

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6637480号
(P6637480)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 G 73/10 (2006.01) C O 8 G 73/10
B 3 2 B 27/34 (2006.01) B 3 2 B 27/34
B 3 2 B 27/00 (2006.01) B 3 2 B 27/00 A

請求項の数 21 外国語出願 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2017-230475 (P2017-230475)	(73) 特許権者	500202322
(22) 出願日	平成29年11月30日(2017.11.30)		長興材料工業股▲ふん▼有限公司
(65) 公開番号	特開2018-111805 (P2018-111805A)		ETERNAL MATERIALS C O., LTD.
(43) 公開日	平成30年7月19日(2018.7.19)		台湾高雄市三民區建工路578號
審査請求日	平成30年1月30日(2018.1.30)		578, CHIEN KUNG RD., KAOHSIUNG, TAIWAN,
(31) 優先権主張番号	105139585	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成28年11月30日(2016.11.30)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国・地域又は機関	台湾(TW)	(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(74) 代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

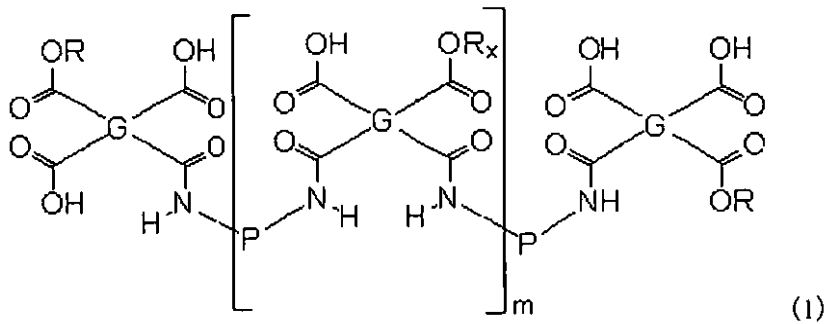
(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体組成物及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)のアミド酸エステルオリゴマー：

【化1】



10

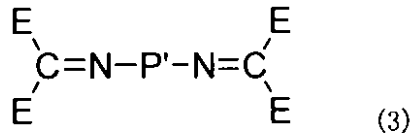
及び

式(2)又は(3)のジアミン：

D-NH-P'-NH-D (2)

20

【化2】



を含むポリイミド前駆体組成物であって、
式中：

Gは、各々独立して、四価の有機基であり；

Pは、各々独立して、二価の有機基であり；

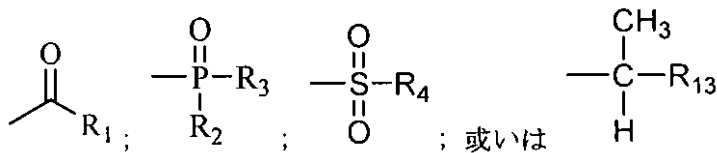
Rは、各々独立して、 $C_1 \sim C_{14}$ アルキル；非置換又はヒドロキシル及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから
選択される1若しくは複数の基で置換された $C_6 \sim C_{14}$ アリール；或いはエチレン性不飽和結
合を有する基であり；

R_x は、各々独立して、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、又はエチレン性不飽和基であり；

P'は、各々独立して、二価の有機基であり；

Dは、各々独立して、非置換又は $C_6 \sim C_{14}$ アリール及び窒素を含有するヘテロシクリル基か
ら選択される1若しくは複数の基で置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル； $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル；非
置換又は $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ ヒドロキシアルキル、オキソ、及び $-\text{NO}_2$ から選択される
1若しくは複数の基で置換された、酸素を含有するヘテロシクリル基；非置換又はオキソ
、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、及び $-\text{NO}_2$ から選択される1若しくは複数の基で置換された窒素を含有
するヘテロシクリル基；

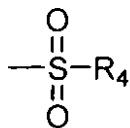
【化3】



であり；

R_1 は、H；非置換又は $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $C_1 \sim C_8$ ハロアルキルから選択される1若しくは複
数の基で置換された $C_6 \sim C_{14}$ アリール；窒素を含有するヘテロシクリル基； $C_4 \sim C_{10}$ シクロ
アルキル；非置換又は $C_6 \sim C_{14}$ アリール、窒素を含有するヘテロシクリル基、 $-\text{S}-\text{R}_4$ 、

【化4】



及び $-\text{CN}$ から選択される1若しくは複数の基で置換された、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アル
コキシ； $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル； $C_1 \sim C_8$ ハロアルコキシ；或いは $-\text{NR}_5\text{R}_6$ であり；

R_{13} は、

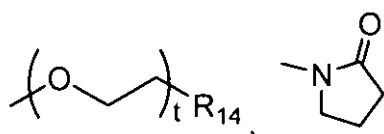
10

20

30

40

【化5】



、 $-\text{OR}_{15}$ 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシであり；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、同一であっても異なってもよく、各々独立して、H；非置換又は1若しくは複数の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリールで置換された、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシ；非置換又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル及び $-\text{NO}_2$ から選択される1若しくは複数の基で置換された、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリール又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリールオキシ；ハロゲン； $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ ハロアルキル；或いは窒素を含有するヘテロシクリル基であり；

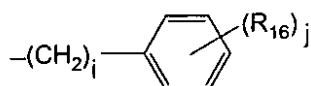
R_{14} は、(メタ)アクリロイルオキシであり；

R_{15} は、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキル又は酸素を含有するヘテロシクリル基であり；

t は、1～20の整数であり；

E は、各々独立して、H； $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ アルキル；アルキルアミノ；アルキルチオ； $\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキル；窒素を含有するヘテロシクリル基、又は

【化6】



であり、但し、同一の炭素原子に結合している2つの E が同時にHであることはないことを条件とし；

或いは、同一の炭素原子に結合している2つの E が、その炭素原子と共に、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリール基又はヘテロシクリル基を形成し；

R_{16} は、各々独立して、ハロゲン、ヒドロキシル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ ハロアルキル、又は $-\text{NO}_2$ であり；

i は、0～3の整数であり；

j は、0～3の整数であり；

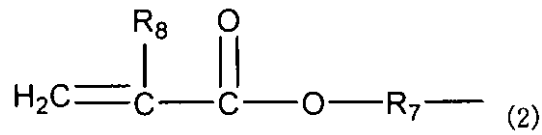
m は、1～100の整数であり；

式(1)のアミド酸エステルオリゴマーの総モル数対式(2)又は(3)のジアミンの総モル数の比は0.9：1～1.1：1である、ポリイミド前駆体組成物。

【請求項2】

エチレン性不飽和結合を有する基が、エテニル、プロペニル、メチルプロペニル、 n -ブテニル、イソ-ブテニル、エテニルフェニル、プロペニルフェニル、プロペニルオキシメチル、プロペニルオキシエチル、プロペニルオキシプロピル、プロペニルオキシブチル、プロペニルオキシペンチル、プロペニルオキシヘキシル、メチルプロペニルオキシメチル、メチルプロペニルオキシエチル、メチルプロペニルオキシプロピル、メチルプロペニルオキシブチル、メチルプロペニルオキシペンチル、メチルプロペニルオキシヘキシル、及び式(2)の基；

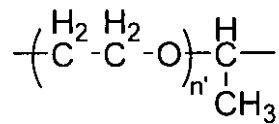
【化7】



からなる群から選択され、

式中、 R_7 は、フェニレン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルケニレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキレン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ ヒドロキシアルキレン、又は

【化8】



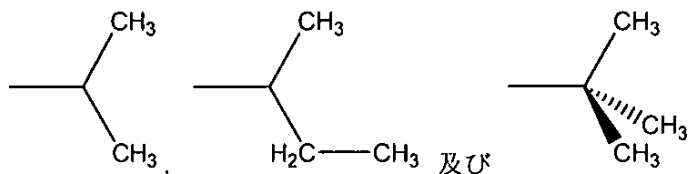
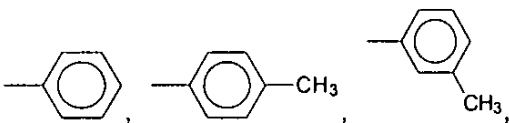
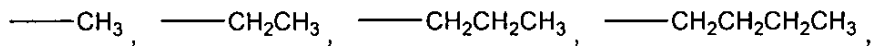
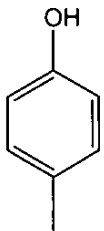
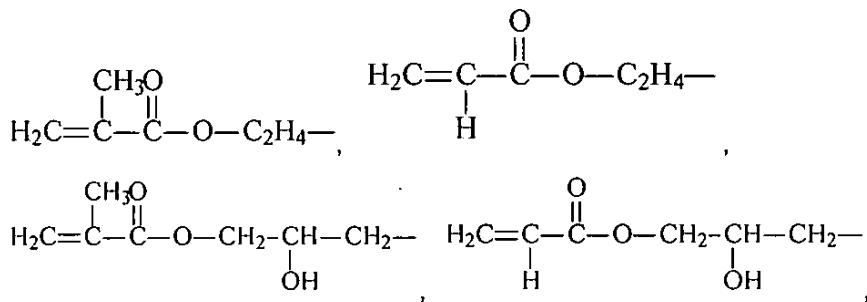
(式中、 n' は1~4の整数である)であり、

R_8 は、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルである、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

R が、各々独立して、

【化9】



10

20

30

40

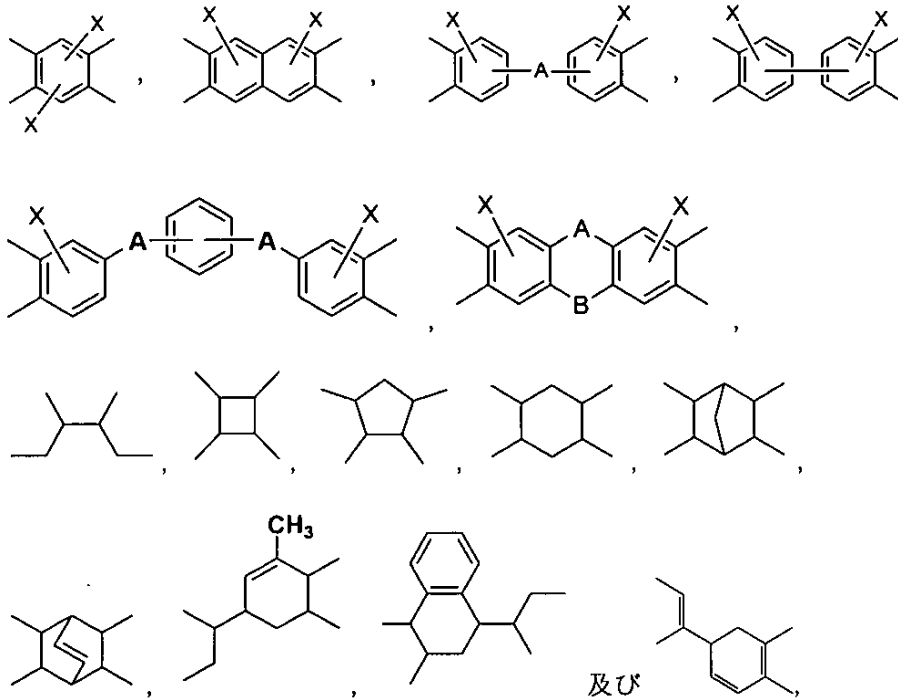
50

からなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

四価の有機基が、各々独立して、

【化10】



10

20

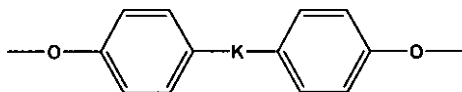
からなる群から選択され、

式中、Xは、各々独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

A及びBは、各出現時に各々独立して、共有結合、非置換又はヒドロキシル及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される1若しくは複数の基で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキレン、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキレン、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンオキシ、シリレン、-O-、-S-、-C(O)-、-OC(O)-、-S(O)₂-、-C(=O)O-($C_1 \sim C_4$ アルキレン)-OC(=O)-、-CONH-、フェニル、ピフェニル、或いは

30

【化11】



40

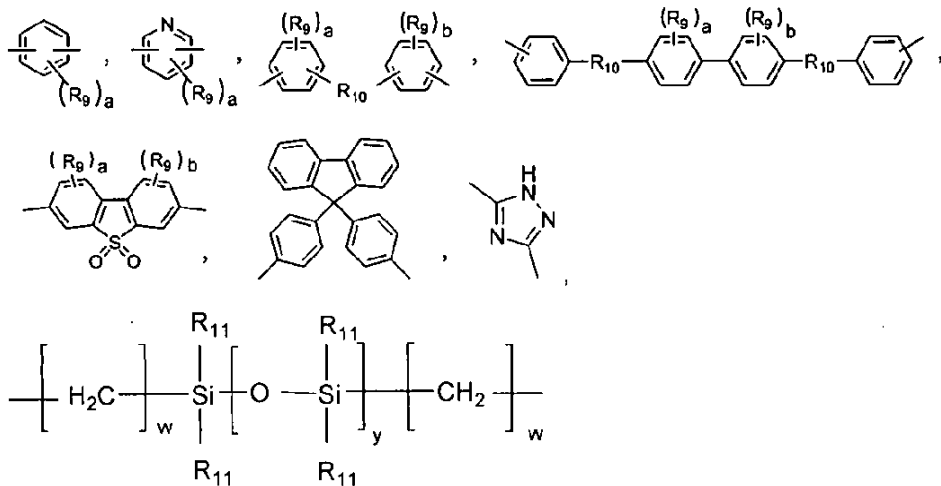
であり、

式中、Kは、-O-、-S(O)₂-、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキレンである、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

四価の有機基が、各々独立して、

【化13】



10

及びこれらの組合せからなる群から選択され、
 式中：

R_9 は、各々独立して、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、-OH、-COOH、-NH₂又は-SHであり；

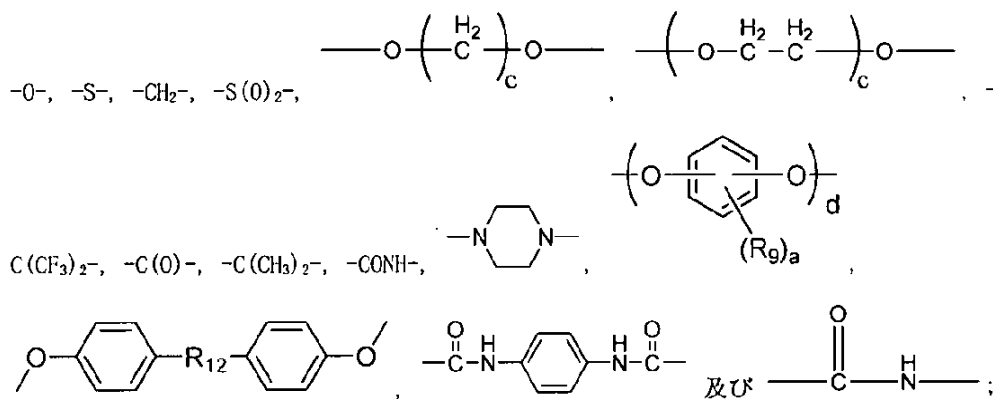
20

a は、各々独立して、0~4の整数であり；

b は、各々独立して、0~4の整数であり；

R_{10} は、共有結合又は

【化14】



30

40

からなる群から選択される基であり、
 式中：

c 及び d は、各々独立して1~20の整数であり；

R_9 及び a は、請求項1で定義した通りであり；

R_{12} は、-S(O)₂-、-C(O)-、共有結合基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり；

R_{11} は、各々独立して水素、ハロゲン、フェニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり；

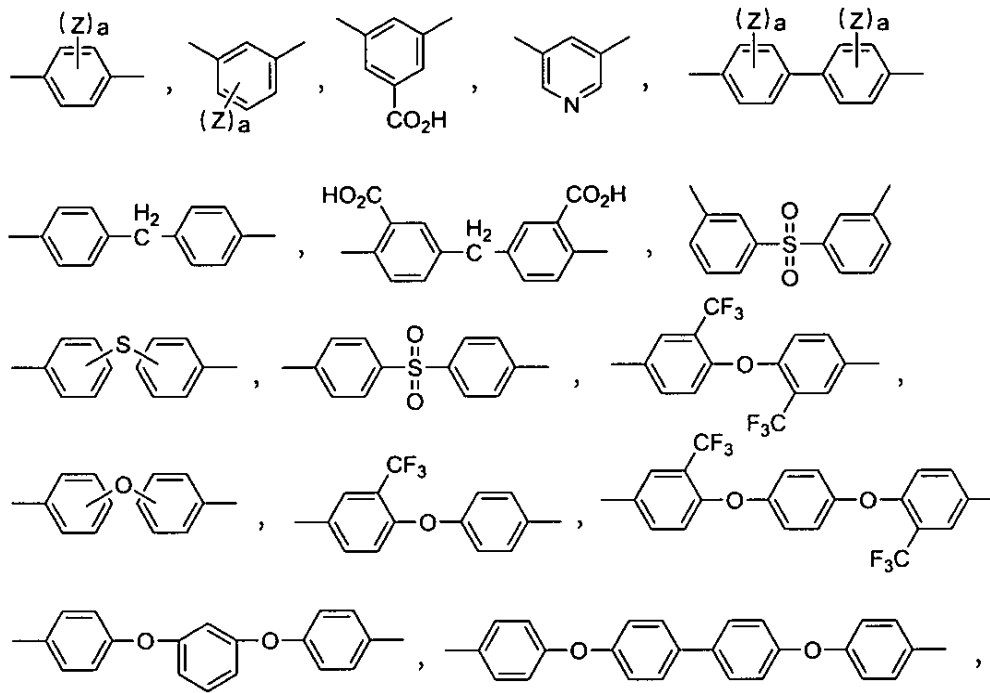
w 及び y は、各々1~3の整数である、請求項1に記載の組成物。

50

【請求項 7】

二価の有機基が、各々独立して、

【化 15 A】



【請求項 8】

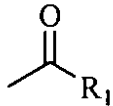
置換基Dが：

(i) 非置換又は $C_6 \sim C_{14}$ アリアル及び5若しくは6員の窒素を含有するヘテロシクリル基から選択される1若しくは複数の基で置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル； $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル；非置換又は $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $C_1 \sim C_8$ ヒドロキシアルキルから選択される1若しくは複数の基で置換された5又は6員の酸素を含有するヘテロシクリル基；或いは $C_1 \sim C_8$ アルキル、オキソ及び $-NO_2$ から選択される1又は複数の基で置換された5又は6員の窒素を含有するヘテロシクリル基；

