

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6360792号  
(P6360792)

(45) 発行日 平成30年7月18日(2018.7.18)

(24) 登録日 平成30年6月29日(2018.6.29)

(51) Int. Cl. F I  
**H05K 1/02 (2006.01)** H05K 1/02 D  
**H05K 3/28 (2006.01)** H05K 3/28 B

請求項の数 3 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2014-525856 (P2014-525856)	(73) 特許権者	000000941
(86) (22) 出願日	平成25年7月18日 (2013.7.18)		株式会社カネカ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/069478		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(87) 国際公開番号	W02014/014043	(74) 代理人	110000338
(87) 国際公開日	平成26年1月23日 (2014.1.23)		特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
審査請求日	平成28年5月24日 (2016.5.24)	(72) 発明者	木戸 雅善
(31) 優先権主張番号	特願2012-159938 (P2012-159938)		滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内
(32) 優先日	平成24年7月18日 (2012.7.18)	(72) 発明者	関藤 由英
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内
前置審査		審査官	馬場 慎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 補強板一体型フレキシブルプリント基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 補強板、(B) 熱硬化性接着剤、(C) 絶縁膜、(D) 配線パターン付きフィルムの順で構成された補強板一体型フレキシブルプリント基板であって、該(C) 絶縁膜が少なくとも(a) バインダーポリマー、及び(b) 赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤を含有し、

上記(b) 赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤は、波長領域800nm~2000nmにおける反射率が5%以上のものであり、

上記(b) 赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤は、金属複合酸化物、アニリン系化合物およびアンスラキノン系化合物からなる群より選択される少なくとも1種類以上の化合物であり、

上記(C) 絶縁膜が、(c) 有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤を含有し、

上記難燃剤は、トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル、ポリリン酸メラミン、メラミンシアヌレート、ニトリロトリスメチレンホスフィン酸メラミン付加物、および、メラミンオリゴマー縮合物からなる群より選択される少なくとも1種類以上の化合物であることを特徴とする補強板一体型フレキシブルプリント基板。

## 【請求項 2】

上記(C)絶縁膜が、(d)熱硬化性樹脂を含有している樹脂組成物から得られることを特徴とする請求項 1 に記載の補強板一体型フレキシブルプリント基板。

## 【請求項 3】

上記(C)絶縁膜が(e)光重合開始剤を含有している感光性樹脂組成物から得られることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の補強板一体型フレキシブルプリント基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、補強板一体型フレキシブルプリント基板に関するものであり、より詳しくは、電気絶縁信頼性に優れ、更にリフロー実装時に補強板との剥離が発生しない、補強板一体型フレキシブルプリント基板に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、携帯電話、ビデオカメラ、ノートパソコンなどの電子機器の小型化・軽量化が急速に進んでいる。そのため、柔軟で可撓性のあるフレキシブルプリント基板は、必要不可欠なものとなっている。一方、フレキシブルプリント基板は、厚さが数十 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ であり、かつ高屈曲性のある配線板であるので、フレキシブルプリント基板のコネクター等の部品を実装する位置には、実装に必要な強度を確保するための補強を行う必要がある。そのため、通常は、フレキシブルプリント基板の部品実装エリアの裏面に熱硬化性接着剤を介して、補強板を接着固定して、強度を部分的に向上するように図られている(例えば、特許文献 1 ~ 3 参照。)

## 【0003】

一方、フレキシブルプリント基板用の表面保護材料の絶縁膜に関しては、絶縁膜を黒色に着色し、当該絶縁膜に隠蔽性を付与することにより、回路パターンを隠蔽して、当該回路パターンに含まれる機密情報を保護する試みがなされている(例えば特許文献 4 及び 5 参照。)

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】日本国公開特許公報「特開 2010 - 114185 号公報」

【特許文献 2】日本国公開特許公報「特開 2010 - 6921 号公報」

【特許文献 3】日本国公開特許公報「特開 2011 - 61070 号公報」

【特許文献 4】日本国公開特許公報「特開 2008 - 257045 号公報」

【特許文献 5】日本国公開特許公報「特開 2002 - 294131 号公報」

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

特許文献 1 では、十分な耐熱性(はんだ耐熱性)を有する補強板に着目し、フレキシブルプリント基板の回路接続部又は実装部に好適に使用できる補強板を提供している。また、特許文献 2 では、熱硬化性接着剤に着目し、優れた保存安定性、接着性、半田耐熱性及び加工性を有する、接着剤組成物及び接着シートを提供している。しかし、上記補強板及び上記熱硬化性接着剤は、補強板一体型フレキシブルプリント基板を構成する要素であるが、補強板及び熱硬化性接着剤のそれぞれ単独の特性だけを向上させたとしても、所望の特性を満足することは出来ない。例えば、フレキシブルプリント基板と熱硬化性接着剤との密着性を向上させなければ、補強板一体型フレキシブルプリント基板として良好な特性を示さない。

## 【0006】

また、特許文献 3 では、フレキシブルプリント基板の最外層であるカバーフィルム層に

10

20

30

40

50

着目し、カバーフィルム層に溝部を設けることにより、フレキシブルプリント基板と補強板とを接着する接着剤の接着面積を拡大し、接着強度を向上させたフレキシブルプリント配線板を提供している。しかし、カバーフィルム層に溝部を設ける方法として、サンドブラスト処理、エンボス処理、プラズマ処理等が提案されており、更に製造コストがかかる可能性がある。

【0007】

そこで、本発明者らは、フレキシブルプリント基板の最外層である絶縁膜に着目し、補強板一体型フレキシブルプリント基板に関して鋭意研究を行ってきた。

【0008】

特許文献4及び特許文献5に記載の発明は、いずれも黒色でかつ、光硬化性や高解像度の絶縁膜を得ることを目的としているため、黒色の絶縁膜と補強板との密着性を向上させることを意図した発明でない。従って、特許文献4及び特許文献5によると、黒色の絶縁膜の上に補強板を貼り付けた場合、補強板を貼り付けた後のフレキシブルプリント基板に部品を実装するためのリフロー実装工程において、補強板が黒色の絶縁膜から剥離するという問題（以下該問題をリフロー耐熱性と表記する）が発生する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、(A)補強板、(B)熱硬化性接着剤、(C)絶縁膜、(D)配線パターン付きフィルムの順で構成された補強板一体型フレキシブルプリント基板であって、該(C)絶縁膜が少なくとも(a)バインダーポリマー、及び(b)赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤を含有していることを特徴とする補強板一体型フレキシブルプリント基板が、電気絶縁信頼性に優れ、更にリフロー実装時に補強板との剥離が発生しない知見を得た。このような知見に基づいて、本発明に達したものである。本発明は、以下の補強板一体型フレキシブルプリント基板により上記課題を解決する。

【0010】

すなわち、本発明は、(A)補強板、(B)熱硬化性接着剤、(C)絶縁膜、(D)配線パターン付きフィルムの順で構成された補強板一体型フレキシブルプリント基板であって、該(C)絶縁膜が少なくとも(a)バインダーポリマー、及び(b)赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤を含有していることを特徴とする補強板一体型フレキシブルプリント基板である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の補強板一体型フレキシブルプリント基板は、上述したように、(A)補強板、(B)熱硬化性接着剤、(C)絶縁膜、(D)配線パターン付きフィルムの順で構成された補強板一体型フレキシブルプリント基板であって、該(C)絶縁膜が少なくとも(a)バインダーポリマー、及び(b)赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤を含有していることを特徴とする補強板一体型フレキシブルプリント基板であるため、本発明の補強板一体型フレキシブルプリント基板は、電気絶縁信頼性に優れ、更にリフロー実装時に補強板との剥離が発生しない。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】補強板一体型フレキシブルプリント基板を示す構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の実施の一形態について、以下に詳細に説明する。なお、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考として援用される。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上B以下」を意味する。

【0014】

10

20

30

40

50

以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】

本発明の補強板一体型フレキシブルプリント基板は、(A)補強板、(B)熱硬化性接着剤、(C)絶縁膜、(D)配線パターン付きフィルム of 順で構成された補強板一体型フレキシブルプリント基板であって、該(C)絶縁膜が少なくとも(a)バインダーポリマー、及び(b)赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤を含有していることを特徴とする構成であればよい。

【0016】

本発明者らは、本発明の補強板一体型フレキシブルプリント基板が、各種特性に優れる事を見出した。これは、以下の理由によるのではないかと推測している。

【0017】

黒色の樹脂組成物から得られる黒色の絶縁膜の上に補強板を貼り合わせた補強板一体型フレキシブルプリント基板に関する、リフロー実装工程中に補強板が剥離するという課題は、本発明者らが、黒色の絶縁膜を用いた補強板一体型フレキシブルプリント基板を鋭意研究した際に、新たに見出された課題である。この課題は、リフロー実装工程の加熱方式が、赤外線ヒーターにより加熱する方式であるため、黒色の絶縁膜に含まれる黒色着色剤の赤外線吸収により、黒色の絶縁膜の表面温度が黒色の絶縁膜の分解温度まで上昇し、アウトガスが多量に発生し、アウトガスの発生を起点に補強板が絶縁膜表面から剥離すると推察している。従って、黒色着色剤に、本発明における(b)成分である、赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤を用いることで、リフロー実装工程中のアウトガス発生を抑制できると、本発明者らは推察する。更に、本発明における(b)成分である黒色着色剤が、一般的に黒色着色剤として用いられるカーボンブラック等に比べて、絶縁性が高いため、得られる補強板一体型フレキシブルプリント基板が、電気絶縁信頼性にも優れると本発明者らは推察する。

【0018】

以下、(A)補強板、(B)熱硬化性接着剤、(C)絶縁膜、(D)配線パターン付きフィルム、その他の成分、及び、補強板一体型フレキシブルプリント基板について説明する。

【0019】

<補強板一体型フレキシブルプリント基板>

図1に、本発明の補強板一体型フレキシブルプリント基板の構成図を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。先ず、配線パターン(2)及びベースフィルム(1)からなる(D)配線パターン付きフィルム(3)の上表面の上及び下表面の上に、(C)絶縁膜(4)を形成し、フレキシブルプリント基板(5)を得る。続いて、(A)補強板(6)を(B)熱硬化性接着剤(7)を介して、フィルム(3)の上表面の上に形成された(C)絶縁膜(4)の上に形成し、本発明の補強板一体型フレキシブルプリント基板を得ることができる。

【0020】

<(A)補強板>

本発明における(A)補強板は、フレキシブルプリント基板を補強する目的で用いることができる材料であればよく、特に限定されない。しかし、フレキシブルプリント基板の用途により、上記(A)補強板の材料を使い分ける場合がある。上記(A)補強板として、例えば、厚手の補強板材料、薄型の補強板材料がある。厚手の補強板材料としては、例えば、紙フェノール、ガラスエポキシ板、薄型の補強板材料としては、例えば、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルムなどがあり、その他、薄型の補強板材料としては、金属板(銅板、アルミ板)などがある。また、補強板にポリイミドフィルムを用いることにより、耐熱性、柔軟性に優れた補強板一体型フレキシブルプリント基板を得ることができる。ポリイミドフィルムとしては、適宜選択することができるが、上記ポリイミドフィルムの厚さが75µm~225µmであることが好ましく、例えば、株式会社カネカ製商品名アピカル125NPI(厚さ125µm)が挙げられる。上記ポリイミドフィルムの

