



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102165370 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200980137769. 5

C08G 73/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 08. 05

G03F 7/004 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G03F 7/023 (2006. 01)

2008-252953 2008. 09. 30 JP

H05K 3/28 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 03. 25

W0 2007/100078 A1, 2007. 09. 07, 说明书第
0020-0035 段、第 0046-0053 段、第 0096 段.

(86) PCT申请的申请数据

JP 特开 2004-93816 A, 2004. 03. 25, 全文.

PCT/JP2009/063885 2009. 08. 05

JP 特开 2004-263058 A, 2004. 09. 24, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

CN 1849042 A, 2006. 10. 18, 全文.

W02010/038543 JA 2010. 04. 08

W0 2008/096601 A1, 2008. 08. 14, 全文.

(73) 专利权人 迪睿合电子材料有限公司

审查员 王妍

地址 日本东京都

(72) 发明人 须永友康 野村麻美子 金谷纮希

石井淳一

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 熊玉兰 孙秀武

(51) Int. Cl.

G03F 7/075 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书11页

(54) 发明名称

感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物

(57) 摘要

本发明是为了可以充分抑制杂质环状二甲基硅氧烷低聚物从保护层渗出,所述保护层是将感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物成膜在印刷布线板上,形成图案,并固化得到的薄的保护层。用于此的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物含有:硅氧烷聚酰亚胺树脂 100 质量份,该硅氧烷聚酰亚胺树脂是将四羧酸二酐、硅氧烷二胺和具有二苯基亚甲基硅烷基单元的不含有硅氧烷的二胺酰亚胺化得到的;选自液态环氧树脂、苯并噁嗪类和甲阶酚醛树脂类中的至少 1 种交联剂 1 ~ 20 质量份;和光酸发生剂 5 ~ 30 重量份。

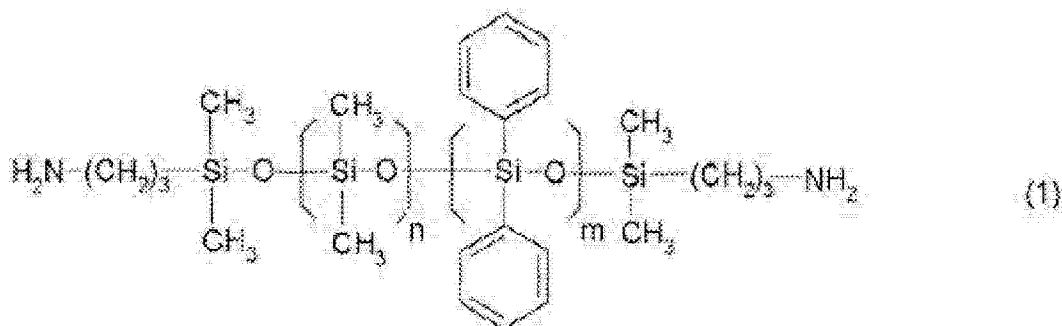
1. 感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物, 其特征在于, 该组合物含有:

硅氧烷聚酰亚胺树脂 100 质量份, 该硅氧烷聚酰亚胺树脂是将四羧酸二酐、具有二苯基亚甲硅烷基单元的硅氧烷二胺和不含有硅氧烷的二胺酰亚胺化得到的;

选自液态环氧树脂、苯并噁嗪类和甲阶酚醛树脂类中的至少 1 种交联剂 1 ~ 20 质量份; 和光酸发生剂 5 ~ 30 质量份,

其中所述四羧酸二酐是均苯四甲酸二酐、3,4,3',4'-联苯四羧酸二酐、4,4'-氧基二酐酸二酐、3,4,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、9,9-二(3,4-二羧基苯基)芴二酐、9,9-二[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二酐酸酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、二环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、乙二醇二偏苯三酸二酐或 2,2-二(4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基)丙烷二酐;

所述硅氧烷二胺是具有以下式 (1) 的结构的硅氧烷二胺:



式 (1) 中, n 为 1 ~ 30 的整数, m 为 1 ~ 20 的整数;

所述不含有硅氧烷的二胺是 3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基砜、2,2-二(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-二(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基甲烷、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、2,4-二氨基苯酚、9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)芴、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、5,5'-亚甲基-二(邻氨基苯甲酸)、9,9-二[4-(4-氨基苯氧基苯基)]芴、9,9-二(4-氨基苯氧基)芴、4,4'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基醚、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、邻联甲苯胺砜、反式-1,4-环己烷二胺、顺式-1,4-环己烷二胺或 4,4'-亚甲基二(环己基胺)。

2. 如权利要求 1 所述的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物, 其中, 交联剂为液态环氧树脂和 / 或苯并噁嗪类, 或液态环氧树脂、苯并噁嗪类和甲阶酚醛树脂类。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物, 其中, 液态环氧树脂的粘度为 1 ~ 100000 mPa · s。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物, 其中, 四羧酸二酐为 3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐。

5. 如权利要求 1 所述的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物, 其中, 不含有硅氧烷的二胺为 3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基砜。

6. 如权利要求1或2所述的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物,其中,硅氧烷聚酰亚胺树脂是通过使四羧酸二酐、硅氧烷二胺和不含有硅氧烷的二胺的反应混合物在0.01~1.1质量%的水的存在下进行酰亚胺化来得到的。

7. 如权利要求1或2所述的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物,其中,光酸发生剂为邻醌二叠氮化合物。