(ii)

【化 1 6】

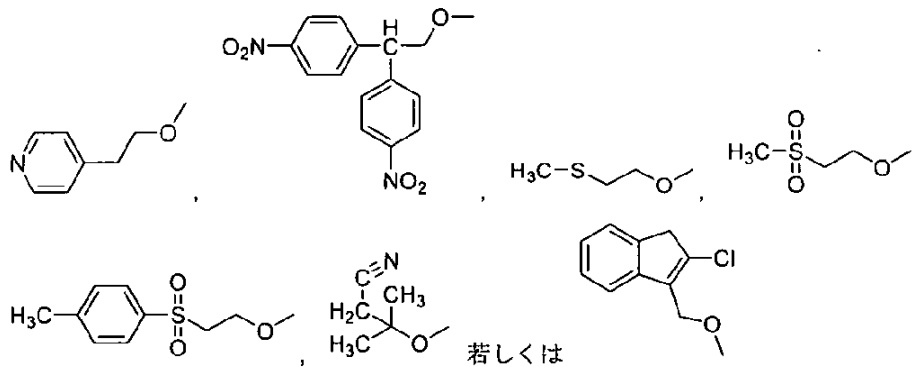
10



(式中、 R_1 は、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリミジニル、ピリジニル、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリアル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ ハロアルコキシ、 $C_6 \sim C_{14}$ アリアル- $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $-NH(C_6 \sim C_{14}$ アリアル)、 $-NH(C_1 \sim C_8$ アルキル)、又は次の基：

20

【化 1 7】

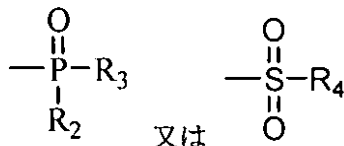


30

である)；

(iii)

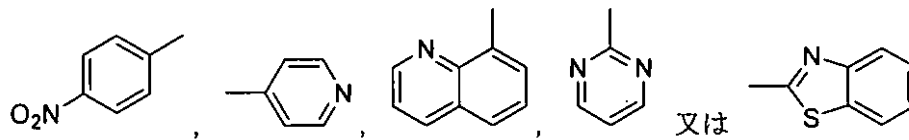
【化 1 8】



40

(式中、 R_2 及び R_3 は、各々独立して、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリアル、1若しくは複数の $C_6 \sim C_{14}$ アリアルで置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル、又はハロゲンであり； R_4 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリアル、1若しくは複数の $C_6 \sim C_{14}$ アリアルで置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル、

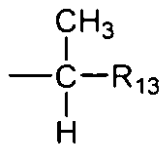
【化19】



である) ; 或いは

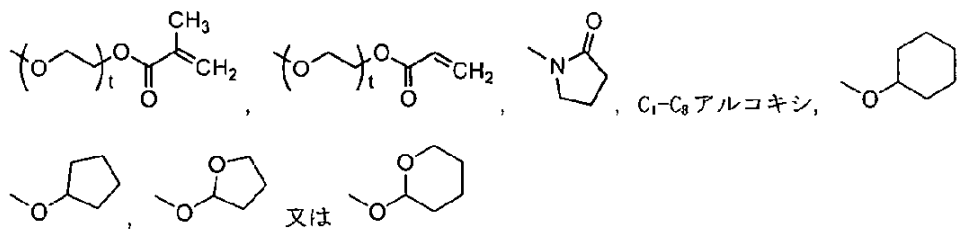
(iv)

【化20】



(式中、 R_{13} は、

【化21】



であり、 t は、1~5の整数である)である、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

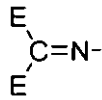
置換基Dが、同一又は異なり、各々独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチルであるか、又は次の基：

10

20

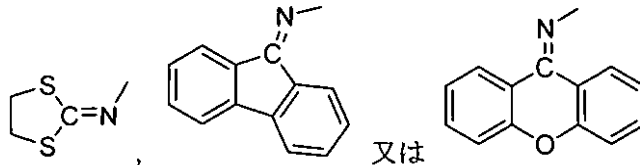
30

【化 2 4】



が構造：

【化 2 5】



を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 1 1】

mが、1～15の整数である、請求項1に記載の組成物。

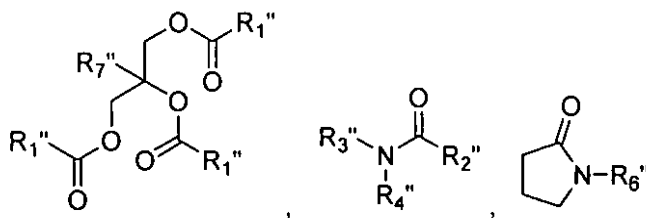
【請求項 1 2】

更に光開始剤を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 1 3】

更に溶媒を含み、溶媒が、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、ピロカテコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、メタノール、エタノール、ブタノール、ブチルセロソルブ、 γ -ブチロラクトン、キシレン、トルエン、ヘキサメチルホスホルアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、

【化 2 6】



及びこれらの混合物からなる群から選択され、

式中：

R_1'' は、各々独立して、H、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル又は $C_2 \sim C_{20}$ アルキニルであり；

R_7'' は、H又は $C_1 \sim C_3$ アルキルであり；

R_2'' は、H、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル又は $C_4 \sim C_8$ シクロアルキルであり；

R_3'' 及び R_4'' は、各々独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであるか、又は R_3'' 及び R_4'' は、それらが結合している窒素原子と共に、5～6員の複素環を形成し；

R_6'' は、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル又は $C_4 \sim C_8$ シクロアルキルである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 1 4】

支持担体及び支持担体上の樹脂層を含むドライフィルムであって、樹脂層が、請求項1

10

20

30

40

50

から12のいずれか一項に記載の組成物を含み、樹脂層が、樹脂層の総質量に対して少なくとも5wt%の溶媒含有率を有する、ドライフィルム。

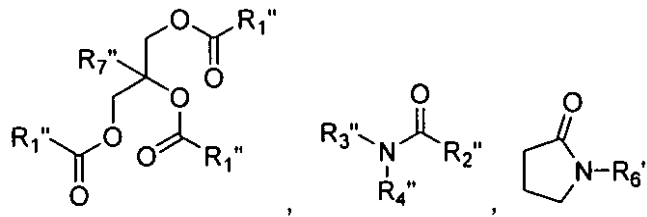
【請求項15】

溶媒含有率が、樹脂層の総質量に対して15～60wt%の範囲である、請求項14に記載のドライフィルム。

【請求項16】

溶媒が、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、ピロカテコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、メタノール、エタノール、ブタノール、ブチルセロソルブ、 γ -ブチロラクトン、キシレン、トルエン、ヘキサメチルホスホルアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、

【化27】



及びこれらの混合物からなる群から選択され、
式中：

R_1'' は、各々独立して、H、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル又は $C_2 \sim C_{20}$ アルキニルであり；

R_7'' は、H又は $C_1 \sim C_3$ アルキルであり；

R_2'' は、H、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル又は $C_4 \sim C_8$ シクロアルキルであり；

R_3'' 及び R_4'' は、各々独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであるか、又は、 R_3'' 及び R_4'' は、それらが結合している窒素原子と共に、5～6員の複素環を形成し；

R_6'' は、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル又は $C_4 \sim C_8$ シクロアルキルである、請求項14に記載のドライフィルム。

【請求項17】

樹脂層に積層される支持担体の表面が、0～5 μ mの平均表面粗さを有する、請求項14に記載のドライフィルム。

【請求項18】

請求項1から13のいずれか一項に記載の組成物又は請求項14から17のいずれか一項に記載のドライフィルムから調製されたポリイミドフィルム。

【請求項19】

マット面を有するポリイミドラミネートを形成する方法であって、

(1)請求項14から17のいずれか一項に記載のドライフィルムを、ドライフィルムの樹脂層が基材に面するように基材に積層する工程；

(2)支持担体をドライフィルムから除去する工程；及び

(3)加熱して溶媒を除去する工程

を含む、方法。

【請求項20】

式(1)のアミド酸エステルオリゴマーが、感光性の基を含有せず、方法が、次の工程：

(1)請求項14から17のいずれか一項に記載のドライフィルムを、ドライフィルムの樹脂層が基材に面するように基材に積層する工程；

(2)支持担体をドライフィルムから除去する工程；及び

(3)加熱して溶媒を除去し、ポリイミド前駆体組成物をイミド化してポリイミドを形成す

る工程

を含む、請求項19に記載の方法。

【請求項 2 1】

式(1)のアミド酸エステルオリゴマーが、感光性の基を含有し、方法が、次の工程：

(1)請求項14から17のいずれか一項に記載のドライフィルムを、ドライフィルムの樹脂層が基材に面するように基材に積層する工程；

(2)露光を実施する工程；

(3)支持担体をドライフィルムから除去する工程；

(4)露光後ベークングを実施して溶媒を除去する工程；

(5)現像を実施する工程；及び

(6)加熱し、ポリイミド前駆体組成物をポリイミドにイミド化する工程

を含む、請求項19に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

1. 発明の分野

本発明は、ポリイミド(PI)前駆体組成物、ポリイミド前駆体組成物を含むドライフィルム、並びにポリイミド前駆体組成物を用いて調製されたポリイミドフィルム及びポリイミドラミネートに関する。

【背景技術】

【0002】

2. 関連技術の説明

ポリイミドはその優れた熱安定性並びに良好な機械的、電氣的、及び化学的特性のために常に優先的な高性能ポリマー材料である。ポリイミドは集積回路産業、電子パッケージ、エナメル線、プリント回路基板、センサ素子、分離膜及び構造材料のような用途で重要であり、鍵となる材料として役立つ。

【0003】

電子製品はより軽く、より薄く、より短く、且つより小さくしなければならないことが強調されており、したがって各種の電子パーツ及び部品の大さは更に一層低減するべきである。かかる開発動向の下で、軽さ、薄さ、高い耐熱性及びその他の特性を有し、大規模に生産することができる可撓性のプリント回路(FPC)基板を開発する余地がある。FPCは3C製品、光学レンズモジュール、LCDモジュール、太陽電池、及びその他の製品に広く使用されている。可撓性のプリント回路基板は、携帯電話、液晶ディスプレイ、及び有機発光ダイオードのような今日ではポピュラーな様々な電子製品に見ることができる。

【0004】

可撓性のプリント回路基板は、従来のシリコン基材又はガラス基材を用いたプリント回路基板と比較してより良好な可撓性を有し、したがってフレキシブル基板ともいうことができる可撓性の基材上に回路及びその他の電子部品を配置することによって製造される。通常、フレキシブル基板の表面上の銅回路を保護し、回路の耐曲げ性能を改良するために絶縁保護層としてカバーレイがフレキシブル基板の表面に設けられる。カバーレイの適切な材料はより良好な耐熱性、寸法安定性、絶縁性能、及び耐薬品性を有することが必要とされる。ポリイミドは良好なカバーレイ材料である。

【0005】

当技術分野では、様々なポリイミド材料を開発していろいろなプロセスのニーズを満たすことが常に求められており、ポリイミド又はその前駆体の安定性及び物理的特性を高めることが望まれている。しかしながら、慣用のポリイミド前駆体組成物において、ジアミンモノマーはアミド酸オリゴマーの主鎖と反応し易く、アミド酸オリゴマーの分子量を変化させ、その結果操作安定性が悪くなり、物理的特性を制御するのは易しくない。更に、感光性の用途で使用する場合、ジアミンモノマーは遊離基を不活性化させるので、より高い露光エネルギーが必要になるか、更には光を感知できなくなる。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】台湾発明特許出願第095138481号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この点に鑑みて、本発明は、優れた貯蔵安定性及び良好な操作性を有する新規なポリイミド材料を提供し、それにより調製されるポリイミドは優れた物理的特性を有して、上記問題を解決する。

10

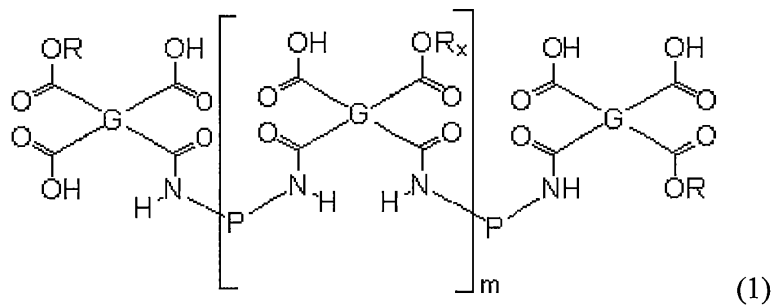
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、式(1)のアミド酸エステルオリゴマー：

【0009】

【化1】

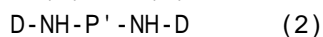


20

【0010】

及び

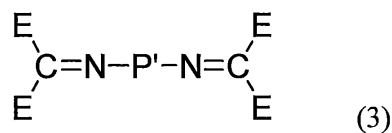
式(2)又は(3)のジアミン：



30

【0011】

【化2】



【0012】

を含むポリイミド前駆体組成物であって、

式中：

Gは各々独立して四価の有機基であり；

Pは各々独立して二価の有機基であり；

Rは各々独立してC₁~C₁₄アルキル；非置換又はヒドロキシル及びC₁~C₄アルキルから選択される1若しくは複数の基で置換されたC₆~C₁₄アリール；或いはエチレン性不飽和結合を有する基であり；

R_xは各々独立してH、C₁~C₈アルキル、又はエチレン性不飽和基であり；

P'は各々独立して二価の有機基であり；

Dは各々独立して非置換又はC₆~C₁₄アリール及び窒素を含有するヘテロシクリル基から選

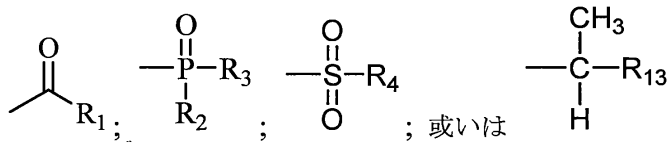
40

50

択される1若しくは複数の基で置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル； $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル；非置換又は $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $C_1 \sim C_8$ ヒドロキシアルキルから選択される1若しくは複数の基で置換された酸素を含有するヘテロシクリル基；非置換又はオキソ、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、及び $-NO_2$ から選択される1若しくは複数の基で置換された窒素を含有するヘテロシクリル基；

【0013】

【化3】



10

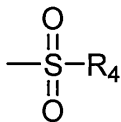
【0014】

であり；

R_1 はH；非置換又は $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $C_1 \sim C_8$ ハロアルキルから選択される1若しくは複数の基で置換された $C_6 \sim C_{14}$ アリール；窒素を含有するヘテロシクリル基； $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル；非置換又は $C_6 \sim C_{14}$ アリール、窒素を含有するヘテロシクリル基、 $-S-R_4$ 、

【0015】

【化4】



20

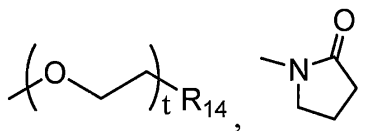
【0016】

及び $-CN$ から選択される1若しくは複数の基で置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシ； $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル； $C_1 \sim C_8$ ハロアルコキシ；或いは $-NR_5R_6$ であり；

R_{13} は

【0017】

【化5】



30

【0018】

、 $-OR_{15}$ 又は $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシであり；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は同一又は異なってよく、各々独立してH；非置換又は1若しくは複数の $C_6 \sim C_{14}$ アリールで置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシ；非置換又は $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $-NO_2$ から選択される1若しくは複数の基で置換された $C_6 \sim C_{14}$ アリール又は $C_6 \sim C_{14}$ アリールオキシ；ハロ； $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル；或いは窒素を含有するヘテロシクリル基であり；

R_{14} は(メタ)アクリロイルオキシであり；

R_{15} は $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル又は酸素を含有するヘテロシクリル基であり；

t は1~20の整数であり；

E は各々独立してH； $C_1 \sim C_{14}$ アルキル；アルキルアミノ；アルキルチオ； $C_4 \sim C_{10}$ シクロア

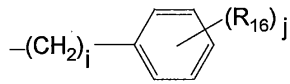
40

50

ルキル；窒素を含有するヘテロシクリル基又は

【0019】

【化6】



【0020】

であり、但し同一の炭素原子に結合している2つのEが同時にHであることはなく；
或いは同一の炭素原子に結合している2つのEは炭素原子と共に $C_6 \sim C_{14}$ アリアル基又はヘテロシクリル基を形成し；

10

R_{16} は各々独立してハロ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル、又は- NO_2 であり；

iは0~3の整数であり；

jは0~3の整数であり；

mは1~100の整数である、ポリイミド前駆体組成物を提供する。

【0021】

本発明は、ポリイミド前駆体組成物を含有するドライフィルムを提供する。

【0022】

本発明は、ポリイミド前駆体組成物から調製されたポリイミドフィルム又はポリイミドラミネートを提供する。

20

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】ロールツーロール法の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明において、用語「アルキル」は、直鎖状又は分岐した飽和炭化水素基を指し、その例としては、限定されることはないが、メチル、エチル、プロピル(例えば、n-プロピル又はイソプロピル)、ブチル(例えば、n-ブチル、イソブチル又はtert-ブチル)、ペンチル、ヘキシル等がある。他に明記しない限り、本発明において「アルキル」は置換又は非置換であることができる。置換基としては、例えば、限定されることはないが、ハロゲン、ヒドロキシル、-CN、 $C_6 \sim C_{14}$ アリアル、5又は6員の窒素を含有するヘテロシクリル基等がある。