10

20

30

40

50

厚さが、75 μmよりも小さい場合、(D)配線パターン付きフィルムを支持するために必要な強度が得られないおそれがある。一方、上記ポリイミドフィルムの厚さが、225 μmよりも大きい場合、補強板一体型フレキシブルプリント基板全体としての厚さが大きくなり過ぎ、小型化、軽量化の傾向に反するおそれがある。

#### 【0021】

##### <(B)熱硬化性接着剤>

本発明における(B)熱硬化性接着剤は、一般的な熱硬化性接着剤であればよく、適宜選択することができる。上記(B)熱硬化性接着剤としては、例えば、エポキシ系、アクリル系又はアクリル/エポキシ系の熱硬化性接着剤が挙げられる。上記エポキシ系の熱硬化性接着剤としては、例えば、ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社製の商品名D3410、D3411等が挙げられる。また、上記アクリル系の熱硬化性接着剤としては、例えば、デュポン社製の商品名パイラックスLF0100、パイラックスFR0100等が挙げられる。また、上記アクリル/エポキシ系熱硬化性接着剤としては、例えば、ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社製の商品名D3450、D3451等が挙げられる。

10

#### 【0022】

本発明における(B)熱硬化性接着剤を加工する方法としては、特に限定されないが、例えば、熱プレスを用いた加圧・加熱成形法が挙げられる。熱プレスを用いた加圧・加熱成形法の条件は、特に限定されないが、例えば、熱プレス温度が、100~180、熱プレス圧力が、0.5~5.0 kgf/cm<sup>2</sup>、熱プレス時間が、10~90分間の条件で加熱・加圧成形することにより熱硬化性接着剤を加工する事ができる。上記範囲内に加圧・加熱成形条件を制御することが、補強版と絶縁膜との密着性を向上することができるため好ましい。

20

#### 【0023】

##### <(C)絶縁膜>

本発明における(C)絶縁膜は、絶縁性を有し、かつ厚さが5~100 μmの膜であって、樹脂組成物を硬化させることにより得られるものである。

#### 【0024】

本発明における(C)絶縁膜の厚さは、任意の方法により測定することができるが、例えば、JIS K 5400 3.5に準拠した方法で測定することができる。

30

#### 【0025】

上記範囲内に、絶縁膜の厚さを制御することにより、(C)絶縁膜の電気絶縁信頼性が優れるため好ましい。絶縁膜の厚さが、5 μm未満の場合は、(C)絶縁膜の電気絶縁信頼性が低下するおそれがあり、絶縁膜の厚さが、100 μmよりも大きい場合は、(C)絶縁膜の柔軟性が低下するおそれがある。

#### 【0026】

本発明における(C)絶縁膜は、少なくとも(a)バインダーポリマー、及び(b)赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤を含んでいることが好ましい。上記(C)絶縁膜が、上記(b)成分を含有することにより、黒色であり、リフロー実装工程時に補強板が剥離することを予防し、かつ電気絶縁信頼性が付与された補強板一体型フレキシブルプリント基板を得ることができるため好ましい。

40

#### 【0027】

##### [(a)バインダーポリマー]

本発明における(a)バインダーポリマーは、有機溶媒に対して可溶性であり、重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で1,000以上、1,000,000以下のポリマーである。

#### 【0028】

上記有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N

50

- ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、又はヘキサメチルホスホルアミド、  
- ブチロラクトンなどが挙げられる。さらに必要に応じて、これらの有機極性溶媒とキシレン又はトルエンなどの芳香族炭化水素とを組み合わせることもできる。

【 0 0 2 9 】

更に、上記有機溶媒としては、例えば、メチルモノグリライム（1，2 - ジメトキシエタン）、メチルジグリライム（ビス（2 - メトキシエチル）エーテル）、メチルトリグリライム（1，2 - ビス（2 - メトキシエトキシ）エタン）、メチルテトラグリライム（ビス〔2 - （2 - メトキシエトキシエチル）〕エーテル）、エチルモノグリライム（1，2 - ジエトキシエタン）、エチルジグリライム（ビス（2 - エトキシエチル）エーテル）、ブチルジグリライム（ビス（2 - ブトキシエチル）エーテル）等の対称グリコールジエーテル類、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、n - プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（別名、カルビトールアセテート、酢酸2 - （2 - ブトキシエトキシ）エチル）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1，3 - ブチレングリコールジアセテート等のアセテート類、又は、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn - プロピルエーテル、プロピレングリコールn - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn - プロピルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、1，3 - ジオキソラン、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類の溶剤が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

バインダーポリマーが、有機溶媒に対して可溶性か否かを判断するための指標である有機溶媒溶解性は、有機溶媒100重量部に対して溶解するバインダーポリマーの重量部を測定することによって測定することができる。有機溶媒100重量部に対して溶解したバインダーポリマーの重量部が、5重量部以上であれば、当該バインダーポリマーは有機溶媒に対して可溶性であると判断することができる。有機溶媒溶解性の測定方法は、特に限定されないが、例えば、有機溶媒100重量部に対してバインダーポリマーを5重量部添加し、40 で1時間にわたって攪拌した後、室温（25 ）まで冷却して24時間以上放置する方法が挙げられる。そして、不溶解物又は析出物の発生がなく、均一な溶液であることを確認することにより、バインダーポリマーが有機溶媒に対して可溶性であると判断する。

【 0 0 3 1 】

本発明における（a）成分の重量平均分子量は、例えば、以下の測定条件で測定することができる。

【 0 0 3 2 】

（重量平均分子量測定）

使用装置：東ソーHLC - 8220GPC相当品

カラム：東ソー TSK gel Super AWM - H（6.0mm I.D. x 15cm）x 2本

ガードカラム：東ソー TSK guard column Super AW - H

溶離液：30mM LiBr + 20mM H3PO4 in DMF

流速：0.6mL/min

カラム温度：40

検出条件：R I：ポラリティ（+）、レスポンス（0.5 sec）

試料濃度：約 5 mg / mL

標準品：PEG（ポリエチレングリコール）。

【0033】

本発明において（a）成分の重量平均分子量をポリエチレングリコール換算で1,000以上、1,000,000以下の範囲内に制御することにより、得られる（C）絶縁膜の柔軟性、耐薬品性が優れるため好ましい。重量平均分子量が1,000未満の場合は、（C）絶縁膜の柔軟性や耐薬品性がおそれる場合があり、重量平均分子量が1,000,000よりも大きい場合は、樹脂組成物の粘度が高くなるおそれがある。

【0034】

本発明における（a）成分としては、特に限定されないが、例えば、ポリウレタン系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂等が挙げられ、上記樹脂を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。本発明における（a）成分として、中でも分子内にウレタン結合を含有する樹脂であるポリウレタン系樹脂やポリ（メタ）アクリル系樹脂を用いた場合、（C）絶縁膜の柔軟性、耐折れ性が向上し、（C）絶縁膜の反りが小さくなるため好ましい。

【0035】

本発明における分子内にウレタン結合を含有する樹脂であるポリウレタン系樹脂とは、有機溶媒に対して可溶性があり、少なくとも1つのウレタン結合を含有する繰り返し単位を分子内に含んでいる、重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で1,000以上、1,000,000以下のポリマーである。

【0036】

本発明における分子内にウレタン結合を含有する樹脂であるポリウレタン系樹脂は、任意の反応により得ることが可能である。例えば、下記一般式（1）

【0037】

【化1】



一般式（1）

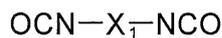
【0038】

（式中、 $\text{R}_1$  は2価の有機基を示す）

で示されるジオール化合物と、下記一般式（2）

【0039】

【化2】



一般式（2）

【0040】

（式中、 $\text{X}_1$  は2価の有機基を示す）

で示されるジイソシアネート化合物を反応させることにより、下記一般式（3）

【0041】

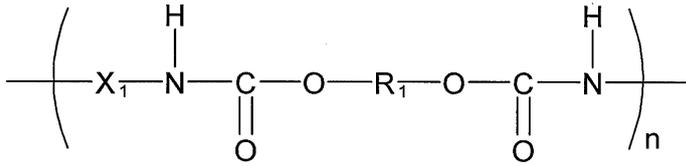
10

20

30

40

## 【化3】



一般式(3)

## 【0042】

(式中、 $R_1$ 及び $X_1$ はそれぞれ独立に2価の有機基を示し、 $n$ は1以上の整数を示す)で示されるウレタン結合を含有する繰り返し単位を分子内に含んでいる構造として得られる。

10

## 【0043】

本発明におけるジオール化合物としては、上記一般式(1)で示される構造であれば特に限定はされないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のアルキレンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、テトラメチレングリコールとネオペンチルグリコールとのランダム共重合体等のポリオキシアルキレンジオール、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオール、カーボネート骨格を有するポリカーボネートジオール、 $\epsilon$ -ブチラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン等のラクトン類を開環付加反応させて得られるポリカプロラクトンジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

20

30

## 【0044】

特に、本発明におけるジオール化合物として、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシアルキレンジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール等の長鎖ジオールを用いた場合、(C)絶縁膜の弾性率を低下させ、柔軟性、耐折れ性が向上し、絶縁膜の反りが小さくなるため好ましい。

## 【0045】

本発明におけるジイソシアネート化合物としては、上記一般式(2)で示される構造であれば特に限定はされないが、例えば、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、3,2'-ジメチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、4,2'-ジメチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、4,3'-ジメチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、5,2'-ジメチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、5,3'-ジメチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、6,2'-ジメチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、6,3'-ジメチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、3,2'-ジエチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジエチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、4,2'-ジエチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、4,3'-ジエチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、5,2'-ジエチルジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、5,3'-ジエチルジフェニルメタン-2,4'-

40

50

ジイソシアネート、6, 2'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、6, 3'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 2'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 2'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、5, 2'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、5, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、6, 2'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、6, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレン-2, 4'-ジイソシアネート、トリレン-2, 6'-ジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、ナフトレン-2, 6'-ジイソシアネート、4, 4'-[2, 2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン]ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

10

20

## 【0046】

本発明における分子内にウレタン結合を含有する樹脂であるポリウレタン系樹脂の合成方法は、上記ジオール化合物と上記ジイソシアネート化合物との配合量を、水酸基数とイソシアネート基数との比率(イソシアネート基/水酸基)が、0.5以上、2.0以下になるように配合し、無溶媒あるいは有機溶媒中で反応させる方法である。

