

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4246127号
(P4246127)

(45) 発行日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月16日(2009.1.16)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B	15/08	(2006.01)	B 3 2 B	15/08	J
C O 8 G	63/685	(2006.01)	B 3 2 B	15/08	U
C O 8 G	65/40	(2006.01)	C O 8 G	63/685	
C O 8 G	73/10	(2006.01)	C O 8 G	65/40	
C O 8 G	75/02	(2006.01)	C O 8 G	73/10	

請求項の数 20 (全 96 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-268937 (P2004-268937)
 (22) 出願日 平成16年9月15日(2004.9.15)
 (65) 公開番号 特開2005-335361 (P2005-335361A)
 (43) 公開日 平成17年12月8日(2005.12.8)
 審査請求日 平成16年9月15日(2004.9.15)
 (31) 優先権主張番号 2004-038007
 (32) 優先日 平成16年5月28日(2004.5.28)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)
 (31) 優先権主張番号 2004-038008
 (32) 優先日 平成16年5月28日(2004.5.28)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)
 (31) 優先権主張番号 2004-038009
 (32) 優先日 平成16年5月28日(2004.5.28)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 503435147
 エルジー ケーブル リミテッド
 LG Cable Ltd.
 大韓民国 135-090 ソウル, ガ
 ンナム-グ, サムスン-ドン アセム
 タワー 159 19-20F
 19-20F ASEM Tower 1
 59 Samsung-dong, Ga
 ngnam-gu, Seoul 135
 -090 Republic of Ko
 rea
 (74) 代理人 100080034
 弁理士 原 謙三
 (74) 代理人 100113701
 弁理士 木島 隆一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟性金属薄膜積層フィルム及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

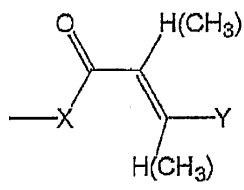
金属薄膜と、

前記金属薄膜の表面に積層されており、主鎖に光照射により架橋化反応を起こす光活性側鎖を有するトリアジン環が導入されている感光性高分子の光架橋反応で形成された柔軟性絶縁フィルムとを含み、

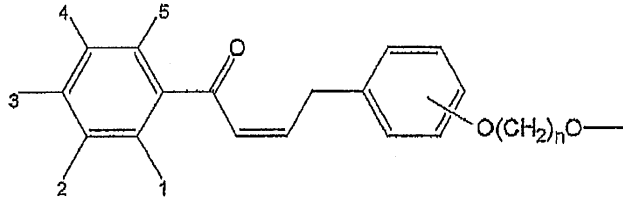
前記光活性側鎖は、下記化学式2で表される群から選択された何れか一つであることを特徴とする軟性金属薄膜積層フィルム。

【化1】

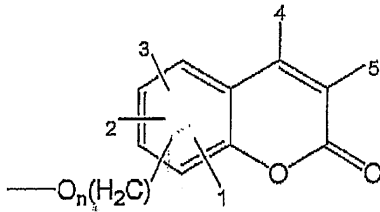
<化学式2>



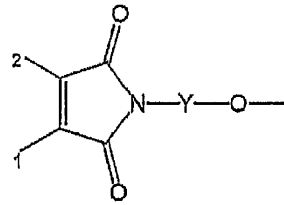
(1a)



(2a)



(3a)



(4a)

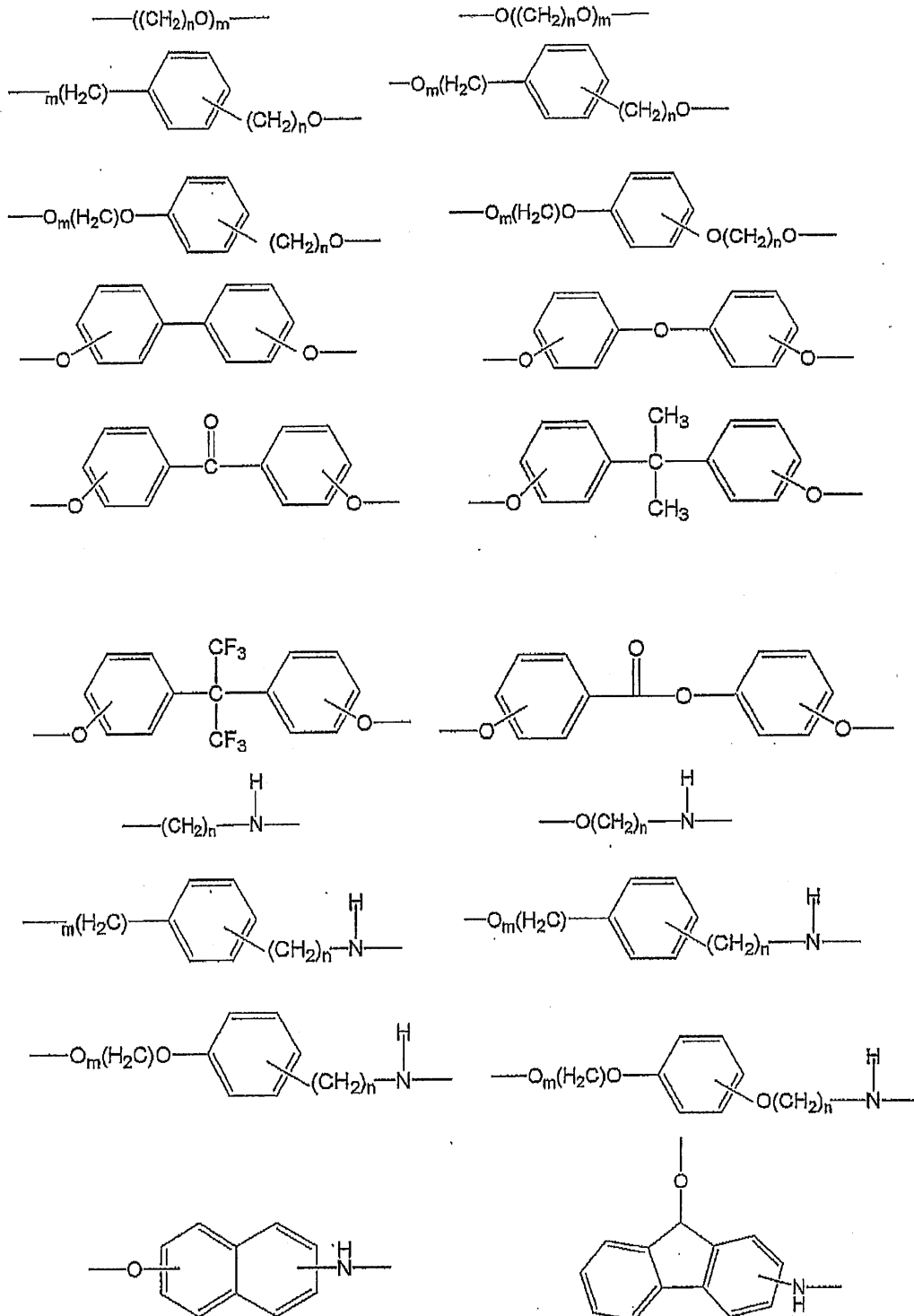
該化学式2の(1a)において、Xは下記化学式3で表される群から選択された何れか一つであり、

10

20

【化 2】

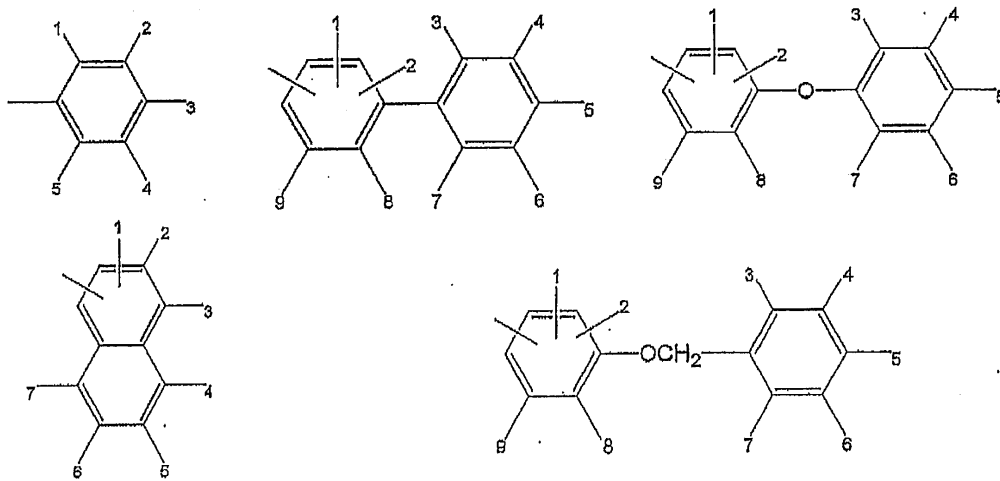
<化学式 3 >



該化学式 3 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、
 前記化学式 2 の (1 a) において、 Y は下記化学式 4 で表される群から選択された何れか
 一つであり、

【化 3】

<化学式 4>

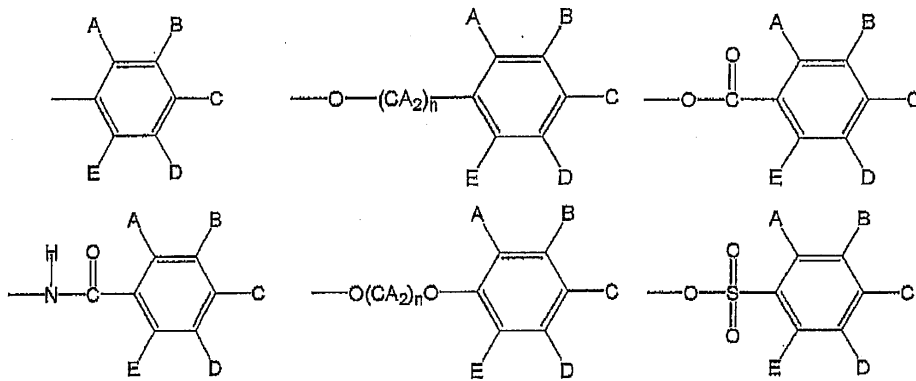
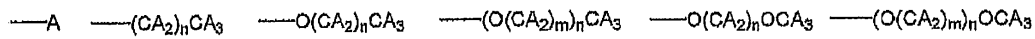


10

該化学式 4 において、1、2、3、4、5、6、7、8、9 は、各々相互独立して、下記化学式 5 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 4】

<化学式 5>



20

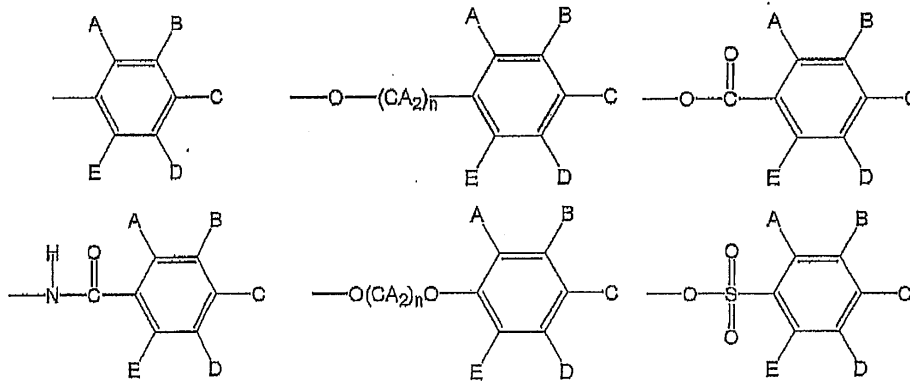
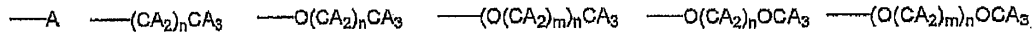
30

該化学式 5 において、m と n は各々 0 ~ 10 であり、A、B、C、D、E は、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃ 及び CH₃ からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 2 の (2 a) と (3 a) において、n は 0 ~ 10 であり、1、2、3、4、5 は、各々相互独立して、下記化学式 6 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化5】

<化学式6>



10

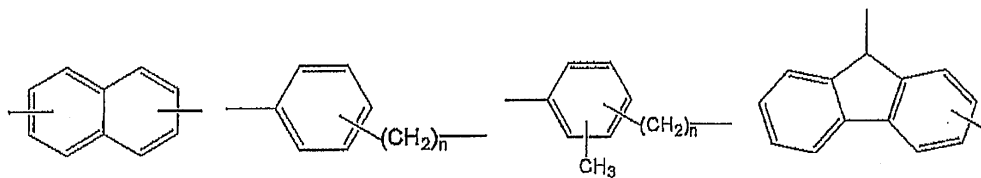
該化学式6において、 m と n は各々0~10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、 CF_3 及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(4a)において、Yは下記化学式7で表される群から選択された何れか一つであり、

20

【化6】

<化学式7>



該化学式7において、 n は0~10であり、

30

前記化学式2の(4a)において、1と2は各々相互独立して、下記化学式8で表される群から選択された何れか一つであり、

【化7】

<化学式8>



該化学式8において、AはH、F、 CH_3 、 CF_3 及びCNからなる群から選択された何れか一つである。

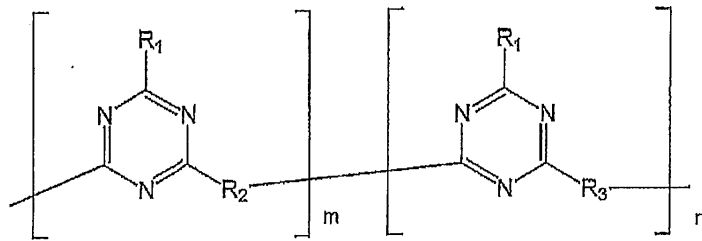
40

【請求項2】

前記感光性高分子は、下記化学式1で表される感光性ポリシアヌレート系高分子であることを特徴とする請求項1に記載の軟性金属薄膜積層フィルム。

【化 8】

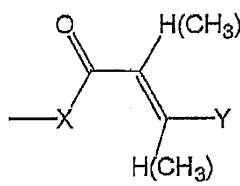
<化学式 1>



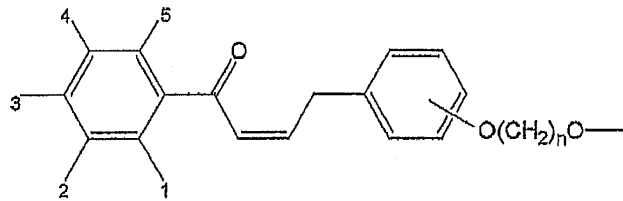
該化学式 1 において、 $m + n = 1$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 及び $0 \leq n \leq 1$ であり、 R_1 は各々相互独立して、下記化学式 2 の (1 a) ないし (4 a) からなる群から選択された何れか一つである。

【化 9】

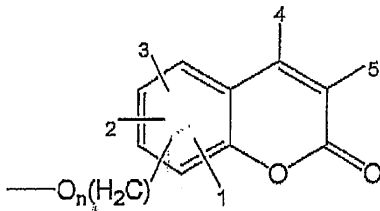
<化学式 2>



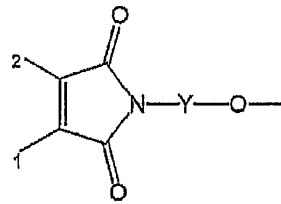
(1a)



(2a)



(3a)



(4a)

該化学式 2 の (1 a) において、 X は下記化学式 3 で表される群から選択された何れか一つであり、

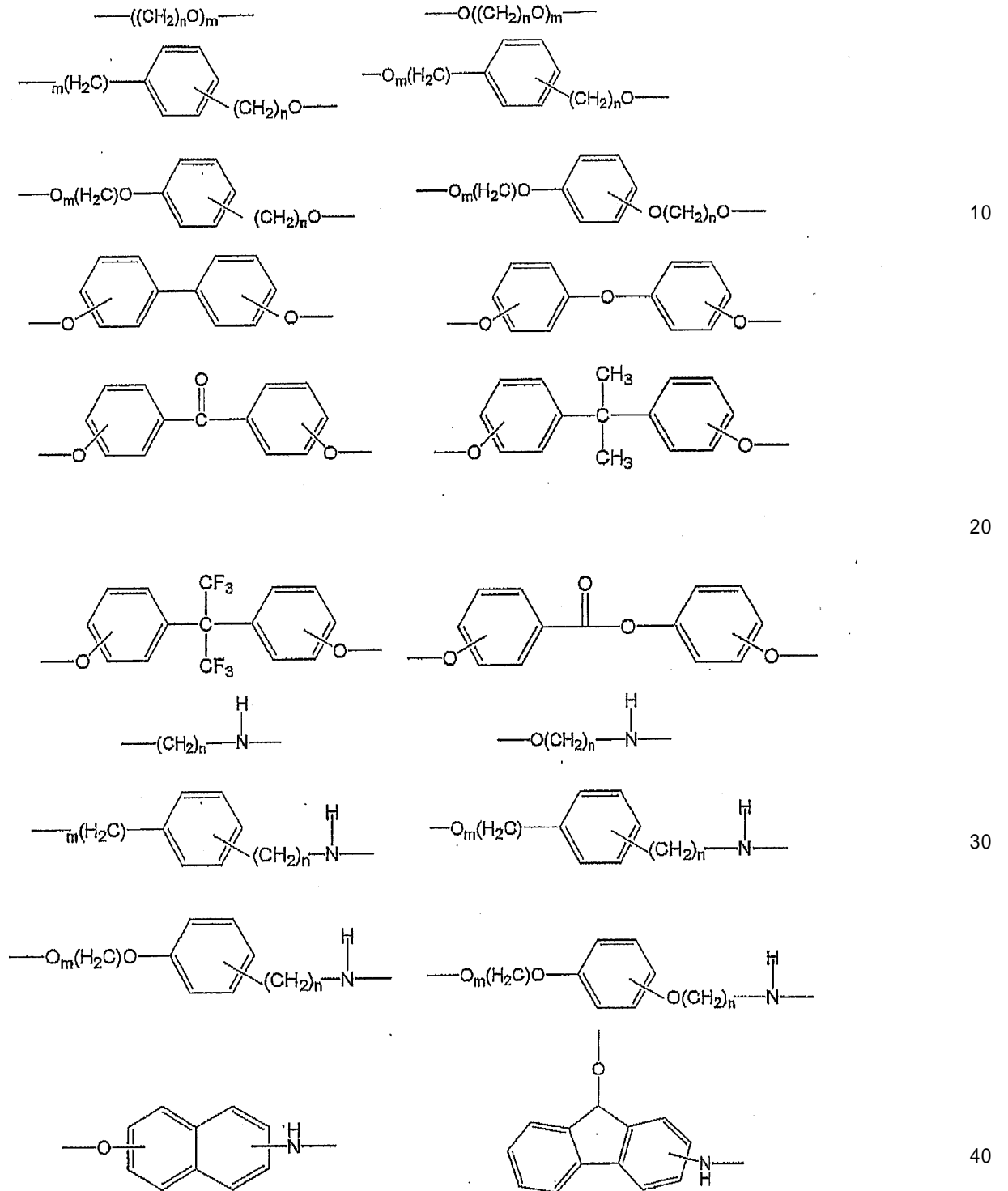
10

20

30

【化10】

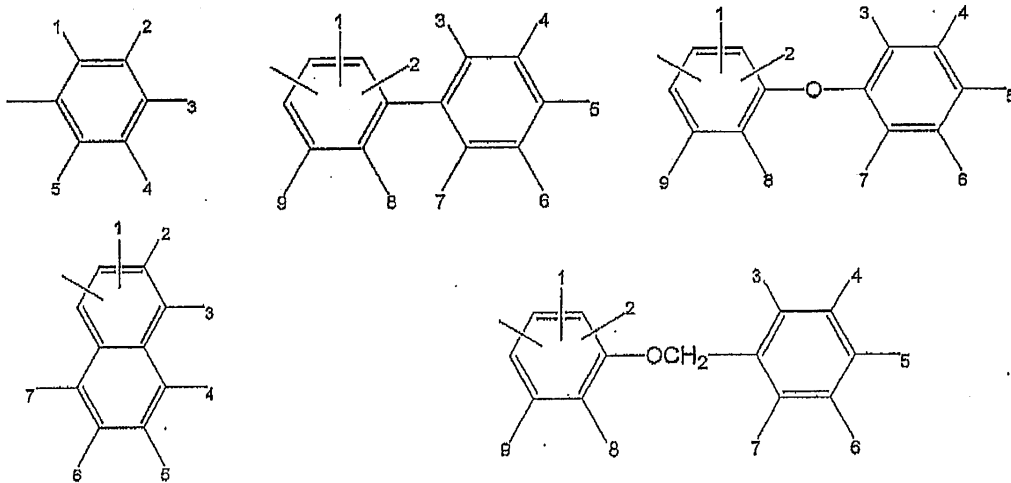
<化学式3>



該化学式3において、 m と n は各々0~10であり、
前記化学式2の(1a)において、 Y は下記化学式4で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 1 1】

<化学式 4>

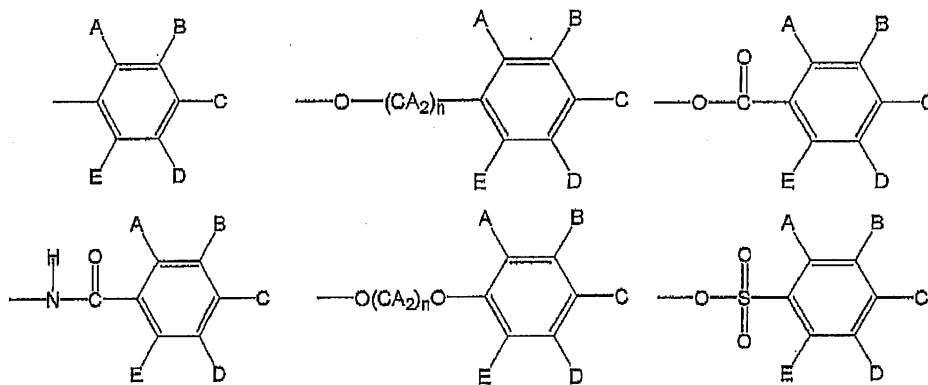
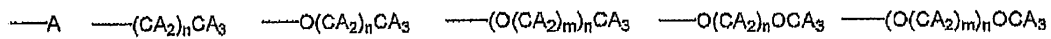


10

該化学式 4 において、1、2、3、4、5、6、7、8、9 は、各々相互独立して、下記化学式 5 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 1 2】

<化学式 5>



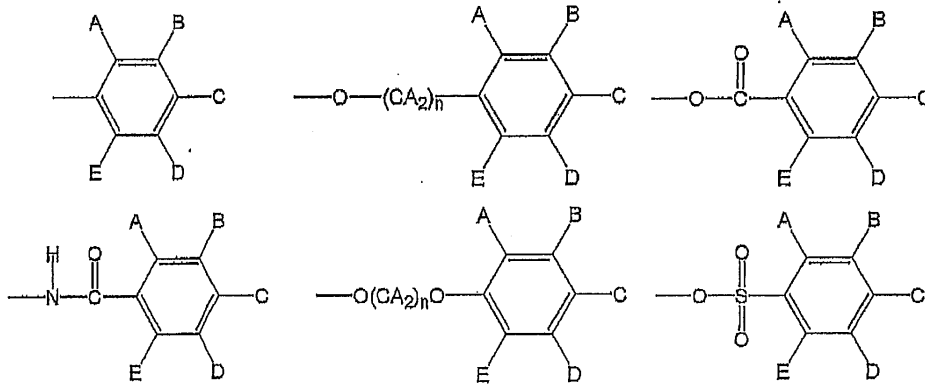
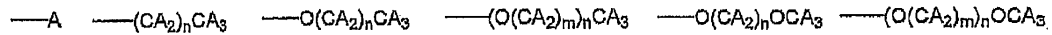
30

該化学式 5 において、m と n は各々 0 ~ 10 であり、A、B、C、D、E は、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃ 及び CH₃ からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 2 の (2 a) と (3 a) において、n は 0 ~ 10 であり、1、2、3、4、5 は、各々相互独立して、下記化学式 6 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化13】

<化学式6>



10

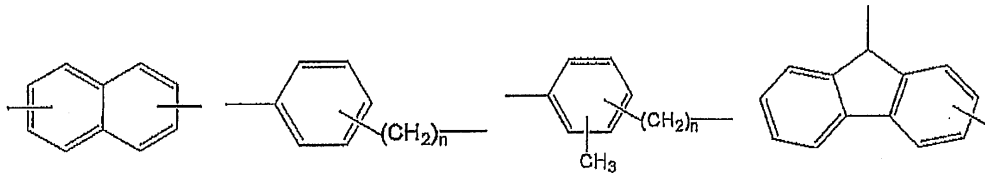
該化学式6において、mとnは各々0~10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、 C_1 、 CN 、 CF_3 及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(4a)において、Yは下記化学式7で表される群から選択された何れか一つであり、

20

【化14】

<化学式7>



該化学式7において、nは0~10であり、

30

前記化学式2の(4a)において、1と2は各々相互独立して、下記化学式8で表される群から選択された何れか一つであり、

【化15】

<化学式8>



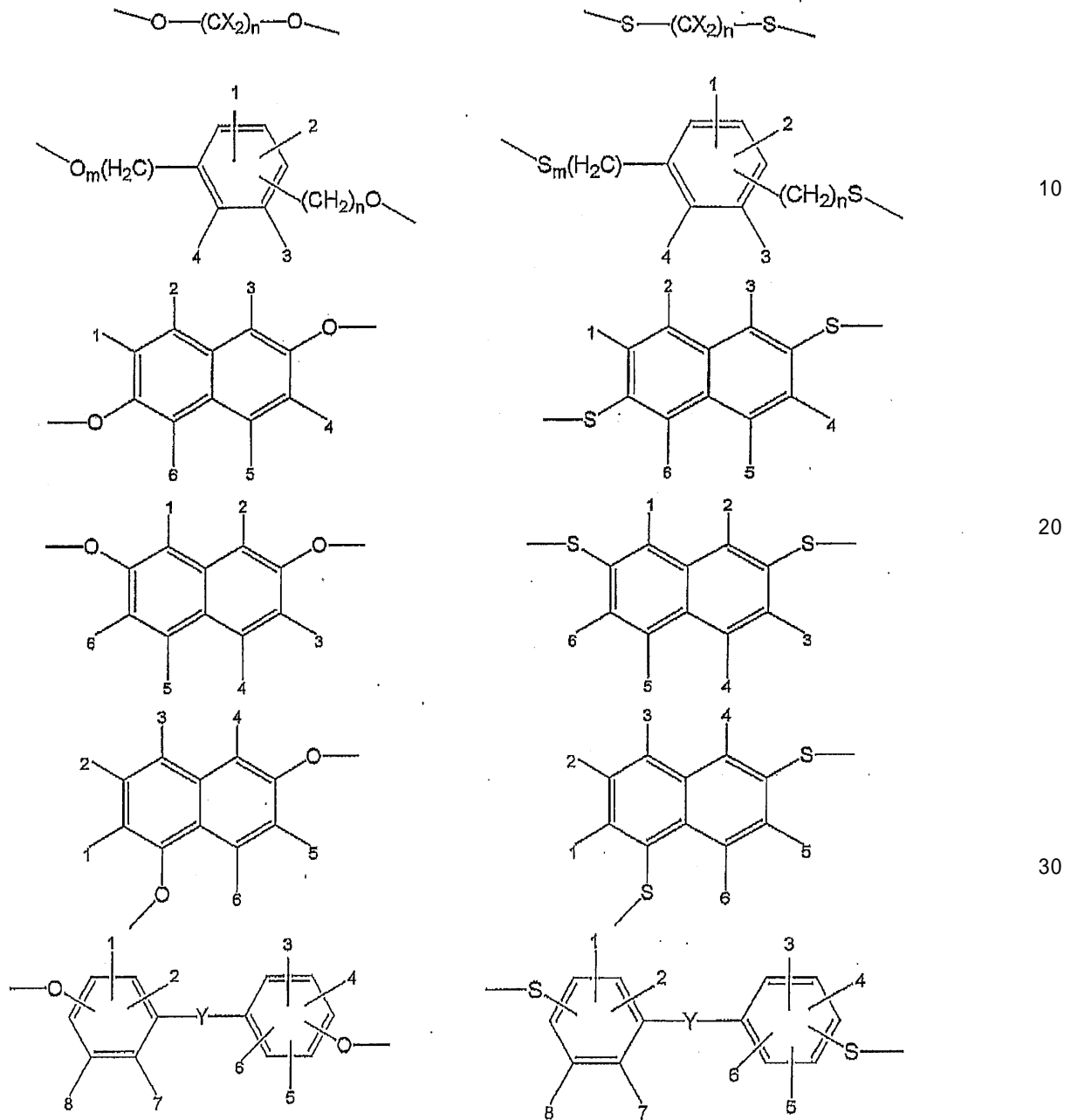
該化学式8において、AはH、F、 CH_3 、 CF_3 及び CN からなる群から選択された何れか一つであり、

40

前記化学式1において、 R_2 と R_3 は各々相互独立して、下記化学式9で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 1 6】

<化学式 9>



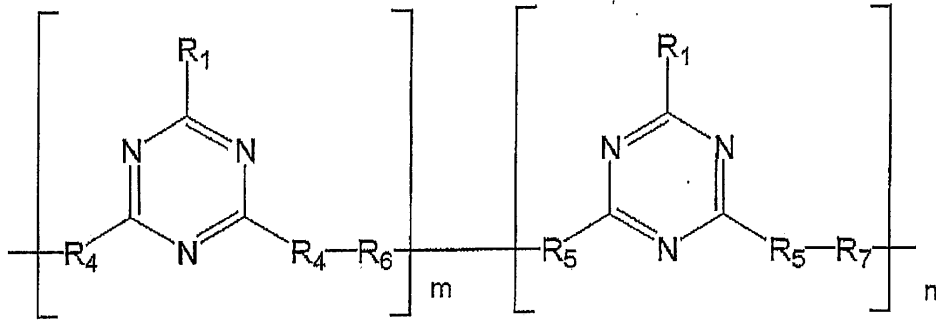
該化学式 9 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、1、2、3、4、5、6、7、8 は、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CH₃、OCH₃、及び CF₃ からなる群から選択された何れか一つであり、X は H、F、Cl、CN、CH₃、OCH₃、及び CF₃ からなる群から選択された何れか一つであり、Y は CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、S、SO₂、CO、及び CO₂ からなる群から選択された何れか一つである。

【請求項 3】

前記感光性高分子は、下記化学式 10 で表される感光性ポリエステル系高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載の軟性金属薄膜積層フィルム。

【化17】

<化学式10>

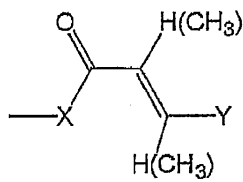


10

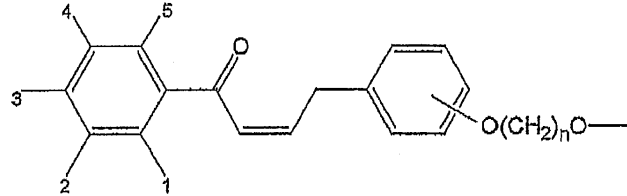
該化学式10において、 $m+n=1$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 及び $0 \leq n \leq 1$ であり、 R_1 は各々相互独立して、下記化学式2の(1a)ないし(4a)で表される群から選択された何れか一つであり、

【化18】

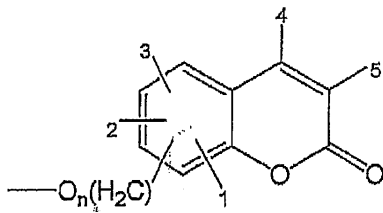
<化学式2>



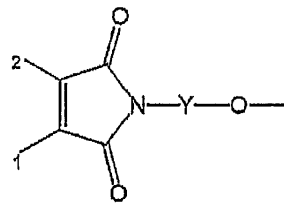
(1a)



(2a)



(3a)



(4a)

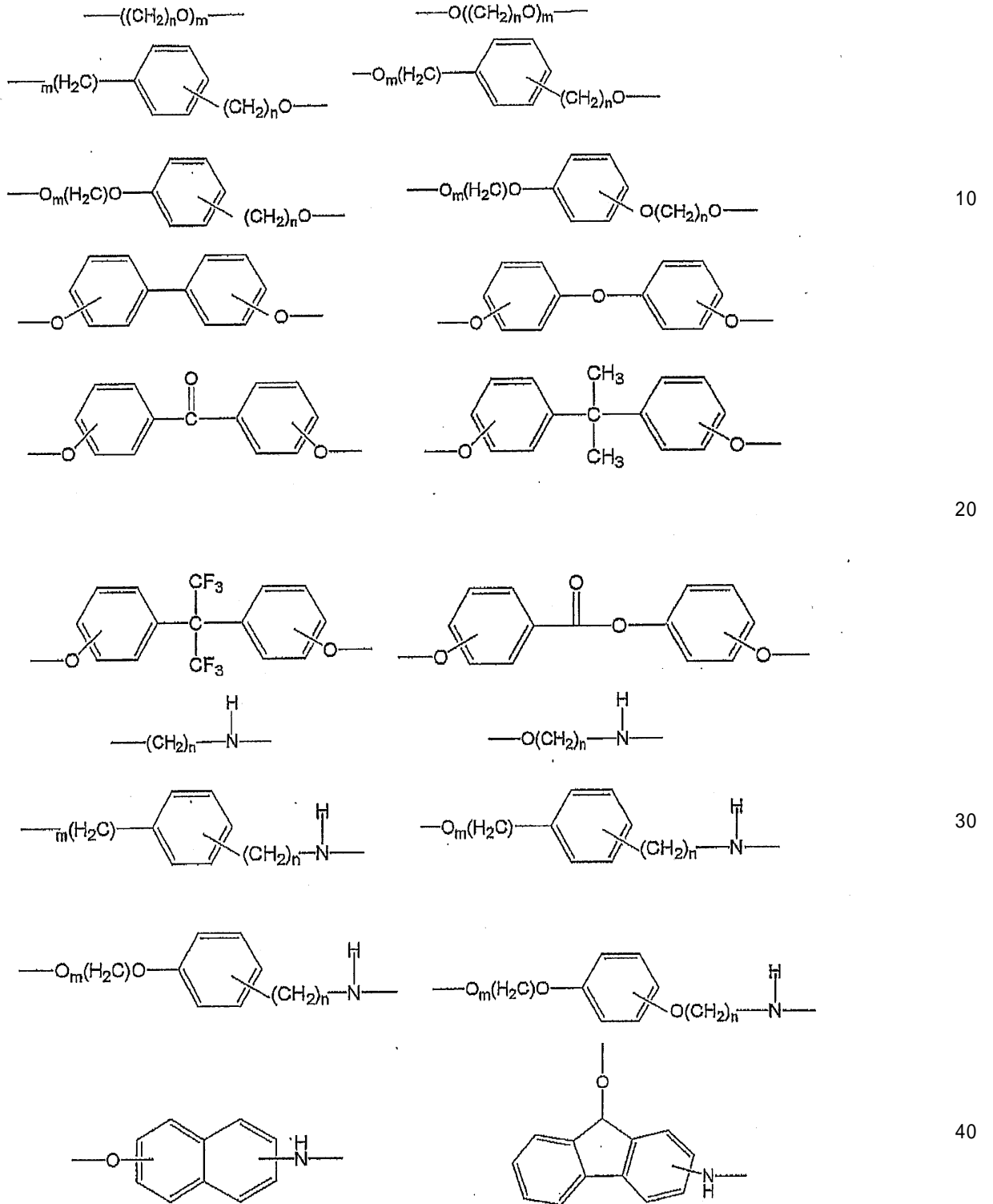
該化学式2の(1a)において、Xは下記化学式3で表される群から選択された何れか一つであり、

20

30

【化 1 9】

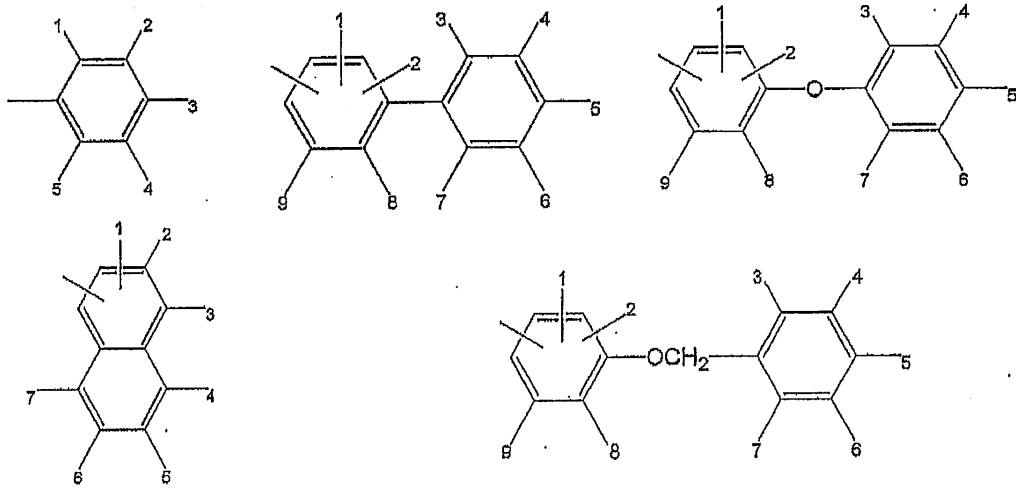
<化学式 3>



該化学式 3 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、
 前記化学式 2 の (1 a) において、 Y は下記化学式 4 で表される群から選択された何れか
 一つであり、

【化 2 0】

<化学式 4>

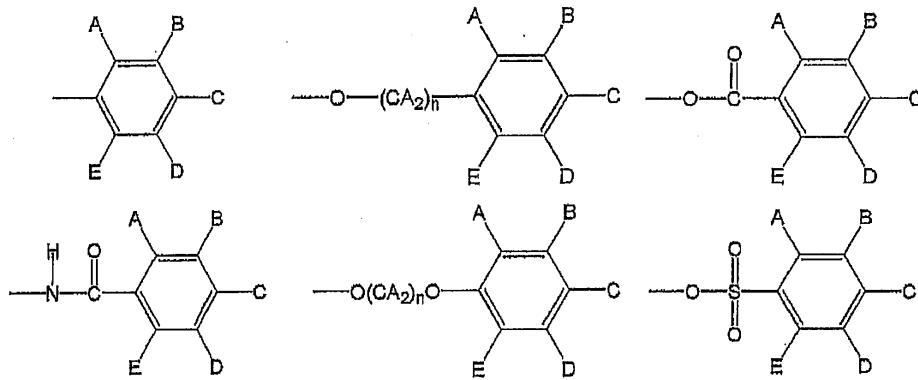
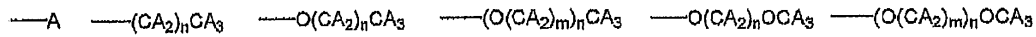