30

【0025】

本発明において、用語「アリアル」は、例えば、6~14個の炭素原子を有する単環式環、二環式環又は三環式環の芳香族炭素環系を指し、その例としては、限定されることはないが、フェニル、インデニル、ナフチル、フルオレニル、アントリル、フェナントリル等がある。他に明記しない限り、本発明において「アリアル」は置換又は非置換であることができる。置換基としては、例えば、限定されることはないが、ハロゲン、ヒドロキシル、- NO_2 、アルキル等がある。

40

【0026】

本発明において、用語「アリアルアルキル」は、アリアル及びアルキルで構成される基を指す。この基はアリアル又はアルキルを介して他の基に結合することができる。その例としては、限定されることはないが、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル等がある。他に明記しない限り、「アリアル」部分及び「アルキル」部分は置換又は非置換であることができる。置換基は上記のようなものである。

【0027】

本発明において、用語「ハロゲン」はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素、好ましくはフッ素、塩素又は臭素を意味する。

50

【0028】

本発明において、用語「アルコキシ」は-O-アルキルを指し、その例としては、限定されることはないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等がある。他に明記しない限り、「アルキル」部分は置換又は非置換であることができる。置換基は上記のようなものである。

【0029】

本発明において、用語「ヘテロシクリル」は、炭素原子及び、N、O又はSから選択される少なくとも1個のヘテロ原子で構成される、飽和、一部飽和(接頭辞でジヒドロ-、トリヒドロ-、テトラヒドロ-又はヘキサヒドロ-のように名付けられるもの)又は不飽和の3~14員の環、好ましくは4~10員の環、より好ましくは5若しくは6員の環を指す。好ましくは1~4個のヘテロ原子を有し；より好ましくは1~3個のヘテロ原子を有する。ヘテロシクリルは縮合環(例えば、ヘテロシクリルと別のヘテロシクリル又は芳香族炭素環とにより形成された縮合環)を含めて単環式環、二環式環又は三環式環の環系を含む。他に明記しない限り、本発明において、「ヘテロシクリル」は置換又は非置換であることができる。置換基としては、例えば、限定されることはないが、ハロゲン、ヒドロキシル、オキソ、アルキル、ヒドロキシアルキル、-NO₂等がある。

10

【0030】

本発明において、用語「窒素を含有するヘテロシクリル基」は、環の少なくとも1個の炭素原子がN原子により置き換えられている3~14員のヘテロシクリル、好ましくは4~10員のヘテロシクリル、より好ましくは5~6員のヘテロシクリルを指す。その例としては、限定されることはないが、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリミジニル、チアゾリル、プリジリル、インドリル、イソインドリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、キノリル、イソキノリル等がある。他に明記しない限り、本発明において、窒素を含有するヘテロシクリル基は置換又は非置換であることができる。置換基は「ヘテロシクリル」に関して上記したようなものである。

20

【0031】

本発明において、用語「酸素を含有するヘテロシクリル基」は、環の少なくとも1個の炭素原子がO原子により置き換えられている3~14員のヘテロシクリル、好ましくは4~10員のヘテロシクリル、より好ましくは5~6員のヘテロシクリルを指す。その例としては、限定されることはないが、フリル、ピラニル、テトラヒドロフリル、テトラヒドロピラニル、ジベンゾピラニル等がある。他に明記しない限り、本発明において、酸素を含有するヘテロシクリル基は置換又は非置換であることができる。置換基は「ヘテロシクリル」に関して上記したようなものである。

30

【0032】

本発明において、用語「アルキルアミノ」は少なくとも1個のH原子がアルキルにより置き換えられているアミノ基を指すし、これにはモノアルキルアミノ又はジアルキルアミノが含まれる。その例としては、限定されることはないが、-NH(C₁~₈アルキル)及び-N(C₁~₈アルキル)₂がある。

【0033】

本発明において、用語「アルキルチオ」は-S-アルキル、例えば、-S-C₁~₈アルキルを指す。

40

【0034】

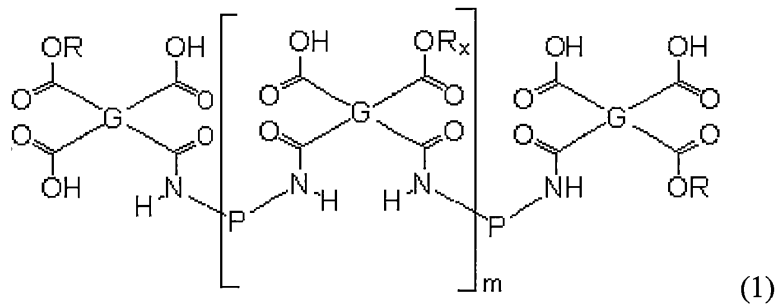
1. ポリイミド前駆体組成物

1. 式(1)のアミド酸エステルオリゴマー

本発明によるポリイミド前駆体組成物は式(1)のアミド酸エステルオリゴマーを含む：

【0035】

【化7】



10

【0036】

式中：

Gは各々独立して四価の有機基であり；

Pは各々独立して二価の有機基であり；

Rは各々独立してC₁~C₁₄アルキル、非置換又はヒドロキシル及びC₁~C₄アルキルから選択される1若しくは複数の基で置換されたC₆~C₁₄アリール、或いはエチレン性不飽和結合を有する基であり；R_xは各々独立してH、C₁~C₈アルキル、又はエチレン性不飽和基であり；

mは1~100の整数、好ましくは2~25の整数、より好ましくは4~15の整数である。mが大き過ぎると、得られるアミド酸エステルオリゴマーは大き過ぎる分子量を有し、塗布工程にとって不利な高粘度及び現像工程にとって不利な不十分な溶解性という不利点を有する。

20

【0037】

C₁~C₁₄アルキルは直鎖状又は分岐していてもよく、好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル(即ち、イソブチル)、n-ブチル、t-ブチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、又はオクチルである。

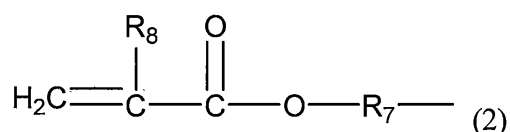
【0038】

エチレン性不飽和結合を有する基は、照射の際に架橋結合することができる少なくとも1つのC=C結合を有する基を指す。したがって、オリゴマーの構造中のR_xがエチレン性不飽和結合を有する基である場合、そのオリゴマーは感光性を有するままになる。エチレン性不飽和結合を有する基は好ましくはエテニル、プロペニル、メチルプロペニル、n-ブテニル、イソ-ブテニル、エテニルフェニル、プロペニルフェニル、プロペニルオキシメチル、プロペニルオキシエチル、プロペニルオキシプロピル、プロペニルオキシブチル、プロペニルオキシペンチル、プロペニルオキシヘキシル、メチルプロペニルオキシメチル、メチルプロペニルオキシエチル、メチルプロペニルオキシプロピル、メチルプロペニルオキシブチル、メチルプロペニルオキシペンチル、メチルプロペニルオキシヘキシル、及び式(2)の基：

30

【0039】

【化8】



40

【0040】

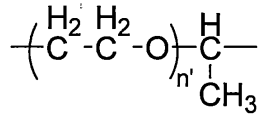
からなる群から選択され、

式中、R₇はフェニレン、C₁~C₈アルキレン、C₂~C₈アルケニレン、C₃~C₈シクロアルキレン、C₁~C₈ヒドロキシアルキレン、又は

50

【 0 0 4 1 】

【 化 9 】



【 0 0 4 2 】

(式中、 n' は1~4の整数である)であり、 R_8 は水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである。

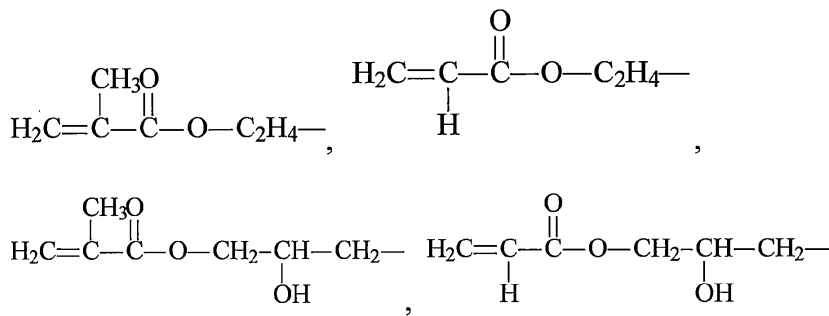
10

【 0 0 4 3 】

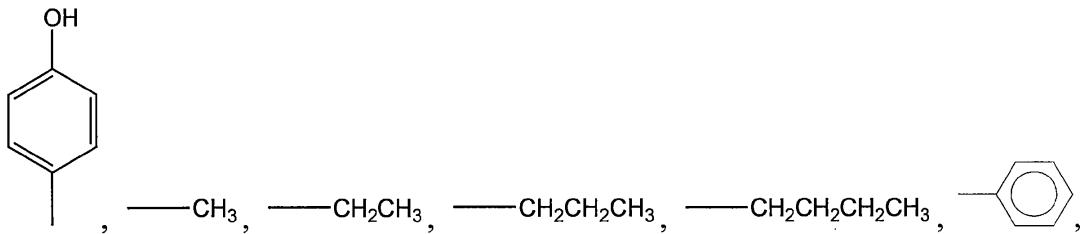
本発明の好ましい実施形態によると、 R は

【 0 0 4 4 】

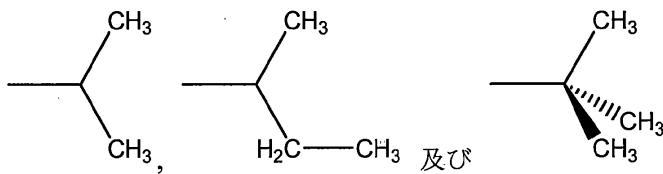
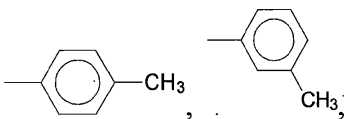
【 化 1 0 】



20



30



40

【 0 0 4 5 】

から選択される。

【 0 0 4 6 】

本発明の好ましい実施形態によると、 R_x 基は、好ましくは各々独立して、H、メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロペニル、メチルプロペニル、 n -ブテニル、又はイソブテニルである。より好ましくは、 R_x は各々独立して、H又は

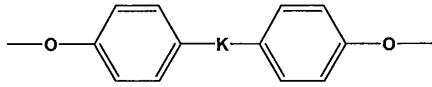
【 0 0 4 7 】

50

、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキレン、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンオキシ、シリレン、-O-、-S-、-C(O)-、-OC(O)-、-S(O)₂-、-C(=O)O-($C_1 \sim C_4$ アルキレン)-OC(=O)-、-CONH-、フェニル、ピフェニル、或いは

【0052】

【化13】



10

【0053】

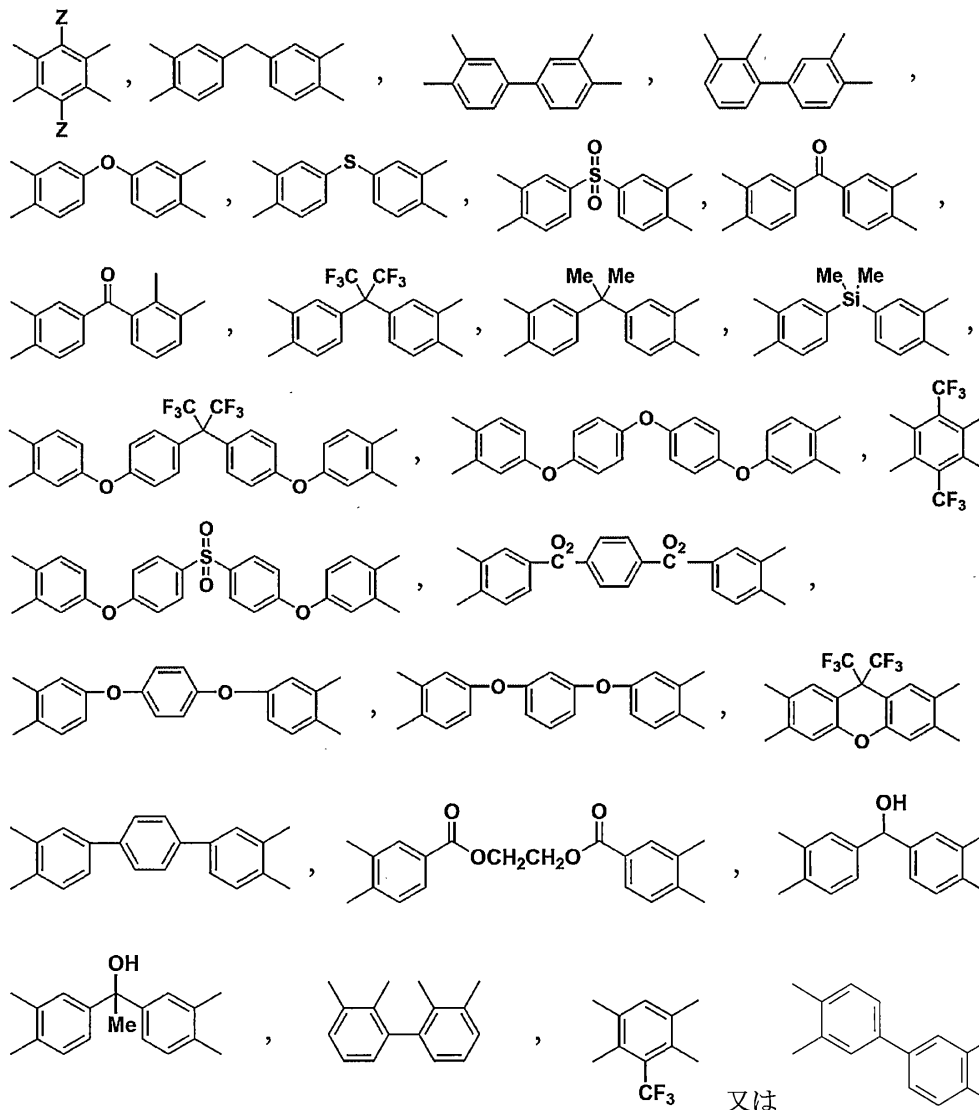
であり、式中、Kは-O-、-S(O)₂-、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン(例えば、メチレン、エチレン又は-(CH₃)₂-)又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキレン(例えば、ペルフルオロメチレン、ペルフルオロエチレン又は-C(CF₃)₂-)である。

【0054】

好ましくは、四価の有機基Gは各々独立して

【0055】

【化14】



20

30

40

【0056】

50

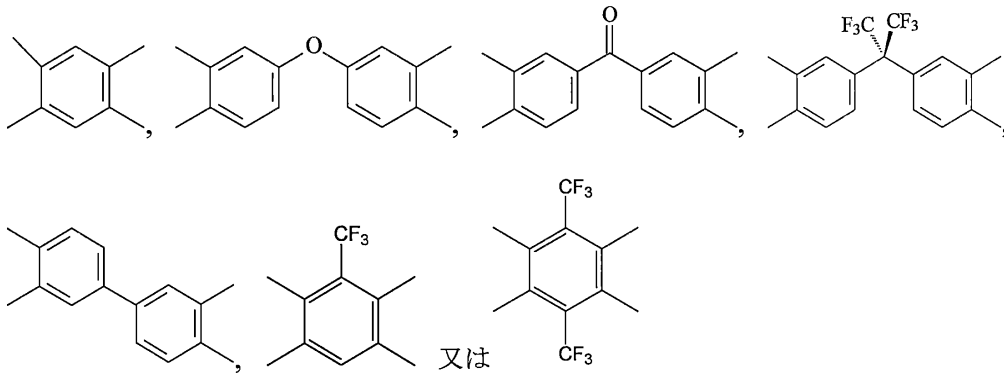
であり、式中、Zは各々独立して水素、メチル、トリフルオロメチル又はハロである。

【0057】

より好ましくは、四価の有機基Gは各々独立して

【0058】

【化15】



10

【0059】

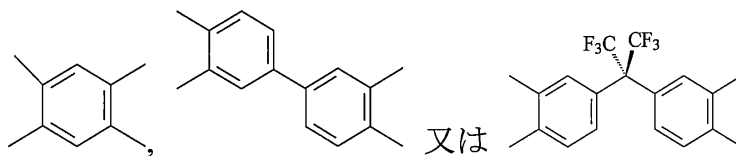
である。

【0060】

本発明の1つの実施形態によると、四価の有機基Gは

【0061】

【化16】



30

【0062】

である。

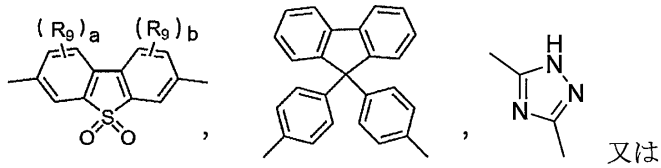
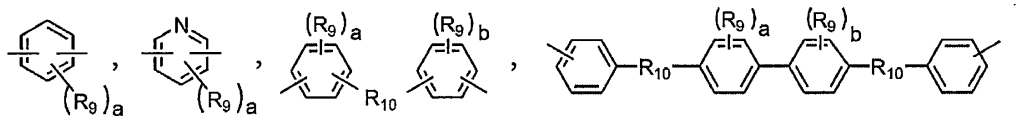
【0063】

本発明において、二価の有機基Pは特に限定されることはない。一般に、二価の有機基Pは各々独立して二価の芳香族基、二価のヘテロシクリル基又はシロキサンを含有する二価の基であることができ、例えば、限定されることはないが