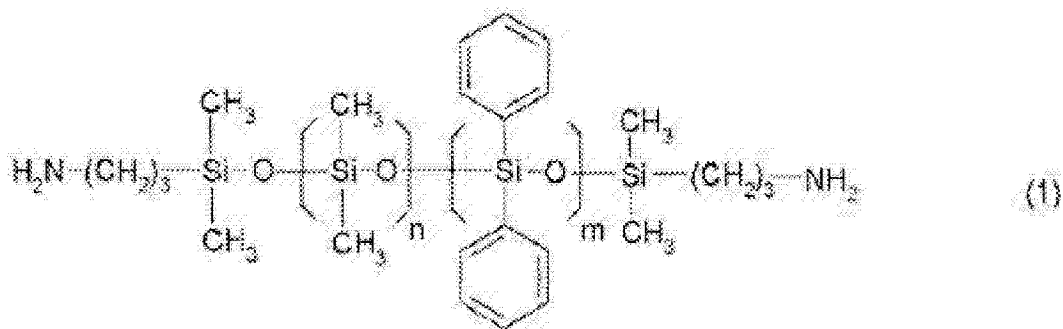
8. 印刷布线板,具有将权利要求1~7中任意一项所述的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物热固化得到的保护层。

9. 抑制环状二甲基硅氧烷低聚物从印刷布线板的保护层渗出的方法,该印刷布线板的保护层是将含有硅氧烷聚酰亚胺树脂、交联剂和光酸发生剂的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物成膜在印刷基板上,进行曝光、显影形成图案,并进行后烘,由此使该感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物热固化形成保护层,进一步进行镀敷从而得到的印刷布线板的保护层,其中所述硅氧烷聚酰亚胺树脂是将四羧酸二酐、具有二苯基亚甲基硅烷基单元的硅氧烷二胺和不含有硅氧烷的二胺酰亚胺化得到的;

该方法的特征在于,相对于硅氧烷聚酰亚胺树脂100质量份,使用选自液态环氧树脂、苯并噁嗪类和甲阶酚醛树脂类中的至少1种1~20质量份作为交联剂,相对于硅氧烷聚酰亚胺树脂100质量份,使用光酸发生剂5~30质量份作为感光剂,

其中所述四羧酸二酐是均苯四甲酸二酐、3,4,3',4'-联苯四羧酸二酐、4,4'-氧基二酐酸二酐、3,4,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、9,9-二(3,4-二羧基苯基)芴二酐、9,9-二[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二酐酸酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、二环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、乙二醇二偏苯三酸二酐或2,2-二(4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基)丙烷二酐;

所述硅氧烷二胺是具有以下式(1)的结构的硅氧烷二胺:



式(1)中,n为1~30的整数,m为1~20的整数;

所述不含有硅氧烷的二胺是3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基砒、2,2-二(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-二(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基甲烷、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、2,4-二氨基苯酚、9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)芴、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砒、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、5,5'-亚甲基-二(邻氨基苯甲酸)、9,9-二[4-(4-氨基苯氧基苯基)]芴、9,9-二(4-氨基苯氧基)芴、4,4'-二氨基二苯基砒、3,4'-二氨基二苯基醚、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)]

苯基]六氟丙烷、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、邻联甲苯胺砒、反式-1,4-环己烷二胺、顺式-1,4-环己烷二胺或4,4'-亚甲基二(环己基胺)。

感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物、具有由该组合物形成的保护层的印刷布线板、以及抑制环状二甲基硅氧烷低聚物从印刷布线板的保护层渗出的方法。

背景技术

[0002] 将芳族四羧酸和芳族二胺酰亚胺化而成的芳族类聚酰亚胺树脂，由于其优异的耐热性或绝缘性，被广泛用作电子元件的层间绝缘膜或覆盖层的材料，但是对于这种芳族聚酰亚胺树脂，要求优异的柔软性和粘接性。因此，将芳族二胺的一部分替换为硅氧烷二胺，在聚酰亚胺骨架中导入硅氧烷骨架而得到的硅氧烷聚酰亚胺树脂的使用增大。

[0003] 但是，由于在作为硅氧烷聚酰亚胺树脂的原料的硅氧烷二胺中含有不具有氨基的油状的环状二甲基硅氧烷低聚物作为杂质，将制备的硅氧烷聚酰亚胺树脂作为层间绝缘膜或覆盖膜等适用于电子元件中时，若将电子元件投入回流焊步骤等热处理步骤，则在层间 - 线间绝缘膜或覆盖膜表面上再附着或渗出作为脱气产生的环状二甲基硅氧烷低聚物，存在产生电子元件的接点障碍或导电性降低、粘接强度降低等问题。本说明书中，“渗出”指的是膜等固体层中含有的物质移动到固体层表面上，在此液化或固化，或在此挥发、扩散的现象。

[0004] 为了解决该问题，提出了使作为二胺成分的至少含有二氨基硅氧烷的二胺化合物与四羧酸二酐在甲苯或醚类溶剂中进行酰亚胺化反应时，例如分数次将挥发的溶剂排出到体系外，同时补充溶剂的方法（专利文献 1）。根据该方法，油状的环状二甲基硅氧烷低聚物由于与溶剂相比沸点比较低，与挥发的溶剂一起被排出到体系外，得到环状二甲基硅氧烷低聚物的浓度降低的硅氧烷聚酰亚胺清漆。

[0005] 专利文献 1：日本特开 2004-263058 号公报

发明内容

[0006] 但是，专利文献 1 的方法中，虽然由于常压下将挥发的溶剂排出到体系外，可以除去相当量的六聚物以下的二甲基硅氧烷低聚物，但是存在不能充分除去七聚物以上的二甲基硅氧烷低聚物的问题。因此，在由专利文献 1 的方法得到的硅氧烷聚酰亚胺清漆中混合感光剂赋予感光性的同时，配合作为聚酰亚胺的交联剂广泛使用的硅烷偶联剂、环氧胺、固体环氧树脂等时，存在依然难以抑制杂质环状二甲基硅氧烷低聚物从保护层渗出的问题，所述保护层是将上述得到的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物成膜在印刷布线板上，形成图案，固化而得到薄的保护层。

[0007] 本发明的目的在于解决上述现有技术的问题，可以充分抑制杂质环状二甲基硅氧烷低聚物从保护层渗出，所述保护层是将感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物成膜在印刷布线板上，形成图案，固化而得到的保护层。