10

該化学式 4 において、1、2、3、4、5、6、7、8、9 は、各々相互独立して、下記化学式 5 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 2 1】

<化学式 5>



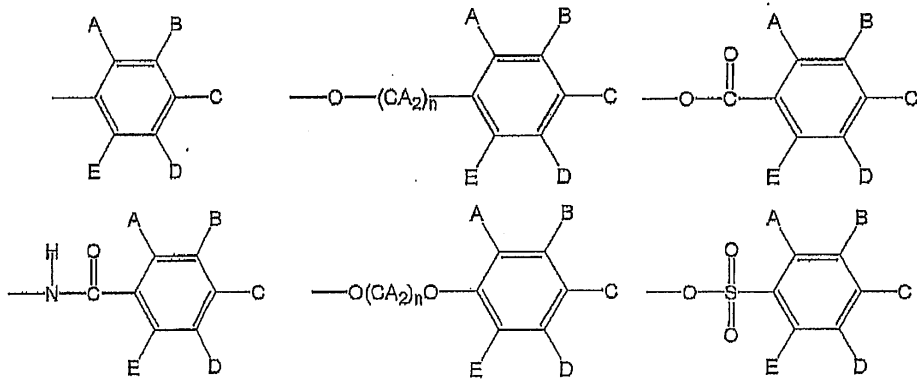
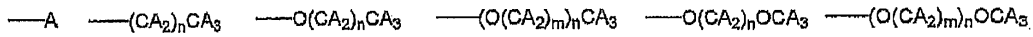
30

該化学式 5 において、m と n は各々 0 ~ 10 であり、A、B、C、D、E は、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃ 及び CH₃ からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 2 の (2 a) と (3 a) において、n は 0 ~ 10 であり、1、2、3、4、5 は、各々相互独立して、下記化学式 6 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化22】

<化学式6>



10

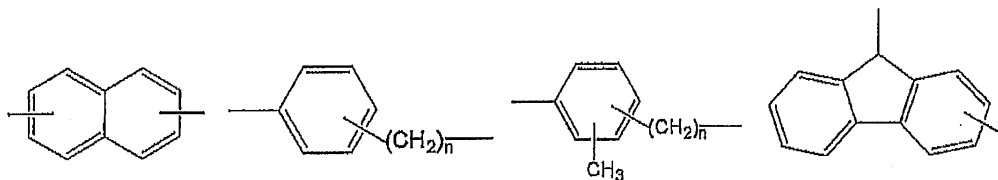
該化学式6において、mとnは各々0~10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃及びCH₃からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(4a)において、Yは下記化学式7で表される群から選択された何れか一つであり、

20

【化23】

<化学式7>



30

該化学式7において、nは0~10であり、

前記化学式2の(4a)において、1と2は各々相互独立して、下記化学式8で表される群から選択された何れか一つであり、

【化24】

<化学式8>



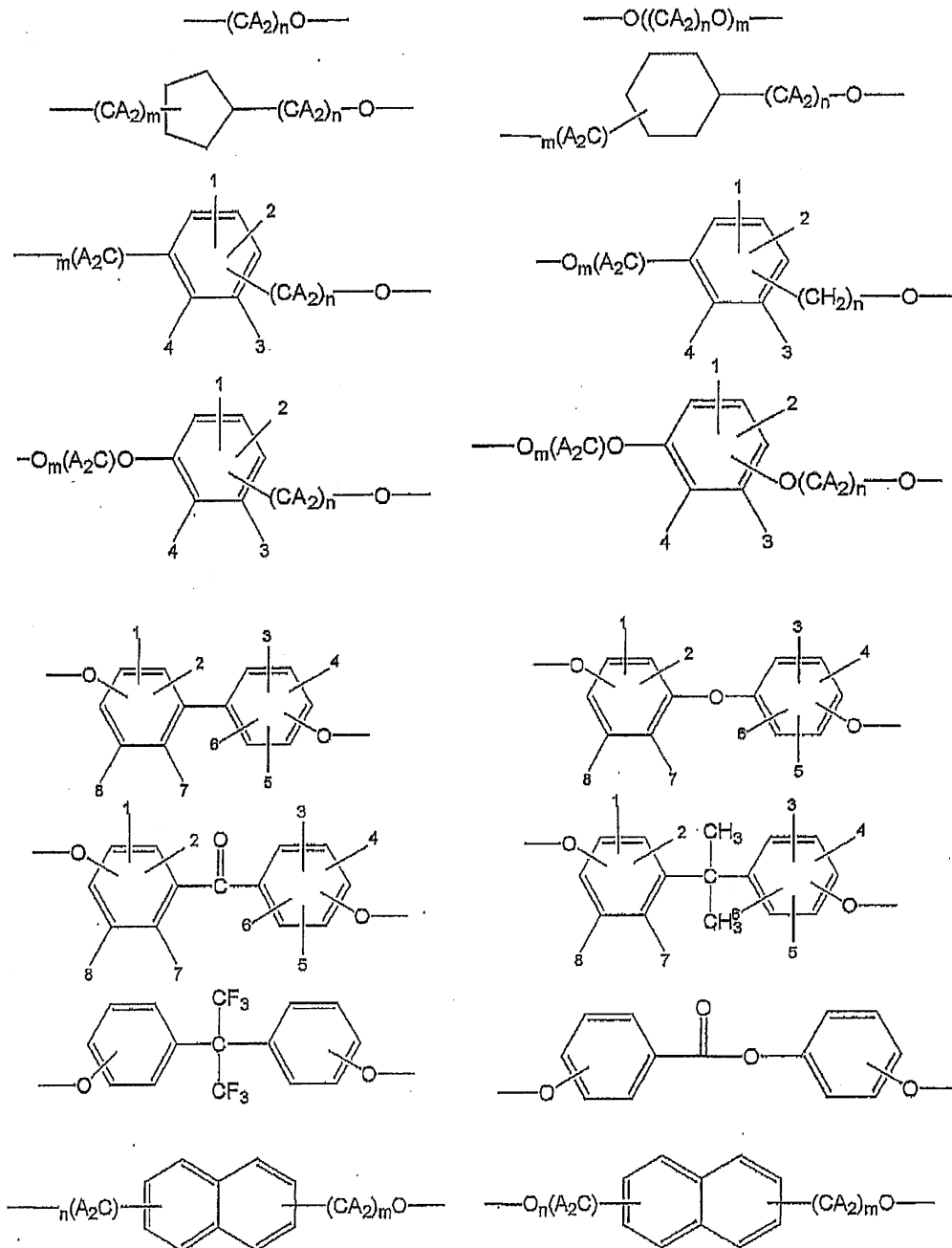
40

該化学式8において、AはH、F、CH₃、CF₃及びCNからなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式10において、R₄とR₅は各々相互独立して、下記化学式11で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 2 5】

<化学式 1 1>



10

20

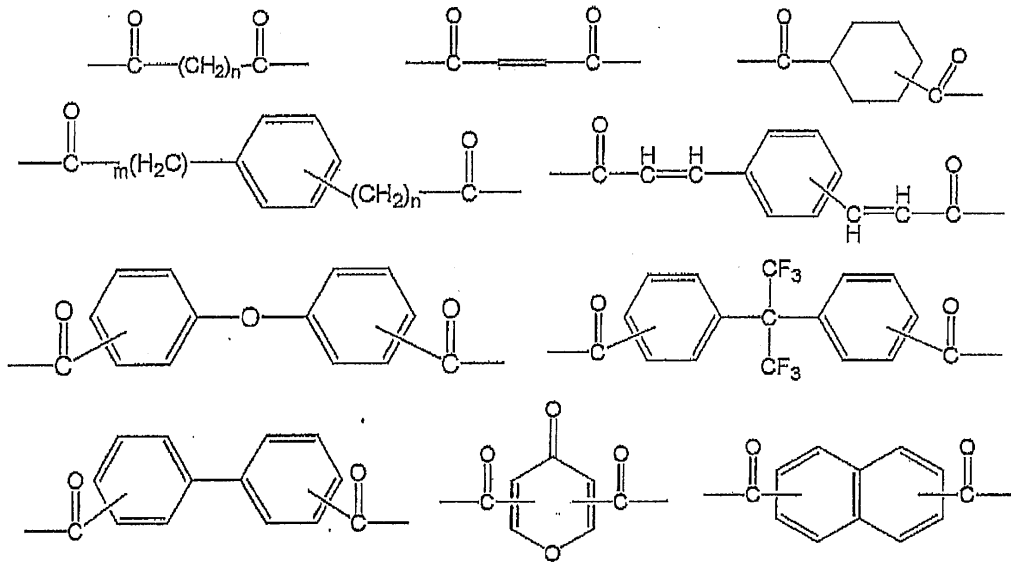
30

該化学式 1 1 において、 m と n は各々 $0 \sim 10$ であり、 A と 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、及び CH_3 からなる群から 40
 選択された何れか一つであり、

前記化学式 1 0 において、 R_6 と R_7 は各々相互独立して、下記化学式 1 2 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 2 6】

<化学式 1 2 >



10

該化学式 1 2 において、m と n は各々 0 ~ 10 である。

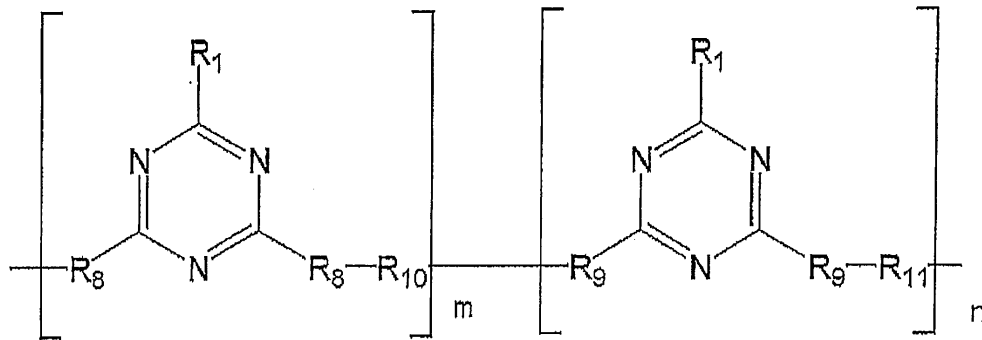
【請求項 4】

20

前記感光性高分子は、下記化学式 1 3 で表される感光性ポリ(チオ)エーテル系高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載の軟性金属薄膜積層フィルム。

【化 2 7】

<化学式 1 3 >

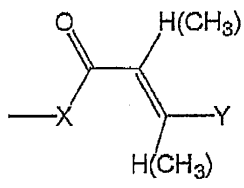


30

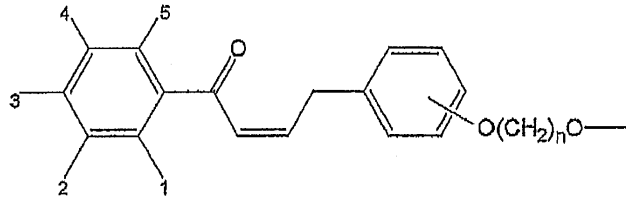
該化学式 1 3 において、 $m + n = 1$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 及び $0 \leq n \leq 1$ であり、 R_1 は各々相互独立して、下記化学式 2 の (1 a) ないし (4 a) で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 2 8】

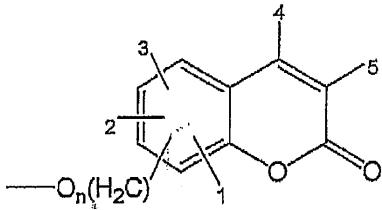
<化学式 2>



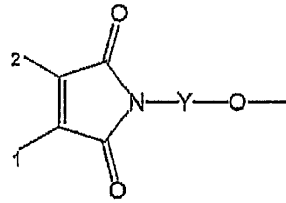
(1a)



(2a)



(3a)



(4a)

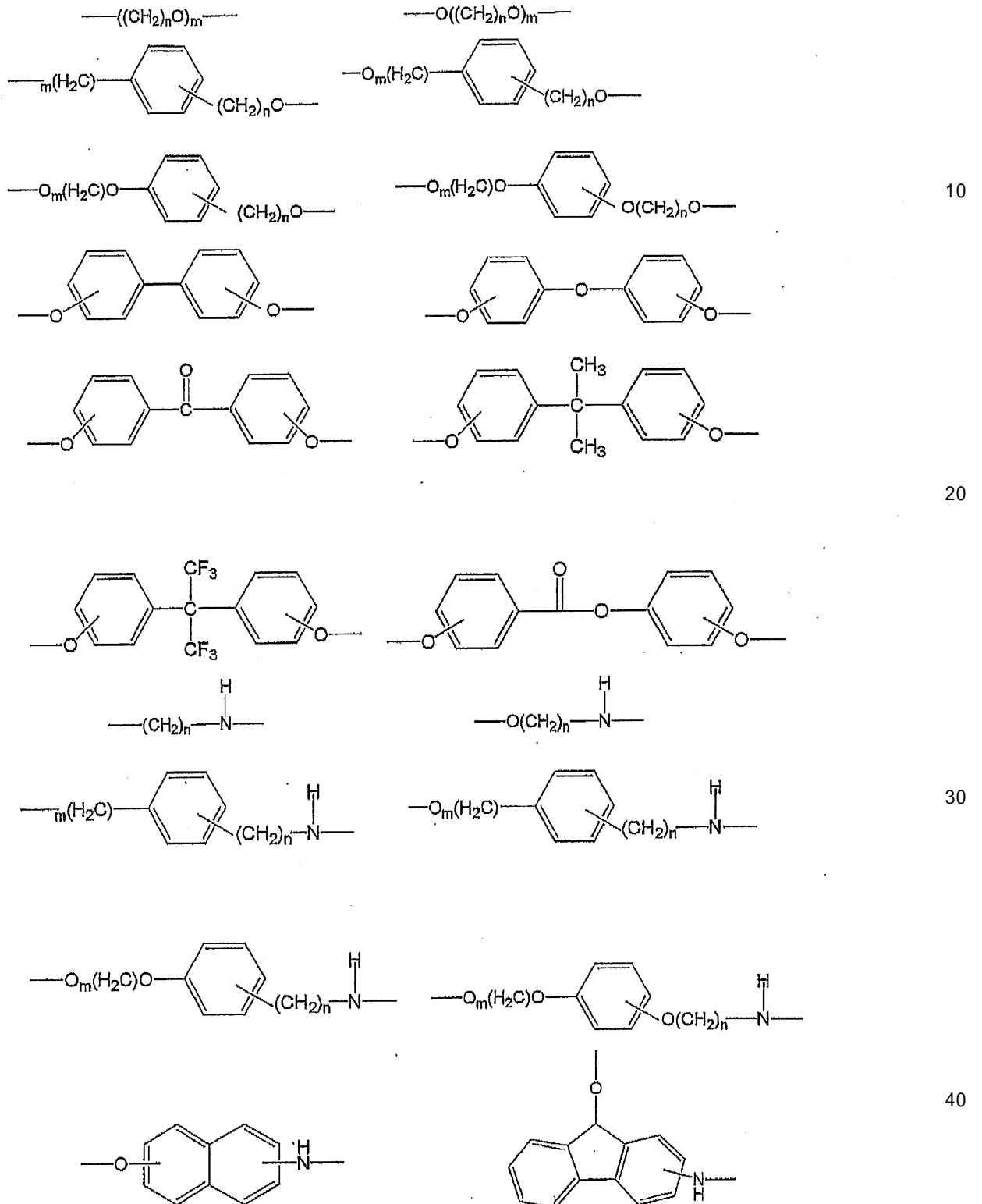
該化学式 2 の (1 a) において、X は下記化学式 3 で表される群から選択された何れか一つであり、

10

20

【化 2 9】

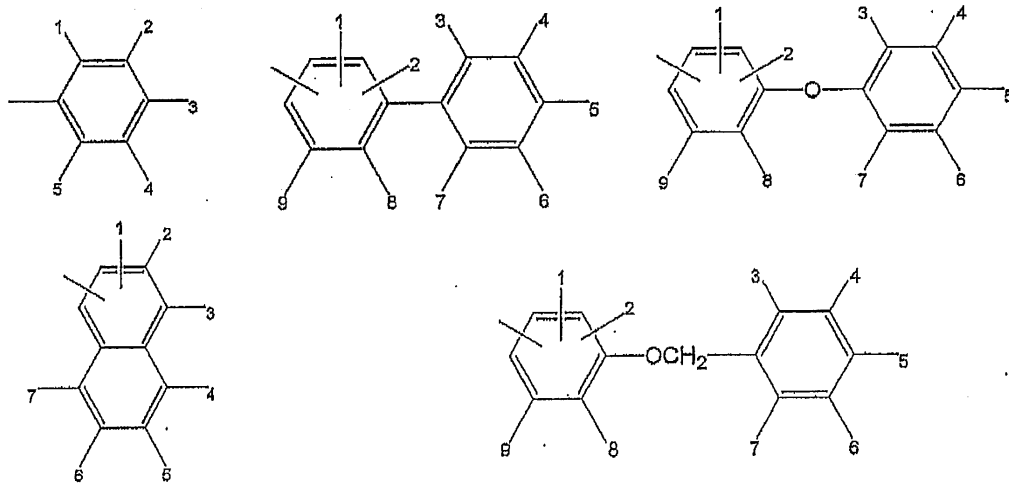
<化学式 3>



該化学式 3 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、
 前記化学式 2 の (1 a) において、 Y は下記化学式 4 で表される群から選択された何れか
 一つであり、

【化30】

<化学式4>

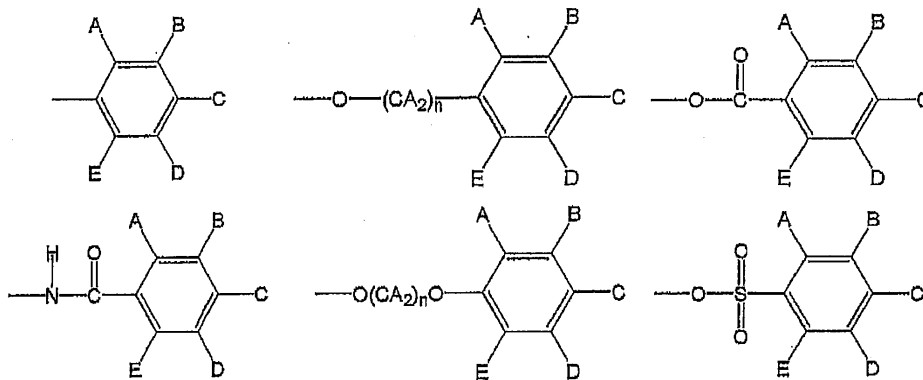
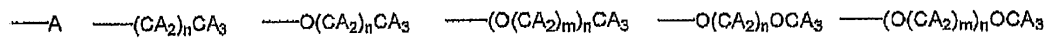


10

該化学式4において、1、2、3、4、5、6、7、8、9は、各々相互独立して、下記化学式5で表される群から選択された何れか一つであり、

【化31】

<化学式5>



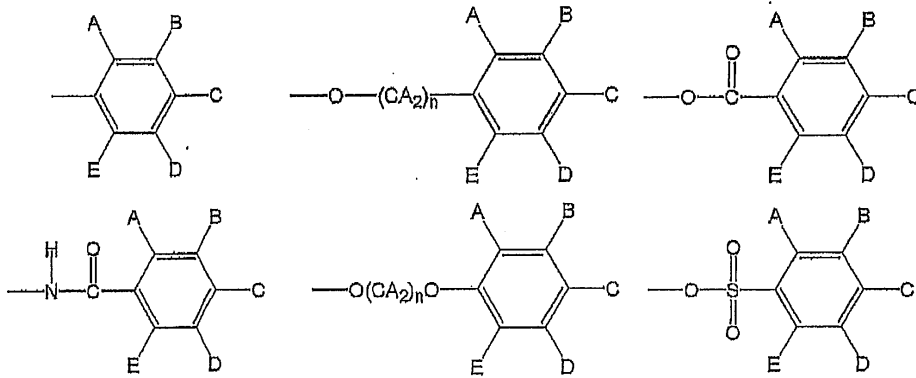
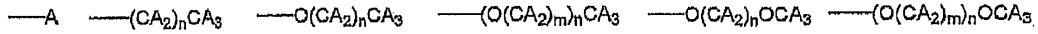
30

該化学式5において、mとnは各々0～10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃及びCH₃からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(2a)と(3a)において、nは0～10であり、1、2、3、4、5は、各々相互独立して、下記化学式6で表される群から選択された何れか一つであり、

【化32】

<化学式6>



10

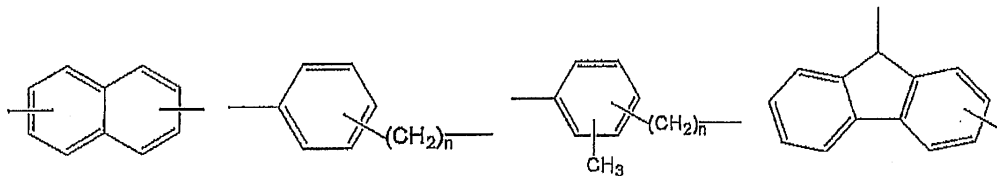
該化学式6において、mとnは各々0~10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃及びCH₃からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(4a)において、Yは下記化学式7で表される群から選択された何れか一つであり、

20

【化33】

<化学式7>



30

該化学式7において、nは0~10であり、

前記化学式2の(4a)において、1と2は各々相互独立して、下記化学式8で表される群から選択された何れか一つであり、

【化34】

<化学式8>



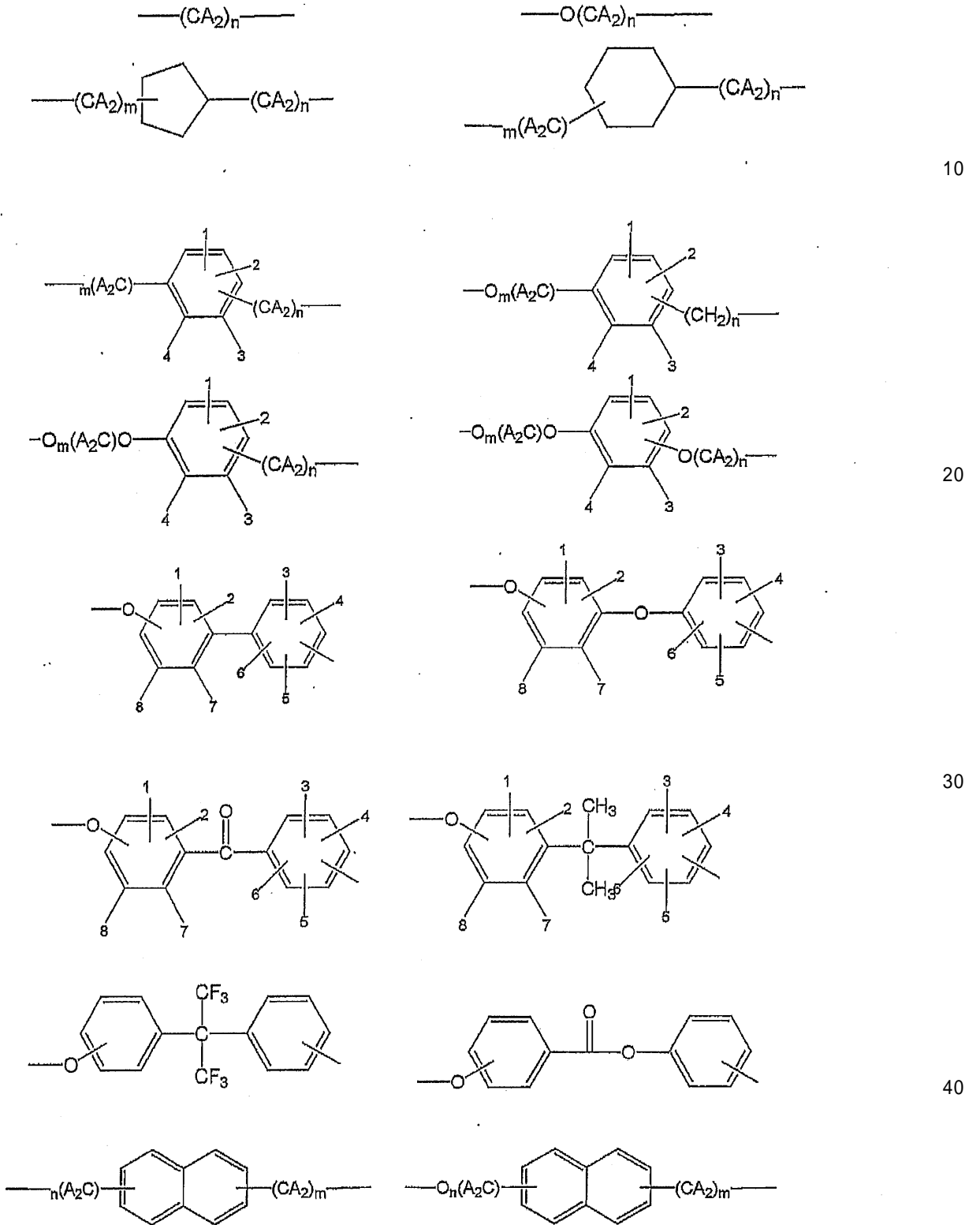
該化学式8において、AはH、F、CH₃、CF₃及びCNからなる群から選択された何れか一つであり、

40

前記化学式13において、R₈とR₉は各々相互独立して、下記化学式14で表される群から選択された何れか一つである。

【化 3 5】

<化学式 1 4>

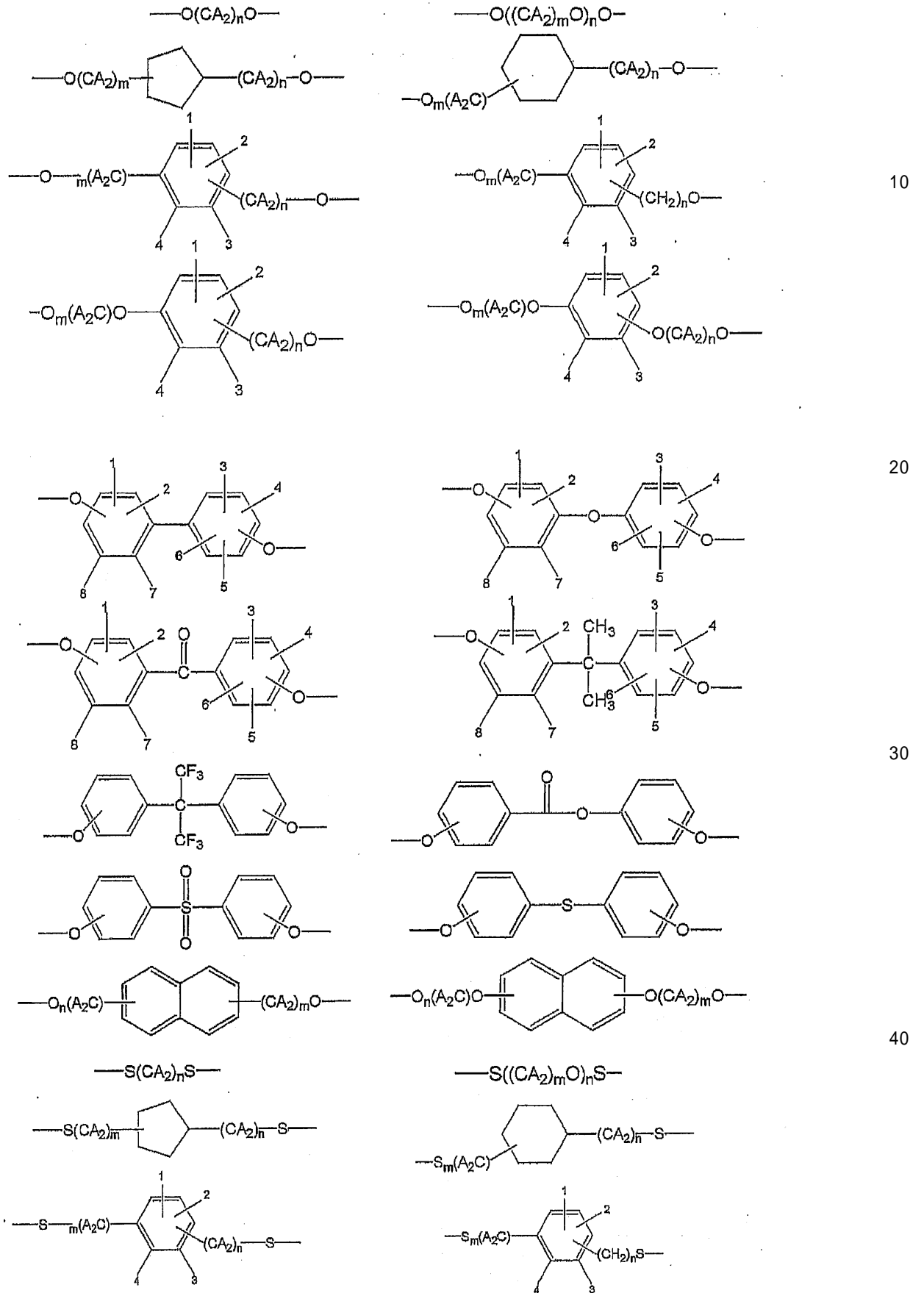


該化学式 1 4 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、 A と 1、2、3、4、5、6、7、8 は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 1 3 において、 R_{10} と R_{11} は各々相互独立して、下記化学式 1 5 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 3 6】

<化学式 1 5>



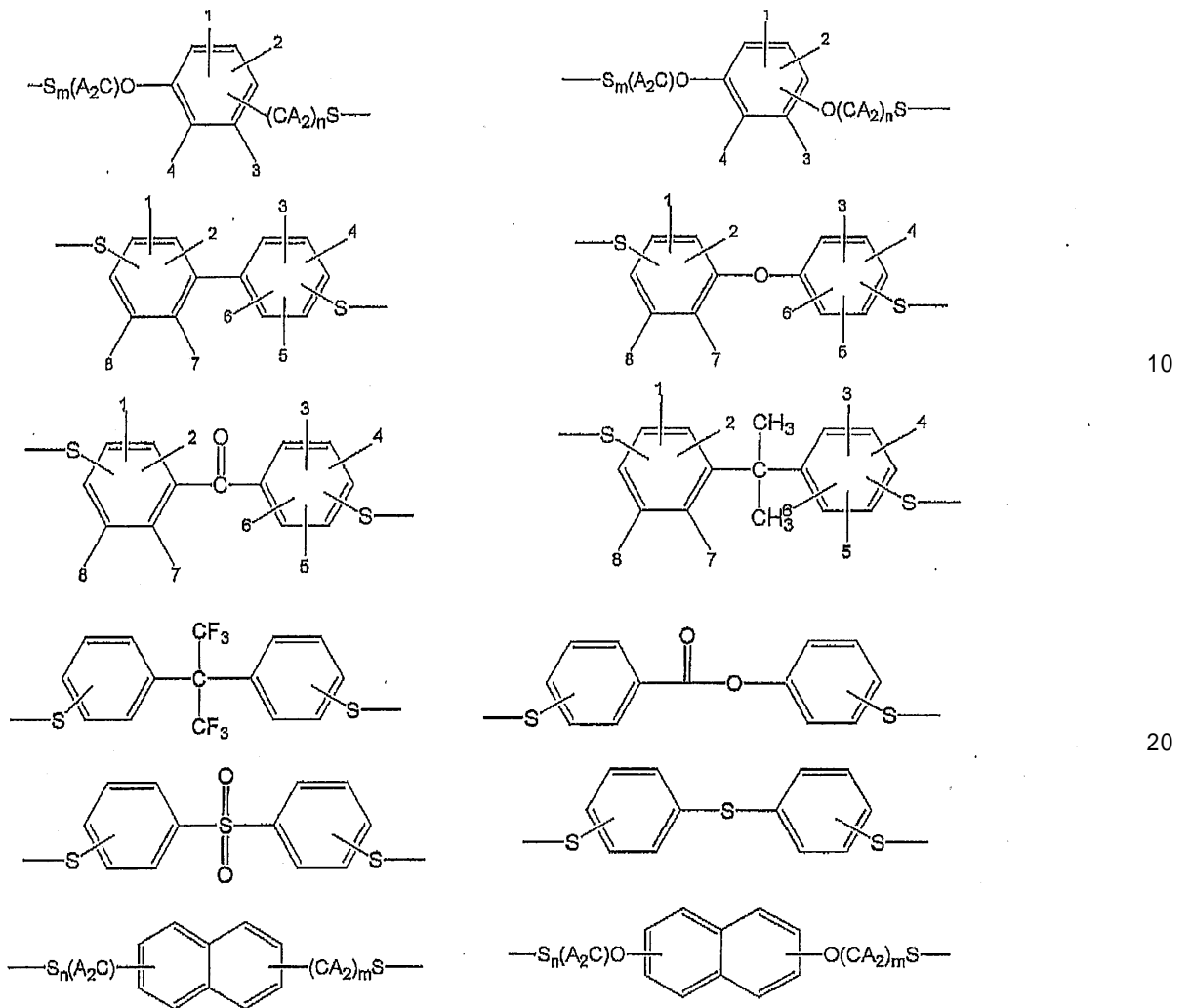
10

20

30

40

50



該化学式 15 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、 A と 1、2、3、4、5、6、7、8 は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つである。

【請求項 5】

前記感光性高分子は、数平均分子量 (M_n) が 1000 ないし 1000000 であることを特徴とする請求項 1 に記載の軟性金属薄膜積層フィルム。

【請求項 6】

前記金属薄膜の材質は、銅、白金、金、銀、アルミニウムからなる群から選択された何れか一つであることを特徴とする請求項 1 に記載の軟性金属薄膜積層フィルム。

【請求項 7】

前記金属薄膜は、厚さが 0.1 ~ 500 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載の軟性金属薄膜積層フィルム。

【請求項 8】

前記金属薄膜と柔軟性絶縁フィルムとの間に接着層がさらに形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の軟性金属薄膜積層フィルム。

【請求項 9】

前記柔軟性絶縁フィルムの厚さが、1 nm ~ 10 cm であることを特徴とする請求項 1 に記載の軟性金属薄膜積層フィルム。

【請求項 10】

(a) 主鎖に照射により架橋化反応が起こられる光活性側鎖を有するトリアジン環が導入されている感光性高分子を用意する段階と、

(b) 前記感光性高分子を溶媒に溶解させて感光性高分子溶液を製造する段階と、

10

20

30

40

50

(c)前記感光性高分子溶液を金属薄膜の表面に塗布してコーティング膜を形成する段階と、

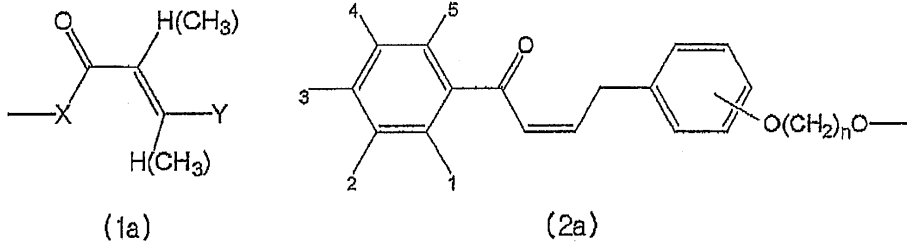
(d)前記コーティング膜から溶媒を除去する段階と、

(e)前記溶媒の除去されたコーティング膜の表面に光を照射して、コーティング膜を形成する感光性高分子を架橋化させて柔軟性絶縁フィルムを形成する段階とを含み、

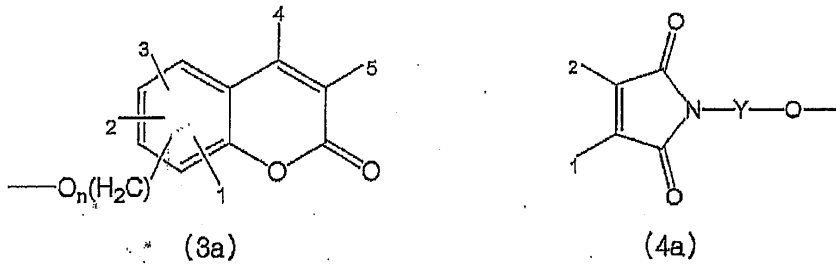
前記光活性側鎖は、下記化学式 2 で表される群から選択された何れか一つであることを特徴とする軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

【化 3 7】

<化学式 2>



10

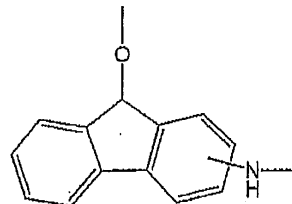
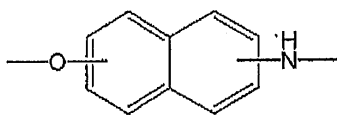
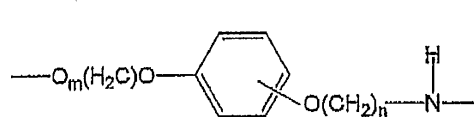
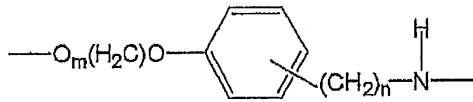
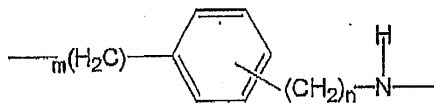
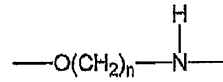
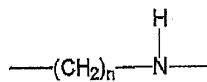
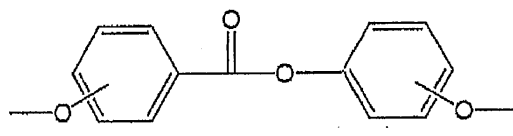
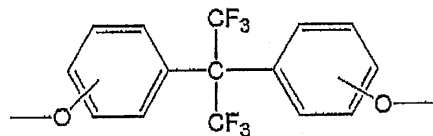
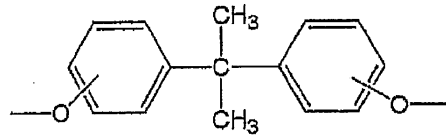
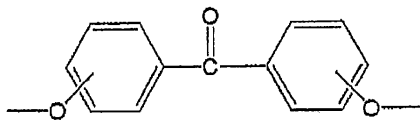
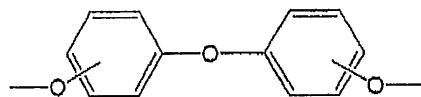
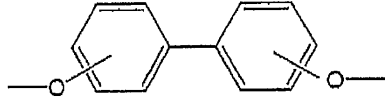
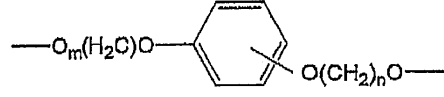
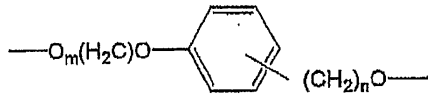
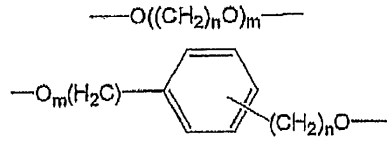
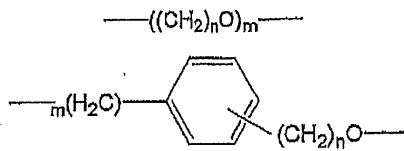