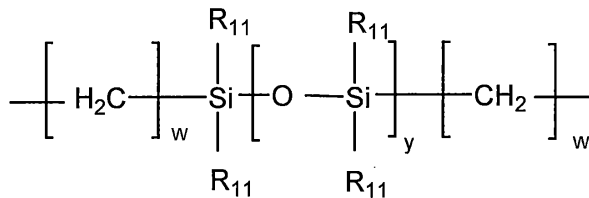
【0064】

40

【化17】



10



【0065】

20

であり、

式中：

R_9 は各々独立してH、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロ、-OH、-COOH、- NH_2 又は-SHであり；

aは各々独立して0~4の整数であり；

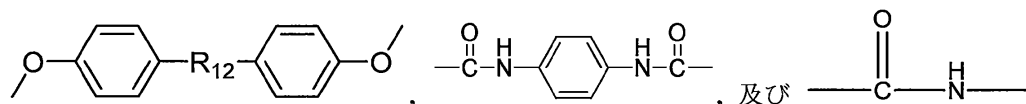
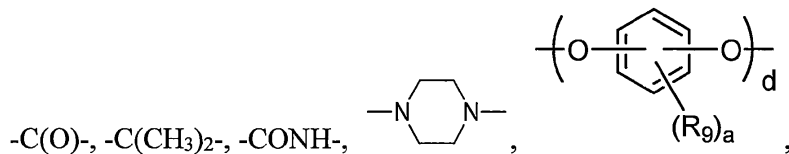
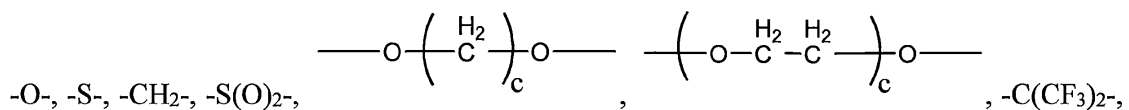
bは各々独立して0~4の整数であり；

R_{10} は共有結合又は

【0066】

【化18】

30



40

【0067】

からなる群から選択される基であり：

式中、

c及びdは各々独立して1~20の整数であり； R_{12} は-S(O)₂-、-C(O)-、共有結合基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり； R_9 及びaは上で定義した通りであり；

R_{11} は各々独立して水素、ハロ、フェニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロア

50

ルキルであり；

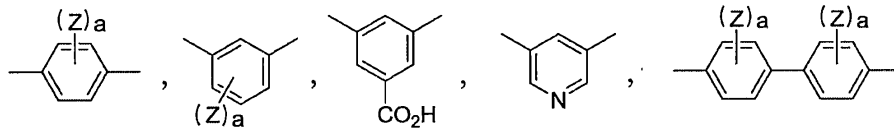
w及びyは各々1~3の整数である。

【0068】

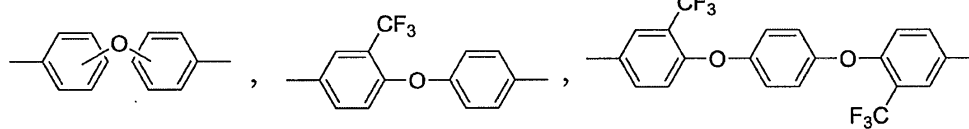
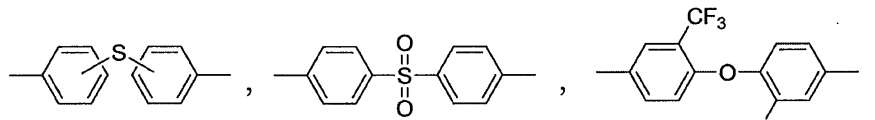
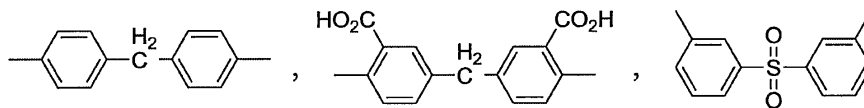
好ましくは、二価の有機基Pは各々独立して

【0069】

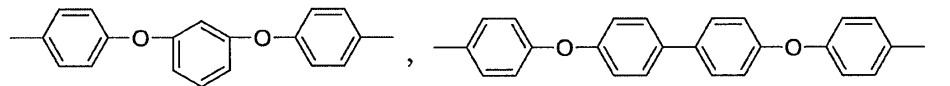
【化19A】



10

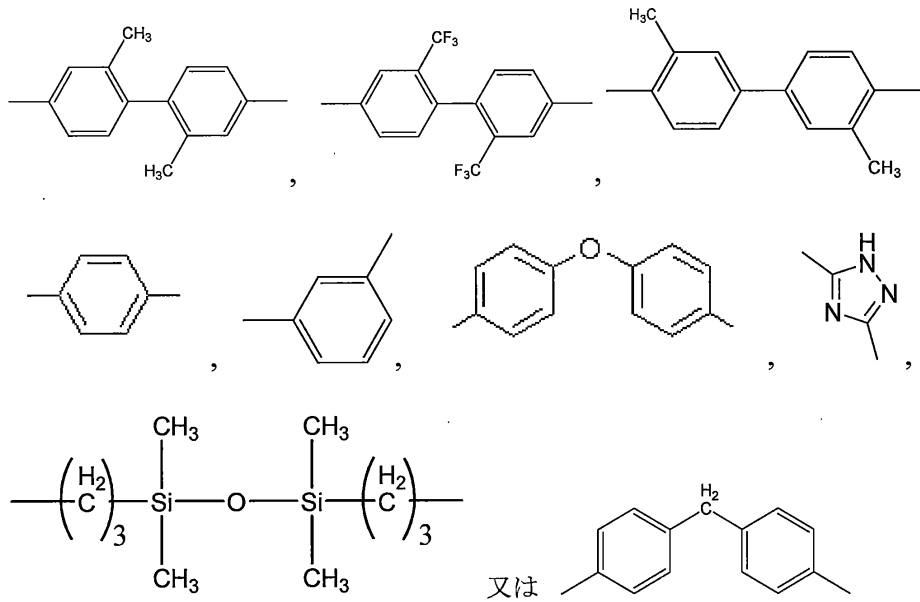


20



【0070】

【化20】



10

【0074】

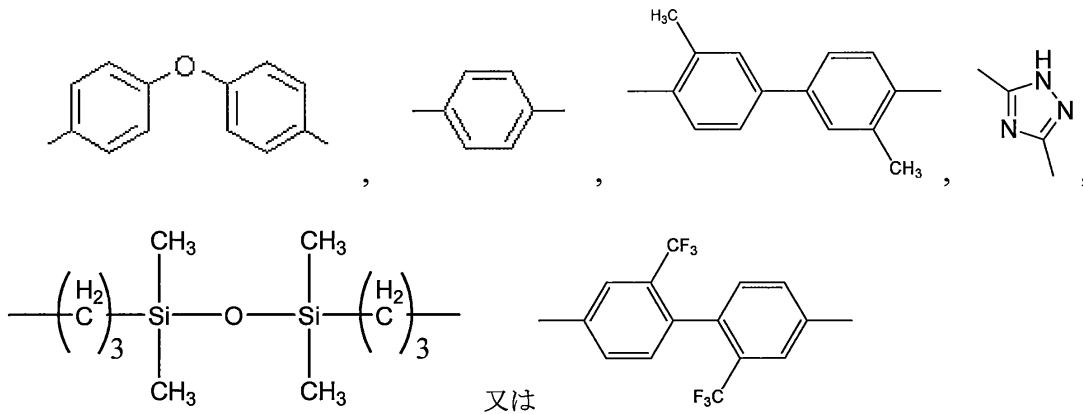
である。

【0075】

本発明の1つの実施形態において、上述の二価の有機基Pは

【0076】

【化21】



30

【0077】

である。

【0078】

式(1)のアミド酸エステルオリゴマーを調製する方法は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる台湾発明特許出願第095138481号に記載されている通りである。

【0079】

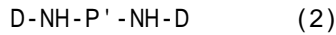
従来技術のポリイミド前駆体と比較して、本発明で使用する式(1)のアミド酸エステルオリゴマーは比較的少ない酸基を有しており、したがって増大した疎水性及び低下した加水分解速度を有しているので良好な貯蔵安定性を示し、後の使用のために低温(例えば-20)で貯蔵する必要なく室温で貯蔵することができる。

【0080】

50

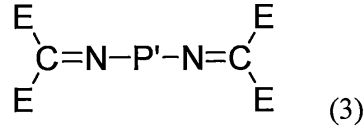
2. 式(2)又は(3)のジアミン

式(1)のアミド酸エステルオリゴマーに加えて、本発明のポリイミド前駆体組成物は更に式(2)又は(3)のジアミンを含む：



【 0 0 8 1 】

【 化 2 2 】



10

【 0 0 8 2 】

式中：

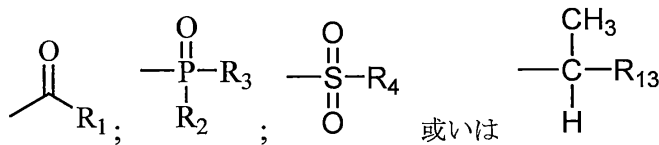
P'は各々独立して、二価の有機基Pに対して上で定義した二価の有機基であり；

Dは各々独立して、非置換又はC₆~C₁₄アリール及び窒素を含有するヘテロシクリル基から選択される1若しくは複数の基で置換されたC₁~C₈アルキル；C₁~C₈ハロアルキル；非置換又はC₁~C₈アルキル及びC₁~C₈ヒドロキシアルキルから選択される1若しくは複数の基で置換された5又は6員の酸素を含有するヘテロシクリル基；非置換又はオキソ、C₁~C₈アルキル、及び-NO₂から選択される1若しくは複数の基で置換された窒素を含有するヘテロシクリル基；

20

【 0 0 8 3 】

【 化 2 3 】



30

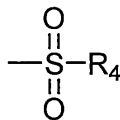
【 0 0 8 4 】

であり；

R₁はH；非置換又はC₁~C₈アルキル及びC₁~C₈ハロアルキルから選択される1若しくは複数の基で置換されたC₆~C₁₄アリール；窒素を含有するヘテロシクリル基；C₄~C₁₀シクロアルキル；非置換又はC₆~C₁₄アリール、窒素を含有するヘテロシクリル基、-S-R₄、

【 0 0 8 5 】

【 化 2 4 】



40

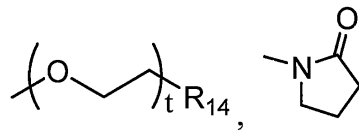
【 0 0 8 6 】

及び-CNから選択される1若しくは複数の基で置換されたC₁~C₈アルキル又はC₁~C₈アルコキシ；C₁~C₈ハロアルキル；C₁~C₈ハロアルコキシ；或いは-NR₅R₆であり；

R₁₃は

【 0 0 8 7 】

【化25】



【0088】

、-OR₁₅又はC₁~C₁₀アルコキシであり；

R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は同一でも又は異なってもよく、各々独立してH；非置換又は1若しくは複数のC₆~C₁₄アリールで置換されたC₁~C₈アルキル又はC₁~C₈アルコキシ；非置換又はC₁~C₈アルキル及び-NO₂から選択される1若しくは複数の基で置換されたC₆~C₁₄アリール又はC₆~C₁₄アリールオキシ；ハロ；C₁~C₈ハロアルキル；或いは窒素を含有するヘテロシクリル基であり；

R₁₄は(メタ)アクリロイルオキシであり；

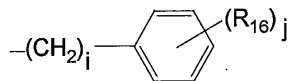
R₁₅はC₄~C₁₀シクロアルキル又は酸素を含有するヘテロシクリル基であり；

tは1~20の整数、好ましくは1~10の整数、より好ましくは1~5の整数であり；

Eは各々独立してH、C₁~C₁₄アルキル、アルキルアミノ、アルキルチオ、C₄~C₁₀シクロアルキル、窒素を含有するヘテロシクリル基、又は

【0089】

【化26】



【0090】

であり、但し同一の炭素原子に結合している2つのEが同時にHであることはなく；

或いは、同一の炭素原子に結合している2つのEは炭素原子と共にC₆~C₁₄アリール基又はヘテロシクリル基を形成し；

R₁₆は各々独立してハロ、ヒドロキシル、C₁~C₈アルコキシ、C₁~C₈ハロアルキル、又は-NO₂であり；

iは0、1、2又は3であり；

jは0、1、2又は3である。

【0091】

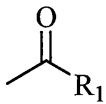
本発明の1つの実施形態によると、式(2)のジアミンに含有される置換基Dは、(i)非置換又はC₆~C₁₄アリール及び5若しくは6員の窒素を含有するヘテロシクリル基から選択される1若しくは複数の基で置換されたC₁~C₈アルキル；C₁~C₈ハロアルキル；非置換又はC₁~C₈アルキル及びC₁~C₈ヒドロキシアルキルから選択される1若しくは複数の基で置換された5又は6員の酸素を含有するヘテロシクリル基；或いはC₁~C₈アルキル、オキソ及び-NO₂から選択される1又は複数の基で置換された5又は6員の窒素を含有するヘテロシクリル基である。

【0092】

本発明の1つの実施形態によると、式(2)のジアミンに含有される置換基Dは(ii)

【0093】

【化27】



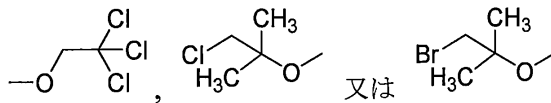
【0094】

であり、式中、R₁はピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリミジニル、ピリジニル、H、C₁~C₈アルキル(例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル又はヘキシル)、C₁~C₈ハロアルキル(例えばトリフルオロメチル又はペンタフルオロエチル)、C₆~C₁₄アリール(例えばフェニル)、C₁~C₈アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ又はヘブチルオキシ)、C₁~C₈ハロアルコキシ(例えばペルフルオロメチルオキシ、ペルフルオロエチルオキシ、

10

【0095】

【化28】



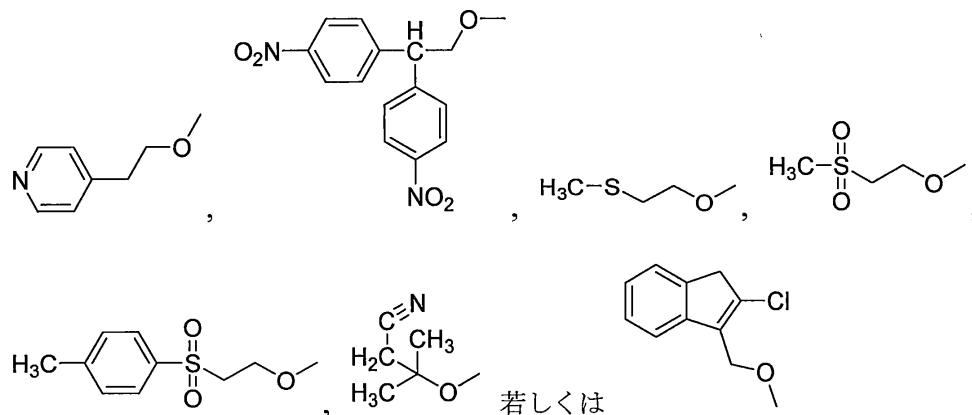
20

【0096】

)、C₆~C₁₄アリール-C₁~C₈アルコキシ(例えばベンジルオキシ又はフルオレニルメチルオキシ)、-NH(C₆~C₁₄アリール)(例えば-NHPh)、-NH(C₁~C₈アルキル)(例えば-NHCH₃)、又は次の基：

【0097】

【化29】



30

40

【0098】

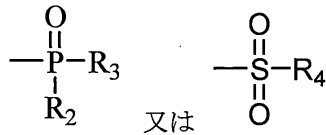
である。

【0099】

本発明の1つの実施形態によると、式(2)のジアミンに含有される置換基Dは(iii)

【0100】

【化30】



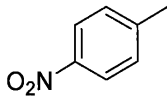
【0101】

であり、式中、 R_2 及び R_3 は各々独立してH、 $C_1 \sim C_8$ アルキル(例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル又はオクチル)、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール(例えばフェニル)、1又は複数の $C_6 \sim C_{14}$ アリールで置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル(例えばベンジル又はジフェニルメチル)、ハロ(例えば-F又は-Cl)であり； R_4 はH、 $C_1 \sim C_8$ アルキル(例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、及びオクチル)、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール(例えばフェニル)、1若しくは複数の $C_6 \sim C_{14}$ アリールで置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル(例えばベンジル又はジフェニルメチル)、

10

【0102】

【化31】



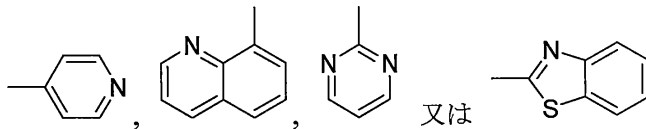
20

【0103】

$C_1 \sim C_8$ ハロアルキル(例えば- CF_3)、

【0104】

【化32】



30

【0105】

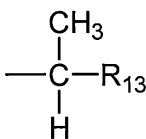
である。

【0106】

本発明の1つの実施形態によると、式(2)のジアミンに含有される置換基Dは(iv)