[0008] 本发明人发现，使用具有二苯基亚甲基硅烷基单元的硅氧烷二胺作为二胺成分来制备硅氧烷聚酰亚胺树脂，进一步在其中配合特定种类和量的交联剂得到感光性硅氧烷聚酰

亚胺树脂组合物,通过使用该感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物,可以达到上述目的,从而完成本申请发明。

[0009] 即,本发明提供感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物,其特征在于,该组合物含有:将四羧酸二酐、具有二苯基亚甲基硅烷基单元的硅氧烷二胺和不含有硅氧烷的二胺酰亚胺化得到的硅氧烷聚酰亚胺树脂 100 质量份,选自液态环氧树脂、苯并噁嗪类和甲阶酚醛树脂类中的至少 1 种交联剂 1 ~ 20 质量份,和光酸发生剂 5 ~ 30 重量份。

[0010] 此外,本发明提供具有将上述感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物热固化得到的保护层的印刷布线板。

[0011] 进一步地,本发明提供抑制环状二甲基硅氧烷低聚物从印刷布线板的保护层渗出的方法,所述印刷布线板的保护层是将含有硅氧烷聚酰亚胺树脂、交联剂和光酸发生剂的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物成膜在印刷基板上,进行曝光、显影形成图案,并进行后烘,由此使该感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物热固化形成保护层,进一步进行镀敷从而得到的印刷布线板的保护层,其中所述硅氧烷聚酰亚胺树脂是将四羧酸二酐、具有二苯基亚甲基硅烷基单元的硅氧烷二胺和不含有硅氧烷的二胺酰亚胺化得到的;

[0012] 该方法的特征在于,相对于硅氧烷聚酰亚胺树脂 100 质量份,使用选自液态环氧树脂、苯并噁嗪类和甲阶酚醛树脂类中的至少 1 种 1 ~ 20 质量份作为交联剂,相对于硅氧烷聚酰亚胺树脂 100 质量份,使用光酸发生剂 5 ~ 30 质量份作为感光剂。

[0013] 根据本发明,作为二胺成分,使用具有二苯基亚甲基硅烷基单元的硅氧烷二胺,进而在由感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物形成的薄膜等成型物中,利用特定的热固化性的交联剂形成三维结构,因此在该三维结构中捕捉作为杂质的环状二甲基硅氧烷低聚物,从而可以防止或抑制环状二甲基硅氧烷低聚物的渗出,进而通过热固化得到良好的耐镀敷性。此外,由于含有特定量的光酸发生剂作为感光剂,硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物变成正型感光性,通过曝光、碱显影可以形成图案。

具体实施方式

[0014] 本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺组合物含有将四羧酸二酐、具有二苯基亚甲基硅烷基单元的硅氧烷二胺和不含有硅氧烷的二胺酰亚胺化得到的硅氧烷聚酰亚胺树脂 100 质量份,选自液态环氧树脂、苯并噁嗪类和甲阶酚醛树脂类中的至少 1 种交联剂 1 ~ 20 质量份,和作为感光剂的光酸发生剂 5 ~ 30 重量份。

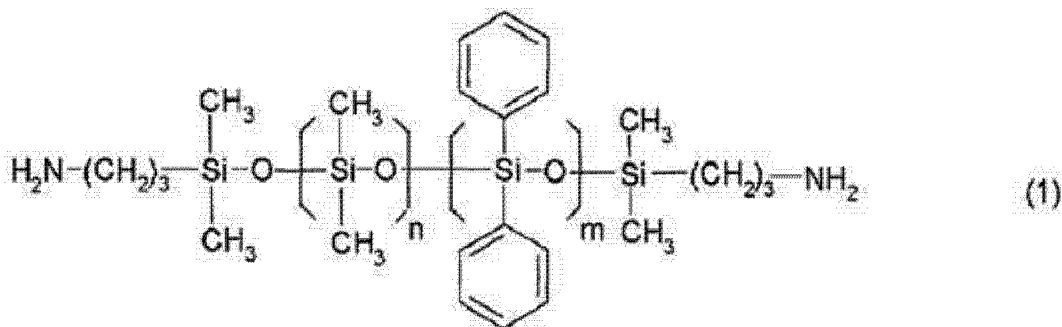
[0015] 首先对作为本发明感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物的主要成分的硅氧烷聚酰亚胺树脂进行说明。该硅氧烷聚酰亚胺树脂由于使用具有二苯基亚甲基硅烷基单元的二氨基硅氧烷作为二胺成分,可以降低环状二甲基硅氧烷低聚物的产生量。

[0016] 作为成为本发明中使用的硅氧烷聚酰亚胺树脂的结构单元的四羧酸二酐的具体例,可以举出均苯四甲酸二酐、3,4,3',4'-联苯四羧酸二酐、4,4'-氧基二酞酸二酐、3,4,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、9,9-二(3,4-二羧基苯基)蒽二酐、9,9-二[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]蒽二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二酞酸酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、二环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、乙二醇二偏苯三酸二酐、2,2-二(4-(3,4-二羧基苯氧基)

苯基)丙烷二酐等。其中,优选使用 3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐。

[0017] 此外,作为成为本发明中使用的硅氧烷聚酰亚胺树脂的结构单元的硅氧烷二胺,是至少分子内具有二甲基亚甲硅烷基骨架的化合物,可以使用迄今在聚酰亚胺树脂的硅氧烷改性中使用的硅氧烷二胺。其中,从阻燃性、相容性的观点考虑,优选使用具有以下式(1)的结构的硅氧烷二胺。

[0018]