20

該化学式 2 の (1 a) において、X は下記化学式 3 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 3 8】

<化学式 3>



該化学式 3 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、
前記化学式 2 の (1 a) において、 Y は下記化学式 4 で表される群から選択された何れか
一つであり、

10

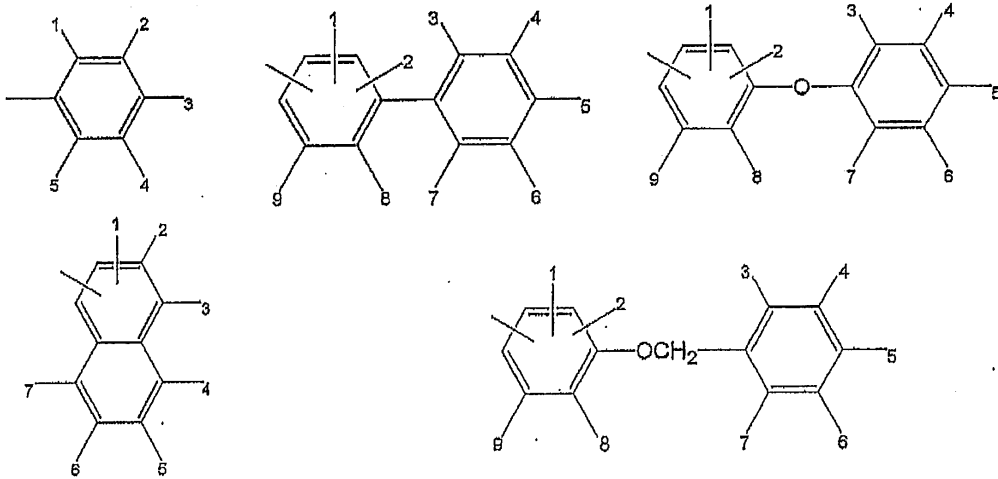
20

30

40

【化 3 9】

<化学式 4>

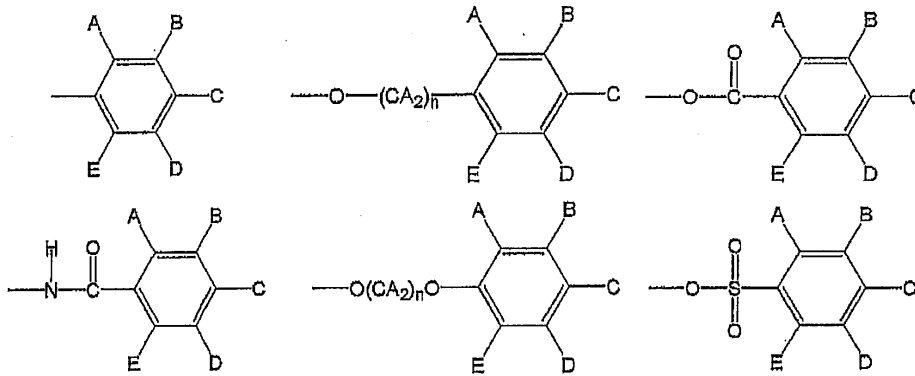
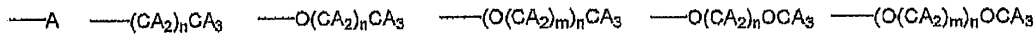


10

該化学式 4 において、1、2、3、4、5、6、7、8、9 は、各々相互独立して、下記化学式 5 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 4 0】

<化学式 5>



20

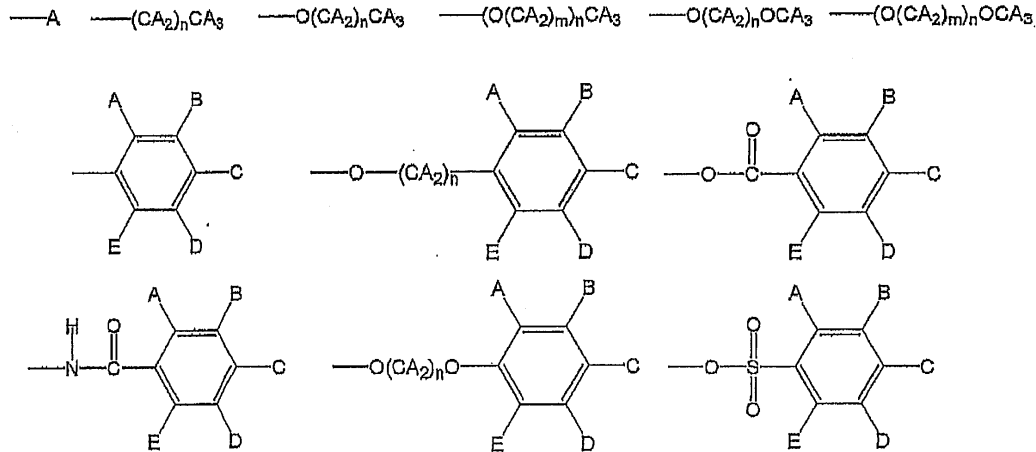
30

該化学式 5 において、m と n は各々 0 ~ 10 であり、A、B、C、D、E は、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃ 及び CH₃ からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 2 の (2 a) と (3 a) において、n は 0 ~ 10 であり、1、2、3、4、5 は、各々相互独立して、下記化学式 6 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 4 1】

<化学式 6>



10

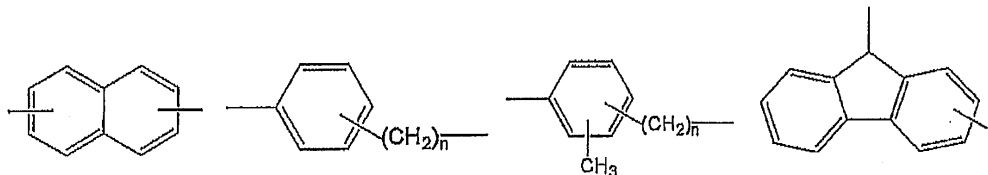
該化学式 6 において、 m と n は各々 $0 \sim 10$ であり、 A 、 B 、 C 、 D 、 E は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 2 の (4 a) において、 Y は下記化学式 7 で表される群から選択された何れか一つであり、

20

【化 4 2】

<化学式 7>



30

該化学式 7 において、 n は $0 \sim 10$ であり、

前記化学式 2 の (4 a) において、 1 と 2 は各々相互独立して、下記化学式 8 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 4 3】

<化学式 8>



40

該化学式 8 において、 A は H 、 F 、 CH_3 、 CF_3 及び CN からなる群から選択された何れか一つである。

【請求項 11】

(a) 主鎖に照射により架橋化反応が起こられる光活性側鎖を有するトリアジン環が導入されている感光性高分子を用意する段階と、

(b) 前記感光性高分子を溶媒に溶解させて感光性高分子溶液を製造する段階と、

(c) 前記感光性高分子溶液を保持体の表面に塗布してコーティング膜を形成する段階と、

(d) 前記コーティング膜から溶媒を除去する段階と、

(e) 前記溶媒の除去されたコーティング膜の表面に光を照射して、コーティング膜を形

50

成する感光性高分子を架橋化させて柔軟性絶縁フィルムを形成する段階と、

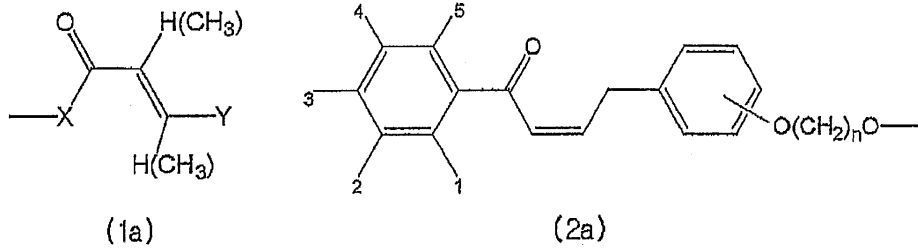
(f) 前記柔軟性絶縁フィルムを保持体から剥離する段階と、

(g) 接着剤を用いて前記剥離された柔軟性絶縁フィルムと金属薄膜とを接着させる段階とを含み、

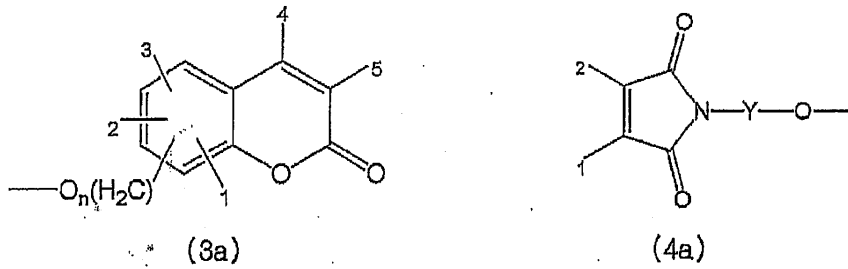
前記光活性側鎖は、下記化学式 2 で表される群から選択された何れか一つであることを特徴とする軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

【化 4 4】

<化学式 2>



10

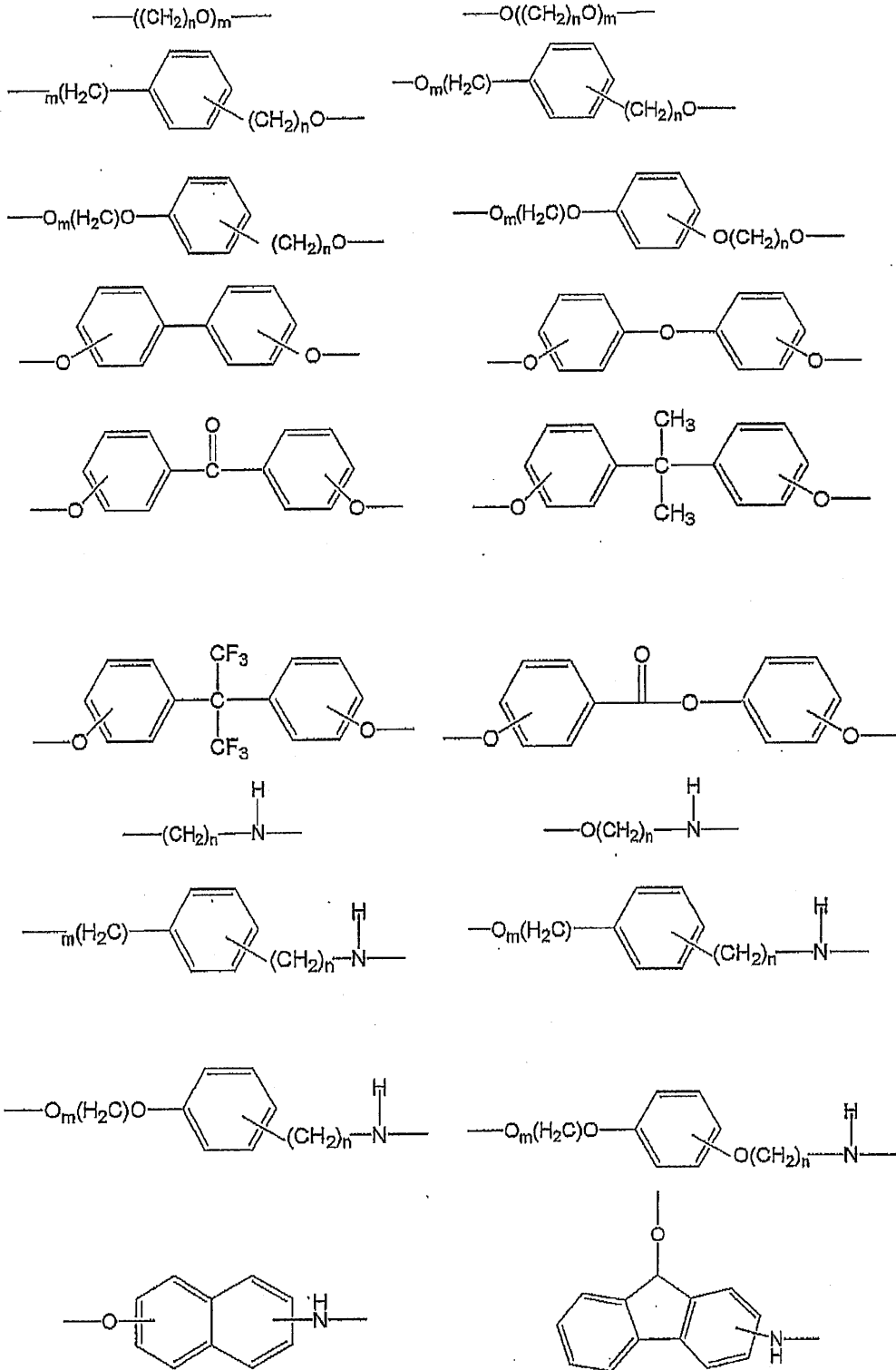


20

該化学式 2 の (1 a) において、X は下記化学式 3 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 4 5】

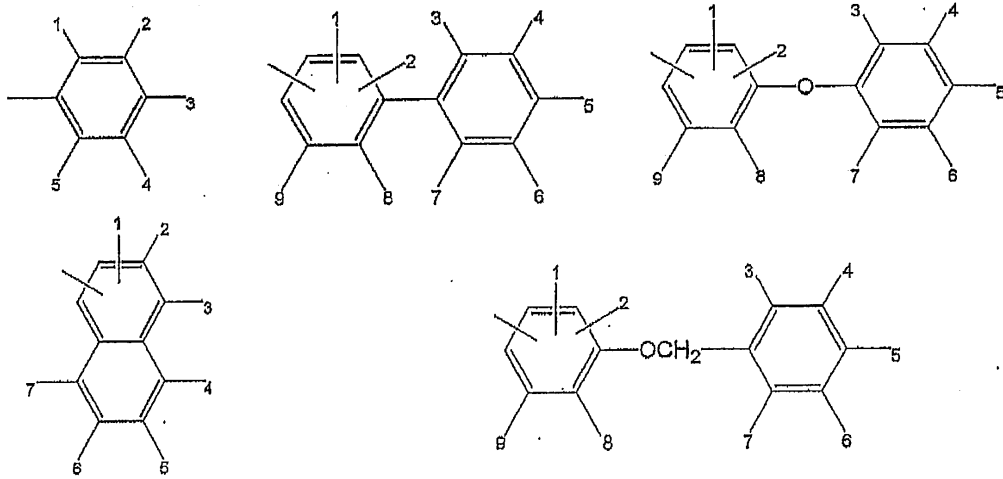
<化学式 3>



該化学式 3 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、
 前記化学式 2 の (1 a) において、 Y は下記化学式 4 で表される群から選択された何れか
 一つであり、

【化46】

<化学式4>



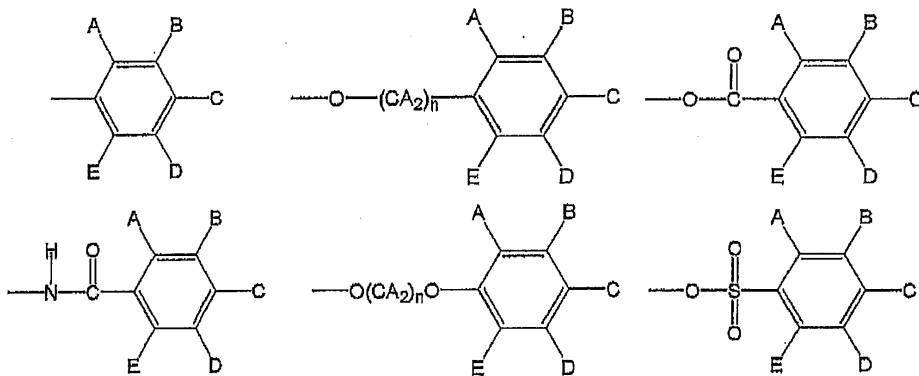
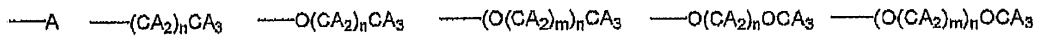
10

該化学式4において、1、2、3、4、5、6、7、8、9は、各々相互独立して、下記化学式5で表される群から選択された何れか一つであり、

【化47】

20

<化学式5>



30

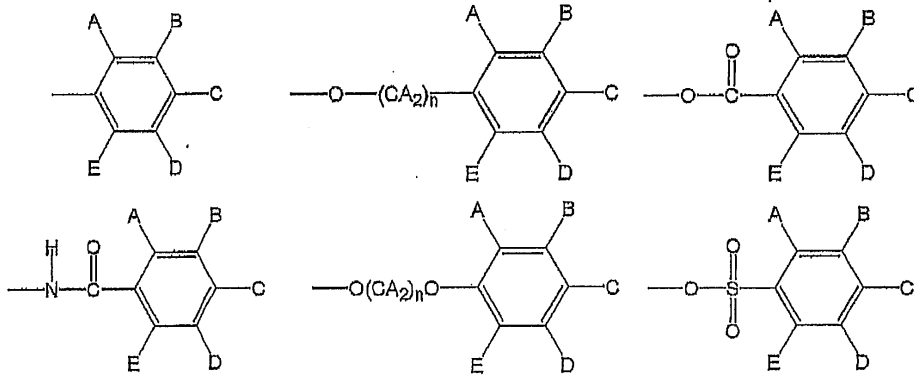
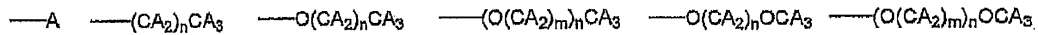
該化学式5において、mとnは各々0~10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃及びCH₃からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(2a)と(3a)において、nは0~10であり、1、2、3、4、5は、各々相互独立して、下記化学式6で表される群から選択された何れか一つであり、

40

【化48】

<化学式6>



10

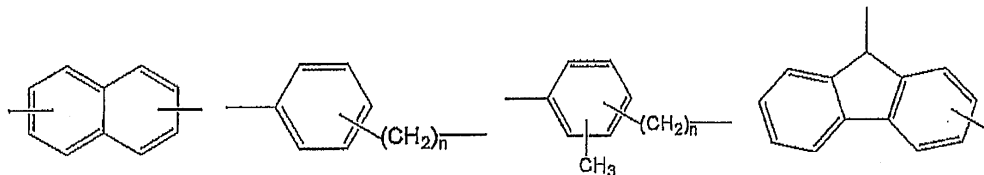
該化学式6において、 m と n は各々0~10であり、 A 、 B 、 C 、 D 、 E は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(4a)において、 Y は下記化学式7で表される群から選択された何れか一つであり、

20

【化49】

<化学式7>



30

該化学式7において、 n は0~10であり、

前記化学式2の(4a)において、1と2は各々相互独立して、下記化学式8で表される群から選択された何れか一つであり、

【化50】

<化学式8>



40

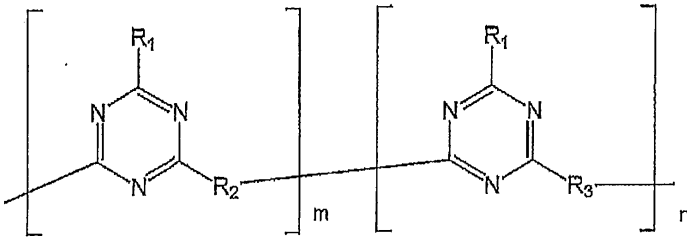
該化学式8において、 A は H 、 F 、 CH_3 、 CF_3 及び CN からなる群から選択された何れか一つである。

【請求項12】

前記感光性高分子は、下記化学式1で表される感光性ポリシアヌレート系高分子であることを特徴とする請求項10または11に記載の軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

【化51】

<化学式1>

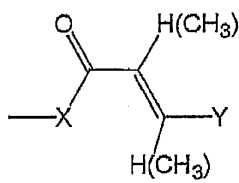


10

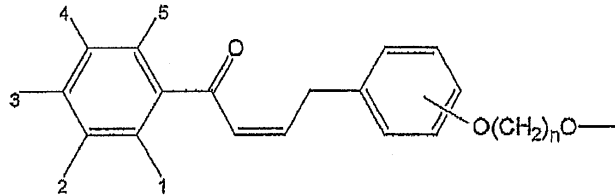
該化学式1において、 $m + n = 1$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 及び $0 \leq n \leq 1$ であり、 R_1 は各々相互独立して、下記化学式2の(1a)ないし(4a)からなる群から選択された何れか一つである。

【化52】

<化学式2>

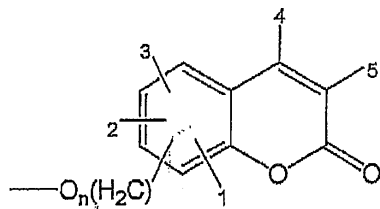


(1a)

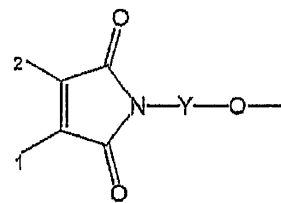


(2a)

20



(3a)



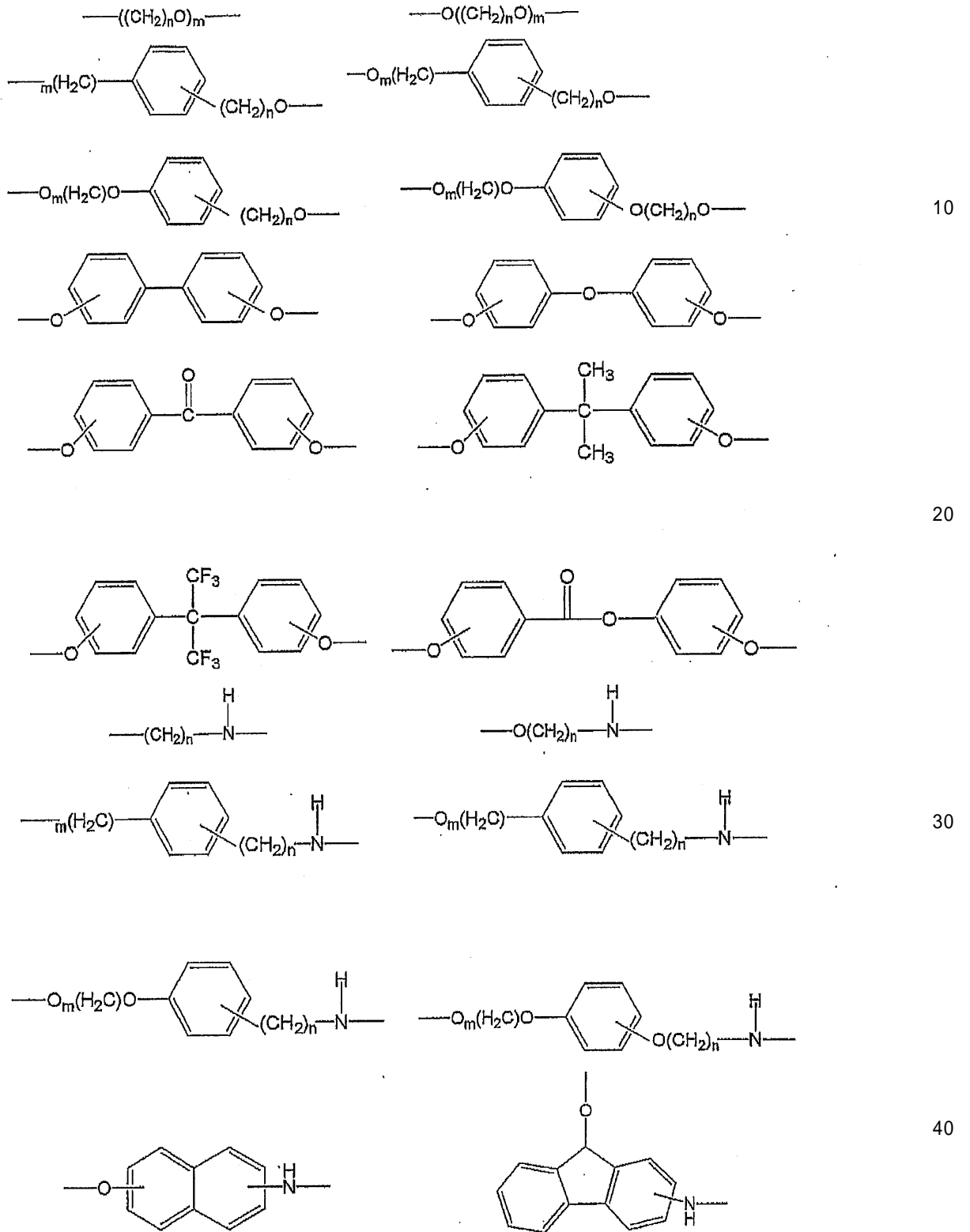
(4a)

30

該化学式2の(1a)において、Xは下記化学式3で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 5 3】

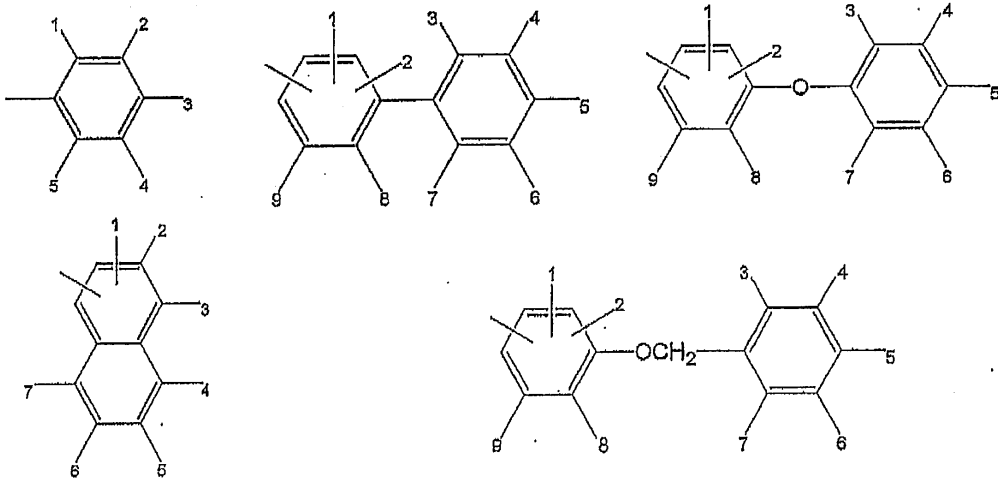
<化学式 3>



該化学式 3 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、
 前記化学式 2 の (1 a) において、 Y は下記化学式 4 で表される群から選択された何れか
 一つであり、

【化54】

<化学式4>

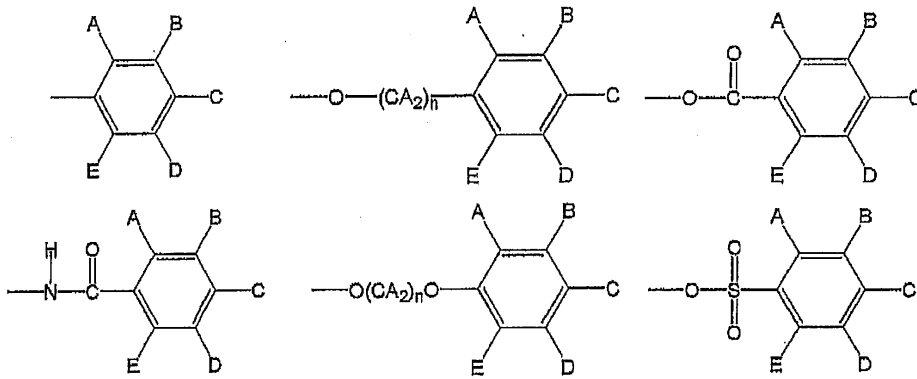
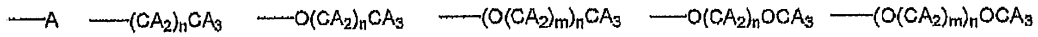


10

該化学式4において、1、2、3、4、5、6、7、8、9は、各々相互独立して、下記化学式5で表される群から選択された何れか一つであり、

【化55】

<化学式5>



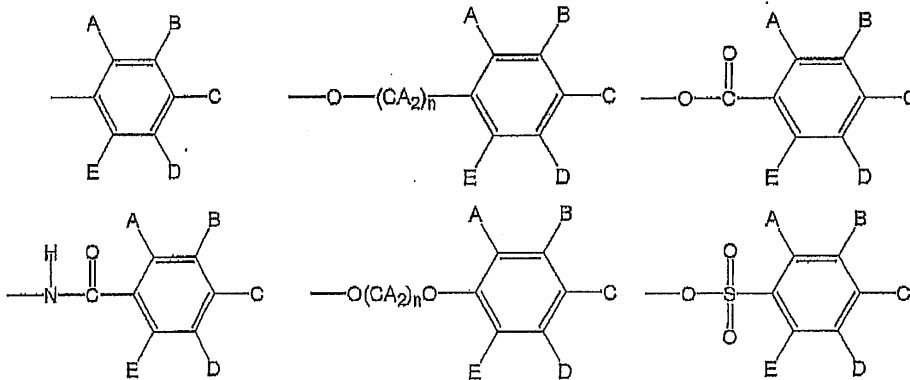
30

該化学式5において、mとnは各々0～10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃及びCH₃からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(2a)と(3a)において、nは0～10であり、1、2、3、4、5は、各々相互独立して、下記化学式6で表される群から選択された何れか一つであり、

【化56】

<化学式6>



10

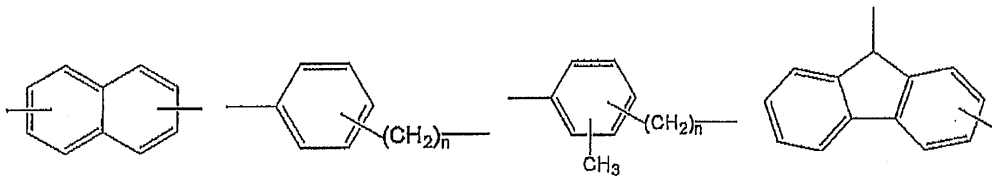
該化学式6において、mとnは各々0～10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃及びCH₃からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(4a)において、Yは下記化学式7で表される群から選択された何れか一つであり、

20

【化57】

<化学式7>



該化学式7において、nは0～10であり、

30

前記化学式2の(4a)において、1と2は各々相互独立して、下記化学式8で表される群から選択された何れか一つであり、

【化58】

<化学式8>



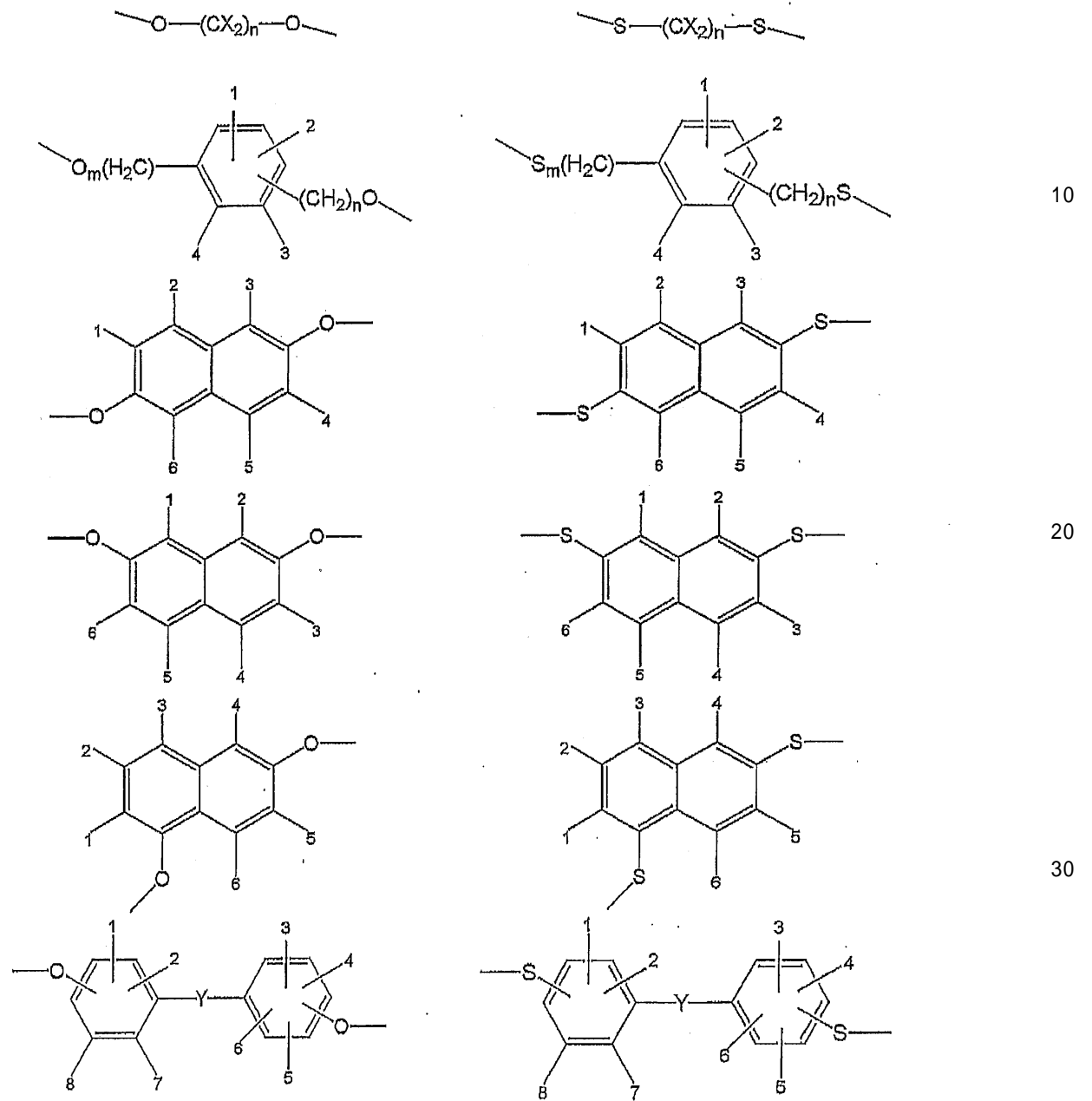
該化学式8において、AはH、F、CH₃、CF₃及びCNからなる群から選択された何れか一つであり、

40

前記化学式1において、R₂とR₃は各々相互独立して、下記化学式9で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 5 9】

<化学式 9>



該化学式 9 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、1、2、3、4、5、6、7、8 は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CH_3 、 OCH_3 、及び CF_3 からなる群から選択された何れか一つであり、 X は H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CH_3 、 OCH_3 、及び CF_3 からなる群から選択された何れか一つであり、 Y は CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 O 、 S 、 SO_2 、 CO 、及び CO_2 からなる群から選択された何れか一つである。

【請求項 13】

前記感光性高分子は、下記化学式 10 で表される感光性ポリエステル系高分子であることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

10

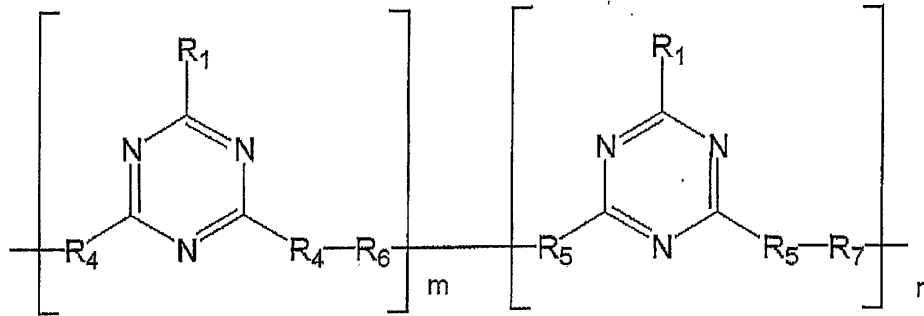
20

30

40

【化60】

<化学式10>

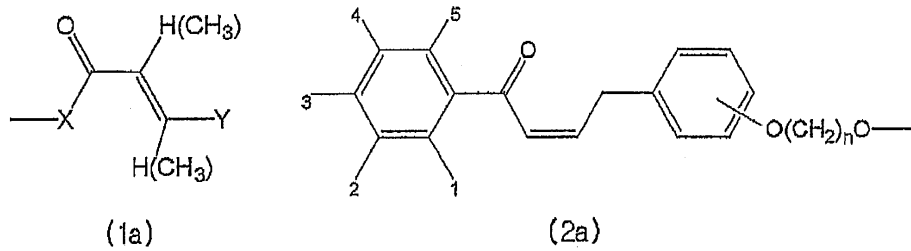


10

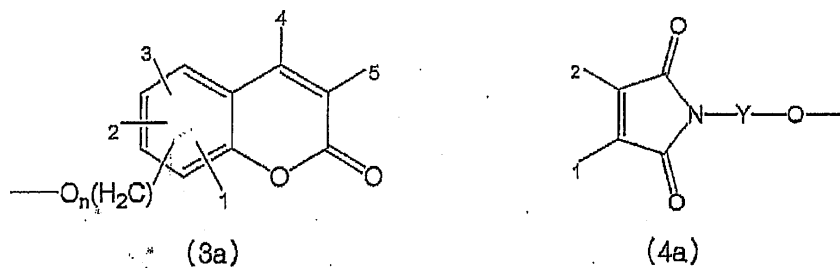
該化学式10において、 $m+n=1$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 及び $0 \leq n \leq 1$ であり、 R_1 は各々相互独立して、下記化学式2の(1a)ないし(4a)で表される群から選択された何れか一つであり、