## 【0047】

本発明における分子内にウレタン結合を含有する樹脂であるポリウレタン系樹脂の合成方法に、2種類以上のジオール化合物を用いる場合において、ジイソシアネート化合物との反応は、2種類以上のジオール化合物を互いに混合した後に行ってもよいし、それぞれのジオール化合物とジイソシアネート化合物とを別個に反応させてもよい。他の方法としては、ジオール化合物とジイソシアネート化合物とを反応させた後に、得られた樹脂の末端のイソシアネート基をさらに他のジオール化合物と反応させ、さらに反応後の生成物とジイソシアネート化合物とを反応させてもよい。また、2種類以上のジイソシアネート化合物を用いる場合も同様である。上述した方法を用いて、分子内にウレタン結合を含有する所望のポリウレタン系樹脂を製造することができる。

30

## 【0048】

ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応温度は、40~160 とすることが好ましく、60~150 とすることがより好ましい。40 未満では反応時間が長くなり過ぎ、160 を超えると反応中に三次元化反応が生じてゲル化が起こり易い。ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応時間は、バッチの規模又は採用される反応条件により適宜選択することができる。また、必要に応じて、三級アミン類、アルカリ金属、アルカリ土類金属、錫、亜鉛、チタニウム、コバルト等の金属又は半金属化合物等の触媒存在下に反応を行っても良い。

40

## 【0049】

上記ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応は、無溶媒で反応させることもできるが、反応を制御する為には、有機溶媒系で反応させることが望ましい。ここで用いられる有機溶媒は、特に限定されないが、例えば、上記例示されたものを用いることができる。

## 【0050】

50

上記ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応に用いる有機溶媒の量は、反応溶液中の溶質重量濃度、すなわち溶液濃度が、5重量%以上、90重量%以下となるような量とすることが望ましい。より好ましくは、反応溶液中の溶質重量濃度が、10重量%以上、80重量%以下となることが望ましい。溶液濃度が、5重量%未満の場合には、重合反応が起こりにくく反応速度が低下すると共に、所望の構造物質が得られないおそれがあるので好ましくない。また、溶液濃度が、90重量%より大きい場合、反応溶液の粘度が高粘度となり、反応が不均一となるおそれがある。

【0051】

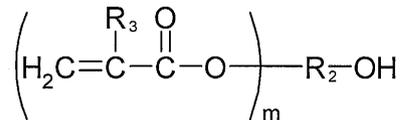
本発明における分子内にウレタン結合を有するポリウレタン系樹脂は、更に(メタ)アクリロイル基、カルボキシル基、イミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機基を含有することが好ましい。(メタ)アクリロイル基は、アクリロイル基及び/又はメタアクリロイル基のことであり、(メタ)アクリロイル基を含有する場合、樹脂組成物の感光性が向上するため、短時間での紫外線照射で硬化させることが可能となる。また、カルボキシル基を含有する場合は、微細パターンを形成するとき用いる希アルカリ水溶液の現像液への樹脂組成物の溶解性が向上するため、短時間での現像で微細パターン形成が可能となる。また、イミド基を含有する場合は、(C)絶縁膜の耐熱性や高温高湿条件下での電気絶縁信頼性が向上する。

【0052】

(メタ)アクリロイル基を含有し、かつ分子内にウレタン結合を含有するポリウレタン系樹脂は、任意の反応により得ることが可能である。例えば、上記ジオール化合物及び上記ジイソシアネート化合物に加えて、下記一般式(4)

【0053】

【化4】



一般式(4)

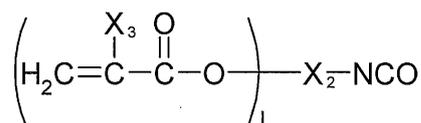
【0054】

(式中、R<sub>2</sub>はm+1価の有機基を示し、R<sub>3</sub>は水素又はアルキル基を示す。mは1~3の整数を示す)

で示される水酸基及び少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を含有する化合物及び/又は下記一般式(5)

【0055】

【化5】



一般式(5)

【0056】

(式中、X<sub>2</sub>は1+1価の有機基を示し、X<sub>3</sub>は水素又はアルキル基を示す。lは1~3の整数を示す)

で示されるイソシアネート基、及び少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を含有する化合物を反応させることにより得られる。

【0057】

本発明における水酸基、及び少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有する化合物としては、上記一般式(4)で示される構造であれば特に限定はされないが、例えば、

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、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 1 - アクリロキシ - 3 - メタクリロキシプロパン、o - フェニルフェノールグリシジルエーテル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (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、トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、1, 4 - シクロヘキサジメタノールモノ (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシフェニル (メタ) アクリレート、2 - (4 - ヒドロキシフェニル) エチル (メタ) アクリレート、N - メチロールアクリルアミド、3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシベンジルアクリルアミド等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせることができる。

10

## 【0058】

本発明におけるイソシアネート基、及び少なくとも一つの (メタ) アクリロイル基を含有する化合物としては、上記一般式 (5) で示される構造であれば特に限定はされないが、例えば、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1, 1 - (ビスアクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネート、2 - (2 - メタクリロイルオキシエチルオキシ) エチルイソシアネート等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせることができる。

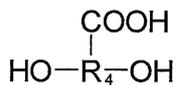
## 【0059】

また、カルボキシル基を含有し、かつ分子内にウレタン結合を含有するポリウレタン系樹脂は、任意の反応により得ることが可能である。例えば、上記ジオール化合物及び上記ジイソシアネート化合物に加えて、下記一般式 (6)

20

## 【0060】

## 【化6】



一般式 (6)

## 【0061】

(式中、 $\text{R}_4$  は3価の有機基を示す)

30

で示される2つの水酸基及び1つのカルボキシル基を含有する化合物を反応させることにより得られる。

## 【0062】

本発明における2つの水酸基及び1つのカルボキシル基を含有する化合物としては、上記一般式 (6) で示される構造であれば特に限定はされないが、例えば、2, 2 - ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸、2, 2 - ビス (2 - ヒドロキシエチル) プロピオン酸、2, 2 - ビス (3 - ヒドロキシメチル) プロピオン酸、2, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸、2, 2 - ビス (ヒドロキシメチル) ブタン酸、2, 2 - ビス (2 - ヒドロキシエチル) ブタン酸、2, 2 - ビス (3 - ヒドロキシプロピル) ブタン酸、2, 3 - ジヒドロキシブタン酸、2, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジメチルブタン酸、2, 3 - ジヒドロキシヘキサデカン酸、2, 3 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 5 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 6 - ジヒドロキシ安息香酸、3, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせることができる。

40

## 【0063】

特に、2つの水酸基及び1つのカルボキシル基を含有する化合物として、脂肪族系の、2つの水酸基及び1つのカルボキシル基を含有する化合物を用いた場合には、感光性樹脂組成物の感光性が優れるため好ましい。

## 【0064】

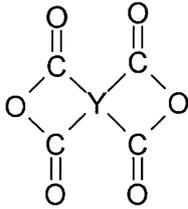
上記イミド基を含有し、かつ分子内にウレタン結合を含有するポリウレタン系樹脂は、

50

任意の反応により得ることが可能である。例えば、上記ジオール化合物及び上記ジイソシアネート化合物に加えて、下記一般式(7)

【0065】

【化7】



一般式(7)

【0066】

(式中、Yは4価の有機基を示す)

で示されるテトラカルボン酸二無水物を反応させることにより得られる。

【0067】

本発明におけるテトラカルボン酸二無水物としては、上記一般式(7)で示される構造であれば特に限定はされないが、例えば、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物、2,2-ビス[4-(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、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物等のテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0068】

本発明におけるポリ(メタ)アクリル系樹脂は、有機溶媒に対して可溶性のポリマーであり、(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステル誘導体を共重合させることにより得られる繰り返し単位を含有している、重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で1,000以上、1,000,000以下のポリマーである。ここで、(メタ)アクリルとは、メタクリル及び/又はアクリルのことである。

【0069】

本発明におけるポリ(メタ)アクリル系樹脂は、任意の反応により得ることが可能であり、例えば、(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステル誘導体を溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下にて反応させることにより得られる。

【0070】

本発明における(メタ)アクリル酸エステル誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。(C)絶縁膜の柔軟性及び耐薬品性の観点から、上記(メタ)アクリル酸エステル誘導体の中でも、特に(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルを用いることが好ましい。

【0071】

上記ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルな

10

20

30

40

50

どのアゾ系化合物、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせることができる。

【0072】

上記ラジカル重合開始剤の使用量は、使用するモノマー100重量部に対して、0.001~5重量部とすることが好ましく、0.01~1重量部とすることがより好ましい。上記ラジカル重合開始剤の使用量が、0.001重量部より少ない場合は、反応が進行しにくく、5重量部より多い場合は、分子量が低下するおそれがある。

10

【0073】

上記ポリ(メタ)アクリル系樹脂の合成の反応に用いる溶媒量は、反応溶液中の溶質重量濃度、すなわち溶液濃度が、5重量%以上、90重量%以下となるような量とすることが好ましく、20重量%以上、70重量%以下とすることがより好ましい。溶液濃度が5%より少ない場合は、重合反応が起こりにくく反応速度が低下すると共に、所望の構造物質が得られないおそれがあり、溶液濃度が90重量%より多い場合は、反応溶液が高粘度となり反応が不均一となるおそれがある。

【0074】

上記ポリ(メタ)アクリル系樹脂の合成の反応温度は、20~120とすることが好ましく、50~100とすることがより好ましい。20より低い温度の場合は、反応時間が長くなり過ぎ、120を超える場合は、急激な反応の進行や副反応に伴う三次元架橋によるゲル化を招くおそれがある。上記ポリ(メタ)アクリル系樹脂の合成の反応時間は、バッチの規模又は採用される反応条件により適宜選択することができる。

20

【0075】

本発明における(a)成分がポリイミド系樹脂の場合、(c)絶縁膜の耐熱性が向上するため好ましい。上記ポリイミド系樹脂は、少なくとも1つのイミド基を含有する繰り返し単位を分子内に含有している、重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で1,000以上、1,000,000以下のポリマーである。

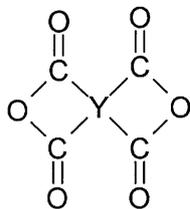
【0076】

本発明におけるポリイミド系樹脂は、任意の反応により得ることが可能である。例えば、下記一般式(7)

30

【0077】

【化8】



一般式(7)

40

【0078】

(式中、Yは4価の有機基を示す)で示されるテトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物を反応させることにより得られる。

【0079】

本発明におけるテトラカルボン酸二無水物は、上述した通りである。

【0080】

本発明におけるジアミノ化合物としては、特に限定されないが、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-アミノベンジルアミン、*p*-アミノベンジルアミン、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、(3-アミ