[0019] 式(1)中, n 为 1~30 的整数,优选为 1~20 的整数, m 为 1~20 的整数,优选为 1~10 的整数。由于 m 为 1 以上,式(1)的硅氧烷二胺具有二苯基亚甲硅烷基骨架,硅氧烷聚酰亚胺树脂的阻燃性提高。而且,由于 m 为 1 以上,可以在某种程度上抑制杂质环状二甲基硅氧烷低聚物的渗出。作为这种硅氧烷二胺的具体例,可以举出信越化学工业株式会社生产的 X-22-9409 (m > 1)。作为硅氧烷二胺,可以使用氨基被叔丁氧基羰基等氨基甲酸酯类、酞酰基等酰亚胺类、对甲苯磺酰基等磺酰胺类保护的硅氧烷二胺。

[0020] 作为成为本发明中使用的硅氧烷聚酰亚胺树脂的结构单元的不含有硅氧烷的二胺,可以使用分子内不具有二甲基亚甲硅烷基骨架和二苯基亚甲硅烷基骨架的二胺,作为其具体例子,可以举出 3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基砒、2,2-二(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-二(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基甲烷、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、2,4-二氨基苯酚、9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)芴等二氨基酚衍生物,对苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砒、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、5,5'-亚甲基-二(邻氨基苯甲酸(アントラニク酸))、9,9-二[4-(4-氨基苯氧基苯基)]芴、9,9-二(4-氨基苯氧基)芴、4,4'-二氨基二苯基砒、3,4'-二氨基二苯基醚、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、邻联甲苯胺砒等芳族二胺,反式-1,4-环己烷二胺、顺式-1,4-环己烷二胺、4,4'-亚甲基二(环己基胺)等脂肪族二胺,但不限于它们,优选为二氨基酚衍生物,特别优选为 3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基砒。

[0021] 本发明中使用的硅氧烷聚酰亚胺树脂可以通过在溶剂中,使四羧酸二酐、具有二苯基亚甲硅烷基单元的硅氧烷二胺和根据需要使用的的不含有硅氧烷的二胺在回流条件下进行酰亚胺化反应来制备,也可以通过具有以下的步骤(a)和(b)的制备方法得到。

[0022] 步骤(a)

[0023] 首先,在溶剂中使四羧酸二酐和具有二苯基亚甲硅烷基单元的硅氧烷二胺在回流条件下进行酰亚胺化反应,得到含有末端为酸酐的硅氧烷酰亚胺低聚物的反应混合物。

[0024] 为了得到末端为酸酐的硅氧烷酰亚胺低聚物,与硅氧烷二胺相比,可以使第 1 四羧酸二酐的摩尔量多。但是,硅氧烷二胺的用量,相对于全部四羧酸二酐 1 摩尔,若过少则有难以维持粘接性、柔软性的趋势,若过多则耐热性有降低的趋势,因此优选为 0.1 ~ 0.9 摩尔,更优选为 0.3 ~ 0.8 摩尔。

[0025] 步骤 (a) 中,酰亚胺化反应在回流条件下进行的原因在于,使用迪安-斯达克分水器等除去酰亚胺化水。因此,作为溶剂,使用在产生四羧酸二酐与硅氧烷二胺之间的酰亚胺化反应的温度下回流、通过共沸可以分离水的溶剂。作为这种溶剂,可以使用二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚等甘醇二甲醚类,二噁烷、四氢呋喃等醚类溶剂, γ -丁内酯、 γ -戊内酯等内酯类溶剂,它们的混合物。此外,只要不损害发明的效果,也可以并用甲苯、二甲苯、苯、**菜**等芳烃溶剂,N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺类溶剂。本步骤 (a) 中,从回流温度等观点考虑,优选为甘醇二甲醚类与非极性溶剂的混合溶剂,其中,优选使用三甘醇二甲醚与选自苯、甲苯、二甲苯和**菜**中的至少 1 种的混合溶剂 ($w/w = 1/(0.1 \sim 10)$)。

[0026] 步骤 (a) 中的溶剂的用量,根据溶剂或反应基质的种类不同而不同,若过少则引起单体分散不良问题或回流效率的降低,若过多则溶剂的气化热增大,难以升高反应槽内的温度,因此优选以四羧酸二酐和硅氧烷二胺的总质量为 5 ~ 60 质量 % 的量使用。

[0027] 酰亚胺化反应时的反应温度,根据溶剂或反应基质的种类、用量不同而不同,但是若过低则不能完成酰亚胺化反应,若过高则有可能产生酰亚胺化反应以外的副反应,因此优选为 150 ~ 220℃,更优选为 160 ~ 200℃。反应时间为除去理论量的酰亚胺化水所需的时间,通常为 0.5 ~ 12 小时,优选为 1 ~ 8 小时。

[0028] 另外,进行步骤 (a) 中的酰亚胺化时,根据需要可以添加三乙基胺等叔胺、芳族类异喹啉、吡啶等碱性催化剂,苯甲酸、对羟基苯甲酸等酸催化剂。

[0029] 步骤 (b)

[0030] 步骤 (a) 反应结束后,在步骤 (a) 中得到的末端为酸酐的硅氧烷酰亚胺低聚物的溶液中,添加不含有硅氧烷的二胺,使不含有硅氧烷的二胺与末端为酸酐的硅氧烷酰亚胺低聚物进行酰亚胺化反应,由此得到硅氧烷聚酰亚胺树脂。此时,根据需要可以与不含有硅氧烷的二胺一起,添加与先前使用的四羧酸二酐相同或不同的四羧酸二酐。此外,根据需要可以添加溶剂。由此可以调整聚酰亚胺固体成分浓度。作为溶剂,可以使用能在步骤 (a) 中使用的溶剂。特别是使用硅氧烷聚酰亚胺树脂作为清漆时,为了防止涂布时的吸湿所导致的聚酰亚胺析出,可以单独或混合使用作为吸湿性比较低的溶剂的醚类溶剂、内酯类溶剂、芳烃类溶剂等。特别是在本步骤 (b) 中,可以优选使用三甘醇二甲醚 (别名:三乙二醇二甲基醚) 与 γ -丁内酯的混合溶剂 ($w/w = 1/(0.1 \sim 10)$)。