【化61】

<化学式2>



20

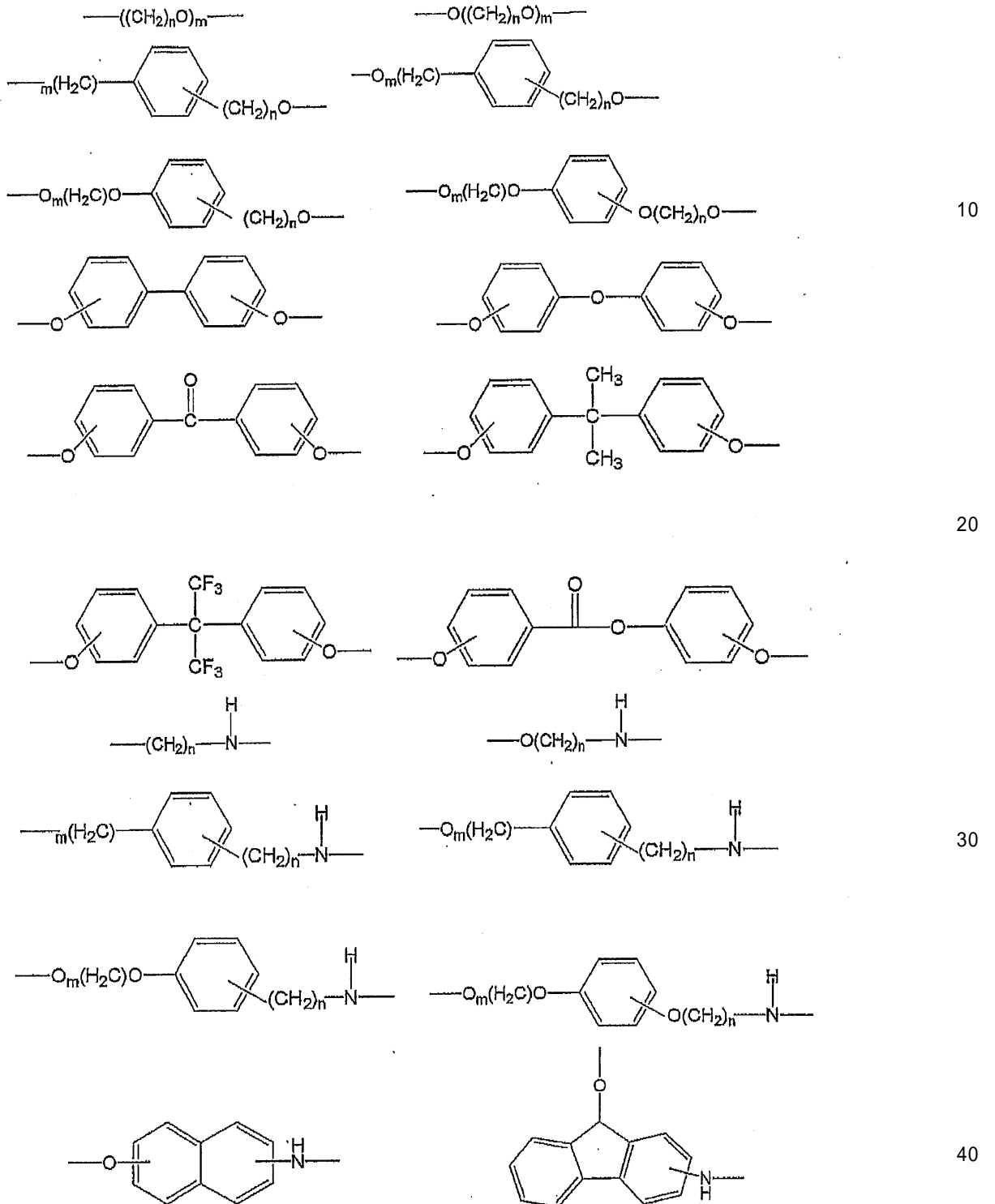


30

該化学式2の(1a)において、Xは下記化学式3で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 6 2】

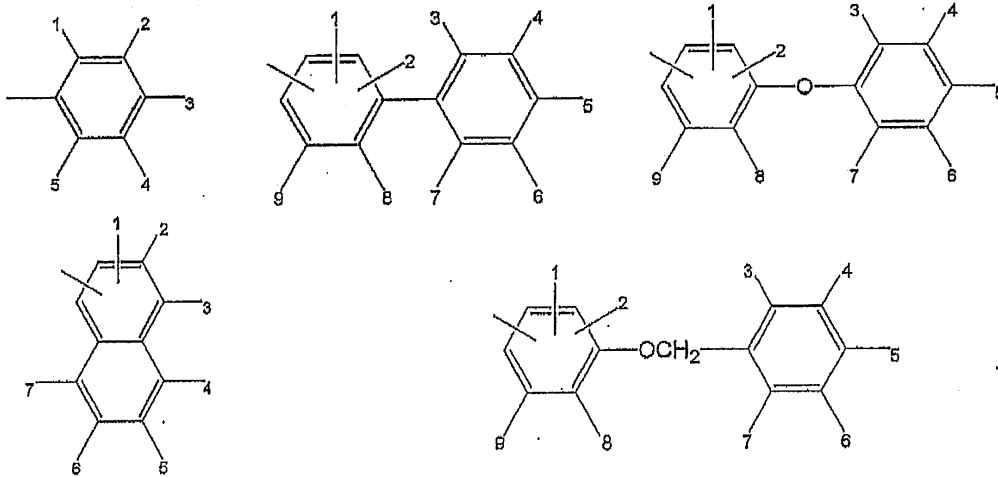
<化学式 3>



該化学式 3 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、
 前記化学式 2 の (1 a) において、 Y は下記化学式 4 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化63】

<化学式4>

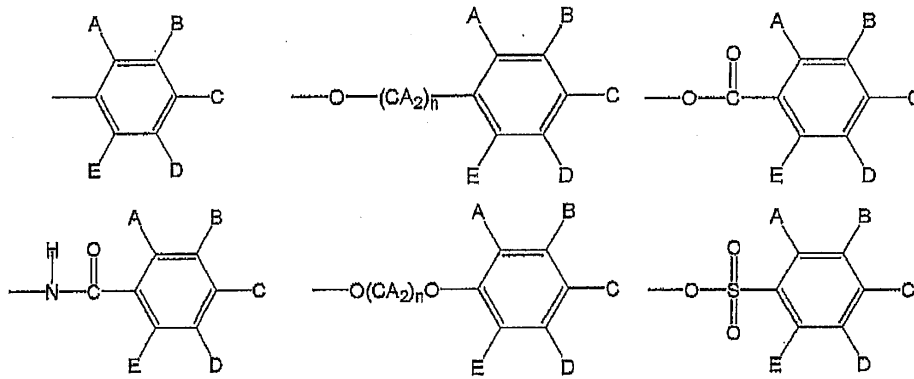
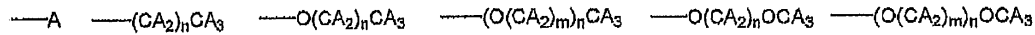


10

該化学式4において、1、2、3、4、5、6、7、8、9は、各々相互独立して、下記化学式5で表される群から選択された何れか一つであり、

【化64】

<化学式5>



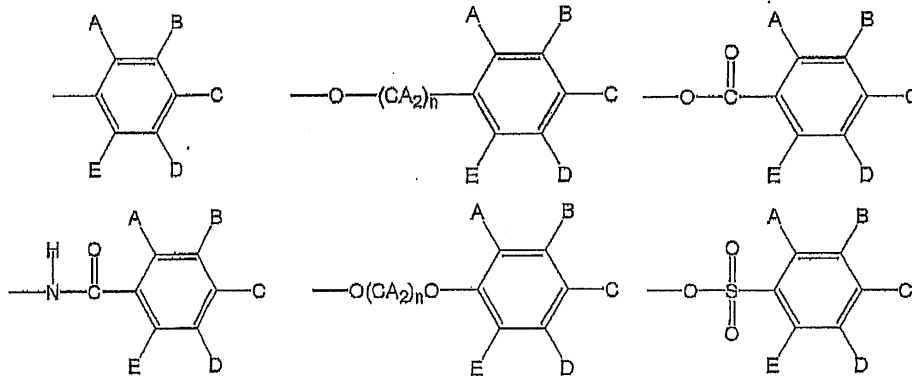
30

該化学式5において、mとnは各々0～10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃及びCH₃からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(2a)と(3a)において、nは0～10であり、1、2、3、4、5は、各々相互独立して、下記化学式6で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 6 5】

<化学式 6>



10

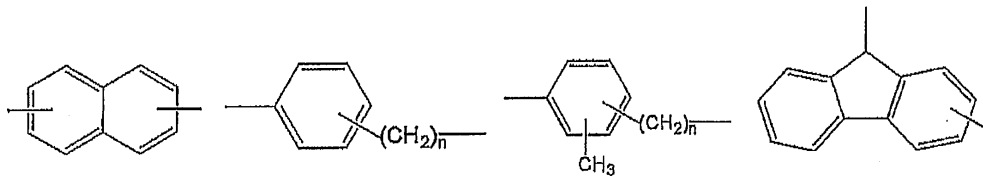
該化学式 6 において、m と n は各々 0 ~ 10 であり、A、B、C、D、E は、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃ 及び CH₃ からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 2 の (4 a) において、Y は下記化学式 7 で表される群から選択された何れか一つであり、

20

【化 6 6】

<化学式 7>



該化学式 7 において、n は 0 ~ 10 であり、

30

前記化学式 2 の (4 a) において、1 と 2 は各々相互独立して、下記化学式 8 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 6 7】

<化学式 8>



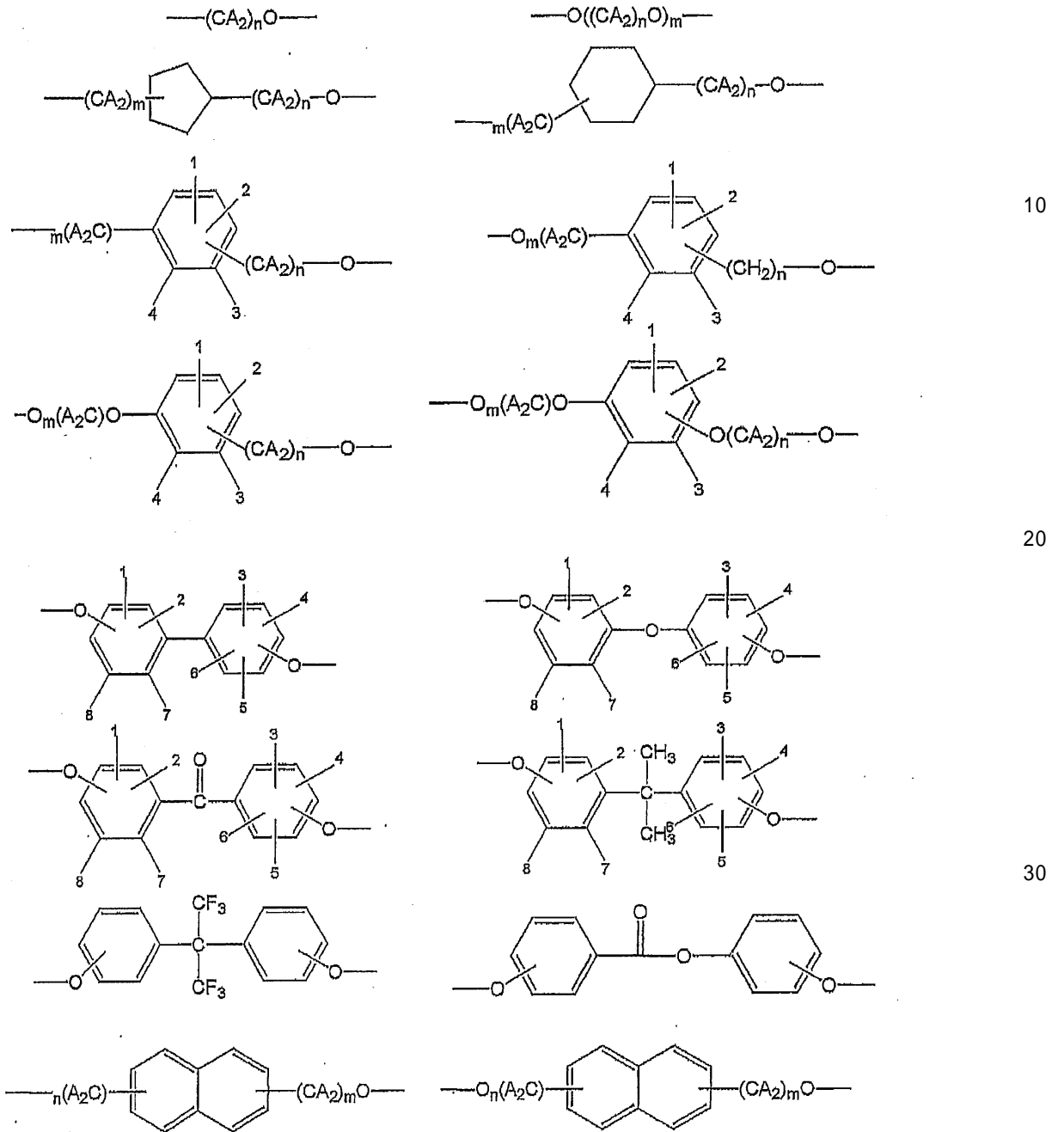
該化学式 8 において、A は H、F、CH₃、CF₃ 及び CN からなる群から選択された何れか一つであり、

40

前記化学式 10 において、R₄ と R₅ は各々相互独立して、下記化学式 11 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 6 8】

<化学式 1 1>

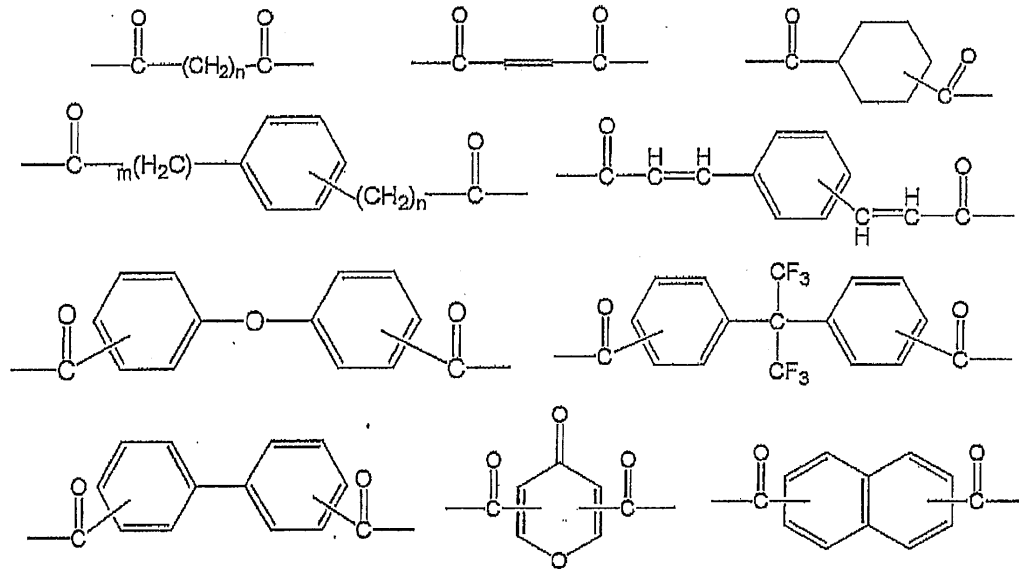


該化学式 1 1 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、 A と 1、2、3、4、5、6、7、8 は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、及び CH_3 からなる群から
40
選択された何れか一つであり、

前記化学式 1 0 において、 R_6 と R_7 は各々相互独立して、下記化学式 1 2 で表される
群から選択された何れか一つであり、

【化 6 9】

<化学式 1 2>



10

該化学式 1 2 において、m と n は各々 0 ~ 10 である。

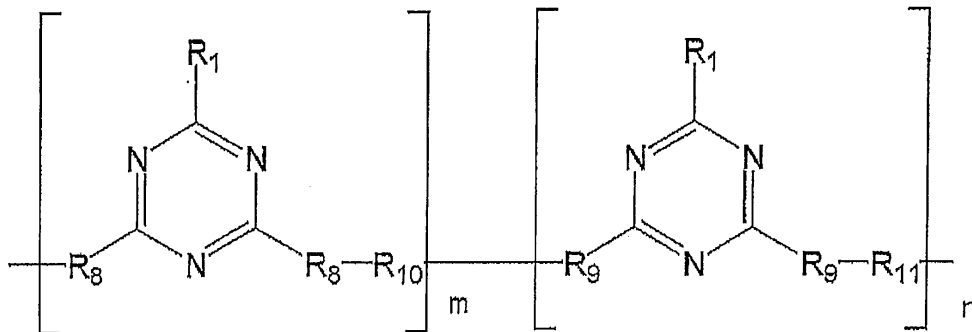
20

【請求項 1 4】

前記感光性高分子は、下記化学式 1 3 で表される感光性ポリ(チオ)エーテル系高分子であることを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 に記載の軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

【化 7 0】

<化学式 1 3>



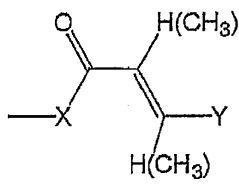
30

該化学式 1 3 において、 $m + n = 1$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 及び $0 \leq n \leq 1$ であり、 R_1 は各々相互独立して、下記化学式 2 の (1 a) ないし (4 a) で表される群から選択された何れか一つであり、

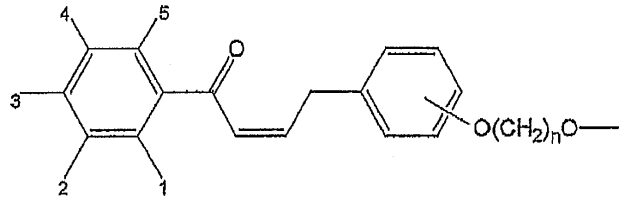
40

【化 7 1】

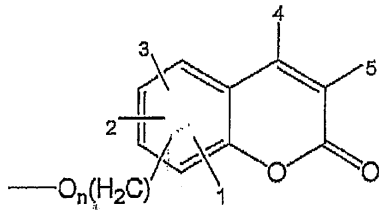
<化学式 2>



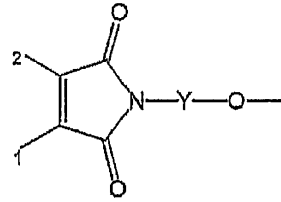
(1a)



(2a)



(3a)



(4a)

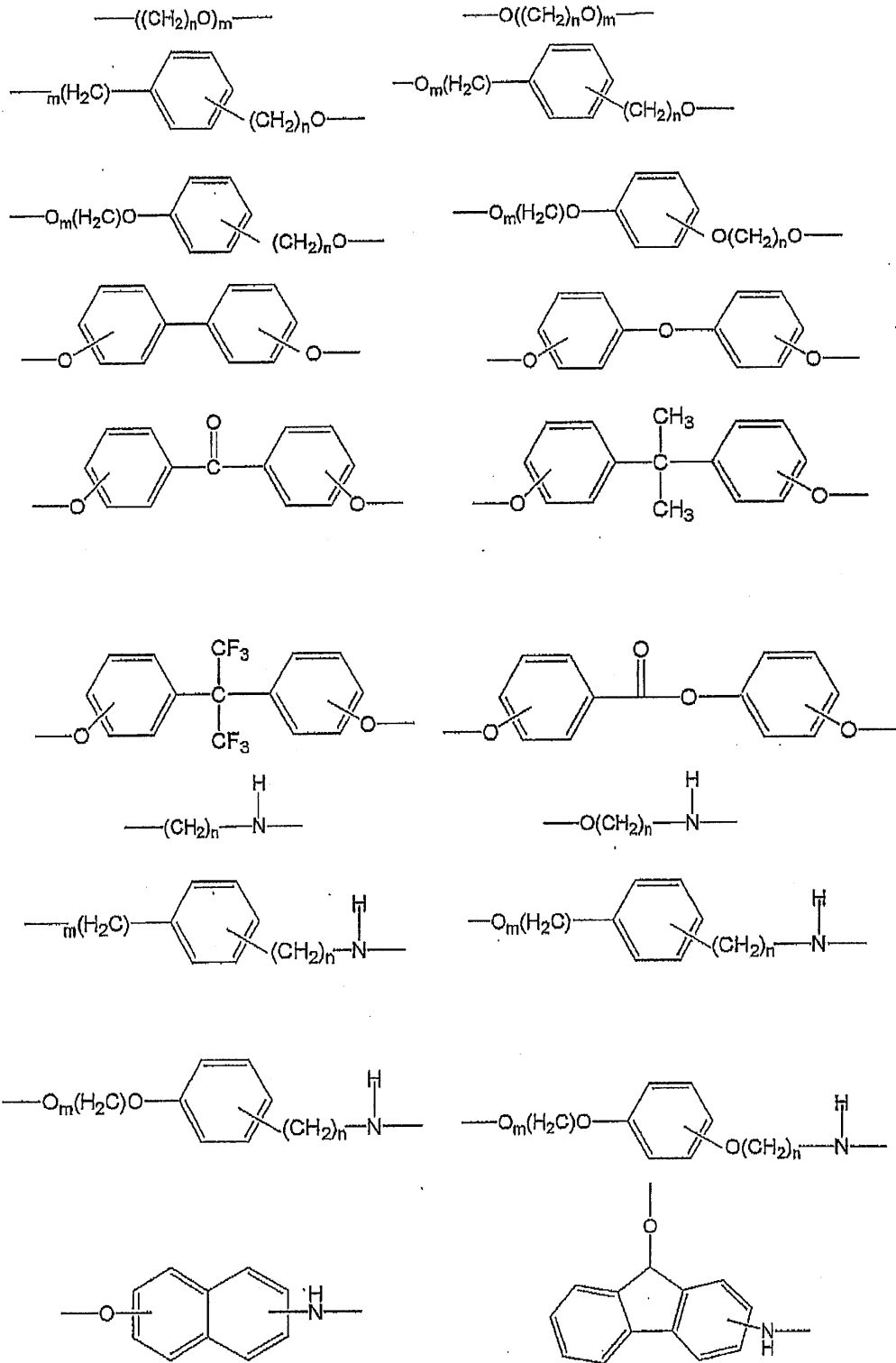
該化学式 2 の (1 a) において、X は下記化学式 3 で表される群から選択された何れか一つであり、

10

20

【化72】

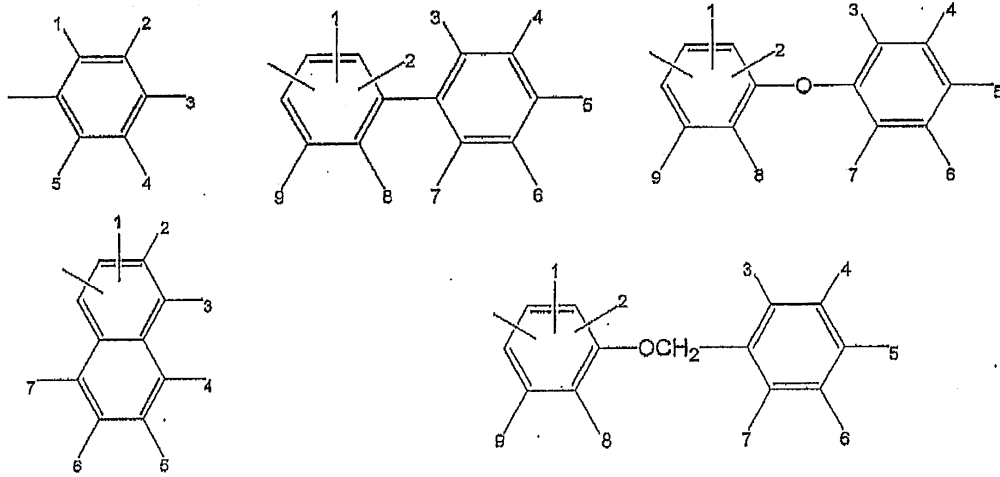
<化学式3>



該化学式3において、 m と n は各々0~10であり、
前記化学式2の(1a)において、 Y は下記化学式4で表される群から選択された何れか一つであり、

【化73】

<化学式4>

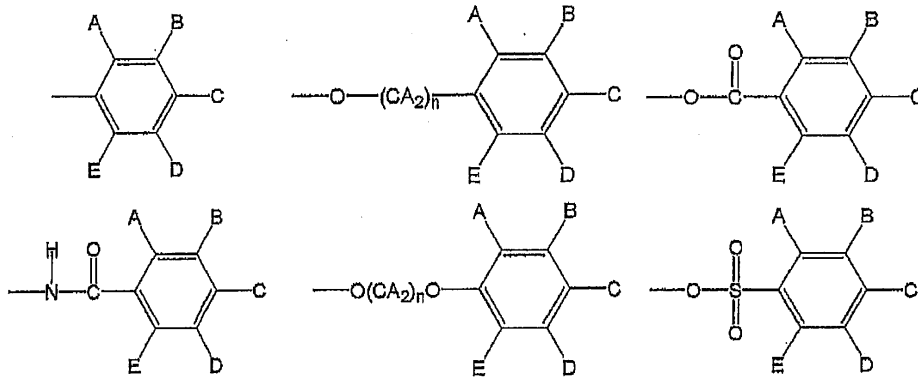
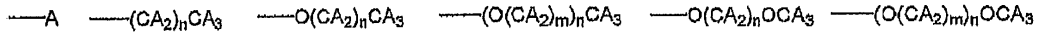


10

該化学式4において、1、2、3、4、5、6、7、8、9は、各々相互独立して、下記化学式5で表される群から選択された何れか一つであり、

【化74】

<化学式5>



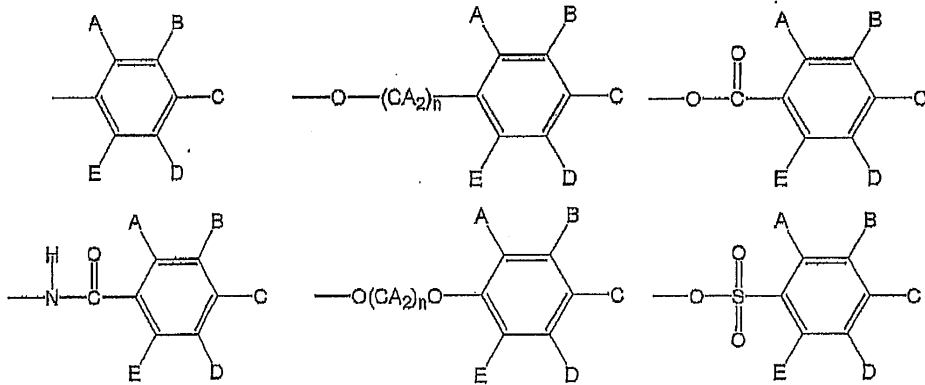
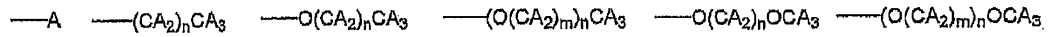
30

該化学式5において、mとnは各々0～10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃及びCH₃からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式2の(2a)と(3a)において、nは0～10であり、1、2、3、4、5は、各々相互独立して、下記化学式6で表される群から選択された何れか一つであり、

【化75】

<化学式6>



10

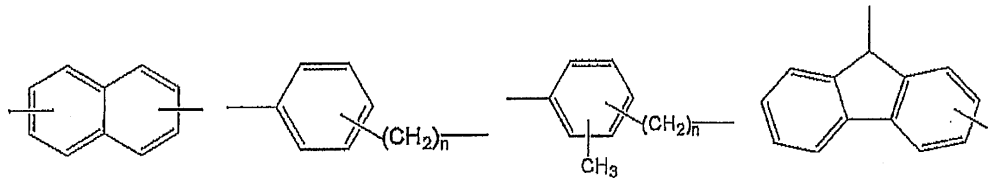
該化学式6において、 m と n は各々0~10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、 CH 、 CN 、 CF_3 及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つであり、

20

前記化学式2の(4a)において、Yは下記化学式7で表される群から選択された何れか一つであり、

【化76】

<化学式7>



30

該化学式7において、 n は0~10であり、

前記化学式2の(4a)において、1と2は各々相互独立して、下記化学式8で表される群から選択された何れか一つであり、

【化77】

<化学式8>



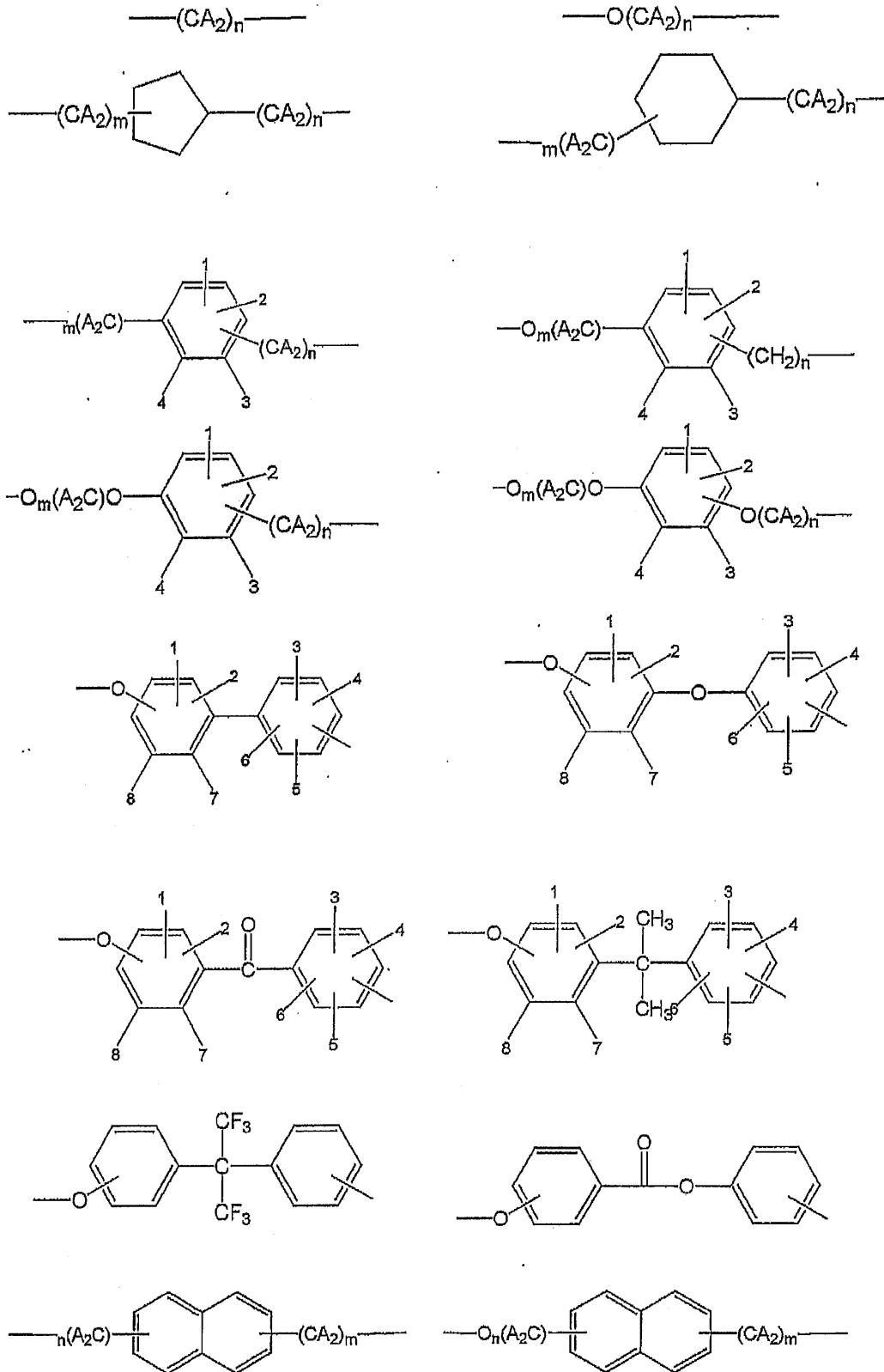
40

該化学式8において、AはH、F、 CH_3 、 CF_3 及び CN からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式13において、 R_8 と R_9 は各々相互独立して、下記化学式14で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 7 8】

<化学式 1 4>



該化学式 1 4 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、 A と 1、2、3、4、5、6、7、8 は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つであり、

10

20

30

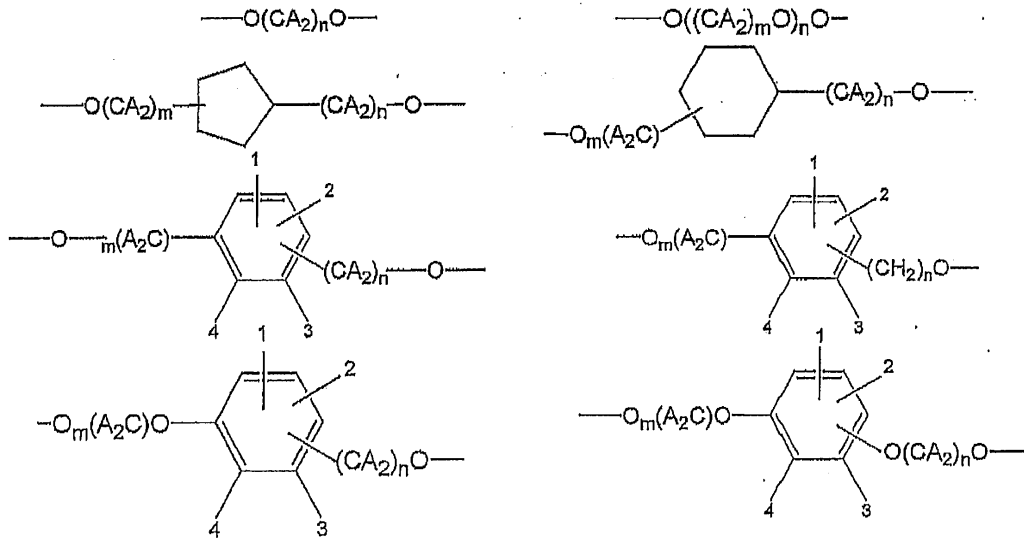
40

50

前記化学式 13 において、 R_{10} と R_{11} は各々相互独立して、下記化学式 15 で表される群から選択された何れか一つであり、

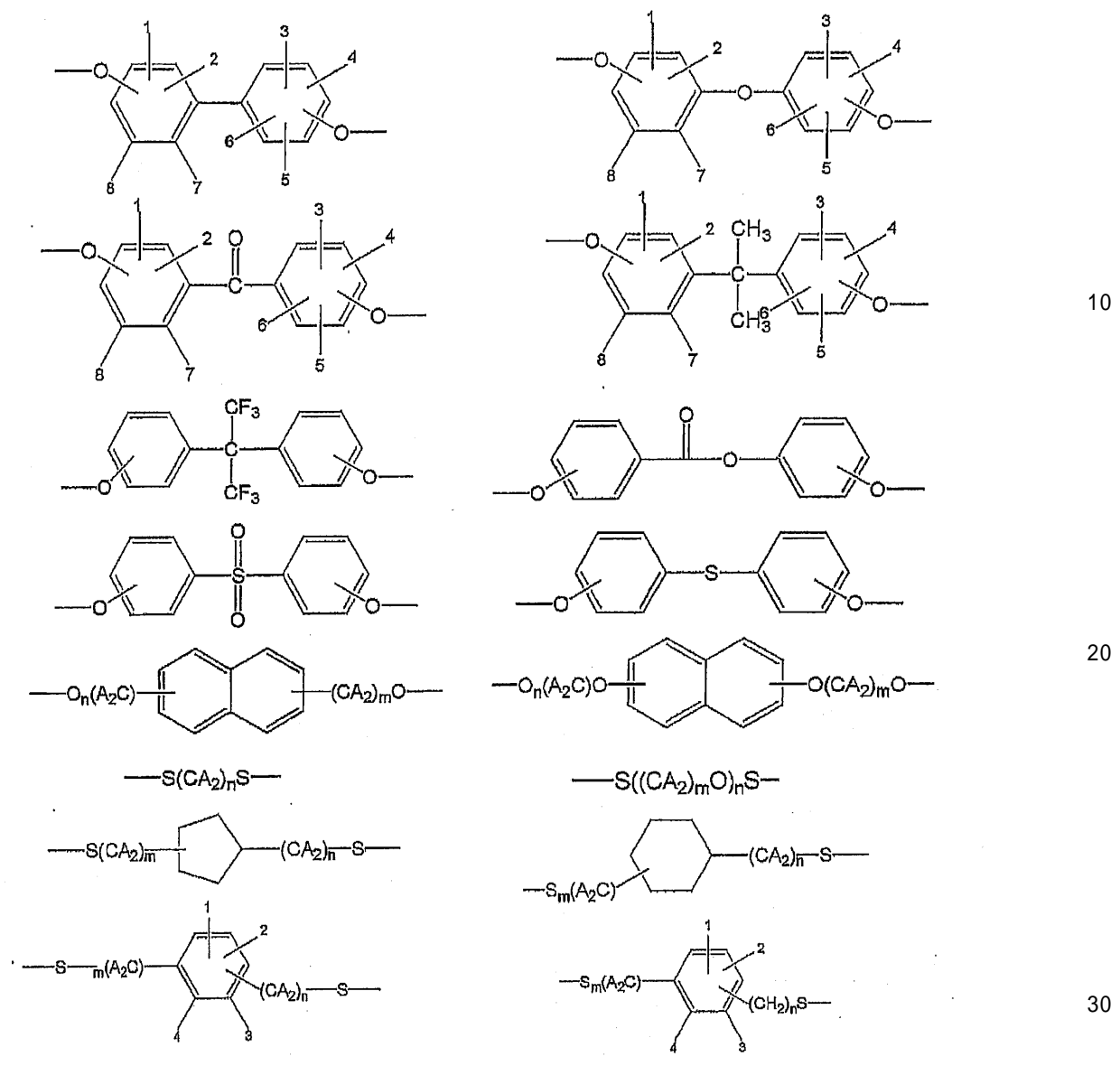
【化 79】

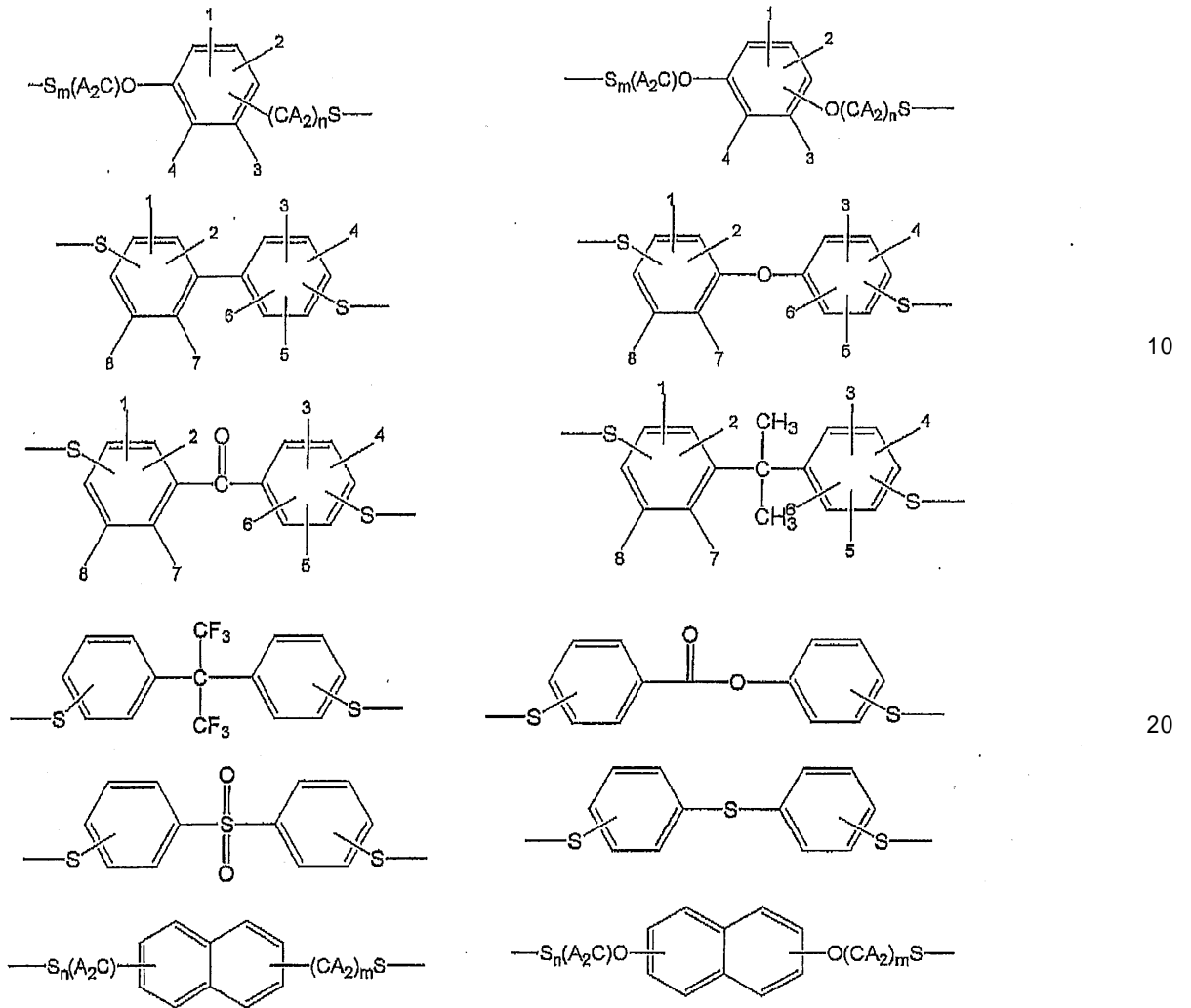
<化学式 15>



10

20





該化学式 15 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、 A と 1、2、3、4、5、6、7、8 は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つである。