【0107】

【化33】



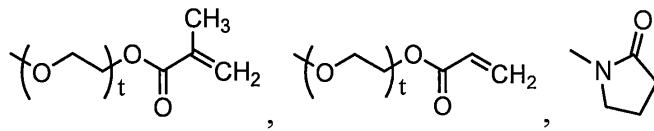
40

【0108】

であり、式中、 R_{13} は

【0109】

【化34】

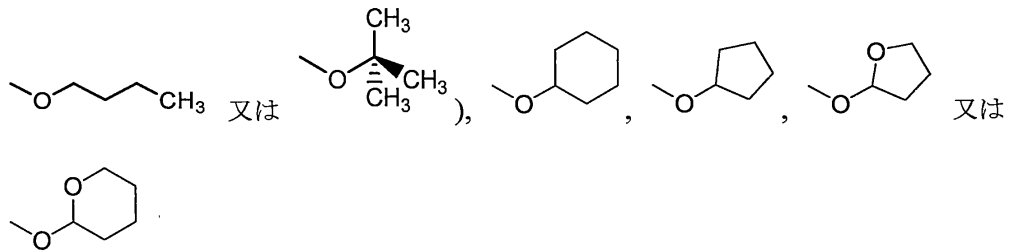


【0110】

、C₁~C₈アルコキシ(例えば

【0111】

【化35】



10

20

【0112】

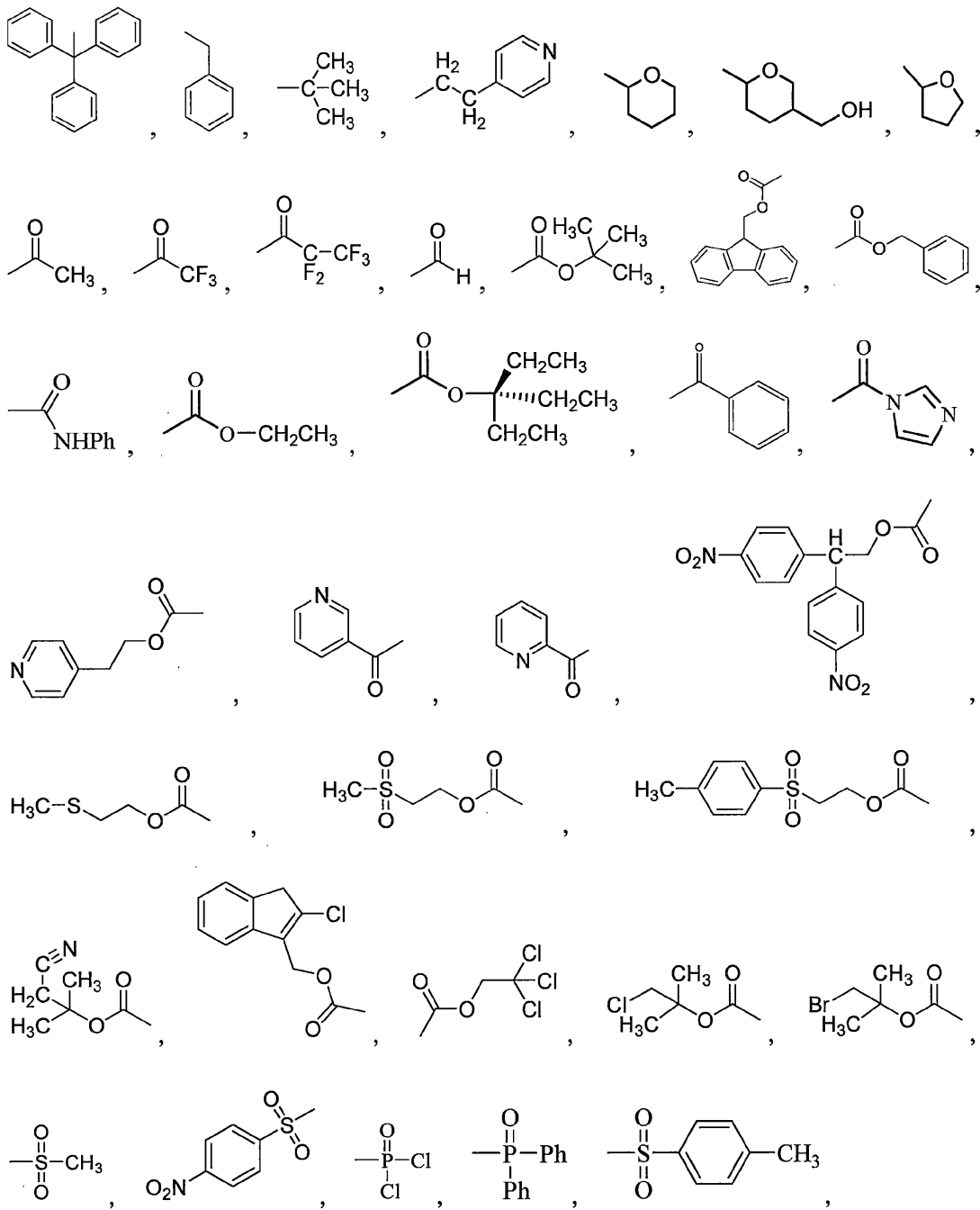
であり、tは1~5の整数である。

【0113】

本発明の好ましい実施形態によると、式(2)のジアミンに含有される置換基Dはメチル、エチル、プロピル、ブチルであるか、又は次の基：

【0114】

【化 3 6 A】



10

20

30

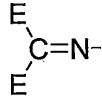
【 0 1 1 5】

40

素原子と共に、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基又は酸素、イオウ、若しくは窒素原子を含有するヘテロシクリル基を形成する。本発明の好ましい実施形態において、同一の炭素原子に結合している2つのEは、炭素原子と共に、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基又は酸素、イオウ、若しくは窒素原子を含有するヘテロシクリル基を形成し、その結果式(3)中の部分

【0121】

【化38】



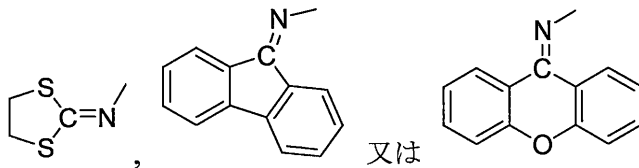
10

【0122】

は

【0123】

【化39】



20

【0124】

の構造を有する。

【0125】

式(2)又は(3)のジアミンは、D又はE基を有する化合物を、式(4)：



のジアミン化合物と反応させることによって調製することができ、式中、P'は上で定義した通りである。

30

【0126】

本発明において、式(4)のジアミン化合物は特に限定されることはなく、芳香族ジアミンが通常使用される。本発明において有用な芳香族ジアミンは当業者に周知である。例えば、芳香族ジアミンは、限定されることはないが、次の基：

4,4'-オキシ-ジアニリン(ODA)、パラ-フェニレンジアミン(pPDA)、2,2-ジメチル-4,4-ジアミノ-ピフェニル(DMDB)、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)、o-トリジン(oTLD)、4,4'-オクタフルオロベンジジン(OFB)、テトラフルオロフェニレンジアミン(TFPD)、2,2',5,5'-テトラクロロベンジジン(TCB)、3,3'-ジクロロベンジジン(DCB)、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、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'-オキソ-ビス(3-トリフルオロメチル)アニリン、3,5-ジアミノベンゾトリフルオリド、テトラフルオロフェニレンジアミン、テトラフルオロ-m-フェニレンジアミン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ-2-tert-ブチルベンゼン(BATB))、2,2'-ジメチル-4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル(DBAPB)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(BAPPH)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ノルボラン(BAPN)、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'-メチレンビス(o-クロロアニリン)、3,3'-ジクロロベンジジン、3,3'-スルホニルジアニリン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,5-ジアミノナフタレン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキシド、N-(ビス(4-アミノフェニル))-N-メチルアミン、N-(ビス(4-アミノフェニル))-N-フ

40

50

エニルアミン、4,4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-メトキシアニリン)、5,5'-メチレンビス(2-アミノフェノール)、4,4'-オキシビス(2-メトキシアニリン)、4,4'-オキシビス(2-クロロアニリン)、2,2'-ビス(4-アミノフェノール)、5,5'-オキシビス(2-アミノフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチルアニリン)、4,4'-チオビス(2-メトキシアニリン)、4,4'-チオビス(2-クロロアニリン)、4,4'-スルホニルビス(2-メチルアニリン)、4,4'-スルホニルビス(2-エトキシアニリン)、4,4'-スルホニルビス(2-クロロアニリン)、5,5'-スルホニルビス(2-アミノフェノール)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノビフェニル、m-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンジアニン(MDA)、4,4'-チオジアニン、4,4'-スルホニルジアニン、4,4'-イソプロピリレンジアニン、3,3'-ジメトキシベンジジン、3,3'-ジカルボキシベンジジン、2,4-トリル-ジアミン、2,5-トリル-ジアミン、2,6-トリル-ジアミン、m-キシリルジアミン、2,4-ジアミノ-5-クロロ-トルエン、2,4-ジアミノ-6-クロロ-トルエン、及びこれらの混合物から選択することができる。好ましくは、芳香族ジアミンは、4,4'-オキシ-ジアニン(ODA)、パラ-フェニレンジアミン(pPDA)、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル(DMDB)、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)、o-トリジン(oTLD)、4,4'-メチレンジアニン(MDA)、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール又はこれらの混合物である。

10

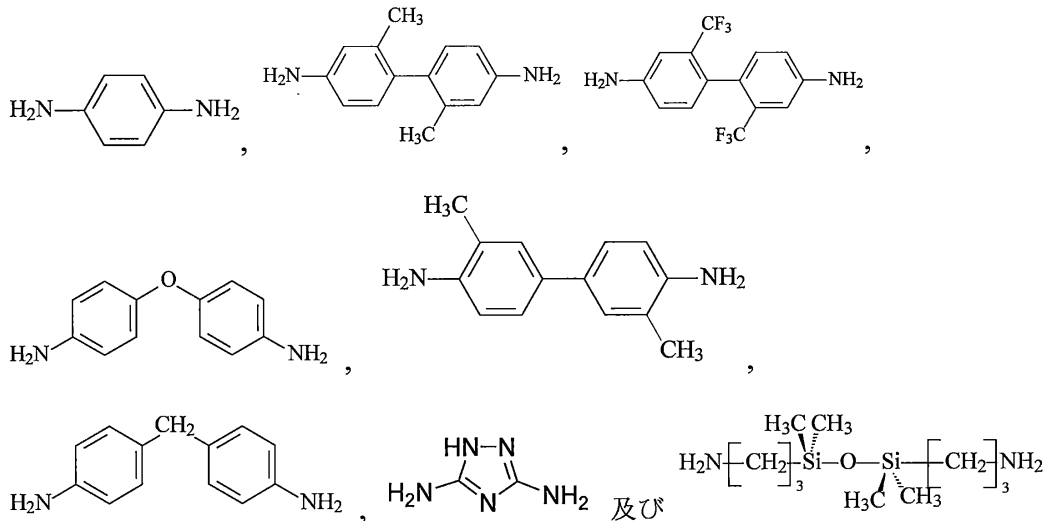
【0127】

好ましくは、式(4)のジアミン化合物は

【0128】

【化40】

20



30

【0129】

からなる群から選択される。

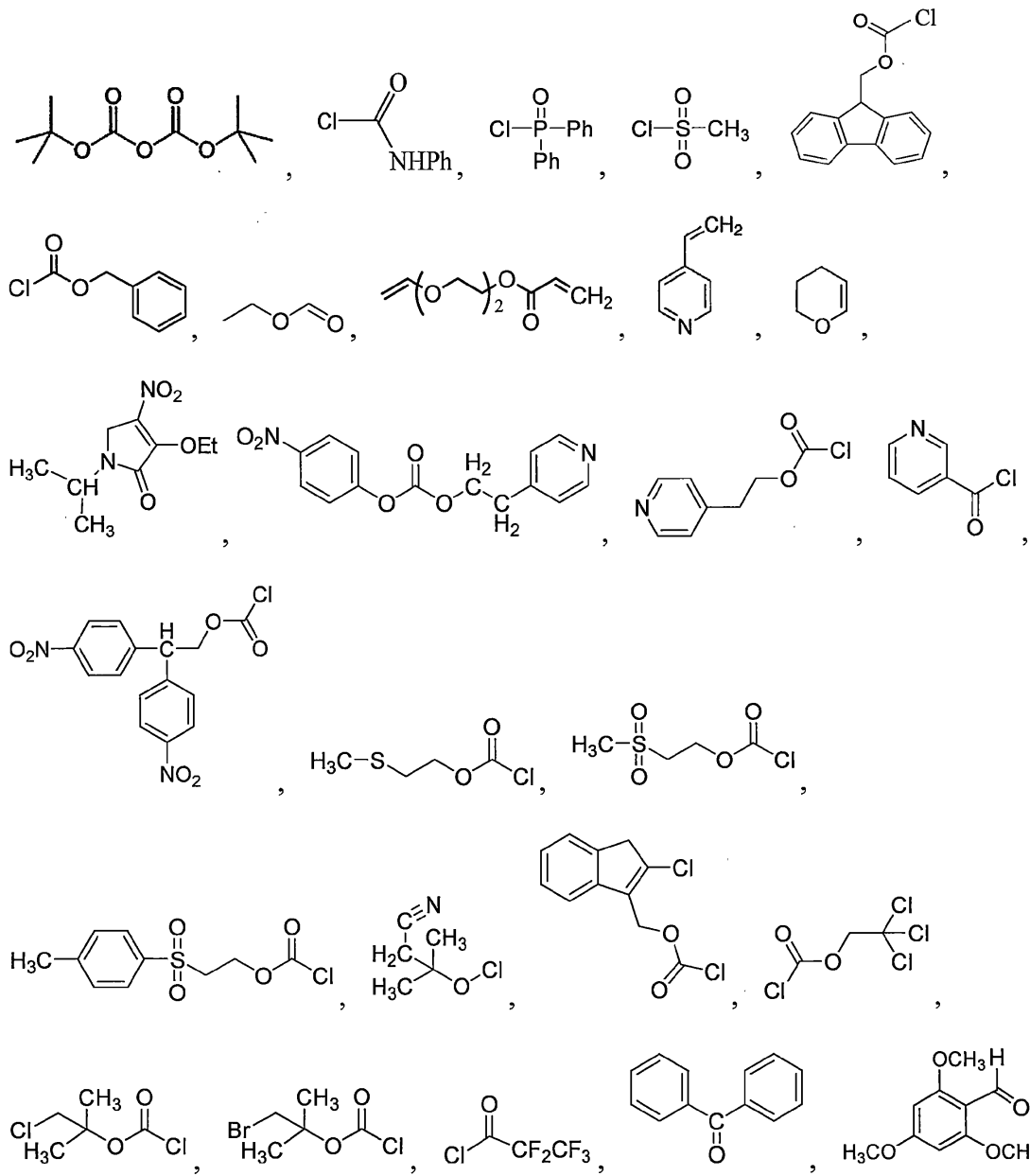
40

【0130】

本発明で使用されるD又はE基を有する化合物は、上述のD又はE基を有し、式(4)のジアミン化合物の末端のアミノ基と反応することができるいかなる化合物であってもよく、例えば、限定されることはないが、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸(TFAA)、ベンズアルデヒド、塩化tert-ブチル、

【0131】

【化 4 1 A】



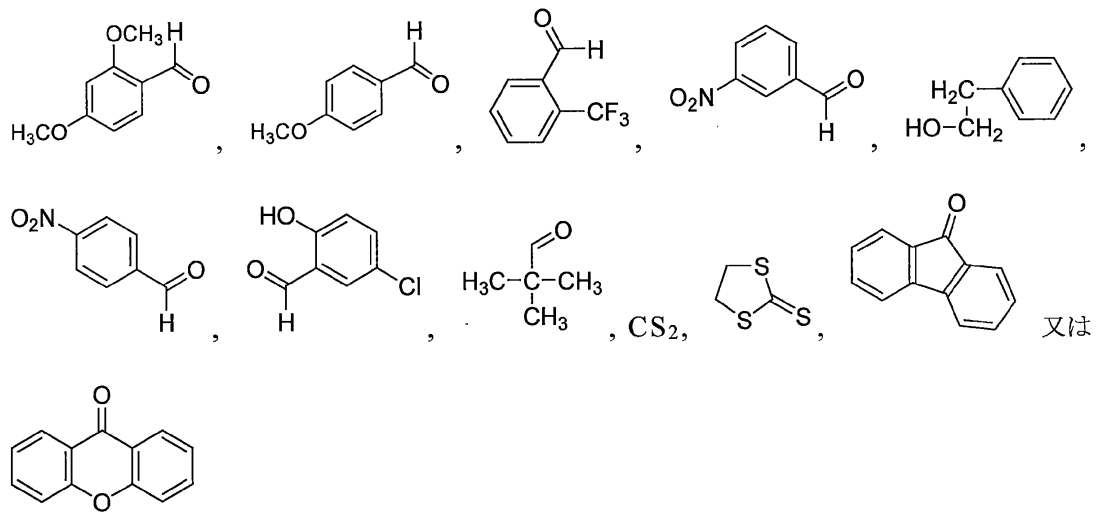
10

20

30

【 0 1 3 2】

【化41B】



10

【0133】

である。

20

【0134】

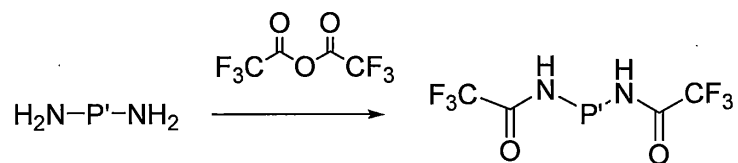
D又はE基を有する化合物は式(4)のジアミン化合物の末端アミノ基と反応して置換し、室温で安定であって、アミド酸エステルオリゴマー又は脱水剤と反応しない末端基を形成する。