[0031] 不含有硅氧烷的二胺的用量,为了确保用于得到机械特性充分的保护层的分子量,与硅氧烷二胺总计的摩尔数,相对于全部四羧酸二酐 1 摩尔,优选为 0.1 ~ 0.9 摩尔,更优选为 0.3 ~ 0.8 摩尔的量。

[0032] 另外,步骤 (b) 中的酰亚胺化时,与步骤 (a) 的情况相同,根据需要可以添加三乙基胺等叔胺、芳族类异喹啉、吡啶等碱性催化剂,苯甲酸、对羟基苯甲酸等酸催化剂。

[0033] 对于步骤 (b) 中的酰亚胺化反应,使用具有极性基团的酸二酐或二胺成分时,由于魏森贝格 (ワイゼルベルグ) 效应而生成的硅氧烷聚酰亚胺树脂的粘度增大,有可能产生卷缠在搅拌棒的周围的现象。为了避免生成的硅氧烷聚酰亚胺树脂的粘度增大,优选在

反应体系中存在水。此时,若水的量过少则增稠的可能性大,若过多则聚酰亚胺的分子量有可能降低,因此优选反应混合物中以 0.01 ~ 1.1 质量 % 的比率存在水。

[0034] 步骤 (b) 中的酰亚胺化时的反应温度,根据溶剂或反应基质的种类或用量不同而不同,但是若过低则不能完成酰亚胺化反应,若过多则有可能产生酰亚胺化反应以外的副反应,因此优选为 150 ~ 220℃,更优选为 160 ~ 200℃。反应时间通常为 0.5 ~ 12 小时,优选为 1 ~ 8 小时。由此,以清漆状态得到环状二甲基硅氧烷低聚物的含量少的硅氧烷聚酰亚胺树脂。

[0035] 接着,对本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合中使用的交联剂进行说明。交联剂如文字所述,其本身通过加热而聚合固化形成三维交联结构。因此,在三维结构中封入杂质环状二甲基硅氧烷低聚物,可以抑制或防止其渗出。

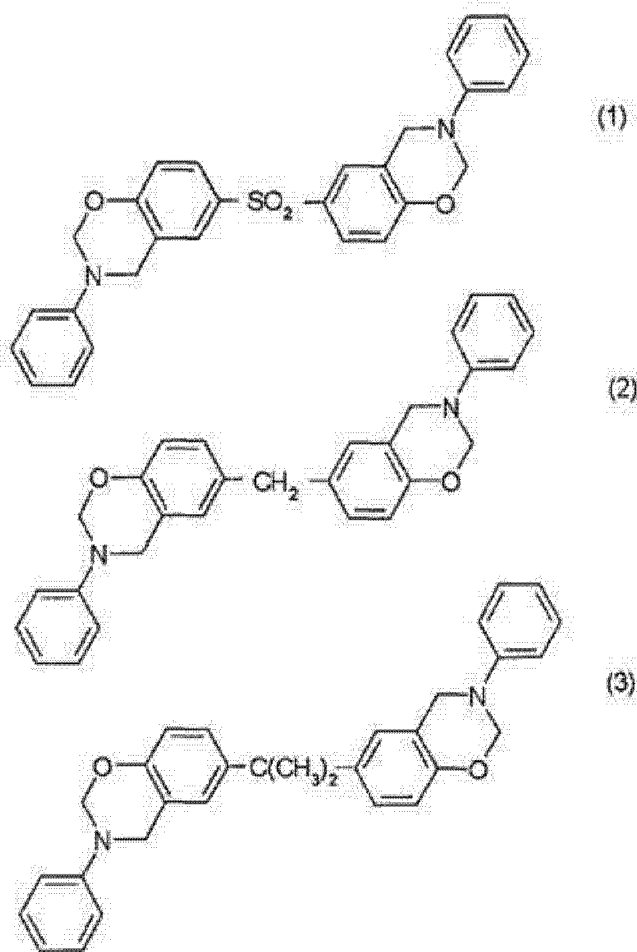
[0036] 作为这种交联剂,可以举出对于硅氧烷聚酰亚胺树脂具有相容性的选自液态环氧树脂、苯并噁嗪类和甲阶酚醛树脂类中的至少一种。特别是从防止环状硅氧烷的挥发、扩散的观点考虑,可以同时并用液态环氧树脂和苯并噁嗪类,或同时并用液态环氧树脂、苯并噁嗪类和甲阶酚醛树脂类。其中,液态环氧树脂的聚合是残留在硅氧烷聚酰亚胺树脂中的氨基通过加热形成阴离子聚合引发点而进行的。苯并噁嗪类的聚合是噁嗪环因加热噁嗪环开环生成亚甲基阳离子与酚性的氧负阴离子,亚甲基阳离子与苯环进行亲核取代聚合而进行的。甲阶酚醛树脂类的情况下,通过酚性羟基与苯环通过加热进行脱水缩聚来进行。

[0037] 作为这种液态环氧树脂和甲阶酚醛树脂类,优选为 1 ~ 100000mPa · s,更优选为 1 ~ 50000mPa · s 以与硅氧烷聚酰亚胺树脂具有良好的相容性。其中,粘度是在 25℃ 用 B 型粘度计测定得到的值。另一方面,苯并噁嗪类通常在常温下为固体,但是若软化点过高则与硅氧烷聚酰亚胺树脂的相容性降低,因此优选软化点为约 100℃ 以下的苯并噁嗪类。

[0038] 作为用作交联剂的液态环氧树脂的优选的具体例,可以举出双酚 F 型环氧树脂 (例如 jER807、ジャパンエポキシレジン株式会社)、双酚 A 型环氧树脂 (例如 jER828,ジャパンエポキシレジン株式会社)、缩水甘油基胺型环氧树脂 (例如 jER604,ジャパンエポキシレジン株式会社, GAN, 日本化药株式会社)、脂环式环氧树脂 (例如 セロキサイド 2021、ダイセル化学工业株式会社) 等。其中,从获得容易性的观点考虑,优选使用双酚 F 型环氧树脂和双酚 A 型环氧树脂。