【請求項 15】

(a) 光照射により架橋化反応が起こられる光活性側鎖を有する感光性ポリアミック酸溶液を用意する段階と、

(b) 前記感光性ポリアミック酸溶液金属薄膜の表面に塗布してコーティング膜を形成する段階と、

(c) 前記コーティング膜から溶媒を除去する段階と、

(d) 前記溶媒の除去されたコーティング膜を形成する感光性ポリアミック酸をイミド化して感光性ポリイミド系高分子を形成する段階と、

(e) 前記イミド化の前又は後にコーティング膜の表面に光を照射して、コーティング膜を形成する感光性ポリイミド系高分子を架橋化して柔軟性絶縁フィルムを形成する段階とを含む、

前記光活性側鎖は、下記化学式 2 で表される群から選択された何れか一つであり、

10

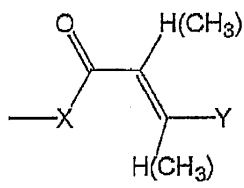
20

30

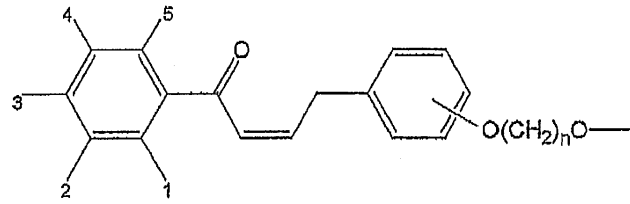
40

【化 8 0】

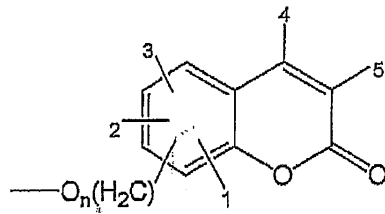
<化学式 2>



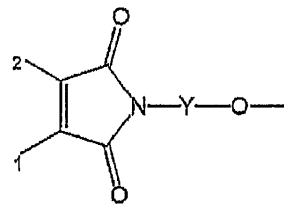
(1a)



(2a)



(3a)



(4a)

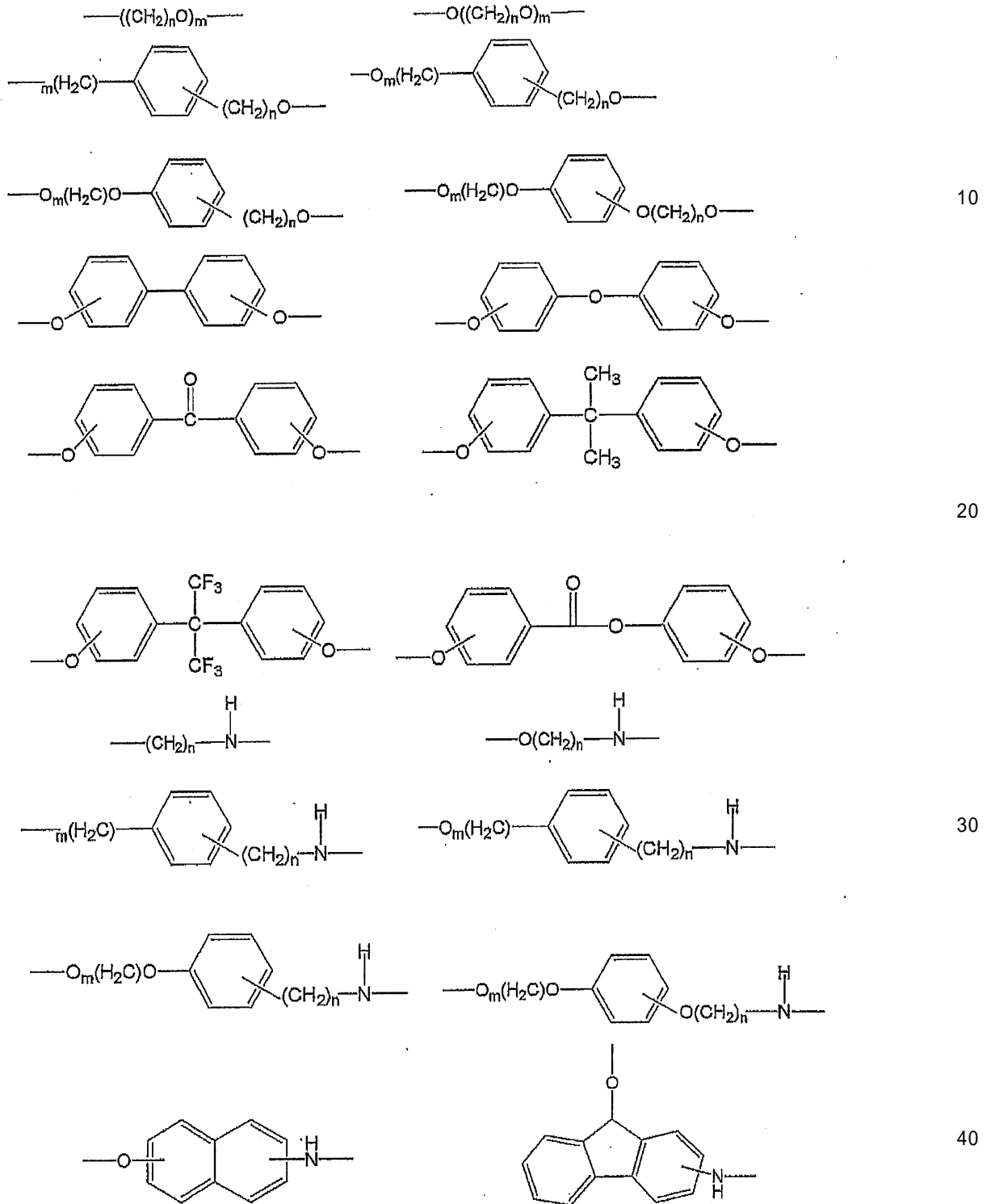
該化学式 2 の (1 a) において、X は下記化学式 3 で表される群から選択された何れか一つであり、

10

20

【化 8 1】

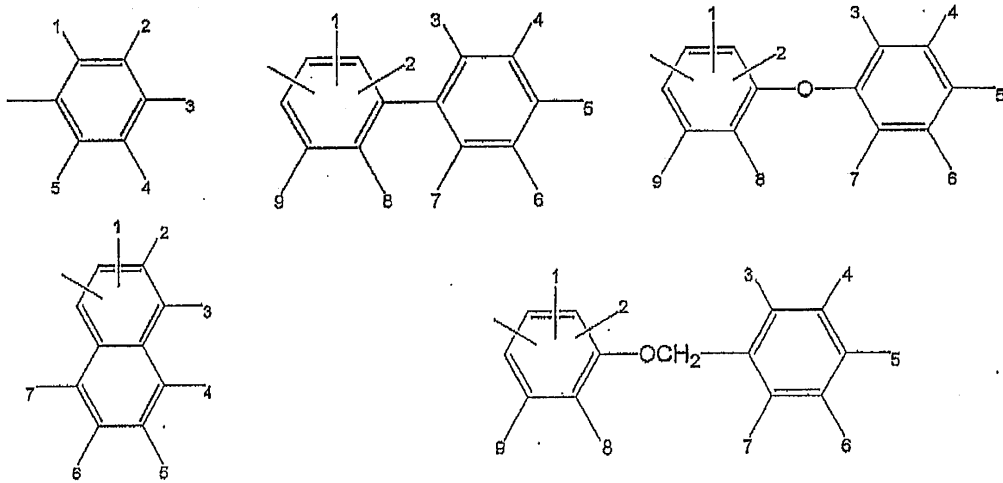
<化学式 3>



該化学式 3 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、
 前記化学式 2 の (1 a) において、 Y は下記化学式 4 で表される群から選択された何れか
 一つであり、

【化 8 2】

<化学式 4>

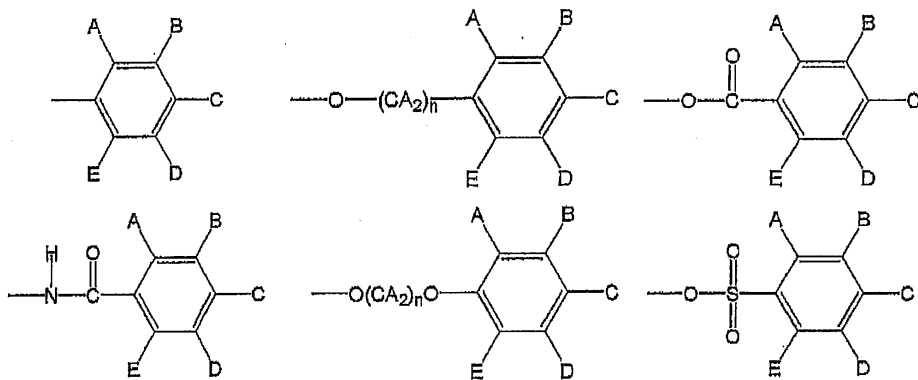
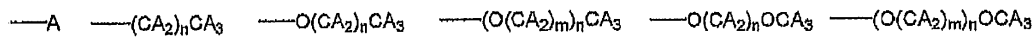


10

該化学式 4 において、1、2、3、4、5、6、7、8、9 は、各々相互独立して、下記化学式 5 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 8 3】

<化学式 5>



30

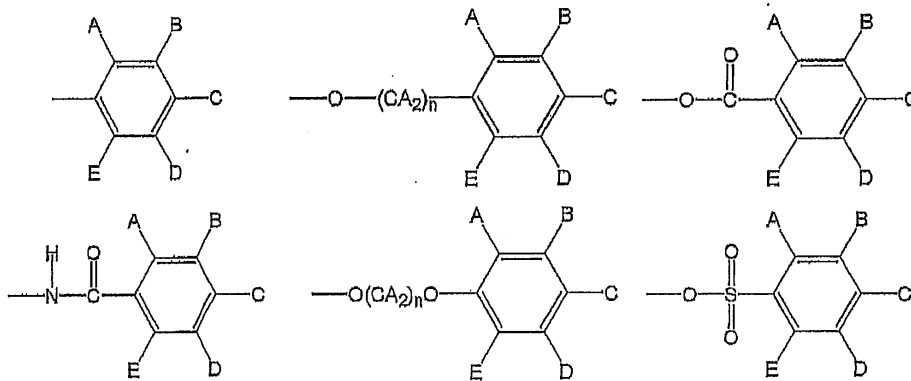
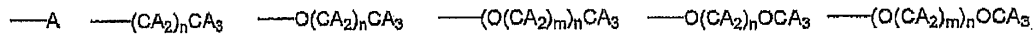
該化学式 5 において、m と n は各々 0 ~ 10 であり、A、B、C、D、E は、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃ 及び CH₃ からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 2 の (2 a) と (3 a) において、n は 0 ~ 10 であり、1、2、3、4、5 は、各々相互独立して、下記化学式 6 で表される群から選択された何れか一つであり、

40

【化 8 4】

<化学式 6>



10

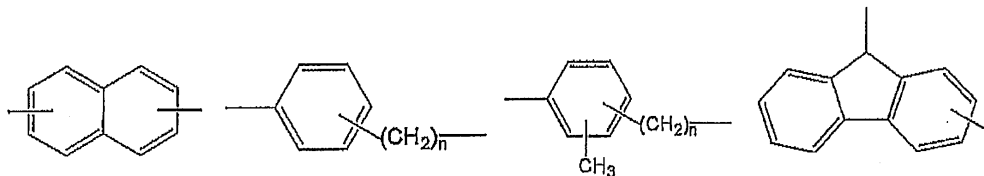
該化学式 6 において、m と n は各々 0 ~ 10 であり、A、B、C、D、E は、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃ 及び CH₃ からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 2 の (4 a) において、Y は下記化学式 7 で表される群から選択された何れか一つであり、

20

【化 8 5】

<化学式 7>



30

該化学式 7 において、n は 0 ~ 10 であり、

前記化学式 2 の (4 a) において、1 と 2 は各々相互独立して、下記化学式 8 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 8 6】

<化学式 8>



40

該化学式 8 において、A は H、F、CH₃、CF₃ 及び CN からなる群から選択された何れか一つであり、

前記感光性ポリイミド系高分子は、主鎖に光照射により架橋化反応が起こられる光活性側鎖を有するトリアジン環が導入されていることを特徴とする軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

【請求項 16】

(a) 光照射により架橋化反応が起こられる光活性側鎖を有する感光性ポリアミック酸溶液を用意する段階と、

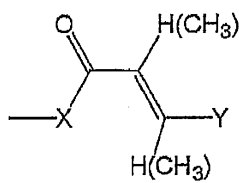
(b) 前記感光性ポリアミック酸溶液を保持体の表面に塗布してコーティング膜を形成する段階と、

50

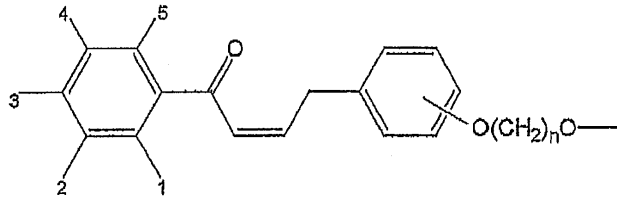
- (c) 前記コーティング膜から溶媒を除去する段階と、
 (d) 前記溶媒の除去されたコーティング膜を形成する感光性ポリアミック酸をイミド化して感光性ポリイミド系高分子を形成する段階と、
 (e) 前記イミド化の前又は後にコーティング膜の表面に光を照射して、コーティング膜を形成する感光性高分子を架橋化させて柔軟性絶縁フィルムを形成する段階と、
 (f) 前記柔軟性絶縁フィルムを保持体から剥離する段階と、
 (g) 接着剤を用いて前記剥離された柔軟性絶縁フィルムと金属薄膜とを接着させる段階とを含み、
 前記光活性側鎖は、下記化学式 2 で表される群から選択された何れか一つであり、
 【化 8 7】

10

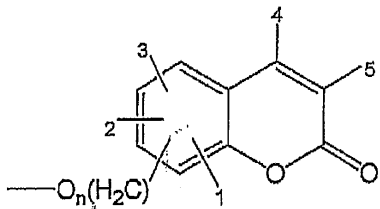
<化学式 2>



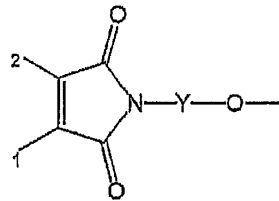
(1a)



(2a)



(3a)



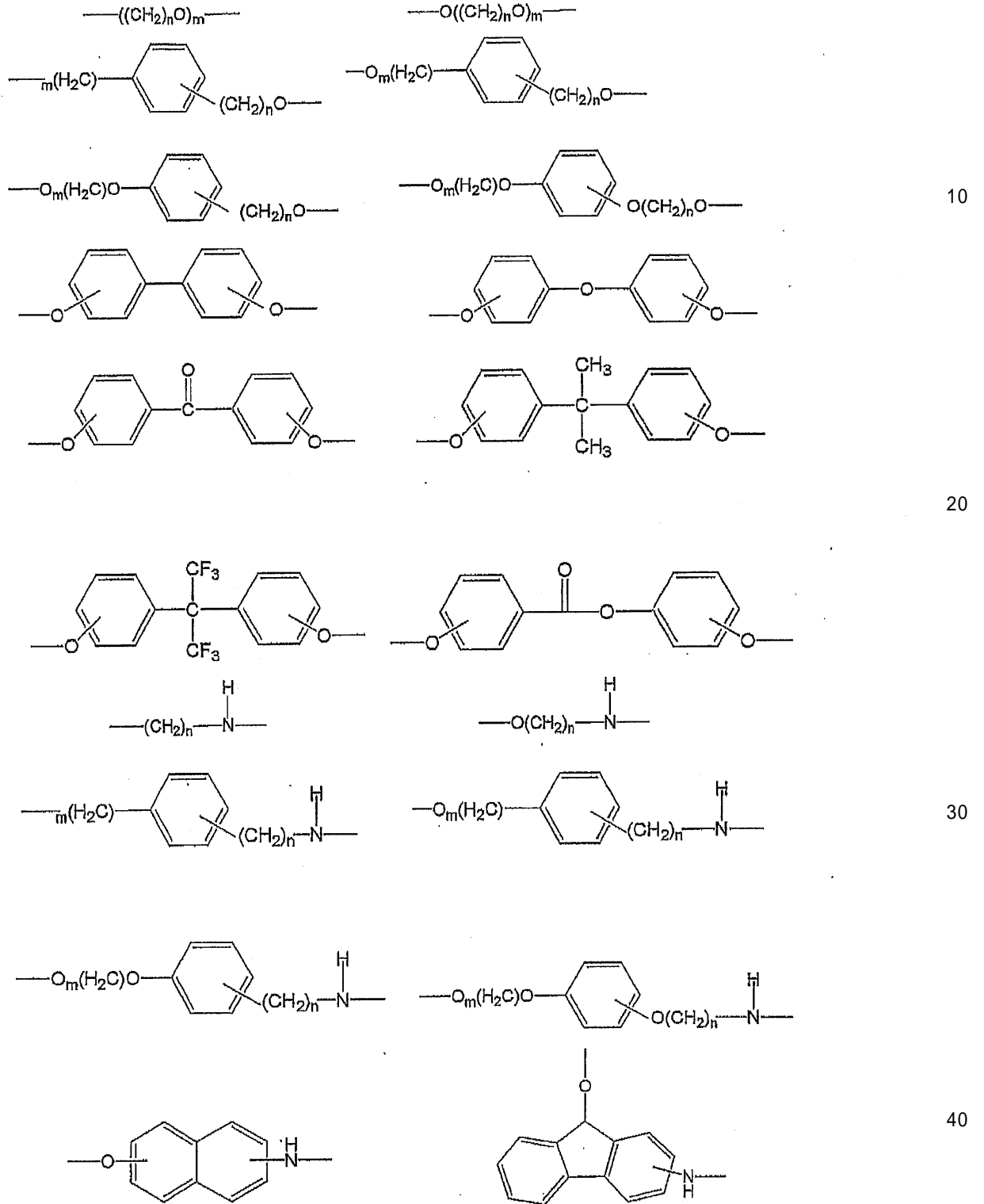
(4a)

20

該化学式 2 の (1 a) において、X は下記化学式 3 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 8 8】

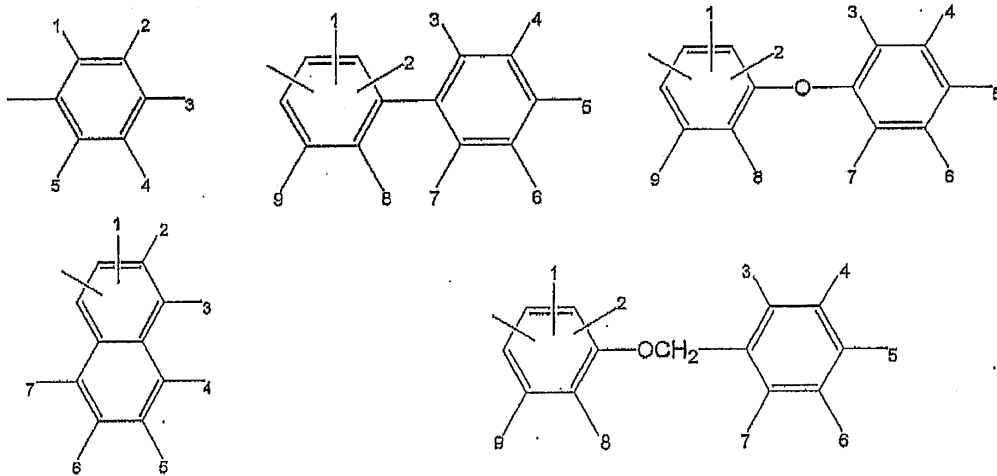
<化学式 3>



該化学式 3 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、
 前記化学式 2 の (1 a) において、 Y は下記化学式 4 で表される群から選択された何れか
 一つであり、

【化 8 9】

<化学式 4>

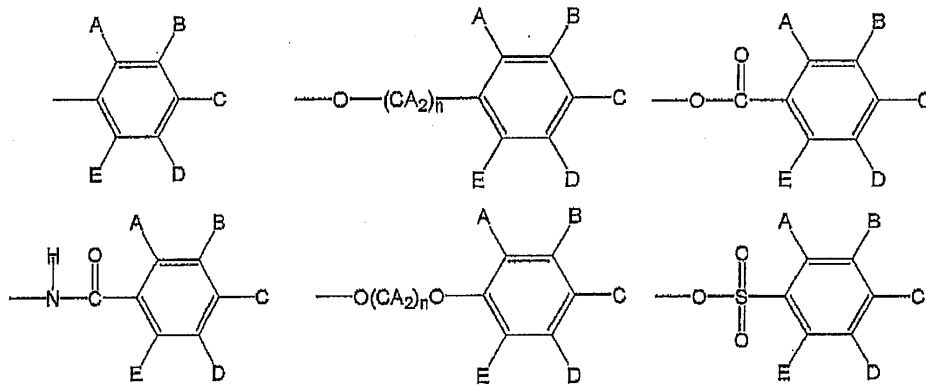
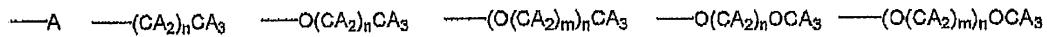


10

該化学式 4 において、1、2、3、4、5、6、7、8、9 は、各々相互独立して、下記化学式 5 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 9 0】

<化学式 5>



20

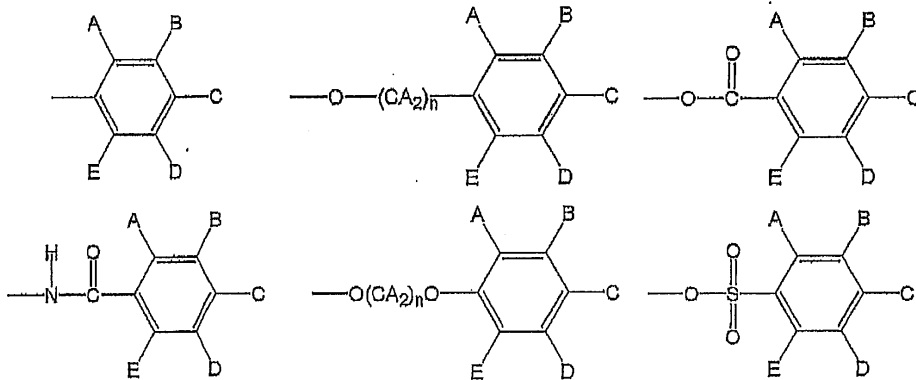
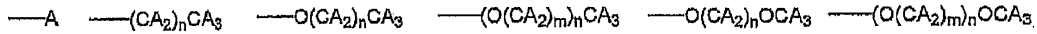
30

該化学式 5 において、m と n は各々 0 ~ 10 であり、A、B、C、D、E は、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃ 及び CH₃ からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 2 の (2 a) と (3 a) において、n は 0 ~ 10 であり、1、2、3、4、5 は、各々相互独立して、下記化学式 6 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 9 1】

<化学式 6>



10

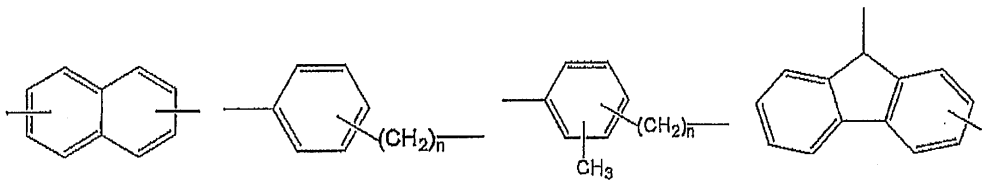
該化学式 6 において、 m と n は各々 $0 \sim 10$ であり、 A 、 B 、 C 、 D 、 E は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つであり、

前記化学式 2 の (4 a) において、 Y は下記化学式 7 で表される群から選択された何れか一つであり、

20

【化 9 2】

<化学式 7>



該化学式 7 において、 n は $0 \sim 10$ であり、

30

前記化学式 2 の (4 a) において、 1 と 2 は各々相互独立して、下記化学式 8 で表される群から選択された何れか一つであり、

【化 9 3】

<化学式 8>



該化学式 8 において、 A は H 、 F 、 CH_3 、 CF_3 及び CN からなる群から選択された何れか一つであり、

40

前記感光性ポリイミド系高分子は、主鎖に光照射により架橋化反応が起こられる光活性側鎖を有するトリアジン環が導入されていることを特徴とする軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

【請求項 17】

前記金属薄膜の材質は、銅、白金、金、銀、アルミニウムからなる群から選択された何れか一つであることを特徴とする請求項 10、11、15、及び 16 の何れか一つに記載の軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

【請求項 18】

前記金属薄膜の厚さは、 $0.1 \sim 500 \mu m$ であることを特徴とする請求項 10、11

50

、15、及び16の何れか一つに記載の軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

【請求項19】

前記柔軟性絶縁フィルムは、1nm～10cmの厚さであることを特徴とする請求項10、11、15、及び16の何れか一つに記載の軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

【請求項20】

前記感光性高分子は、数平均分子量(Mn)が1000ないし1000000であることを特徴とする請求項10、11、15、及び16の何れか一つに記載の軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、軟性金属薄膜積層フィルム及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、電子産業分野では電子機器類の超小型化、高集積化、簡略化、高性能化につれ、薄くて屈曲性よく軽量の特徴を有する軟性回路基板が脚光を浴びており、このような軟性回路基板は軟性金属薄膜積層フィルムを原板として用いている。

【0003】

軟性金属薄膜積層フィルムは、柔軟性基材フィルムと、銅やアルミニウムなどからなる導電性金属薄膜とが積層された形態で製造され、柔軟性基材フィルムと導電性金属薄膜との間に接着剤が用いられることもある。即ち、基材フィルム-接着剤-金属薄膜で積層された3層構造またはこれが繰り返した構造や、接着剤無しに基材フィルム-金属薄膜で形成された2層構造またはこれが繰り返した構造となっている。

20

【0004】

軟性金属薄膜積層フィルムに用いられる基材フィルムの材料としては、特有の屈曲性を与えるために、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルイミドなどの有機高分子物質が用いられている。基材フィルムは、絶縁性のみならず工程中に使用される高温条件や化学薬品に対する耐久性にも優れなければならない。寸法安定性、耐熱性、誘電率、高い機械的強度、耐溶剤性、はんだ付け安定性などの物性を備えなければならない。

30

【0005】

しかしながら、通常用いられる従来の基材フィルムは、屈曲性は良いが線膨張係数が大きい。従って、これを基材フィルムとして用いた軟性金属薄膜積層フィルムは、反りや捻れが生じ易い問題点を有しており、寸法安定性、耐熱性、誘電率などの物性が所望する程度に及ばない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明が達成しようとする技術的課題は、前記のような問題点を解決するために、寸法安定性など物性が向上し、反りまたは捻れ現象が最小化された軟性金属薄膜積層フィルム及びその製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記技術的課題を達成するために、本発明による軟性金属薄膜積層フィルムは、金属薄膜と、前記金属薄膜の表面に積層されており、光照射により架橋化反応が起こられる光活性側鎖を有する感光性高分子の光架橋反応で形成された柔軟性絶縁フィルムとを含む。

【0008】

また、本発明による軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法は、光照射により架橋化反応が起こられる光活性側鎖を有する感光性高分子を用意する段階と、前記感光性高分子を溶媒に溶解させて感光性高分子溶液を製造する段階と、前記感光性高分子溶液を金属薄膜の

50

表面に塗布してコーティング膜を形成する段階と、前記コーティング膜から溶媒を除去する段階と、前記溶媒の除去されたコーティング膜の表面に光を照射して、コーティング膜を形成する感光性高分子を架橋化させて柔軟性絶縁フィルムを形成する段階とを含む。

【0009】

本発明の他の側面によると、本発明による軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法は、光照射により架橋化反応が起こられる光活性側鎖を有する感光性高分子を用意する段階と、前記感光性高分子を溶媒に溶解させて感光性高分子溶液を製造する段階と、前記感光性高分子溶液を保持体の表面に塗布してコーティング膜を形成する段階と、前記コーティング膜から溶媒を除去する段階と、前記溶媒の除去されたコーティング膜の表面に光を照射して、コーティング膜を形成する感光性高分子を架橋化させて柔軟性絶縁フィルムを形成する段階と、前記柔軟性絶縁フィルムを保持体から剥離する段階と、接着剤を用いて前記剥離された柔軟性絶縁フィルムと金属薄膜とを接着させる段階とを含む。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下本発明による軟性金属薄膜積層フィルム及びその製造方法について詳しく説明する。

【0011】

先ず、本明細書で使用される化学構造式のうち、ベンゼン環など環構造の置換基がその環を貫通することと表示された場合、その置換基は他の置換基で置換されなかった環の炭素位置の如何なる位置にも置換され得るということを意味する。即ち、既に定められた位置に置換された置換基との関係において、オルト(ortho)、メタ(meta)、パラ(para)など如何なる位置にも置換され得ることを示すことである。

20

【0012】

本発明による軟性金属薄膜積層フィルムは、金属薄膜と、前記金属薄膜に積層された柔軟性絶縁フィルムとを含む。

【0013】

なお、本発明による軟性金属薄膜積層フィルムは、前記金属薄膜と前記柔軟性絶縁フィルムとの間に接着剤層の介在可否によって金属薄膜と柔軟性絶縁フィルムのみでなる2層構造、或いは金属薄膜と柔軟性絶縁フィルムとの間に接着剤層がさらに含まれている3層構造でもよい。

30

【0014】

前記柔軟性絶縁フィルムは、光照射により架橋化反応が起こられる光活性側鎖を有する感光性高分子の光架橋反応で形成されたものである。従って、前記光活性側鎖は、紫外線のような特定波長の光を吸収して、高分子鎖の間に光二量化、光交差結合のような架橋化反応を起こさなければならないが、このような光活性側鎖の例としては、シンナメート、カルコン、クマリル、マレイミドなどのアルケン誘導体またはアルキン誘導体などが挙げられる。

【0015】

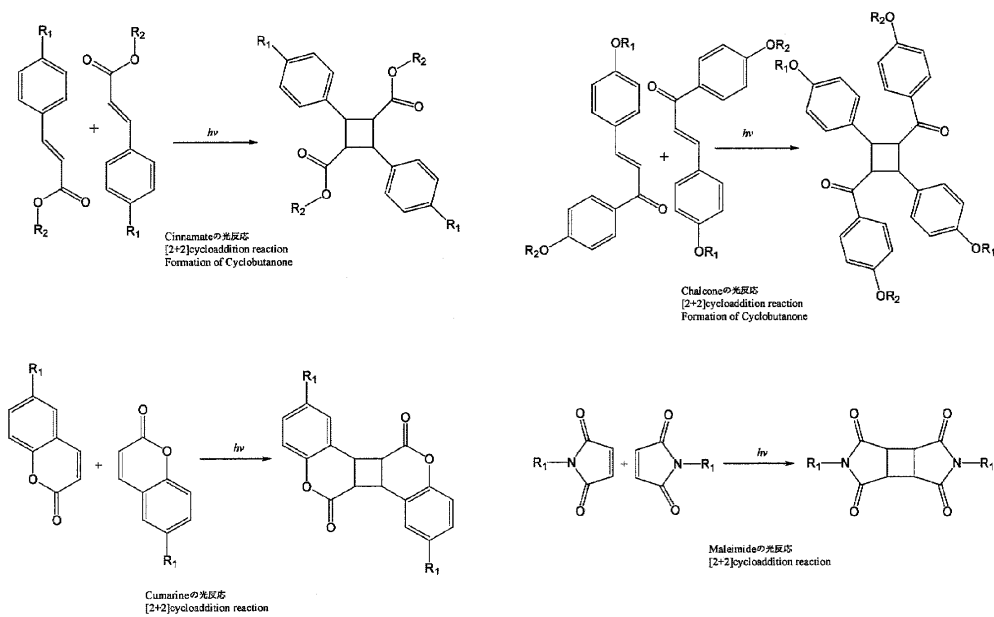
前記光活性側鎖は、紫外線などの光によりこれらの中で付加環化反応(cycloaddition)が起こられて高分子鎖の間に架橋化が行われる。このような側鎖の間で起こり光架橋化反応の例を以下の反応式1に表す。

40

【0016】

【化1】

<反応式1>



10

20

【0017】

一方、前記感光性高分子は耐熱性などの物性に優れたものであって、例えばポリシアヌレート系、ポリ(アミド-イミド)系、ポリエステル系、ポリ(チオ)エーテル系、ポリイミド系高分子などであることが望ましい。特に、本発明においては、前記感光性高分子の主鎖にトリアジン環が導入されていることがさらに望ましいが、これは、トリアジン環が六角形の芳香族化合物であって、三つの窒素原子を含んでいるため電子を引き寄せる能力に優れ、このようなトリアジン環が主鎖に導入されると、高分子樹脂の耐熱性、誘電率などの物性が向上されるからである。

【0018】

また、トリアジン環の側鎖に光活性官能基が含まれている場合には、光活性側鎖で起こる光架橋化反応が促進されるため、本発明においては、前述した光活性側鎖がトリアジン環に導入されており、このようなトリアジン環が高分子の主鎖を形成している感光性高分子を用いることがより望ましい。

【0019】

本発明において、前記感光性高分子の数平均分子量は、1000ないし1000000ほどが望ましい。また、前記感光性高分子から形成された柔軟性絶縁フィルムは、1nmないし10cmの厚さを有することが望ましい。

【0020】

本発明において、前記金属薄膜の材料としては、銅、白金、金、銀、アルミニウムなどが望ましいが、特にコスト対比性能に優れた銅を用いることがさらに望ましい。通常用いられる前記金属薄膜の厚さは、0.1~500 μm ほどである。

【0021】

一方、本発明による軟性金属薄膜積層フィルムは、前述したように接着剤層がさらに備えられるが、前記接着剤は軟性金属薄膜積層フィルムの製造に通常用いられるものであって、例えばアクリル系、シリコン系又はエポキシ系の接着剤などである。

【0022】

このように、本発明による軟性金属薄膜積層フィルムは、高分子の光架橋化された材料を柔軟性絶縁フィルムとして備えることにより寸法安定性が向上するため、反り、捻じれなどの現象が最小化されるなど物性に優れる。

30

40

50

【 0 0 2 3 】

以下では、本発明において柔軟性絶縁フィルムが形成できる望ましい形態の感光性高分子として、光活性側鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入された感光性高分子を例を挙げて説明する。