【0135】

無水トリフルオロ酢酸を使用する場合、反応スキームは次の通りである。

【0136】

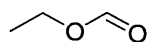
【化42】



30

【0137】

【化43】



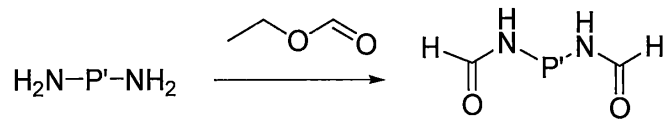
40

【0138】

を使用する場合、反応スキームは次の通りである。

【0139】

【化44】



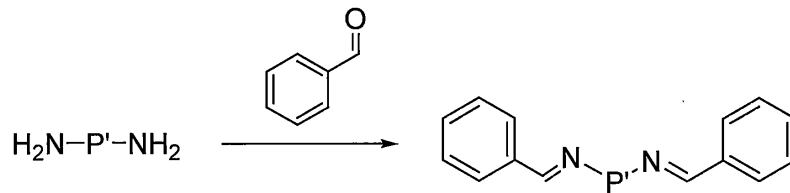
【0140】

ベンズアルデヒドを使用する場合、反応スキームは次の通りである。

10

【0141】

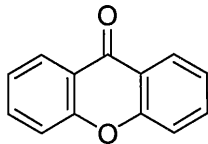
【化45】



20

【0142】

【化46】



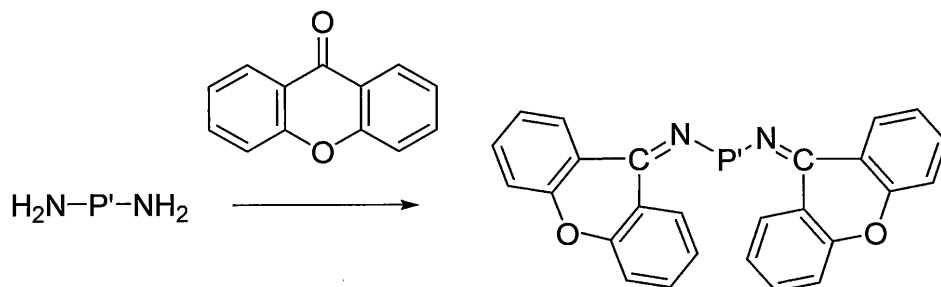
30

【0143】

を使用する場合、反応スキームは次の通りである。

【0144】

【化47】



40

【0145】

本発明のポリイミド前駆体組成物において、式(1)のアミド酸エステルオリゴマーの総モル数対式(2)又は(3)のジアミンの総モル数の比は好ましくは0.9:1~1.1:1である。

【0146】

式(4)のジアミン化合物をポリイミド前駆体組成物に使用するとき、アミノ基上の窒素

50

原子は孤立電子対を含有するので、式(4)のジアミン化合物は求核試薬として作用する傾向がある。化学的イミド化プロセスを直接使用すると、式(4)のジアミン化合物は部分的な正電荷をもつ炭素原子と反応し、したがってアシル化される脱水剤(例えば無水酢酸)等と反応するので、ジアミン化合物はアミド酸エステルオリゴマーと更に重合して高分子量のポリイミドになることができない。また、式(4)のジアミン化合物は、式(1)のアミド酸エステルオリゴマーの主鎖と反応して、アミド酸エステルオリゴマーの加水分解及び分子量変化を引き起こす傾向もある。したがって、貯蔵安定性に影響が出る結果、その後のプロセスの操作性が乏しくなり、最終的に調製されるポリイミドの物理的特性が不十分になる。

【0147】

本発明において、式(4)のジアミン化合物の末端のアミノ基はD又はE基により修飾されて、式(4)のジアミン化合物が脱水剤又は式(1)のアミド酸エステルオリゴマーの主鎖と反応するのを防ぐための一時的な保護を提供する。本発明で得られる式(2)又は(3)のジアミンは室温又は更に50~90 のより高い温度で低い反応性を有しており、したがってアミド酸エステルオリゴマーの主鎖と反応しないので、貯蔵安定性が高まる。温度が高まると(例えば、90 から170)、D又はE基が除去され、還元により-NH₂が形成され、即ち、式(4)のジアミンが形成される。その後式(4)のジアミンは式(1)のアミド酸エステルオリゴマーと反応してより大きいポリマーを形成する。このようにして、優れた熱的、機械的、及び引張特性を有するポリイミドが提供される。したがって、本発明のポリイミド前駆体組成物は熱イミド化プロセスに適用可能なばかりでなく、化学的イミド化プロセスで使用す

【0148】

更に、本発明のもう1つ別の実施形態において、D又はE基は、加熱することによって除去することができるだけでなく、D又はE基の特性(例えば、酸性又はアルカリ性の環境中で除去することが容易である)に基づいて光酸発生剤又は光塩基発生剤を組成物に加えることによって除去することもできる。光酸発生剤又は光塩基発生剤は光の照射により分解して酸性又は塩基性の化合物を放出することができる。したがって、組成物が光酸発生剤又は光塩基発生剤を含有するとき、酸性又はアルカリ性の環境を光の照射により作り出すことにより、対応するD又はE基を除去することができる。使用する光酸発生剤又は光塩基発生剤の種類及び量は特に限定されることはない。

【0149】

3. 溶媒及び添加剤

本発明によるポリイミド前駆体組成物は、更に、式(1)のアミド酸エステルオリゴマー又は式(2)若しくは式(3)のジアミンの合成を容易にするか、或いは組成物を塗布するのが容易になるように組成物のレベリング性能を増大するための溶媒を含む。溶媒は当業者に公知のいかなる適切な溶媒でもよく、その量は特に制限されない。

【0150】

好ましくは、本発明の1つの実施形態によると、溶媒はジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、ピロカテコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、メタノール、エタノール、ブタノール、ブチルセロソルブ、 γ -ブチロラクトン、キシレン、トルエン、ヘキサメチルホスホルアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、

【0151】

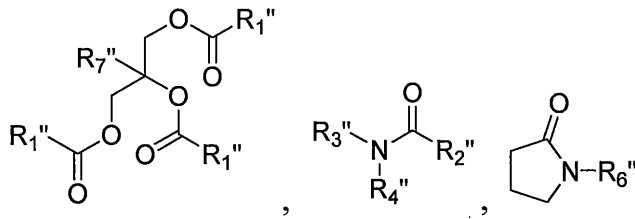
10

20

30

40

【化48】



10

【0152】

及びこれらの混合物からなる群から選択され、

式中：

R_1'' は各々独立してH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル又は $C_2 \sim C_{20}$ アルキニルであり；

R_7'' はH又は $C_1 \sim C_3$ アルキルであり；

R_2'' はH、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル又は $C_4 \sim C_8$ シクロアルキルであり；

R_3'' 及び R_4'' は各々独立して $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであるか、又は R_3'' 及び R_4'' はこれらが結合している窒素原子と共に5～6員の複素環を形成し；

R_6'' は $C_1 \sim C_{15}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル又は $C_4 \sim C_8$ シクロアルキルである。

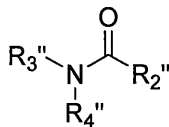
20

【0153】

構造

【0154】

【化49】



30

【0155】

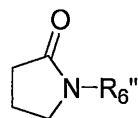
を有する溶媒の例としては、限定されることはないが、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド又はN,N-ジメチルプロアミドがある。

【0156】

構造

【0157】

【化50】



40

【0158】

を有する溶媒の例としては、限定されることはないが、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン又はN-オクチル-2-ピロリドン(NOP)がある。

【0159】

50

本発明によるポリイミド前駆体組成物は必要なとき(例えば、感光性のカバーレイ又は感光性のポリイミドが必要な他のプロセスに使用されるとき)光開始剤を含み得る。光開始剤は光照射の下で遊離基を発生し、遊離基の移動によって重合を開始させる。本発明で有用な光開始剤に特別な制限はない。本発明に適した光開始剤は、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、オキシムエステル、及びこれらの組合せからなる群から選択され得る。光開始剤の量は当業者が日常の実験によって調節することができる。本発明の1つの実施形態によると、光開始剤の量は組成物の総固形分に対して0.5wt%~5wt%の範囲である。

10

【0160】

本発明によるポリイミド前駆体組成物は、場合により、ポリイミドを調製するために当業者には公知の添加剤を含んでいてもよく、これには、例えば、限定されることはないが、顔料、レベリング剤、消泡剤、カップリング剤、脱水剤、熱塩基発生剤(thermal base generator)、光塩基発生剤、光酸発生剤、接着促進剤、触媒、及び共開始剤(co-initiator)がある。添加剤の量も当業者が日常の実験によって調節することができる。

【0161】

本発明で有用なカップリング剤は、制限なく、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(A PrTMS)、3-トリアミノプロピルトリエトキシシラン(APrTEOS)、3-アミノフェニルトリメトキシシラン(APTMS)、3-アミノフェニルトリエトキシシラン(APTEOS)、及びこれらの組合せからなる群から選択され得る。

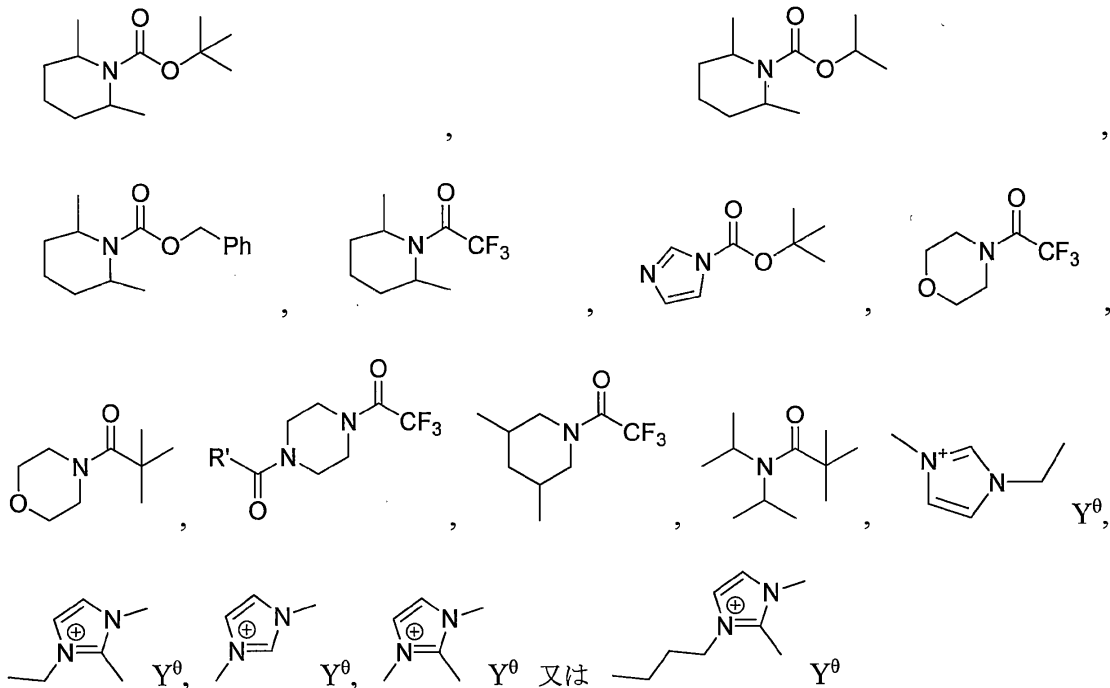
20

【0162】

本発明で有用な熱塩基発生剤は

【0163】

【化51】



30

40

【0164】

から選択され得、式中、Y はアニオン性の基である。

【0165】

本発明のポリイミド前駆体組成物は良好な貯蔵安定性を有する。アミド酸エステルオリ

50

ゴマーの低い分子量に起因して、本発明のポリイミド前駆体組成物は、従来技術と比較して、より低い粘度を有し、塗布工程中秀でたレベリング性及び操作性を示す。

【0166】

II. ポリイミド前駆体組成物を含有するドライフィルム

本発明は、更に、上述のポリイミド前駆体組成物を含むドライフィルムを提供する。

【0167】

本発明のドライフィルムは支持担体及び支持担体上の樹脂層を含み、樹脂層が上述のポリイミド前駆体組成物を含む。

【0168】

樹脂層内に含有される溶媒含有率は、樹脂層の総質量に対して、少なくとも5wt%、少なくとも6wt%、少なくとも7wt%又は少なくとも10wt%であり、好ましくは15~60wt%の範囲、より好ましくは30~55wt%の範囲、特に好ましくは40~52wt%の範囲である。本発明の1つの実施形態において、溶媒含有率が低過ぎると、特定のモノマーが析出してしまふ可能性があり、したがって(光感受性が関係する場合)露光後の溶解に影響を及ぼし、その後の積層プロセスに影響が出る(積層できない)。溶媒含有率が高過ぎると、接着剤の滲出が生じ、フィルムの厚さの均一性に影響が出、表面のべたつきの問題が生じる。溶媒の種類は上に記載した通りである。

10

【0169】

支持担体はガラス又はプラスチック担体のような当業者に公知のあらゆるものであることができる。プラスチック担体は特に限定されることはなく、例えば、限定されることはないが、ポリエチレンテレフタレート(PET)及びポリエチレンナフタレート(PEN)のようなポリエステル樹脂；ポリメチルメタクリレート(PMMA)のようなポリメタクリレート樹脂；ポリイミド樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリシクロオレフィン樹脂；ポリオレフィン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリウレタン樹脂；三酢酸セルロース(TAC)；又はこれらの混合物がある。好ましい担体はポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリシクロオレフィン樹脂、若しくは三酢酸セルロース、又はこれらの混合物である。より好ましくは、担体はポリエチレンテレフタレートである。担体の厚さは通常望まれる電子製品の目的に依存し、好ましくは約16 μm ~約250 μm の範囲である。

20

【0170】

本発明の1つの実施形態によると、樹脂層に積層される支持担体の表面は0~5 μm の平均表面粗さ(Ra)を有する。平均表面粗さは3D干渉計又は原子間力顕微鏡を用いて測定される表面の中心線で決定することができる。

30

【0171】

本発明のドライフィルムは、例えば、次の工程：

- (1)式(1)のアミド酸エステルオリゴマー、式(2)又は式(3)のジアミン、及び場合により溶媒又は添加剤を含むポリイミド前駆体組成物を調製する工程；
 - (2)工程(1)で得られたポリイミド前駆体組成物を支持担体上に塗布して、支持担体及び樹脂層を含むドライフィルム半製品を形成する工程；
 - (3)ドライフィルム半製品を乾燥オープンに移し、加熱することにより乾燥して、溶媒を除くことにより樹脂層内の溶媒含有率を調節する工程；及び
 - (4)場合により、保護フィルムを樹脂層に貼付する工程
- によって調製することができる。

40

【0172】

工程(1)の溶媒は、式(1)のアミド酸エステルオリゴマー又は式(2)若しくは(3)のジアミンの調製中に加えてこれらの化合物の合成を容易にし得るか；或いはこれらの化合物の調製後に加えて、その後の塗布工程で便利に使用することができるようにポリイミド前駆体組成物の操作性を調節し得る。

【0173】

ドライフィルムを可撓性のプリント回路基板のような基材に積層するとき、積層プロセス中積層される基材とドライフィルムの樹脂層との間に空気が残ることが多く、積層後泡

50

が残る。泡が存在するとドライフィルムの品質に異常が生じ、回路基板の性能に影響を及ぼす。したがって、一般に積層の際には真空積層装置を使用して空気を追い出す。

【0174】

しかし、真空積層装置は高価であり、それによる積層作業はシート毎にしか達成することができず、ロールツーロールモードの生産は実行できない。したがって、本発明の好ましい実施形態において、工程(3)で加熱時間及び温度を制御する(例えば、80~250の範囲の適切な温度で30秒~10分間加熱及び乾燥する)ことによってドライフィルム半製品中の溶媒含有率を調節することができ、結果として溶媒は(樹脂層の総質量に対して)少なくとも5wt%、少なくとも6wt%、少なくとも7wt%又は少なくとも10wt%の量で存在する。したがって、ドライフィルムは泡溶解効果を有しており、場合により積層後高い圧力(4~10kgf/cm²)で加圧して基材とドライフィルムとの間の空気をドライフィルム中の溶媒に溶解させることができ、可撓性のプリント回路基板に積層したときにドライフィルムに生じる泡の問題を、真空積層装置を用いることなく解決することができる。更に、本発明のドライフィルムは吸水性を有し、水の存在下で比較的安定な性質を有しており、したがって湿式積層プロセスにも適用可能である。

10

【0175】

また、樹脂層のレベリング性はそのガラス転移温度により影響を受ける。より高いガラス転移温度は樹脂層のレベリング性を悪くする。この場合、積層は困難であり、溶解するのが困難な気泡が積層プロセス中に生成し得る。一方、より低いガラス転移温度は樹脂層を積層プロセス中粘着性にさせ得、したがって操作性が不十分になる。本発明において有用な溶媒は樹脂層のガラス転移温度を調節する効果も有する。本発明の好ましい実施形態によると、本発明の樹脂層は-10~20の範囲、好ましくは0~15の範囲のガラス転移温度を有する。

20

【0176】

工程(4)における保護フィルムとしては、例えば、限定されることはないが、ポリエステル樹脂、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)又はポリエチレンナフタレート(PEN); ポリメタクリレート樹脂、例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA); ポリイミド樹脂; ポリスチレン樹脂; ポリシクロオレフィン樹脂; ポリオレフィン樹脂; ポリカーボネート樹脂; ポリウレタン樹脂; 三酢酸セルロース(TAC); 又はこれらの混合物がある。好ましくは、保護フィルムはポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリシクロオレフィン樹脂、三酢酸セルロース又はこれらの混合物である。より好ましくは、保護フィルムはポリエチレンテレフタレートである。

30

【0177】

本発明のドライフィルムは非感光性のポリイミド前駆体組成物又は感光性のポリイミド前駆体組成物(例えば、エチレン性不飽和結合を有する基を式(1)のアミド酸エステルオリゴマーに加えることによる)を含有し得、したがって各種の用途及びプロセスに適用可能である。

【0178】

本発明のドライフィルムはプリント回路基板又は半導体パッケージの表面に適用可能であり、電氣的に絶縁されたカバーレイとして働き、回路を保護し回路酸化及びはんだ短絡の防止のような優れた利点を達成することができる。

40

【0179】

また、本発明の感光性のポリイミド前駆体組成物を含有するドライフィルムは高い解像度、高い現像レート、電解めっき耐性、高温耐久性、及び高湿度耐久性等を有する。したがって、本発明のドライフィルムは可撓性のプリント回路基板に現在使用されているカバーレイにとって代わることができるか、又は半導体並びに能動、受動及び光電子部品用の絶縁材として役立つ。