50

ノフェニル) (4 - アミノフェニル) スルフィド、ビス (4 - アミノフェニル) スルフィド、ビス (3 - アミノフェニル) スルホキシド、(3 - アミノフェニル) (4 - アミノフェニル) スルホキシド、ビス (4 - アミノフェニル) スルホキシド、ビス (3 - アミノフェニル) スルホン、(3 - アミノフェニル) (4 - アミノフェニル) スルホン、ビス (4 - アミノフェニル) スルホン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4 - (アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、(4 - アミノフェノキシフェニル) (3 - アミノフェノキシフェニル) フェニル] スルホキシド、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、(4 - アミノフェノキシフェニル) (3 - アミノフェノキシフェニル) フェニル] スルホン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4 - (アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、(4 - アミノフェノキシフェニル) (3 - アミノフェノキシフェニル) フェニル] スルフィド、3, 3' - ジアミノベンズアニリド、3, 4' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、[4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)] [4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)] メタン、1, 1 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - [4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)] [4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)] エタン、1, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)] [4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)] エタン、2, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)] [4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)] プロパン、2, 2 - ビス [3 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシフェニル)] [4 - (3 - アミノフェノキシフェニル)] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ピフェニル、4, 4' - ビス (3 - アミノフェノキシ) ピフェニル、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ポリテトラメチレンオキシド - ジ - p - アミノベンゾエート、ポリ (テトラメチレン / 3 - メチルテトラメチレンエーテル) グリコールビス (4 - アミノベンゾエート)、トリメチレン ビス (4 - アミノベンゾエート)、p - フェニレン - ビス (4 - アミノベンゾエート)、m - フェニレン - ビス (4 - アミノベンゾエート)、ビスフェノール A - ビス (4 - アミノベンゾエート)、2, 4 - ジアミノ安息香酸、2, 5 - ジアミノ安息香酸、3, 5 - ジアミノ安息香酸、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシピフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシピフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジカルボキシピフェニル、[ビス (4 - アミノ - 2 - カルボキシ) フェニル] メタン、[ビス (4 - アミノ - 3 - カルボキシ) フェニル] メタン、[ビス (3 - アミノ - 4 - カルボキシ) フェニル] メタン、[ビス (3 - アミノ - 5 - カルボキシ) フェニル] メタン、2, 2 - ビス [3 - アミノ - 4 - カルボキシフェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - アミノ - 3 - カルボキシフェニル] プロパン、2, 2 - ビス [3 - アミノ - 4 - カル

10

20

30

40

50

ボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - アミノ - 3 - カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジカルボキシジフェニルスルフォン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシジフェニルスルフォン、2, 3 - ジアミノフェノール、2, 4 - ジアミノフェノール、2, 5 - ジアミノフェノール、3, 5 - ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2', 5, 5' - テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルメタン等のジヒドロキシジフェニルメタン類、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル]プロパン等のビス[ヒドロキシフェニル]プロパン類、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン等のビス[ジヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフォン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルスルフォン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルスルフォン等のジヒドロキシジフェニルスルフォン類、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジフェニルスルホキシド類、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルフォン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルフォン化合物、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - カルボキシフェニル]プロパン、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0081】

上記テトラカルボン酸無水物と上記ジアミノ化合物との反応は、任意の方法により行うことが可能である。例えば、下記に示す方法により上記テトラカルボン酸無水物と上記ジアミノ化合物との反応を行うことができる。

【0082】

方法1：テトラカルボン酸二無水物を有機溶剤中に分散又は溶解させた溶液中に、ジアミノ化合物を添加し、反応させてポリアミド酸溶液を作製する。上記ジアミノ化合物の総添加量は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対して、0.50～1.50モルの比率になるように添加する。上記テトラカルボン酸二無水物と上記ジアミノ化合物との反応が終了した後、得られたポリアミド酸溶液を100以上300以下、より好ましくは、1

10

20

30

40

50

50 以上250 以下に加熱してイミド化を行う。

【0083】

方法2：上記方法1と同様の方法でポリアミド酸溶液を作製する。上記ポリアミド酸溶液中にイミド化の触媒（好ましくは3級アミンであるピリジン、ピコリン、イソキノリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が用いられる）及び脱水剤（無水酢酸等）を添加し、60 以上180 以下に加熱して、イミド化を行う。

【0084】

方法3：上記方法1と同様の方法でポリアミド酸溶液を作製する。上記ポリアミド酸溶液を、100 以上250 以下に加熱した真空オープン中に入れ、加熱・乾燥を行いながら真空に引くことでイミド化を行う。

【0085】

〔(b)赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤〕

本発明における(b)赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤は、黒色染料、黒色顔料などの他の物質を黒色に着色する効果を有する物質であり、かつ赤外線領域である波長領域800nm~2000nmにおける反射率が5%以上である物質であればよい。本発明における(b)赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤の反射率の測定方法としては、特に限定はされないが、例えば下記方法によって測定する事が出来る。(b)赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤の反射率は、セルに測定検体を導入し、日本分光光度計U-4100によって測定することができる。

【0086】

上記赤外線領域において反射領域を有する黒色顔料としては、特に限定はされないが、例えば、金属複合酸化物である鉄・マンガン複合酸化物、鉄・コバルト・クロム複合酸化物、鉄・クロム・マンガン複合酸化物、銅・クロム複合酸化物、銅・クロム・マンガン複合酸化物が挙げられる。上記金属複合酸化物として、具体的には、例えば、川村化学社製の商品名、AB820ブラック、AG235ブラック、アサヒ化学工業社製の商品名、Black6350、Black6301、Black6302、Black6303等が挙げられる。また、上記赤外線領域において反射領域を有する黒色顔料として、有機顔料であるアニリン系化合物、アンスラキノン系化合物、ペリレン系化合物等を挙げられ、具体的には、例えば、BASF社製の商品名、Paliogen Black S0084、Lumogen Black FK4280、Lumogen Black FK4281等が挙げられる。これらは単独であるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0087】

上記赤外線領域において反射領域を有する黒色顔料として、中でも、絶縁性の観点から金属複合酸化物は、特に鉄、クロム、マンガンまたはビスマスが含まれる金属複合酸化物であることがより好ましい。また、上記赤外線領域において反射領域を有する黒色顔料として、絶縁性の観点から有機顔料は、ペリレン系化合物であることがより好ましい。

【0088】

本発明における(b)成分の含有量は、好ましくは(a)成分100重量部に対して0.1~30重量部、より好ましくは1~30重量部である。これにより、得られる(C)絶縁膜の黒色度、隠蔽性が優れる。(b)成分の含有量が、(a)成分100重量部に対して0.1重量部より少ない場合は、(C)絶縁膜の黒色度、隠蔽性が劣るおそれがあり、(b)成分の含有量が、(a)成分100重量部に対して30重量部より多い場合は、感光性樹脂組成物の透過率が低下し、感光性が低下するおそれがある。

【0089】

〔(c)有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤〕

本発明における(c)有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤は、有機溶媒中に溶解せずに固体として存在し、有機物の燃焼を抑制する効果を有する、室温(25 )で固体の化合物である。ここで、上記有機溶媒は、本発明における樹脂組成物を構成する、他成分の1つである有機溶媒を意味する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 0 】

ここでの有機溶媒に実質的に溶解しないとは、有機溶媒に全く溶解しないこと、あるいは、本発明の効果の発現を損なわない範囲において溶解しないことを意味する。本発明の効果の発現を損なわない範囲とは、室温（25）で有機溶媒100重量部に対して溶解する（c）成分の重量が0.1重量部未満であることをいう。従って、本発明における（c）有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤とは、室温（25）で有機溶媒100重量部に対する溶解量が0.1重量部未満である難燃剤をさす。また、上記有機溶媒は、特に限定されないが、例えば、上記例示された有機溶媒を用いることができる。

## 【 0 0 9 1 】

室温（25）で有機溶媒100重量部に対して溶解する（c）成分の重量部を測定する方法は、特に限定されないが、例えば、有機溶媒100重量部に対して（c）成分を1重量部添加し、40で1時間にわたって攪拌した後、室温（25）まで冷却し、24時間以上、放置した上で、孔径0.45 $\mu$ mのPTFEメンブレンフィルターを用いて減圧濾過を行い、更に用いた有機溶媒でフィルターの洗浄を3回を行い、フィルターを60、減圧下で8時間乾燥を行った後、当該フィルターの重量変化を計量する方法が挙げられる。

## 【 0 0 9 2 】

本発明における（c）成分が、特にリン系化合物、メラミン系化合物及び金属水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の場合には、（C）絶縁膜の難燃性が向上し、アウトガスの発生が低減され、電気絶縁信頼性に優れ、硬化膜の反りが小さくなるため好ましい。

## 【 0 0 9 3 】

本発明におけるリン系化合物としては、有機溶媒に実質的に溶解せず、リン元素を含有すれば特に限定はされないが、例えば、トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル、ポリリン酸メラミン等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

## 【 0 0 9 4 】

本発明におけるメラミン系化合物としては、有機溶媒に実質的に溶解せず、メラミン構造を含有すれば特に限定はされないが、例えば、ポリリン酸メラミン、メラミンシアヌレート、ニトリロトリスメチレンホスホン酸メラミン付加物、メラミンオリゴマー縮合物等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

## 【 0 0 9 5 】

本発明における金属水酸化物としては、有機溶媒に実質的に溶解せず、結晶水を含有する金属化合物であれば特に限定はされないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、六水酸化スズ亜鉛、ホウ酸亜鉛3.5水和物、カルシウムアルミネート水和物等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

## 【 0 0 9 6 】

本発明における（c）成分の含有量は、好ましくは（a）成分及び（b）成分の合計100重量部に対して、5～100重量部、より好ましくは10～50重量部とすればよい。これにより、絶縁膜は、難燃性、電気絶縁信頼性に優れる。（c）成分が5重量部よりも少ない場合は、絶縁膜の難燃性に劣るおそれがあり、100重量部よりも多い場合は、耐折れ性が劣るおそれや、樹脂組成物を塗工するときの塗工性が悪化し、塗工時の塗膜の発泡やレベリング不足による外観不良が発生するおそれがある。

## 【 0 0 9 7 】

[（d）熱硬化性樹脂]

本発明における（d）熱硬化性樹脂は、分子内に少なくとも1つの熱硬化性の有機基を

10

20

30

40

50

含有している構造の化合物である。

【0098】

本発明における(d)成分としては、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、フェノール樹脂、イソシアネート樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、ポリエステル樹脂(例えば不飽和ポリエステル樹脂等)、ジアリルフタレート樹脂、珪素樹脂、ビニルエステル樹脂、メラミン樹脂、ポリビスマレイミドトリアジン樹脂(BT樹脂)、シアネート樹脂(例えばシアネートエステル樹脂等)、ユリア樹脂、グアナミン樹脂、スルホアミド樹脂、アニリン樹脂、ポリウレア樹脂、チオウレタン樹脂、ポリアゾメチン樹脂、エピスルフィド樹脂、エン-チオール樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、これら樹脂の共重合体樹脂、これら樹脂を変性させた変性樹脂、又はこれらの樹脂同士もしくは他の樹脂類との混合物等が挙げられる。