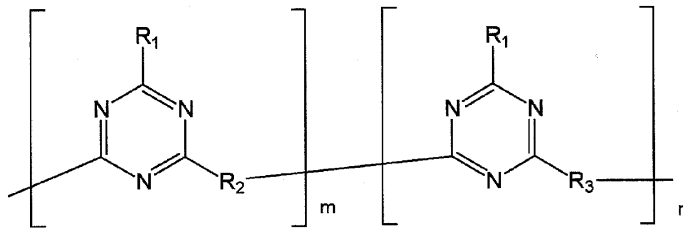
【 0 0 2 4 】

本発明において、望ましい感光性ポリシアヌレート系高分子の構造式は、下記化学式 1 で表される。

【 0 0 2 5 】

【化 2】

<化学式 1>



10

【 0 0 2 6 】

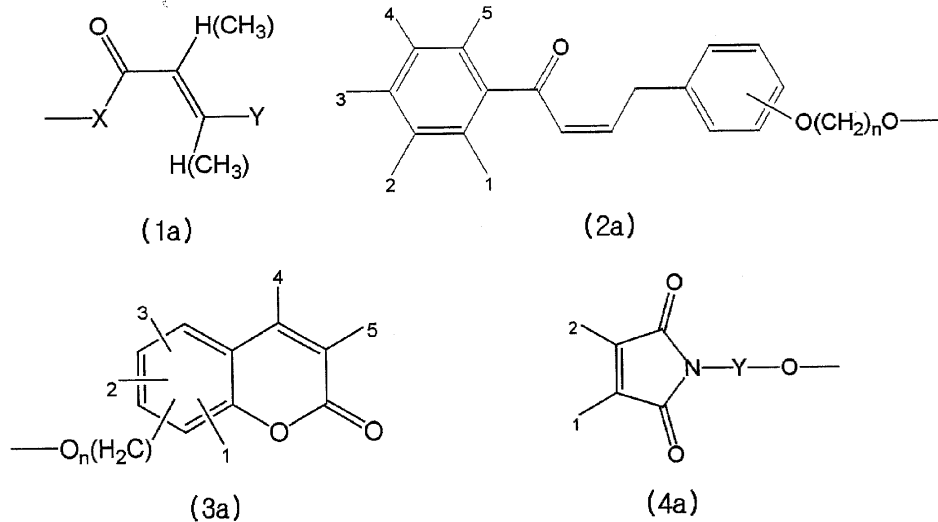
該化学式 1 において、 $m + n = 1$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 及び $0 \leq n \leq 1$ であり、 R_1 は光活性側鎖にして各々相互独立して、下記化学式 2 の (1 a) ないし (4 a) からなる群から選択された何れか一つである。

20

【 0 0 2 7 】

【化 3】

<化学式 2>



30

40

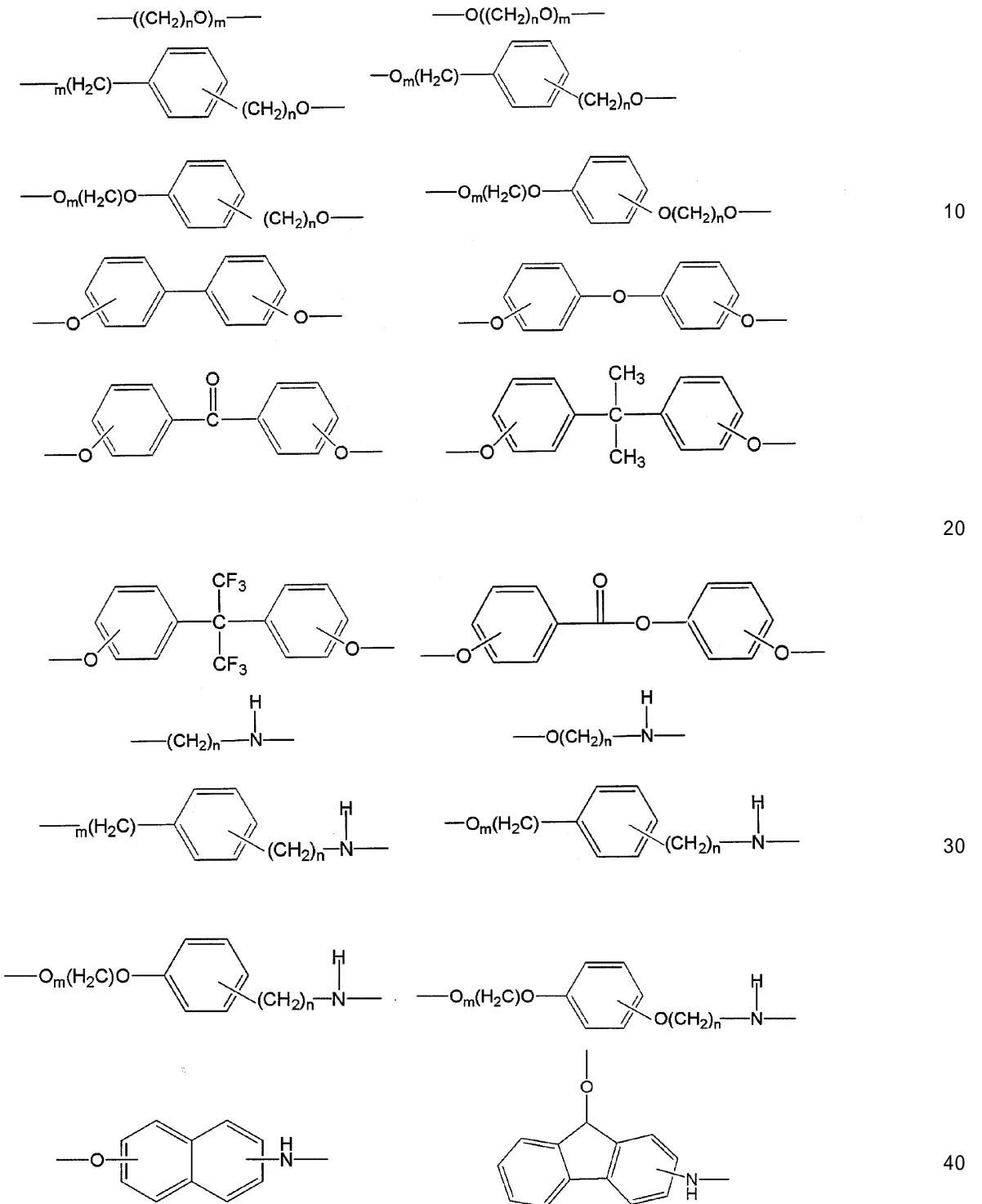
【 0 0 2 8 】

該化学式 2 の (1 a) において、 X は下記化学式 3 で表される群から選択された何れか一つであり、

【 0 0 2 9 】

【化4】

<化学式3>



【0030】

該化学式3において、mとnは各々0～10である。

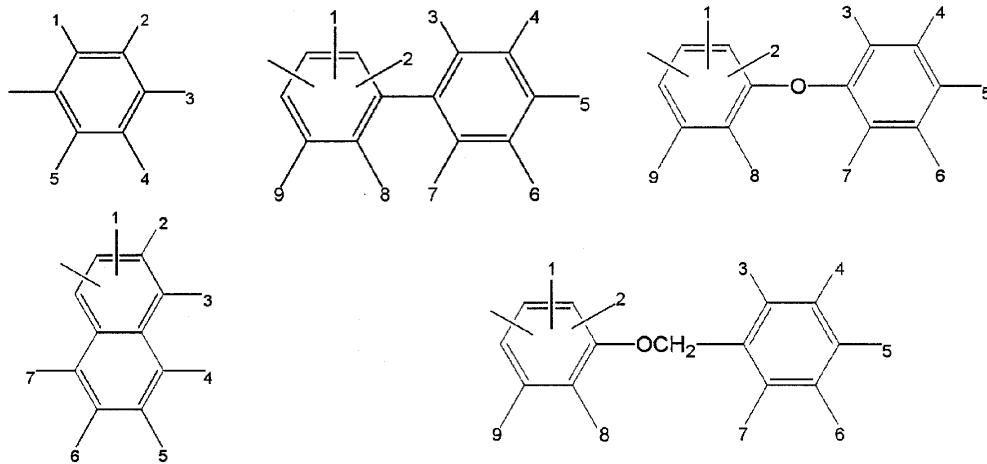
【0031】

前記化学式2の(1a)において、Yは下記化学式4で表される群から選択された何れか一つであり、

【0032】

【化5】

<化学式4>



10

【0033】

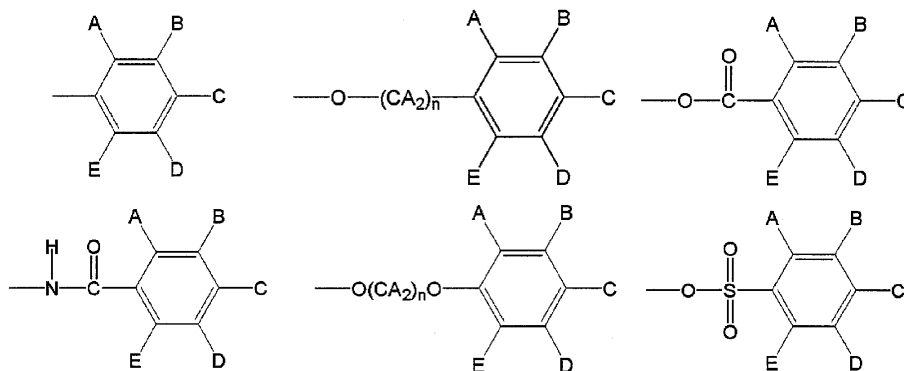
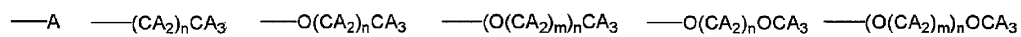
該化学式4において、1、2、3、4、5、6、7、8、9は、各々相互独立して、下記化学式5で表される群から選択された何れか一つである。

20

【0034】

【化6】

<化学式5>



30

【0035】

該化学式5において、mとnは各々0~10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃及びCH₃からなる群から選択された何れか一つである。

40

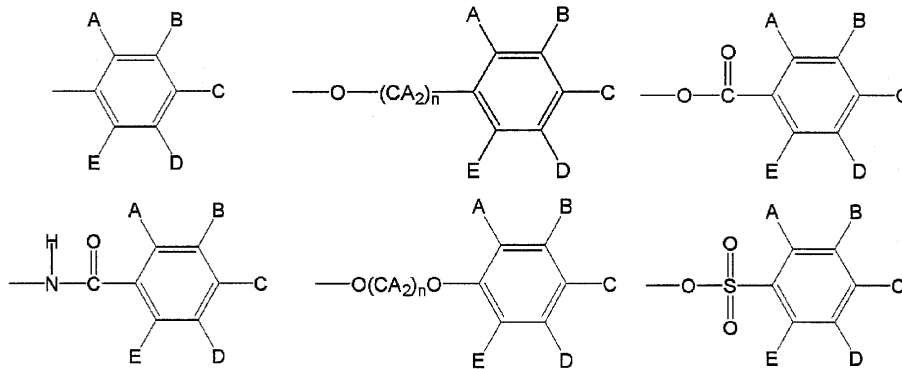
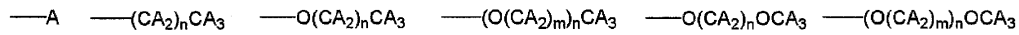
【0036】

前記化学式2の(2a)と(3a)において、nは0~10であり、1、2、3、4、5は、各々相互独立して、下記化学式6で表される群から選択された何れか一つであり、

【0037】

【化7】

<化学式6>



10

【0038】

該化学式6において、mとnは各々0～10であり、A、B、C、D、Eは、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、CF₃及びCH₃からなる群から選択された何れか一つである。

20

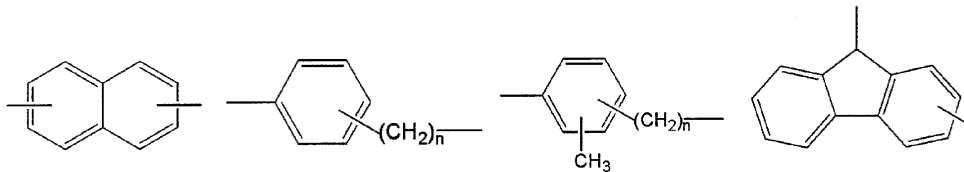
【0039】

前記化学式2の(4a)において、Yは下記化学式7で表される群から選択された何れか一つであり、

【0040】

【化8】

<化学式7>



30

【0041】

該化学式7において、nは0～10である。

【0042】

前記化学式2の(4a)において、1と2は各々相互独立して、下記化学式8で表される群から選択された何れか一つであり、

40

【0043】

【化9】

<化学式8>



50

【 0 0 4 4 】

該化学式 8 において、A は H、F、 CH_3 、 CF_3 及び CN からなる群から選択された何れか一つである。

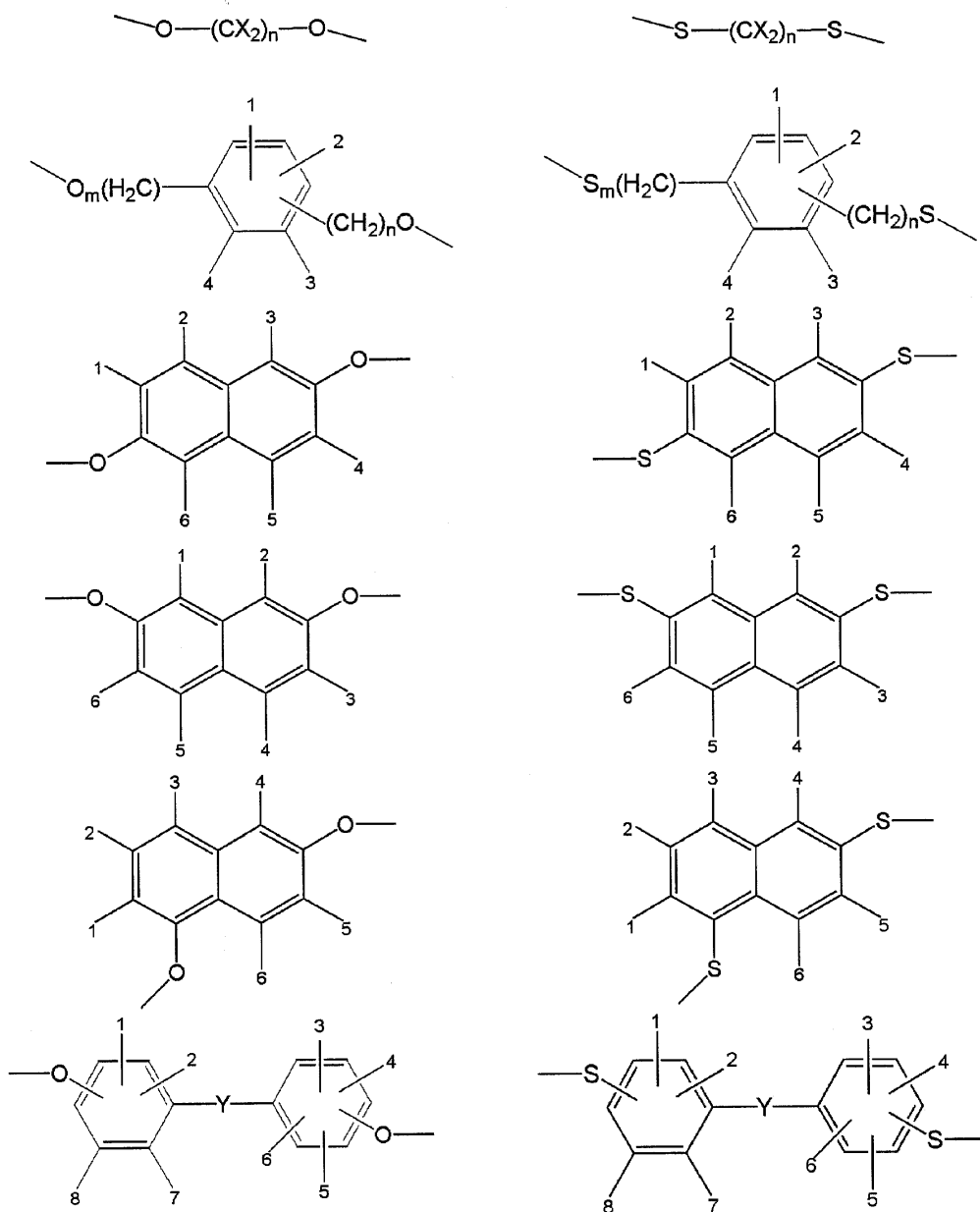
【 0 0 4 5 】

前記化学式 1 において、 R_2 と R_3 は各々相互独立して、下記化学式 9 で表される群から選択された何れか一つであり、

【 0 0 4 6 】

【 化 1 0 】

<化学式 9>



【 0 0 4 7 】

該化学式 9 において、m と n は各々 0 ~ 10 であり、1、2、3、4、5、6、7、8 は、各々相互独立して、H、F、Cl、CN、 CH_3 、 OCH_3 、及び CF_3 からなる群から選択された何れか一つであり、X は H、F、Cl、CN、 CH_3 、 OCH_3 、及び CF_3 からなる群から選択された何れか一つであり、Y は CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O、S、 SO_2 、CO、及び CO_2 からなる群から選択された何れか一つである

10

20

30

40

50

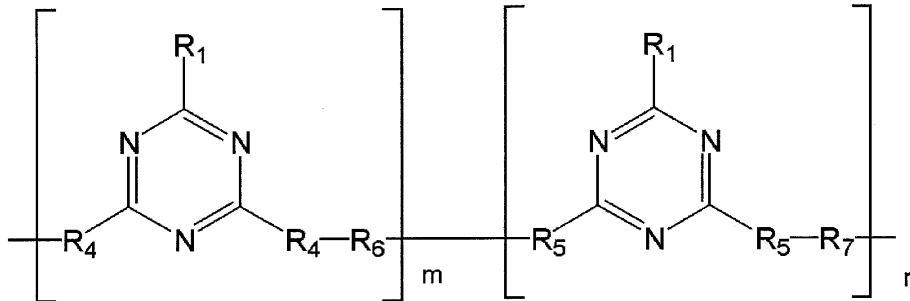
【0048】

本発明において、望ましい感光性ポリエステル系高分子の構造式は、下記化学式10で表される。

【0049】

【化11】

<化学式10>



10

【0050】

該化学式10において、 $m + n = 1$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 及び $0 \leq n \leq 1$ であり、 R_1 は光活性側鎖として各々相互独立して、前述した化学式2の(1a)ないし(4a)で表される群から選択された何れか一つであり、化学式2の具体的な構造は前記化学式3ないし8で説明したようである。

20

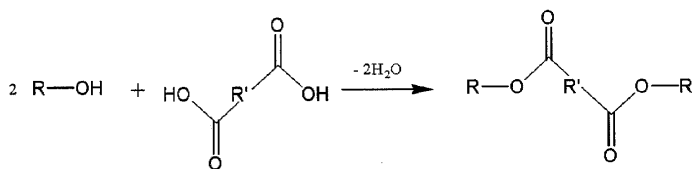
【0051】

一方、前記化学式10において、エステル結合は、アルコールとカルボキシル酸の反応から得られるものであって、その反応の一般的な形態は次の反応式2のようである。

【0052】

【化12】

<反応式2>



30

【0053】

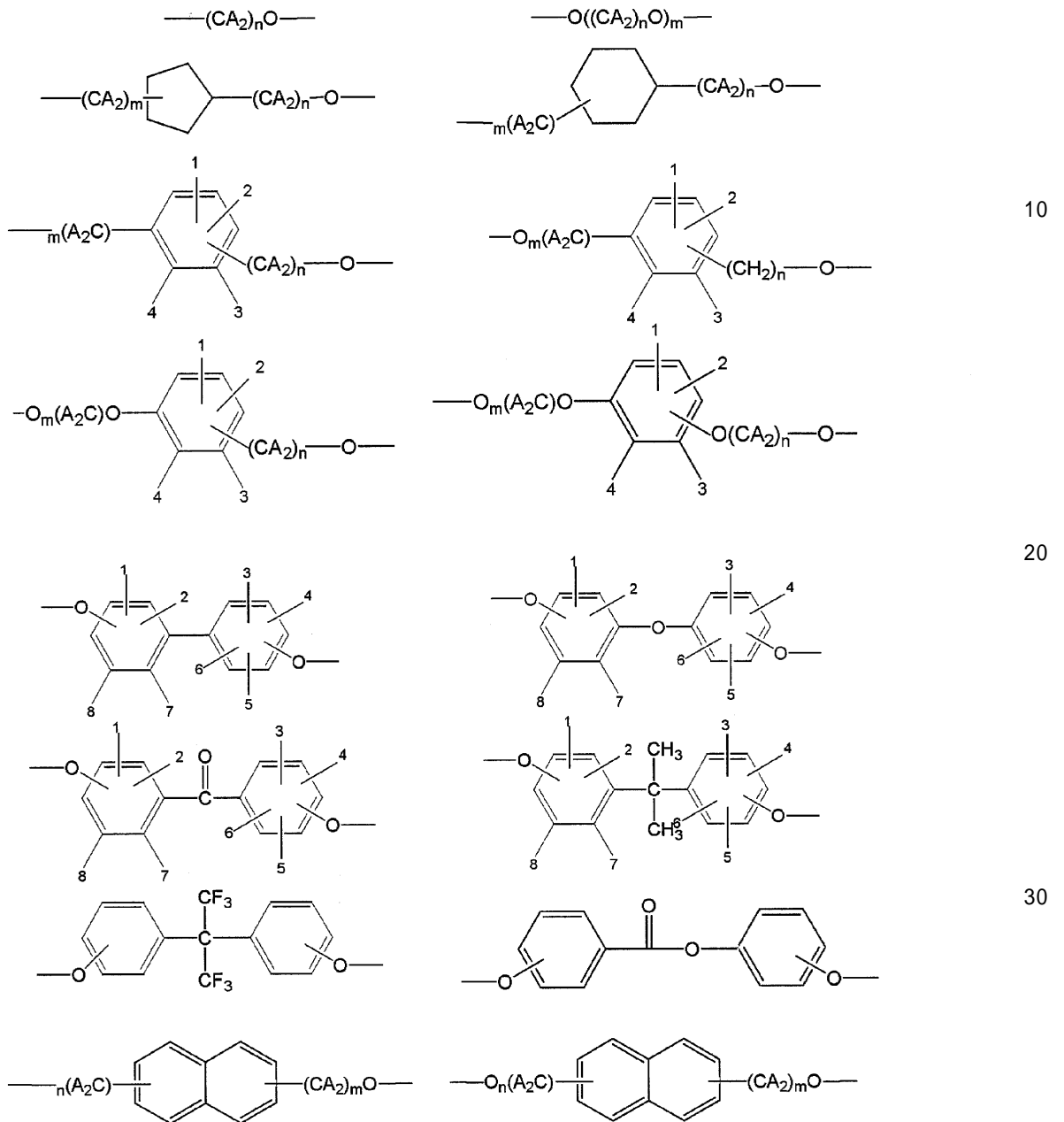
前記化学式10において、 R_4 と R_5 は各々相互独立して、下記化学式11で表される群から選択された何れか一つである。

40

【0054】

【化 1 3】

<化学式 1 1 >



【 0 0 5 5 】

該化学式 1 1 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、 A と 1、2、3、4、5、6、7、8 は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、及び CH_3 からなる群から
 40 選択された何れか一つである。

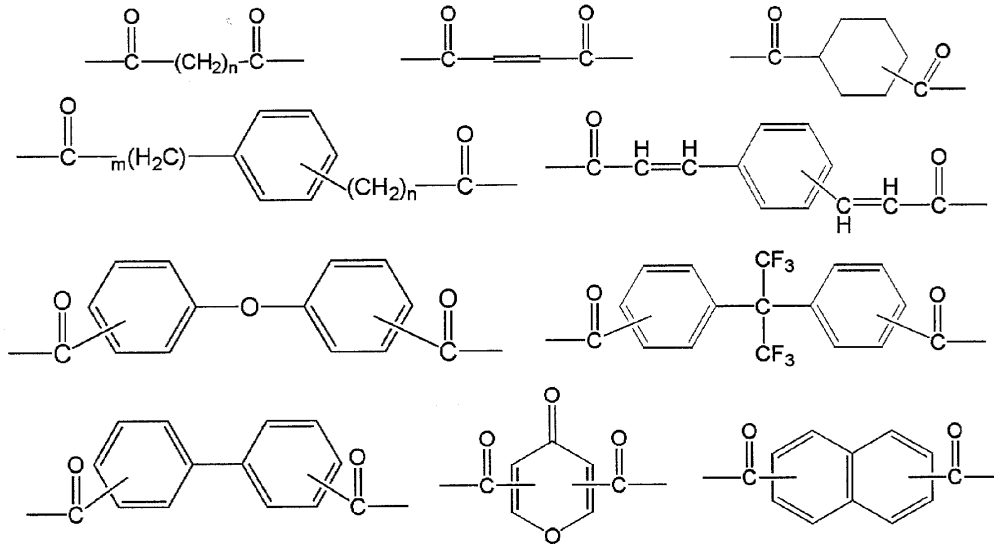
【 0 0 5 6 】

前記化学式 1 0 において、 R_6 と R_7 は各々相互独立して、下記化学式 1 2 で表される
 群から選択された何れか一つであり、

【 0 0 5 7 】

【化 1 4】

<化学式 1 2>



10

【0058】

該化学式 1 2 において、 m と n は各々 0 ~ 10 である。

20

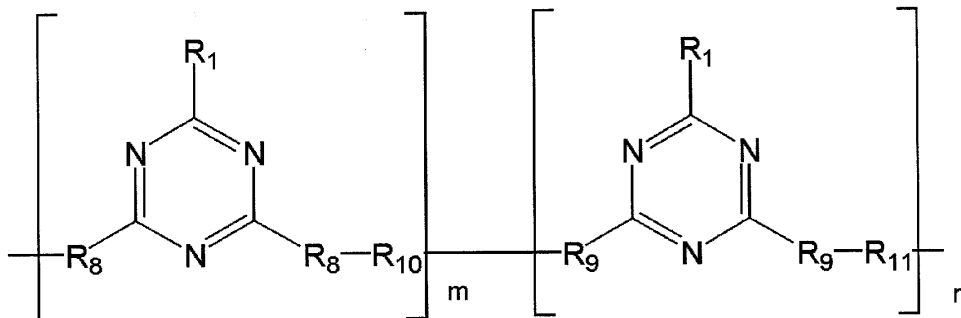
【0059】

本発明において、望ましい感光性ポリ(チオ)エーテル系高分子の構造式は、下記化学式 1 3 で表される。

【0060】

【化 1 5】

<化学式 1 3>



30

【0061】

該化学式 1 3 において、 $m + n = 1$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 及び $0 \leq n \leq 1$ であり、 R_1 は光活性側鎖として各々相互独立して、前述した化学式 2 の (1 a) ないし (4 a) で表される群から選択された何れか一つであり、化学式 2 の具体的な構造は前記化学式 3 ないし 8 で説明したようである。

40

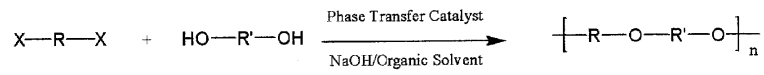
【0062】

一方、前記化学式 1 3 において、エーテル結合は、ハライドとアルコールの反応から得られるものであって、その反応の一般的な形態は次の反応式 3 のようである。

【0063】

【化16】

<反応式3>



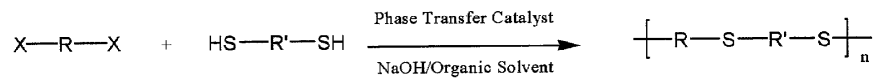
【0064】

また、前記化学式13において、チオエーテル結合は、ハライドとチオアルコールの反応から得られるものであって、その反応の一般的な形態は次の反応式4のようである。 10

【0065】

【化17】

<反応式4>



20

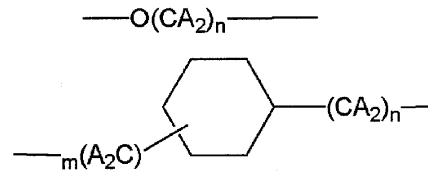
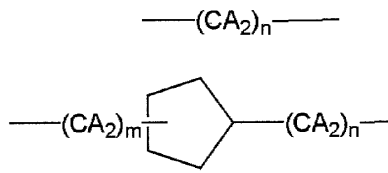
【0066】

前記化学式13において、R₈とR₉は各々相互独立して、下記化学式14で表される群から選択された何れか一つである。

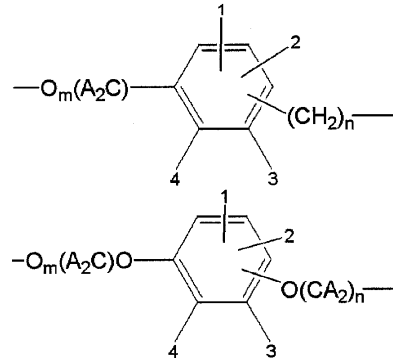
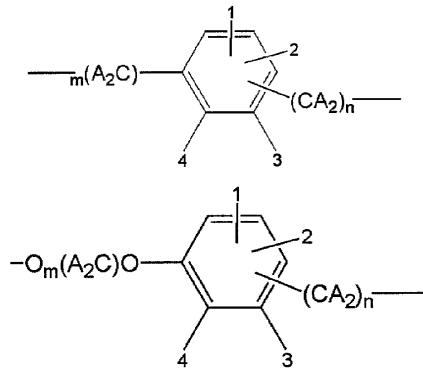
【0067】

【化 1 8】

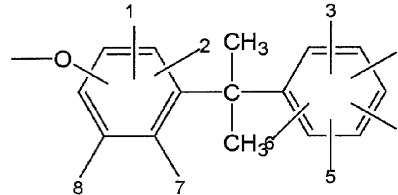
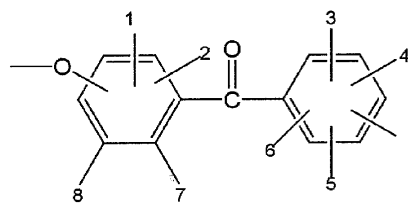
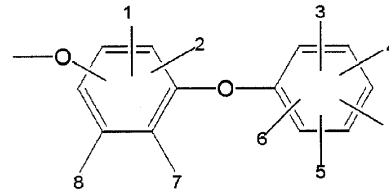
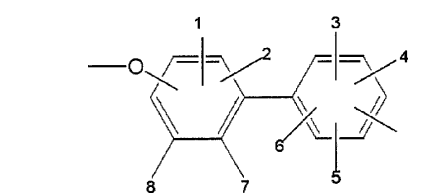
<化学式 1 4>



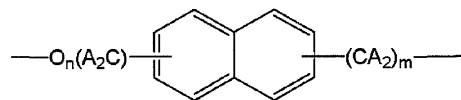
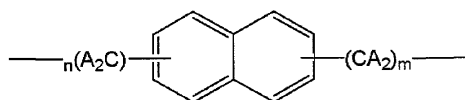
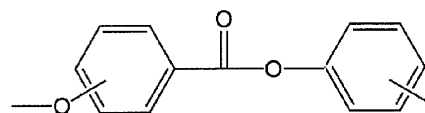
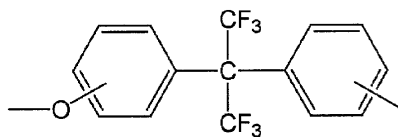
10



20



30



40

【 0 0 6 8 】

該化学式 1 4 において、 m と n は各々 0 ~ 10 であり、 A と 1、2、3、4、5、6、7、8 は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つである。

【 0 0 6 9 】

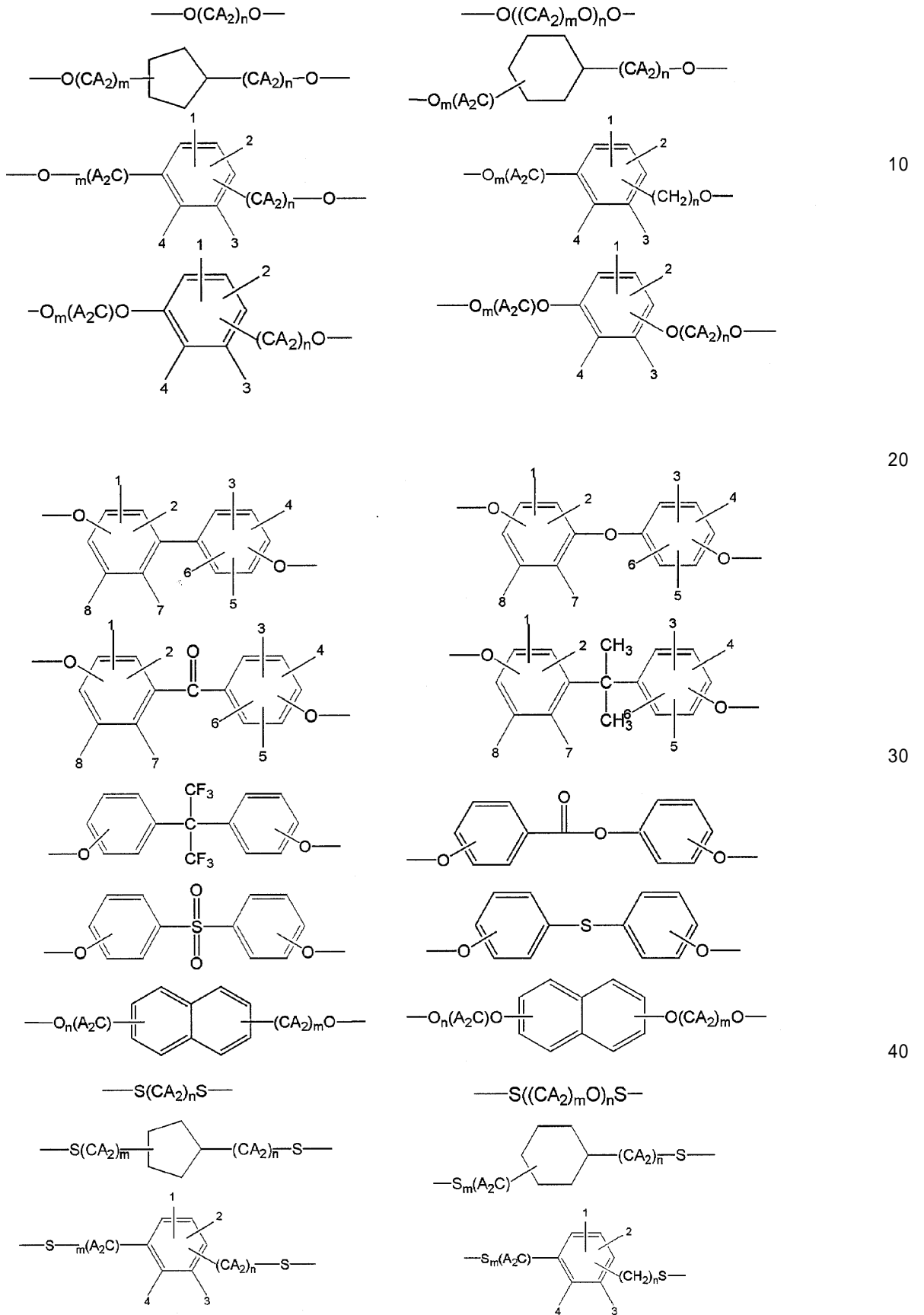
前記化学式 1 3 において、 R_{10} と R_{11} は各々相互独立して、下記化学式 1 5 で表される群から選択された何れか一つである。

50

【0070】

【化19】

<化学式15>



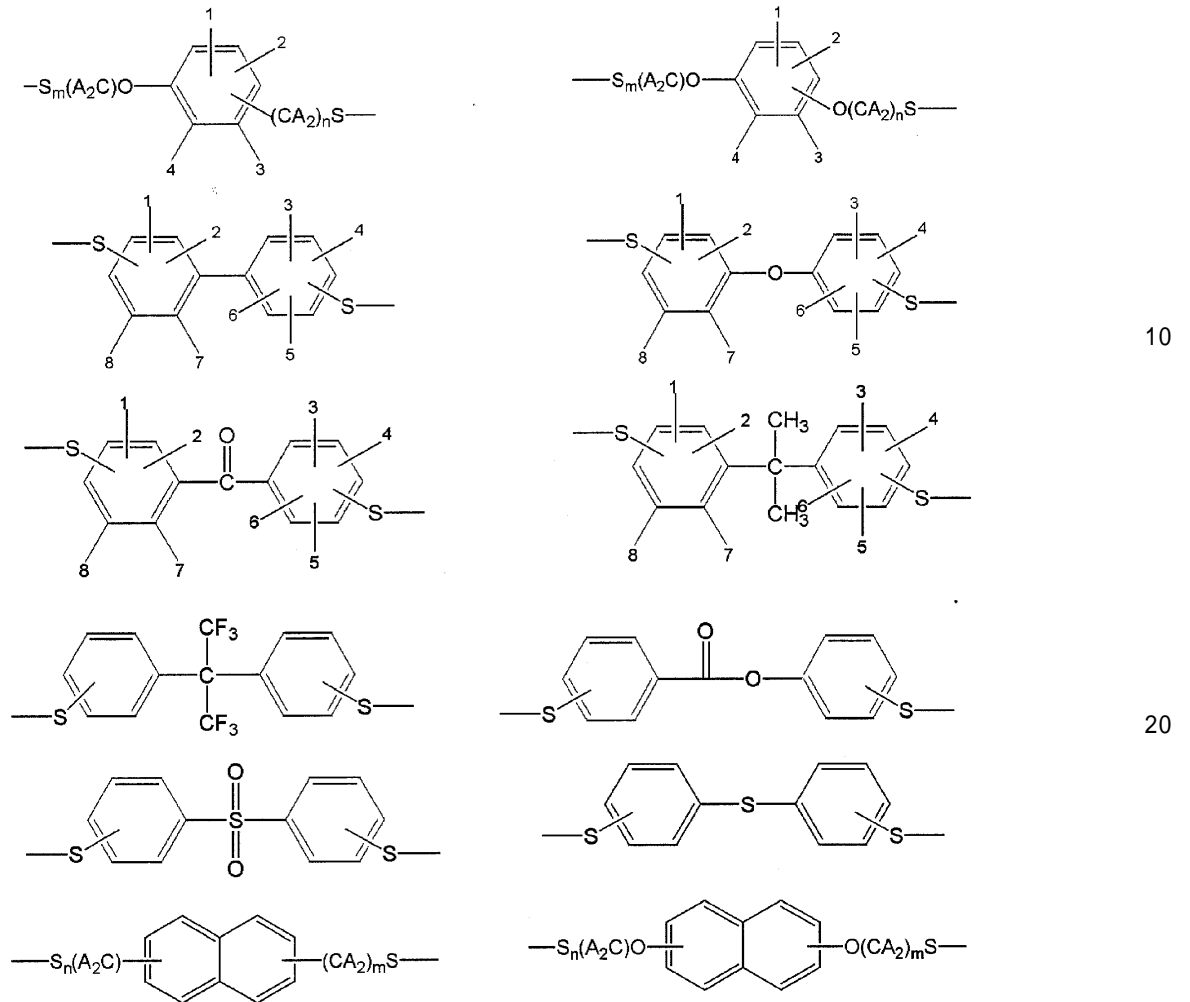
10

20

30

40

50



【0071】

該化学式15において、 m と n は各々0~10であり、 A と1、2、3、4、5、6、7、8は、各々相互独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、及び CH_3 からなる群から選択された何れか一つである。