【0180】

III. 応用: マット面の調製

ポリマーフィルムは一般に表面光沢を有する。マット化剤(例えば、シリカ粒子又はボ

50

リイミド粒子)を添加してポリイミドフィルム上に粗い表面を形成し得ることは当技術分野で公知である。入射光が粗い表面で反射するとき、表面上の微細な粗い構造のために反射光はいろいろな方向に拡散散乱することができ、したがって別の外観を得ることができる。また、ポリイミドフィルムが別の基材又はフィルムに積層されるとき、粗い表面は湿潤性を高め、したがって接着力を高めることができる。しかし、大量のマット化剤粒子の添加はポリイミドフィルムの物理化学的特性に不利に作用する可能性がある。

【0181】

本発明者らは、式(2)又は(3)のジアミンと式(1)のアミド酸エステルオリゴマーとでは溶解性に差があることを見出した。溶媒が加熱により除去されるとき、式(2)又は(3)のジアミンが析出し、表面上に粗い構造を形成する。したがって、本発明のポリイミド前駆体組成物は、マット化剤を使用することなくマット面の調製を達成することができる。

10

【0182】

したがって、ポリイミドの一般的な応用又は用途に加えて、本発明のポリイミド前駆体組成物はマット面の製造にも適用可能である。

【0183】

本発明は、更に、本発明のポリイミド前駆体組成物又はドライフィルムで調製されるポリイミドフィルム又はポリイミドフィルムラミネートを提供する。より具体的には、本発明は、本発明のポリイミド前駆体組成物又はドライフィルムで調製されるマット面を有するポリイミドフィルム又はポリイミドフィルムラミネートを提供する。

【0184】

20

1つの局面において、本発明は、
(1)ドライフィルムの樹脂層が基材に面するようにドライフィルムを基材に積層する；
(2)支持担体をドライフィルムから除去する；
(3)加熱して溶媒を除去する
工程を含む、マット面を有するポリイミドラミネートを形成する方法を提供する。

【0185】

もう1つ別の局面において、本発明は、
(1)本発明のポリイミド前駆体組成物を基材上に適用する；
(2)加熱して溶媒を除去する
工程を含む、マット面を有するポリイミドラミネートを形成する方法を提供する。

30

【0186】

1.非感光性のポリイミド前駆体組成物を含有するドライフィルムによるマット面の調製
本発明の1つの実施形態によると、マット面を有するポリイミドフィルム又はポリイミドフィルムラミネートは非感光性のポリイミド前駆体組成物を含有するドライフィルムで調製することができる。

【0187】

マット面を有するポリイミドフィルム又はポリイミドフィルムラミネートは次の工程を含む方法によって調製することができる：
(1)非感光性のポリイミド前駆体組成物を含有するドライフィルムを準備する工程；
(2)任意の保護フィルムを除去した後、ドライフィルムの樹脂層が基材に面するようにドライフィルムを基材に積層する工程；
(3)支持担体をドライフィルムから除去する工程；
(4)加熱して溶媒を除去し、ポリイミド前駆体組成物をイミド化してポリイミドを形成する工程。

40

【0188】

基材は可撓性の回路基板、ウェハー、ディスプレイ若しくはタッチパネル等、又はその他の光学若しくは電子部品を含み得る。

【0189】

工程(2)の積層には、ローラー積層、湿式積層、ホットプレス、真空積層又は真空ホットプレスが含まれる。

50

【0190】

好ましくは、工程(2)はロールツーロール方式で行われ得る。当業者には公知のロールツーロール操作とは、巻き上げた材料からサンプルを引き出し、そのサンプルを加工処理し、加工処理したサンプルをローラーに巻き取る工程を指す。例えば、図1に示されているように、基材Aを基材Aのロールから引き出し、ドライフィルムロール1からのドライフィルムとローラー2及び3を用いて積層し、その後巻き取って製品Bを形成する。したがって、本発明のドライフィルムは、プロセスを単純化し、プロセスをスピードアップするのに有益な連続プロセスによって基材に積層することができる。

【0191】

工程(2)の後、工程(3)の前に、場合により、当業者に周知の加圧された泡溶解操作を実施することができる。例えば、ドライフィルムが貼付された基材を好ましくはロール状に巻き上げた後、ロール全体をオートクレーブに供給して泡を溶解させる。加圧は好ましくは30 から100 の間の温度、2気圧から10気圧の間の圧力で10~60分間行われる。かかる加圧された泡溶解操作を実施することは、基材と樹脂層との間の望ましくないガスを、真空積層装置を用いることなく、樹脂層内に急速に溶かし込むのに有益であり、したがって、プロセスをスピードアップし機器費を節約する効果が達成される。

10

【0192】

樹脂層に取り付けられる支持担体の表面は0~5 μm の平均表面粗さを有し得、即ち、樹脂層に取り付けられる支持基材の表面は滑らかな表面又は5 μm 以下の平均表面粗さを有する粗い表面であり得る。後者の場合、支持担体が工程(3)で除去されるとき、粗い表面構造が樹脂層に移される可能性がある。しかし、樹脂層はまだ硬化しておらず、この時点で幾らかの流動性を有しているため、所望の表面粗さが維持されないことがある。

20

【0193】

工程(4)の第1の目的は加熱することによって溶媒を除去することである。この工程で、式(2)又は(3)のジアミンの溶解性は式(1)のアミド酸エステルオリゴマーほど高くないので、式(2)又は(3)のジアミンは樹脂層の表面に析出して、樹脂層の溶媒の減少と共に粗い表面を形成する。したがって、本発明によって、マット化剤を用いることなくマット化効果を有する表面を調製することができる。

【0194】

上記工程(4)の第2の目的は、溶媒の除去後連続して加熱することによって式(2)又は(3)のジアミンからD又はE基を除去して還元を通じて-NH₂基を生成させることにより式(4)のジアミンを形成することである。その後、式(4)のジアミンは式(1)のアミド酸エステルオリゴマーと反応し、環化及び重合の後ポリイミドが形成される。

30

【0195】

更に、工程(4)で、樹脂層に溶解した泡を溶媒の揮発と共に追い出す。

【0196】

工程(4)で加熱する温度及び時間は特に制限されることはなく、上記目的を達成するのに充分である限り場合によっては調節してもよい。工程(4)における加熱は単一の段階又は複数の段階で実施され得る。本発明の特定の実施形態において、二段階加熱プロセスが採用され、第1の段階では加熱は70~170 の範囲の温度で5~90分続き；第2の段階では加熱は170~350 の範囲の温度で60~240分続く。

40

【0197】

同様に、非感光性のポリイミド前駆体組成物を直接基材に適用し、直接加熱工程に供して溶媒を除去してもよく、その後ジアミン化合物をアミド酸エステルオリゴマーと反応させてポリイミドを合成し、こうしてマット化効果を有する表面を生成させる。

【0198】

2. 感光性のポリイミド前駆体組成物を含有するドライフィルムによるマット面の調製
本発明の1つの実施形態によると、マット面を有するポリイミドフィルム又はポリイミドフィルムラミネートを、感光性のポリイミド前駆体組成物を含有するドライフィルムで調製することができる。

50

【0199】

マット面を有するポリイミドフィルム又はポリイミドフィルムラミネートは次の工程を含む方法によって調製することができる：

- (1)感光性のポリイミド前駆体組成物を含有するドライフィルムを準備する工程；
- (2)任意の保護フィルムを除去し、次いでドライフィルムの樹脂層が基材に面するようにしてドライフィルムを基材に積層する工程；
- (3)露光を実施して、式(1)のアミド酸エステルオリゴマー上の感光性の基(例えば、エチレン性不飽和結合を有する基)をオリゴマーで架橋して、樹脂層を硬化させる工程；
- (4)支持担体をドライフィルムから除去する工程；
- (5)露光後ベーキングを実施して溶媒を除去する工程；
- (6)現像を実施して未硬化樹脂層を除去する工程；及び
- (7)加熱してポリイミド前駆体組成物をポリイミドにイミド化する工程。

10

【0200】

基材は可撓性の回路基板、ウェハー、ディスプレイ若しくはタッチパネル等、又はその他の光学若しくは電子部品を含み得る。

【0201】

工程(2)における積層及び操作は上に記載した通りである。

【0202】

上に記載したように、工程(2)の後、工程(3)の前に、場合により、当業者に周知の加圧された泡溶解操作を実施することができる。

20

【0203】

工程(3)における露光は当業者に公知のように、例えば、UV光、可視光、電子線又はレーザー照射、好ましくはUV光を使用して行うことができる。露光エネルギー及び時間は特に制限されることはなく、当業者により所望の通りに調節し得る。本発明の1つの実施形態によると、露光エネルギーは約600～800mJ/cm²である。

【0204】

本発明の感光性のポリイミド前駆体組成物は光感受性を有する。ネガ型フォトリソグとしての使用を例にとると、露光領域のアミド酸エステルオリゴマーは架橋硬化するので、露光領域の組成物の溶解性は露光後非露光領域とは異なり、そのため非露光領域の組成物は除去することができ、所望のパターンが残る(工程(6))。ポジ型フォトリソグとしての使用を例にとると、例えば、光酸発生剤を加えて、アミド酸エステルオリゴマーをポリアミド酸に変換するための酸性環境を露光領域に生成させることができる。ポリアミド酸はアルカリ性の現像液に非常に溶け易いので、露光領域の組成物は除去することができ、所望のパターンが残る。したがって、本発明の感光性のポリイミド前駆体組成物はパターン形成プロセスに適用可能である。加えて、上記の特徴のおかげで、本発明の感光性のポリイミド前駆体組成物を使用すればフォトリソグ層を更に設ける必要がなく、したがって工程段階が低減し、従来のパターン形成プロセスにおいてフォトリソグ層の除去によって生じた回路の変形を回避することができ、パターン形成プロセスの歩留りが改善される。

30

【0205】

樹脂層に取り付けられる支持担体の表面は滑らかな表面でも粗い表面でもよく、好ましくは粗い表面、より好ましくは5μm以下の平均表面粗さを有する粗い表面、特に好ましくは3μm以下の平均表面粗さを有する粗い表面である。本発明の1つの実施形態によると、樹脂層に取り付けられる支持担体の表面は粗い表面であり、この支持担体の粗い表面構造は樹脂層に移し、工程(3)で硬化成形することができる。したがって、工程(4)で支持担体が除去された後でも、露光領域の樹脂層の表面粗さを維持することもでき、これによりマット化効果が強化される。

40

【0206】

上記工程(5)は加熱することにより溶媒を除去することを目的とする。工程(5)における加熱する温度及び時間は特に限定されることはなく、場合によっては上記目的を達成する

50

のに十分な限り調節してもよい。工程(5)の加熱は単一の段階又は複数の段階で実施され得る。本発明の特定の実施形態において、加熱は70～170 の範囲の温度で5～90分続く。工程(5)で、樹脂層に溶解している泡を溶媒の揮発と共に追い出すことができ；樹脂層中の溶媒が減少すると式(2)又は(3)のジアミンが析出する。この時、樹脂層の厚さも溶媒の揮発と共に減少して、析出したジアミンがマット化効果を更に提供することができる。

【0207】

工程(6)で、非露光領域の樹脂は溶解し、現像を行うことによって除去され、その後水で濯いで所望のパターンを得る。使用する現像薬は当業者に周知のものである。現像薬の例としては、例えば、限定されることはないが、 K_2CO_3 水溶液、 Na_2CO_3 水溶液、KOH水溶液、NaOH水溶液、及びTMAH水溶液がある。

10

【0208】

更に、工程(7)で、加熱により式(2)又は(3)のジアミンからD又はE基が除去され、還元により-NH₂基が形成されて式(4)のジアミンが形成される。次に、式(4)のジアミンが式(1)のアミド酸エステルオリゴマーと反応し、環化及び重合後ポリイミドが形成される。工程(7)において加熱する温度及び時間は特に限定されることはなく、場合によっては上記目的を達成するのに充分である限り調節してもよい。工程(7)の加熱は単一の段階又は複数の段階で実施され得る。本発明の特定の実施形態において、加熱は170～350 の範囲の温度(好ましくは300 未満の温度)で60～240分続く。

【0209】

同様に、感光性のポリイミド前駆体組成物を基材に直接適用し、直接加熱工程に供して溶媒を除去してもよく、その後ジアミン化合物をアミド酸エステルオリゴマーと反応させてポリイミドを合成し、こうしてマット化効果を有する表面を生成させる。

20

【0210】

IV. マット面の応用

本明細書に記載されているように、本発明のポリイミド前駆体組成物及びドライフィルムは、粗い表面を有するポリイミド層を形成することにより、得られるポリイミド層の接着力を増強すると共に、得られるポリイミド層がマット化効果を有することを可能にするのに有益である。したがって、本発明のポリイミド前駆体組成物及びドライフィルムは、例えば、カバーレイとして可撓性のプリント回路基板に、或いは絶縁材として半導体又は能動若しくは受動部品に適用可能である。

30

【0211】

以下の実施例は、本発明の実施形態を例示し、本発明の技術的な特徴を例証するために提供され、本発明の範囲を制限する意図はない。当業者により容易に達成され得るあらゆる変形又は等価な調整は後続の特許請求の範囲によって定義される本発明の保護範囲内に入る。

【実施例】

【0212】

式(1)のポリイミド前駆体の調製

調製例1

21.81g(0.1mol)のピロメリト酸二無水物(以下PMDAとする)を200gのN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPとする)に溶解した。得られた混合物を次に50 に加熱し、反応のために2時間にわたって掻き混ぜた。2.322g(0.02mol)の2-ヒドロキシエチルアクリレート(以下HEAとする)をゆっくり滴下して加えた後、混合物を反応のために2時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜた。次いで、18.018g(0.09mol)の4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル(以下ODAとする)を溶液に加え、完全に溶解した後、反応のために6時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてPAA-1を得た。

40

【0213】

調製例2

21.81g(0.1mol)のPMDAを200gのNMPに溶解した。得られた混合物を次に50 に加熱し、反応のために2時間にわたって掻き混ぜた。2.322g(0.02mol)のHEAをゆっくり滴下して加

50

え、反応のために2時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜた。次いで、18.018g(0.09mol)のODAを溶液に加え、完全に溶解し、反応のために6時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜた。最後に、9.309gの2-(2-ビニルオキシエトキシ)エチルアクリレート(以下VEEAとする)を加え、反応のために6時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてPAA-2を得た。

【0214】

調製例3

21.81g(0.1mol)のPMDAを200gのNMPに溶解した。得られた混合物を次に50 に加熱し、反応のために2時間にわたって掻き混ぜた。1.482g(0.02mol)の1-ブタノール(以下nBAとする)をゆっくり滴下して加え、反応のために2時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜた。次いで、18.018g(0.09mol)のODAを溶液に加え、完全に溶解した後、反応のために6時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてPAA-3を得た。

10

【0215】

調製例4

29.422g(0.1mol)のビフェニル-テトラカルボン酸二無水物(以下BPDAとする)を200gのNMPに溶解した。得られた混合物を次に50 に加熱し、反応のために2時間にわたって掻き混ぜた。2.322g(0.02mol)のHEAをゆっくり滴下して加え、反応のために2時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜた。次いで、9.732g(0.09mol)のp-フェニレンジアミン(以下pPDAとする)を溶液に加え、完全に溶解した後、反応のために6時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてPAA-4を得た。

20

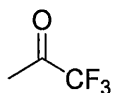
【0216】

式(2)又は(3)のジアミンの調製

調製例5(Dが

【0217】

【化52】



30

【0218】

である式(2)のジアミンの調製)

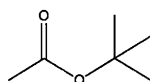
10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒トルエンに加えた後、42.006g(0.2mol)の無水トリフルオロ酢酸(以下TFAAとする)を攪拌しながらゆっくり加え、反応のために1時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-1を得た。

【0219】

調製例6(Dが

【0220】

【化53】



40

【0221】

である式(2)のジアミンの調製)

10.8140g(0.1mol)のpPDAを反応器に供給し、次いで43.65g(0.2mol)のジ-tert-ブチルジカーボネート(以下Boc₂Oとする)を攪拌しながら加え、反応のために1時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-2を得た。

【0222】

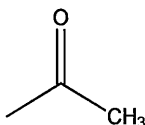
50

調製例7(Dが
【0223】
【化54】



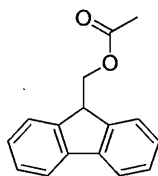
【0224】
である式(2)のジアミンの調製) 10
10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで、14.816g(0.2mol)のギ酸エチル(EF)を加え、反応のために1時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-3を得た。

【0225】
調製例8(Dが
【0226】
【化55】



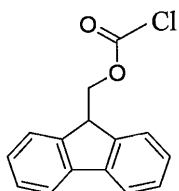
【0227】
である式(2)のジアミンの調製) 20
10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで、20.418g(0.2mol)の無水酢酸(AA)を加え、反応のために1時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-4を得た。

【0228】 30
調製例9(Dが
【0229】
【化56】



【0230】
である式(2)のジアミンの調製) 40
10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで51.74g(0.2mol)の
【0231】

【化57】



10

【0232】

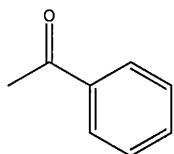
を加え、反応のために1時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜた。次に、トリエチルアミンを中和のために加えた。結果として、DA-5が得られた。

【0233】

調製例10(Dが

【0234】

【化58】



20

【0235】

である式(2)のジアミンの調製)

10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで28.114g(0.2mol)の塩化ベンゾイルを加え、反応のために1時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜた。次に、トリエチルアミンを中和のために加えた。結果として、DA-6が得られた。

【0236】

30

調製例11(Dが-C(CH₃)₃である式(2)のジアミンの調製)

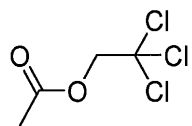
10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで18.514g(0.2mol)の塩化tert-ブチルを加え、反応のために1時間にわたって掻き混ぜた。次に、トリエチルアミンを中和のために加えた。結果として、DA-7が得られた。

【0237】

調製例12(Dが

【0238】

【化59】



40

【0239】

である式(2)のジアミンの調製)

10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで42.372g(0.2mol)の2,2,2-トリクロロエチルクロロホルメートを加え、反応のために1時間にわたって掻き混ぜた。次に、トリエチルアミンを中和のために加えた。結果として、DA-8が得られた