10

【0099】

本発明における(d)成分として、上記熱硬化性樹脂の中でも、特に多官能エポキシ樹脂を用いることが、絶縁膜に、耐熱性を付与できると共に、金属箔等の導体や回路基板に対する接着性を付与することができるため好ましい。

【0100】

上記多官能エポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2つのエポキシ基を含有する化合物であり、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂、可とう性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、キレート変性エポキシ樹脂、複素環含有エポキシ樹脂が挙げられる。

20

【0101】

具体的には、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER828、jER1001、jER1002、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEP-4100E、アデカレジンEP-4300E、日本化薬株式会社製の商品名RE-310S、RE-410S、DIC株式会社製の商品名エピクロン840S、エピクロン850S、エピクロン1050、エピクロン7050、東都化成株式会社製の商品名エポトートYD-115、エポトートYD-127、エポトートYD-128が挙げられる。上記ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER806、jER807、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEP-4901E、アデカレジンEP-4930、アデカレジンEP-4950、日本化薬株式会社製の商品名RE-303S、RE-304S、RE-403S、RE-404S、DIC株式会社製の商品名エピクロン830、エピクロン835、東都化成株式会社製の商品名エポトートYDF-170、エポトートYDF-175S、エポトートYDF-2001が挙げられる。上記ビスフェノールS型エポキシ樹脂としては、DIC株式会社製の商品名エピクロンEXA-1514が挙げられる。上記水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jERYX8000、jERYX8034、jERYL7170、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEP-4080E、DIC株式会社製の商品名エピクロンEXA-7015、東都化成株式会社製の商品名エポトートYD-3000、エポトートYD-4000Dが挙げられる。上記ビフェニル型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jERYX4000、jERYL6121H、jERYL6640、jERYL6677、日本化薬株式会社製の商品名NC-3000、NC-3000Hが挙げられる。上記フェノキシ型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER1256、jER4250、jER4275が挙げられる。上記ナフタレン型エポキシ樹脂としては、DIC株式会社製の商品名エピクロンHP-4032、エピ

30

40

50

クロンHP - 4700、エピクロンHP - 4200、日本化薬株式会社製の商品名NC - 7000Lが挙げられる。上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER152、jER154、日本化薬株式会社製の商品名EPPN - 201 - L、DIC株式会社製の商品名エピクロンN - 740、エピクロンN - 770、東都化成株式会社製の商品名エポトートYDPN - 638が挙げられる。上記クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名EOCN - 1020、EOCN - 102S、EOCN - 103S、EOCN - 104S、DIC株式会社製の商品名エピクロンN - 660、エピクロンN - 670、エピクロンN - 680、エピクロンN - 695が挙げられる。上記トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名EPPN - 501H、EPPN - 501HY、EPPN - 502Hが挙げられる。上記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名XD - 1000、DIC株式会社製の商品名エピクロンHP - 7200が挙げられる。上記アミン型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER604、jER630、東都化成株式会社の商品名エポトートYH - 434、エポトートYH - 434L、三菱ガス化学株式会社製の商品名TETRAD - X、TERRAD - Cが挙げられる。上記可とう性エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名jER871、jER872、jERYL7175、jERYL7217、DIC株式会社製の商品名エピクロンEXA - 4850が挙げられる。上記ウレタン変性エポキシ樹脂としては、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEPU - 6、アデカレジンEPU - 73、アデカレジンEPU - 78 - 11が挙げられる。上記ゴム変性エポキシ樹脂としては、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEPR - 4023、アデカレジンEPR - 4026、アデカレジンEPR - 1309が挙げられる。上記キレート変性エポキシ樹脂としては、株式会社ADEKA製の商品名アデカレジンEP - 49 - 10、アデカレジンEP - 49 - 20が挙げられる。上記複素環含有エポキシ樹脂としては、日産化学株式会社製の商品名TEPIC(トリグリシジルイソシアヌレート)等が挙げられる。

#### 【0102】

また、本発明における樹脂組成物には、上記熱硬化性樹脂の硬化を促進する目的として、硬化剤もしくは硬化促進剤を使用しても良い。本発明における樹脂組成物に用いられる硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂等のフェノール樹脂、アミノ樹脂、ユリア樹脂、メラミン、ジシアンジアミド等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0103】

また、本発明における樹脂組成物に用いられる硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物；3級アミン系、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエタノールアミン等のアミン系化合物；1,8 - ジアザ - ビシクロ[5,4,0] - 7 - ウンデセニウムテトラフェニルボレート等のボレート系化合物；イミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - イソプロピルイミダゾール、2,4 - ジメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール等のイミダゾール類；2 - メチルイミダゾリン、2 - エチルイミダゾリン、2 - イソプロピルイミダゾリン、2 - フェニルイミダゾリン、2 - ウンデシルイミダゾリン、2,4 - ジメチルイミダゾリン、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾリン等のイミダゾリン類；2,4 - ジアミノ - 6 - [2' - メチルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - [2' - ウンデシルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - [2' - エチル - 4' - メチルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン等のアジン系イミダゾール類等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

## 【0104】

## 〔(e)光重合開始剤〕

本発明における(e)光重合開始剤は、UVなどのエネルギーによって活性化し、ラジカル重合性基含有樹脂の反応を開始・促進させる化合物である。したがって、本発明における樹脂組成物が、ラジカル重合性基を有したラジカル重合性樹脂と(e)光重合開始剤とを含有する場合、上記樹脂組成物は感光性樹脂組成物となる。ここで、ラジカル重合性基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基またはビニル基が挙げられる。本発明におけるラジカル重合性樹脂としては、ラジカル重合性基を(a)バインダーポリマーが兼ね備えている場合もあるし、その他成分であるラジカル重合性化合物が含まれている場合もある。本発明における補強板一体型フレキシブルプリント基板は、(C)絶縁膜が(e)光重合開始剤を含有している感光性樹脂組成物から得られることが好ましい。本発明における(e)成分としては、特に限定されないが、例えば、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4',4''-トリス(ジメチルアミノ)トリフェニルメタン、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ジイミダゾール、アセトフェノン、ベンゾイン、2-メチルベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2-t-ブチルアントラキノン、1,2-ベンゾ-9,10-アントラキノン、メチルアントラキノン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジアセチルベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、2-(2'-フリルエチリデン)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-[2'-(5''-メチルフリル)エチリデン]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドカルコン、ジ(テトラアルキルアンモニウム)-4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルフォネート、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-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-ケトン、ビス(n-5,2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、ヨードニウム、(4-メチルフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]-ヘキサフルオロフォスフェート(1-)、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシウム)などが挙げられる。上記(e)光重合開始剤は適宜選択することが望ましく、1種以上を混合させて用いることが望ましい。

## 【0105】

本発明における(e)光重合開始剤は、(a)成分及び(b)成分の合計100重量部対して、0.1~50重量部となるように配合されていることが好ましい。上記(e)光重合開始剤の配合割合を上記の範囲にすることで、本発明における感光性樹脂組成物の感光性が向上するので好ましい。(e)光重合開始剤の配合割合が上記範囲よりも少ない場合は、光照射時のラジカル重合性基の反応が起こりにくく、硬化が不十分となることが多

10

20

30

40

50

いおそれがある。また、(e)成分が上記範囲よりも多い場合には、光照射量の調整が難しくなり、過露光状態となるおそれがある。そのため、光硬化反応を効率良く進めるためには(e)光重合開始剤の配合割合を上記範囲内に調整することが好ましい。

【0106】

[その他成分]

本発明における樹脂組成物には、さらに必要に応じて、有機溶媒、ラジカル重合性化合物、充填剤、接着助剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、(c)有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤以外の難燃剤等の各種添加剤を加えることができる。

【0107】

上記有機溶媒としては、有機極性溶媒であれば特に限定されないが、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。さらに必要に応じて、上記有機極性溶媒とキシレンまたはトルエンなどの芳香族炭化水素とを組み合わせることもできる。

【0108】

更に、本発明における有機溶媒としては、例えば、メチルモノグリム(1,2-ジメトキシエタン)、メチルジグリム(ビス(2-メトキシエチル)エーテル)、メチルトリグリム(1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン)、メチルトetraグリム(ビス[2-(2-メトキシエトキシエチル)]エーテル)、エチルモノグリム(1,2-ジエトキシエタン)、エチルジグリム(ビス(2-エトキシエチル)エーテル)、ブチルジグリム(ビス(2-ブトキシエチル)エーテル)等の対称グリコールジエーテル類、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、n-プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(別名、カルピトールアセテート、酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート等のアセテート類、または、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジオキソラン、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類の溶剤が挙げられる。

【0109】

上記ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合開始剤により重合反応が進行するラジカル重合性基を分子内に含有する化合物である。上記ラジカル重合性化合物は、上記化合物の中でも分子内にラジカル重合性基として不飽和二重結合を少なくとも1つ有する樹脂がより好ましい。さらには、上記不飽和二重結合は、(メタ)アクリロイル基、もしくはビニル基であることが好ましい。

【0110】

上記ラジカル重合性化合物は、(a)成分が(メタ)アクリロイル基を含有していない場合に用いられることが好ましい。また、(a)成分が(メタ)アクリロイル基を含有していたとしても用いてもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 1 】

上記ラジカル重合性化合物としては、例えばビスフェノールF EO変性 (n = 2 ~ 50) ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性 (n = 2 ~ 50) ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性 (n = 2 ~ 50) ジアクリレート、ビスフェノールF EO変性 (n = 2 ~ 50) ジメタクリレート、ビスフェノールA EO変性 (n = 2 ~ 50) ジメタクリレート、ビスフェノールS EO変性 (n = 2 ~ 50) ジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 $\alpha$ -アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロキシプロパン、2, 2 - ビス[4 - (メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2 - ビス[4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2 - ヒドロキシ - 1 - アクリロキシ - 3 - メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1 - アクリロイルオキシプロピル - 2 - フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 9 - ノナンジオールジメタクリレート、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオールジメタクリレート、1, 4 - シクロヘキサジメタノールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2 - 水添ビス[4 - (アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレ

10

20

30

40

50

ト、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアリルエーテル、1, 3, 5 - トリアクリロイルヘキサヒドロ - s - トリアジン、トリアリル1, 3, 5 - ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、アロパーピタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3 - ジアリロキシ - 2 - プロパノール、ジアリルスルフィドジアリルマレエート、4, 4' - イソプロピリデンジフェノールジメタクリレート、4, 4' - イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等が挙げられ、これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせる用いることができる。上記ラジカル重合性化合物として、特に、ジアクリレートまたはジメタクリレートの一分子中に含まれるEO（エチレンオキサイド）の繰り返し単位が2～50モル含有されるものを用いた場合、感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液に代表される水系現像液への溶解性が向上し、現像時間が短縮されるので好ましい。