[0039] 作为用作交联剂的苯并噁嗪类的优选具体例,可以举出以下的式 (1) 的双酚 S 型苯并噁嗪、式 (2) 的双酚 F 型苯并噁嗪、式 (3) 的双酚 A 型苯并噁嗪 (都为小西化学工业株式会社制)。其中,从获得容易性的观点考虑,优选使用双酚 F 型苯并噁嗪。

[0040]



[0041] 此外,作为用作交联剂的甲阶酚醛树脂类的优选具体例,可以举出使用碱金属或碱土金属的氢氧化物作为催化剂得到的碱性甲阶酚醛树脂、使用氨作为催化剂得到的氨甲阶酚醛树脂、使用二价金属盐作为催化剂得到的高邻甲阶酚醛(ハイオールソレゾール)树脂等。其中,从获得容易性的观点考虑,优选使用碱性甲阶酚醛树脂。

[0042] 本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物中交联剂的含量,相对于硅氧烷聚酰亚胺树脂 100 质量份,交联剂为 1 ~ 20 质量份,优选为 1 ~ 15 质量份,更优选为 1 ~ 10 质量份。若交联剂的含量小于该范围,则抑制环状硅氧烷挥发、扩散的效果不充分,若超过该范围则缺乏柔软性,膜有变硬的趋势,所以不优选。

[0043] 另外,作为交联剂,同时并用液态环氧树脂和苯并噁嗪类时,相对于液态环氧树脂 1 质量份,优选以 0.5 ~ 10 质量份的比率使用苯并噁嗪类。这是由于,若苯并噁嗪类过少则抑制环状硅氧烷挥发、扩散的效果不充分,若过多则缺乏柔软性,膜有变硬的趋势。此外,同时并用液态环氧树脂、苯并噁嗪类和甲阶酚醛树脂类时,相对于液态环氧树脂 1 质量份,优选以 0.5 ~ 10 质量份的比率使用苯并噁嗪类,优选以 0.5 ~ 10 质量份的比率使用甲阶酚醛树脂类。这是由于,若甲阶酚醛树脂类过少则抑制环状硅氧烷挥发、扩散的效果不充分,若过多则缺乏柔软性,膜有变硬的趋势。

[0044] 接着,对本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物中使用的光酸发生剂进行说明。光酸发生剂在含有其的硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物的薄膜被紫外线等曝光时,在薄膜中分解产生酸,对组合物赋予可以使薄膜进行碱显影的特性,作为感光剂使用。

[0045] 作为这种光酸发生剂,可以举出重氮~~磷~~盐、重氮醌磺酰胺、重氮醌磺酸酯、重氮醌磺酸盐、硝基苄基酯、~~磷~~盐、卤化物、卤化异氰酸酯、卤化三嗪、二芳基磺酰基重氮甲烷、二砒、邻醌二叠氮化合物等。其中,可以优选使用具有抑制未曝光部的水溶性的效果的邻醌二叠氮化合物。作为邻醌二叠氮化合物的具体例,可以举出 1,2-苯醌-2-叠氮-4-磺酸酯或磺酰胺、1,2-萘醌-2-二叠氮-5-磺酸酯或磺酰胺、1,2-萘醌-2-二叠氮-4-磺酸酯或磺酰胺等。它们例如可以通过使 1,2-苯醌-2-叠氮-4-磺酰氯、1,2-萘醌-2-二叠氮-5-磺酰氯、1,2-萘醌-2-二叠氮-4-磺酰氯等邻醌二叠氮磺酰氯类与多羟基化合物或多胺化合物在脱盐酸催化剂的存在下进行缩合反应来得到。

[0046] 本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物中光酸发生剂的含量,相对于硅氧烷聚酰亚胺树脂 100 质量份,为 5 ~ 30 质量份,优选为 5 ~ 20 质量份。若光酸发生剂的含量小于该范围则不能得到充分的灵敏度,若超过该范围则树脂组合物的耐热性有降低的趋势,所以不优选。

[0047] 在本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物中,根据需要可以配合金属钝化剂、消泡剂、防锈剂、有机溶剂等公知的添加剂、特别是为了提高感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物的涂布性,优选配合消泡剂。作为这种消泡剂,可以举出氟改性硅氧烷消泡剂。

[0048] 本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物,可以通过将硅氧烷聚酰亚胺树脂、交联剂、感光剂、其它添加剂或溶剂利用常规方法均一地混合来制备。

[0049] 本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物的热固化物,与以往的硅氧烷聚酰亚胺树脂不同,大幅抑制环状二甲基硅氧烷低聚物的渗出。因此,作为各种电子元件用绝缘材料,例如印刷布线板的保护层或层间绝缘膜是有用的。

[0050] 这种印刷布线板可以如下制造:将本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物通过常规方法涂布在印刷基板上,并进行干燥成膜,对该膜通过曝光掩模照射紫外线等活性能量射线进行曝光,使用氢氧化钠水溶液等进行碱显影,由此除去曝光部形成图案,然后通过后烘进行热固化,由此形成保护层,进一步实施非电解镀镍等非电解镀敷,根据需要进一步实施电镀,从而制造上述印刷布线板。

[0051] 此外,上述印刷布线板的制造方法,若改变观点,则具有被称为抑制环状二甲基硅氧烷低聚物从设置有由硅氧烷聚酰亚胺树脂形成的保护层的印刷布线板的该保护层渗出的方法的意义。即,是抑制环状二甲基硅氧烷低聚物从设置有保护层的印刷布线板的该保护层渗出的方法,所述保护层是将含有将四羧酸二酐、硅氧烷二胺和不含有硅氧烷的二胺酰亚胺化得到的硅氧烷聚酰亚胺树脂、交联剂和光酸发生剂的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物成膜,进行曝光、显影形成图案,并进行热固化而得到的,该方法的特征在于,相对于硅氧烷聚酰亚胺树脂 100 质量份,使用选自液态环氧树脂、苯并~~噁~~嗪类和甲阶酚醛树脂类中的至少 1 种 1 ~ 20 质量份作为交联剂,相对于硅氧烷聚酰亚胺树脂 100 质量份,使用光酸发生剂 5 ~ 30 质量份作为感光剂。对于该方法发明的构成要素,如本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物中所说明的。