50

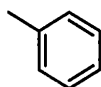
。

【 0 2 4 0 】

調製例13(同じ側のE基で、一方が

【 0 2 4 1 】

【化60】



10

【 0 2 4 2 】

であり、他方がHである式(3)のジアミンの調製)

10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで21.2242g(0.2 mol)のベンズアルデヒドを加え、反応のために24時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-9を得た。

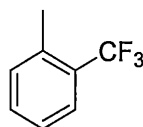
【 0 2 4 3 】

調製例14(同じ側のE基で、一方が

【 0 2 4 4 】

【化61】

20



【 0 2 4 5 】

であり、他方がHである式(3)のジアミンの調製)

10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで34.824g(0.2 mol)の2-(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒドを加え、反応のために24時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-10を得た。

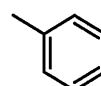
【 0 2 4 6 】

調製例15(同じ側のE基がいずれも

【 0 2 4 7 】

【化62】

30



40

【 0 2 4 8 】

である式(3)のジアミンの調製)

10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで36.443g(0.2 mol)のベンゾフェノン及び適切な触媒を加え、反応のために室温で掻き混ぜてDA-11を得た。

。

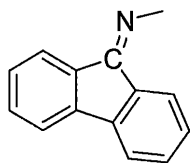
【 0 2 4 9 】

50

調製例16(同じ側のE基で、一方が

【0250】

【化63】



10

【0251】

であり、他方がHである式(3)のジアミンの調製)

10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで36.04g(0.2mol)の9-フルオレノン及び触媒を加え、反応のために室温で掻き混ぜてDA-12を得た。

【0252】

調製例17(Dが

【0253】

【化64】

20



【0254】

である式(2)のジアミンの調製)

32.023g(0.1mol)の2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビフェニルジアミン(以下TFMBとする)を溶媒アセトンに加え、完全に溶解した。次いで14.816g(0.2mol)のギ酸エチル(EF)を加え、反応のために1時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-13を得た。

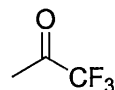
30

【0255】

調製例18(Dが

【0256】

【化65】



40

【0257】

である式(2)のジアミンの調製)

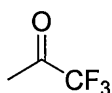
20.024g(0.1mol)のODAを溶媒トルエンに加え、次いで42.006g(0.2mol)のTFAAを攪拌しながらゆっくり加え、反応のために1時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-14を得た。

【0258】

調製例19(Dが

【0259】

【化 6 6】



【 0 2 6 0】

である式(2)のジアミンの調製)

32.023g(0.1mol)のTFMBを溶媒トルエンに加え、次いで42.006g(0.2mol)のTFAAを攪拌しながらゆっくり加え、反応のために1時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-15を得た。

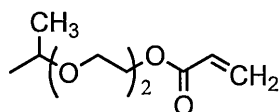
10

【 0 2 6 1】

調製例20(Dが

【 0 2 6 2】

【化 6 7】



20

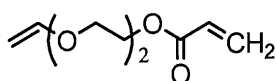
【 0 2 6 3】

である式(2)のジアミンの調製)

10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、次いで37.24g(0.2mol)の

【 0 2 6 4】

【化 6 8】



30

【 0 2 6 5】

(2-(2-ビニルオキシエトキシ)エチルアクリレート)を加え、反応のために24時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-16を得た。

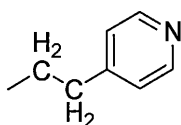
【 0 2 6 6】

調製例21(Dが

【 0 2 6 7】

【化 6 9】

40



【 0 2 6 8】

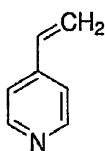
である式(2)のジアミンの調製)

10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、次いで21.02g(0.2mol)

【 0 2 6 9】

50

【化70】



【0270】

10

(4-ビニルピリジン)及び0.2gの反応触媒amberlyst(登録商標)15を加え、反応のために24時間にわたって90 の固定温度で掻き混ぜてDA-17を得た。

【0271】

調製例22(Dが

【0272】

【化71】



20

【0273】

である式(2)のジアミンの調製)

10.8140g(0.1mol)のpPDAを溶媒アセトンに加え、次いで16.82g(0.2mol)の

【0274】

【化72】



30

【0275】

(3,4-ジヒドロ-2H-ピラン)を加え、反応のために24時間にわたって50 の固定温度で掻き混ぜてDA-18を得た。

【0276】

ポリイミド前駆体組成物及びポリイミド前駆体組成物を含有するドライフィルム(実施例1)

2.479gのジアミンDA-1を200gのアミド酸オリゴマーPAA-1に加え、均一になるまで混合した。次いで100gのN,N-ジメチルカプロアミド(DMC)、及び0.5gの光開始剤(Ciba社; Irgacure OXE-01)を加えて、ポリイミド前駆体組成物PAA-C1を得た。

40

【0277】

上で調製したポリイミド前駆体組成物PAA-C1をブレードにより滑らかなPETフィルム(三菱樹脂株式会社; R310)上に一様に塗布し、95 の熱風循環式乾燥オープンで5分ベーキングして、ポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-1(フィルム厚さは約40 μmであり、溶媒含有率は約50%である)を得た。

【0278】

(実施例2)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは2.546gのジアミンDA-2であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C2及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-2(フィルム厚さは約40 μmであり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

50

【0279】

(実施例3)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは4.56gのジアミンDA-5であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C3及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-3(フィルム厚さは約40 μ mであり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0280】

(実施例4)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは1.819gのジアミンDA-7であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C4及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-4(フィルム厚さは約40 μ mであり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

10

【0281】

(実施例5)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは3.79gのジアミンDA-8であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C5及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-5(フィルム厚さは約40 μ mであり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0282】

(実施例6)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは3.4713gのジアミンDA-10であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C6及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-6(フィルム厚さは約40 μ mであり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

20

【0283】

(実施例7)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは3.605gのジアミンDA-11であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C7及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-7(フィルム厚さは約40 μ mであり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0284】

(実施例8)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは3.572gのジアミンDA-12であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C8及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-8(フィルム厚さは約40 μ mであり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

30

【0285】

(実施例9)

方法は実施例1と同じであるが、200gのPAA-2及び2.386gのDA-1を使用した。ポリイミド前駆体組成物PAA-C9及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-9(フィルム厚さは約40 μ mであり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0286】

(実施例10)

方法は実施例1と同じであるが、200gのPAA-3及び2.487gのDA-1を使用し、光開始剤の量は0gであった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C10及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-10(フィルム厚さは約40 μ mであり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

40

【0287】

(実施例11)

実施例1で調製したポリイミド前駆体組成物PAA-C1をブレードによりPETフィルム(帝人株式会社; PS-1、平均表面粗さは0.25 μ mである)の粗い表面上に一様に塗布し、95 $^{\circ}$ の熱風循環式乾燥オーブンで5分ベーキングして、ポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-11(フィルム厚さは約40 μ mであり、溶媒含有率は約50%である)を得た。

【0288】

(実施例12)

実施例10で調製したポリイミド前駆体組成物PAA-C10をブレードによりPETフィルム(帝人株式会社; PS-1、平均表面粗さは0.25 μ mである)の粗い表面上に塗布し、95 $^{\circ}$ の熱風循

50

環式乾燥オーブンで5分ベーキングして、ポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-12(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を得た。

【0289】

(実施例13)

方法は実施例1と同じであるが、4.245gのジアミンDA-13を使用した。ポリイミド前駆体組成物PAA-C13を調製した。このPAA-C13をブレードによりPETフィルム(帝人株式会社; PS-1、平均表面粗さは0.25 μm である)の粗い表面上に一様に塗布し、95の熱風循環式乾燥オーブンで5分ベーキングして、ポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-13(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を得た。

【0290】

(実施例14)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは1.355gのジアミンDA-3であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C14及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-14(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0291】

(実施例15)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは1.587gのジアミンDA-4であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C15及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-15(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0292】

(実施例16)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは2.612gのジアミンDA-6であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C16及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-16(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0293】

(実施例17)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは2.348gのジアミンDA-9であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C17及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-17(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0294】

(実施例18)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは2.4219gのジアミンDA-14であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C18及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-18(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0295】

(実施例19)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは4.2306gのジアミンDA-15であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C19及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-19(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0296】

(実施例20)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは3.968gのジアミンDA-16であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C20及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-20(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0297】

(実施例21)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは2.629gのジアミンDA-17であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C21及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-21(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0298】

10

20

30

40

50

(実施例22)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは2.034gのジアミンDA-18であった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C22及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-22(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0299】

(実施例23)

方法は実施例1と同じであるが、200gのPAA-4及び2.4859gのジアミンDA-1を使用した。ポリイミド前駆体組成物PAA-C23及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-23(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0300】

10

(比較例1)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは0.825gのpPDAであった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C24及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-24(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0301】

(比較例2)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは2.44gのTFMBであった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C25及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-25(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0302】

20

(比較例3)

方法は実施例1と同じであるが、ジアミンは1.527gのODAであった。ポリイミド前駆体組成物PAA-C26及びポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-26(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を調製した。

【0303】

(比較例4)

0.896gのpPDAを200gのPAA-3に加え、均一になるまで混合した。次いで100gのDMCを加えてポリイミド前駆体組成物PAA-C27を調製した。PAA-C27をブレードによりPETフィルム(帝人株式会社; PS-1、平均表面粗さは0.25 μm である)の粗い表面上に塗布し、95 $^{\circ}\text{C}$ の熱風循環式乾燥オープンで5分ベーキングして、ポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-27(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を得た。

【0304】

30

(比較例5)

2.654gのTFMBを200gのPAA-3に加え、均一になるまで混合した。次いで100gのDMCを加えてポリイミド前駆体組成物PAA-C28を調製した。PAA-C28をブレードによりPETフィルム(帝人株式会社; PS-1、平均表面粗さは0.25 μm である)の粗い表面上に塗布し、95 $^{\circ}\text{C}$ の熱風循環式乾燥オープンで5分ベーキングして、ポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-28(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を得た。

【0305】

(比較例6)

40

1.6595gのODAを200gのPAA-3に加え、均一になるまで混合した。次いで100gのDMCを加えてポリイミド前駆体組成物PAA-C29を調製した。このPAA-C29をブレードによりPETフィルム(帝人株式会社; PS-1、平均表面粗さは0.25 μm である)の粗い表面上に塗布し、95 $^{\circ}\text{C}$ の熱風循環式乾燥オープンで5分ベーキングして、ポリイミド前駆体組成物ドライフィルムDF-29(フィルム厚さは約40 μm であり、溶媒含有率は約50%である)を得た。

【0306】

ポリイミドフィルムの調製

1. 非感光性のポリイミド前駆体組成物

実施例10及び12並びに比較例4、5及び6のドライフィルムを、樹脂層が可撓性の銅張ラミネート(AZOTEK社製; モデル: ADS1212ME1)に面するようにして、ホットローラーにより

50

可撓性の銅張ラミネートに積層した後、PETフィルムをドライフィルムから除去し、残りの部分を、第1の段階では室温から150℃まで35分かけて昇温し、150℃に60分維持され；次に第2の段階では150℃から250℃まで昇温し、250℃に120分維持された温度のオーブンでベーキングして、ポリイミドフィルムを得た。

【0307】

2. 感光性のポリイミド前駆体組成物

実施例10及び12並びに比較例4、5及び6のドライフィルムを除き、残りのドライフィルムを、樹脂層が可撓性の銅張ラミネート(AZOTEK社製；モデル：ADS1212ME1)に面するようにして、ホットローラーにより可撓性の銅張ラミネートに積層した後、UV露光機を用いて600~800mJ/cm²のエネルギーに曝露し、その後PETフィルムをドライフィルムから除去した。残りの部分を70~90℃の範囲の温度のオーブンで30分連続的にベーキングし、次に1wt%のK₂CO₃水溶液で現像し、続いて第1の段階では室温から150℃まで35分かけて昇温し、150℃に60分維持され；次に第2の段階では150℃から250℃まで昇温し、250℃に120分維持された温度のオーブンでベーキングしてポリイミドフィルムを得た。

10

【0308】

試験方法

貯蔵安定性：

実施例及び比較例で調製したポリイミド前駆体組成物を、温度及び湿度が制御された雰囲気(25℃；55%RH)中に入れた。様々な貯蔵時間におけるポリイミド前駆体組成物の粘度の変化を、Brookfield粘度計を用いて測定し、粘度が上昇するか又は最初の粘度の50%に低下する日数を記録した。

20

【0309】

ポリイミド層の熱膨張係数(CTE)の測定

ポリイミドフィルムのCTEデータは熱機械分析器(TMA、Texas Instruments社製のTA Q400機器)を用いて測定した。測定範囲は0から500℃の間であり、温度は10℃/分で上昇させた。

【0310】

熱劣化試験：

ポリイミドフィルムのTd_{5%}データは熱重量分析器(TMA、Texas Instruments社製のTA Q5000機器)を用いて測定した。測定範囲は0から600℃の間であり、温度は10℃/分で上昇させた。

30

【0311】

光沢試験：

フィルムの60°光沢は光沢計を用いて測定した。より低い光沢値はマット化効果がより良好であることを意味する。

【0312】

関連試験結果をTable 1(表1)に示す。

【0313】

【表 1 A】

Table 1

	アミド 酸オリ ゴマー	ジアミ ン	PET	感光性 (UV)	貯蔵安定 性(日)	熱劣化(°C)	CTE (ppm/°C)	光沢
実施例 1	PAA-1	DA-1	R310	◎	27	570	32	8.1
実施例 2	PAA-1	DA-2	R310	◎	25	560	31	8.7
実施例 3	PAA-1	DA-5	R310	◎	31	555	30	12.1
実施例 4	PAA-1	DA-7	R310	◎	30	545	36	10.1
実施例 5	PAA-1	DA-8	R310	◎	35	561	32	9.7
実施例 6	PAA-1	DA-10	R310	◎	26	550	34	13.6
実施例 7	PAA-1	DA-11	R310	◎	33	548	33	15.4
実施例 8	PAA-1	DA-12	R310	◎	30	551	35	17.2
実施例 9	PAA-2	DA-1	R310	◎	28	568	30	8.2
実施例 10	PAA-3	DA-1	R310	x	24	570	31	10.3
実施例 11	PAA-1	DA-1	PS-1	◎	23	563	32	8.5
実施例 12	PAA-3	DA-1	PS-1	x	26	571	31	9.1
実施例 13	PAA-1	DA-13	PS-1	◎	31	535	35	8.3
実施例 14	PAA-1	DA-3	R310	◎	35	563	31	31
実施例 15	PAA-1	DA-4	R310	◎	39	545	36	25
実施例 16	PAA-1	DA-6	R310	◎	33	540	34	19
実施例 17	PAA-1	DA-9	R310	◎	29	549	33	13
実施例 18	PAA-1	DA-14	R310	◎	30	563	37	10.1
実施例 19	PAA-1	DA-15	R310	◎	24	553	36	8.1
実施例 20	PAA-1	DA-16	R310	◎	29	535	33	35
実施例 21	PAA-1	DA-17	R310	◎	35	530	38	15
実施例 22	PAA-1	DA-18	R310	◎	27	563	31	12.1
実施例 23	PAA-4	DA-1	R310	◎	27	581	25	8.3

10

20

30

【 0 3 1 4 】

【表 1 B】

比較例 1	PAA-1	pPDA	R310	◎	7	565	34	62
比較例 2	PAA-1	TFMB	R310	◎	10	574	34	58
比較例 3	PAA-1	ODA	R310	◎	6	543	36	64
比較例 4	PAA-3	pPDA	PS-1	x	7	568	36	55
比較例 5	PAA-3	TFMB	PS-1	x	10	558	29	50
比較例 6	PAA-3	ODA	PS-1	x	5	556	38	49

40

【 0 3 1 5 】

Table 1(表1)の結果から分かるように、比較例と比較して、本発明のポリイミド前駆体

50

組成物は式(2)又は(3)のジアミンを含有する結果、貯蔵安定性がより良好であり；ポリイミド前駆体組成物が感光性であっても非感光性であっても、光沢値は比較例より低い。したがって、本発明のポリイミド前駆体組成物はマット面を生成するのに適している。加えて、本発明のポリイミド前駆体組成物は滑らかな又は粗いPETフィルムと共に使用して低い光沢のマット面を生成することができる。これに対して、比較例1~3のポリイミド前駆体組成物から作製された表面は49以上の光沢値を有し、比較例1~3のポリイミド前駆体組成物ではマット面を効率的に生成することはできない。

【0316】

本発明の上記実施形態は説明のためだけのものである。数々の代替実施形態が以下の特許請求の範囲の範囲から逸脱することなく当業者によって考案され得る。

10

【符号の説明】

【0317】

- 1 ドライフィルムロール
- 2 ローラー
- 3 ローラー
- A 基材
- B 製品

【図1】

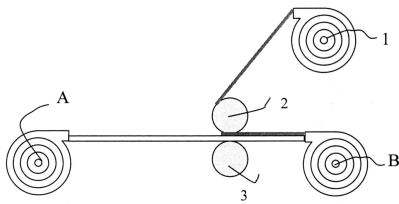


図1

フロントページの続き

- (72)発明者 何 長鴻
台湾・カオシュン・チエン・クン・ロード・578
- (72)発明者 吳 仲仁
台湾・カオシュン・チエン・クン・ロード・578
- (72)発明者 周 孟彦
台湾・カオシュン・チエン・クン・ロード・578
- (72)発明者 蔣 舜人
台湾・カオシュン・チエン・クン・ロード・578
- (72)発明者 黄 勃 ユ
台湾・カオシュン・チエン・クン・ロード・578
- (72)発明者 鄭 仲凱
台湾・カオシュン・チエン・クン・ロード・578

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特開2009-052042(JP,A)
特開2013-139566(JP,A)
特開2008-101186(JP,A)
米国特許出願公開第2016/0017105(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 73/00 - 73/26
CAplus/REGISTRY(STN)