10

## 【0112】

上記充填剤としては、シリカ、マイカ、タルク、硫酸バリウム、ワラストナイト、炭酸カルシウムなどの微細な無機充填剤が挙げられる。

## 【0113】

上記消泡剤としては、例えば、アクリル系化合物、ビニル系化合物、ブタジエン系化合物等が挙げられる。

## 【0114】

上記レベリング剤としては、例えば、アクリル系化合物、ビニル系化合物等が挙げられる。

20

## 【0115】

上記接着助剤（密着性付与剤ともいう。）としては、シランカップリング剤、トリアゾール系化合物、テトラゾール系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられる。

## 【0116】

上記重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等が挙げられる。

## 【0117】

上記(c)有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤以外の難燃剤としては、例えば、リン酸エステル系化合物、含ハロゲン系化合物、金属水酸化物、有機リン系化合物、シリコン系等を用いることができる。上記(c)有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤以外の難燃剤の使用方法としては添加型難燃剤、反応型難燃剤として用いることができる。また、上記難燃剤は、1種又は2種以上を適宜組み合わせる用いても良い。

30

## 【0118】

上記難燃剤としては、この中でも、非ハロゲン系化合物を用いることが環境汚染の観点からより好ましく、特にリン系難燃剤が好ましい。

## 【0119】

## 〔樹脂組成物の混合方法及び絶縁膜の作製方法〕

本発明における(C)絶縁膜は、上記各成分(a)成分、(b)成分、必要に応じて以下(c)成分、(d)成分、(e)成分、及びその他の成分を均一に混合し、樹脂組成物を得る。その後、上記樹脂組成物を(D)配線パターン付きフィルムの上表面の上に形成し、その後、必要に応じて露光・現像により微細開口部を形成し、加熱処理を行うことにより、本発明におけるフレキシブルプリント基板を得られることができる。上記(C)絶縁膜に用いる各成分を均一に混合する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば3本ロール、ビーズミル装置等の一般的な混練装置を用いて混合すればよい。また、上記各成分の溶液の粘度が低い場合には、一般的な攪拌装置を用いて混合してもよい。上記の混合する装置の中でも、特に3本ロールを用いて粉碎・分散させて混同した場合、(c)成分が均一な大きさになるため好ましい。混合後の樹脂組成物中の各成分の粒子径は、JIS K 5600 - 2 - 5で規定されたゲージを用いる方法で測定することができ

40

50

る。また粒度分布測定装置を使用すれば、混合後の樹脂組成物中の各成分の平均粒子径、粒子径、粒度分布を測定することができる。

【0120】

次いで得られた上記樹脂組成物を用いて、任意の方法により絶縁膜を得ることができる。上記絶縁膜を得る方法としては、例えば、(1)樹脂組成物のまま(D)配線パターン付きフィルムに塗布し、硬化して形成する方法、(2)樹脂組成物を支持体上に製膜し、未硬化状態のフィルムを(D)配線パターン付きフィルムに貼り付けて、硬化して形成する方法が挙げられる。(1)樹脂組成物のまま(D)配線パターン付きフィルムに塗布し、硬化して形成する方法としては、先ず樹脂組成物を(D)配線パターン付きフィルム上に塗布し、乾燥して溶媒を除去する。(D)配線パターン付きフィルムへの塗布はスクリーン印刷、ローラーコーティング、カテンコーティング、スプレーコーティング、スピナーを利用した回転塗布等により行うことができる。塗布膜(好ましくは厚さ:5~100 $\mu\text{m}$ )の乾燥は、120以下、好ましくは40~100で行う。

10

【0121】

次いで、必要に応じて乾燥した後、乾燥塗布膜にネガ型のフォトマスクを置き、紫外線、可視光線、電子線などの活性光線を照射して露光する。次いで、未露光部分をシャワー、パドル、浸漬または超音波等の各種方式を用い、現像液で現像することにより微細開口部を得ることができる。なお、現像装置の噴霧圧力や流速、エッチング液の温度によりパターンが露出するまでの時間が異なる為、適宜最適な装置条件を見出すことが望ましい。

【0122】

上記現像液としては、アルカリ水溶液を使用することが好ましい。この現像液には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、N-メチル-2-ピロリドン等の水溶性有機溶媒が含有されていてもよい。上記のアルカリ水溶液を与えるアルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や炭酸水素塩、アミン化合物などが挙げられる。アルカリ性化合物として、具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられ、水溶液が塩基性を呈するものであれば、これ以外の化合物も当然使用することができる。また、現像液の温度は、樹脂組成物の組成またはアルカリ現像液の組成に依存しており、一般的には0以上80以下、より一般的には、10以上60以下で使用することが好ましい。

20

30

【0123】

上記現像工程によって形成した微細開口部は、リンスすることによって不要な残分を除去する。リンス液としては、水、酸性水溶液などが挙げられる。

【0124】

次いで、加熱処理を行う。加熱処理を行うことにより、耐熱性・耐薬品性に富む(C)絶縁膜を得ることができる。(C)絶縁膜の厚さは、(D)配線パターン付きフィルム厚さ等を考慮して決定されるが、5~100 $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。このときの最終加熱処理温度は、導体回路等の酸化を防ぎ、(D)配線パターン付きフィルムとの密着性を低下させないことを目的として、100以上250以下であることが好ましく、更に好ましくは120以上200以下であり、特に好ましくは130以上180以下である。加熱処理温度が250よりも高くなると導体回路等の酸化劣化が進み、(D)配線パターン付きフィルムとの密着性が低下するおそれがある。

40

【0125】

(2)樹脂組成物を支持体上に製膜し、未硬化状態のフィルムを(D)配線パターン付きフィルムに貼り付けて、硬化して形成する方法としては、まず支持体上に樹脂組成物を

50

均一に塗布した後、加熱及び/又は熱風吹き付けを行う。これにより、溶媒を一部除去し、未硬化状態の樹脂組成物のフィルムを得ることができる。

【0126】

上記加熱及び/又は熱風吹き付けを行うことによる溶媒を除去する時の温度は、樹脂組成物に含有される(d)成分の熱硬化性樹脂等が加熱により架橋反応しない程度であればよい。ここで、使用する支持体は、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。支持体のうち、ある程度の耐熱性を有し、比較的安価に手に入る点から、PETフィルムが多く用いられる。なお、支持体と樹脂組成物との接合面については、密着性と剥離性を向上させるために表面処理されているものを用いてもよい。また、樹脂組成物の上に保護フィルムを積層してもよい。樹脂組成物の上に保護フィルムを積層することにより、空気中のゴミやチリが付着することを防ぎ、樹脂組成物の乾燥による品質劣化を防ぐことができる。保護フィルムは、樹脂組成物の表面に10～50の温度でラミネートして積層することが好ましい。なお、ラミネート処理時の温度が50よりも高くなると、保護フィルムの熱膨張を招き、ラミネート処理後の保護フィルムのしわやカールが生じるおそれがある。なお、保護フィルムは使用時には剥離するため、保護フィルムと樹脂組成物との接合面は、保管時には適切な密着性を有し、且つ剥離性に優れていることが望ましい。

10

【0127】

保護フィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンフィルム(PEフィルム)、ポリエチレンビニルアルコールフィルム(EVAフィルム)、「ポリエチレンとエチレンビニルアルコールの共重合体フィルム」(以下(PE+EVA)共重合体フィルムと略す)、「PEフィルムと(PE+EVA)共重合体フィルムの張り合わせ体」、もしくは「(PE+EVA)共重合体とポリエチレンとの同時押し出し製法によるフィルム」(片面がPEフィルム面であり、もう片面が(PE+EVA)共重合体フィルム面であるフィルム)等を挙げることができる。

20

【0128】

次いで、保護フィルム、樹脂組成物、支持体を有してなるフィルムから保護フィルムを剥離する。そして、樹脂組成物と配線パターン付きフィルムとが対向するように、配線パターン付きフィルムを樹脂組成物のフィルムにて覆い、熱圧着によって貼り合わせる。この熱圧着による貼り合わせは、熱プレス処理、ラミネート処理(熱ラミネート処理)、熱ロールラミネート処理等によって行えばよく、特に限定されるものではない。貼り合わせを、熱ラミネート処理、熱ロールラミネート処理(以下、ラミネート処理と記載)によって行う場合、処理温度は、ラミネート処理が可能である下限の温度(以下、圧着可能温度)以上であればよい。具体的には、圧着可能温度は、50～150の範囲であることが好ましく、60～120の範囲であることがより好ましく、特に80～120の範囲であることが好ましい。圧着可能温度が150を超えると、ラミネート処理時に、樹脂組成物の加熱による架橋反応が生じ、樹脂組成物の硬化が進行するおそれがある。一方、圧着可能温度が50未満であると、樹脂組成物の流動性が低く、パターン回路を埋め込むことが困難となる。

30

40

【0129】

ここで、フィルム化された樹脂組成物は、未硬化状態で保ったものである。それゆえ、熱ラミネート処理等の熱圧着処理を行う場合は適度な流動性を持ち、配線パターン付きフィルムの導体回路の埋め込みを好適に行うことができる。

【0130】

上記の熱圧着処理によって、配線パターン付きフィルム上に樹脂組成物が積層され、さらに支持体が積層された貼り合せサンプルが得られる。

【0131】

次いで、必要に応じて上記貼り合せサンプルの支持体上にネガ型のフォトマスクを置き、紫外線、可視光線、電子線などの活性光線を照射して露光する。次いで、支持体を剥離

50

して、未露光部分をシャワー、パドル、浸漬または超音波等の各種方式を用い、現像液で現像することにより微細開口部を得ることができる。なお、現像装置の噴霧圧力や流速、エッチング液の温度によりパターンが露出するまでの時間が異なる為、適宜最適な装置条件を見出すことが望ましい。

#### 【0132】

上記現像液としては、アルカリ水溶液を使用することが好ましい。この現像液には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*N*-メチル-2-ピロリドン等の水溶性有機溶媒が含有されていてもよい。上記のアルカリ水溶液を与えるアルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や炭酸水素塩、アミン化合物などが挙げられる。アルカリ性化合物として、具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、*N*-メチルジエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられ、水溶液が塩基性を呈するものであればこれ以外の化合物も当然使用することができる。また、現像液の温度は、樹脂組成物の組成またはアルカリ現像液の組成に依存しており、一般的には0以上80以下、より一般的には、10以上60以下で使用することが好ましい。