30

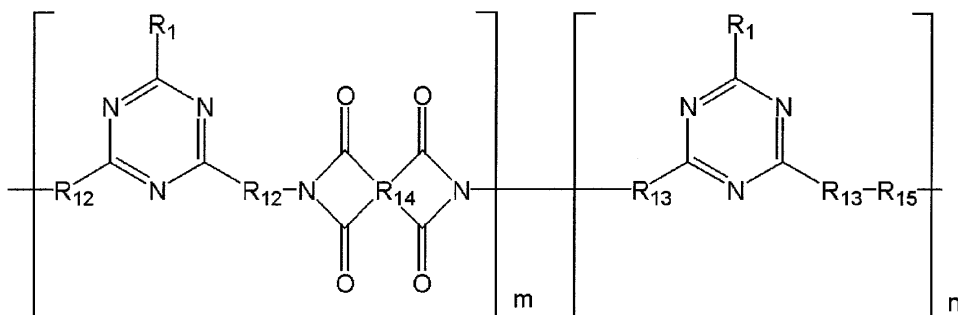
【0072】

本発明において、望ましい感光性ポリ(アミド-イミド)系高分子の構造式は、下記化学式16で表される。

【0073】

【化20】

<化学式16>



【0074】

50

該化学式 16 において、 $m + n = 1$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 及び $0 \leq n \leq 1$ であり、 R_1 は光活性側鎖として各々相互独立して、前述した化学式 2 の (1 a) ないし (4 a) で表される群から選択された何れか一つであり、化学式 2 の具体的な構造は前記化学式 3 ないし 8 で説明したようである。

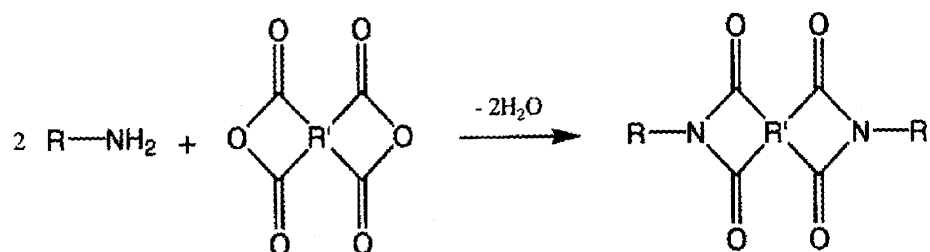
【0075】

一方、前記化学式 16 において、イミド結合は、アミンと酸二無水物の反応から得られるものであって、その反応の一般的な形態は次の反応式 5 のようである。

【0076】

【化 2 1】

<反応式 5>



10

20

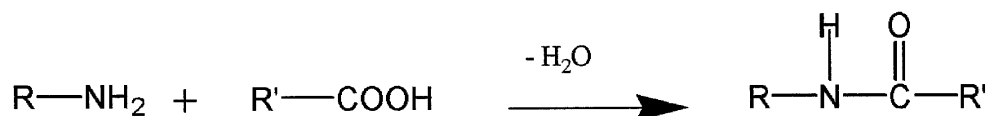
【0077】

また、前記化学式 16 において、アミド結合は、アミンとカルボキシル酸の反応から得られるものであって、その反応の一般的な形態は次の反応式 6 のようである。

【0078】

【化 2 2】

<反応式 6>



30

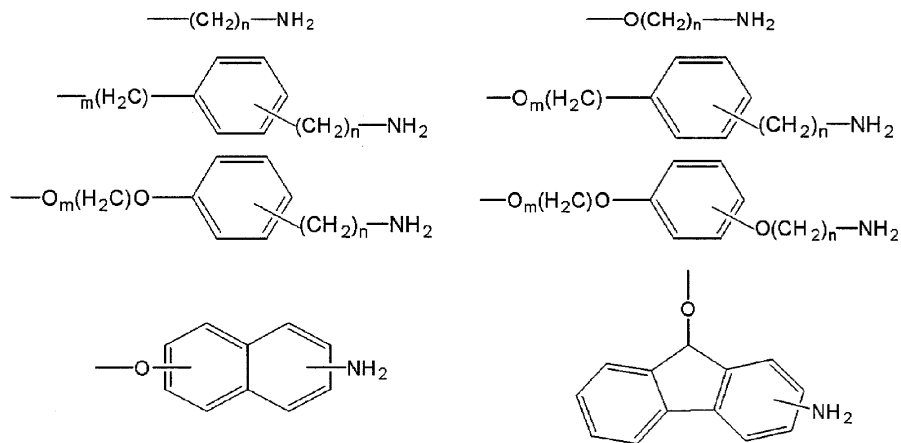
【0079】

前記化学式 16 において、 R_{12} と R_{13} は各々相互独立して、下記化学式 17 で表される群から選択された何れか一つのアミンから起因し、

【0080】

【化23】

<化学式17>



10

【0081】

該化学式17において、mとnは各々0～10である。

【0082】

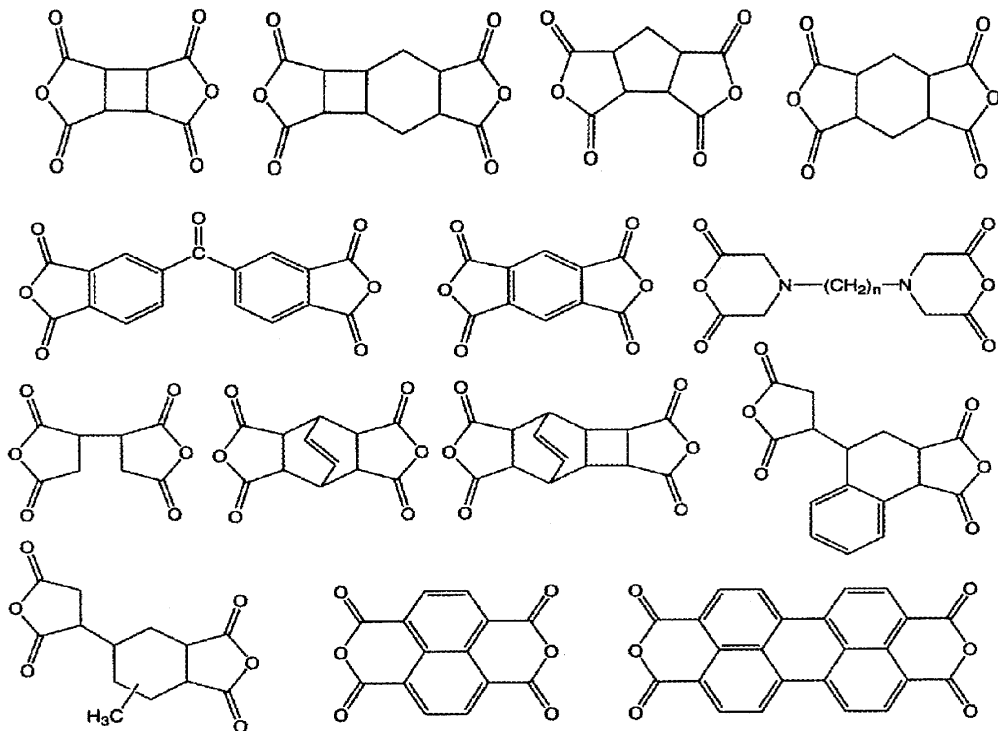
また、前記化学式16において、 R_{1-4} は下記化学式18で表される群から選択された何れか一つの酸二無水物から起因する。

20

【0083】

【化24】

<化学式18>



30

40

【0084】

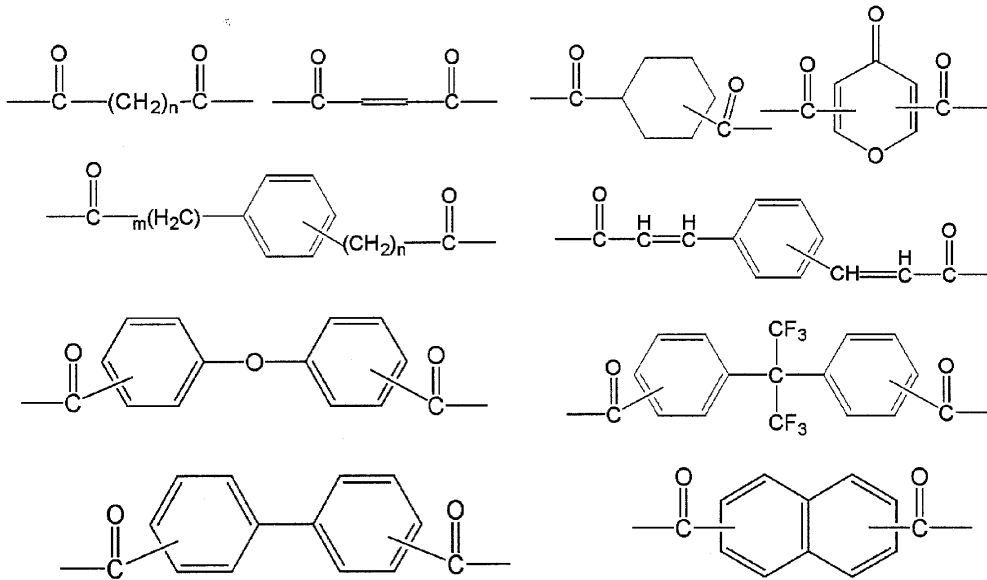
前記化学式16において、 R_{1-5} は下記化学式19で表される群から選択された何れか一つである。

【0085】

50

【化25】

<化学式19>



10

【0086】

該化学式19において、mとnは各々0～10である。

20

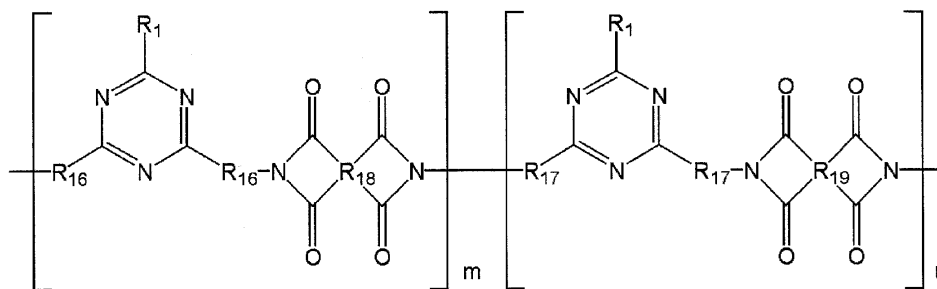
【0087】

本発明において、望ましい感光性ポリイミド系高分子の構造式は、下記化学式20で表される。

【0088】

【化26】

<化学式20>



30

【0089】

該化学式20において、 $m + n = 1$ 、 $0 < m < 1$ 及び $0 < n < 1$ であり、 R_1 は光活性側鎖として各々相互独立して、前述した化学式2の(1a)ないし(4a)で表される群から選択された何れか一つであり、化学式2の具体的な構造は前記化学式3ないし8で説明したようである。

40

【0090】

一方、前記化学式20において、イミド結合は、アミンと酸二無水物の反応から得られるものであって、その反応の一般的な形態は前述した反応式5のようである。

【0091】

前記化学式20において、 R_{16} と R_{17} は各々相互独立して、前述した化学式17で表される群から選択された何れか一つのアミンから起因する。また、 R_{18} と R_{19} は各

50

々相互独立して、前述した化学式 18 で表される群から選択された何れか一つの酸二無水物から起因する。

【0092】

それでは、前述した本発明による軟性金属薄膜積層フィルムを製造する方法について例を挙げて説明する。

【0093】

まず、感光性高分子を製造する。このような感光性高分子は、通常の高分子合成法により得ることができる。例えば、本発明に用いられる感光性高分子は、先ず光活性官能基及びアミンやアルコール、ハライドなどの反応性作用基を有する単量体を合成した後、このような単量体の間にアミド、イミド、エステル、エーテル、チオエーテルなどの結合を形成させ高分子化することによって得られる。他の例として、高分子の主鎖を先ず合成し、このような高分子の主鎖に光活性側鎖を導入することによって、本発明に用いられる感光性高分子が得られる。

10

【0094】

前述した方法で用意した感光性高分子、例えばポリシアヌレート系、ポリ(アミド-イミド)系、ポリエステル系、ポリ(チオ)エーテル系高分子などを用いて軟性金属薄膜積層フィルムを製造する方法は次のようである。

【0095】

前記用意した感光性高分子を溶媒に溶解させて感光性高分子溶液を製造する。溶媒としては、沸点が 30 ~ 400、粘度が 0.5 ~ 1000 cps である有機溶媒を 1 種または 2 種以上混ぜて用いられる。例えば、N-メチルピロリドン(NMP)またはN、N-ジメチルアセトアミド(DMAC)などが望ましい。また、製造された感光性高分子溶液は、濃度が 0.5 ~ 60 重量%、粘度が 10 ~ 1000000 cps であることが望ましい。

20

【0096】

前記製造された感光性高分子溶液を銅、白金、金、銀、アルミニウムなどの材質からなる金属薄膜に塗布してコーティング膜を形成させる。次いで、加温、減圧または空気の流れなどを用いて形成されたコーティング膜から溶媒を除去する。

【0097】

次に、溶媒が除去されたコーティング膜の表面に光を照射してコーティング膜を形成する感光性高分子を架橋化させ柔軟性絶縁フィルムを形成させることによって、軟性金属薄膜積層フィルムを製造することができる。このとき、偏光子を用いて線形偏光させた光、偏光度の低い偏光子を用いて部分偏光させた光、或いは偏光子を用いなかった非偏光された光のうち、何れか一つの光を用いてコーティング膜の表面に傾斜または垂直に照射する。

30

【0098】

一方、感光性ポリイミド系高分子の場合、溶媒に対する溶解度が低いためその前駆体である感光性ポリアミック酸の形態で溶液を製造して用いる。従って、感光性ポリアミック酸を用いる場合には、感光性ポリイミド系高分子を形成させるためのイミド化工程が追加的に必要である。

【0099】

このようなポリアミック酸溶液を用いて軟性金属薄膜積層フィルムを製造する方法を説明すると、次のようである。まず、感光性ポリイミド系高分子の前駆体である感光性ポリアミック酸溶液を製造し、この溶液を金属薄膜に塗布してコーティング膜を形成させる。形成されたコーティング膜から溶媒を除去し、コーティング膜を形成する感光性ポリアミック酸をイミド化して感光性ポリイミド系高分子を形成させる。このようなイミド化工程の前又は後にコーティング膜の表面に光を照射して、コーティング膜を形成する感光性ポリイミド系高分子を架橋化させて柔軟性絶縁フィルムを形成させることによって、軟性金属薄膜積層フィルムを製造することができる。このような製造方法において、イミド化工程が追加されること以外には、溶媒を除去する工程や光架橋化工程など、共通的に該当する工程に対する方法及び条件は、前述した他系列の感光性高分子での場合と同様である。

40

50

【0100】

本発明において、前記イミド化工程は、光架橋化工程の以後に行われるのが望ましい。これは、本発明のようにイミド化工程の以前に感光性ポリアミック酸を光架橋化させると、通常高温の下で行われるイミド化工程から発生する軟性金属薄膜積層フィルムの寸法安定性に対する問題点を最小化させることができるからである。

【0101】

以下では、本発明の他の側面による製造方法として、金属薄膜と柔軟性絶縁フィルムとの間に接着剤層がさらに含まれている形態の軟性金属薄膜積層フィルムの製造方法について説明する。

【0102】

まず、前述した方法及び条件と同様に、感光性高分子を用意し、用意した感光性高分子を溶媒に溶解させて感光性高分子溶液を製造する。製造された感光性高分子溶液をガラス板などの保持体に塗布してコーティング膜を形成させる。次いで、前述した方法及び条件と同様に、前記コーティング膜から溶媒を除去し、溶媒が除去されたコーティング膜の表面に光を照射して、コーティング膜を形成する感光性高分子を架橋化させて柔軟性絶縁フィルムを形成させる。

【0103】

一方、感光性ポリイミド系高分子の場合、前述したように感光性ポリアミック酸溶液の形態で用い、この溶液をガラス板などの保持体上に塗布してコーティング膜を形成させる。次いで、前述した方法及び条件と同様に、前記コーティング膜から溶媒を除去し、溶媒が除去されたコーティング膜を形成するポリアミック酸をイミド化して、感光性ポリイミド系高分子を形成させる。このようなイミド化工程の前或いは後にコーティング膜の表面に光を照射して、コーティング膜を形成する感光性ポリイミド系高分子を架橋化させて柔軟性絶縁フィルムを形成させる。前述したように、イミド化工程は架橋化の以後に行うのが望ましい。

【0104】

このように形成された柔軟性絶縁フィルムを保持体から剥離し、接着剤を用いて剥離された柔軟性絶縁フィルムと金属薄膜とを接着させることによって、接着剤層がさらに含まれた軟性金属薄膜積層フィルムを製造することができる。

【0105】

前述したように、本発明により製造された軟性金属薄膜積層フィルムは、高分子が光架橋化された材料を柔軟性絶縁フィルムとして備えることにより寸法安定性が向上されるため、反り、捻じれなどの現象が最小化されるなど物性に優れる。

【0106】

以下、本発明の理解を助けるために実施例を挙げて詳しく説明することにする。しかし、本発明による実施例は様々な種類の形態に変形でき、本発明の範囲が下記実施例に限定されることとして解釈されてはいけない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を持つ者に、本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0107】

製造例1：感光性ポリシアヌレート系高分子の製造製造例1-1：シンナメート光活性側鎖を有する感光性ポリシアヌレート系高分子の製造

(1) トリアジン環を含む単量体の合成

4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)プロモベンゼン10gを窒素が充填された三口フラスコに50mlのテトラヒドロフランで溶解させた後、マグネシウムと24時間反応させた。この溶液を窒素が充填された三口フラスコに、2、4、6-トリクルロロ-1、3、5-s-トリアジン7.17gをテトラヒドロフラン200mlに溶解させた溶液に徐々に滴下しながら、-20℃で12時間反応させた。反応を終了させた後に、反応溶液を常温で減圧してテトラヒドロフランを除去した後、エチルアセテートに溶解させた。この溶液を塩基性水溶液と混合して激しく攪拌しながら不純物を抽出した後、水溶液相を分離除去し常温で減圧して、エチルアセテートを除去した。溶媒が除去され残されている固体相

10

20

30

40

50

の物質を n-ヘキサンで再結晶してトリアジン単量体 8.2 g を得た。

【0108】

(2) ポリシアヌレートの重合

ビスフェノール A 3.77 g と、水酸化ナトリウム 1.23 g と、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド 0.59 g とを蒸留水 100 ml に溶解させた。この溶液を製造例 1-1(1) で合成された単量体 5.13 g を 50 ml のクロロフォルムに溶解させた 1 口プラスチックに移した後 12 時間攪拌させた。反応が終了された溶液をメタノールに徐々に滴下して沈澱物を形成させ、減圧濾過して沈澱物を分離した。この沈澱物をテトラヒドロフランに溶解させた後 n-ヘキサンに再沈澱をさせ、これを減圧濾過した。得られた固体相の物質を 40 °C で真空乾燥して、ポリシアヌレート 4.4 g を得た。

10

【0109】

(3) ポリシアヌレートの改質

製造例 1-1(2) で重合されたポリシアヌレート 3.5 g を 40 ml のテトラヒドロフランとエタノール 15 ml に溶解させた溶液に、ピリジニウムパラトルエンスルホネート 0.18 g を添加して常温で 24 時間反応させた。反応が終了された溶液をメタノールに徐々に滴下して沈澱物を形成させ、これを減圧濾過して沈澱物を分離した。この沈澱物を 40 °C で真空乾燥して、ヒドロキシ官能基があるポリシアヌレート 2.1 g を得た。

【0110】

(4) シンナメート感光性基の導入

ヒドロキシ官能基を含むポリシアヌレート 3 g をテトラヒドロフラン 25 ml とトリエチルアミン 5.57 ml に溶解させた。この溶液に、テトラヒドロフラン 5 ml にシンナモイルクロライド 7.16 g を溶解させた溶液を 0 °C で滴下させた後 2 時間反応させた。反応終了後、この溶液をメタノールに徐々に滴下して高分子物質を沈澱させ、この過程を 2 回繰り返した。得られた沈澱物を減圧濾過した後 40 °C で真空乾燥して、最終的にシンナメート光活性側鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入された感光性ポリシアヌレート系高分子 3.2 g を得た。

20

【0111】

製造例 1-2: カルコン感光性官能基を有する感光性ポリシアヌレート系高分子

(1) カルコン感光性基の合成

4-メトキシカルコン 10 g とシアン化ナトリウム 2.05 g をメチルスルホキシド 100 ml に溶解させた後 24 時間反応させた。反応終了後、反応溶液をクロロフォルムに混ぜた後蒸留水と攪拌させて不純物を抽出した。水溶液相を除去した後、常温で減圧させてクロロフォルムを除去した。残されている固体相をメタノールで再結晶をした後 40 °C で真空乾燥して、光反応のための側鎖として機能することができる 4-ヒドロキシカルコン 5.4 g を得た。

30

【0112】

(2) カルコン感光性官能基の導入

4-ヒドロキシカルコン 5 g と製造例 1-1 の(3) で合成されたヒドロキシ官能基があるポリシアヌレート 6.14 g をテトラヒドロフラン 60 ml に溶解させた後、ジエチルアゾジカルボキシルレート 0.38 g とトリフェニルホスフィン 0.58 g を添加した後 24 時間常温で反応させた。反応終了後メタノールに 2 回沈澱させた後に、これを減圧濾過した。得られた化合物を 40 °C で真空乾燥して、カルコン光活性側鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入された感光性ポリシアヌレート系高分子 5.7 g を得た。

40

【0113】

製造例 1-3: クマリン感光性官能基を有する感光性ポリシアヌレート系高分子

(1) クマリン感光性官能基の導入

7-ヒドロキシクマリン 3.57 g と製造例 1-1(3) で合成されたヒドロキシがあるポリシアヌレート 6.14 g をテトラヒドロフラン 60 ml に溶解させた後、ジエチルアゾジカルボキシルレート 0.38 g とトリフェニルホスフィン 0.58 g を添加して 24 時間常温で反応させた。反応終了後この反応溶液をメタノールに 2 回沈澱させて、高分子沈澱

50

物を得た。この高分子沈澱物を減圧濾過後40℃で真空乾燥して、クマリン光活性側鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入された感光性ポリシアヌレート系高分子5.3gを得た。

【0114】

製造例2:感光性ポリエステル系高分子の製造

製造例2-1:シンナメート光活性側鎖を有する感光性ポリエステル系高分子の製造

(1)アルコール官能基の導入

4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)プロモベンゼン90gを窒素が充填された三口フラスコに500mlのテトラヒドロフランで溶解させた後、マグネシウム9.6gと3時間反応させた。この溶液を、シアヌリッククロライド18.4gをテトラヒドロフラン200mlを入れて溶解させた溶液に滴下しながら、約6時間溶媒が還流される温度で反応させた。反応を終了させた後、反応溶液にピリジニウムパラトルエンスルホネート3gを入れ6時間さらに反応させた。反応を終了させたのち減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去させた後、メチレンクロライドに溶かしてシリカゲルで充填されたフィルターに通過させた後、また減圧蒸留して溶媒を除去した。最後に、メチレンクロライドとn-ヘキサンの1:1混合溶媒で再結晶をした後減圧濾過した。得られた固体相の物質を真空乾燥して、2、4、6-トリヒドロキシフェニル-1、3、5-トリアジン30.1gを得た。

【0115】

(2)シンナモイル官能基を有するジオール単量体の合成

シンナミック酸を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、チオニルクロライド(SOC₂)17.8gを添加して攪拌した。次いで、フラスコ内にジメチルホルムアミド(DMF)0.5mlをさらに添加し、常温で24時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してシンナモイルクロライド16gを得た。製造例2-1(1)の方法により得た2、4、6-トリヒドロキシフェニル-1、3、5-トリアジン35.7gを丸底フラスコに入れ、クロロフォルム400mlに溶かした。この溶液に、トリエチルアミン15.2gを添加した後温度を-5℃に下げ、前記用意したシンナモイルクロライド16gに無水テトラヒドロフラン20mlを入れて希釈させたシンナモイルクロライド溶液を徐々に滴下しながら激しく12時間攪拌させ反応させた。反応を終了させた後、反応溶液を減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去させた後、またメチレンクロライドに溶かした後シリカゲルで充填されたフィルターに通過させた後、また減圧蒸留して溶媒を除去した。最後に、メチレンクロライドとn-ヘキサンの1:1混合溶媒で再結晶した後、減圧濾過した。得られた固体相の物質を真空乾燥して、シンナモイル官能基を有するジオール単量体36.7gを得た。

【0116】

(3)シンナメート感光性官能基を有するポリエステル感光性高分子の重合

製造例2-1(2)の方法により得たトリアジン単量体48.7gを窒素が充填された丸底フラスコに入れ、水分が除去された無水テトラヒドロフラン400mlに溶かした。この溶液にトリエチルアミン20.238gを添加し、テレフタロイルクロライド20.3gを無水テトラヒドロフラン100mlに溶解させた後、前記用意したトリアジン単量体とトリエチルアミンが溶けてある溶液に徐々に滴下しながら激しく攪拌させて12時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱をさせ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させメタノールに沈澱させる過程を2回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にシンナメート光活性側鎖を有するトリアジン環が導入されたポリエステル系高分子37.1gを合成した。

【0117】

製造例2-2:カルコン感光性官能基を有する感光性ポリエステル系高分子

(1)カルコン感光性官能基の合成

4-メトキシカルコン10gとシアン化ナトリウム2.05gをジメチルスルホキシド100mlに溶解させた後24時間反応させた。反応終了後反応溶液をクロロフォルムに混合したのち、蒸留水と攪拌させて不純物を抽出した。水溶液相を除去し、常温で減圧させ

てクロロフォルムを除去した。残されている固体相をメタノールで再結晶した後40℃で真空乾燥して、光反応のための側鎖として機能することができる4-ヒドロキシカルコン20.1gを得た。

【0118】

(2) トリアジン環にカルコン感光性官能基の導入

製造例2-2(1)の方法により得た4-ヒドロキシカルコン23.8gを窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン240mlに溶かした。ここに水素化ナトリウム(NaH)2.4gを入れ、常温で6時間反応させた。前述した方法で反応させて得られた溶液を、シアヌリッククロライド18.4gを丸底フラスコに入れ無水テトラヒドロフラン200mlに溶かした溶液に、-5℃で徐々に滴下しながら激しく攪拌して24時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、得られた固体をまたクロロフォルムに溶解させた。この溶液を分別漏斗にて蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。この溶液をまた減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。得られた物質を減圧濾過した後真空乾燥して、カルコン感光性官能基を有するトリアジン30.2gを得た。

【0119】

(3) ジオール官能基を有するトリアジン単量体の合成

51.4gの4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)プロモベンゼンを水分の除去されたテトラヒドロフラン300mlに溶かした後、窒素状態でマグネシウム7.2gと6時間反応させてグリニャール試薬を製造した。製造例2-2(2)の方法により合成したカルコン感光性官能基を有するトリアジン38.6gを無水テトラヒドロフラン300mlに溶かした後、この溶液を前記製造したグリニャール試薬溶液に常温で滴下しながら12時間反応させた。反応を終了させた後反応溶液にピリジニウムパラトルエンシルホネート3gを入れ6時間さらに反応させた。最終的に反応を終了させた後、反応溶液を減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去したのち、残された物質をまたメチレンクロライドに溶かしてシリカゲルで充填されたフィルターに通過させた後、また減圧蒸留して溶媒を除去させた。最後に、メチレンクロライドとn-ヘキサンの1:1混合溶媒で再結晶した後、減圧濾過した。得られた固体相の物質を真空乾燥して、ジオール官能基を有する単量体42.3gを得た。

【0120】

(4) カルコン感光性官能基を有するポリエステル感光性高分子の重合

製造例2-2(3)の方法により得たトリアジン単量体50.1gを窒素が充填された丸底フラスコに入れ、水分が除去されたテトラヒドロフラン500mlに溶かした。この溶液にトリエチルアミン20.2gを添加した。テレフタロイルクロライド20.3gを無水テトラヒドロフラン100mlに溶解させ、前記用意したトリアジン単量体とトリエチルアミンが溶けてある溶液に徐々に滴下しながら激しく攪拌させて12時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱をさせ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させた後、メタノールに沈澱させる過程を2回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にカルコン光活性側鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入した感光性ポリエステル系高分子42.1gを合成した。

【0121】

製造例2-3: クマリン感光性官能基を有する感光性ポリエステル系高分子

(1) クマリン感光性官能基の導入

7-ヒドロキシクマリン16.2gと水素化ナトリウム(NaH)2.4gを窒素で充填されている丸底フラスコに入れ、水分を除去させたテトラヒドロフラン160mlに溶解させた後激しく攪拌して6時間反応させた。この溶液を、シアヌリッククロライド18.4gを丸底フラスコに入れ無水テトラヒドロフラン200mlに溶かした溶液に、-5℃で徐々に滴下しながら激しく攪拌して24時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、得られた固体をまたクロロフォルムに溶解させた。この

溶液を分別漏斗にて蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。この溶液をまた減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。得られた物質を減圧濾過した後真空乾燥して、クマリン感光性官能基を有するトリアジン28.7gを得た。

【0122】

(2) ジオール官能基を有するトリアジン単量体の合成

51.4gの4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)プロモベンゼンを水分の除去されたテトラヒドロフラン300mlに溶かした後、窒素状態でマグネシウム7.2gと6時間反応させてグリニャール試薬を製造した。製造例2-3(1)の方法により合成したクマリン感光性官能基を有するトリアジン31.1gを無水テトラヒドロフラン300mlに溶かした後、この溶液を前記製造したグリニャール試薬溶液に常温で滴下しながら12時間反応させた。反応を終了させた後反応溶液にピリジニウムパラトルエンスルホネート3gを入れ6時間さらに反応させた。最終的に反応を終了させ反応溶液を減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去したのち、残された固体をまたメチレンクロライドに溶かしてシリカゲルで充填されたフィルターに通過させた後、また減圧蒸留して溶媒を除去させた。最後に、メチレンクロライドとn-ヘキサンの1:1混合溶媒で再結晶した後、減圧濾過した。得られた固体相の物質を真空乾燥して、ジオール官能基を有するトリアジン単量体35.7gを得た。

10

【0123】

(3) クマリン感光性官能基を有するポリエステル感光性高分子の重合

製造例2-3(2)の方法により得たトリアジン単量体45.5gを窒素が充填された丸底フラスコに入れ、水分が除去されたテトラヒドロフラン500mlに溶かした。この溶液にトリエチルアミン20.2gを添加した。テレフタロイルクロライド20.3gを無水テトラヒドロフラン100mlに溶解させた後、前記用意したトリアジン単量体とトリエチルアミンが溶けてある溶液に徐々に滴下しながら激しく攪拌させて12時間反応させた。反応終了後、メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱させ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させメタノールに沈澱させる過程を2回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にクマリン光活性側鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入された感光性ポリエステル系高分子35.6gを合成した。

20

【0124】

製造例3:感光性ポリエーテル系高分子の製造

製造例3-1:シンナメート光活性側鎖を有する感光性ポリエーテル系高分子の製造

(1) トリアジン環の改質

4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)プロモベンゼン25.7gを窒素が充填された三口フラスコに250mlの無水テトラヒドロフランで溶解させた後、マグネシウム3gと24時間反応させた。この溶液を窒素が充填された三口フラスコにシアヌリッククロライド18.4gを無水テトラヒドロフラン200mlに溶解させた溶液に徐々に滴下しながら、-20℃で12時間反応させた。反応を終了させた後に、反応溶液を常温で減圧してテトラヒドロフランを除去した後、エチルアセテートに溶解させた。この溶液を塩基性水溶液と混合して激しく攪拌しながら不純物を抽出した後水溶液相を分離除去し、常温で減圧してエチルアセテートを除去した。溶媒が除去され残されている固体相の物質をn-ヘキサンの再結晶して2-(4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン30gを得た。

40

【0125】

(2) トリアジン環にヒドロキシ官能基の導入

製造例3-1(1)の方法により得た物質32.6gを、また丸底フラスコに入れて300mlのテトラヒドロフランに溶かし、ピリジニウムパラトルエンスルホネート0.3gをさらに入れた後、エタノール50mlを添加して24時間反応させた。反応終了後減圧蒸留して溶媒を除去し、残されている固体をまたメチレンクロライドに溶かした後、分別漏斗で蒸留水と混合して不純物を2回抽出した。メチレンクロライド溶液にカルシウムクロ

50

ライドを入れて水分を除去させ、また減圧蒸留して溶媒を除去した。この固体相をメチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶して2-(4-ヒドロキシフェニル)-4、6-ジクロロ-1、3、5-トリアジン20gを得た。

【0126】

(3) シンナメート側鎖を有するトリアジン環の合成

製造例3-1(2)の方法により得たトリアジン24.2gを窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン200mlを入れて溶解させた。この溶液にトリエチルアミン15.2gを添加し、温度を-5℃に下げた後シンナモイルクロライド25gに無水テトラヒドロフラン100mlを入れて希釈させたシンナモイルクロライド溶液を徐々に滴下させながら激しく12時間攪拌及び反応させた。反応を終了させた後反応溶液を減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去させ、残された固体をメチレンクロライドに溶かした後、シリカゲルで充填されたフィルターに通過させた後減圧蒸留して溶媒を除去させた。最後に、メチレンクロライドとn-ヘキサンの1:1混合溶媒で再結晶した後、減圧濾過した。得られた固体相の物質を真空乾燥して、シンナメート側鎖を有するトリアジン31gを得た。

10

【0127】

(4) 二つのハライド官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例3-1(3)の方法により得たトリアジン37.2gを丸底フラスコに入れ、クロロフォルム400mlに溶かした。4-クロロフェノール25.6gと水酸化ナトリウム8gを、臭化セチルトリメチルアンモニウム3gを溶かした蒸留水300mlに溶かし、前記用意したトリアジン溶液と混ぜて激しく24時間反応させた。反応を終了させた後、有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して、有機溶媒であるクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体50.5gを得た。

20

【0128】

(5) シンナメート感光性官能基を有するポリエーテル感光性高分子の重合

製造例3-1(4)の方法により得たトリアジン単量体55.3gを窒素が充填された丸底フラスコに入れ、ニトロベンゼン600mlに溶かした。ヒドロキノン11gと水酸化ナトリウム8g、かつ臭化セチルトリメチルアンモニウム0.3gを水100mlに溶かし、前記トリアジン単量体が溶けてあるニトロベンゼン溶液に混ぜた後激しく攪拌して24時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱させ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させた後メタノールに沈澱させる過程を2回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にトリアジン環を用いてシンナメート光活性側鎖を有するトリアジンが主鎖に導入された感光性ポリエーテル系高分子35.9gを製造した。

30

【0129】

製造例3-2:カルコン感光性官能基を有する感光性ポリエーテル系高分子

(1) カルコン感光性官能基の合成

4-メトキシカルコン10gとシアン化ナトリウム2.05gをジメチルスルホキシド100mlに溶解させて24時間反応させた。反応終了後反応溶液をクロロフォルムに混合し、蒸留水と攪拌させて不純物を抽出した。水溶液相を除去した後、常温で減圧させてクロロフォルムを除去した。残されている固体相をメタノールで再結晶した後40℃で真空乾燥して、光反応のための側鎖として機能することができる4-ヒドロキシカルコン23gを得た。

40

【0130】

(2) トリアジン環にカルコン感光性官能基の導入

製造例3-2(1)の方法により得た4-ヒドロキシカルコン23.8gを窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン240mlに溶かした。ここに水素化ナ

50

トリウム(NaH) 2.4 gを入れ、常温で6時間反応をさせた。この溶液を、シアヌリッククロライド 18.4 gを無水テトラヒドロフラン 200 mlに溶かした溶液に、-5 で徐々に滴下しながら激しく攪拌して24時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、得られた固体をまたクロロフォルムに溶解させた。この溶液を分別漏斗にて蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。この溶液をまた減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。得られた物質を減圧濾過した後真空乾燥して、カルコン感光性官能基を有するトリアジン 20 gを得た。

【0131】

(3)二つのハライド官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例3-2(2)の方法により得たカルコン感光性官能基を有するトリアジン 38.6 gを400 mlのクロロフォルムに溶かした。4-クロロフェノール 25.6 gと水酸化ナトリウム 8 gを、臭化セチルトリメチルアンモニウム 3 gを溶かした蒸留水 300 mlに溶かして、前記用意したトリアジン溶液と混ぜて激しく24時間反応させた。反応を終了させた後有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して有機溶媒であるクロロフォルムを除去し、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体 50 gを得た。

【0132】

(4)カルコン感光性官能基を有するポリエーテル感光性高分子の重合

製造例3-2(3)の方法により得たトリアジン単量体 56.7 gを丸底フラスコに入れ、ニトロベンゼン 600 mlに溶かした。ヒドロキノン 11 gと水酸化ナトリウム 8 g、かつ臭化セチルトリメチルアンモニウム 0.3 gを水 100 mlに溶かして、前記トリアジン単量体が溶けてあるニトロベンゼン溶液に混ぜた後激しく攪拌して24時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱させ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させメタノールに沈澱させる過程を2回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にトリアジン環を用いてカルコン光活性鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入された感光性ポリエーテル系高分子 37.2 gを製造した。

