 2011 (09.06.2011), claims; paragraphs [0043] to [0094] (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C09D179/08(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, H01B3/30(2006.01)i, H05K1/03(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. C08G73/10-73/16

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
X	JP 2012-255985 A（三井化学株式会社）2012.12.27, 特許請求の範囲, [0012], [0016]-[0055]（ファミリーなし）	1-17, 19, 25-26
A		18, 20-24
A	WO 2010/113412 A1（三井化学株式会社）2010.10.07, 請求の範囲, [0020]-[0065], [0072]-[0074], [0079]-[0080], [0087]-[0171] & US 2012/0021234 A1 & CN 102369233 A & TW 201038626 A & KR 10-2011-0120975 A	1-26

☒ 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

0 9 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 7 . 2 0 1 4

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）

内田 靖恵

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

4 J

9 5 5 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
A	JP 2013-52604 A (三井化学株式会社) 2013. 03. 21, 特許請求の範囲, [0014]-[0062], [0095]-[0140] (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2002-167433 A (セントラル硝子株式会社) 2002. 06. 11, 特許請 求の範囲, [0009]-[0040] (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2002-161136 A (ソニーケミカル株式会社) 2002. 06. 04, 特許請 求の範囲, [0017]-[0077] (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2008-168439 A (東洋紡績株式会社) 2008. 07. 24, 特許請求の範 囲, [0006]-[0029], [0032]-[0039] (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2008-169237 A (東洋紡績株式会社) 2008. 07. 24, 特許請求の範 囲, [0007]-[0029], [0032]-[0040] (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2010-18802 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2010. 01. 28, 特許 請求の範囲, [0013]-[0094] & US 2010/0069520 A1 & US 2013/0189622 A1 & KR 10-2010-0006362 A	1-26
A	JP 9-176315 A (日本合成ゴム株式会社) 1997. 07. 08, 特許請求の範 囲, [0015]-[0079] (ファミリーなし)	1-26
A	JP 62-236732 A (住友ベークライト株式会社) 1987. 10. 16, 特許請 求の範囲, 第2頁右下欄第9行ー第7頁右下欄第4行 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2006-70096 A (新日本理化株式会社) 2006. 03. 16, 特許請求の範 囲, [0024]-[0075] (ファミリーなし)	1-26
A	WO 2010/126133 A1 (株式会社ピーアイ技術研究所) 2010. 11. 04, 請 求の範囲, [0015]-[0059], [0065]-[0099] & JP 2010-260902 A & US 2012/0097435 A1 & EP 2426557 A1 & CN 102460299 A & KR 10-2012-0023025 A	1-26
A	JP 2011-111596 A (株式会社カネカ) 2011. 06. 09, 特許請求の範囲, [0043]-[0094] (ファミリーなし)	1-26