10

20

#### 【0133】

上記現像工程によって形成した微細開口部は、リンスすることによって不用な残分を除去する。リンス液としては、水、酸性水溶液などが挙げられる。

#### 【0134】

次いで、加熱処理を行う。加熱処理を行うことにより、耐熱性・耐薬品性に富む(C)絶縁膜を得ることができる。(C)絶縁膜の厚さは、(D)配線パターン付きフィルム厚さ等を考慮して決定されるが、5~100 $\mu$ m程度であることが好ましい。このときの最終加熱処理温度は導体回路等の酸化を防ぎ、(D)配線パターン付きフィルムとの密着性を低下させないことを目的として100以上250以下であることが好ましく、更に好ましくは120以上200以下であり、特に好ましくは130以上180以下である。加熱処理温度が250よりも高くなると導体回路等の酸化劣化が進み、(D)配線パターン付きフィルムとの密着性が低下するおそれがある。

30

#### 【0135】

<(D)配線パターン付きフィルム>

本発明における配線パターン付きフィルムは、厚さ5~100 $\mu$ mのベースフィルムの片面又は両面に配線パターンを有するフィルムである。本発明における配線パターン付きフィルムの作製方法は、特に限定されないが、例えば、ベースフィルムに導体層を形成することにより、フレキシブル金属張積層板を作製し、導体層をパターンエッチングする事によって作製することができる。

#### 【0136】

本発明におけるベースフィルムは、柔軟性があり、かつ絶縁性を有するフィルムであれば特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン、架橋ポリエチレン、ポリエステル、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトンなどが挙げられる。上記ベースフィルムに耐熱性が要求されない場合は、安価なポリエステルフィルムが好ましく、耐熱性が要求される場合にはポリイミドフィルムが好ましい。

40

#### 【0137】

本発明における導体層は、特に限定されないが、例えば、銅又は銅合金、ステンレス鋼又はその合金、ニッケル又はニッケル合金(42合金も含む)、アルミニウム又はアルミニウム合金を挙げることができる。一般的なフレキシブル金属張積層板では、圧延銅箔、

50

電解銅箔といった銅箔が多用されるが、本発明においても好ましく用いることができる。なお、これらの金属箔の表面には、防錆層や耐熱層あるいは接着層が塗布されていてもよい。

#### 【0138】

本発明におけるベースフィルムに導体層を形成する方法、即ち、フレキシブル金属張積層板の作製方法は、特に限定されないが、例えば、キャスト法、ラミネート法、メタライジング法が挙げられる。上記キャスト法とは、液状のベースフィルム溶液を導体層上に塗布し、乾燥、熱硬化させる方法である。上記ラミネート法とは、ベースフィルムと導体層を熱圧着により形成させる方法である。上記ラミネート法には、ベースフィルムと導体層との間に接着剤を介して作製する場合の所謂3層金属張積層板と、ベースフィルムと導体層との間に接着剤を介しない場合の所謂2層金属張積層板がある。上記接着剤としては、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等が挙げられる。また、上記メタライジング法とは、ベースフィルムに金属薄膜を真空蒸着法、又はスパッタリング法により形成し、湿式めっきにより導体層を形成する方法である。上記メタライジング法には、金属薄膜を形成せずに、湿式めっきにより導体層を形成する場合も有る。上記いずれの方法においても、ベースフィルムの片面もしくは両面に導体層を形成することができる。

10

#### 【0139】

本発明における導体層のパターンエッチング方法としては、特に限定されないが、例えば、フォトリソ法が挙げられる。上記フォトリソ法とは、フォトリソ層を金属張積層板上に形成し、露光、現像、導体層のエッチング、ドライフィルムの剥離によって配線パターンを形成する方法である。上記フォトリソ層は、ネガ型やポジ型を用いることができ、液体状、フィルム状などを用いることができる。上記フォトリソ層を形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、ネガ型のドライフィルムタイプのレジストを熱ラミネートにより金属張積層板上に形成する方法、あるいはポジ型の液状タイプのレジストを塗工乾燥して金属張積層板上に形成する方法が挙げられる。ネガ型のフォトリソを用いる方法の場合は、露光部以外が現像で除去される。一方、ポジ型のフォトリソを用いる方法の場合は、露光部が現像で除去される。ドライフィルムタイプのレジストは容易に厚膜化が可能である。ネガ型ドライフィルムタイプのフォトリソとしては、例えば、旭化成株式会社製の商品名SPG-152、日立化成工業株式会社製の商品名RY-3215などが挙げられる。フォトリソ層を現像除去する方法においては、公知のフォトリソ層の現像除去する薬剤を適宜選択して用いることができ、例えば炭酸ナトリウム水溶液(0.2~1.5%等)等をスプレーしてフォトリソ層を現像除去することができる。また、導体層のエッチングでは、公知の導体層エッチングを適宜選択して用いることができ、例えば、フェリシアン化カリウム水溶液、塩化鉄水溶液、塩化銅水溶液、過硫酸アンモニウム水溶液、過硫酸ナトリウム水溶液、過酸化水素水、フッ酸水溶液、及びこれらの組合せなどを用いることができる。

20

30

#### 【0140】

本発明における補強板一体型フレキシブルプリント基板(FPC)は、補強板の熱硬化性接着剤と絶縁膜との密着性に優れ、反りが小さいため、小型携帯端末の液晶ディスプレイ、センサー、カメラモジュール用FPCとして特に適しているのである。また更には、ヒンジ屈曲、スライド屈曲、ケーブル、コネクタ、ハードディスクの光ピックアップ用FPC等にも用いられる。

40

#### 【実施例】

#### 【0141】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 【0142】

(合成例1)

<(a) バインダーポリマー1>

攪拌機、温度計、滴下漏斗、冷却管及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒と

50

してメチルトリグリタイム (= 1, 2 - ビス (2 - メトキシエトキシ) エタン) 100.0 g を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら 80 °C まで昇温した。これに、室温 (25 °C) で予め混合しておいた、メタクリル酸 12.0 g (0.14 モル)、メタクリル酸ベンジル 28.0 g (0.16 モル)、メタクリル酸ブチル 60.0 g (0.42 モル)、ラジカル重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル 0.5 g を、80 °C に保温した状態で 3 時間かけて滴下漏斗から滴下した。滴下終了後、反応溶液を攪拌しながら 90 °C まで昇温し、反応溶液の温度を 90 °C に保ちながら更に 2 時間にわたって攪拌を行い反応させた。上記反応を行うことでポリ (メタ) アクリル系樹脂溶液 (a - 1) を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は 50 %、重量平均分子量は 48,000、固形分の酸価は 78 mg KOH / g であった。尚、固形分濃度、重量平均分子量、酸価は下記の方法で測定した。

10

## 【0143】

## &lt; 固形分濃度 &gt;

JIS K 5601 - 1 - 2 に従って測定を行った。尚、乾燥条件は 170 °C × 1 時間の条件を選択した。

## 【0144】

## &lt; 重量平均分子量 &gt;

下記条件で測定を行った。

使用装置：東ソー HLC - 8220 GPC 相当品

カラム：東ソー TSK gel Super AWM - H (6.0 mm I.D. × 15 cm) × 2 本

20

ガードカラム：東ソー TSK guard column Super AW - H

溶離液：30 mM LiBr + 20 mM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in DMF

流速：0.6 mL / min

カラム温度：40 °C

検出条件：RI：ポラリティ (+)、レスポンス (0.5 sec)

試料濃度：約 5 mg / mL

標準品：PEG (ポリエチレングリコール)。

## 【0145】

## &lt; 酸価 &gt;

JIS K 5601 - 2 - 1 に従って測定を行った。

30

## 【0146】

## (合成例 2)

## &lt; (a) バインダーポリマー 2 &gt;

攪拌機、温度計、滴下漏斗、冷却管及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としてメチルトリグリタイム (= 1, 2 - ビス (2 - メトキシエトキシ) エタン) 30.00 g を仕込み、これに、ノルボルネンジイソシアネート 10.31 g (0.050 モル) を添加して、窒素気流下で攪拌しながら 80 °C に加温して溶解させた。この溶液に、ポリカーボネートジオール 50.00 g (0.025 モル) (旭化成株式会社製、製品名 PCDL T5652、重量平均分子量 2000) 及び 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 6.51 g (0.050 モル) をメチルトリグリタイム 30.00 g に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下漏斗から滴下した。滴下終了後、この溶液を 5 時間 80 °C で加熱攪拌を行い反応させた。上記反応を行うことで分子内にウレタン結合を有するウレタン系樹脂溶液 (a - 2) を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は 53 %、重量平均分子量は 5,200 であった。尚、固形分濃度、重量平均分子量は合成例 1 と同様の方法で測定した。

40

## 【0147】

## (合成例 3)

## &lt; (a) バインダーポリマー 3 &gt;

攪拌機、温度計、滴下漏斗、冷却管及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としてメチルトリグリタイム (= 1, 2 - ビス (2 - メトキシエトキシ) エタン) 130.60 g を添加して、これに、3,3',4,4' - オキシジフタル酸二無水物 31.02 g (

50

0.100モル)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン34.45g(0.080モル)、ポリ(テトラメチレン/3-メチルテトラメチレンエーテル)グリコールビス(4-アミノベンゾエート)24.76g(0.020モル)を添加して、窒素気流下で30分間攪拌してポリアミド酸溶液を得た。次いで、この溶液を190に加熱して2時間にわたって反応させた。上記反応を行うことでポリアミド系樹脂溶液(a-3)を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は49%、重量平均分子量は36,000であった。尚、固形分濃度、重量平均分子量は合成例1と同様の方法で測定した。

【0148】

(実施例2~5、参考例1、6~9及び比較例1~3)

<樹脂組成物の調製>

合成例で得られた(a)バインダーポリマー、(b)赤外線領域において反射領域を有する黒色着色剤、(c)有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤、(d)熱硬化性樹脂、(e)光重合開始剤、及びその他成分を添加して樹脂組成物を作製した。それぞれの構成原料の樹脂固形分での配合量及び原料の種類を表1及び表2に記載する。なお、表中の有機溶媒である1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンは上記合成した樹脂溶液に含まれる溶剤も含めた全溶剂量である。樹脂組成物ははじめに一般的な攪拌翼を備えた攪拌装置にて混合し、その後、3本ロールミルに2回通して均一な溶液とした。グラインドメーターにて粒子径を測定したところ、いずれも10µm以下であった。混合溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して下記評価を実施した。

【0149】

【表1】

単位：重量部

成分	樹脂組成物の構成原料	実施例		実施例		実施例		実施例		比較例		比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	
(a)成分	バインダーポリマー1	42.0	42.0	-	-	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0
	バインダーポリマー2	-	-	42.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	バインダーポリマー3	-	-	-	42.0	-	-	-	-	-	-	-	-
(b)成分	Black6350<1>	-	20.0	20.0	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	Black6303<2>	-	-	-	-	20.0	-	-	-	-	-	-	-
	PallogenBlackS0084<3>	5.0	-	-	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0	-	-	-
赤外線領域に吸収領域を有する黒色顔料	カーボンブラックM-50<4>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	5.0	
(c)成分	EXOLIT DP-935<5>	-	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	-	-	-	-	-	
	MELAPUR MC<6>	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-	-	
	APYRAL ACH160<7>	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-	
(d)成分	TEPIG-SP<8>	-	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	-	10.0	-	
その他成分	DB-99<9>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
(d)成分	1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン<10>	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	