【0133】

製造例3-3:クマリン感光性官能基を有する感光性ポリエーテル系高分子

(1)クマリン感光性官能基の導入

7-ヒドロキシクマリン 16.2 gと水素化ナトリウム(NaH) 2.4 gを窒素で充填されている丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン 160 mlに溶解させた後激しく攪拌して6時間反応させた。この溶液を、シアヌリッククロライド 18.4 gを丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン 200 mlに溶かした溶液に、-5 で徐々に滴下しながら激しく攪拌して24時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、得られた固体をまたクロロフォルムに溶解させた。この溶液を分別漏斗にて蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。この溶液をまた減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。得られた物質を減圧濾過した後真空乾燥して、クマリン感光性官能基を有するトリアジン 22 gを得た。

【0134】

(2)二つのハライド官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例3-3(1)の方法により得たクマリン感光性官能基を有するトリアジン 31.1 gを400 mlのクロロフォルムに溶かした。4-クロロフェノール 25.6 gと水酸化ナトリウム 8 gを、臭化セチルトリメチルアンモニウム 3 gを溶かした蒸留水 300 mlに溶かして、前記用意したトリアジン溶液と混ぜて激しく24時間反応させた。反応を終了させた後有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出

10

20

30

40

50

した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して有機溶媒であるクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドとn-ヘキサンとの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体45gを得た。

【0135】

(3)クマリン感光性官能基を有するポリエーテル系感光性高分子の重合

製造例3-3(2)の方法により得たトリアジン単量体49.1gを丸底フラスコに入れ、ニトロベンゼン600mlに溶かした。ヒドロキノン11gと水酸化ナトリウム8g、かつ臭化セチルトリメチルアンモニウム0.3gを水100mlに溶かして、前記トリアジン単量体が溶けてあるニトロベンゼン溶液に混ぜた後激しく攪拌して24時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱させ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させメタノールに沈澱させる過程を2回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にクマリン光活性側鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入された感光性ポリエーテル系高分子32.3gを製造した。

10

【0136】

製造例4:感光性ポリチオエーテル系高分子の製造

製造例4-1:シンナメート光活性側鎖を有する感光性ポリチオエーテル系高分子の製造

(1)トリアジン環の改質

4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)プロモベンゼン25.7gを窒素が充填された三口フラスコに、250mlの水分が除去されたテトラヒドロフランで溶解させた後、マグネシウム3gと24時間反応させた。この溶液を窒素が充填された三口フラスコに、シアヌリッククロライド18.4gを無水テトラヒドロフラン200mlに溶解させた溶液に徐々に滴下しながら、-20℃で12時間反応させた。反応を終了させた後に、反応溶液を常温で減圧してテトラヒドロフランを除去した後、エチルアセテートに溶解させた。この溶液を塩基性水溶液と混合して激しく攪拌しながら不純物を抽出した後、水溶液相を分離除去し、常温で減圧してエチルアセテートを除去した。溶媒が除去され残されている固体相の物質をn-ヘキサンで再結晶して2-(4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン30.1gを得た。

20

【0137】

(2)トリアジン環にヒドロキシ官能基の導入

製造例4-1(1)の方法により得た物質32.6gをまた丸底フラスコに入れ、300mlのテトラヒドロフランに溶かした後、ピリジニウムパラトルエン硫酸0.3gをさらに入れた後、エタノール50mlを添加して24時間反応させた。反応終了後減圧蒸留して、溶媒を除去し残されている固体をまたメチレンクロライドに溶かした後、分別漏斗で蒸留水と混合して不純物を2回抽出した。メチレンクロライド溶液にカルシウムクロライドを入れて水分を除去させ、また減圧蒸留して溶媒を除去した。この固体相をメチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶して2-(4-ヒドロキシフェニル)-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン20.5gを得た。

30

【0138】

(3)シンナメート側鎖を有するトリアジン環の合成

製造例4-1(2)の方法により得たトリアジン24.2gを窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン200mlを入れて溶解させた。この溶液にトリエチルアミン15.2gを添加し温度を-5℃に下げた後、シンナモイルクロライド25gに無水テトラヒドロフラン100mlを入れて稀釈させたシンナモイルクロライド溶液を徐々に滴下しながら激しく12時間攪拌させて反応させた。反応を終了させた後反応溶液を減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去させ、残された固体をメチレンクロライドに溶かした後、シリカゲルで充填されたフィルターに通過させたのち減圧蒸留して溶媒を除去させた。最後に、メチレンクロライドとn-ヘキサンの1:1混合溶媒で再結晶した後減圧濾過した。得られた固体相の物質を真空乾燥して、シンナメート側鎖を有するトリアジン30.2gを得た。

40

50

【0139】

(4) 二つのハライド官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例 4-1(3)の方法により得たトリアジン 37.2 g を丸底フラスコに入れ、クロロフォルム 400 ml に溶かした。4-クロロフェノール 25.6 g と水酸化ナトリウム 8 g を、臭化セチルトリメチルアンモニウム 3 g を溶かした蒸留水 300 ml に溶かし、前記用意したトリアジン溶液と混ぜて激しく 24 時間反応させた。反応を終了させた後有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して有機溶媒であるクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体 50.3 g を得た。

10

【0140】

(5) シンナメート感光性官能基を有するポリチオエーテル感光性高分子の重合

製造例 4-1(4)の方法により得たトリアジン単量体 55.3 g を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、ニトロベンゼン 600 ml に溶かした。1,4-フェニルジチオール 4.2 g と水酸化ナトリウム 8 g、かつ臭化セチルトリメチルアンモニウム 0.3 g を水 100 ml に溶かして、前記トリアジン単量体が溶けてあるニトロベンゼン溶液に混ぜた後激しく攪拌して 24 時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱をさせ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させてメタノールに沈澱させる過程を 2 回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にシンナメート光活性側鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入された感光性ポリチオエーテル系高分子 35.9 g を合成した。

20

【0141】

製造例 4-2: カルコン感光性官能基を有する感光性ポリチオエーテル系高分子

(1) カルコン感光性官能基の合成

4-メトキシカルコン 10 g とシアン化ナトリウム 2.05 g をジメチルスルホキシド 100 ml に溶解させて 24 時間反応させた。反応終了後反応溶液をクロロフォルムに混合し、蒸留水と攪拌させて不純物を抽出した。水溶液相を除去した後、常温で減圧させてクロロフォルムを除去した。残されている固体相をメタノールで再結晶した後 40 で真空乾燥して、光反応のための側鎖として機能することができる 4-ヒドロキシカルコン 20.7 g を得た。

30

【0142】

(2) トリアジン環にカルコン感光性官能基の導入

製造例 4-2(1)の方法により得た 4-ヒドロキシカルコン 23.8 g を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン 240 ml に溶かした。ここに水素化ナトリウム (NaH) 2.4 g を入れ、常温で 6 時間反応させた。この溶液を、シアヌリッククロライド 18.4 g を無水テトラヒドロフラン 200 ml に溶かした溶液に、-5 で徐々に滴下しながら激しく攪拌して 24 時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、得られた固体をまたクロロフォルムに溶解させた。この溶液を分別漏斗にて蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。この溶液をまた減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。得られた物質を減圧濾過した後真空乾燥して、カルコン感光性官能基を有するトリアジン 31.6 g を得た。

40

【0143】

(3) 二つのハライド官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例 4-2(2)の方法により得たカルコン感光性官能基を有するトリアジン 38.6 g を 400 ml のクロロフォルムに溶かした。4-クロロフェノール 25.6 g と水酸化ナトリウム 8 g を、臭化セチルトリメチルアンモニウム 3 g を溶かした蒸留水 300 ml に溶かして、前記トリアジン溶液と混ぜて激しく 24 時間反応させた。反応を終了させた後有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、

50

カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して有機溶媒であるクロロフォルムを除去し、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体50.2gを得た。

【0144】

(4)カルコン感光性官能基を有するポリチオエーテル感光性高分子の重合

製造例4-2(3)の方法により得たトリアジン単量体56.7gを丸底フラスコに入れ、ニトロベンゼン600mlに溶かした。1、4-フェニルジチオール14.2gと水酸化ナトリウム8g、かつ臭化セチルトリメチルアンモニウム0.3gを水100mlに溶かして、前記トリアジン単量体が溶けてあるニトロベンゼン溶液に混ぜた後激しく攪拌して24時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱させ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させメタノールに沈澱させる過程を2回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にカルコン光活性側鎖を有するトリアジン環が導入された感光性ポリチオエーテル系高分子35.2gを合成した。

10

【0145】

製造例4-3:クマリン感光性官能基を有する感光性ポリチオエーテル系高分子

(1)クマリン感光性官能基の導入

7-ヒドロキシクマリン16.2gと水素化ナトリウム(NaH)2.4gを窒素で充填されている丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン160mlに溶解させた後激しく攪拌して6時間反応させた。この溶液を、シアヌリッククロライド18.4gを丸底フラスコに入れ、水分が除去されたテトラヒドロフラン200mlに溶かした溶液に、-5で徐々に滴下しながら激しく攪拌して24時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、得られた固体をまたクロロフォルムに溶解させた。この溶液を分別漏斗にて蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。この溶液をまた減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。得られた物質を減圧濾過した後真空乾燥して、クマリン感光性官能基を有するトリアジン29.7gを得た。

20

【0146】

(2)二つのハライド官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例4-3(1)の方法により得たクマリン感光性官能基を有するトリアジン31.1gを400mlのクロロフォルムに溶かした。4-クロロフェノール25.6gと水酸化ナトリウム8gを、臭化セチルトリメチルアンモニウム3gを溶かした蒸留水300mlに溶かして、前記用意したトリアジン溶液と混ぜて激しく24時間反応させた。反応を終了させた後有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して有機溶媒であるクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体40.2gを得た。

30

【0147】

(3)クマリン感光性官能基を有するポリチオエーテル系感光性高分子の重合

製造例4-3(2)の方法により得たトリアジン単量体49.1gを丸底フラスコに入れ、ニトロベンゼン600mlに溶かす。1、4-フェニルジチオール14.2gと水酸化ナトリウム8g、かつ臭化セチルトリメチルアンモニウム0.3gを水100mlに溶かして、前記トリアジン単量体が溶けてあるニトロベンゼン溶液に混ぜた後激しく攪拌して24時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱をさせ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させた後メタノールに沈澱させる過程を2回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にクマリン光活性側鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入された感光性ポリチオエーテル系高分子37gを合成した。

40

50

【 0 1 4 8 】

製造例 5 : 感光性ポリ(アミド-イミド)系高分子の製造製造例 5 - 1 : シンナメート光活性側鎖を有する感光性ポリ(アミド-イミド)系高分子の製造

(1) トリアジン環の改質

4-(2-テトラヒドロピラニルメトキシ)プロモベンゼン 27.1 g を窒素が充填された三ツ口フラスコで無水テトラヒドロフラン 250 ml で溶解させた後、マグネシウム 3 g と 24 時間反応させた。この溶液を窒素が充填された三ツ口フラスコで、シアヌリッククロライド 18.4 g を無水テトラヒドロフラン 200 ml に溶解させた溶液に、-20 で徐々に滴下しながら 12 時間反応させた。反応を終了させた後反応溶液を常温で減圧してテトラヒドロフランを除去させた後、またエチルアセテートに溶解させた。この溶液を塩基性水溶液と混合して激しく攪拌しながら不純物を抽出した後水溶液相を分離除去し、常温で減圧してエチルアセテートを除去した。溶媒が除去され残されている固体相の物質を n-ヘキサンで再結晶して 2-(4-(2-テトラヒドロピラニルメトキシ)フェニル)-4、6-ジクロロ-1、3、5-トリアジン 30 g を得た。

10

【 0 1 4 9 】

(2) トリアジン環にヒドロキシ官能基の導入

製造例 5 - 1 (1) の方法により得た物質 34.0 g をまた丸底フラスコに入れて 300 ml のテトラヒドロフランに溶かした後、ピリジニウムパラトルエンスルホネート 0.3 g をさらに入れた後に、エタノール 50 ml を添加して 24 時間反応させた。反応終了後減圧蒸留して溶媒を除去して、残されている固体をまたメチレンクロライドに溶かした後、分別漏斗で蒸留水と混合して不純物を 2 回抽出した。メチレンクロライド溶液にカルシウムクロライドを入れて水分を除去した後、また減圧蒸留して溶媒を除去した。この固体相をメチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶液で再結晶して、2-(4-ヒドロキシフェニル)-4、6-ジクロロ-1、3、5-トリアジン 20.6 g を得た。

20

【 0 1 5 0 】

(3) シンナメート側鎖を有するトリアジン環の合成

製造例 5 - 1 (2) の方法により得たトリアジン 25.6 g を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン 200 ml を入れて溶解させた。この溶液にトリエチルアミン 15.2 g を添加し温度を -5 に下げた後、シンナモイルクロライド 25 g に無水テトラヒドロフラン 100 ml を入れて希釈させたシンナモイルクロライド溶液を徐々に滴下しながら、12 時間反応させた。反応を終了させた後、反応溶液を減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、これをまたメチレンクロライドに溶かしてシリカゲルで充填されたフィルターに通過させた後、また減圧蒸留して溶媒を除去した。最後にメチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした後減圧濾過した。得られた固体相の物質を真空乾燥して、シンナメート側鎖を有するトリアジン 35.1 g を得た。

30

【 0 1 5 1 】

(4) 二つのアミン官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例 5 - 1 (3) の方法により得たトリアジン 38.6 g を丸底フラスコに入れ、クロロフォルム 400 ml に溶かした。4-アミノフェノール 32.8 g と水酸化ナトリウム 12 g を、臭化セチルトリメチルアンモニウム 3 g を溶かした蒸留水 300 ml に溶かして、前記トリアジン溶液と混ぜて激しく 24 時間反応させた。反応を終了させた後有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶液で再結晶した。析出された結晶を減圧濾過の後真空乾燥して、トリアジン単量体 49.2 g を得た。

40

【 0 1 5 2 】

(5) シンナメート光活性側鎖を有する感光性高分子の重合

製造例 5 - 1 (4) の方法により得たトリアジン単量体 53.156 g を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン 400 ml に溶かした。この溶液にトリエ

50

チルアミン 20.238 g を添加した。テレフタロイルクロライド 10.15 g を無水テトラヒドロフラン 100 ml に溶解させた後、前記トリアジン単量体とトリエチルアミンが溶けてある溶液に徐々に滴下しながら激しく攪拌させて 6 時間反応させた。この溶液に 1、2、4、5-ベンゼンテトラカルボキシル酸二無水物 10.9 g を N-メチルピロリドン 100 ml に溶解させた溶液をまた滴下しながら、6 時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱をさせ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させメタノールに沈澱させる過程を 2 回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にシンナメート光活性側鎖を有するトリアジン環が導入されたポリ(アミド-イミド)共重合高分子 40.1 g を合成した。

【0153】

製造例 5-2:カルコン光活性側鎖を有する感光性ポリ(アミド-イミド)系高分子の製造

(1)カルコン感光性官能基の合成

4-メトキシカルコン 10 g とシアン化ナトリウム 2.05 g をジメチルスルホキシド 100 ml に溶解させた後 24 時間反応させた。反応終了後反応溶液をクロロフォルムに混合し、蒸留水と攪拌させて不純物を抽出した。水溶液相を除去した後、常温で減圧させてクロロフォルムを除去した。残されている固体相をメタノールで再結晶し 40 で真空乾燥して、光反応のための側鎖として機能することができる 4-ヒドロキシカルコン 19.7 g を得た。

【0154】

(2)トリアジン環にカルコン感光性官能基の導入

製造例 5-2(1)の方法により合成された 4-ヒドロキシカルコン 23.8 g を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン 240 ml に溶かした。ここに水素化ナトリウム(NaH) 2.4 g を入れ、常温で 6 時間反応させた。前述した方法で反応させて得られた溶液を、シアヌリッククロライド 18.4 g を無水テトラヒドロフラン 200 ml に溶かした溶液に、-5 で徐々に滴下しながら激しく攪拌して 24 時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、得られた固体をまたクロロフォルムに溶解させた。この溶液を分別漏斗にて蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。この溶液をまた減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。得られた物質を減圧濾過した後真空乾燥して、カルコン感光性官能基を有するトリアジン 31.3 g を得た。

【0155】

(3)二つのアミン官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例 5-2(2)の方法により得たカルコン感光性官能基を有するトリアジン 38.6 g を丸底フラスコに入れ、クロロフォルム 300 ml に溶かした。4-アミノフェノール 32.8 g と水酸化ナトリウム 12 g を、臭化セチルトリメチルアンモニウム 3 g を溶かした蒸留水 300 ml に溶かし、前記用意したトリアジン溶液と混ぜて激しく 24 時間反応させた。反応を終了させた後有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して有機溶媒であるクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体 48.7 g を得た。

【0156】

(4)カルコン感光性官能基を有する感光性ポリ(アミド-イミド)系高分子の重合

製造例 5-2(3)の方法により得たトリアジン単量体 53.15 g を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、水分が除去されたテトラヒドロフラン 400 ml に溶かした。この溶液にトリエチルアミン 20.24 g を添加した。テレフタロイルクロライド 10.15 g を無水テトラヒドロフラン 100 ml に溶解させた後、前記トリアジン単量体とトリエチルアミンが溶けてある溶液に徐々に滴下しながら激しく攪拌させて 6 時間反応させた。この溶液に 1、2、4、5-ベンゼンテトラカルボキシル酸二無水物 10.9 g を N-メチルピ

10

20

30

40

50

ロリドン 100 ml に溶解させた溶液をまた滴下しながら、6 時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱をさせ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させメタノールに沈澱させる過程を 2 回繰り返した後真空乾燥させて、最終的にカルコン光活性側鎖を有するトリアジン環を主鎖に導入したポリ(アミド-イミド)共重合高分子 42.2 g を合成した。

【0157】

製造例 5-3:クマリン光活性側鎖を有する感光性ポリ(アミド-イミド)系高分子の製造

(1)クマリン感光性官能基の導入

7-ヒドロキシクマリン 16.2 g と水素化ナトリウム(NaH) 2.4 g を窒素で充填されている丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン 160 ml に溶解させた後激しく攪拌して 6 時間反応させた。この溶液を、シアヌリッククロライド 18.4 g を無水テトラヒドロフラン 200 ml に溶かした溶液に、-5 で徐々に滴下しながら激しく攪拌して 24 時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、得られた固体をまたクロロフォルムに溶解させた。この溶液を分別漏斗にて蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。この溶液をまた減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。得られた物質を減圧濾過した後真空乾燥して、クマリン感光性官能基を有するトリアジン 28.2 g を得た。

【0158】

(2)二つのアミン官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例 5-3(1)の方法により得たクマリン感光性官能基を有するトリアジン 31.1 g を丸底フラスコに入れ、クロロフォルム 300 ml に溶かした。4-アミノフェノール 32.8 g と水酸化ナトリウム 12 g を、臭化セチルトリメチルアンモニウム 3 g を溶かした蒸留水 300 ml に溶かし、前記用意したトリアジン溶液と混ぜて激しく 24 時間反応させた。反応を終了させた後有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して有機溶媒であるクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体 41.6 g を得た。

【0159】

(3)クマリン光活性側鎖を有する感光性高分子の重合

製造例 5-3(2)の方法により得たトリアジン単量体 45.54 g を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン 400 ml に溶かした。この溶液にトリエチルアミン 20.24 g を添加した。テレフタロイルクロライド 10.15 g を無水テトラヒドロフラン 100 ml に溶解させた後、前記トリアジン単量体とトリエチルアミンが溶けてある溶液に徐々に滴下しながら激しく攪拌させて 6 時間反応させた。この溶液に 1、2、4、5-ベンゼンテトラカルボキシル酸二無水物 10.9 g を N-メチルピロリドン 100 ml に溶解させた溶液をまた滴下しながら、6 時間反応させた。反応終了後メタノールに反応溶液を徐々に流して沈澱させ濾過して、沈澱物を真空乾燥させた。得られた沈澱物をまたテトラヒドロフランに溶解させメタノールに沈澱させる過程を 2 回繰り返して真空乾燥させて、最終的にクマリン光活性側鎖を有するトリアジン環が主鎖に導入されたポリ(アミド-イミド)共重合高分子 26.7 g を合成した。

【0160】

製造例 6:感光性ポリアミック酸の製造

製造例 6-1:シンナメート感光性官能基を有する感光性ポリアミック酸の製造

(1)シンナメート官能基の導入

シアヌリッククロライド 18.4 g を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン 200 ml を入れて溶解した。この溶液にトリエチルアミン 15.2 g を添加し温度を -5 に下げた後、シンナモイルクロライドを無水テトラヒドロフラン 20 ml に希釈してシアヌリッククロライド溶液に徐々に滴下しながら、激しく 12 時間攪拌

10

20

30

40

50

して反応させた。反応を終了させた後、反応溶液を減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、メチレンクロライドに溶かしたのちシリカゲルで充填されたフィルターに通過させた後、また減圧蒸留して溶媒を除去した。最後に、メチレンクロライドとn-ヘキサンの1:1混合溶媒で再結晶した後減圧濾過した。得られた固体相の物質を真空乾燥して、2-シンナモイル-4、6-ジクロロ-1、3、5-トリアジン25gを得た。

【0161】

(2)二つのアミン官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例6-1(1)の方法により得た2-シンナモイル-4、6-ジクロロ-1、3、5-トリアジン29.6gを丸底フラスコに入れ、クロロフォルム300mlに溶かした。4-アミノフェノール32.8gと水酸化ナトリウム12gを、臭化セチルトリメチルアンモニウム3gを溶かした蒸留水300mlに溶かした後、前記用意した2-シンナモイル-4、6-ジクロロ-1、3、5-トリアジン溶液と混ぜて激しく24時間反応させた。反応を終結させた後、有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して有機溶媒であるクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体40gを得た。

【0162】

(3)シンナメート感光性官能基を有する感光性ポリアミック酸の重合

製造例6-1(2)の方法により得たトリアジン単量体44.144gを窒素が充填された丸底フラスコに入れ、N-メチルピロリドン250mlに溶かした。1、2、4、5-ベンゼンテトラカルボキシル酸二無水物21.8gをN-メチルピロリドン50mlに溶解させた後、前記用意したトリアジン単量体が溶けてある溶液に徐々に滴下しながら激しく攪拌して24時間反応させて、感光性ポリイミド系高分子の前駆体であるポリアミック酸溶液を製造した。

【0163】

製造例6-2:カルコン感光性官能基を有する感光性ポリアミック酸の製造

(1)カルコン感光性官能基の合成

4-メトキシカルコン10gとシアン化ナトリウム2.05gをジメチルスルホキシド100mlに溶解させた後24時間反応させた。反応終了後、反応溶液をクロロフォルムに混ぜた後、蒸留水と攪拌させて不純物を抽出した。水溶液相を除去した後、常温で減圧させてクロロフォルムを除去した。残されている固体相をメタノールで再結晶した後40で真空乾燥して、光反応のための側鎖として機能することができる4-ヒドロキシカルコン20gを得た。

【0164】

(2)トリアジン環にカルコン感光性官能基の導入

製造例6-2(1)の方法により得た4-ヒドロキシカルコン23.8gを窒素が充填された丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン240mlに溶かした。ここに水素化ナトリウム(NaH)2.4gを入れ、常温で6時間反応させた。前述した方法で反応させて得られた溶液を、シアヌリッククロライド18.4gを無水テトラヒドロフラン200mlに溶かした溶液に、-5で徐々に滴下しながら激しく攪拌して24時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、得られた固体をまたクロロフォルムに溶解させた。この溶液を分別漏斗にて蒸留水で3回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。この溶液をまた減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。得られた物質を減圧濾過した後真空乾燥して、カルコン感光性官能基を有するトリアジン34gを得た。

【0165】

(3)二つのアミン官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例6-2(2)の方法により得たカルコン感光性官能基を有するトリアジン38.6g

を丸底フラスコに入れ、クロロフォルム 300 ml に溶かした。4-アミノフェノール 32.8 g と水酸化ナトリウム 12 g を、臭化セチルトリメチルアンモニウム 3 g を溶かした蒸留水 300 ml に溶かした後、前記用意したトリアジン溶液と混ぜて激しく 24 時間反応させた。反応を終了させた後有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して有機溶媒であるクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体 45 g を得た。

【0166】

(4) カルコン感光性官能基を有する感光性ポリアミック酸の重合

10

製造例 6-2(3)の方法により得たトリアジン単量体 53.15 g を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、N-メチルピロリドン 260 ml に溶かした。1、2、4、5-ベンゼンテトラカルボキシル酸二無水物 21.8 g を N-メチルピロリドン 50 ml に溶解させた後、前記トリアジン単量体が溶けてある溶液に徐々に滴下しながら激しく攪拌して 24 時間反応させて、感光性ポリアミド系高分子の前駆体であるポリアミック酸溶液を製造した。

【0167】

製造例 6-3: クマリン感光性官能基を有する感光性ポリアミック酸の製造

(1) クマリン感光性官能基の導入

7-ヒドロキシクマリン 16.2 g と水素化ナトリウム (NaH) 2.4 g を窒素で充填されている丸底フラスコに入れ、無水テトラヒドロフラン 160 ml に溶解させた後激しく攪拌して 6 時間反応させた。この溶液を、シアヌリッククロライド 18.4 g を無水テトラヒドロフラン 200 ml に溶かした溶液に、-5℃ で徐々に滴下しながら激しく攪拌して 24 時間反応させた。反応を終了させた後減圧蒸留してテトラヒドロフランを除去し、得られた固体をまたクロロフォルムに溶解させた。この溶液を分別漏斗にて蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。この溶液をまた減圧蒸留してクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶した。得られた物質を減圧濾過した後真空乾燥して、クマリン感光性官能基を有するトリアジン 29 g を得た。

20

【0168】

(2) 二つのアミン官能基を有するトリアジン単量体の合成

製造例 6-3(1)の方法により得たクマリン感光性官能基を有するトリアジン 31.1 g を丸底フラスコに入れ、クロロフォルム 300 ml に溶かした。4-アミノフェノール 32.8 g と水酸化ナトリウム 12 g を、臭化セチルトリメチルアンモニウム 3 g を溶かした蒸留水 300 ml に溶かし、前記用意したトリアジン溶液と混ぜて激しく 24 時間反応させた。反応を終了させた後有機溶液相を分離して分別漏斗に移しておき、蒸留水で 3 回洗浄して不純物を抽出した後、カルシウムクロライドで水分を除去した。水分が除去された溶液を減圧蒸留して有機溶媒であるクロロフォルムを除去した後、メチレンクロライドと n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶をした。析出された結晶を減圧濾過した後真空乾燥して、トリアジン単量体 40 g を得た。

30

40

【0169】

(3) クマリン感光性官能基を有する感光性ポリアミック酸の重合

製造例 6-3(2)の方法により得たトリアジン単量体 45.54 g を窒素が充填された丸底フラスコに入れ、N-メチルピロリドン 250 ml に溶かした。1、2、4、5-ベンゼンテトラカルボキシル酸二無水物 21.8 g を N-メチルピロリドン 50 ml に溶解させた後、前記トリアジン単量体が溶けてある溶液に徐々に滴下しながら激しく攪拌して 24 時間反応させて、感光性ポリアミド系高分子の前駆体であるポリアミック酸溶液を製造した。

【0170】

実施例 1 ないし 5

50

製造例 1 ないし 5 から得た感光性高分子を NMP (N-メチルピロリドン) に溶解させて溶液を製造した。この溶液を用いて線速 1 m/min のコーティング機で 18 μm 厚さの銅薄膜に、25 μm 厚さの樹脂層となるように塗布してコーティング膜を形成し、200 で溶媒を除去した後、600 W/inch の光量を有する紫外線ランプを照射して光架橋化反応を誘導して軟性金属薄膜積層フィルムを製造した。

【0171】

実施例 6

製造例 6 から得た感光性ポリアミック酸溶液を用いて線速 1 m/min のコーティング機で 18 μm 厚さの銅薄膜に、25 μm 厚さの樹脂層となるようにコーティングし、200 で溶媒を除去した後、600 W/inch の光量を有する紫外線ランプを照射して光架橋化反応を誘導した。その後、350 でイミド化反応を経て軟性金属薄膜積層フィルムを製造した。

【0172】

前記実施例 1 ないし 6 から製造した軟性金属薄膜積層フィルムに対する物性を測定し、その結果を表 1 ないし 6 に示した。

【0173】

【表 1】

<表 1>

項目	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	測定方法	
Tensile Strength	251MPa	249.1MPa	249.5 MPa	IPC-TM-650, 2.4.19	
Tensile Elongation	50%	50%	50 %		
Tensile Modulus	4600 MPa	4550 MPa	4500 MPa		
Peel Strength	Initial	1.2 kN/m	1.1 kN/m	1.1 kN/m	JIS C-5012
	Aging	0.9 kN/m	0.8 kN/m	0.8 kN/m	150°C, 7days
Etch Shrinkage	0.01 %	0.02 %	0.02 %		
Thermal Shrinkage	-0.01 %	-0.02 %	-0.02 %		
Insulation Resistance	1.1X10 ⁸ MΩ	1.0X10 ⁸ MΩ	1.0X10 ⁸ MΩ	IPC-TM-650,2.5.9	
Volume Resistivity	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	4.9X10 ⁹ MΩ·cm	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	IPC-TM-650,2.5.17	
Dielectric Strength	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	ASTM-D-149	
Solder Float Resistance	400°C	400 °C	400 °C	1min, dipping	

【0174】

【表 2】

<表 2>

項目	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	測定方法	
Tensile Strength	251 MPa	249.1 MPa	248.5 MPa	IPC-TM-650, 2.4.19	
Tensile Elongation	50%	50%	50%		
Tensile Modulus	4600 MPa	4550 MPa	4500 MPa		
Peel Strength	Initial	1.2 kN/m	1.1 kN/m	1.1 kN/m	JIS C-5012
	Aging	0.9 kN/m	0.8 kN/m	0.8 kN/m	150°C, 7days
Etch Shrinkage	0.01%	0.02%	0.02%		
Thermal Shrinkage	-0.01%	-0.02%	-0.02%		
Insulation Resistance	1.1X10 ⁸ MΩ	1.0X10 ⁸ MΩ	1.0X10 ⁸ MΩ	IPC-TM-650,2.5.9	
Volume Resistivity	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	4.9X10 ⁹ MΩ·cm	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	IPC-TM-650,2.5.17	
Dielectric Strength	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	ASTM-D-149	
Solder Float Resistance	400°C	400°C	400°C	1min, dipping	

【0175】

【表 3】

<表 3>

項目	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	測定方法	
Tensile Strength	251 MPa	241.7 MPa	248.5 MPa	IPC-TM-650, 2.4.19	
Tensile Elongation	50%	50%	50%		
Tensile Modulus	4825 MPa	4755 MPa	4680 MPa		
Peel Strength	Initial	1.4 kN/m	1.2 kN/m	1.2 kN/m	JIS C-5012
	Aging	1.0 kN/m	0.9 kN/m	0.9 kN/m	150°C, 7days
Etch Shrinkage	0.01%	0.02%	0.02%		
Thermal Shrinkage	-0.01%	-0.02%	-0.02%		
Insulation Resistance	1.2X10 ⁸ MΩ	1.1X10 ⁸ MΩ	1.0X10 ⁸ MΩ	IPC-TM-650,2.5.9	
Volume Resistivity	5.2X10 ⁹ MΩ·cm	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	IPC-TM-650,2.5.17	
Dielectric Strength	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	ASTM-D-149	
Solder Float Resistance	420°C	400°C	410°C	1min, dipping	

10

【 0 1 7 6 】

【表 4】

<表 4>

項目	実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	測定方法	
Tensile Strength	254 MPa	248.7 MPa	248.5 MPa	IPC-TM-650, 2.4.19	
Tensile Elongation	50%	50%	50%		
Tensile Modulus	4820 MPa	4750 MPa	4680 MPa		
Peel Strength	Initial	1.4 kN/m	1.2 kN/m	1.2 kN/m	JIS C-5012
	Aging	1.0 kN/m	0.9 kN/m	0.9 kN/m	150°C, 7days
Etch Shrinkage	0.01%	0.02%	0.02%		
Thermal Shrinkage	-0.01%	-0.02%	-0.02%		
Insulation Resistance	1.2X10 ⁸ MΩ	1.1X10 ⁸ MΩ	1.0X10 ⁸ MΩ	IPC-TM-650,2.5.9	
Volume Resistivity	5.2X10 ⁹ MΩ·cm	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	IPC-TM-650,2.5.17	
Dielectric Strength	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	ASTM-D-149	
Solder Float Resistance	420°C	400°C	410°C	1min, dipping	

20

30

【 0 1 7 7 】

【表 5】

<表 5>

項目	実施例 5-1	実施例 5-2	実施例 5-3	測定方法	
Tensile Strength	250 MPa	249.1 MPa	248.9 MPa	IPC-TM-650, 2.4.19	
Tensile Elongation	50%	50%	50%		
Tensile Modulus	4600 MPa	4570 MPa	4600 MPa		
Peel Strength	Initial	1.1 kN/m	1.0 kN/m	1.0 kN/m	JIS C-5012
	Aging	1.0 kN/m	0.9 kN/m	0.9 kN/m	150°C, 7days
Etch Shrinkage	0.01%	0.02%	0.02%		
Thermal Shrinkage	-0.01%	-0.02%	-0.02%		
Insulation Resistance	1.2X10 ⁸ MΩ	1.0X10 ⁸ MΩ	1.1X10 ⁸ MΩ	IPC-TM-650,2.5.9	
Volume Resistivity	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	4.9X10 ⁹ MΩ·cm	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	IPC-TM-650,2.5.17	
Dielectric Strength	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	ASTM-D-149	
Solder Float Resistance	400°C	400°C	400°C	1min, dipping	

40

【 0 1 7 8 】

【表 6】

<表 6>

項目	実施例 6-1	実施例 6-2	実施例 6-3	測定方法	
Tensile Strength	255 MPa	249.7 MPa	249.5 MPa	IPC-TM-650, 2.4.19	
Tensile Elongation	50%	50%	50%		
Tensile Modulus	4800 MPa	4760 MPa	4690 MPa		
Peel Strength	Initial	1.4 kN/m	1.2 kN/m	1.2 kN/m	JIS C-5012
	Aging	1.0 kN/m	0.9 kN/m	0.9 kN/m	150°C, 7days
Etch Shrinkage	0.01%	0.02%	0.02%		
Thermal Shrinkage	-0.01%	-0.02%	-0.02%		
Insulation Resistance	1.2X10 ⁸ MΩ	1.1X10 ⁸ MΩ	1.0X10 ⁸ MΩ	IPC-TM-650,2.5.9	
Volume Resistivity	5.2X10 ⁹ MΩ·cm	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	5.0X10 ⁹ MΩ·cm	IPC-TM-650,2.5.17	
Dielectric Strength	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	≥5 kV/mil	ASTM-D-149	
Solder Float Resistance	420°C	400°C	410°C	1min, dipping	

10

【0179】

また、実施例 1 ないし 6 で製造した軟性金属薄膜積層フィルムに対する Reflow resistance (85% RH、168 hr. + Reflow) を測定し、その結果を表 7 に示した。

【0180】

20

【表 7】

<表 7>

項目/実施例	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	3-3	4-1	4-2	4-3	5-1	5-2	5-3	6-1	6-2	6-3
1 st cycle (°C)	260	260	260	260	260	260	270	270	270	270	270	270	260	260	260	270	270	270
2 nd cycle (°C)	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
3 rd cycle (°C)	260	250	260	260	250	260	260	260	260	260	260	260	250	250	250	260	260	260

30

【0181】

前記表 1 ないし表 7 に示したように、本発明による製造方法で得られた軟性金属薄膜積層フィルムは、優れた寸法安定性などの物性を示し、特に反りや捻じれ現象が殆んどなくなることがわかる。

(発明の効果)

以上で見たように、本発明による軟性金属薄膜積層フィルムは、感光性高分子の光架橋反応で得られた架橋樹脂からなった柔軟性絶縁フィルムを備えることによって、優れた寸法安定性などの物性を示し、反りや捻じれ現象が殆んど発生しなかった。従って、本発明による軟性金属薄膜積層フィルムは、小型電子機器類などの電子産業に非常に有用に使用することができる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 5 K 1/03 (2006.01) C 0 8 G 75/02
 H 0 5 K 1/03 6 1 0 H
 H 0 5 K 1/03 6 5 0

(31)優先権主張番号 2004-038010

(32)優先日 平成16年5月28日(2004.5.28)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(31)優先権主張番号 2004-038011

(32)優先日 平成16年5月28日(2004.5.28)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(74)代理人 100116241

弁理士 金子 一郎

(72)発明者 ビョン - ウン, カン

大韓民国, 4 3 7 - 7 0 7 キョンギ - ド, ウィワン - シ, ネーソン 2 - ドン 6 2 8, デウ
 アパートメント 1 4 - 2 0 2

(72)発明者 ジョン - イル, ビョン

大韓民国, 1 3 3 - 7 5 4 ソウル, ソンドン - グ, マジャン - ドン, サムソン アパートメント
 1 0 4 - 1 5 0 3

(72)発明者 ドン - チョン, シン

大韓民国, 1 5 0 - 8 2 3 ソウル, ヨンドンボ - グ, デリム 2 - ドン 9 9 4 - 3 8

(72)発明者 キョン - ジュン, リー

大韓民国, 4 3 1 - 0 7 0 アンヤン, ドンアン - グ, ビョンチョン - ドン, チョウオンブヨン
 アパートメント 7 0 1 - 1 3 0 2

(72)発明者 ジュン - ヒー, リー

大韓民国, 4 3 5 - 0 4 0, キョンギ - ド, クンボ - シ, サンボン - ドン 1 1 4 6 - 1 1 3

審査官 佐藤 健史

(56)参考文献 特開平11-030861(JP,A)

特開昭62-053333(JP,A)

特開2003-053836(JP,A)

特開2002-069387(JP,A)

特開平11-241156(JP,A)

特開昭60-060104(JP,A)

特開平03-221449(JP,A)

特開昭63-298339(JP,A)

特開2003-283141(JP,A)

特開2005-344096(JP,A)

特開2004-521997(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 ~ 4 3 / 0 0