实施例

[0052] 以下通过实施例对本发明进行更具体的说明。

[0053] 实施例 1

[0054] (1) 硅氧烷聚酰亚胺树脂的制备

[0055] 向具有迪安-斯达克分水器的聚酰亚胺树脂用合成装置的反应容器中投入 862.65g(0.639mol)的二氨基硅氧烷(二氨基二苯基/二甲基硅氧烷(氨基当量 675g/mol)、商品名:X-22-9409、信越化学工业株式会社制)、363.6g(1.01mol)的 3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐(リカシッド DSDA、新日本理化株式会社制,纯度 99.6%)、547g 的三甘醇二甲醚和 200g 的甲苯,将混合物充分搅拌 2 小时。然后升温至 185℃,保持该温度 2 小时,用迪安-斯达克分水器回收水的同时,回流搅拌反应液。

[0056] 将得到的反应混合物涂布在除去了氧化皮膜的硅片上,在 100℃下干燥 10 分钟,通过 FT-IR 透射法进行末端官能团的鉴定。在 1780cm^{-1} 附近出现酰亚氨基羰基的吸收,在 1860cm^{-1} 附近可以确认环状酸酐羰基伸缩振动的吸收,因此可以确认生成末端为酸酐的硅氧烷低聚物。

[0057] 将反应混合物放冷至 80℃,投入 101.44g(0.361mol)的 3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基砒(BSDA、小西化学工业株式会社制,纯度 99.7%),室温下搅拌 12 小时。搅拌后,升温至 185℃,在该温度下加热搅拌 2 小时。然后冷却至室温,得到含有二苯基亚甲硅烷基单元的硅氧烷聚酰亚胺树脂的清漆。

[0058] (2) 感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物的制备

[0059] 在硅氧烷聚酰亚胺树脂的清漆中,加入感光剂(4NT-300、东洋合成工业株式会社)10phr、金属钝化剂(CDA-10、株式会社 ADEKA)0.3phr、作为交联剂的液态环氧树脂(jER807、ジャパンエポキシレジン株式会社)1phr 和双酚 F 型苯并噁嗪(BF-BXZ、小西化学工业株式会社制)5phr,室温下均一混合,得到感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物。其中,phr 的意思是以聚酰亚胺固体成分为 100 质量份时的添加量(质量份)。

[0060] 比较例 1

[0061] 除了不使用交联剂之外,与实施例 1 同样地得到硅氧烷聚酰亚胺树脂,进一步得到感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物。

[0062] 比较例 2

[0063] (1) 硅氧烷聚酰亚胺树脂的制备

[0064] 除了使用二氨基硅氧烷(二甲基硅氧烷)(KF-8010、信越化学工业株式会社)549.5g(0.639mol、氨基当量 430g/mol)来替代实施例 1 中的二氨基硅氧烷(二氨基二苯基/二甲基硅氧烷)(X-22-9409)之外,与实施例 1 进行同样的操作,得到不含有二苯基亚甲硅烷基单元的硅氧烷聚酰亚胺树脂的清漆。

[0065] (2) 感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物的制备

[0066] 除了使用不含有二苯基亚甲硅烷基单元的硅氧烷聚酰亚胺树脂的清漆之外,进行与实施例 1 相同的操作,得到感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物。

[0067] 比较例 3

[0068] 作为交联剂,使用环氧硅烷偶联剂(KBM-403、信越化学工业株式会社)5phr,且使用消泡剂(FA-600、信越化学工业株式会社)0.5phr,除此之外,与实施例 1 同样地,得到硅氧烷聚酰亚胺树脂,进一步得到感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物。

[0069] 比较例 4

[0070] 作为交联剂,使用氨基环氧树脂(YH-434、东都化成株式会社)5phr,且使用消泡

剂 (FA-600、信越化学工业株式会社) 0.5phr, 除此之外, 与实施例 1 同样地, 得到硅氧烷聚酰亚胺树脂, 进一步得到感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物。

[0071] 比较例 5

[0072] 作为交联剂, 使用固体环氧树脂 (jER1007FS、ジャパンエポキシレジン株式会社) 5phr, 且使用消泡剂 (FA-600、信越化学工业株式会社) 0.5phr, 除此之外, 与实施例 1 同样地, 得到硅氧烷聚酰亚胺树脂, 进一步得到感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物。

[0073] (3) < 抑制环状二甲基硅氧烷低聚物的渗出的效果评价 >

[0074] 将实施例 1 或比较例 1 ~ 2 的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物, 使用棒涂机以干燥后达到 10 μ m 的量涂布在铜箔上, 80℃ 下干燥 10 分钟。将得到的层压体浸渍在 40℃ 的氢氧化钠 3 质量 % 水溶液中 60 秒, 接着用 30℃ 的水洗涤 60 秒, 用室温的稀硫酸 10 质量 % 水溶液酸洗涤 10 秒, 进一步用室温的蒸馏水水洗 120 秒。然后在氮气氛围气体下进行后烘 (200℃、60 分钟), 使树脂组合物膜热固化形成保护膜。将如此得到的形成有保护膜的层压体依次浸渍在非电解镀镍液、非电解镀金液中, 制造评价用基板。