【0150】

【表 2】

単位：重量部

成分	感光性樹脂組成物の構成原料	参考例 9	比較例 3
(a)成分	バインダーポリマー1	42.0	42.0
	バインダーポリマー2	-	-
	バインダーポリマー3	-	-
(b)成分	Black6350 <1>	-	-
	Black6303 <2>	-	-
	PalligenBlackS0084<3>	5.0	-
赤外線領域に吸収領域を有する黒色顔料	カーボンブラックM-50 <4>	-	5.0
(c)成分	EXOLIT OP-935 <5>	20.0	20.0
	MELAPUR MC <6>	-	-
	APYRAL AOH60 <7>	-	-
(d)成分	TEPIC-SP <8>	10.0	10.0
(e)成分	IRUGACURE OXE-02 <10>	1.0	1.0
その他成分	FANGRYL FA-321M <11>	15.0	15.0
	アロロン AC-2000 <9>	1.0	1.0
(d)成分	1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン	100.0	100.0

10

【0151】

ただし、表1及び表2中の<1>~<11>は、以下の通りである。

<1>アサヒ化成工業株式会社製 黒色着色剤（金属複合酸化物）の製品名、波長領域800nm~2000nmにおける反射率が5%以上

<2>アサヒ化成工業株式会社製 黒色着色剤（金属複合酸化物）の製品名、波長領域800nm~2000nmにおける反射率が5%以上

20

<3>BASFジャパン株式会社製 黒色着色剤（有機顔料）の製品名、波長領域800nm~2000nmにおける反射率が5%以上

<4>三菱化学株式会社製 製品名、波長領域800nm~2000nmにおいて吸収領域がある

<5>クラリアントジャパン株式会社製 ホスフィン酸塩の製品名、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン100重量部に対する溶解性0.01重量部未満

<6>BASFジャパン株式会社製 メラミンシアヌレート of the 製品名、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン100重量部に対する溶解性0.01重量部未満

<7>ナバルテック社製 ベーマイト型水酸化アルミニウムの製品名、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン100重量部に対する溶解性0.01重量部未満

30

<8>日産化学株式会社製 多官能エポキシ樹脂（トリグリシジルイソシアヌレート）の製品名

<9>共栄社化学株式会社製 ブタジエン系消泡剤の製品名

<10>BASFジャパン株式会社製 オキシムエステル系光重合開始剤の製品名

<11>日立化成工業株式会社製 EO変性ビスフェノールAジメタクリレートの製品名

【0152】

<絶縁膜の評価>

(i)電気絶縁信頼性

40

フレキシブル銅貼り積層版（電解銅箔の厚さ12µm、ポリイミドフィルムは株式会社カネカ製アピカル25NPI、ポリイミド系接着剤で銅箔を接着している）上にライン幅/スペース幅=100µm/100µmの櫛形パターンを作製し、10容量%の硫酸水溶液中に1分間浸漬した後、純水で洗浄し銅箔の表面処理を行った。その後、上記櫛形パターン上に最終乾燥厚さが20µmになるように樹脂組成物を流延・塗布し、80℃で20分間乾燥した。その後、150℃のオーブン中で30分間加熱硬化させて絶縁膜とし試験片を得た。尚、樹脂組成物が感光性樹脂組成物の場合は、上記櫛形パターン上に最終乾燥厚さが20µmになるように樹脂組成物を流延・塗布し、80℃で20分乾燥した後、300mJ/cm<sup>2</sup>の積算露光量の紫外線を照射して露光、次いで、1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液を30℃に加熱した溶液を用いて、1.0kgf/mm<sup>2</sup>の吐出圧で90

50

秒間スプレー現像を行った。現像後、純水で十分洗浄した後、150 のオープン中で30分間加熱硬化させて絶縁膜とし試験片を得た。85、85%RHの環境試験機中で試験片の両端子部分に100Vの直流電流を印加し、絶縁抵抗値の変化やマイグレーションの発生などを観察した。観察した結果を下記「」又は「×」で示す。

：試験開始から1000時間経過後に、10の8乗以上の抵抗値を示し、マイグレーション、デンドライトなどの発生が無いもの

×：試験開始から1000時間経過後に、マイグレーション、デンドライトなどの発生があるもの。

### 【0153】

(ii) 隠蔽性

上記樹脂組成物を、ベーカー式アプリーターを用いて、25 $\mu$ mのポリイミドフィルム(株式会社カネカ製：商品名25NPI)に最終乾燥厚さが20 $\mu$ mになるように100mm $\times$ 100mmの面積に流延・塗布し、80 で20分間乾燥した。その後、150 のオープン中で30分間加熱硬化させて絶縁膜とし試験片を得た。尚、樹脂組成物が感光性樹脂組成物の場合は、上記楕形パターン上に最終乾燥厚さが20 $\mu$ mになるように樹脂組成物を流延・塗布し、80 で20分間乾燥した後、300mJ/cm<sup>2</sup>の積算露光量の紫外線を照射して露光、次いで、1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液を30 に加熱した溶液を用いて、1.0kgf/mm<sup>2</sup>の吐出圧で90秒間スプレー現像を行った。現像後、純水で十分洗浄した後、150 のオープン中で30分間加熱硬化させて絶縁膜とし試験片を得た。1mm角のマス目を有する方眼紙の上に上記試験片を置き、目視にて試験片の上からマス目を確認する方法で隠蔽性の評価を行った。評価結果を下記「」又は「×」で示す。

：マス目が見えないもの

×：マス目が見えるもの。

### 【0154】

<補強板一体型フレキシブルプリント基板評価試験片の作製>

上記で調整した樹脂組成物を、ベーカー式アプリーターを用いて、片面配線パターン付きフィルム(電解銅箔の厚さ12 $\mu$ m、ポリイミドフィルムは株式会社カネカ製アピカル25NPI、エポキシ系接着剤で銅箔を接着している)の銅箔面上に、最終乾燥厚さが20 $\mu$ mになるように100mm $\times$ 100mmの面積に流延・塗布し、80 で20分間乾燥した。次いで、150 のオープン中で30分間加熱硬化させて樹脂組成物の絶縁膜を片面配線パターン付きフィルム上に形成し、フレキシブルプリント基板を作製した。

### 【0155】

尚、樹脂組成物が感光性樹脂組成物の場合は、感光性樹脂組成物をベーカー式アプリーターを用いて、片面配線パターン付きフィルム(電解銅箔の厚さ12 $\mu$ m、ポリイミドフィルムは株式会社カネカ製アピカル25NPI、エポキシ系接着剤で銅箔を接着している)の銅箔面上に、最終乾燥厚さが20 $\mu$ mになるように100mm $\times$ 100mmの面積に流延・塗布し、80 で20分間乾燥した後、300mJ/cm<sup>2</sup>の積算露光量の紫外線を照射して露光、次いで、1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液を30 に加熱した溶液を用いて、1.0kgf/mm<sup>2</sup>の吐出圧で90秒間スプレー現像を行った。現像後、純水で十分洗浄した後、150 のオープン中で30分間加熱硬化させて感光性樹脂組成物の絶縁膜を片面配線パターン付きフィルム上に形成し、FPCを作製した。

### 【0156】

次いで、補強板であるポリイミドフィルム(株式会社カネカ製、商品名アピカル125NPI)上に熱硬化性接着剤(Dupont社製、商品名パイラックスLF0100)を185 の熱ロールラミで仮圧着し、積層体1を作製した。その後、上記で作製したFPCの絶縁膜表面と上記積層体1の熱硬化性接着剤面とを熱プレスにて165 /90minで圧着し、補強板一体型FPC評価試験片を作製した。

### 【0157】

<補強板一体型FPCの評価>

10

20

30

40

50

得られた補強板一体型フレキシブルプリント基板について、以下の項目につき評価を行った。評価結果を表3及び表4に記載する。

【0158】

(iii) 補強板との密着性

上記<補強板一体型フレキシブルプリント基板評価試験片の作製>で得られた試験片を用いて、JIS K5400に従って碁盤目テープ法で評価した。評価結果を下記「○」、「△」又は「×」で示す。

○：碁盤目テープ法で剥がれの無いもの

△：昇目の95%以上が残存しているもの

×：昇目の残存量が80%未満のもの。

10

【0159】

(iv) リフロー耐熱性

上記<補強板一体型フレキシブルプリント基板評価試験片の作製>で得られた試験片を用いて、260℃：ピークトップ260℃×20secのリフロー条件でリフロー処理した後の試験片の外観を観察する。観察結果を下記「○」、「△」又は「×」で示す。

○：試験前後で外観に変化の無いもの

×：試験後、試験片の何れかの積層界面で膨れが発生するもの。

【0160】

【表3】

評価項目	参考例	実施例	実施例	実施例	実施例	参考例	参考例	参考例	比較例	比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
電気絶縁信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
隠蔽性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
補強板との密着性	△	○	○	○	○	○	○	○	×	×
リフロー耐熱性	△	○	○	○	○	○	○	○	×	×

20

【0161】

【表4】

評価項目	参考例9	比較例3
電気絶縁信頼性	○	×
隠蔽性	○	○
補強板との密着性	○	×
リフロー耐熱性	○	×

30

【0162】

本発明は、(A)補強板、(B)熱硬化性接着剤、(C)絶縁膜、(D)配線パターン付きフィルムの順で構成された補強板一体型フレキシブルプリント基板であって、該(C)絶縁膜が少なくとも(a)バインダーポリマー、及び(b)赤外線領域において反射領域を有する黒着色剤を含有していることを特徴とする補強板一体型フレキシブルプリント基板である。また、上記(C)絶縁膜が(c)有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤を含有していることが好ましく、更に(d)熱硬化性樹脂を含有している樹脂組成物から得られることが好ましい。また、上記(C)絶縁膜が(e)光重合開始剤を含有している感光性樹脂組成物から得られることがより好ましい。

40

【0163】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

【産業上の利用可能性】

【0164】

50

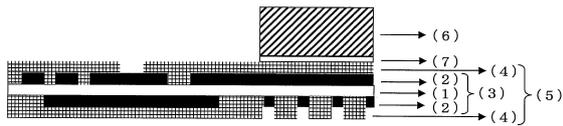
本発明にかかる補強板一体型フレキシブルプリント基板は、種々の電子機器の回路基板等に利用することができる。

【符号の説明】

【 0 1 6 5 】

- 1    ベースフィルム
- 2    配線パターン
- 3    配線パターン付きフィルム
- 4    絶縁膜
- 5    フレキシブルプリント基板
- 6    補強板
- 7    熱硬化性接着剤

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/035857(WO, A1)  
特開2002-294131(JP, A)  
特開2010-13558(JP, A)  
特許第5639284(JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H05K 1/02  
H05K 3/28