[0075] 从得到的印刷布线板切出宽 4mm、长 50mm 尺寸的样品, 在以 50ml/ 分钟的流速流通氮气的条件下, 在 260℃ 下加热 15 分钟, 由此从样品清除挥发性成分, 另一方面, 将该挥发成分在 -20℃ 下捕获到 Tenax-TA 捕集管中。然后, 使捕获的成分在规定的条件下气化到氦气流中, 将该氦气导入到 GC-MS 装置 (JAS100、JAI 公司) 中, 对环状二甲基硅氧烷低聚物的渗出量进行定量。得到的结果如表 1 所示。

[0076] 实施例 2 ~ 9 和比较例 6

[0077] 为了研究交联剂的添加量的影响, 进行实施例 2 ~ 9 和比较例 6 (不使用交联剂的例子)。

[0078] (1) 硅氧烷聚酰亚胺树脂的制备

[0079] 与实施例 1 同样地制备硅氧烷聚酰亚胺树脂。

[0080] (2) 感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物的制备

[0081] 在硅氧烷聚酰亚胺树脂的清漆中, 加入感光剂 (4NT-300、东洋合成工业株式会社) 10phr, 消泡剂 (FA-600、信越化学工业株式会社) 0.5phr, 金属钝化剂 (防锈剂) (CDA-10、株式会社 ADEKA) 0.3phr, 作为交联剂的表 1 所示的配合量的液态环氧树脂 (jER807、ジャパンエポキシレジン株式会社)、双酚 F 型苯并噁嗪 (BF-BXZ、小西化学工业株式会社制) 和 / 或甲阶酚醛树脂 (BRL-274、昭和高级树脂株式会社), 室温下均一混合得到感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物。

[0082] <3> < 抑制环状二甲基硅氧烷低聚物的渗出的效果评价 >

[0083] 对于得到的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物, 与实施例 1 同样地进行抑制环状二甲基硅氧烷低聚物的渗出的效果评价。得到的结果如表 1 所示。

[0084]

[表1]

成分	实施例			比较例						实施例								
	1	1	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
含有二苯基亚甲基硅烷基单元的硅氧烷聚酰亚胺树脂(固体成分换算质量份)	100	100	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
二甲基亚甲基硅烷基型聚酰亚胺树脂(固体成分换算质量份)	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
感光剂(phr)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
消泡剂(phr)	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
金属钝化剂(phr)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
交联剂(phr)	1	—	1	—	—	—	—	1	—	5	—	7	—	—	1	—	—	—
苯并咪唑	5	—	—	—	—	—	—	—	2	—	5	—	—	—	5	—	—	—
甲酚醛树脂	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
环氧硅烷偶联剂	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氨基环氧树脂	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
固体环氧树脂	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
交联剂总计	6	—	6	5	5	5	—	1	2	5	5	7	7	6	8	—	—	—
环状二甲基硅氧烷低聚物渗出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)																		
三聚物D3	0.07	0.30	1.76	—	—	—	0.27	0.05	0.05	0.07	0.07	0.05	0.07	0.07	0.06	—	—	—
四聚物D4	0.01	0.10	0.31	—	—	—	0.11	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	—	—	—
五聚物D5	0.01	0.03	0.17	—	—	—	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	—
六聚物D6	0.00	0.00	0.09	—	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	—
D3~D6的总计	0.09	0.43	2.32	—	—	—	0.41	0.08	0.08	0.11	0.11	0.08	0.10	0.10	0.09	—	—	—
其它的硅氧烷	1.20	2.60	0.90	—	—	—	2.56	1.72	1.18	1.23	1.22	1.03	0.96	1.25	1.01	—	—	—
总硅氧烷	1.29	3.03	3.22	—	—	—	2.97	1.80	1.26	1.34	1.33	1.11	1.06	1.35	1.10	—	—	—

[0085] 由表 1 可知,具有使用具有二苯基亚甲基硅烷基单元的硅氧烷聚酰亚胺树脂作为硅氧烷聚酰亚胺树脂且通过交联剂具有三维交联结构的保护层的、使用实施例 1 的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物得到的评价用基板,环状二甲基硅氧烷低聚物的渗出得到抑制。

[0086] 另一方面,具有使用具有二苯基亚甲基硅烷基单元的硅氧烷聚酰亚胺树脂作为硅氧

烷聚酰亚胺树脂但不具有三维交联结构的保护层的、使用比较例 1 的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物得到的评价用基板,渗出的环状二甲基硅氧烷低聚物的量与实施例 1 相比大幅增加。

[0087] 此外,具有使用不具有二苯基亚甲基硅烷基单元的硅氧烷聚酰亚胺树脂作为硅氧烷聚酰亚胺树脂得到的保护层的、使用比较例 2 的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物得到的评价用基板,即使具有交联结构,环状二甲基硅氧烷低聚物的渗出量与实施例 1 相比,也大幅增大。

[0088] 另外,使用本发明的特定交联剂以外的交联剂的比较例 3 中,显影时在未曝光部产生表面粗糙,比较例 4 中发生凝胶化,比较例 5 中不溶解。因此,不能实施环状二甲基硅氧烷低聚物的定量测定。

[0089] 此外,若对配合了消泡剂的比较例 6 与实施例 2 ~ 9 进行对比,则由表 1 可知,与不使用交联剂的比较例 6 相比,使用交联剂的比较例 2 ~ 9 中,环状二甲基硅氧烷低聚物的渗出量都得到抑制。交联剂配合量最多的实施例 9 中,总硅氧烷的渗出量最少。

[0090] 另外,使用 2 种以上交联剂时(实施例 1、8、9)可以确认与仅使用 1 种交联剂时(实施例 2 ~ 7)具有同等程度以上的抑制环状二甲基硅氧烷低聚物渗出的效果。

[0091] 工业实用性

[0092] 本发明的感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物可以充分抑制杂质环状二甲基硅氧烷低聚物从保护层渗出,所述保护层是将上述感光性硅氧烷聚酰亚胺树脂组合物成膜在印刷布线板上,形成图案、并固化得到的薄的保护层。因此,作为印刷布线板的保护层是有用的。