

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-204591

(P2010-204591A)

(43) 公開日 平成22年9月16日(2010.9.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 504	2H025
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 512	4J043
H05K 3/28 (2006.01)	H05K 3/28 D	5E314
C08G 73/06 (2006.01)	C08G 73/06	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-52866 (P2009-52866)	(71) 出願人	000006644
(22) 出願日	平成21年3月6日(2009.3.6)		新日鐵化学株式会社
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
		(74) 代理人	100107559
			弁理士 星宮 勝美
		(74) 代理人	100115118
			弁理士 渡邊 和浩
		(72) 発明者	坂井 満
			千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
			式会社内
		(72) 発明者	林 健太郎
			千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
			式会社内

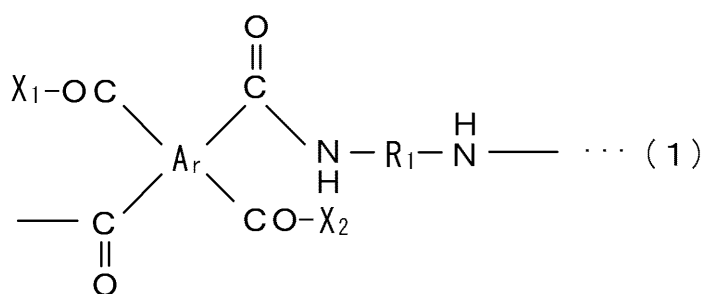
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いた回路配線基板

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】硬化物が可とう性を備えた感光性樹脂組成物を提供するとともに、屈曲性に優れ、硬化又は加工の際に高温処理を必要としない絶縁皮膜が形成された回路配線基板を提供すること。

【解決手段】(A) ラジカル重合性の不飽和結合を有するポリアミド酸樹脂、及び(B) 光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、(A) 成分は、原料として芳香族テトラカルボン酸無水物を含む酸無水物成分と、全ジアミン成分100モルに対して脂肪族ジアミンを30～100モルの割合で含むジアミン成分と、を反応させて得られる、下記一般式(1)で表される構成単位を有する脂肪鎖含有ポリアミド酸樹脂であり、(A) 成分100重量部に対し(B) 成分を0.5～20重量部含有する。



10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

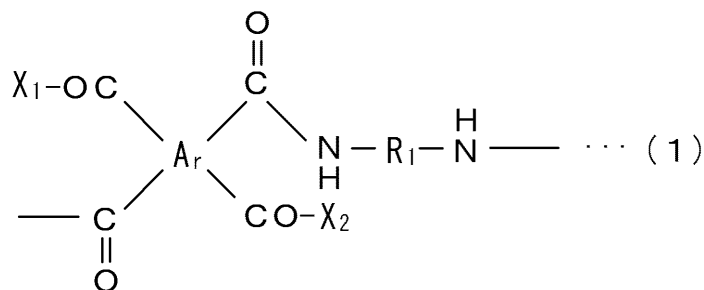
(A) ラジカル重合性の不飽和結合を有するポリアミド酸樹脂、及び

(B) 光重合開始剤

を含有する感光性樹脂組成物であって、

(A) 成分は、原料として、芳香族テトラカルボン酸無水物を含む酸無水物成分と、全ジアミン成分 100 モルに対して脂肪族ジアミンを 30～100 モルの割合で含むジアミン成分と、を反応させて得られる、下記一般式 (1) で表される構成単位を有する脂肪鎖含有ポリアミド酸樹脂であり、(A) 成分 100 重量部に対し、(B) 成分を 0.5～20 重量部含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、Ar は芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた 4 価のテトラカルボン酸残基を示し、R₁ は脂肪族ジアミンからアミノ基を除いた 2 価の残基を示し、X₁ 及び X₂ は独立に、ヒドロキシル基又はラジカル重合性の不飽和結合を有する 1 価の有機基を示す。)

【請求項 2】

(A) 成分の原料であるジアミン成分が、脂肪族ジアミンと、ラジカル重合性の不飽和結合を有する芳香族ジアミンとを含有し、該脂肪族ジアミンと該芳香族ジアミンとのモル比 (脂肪族ジアミン/芳香族ジアミン) が 30/70～95/5であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

(A) 成分 100 重量部に対して、更に、(C) 単官能又は多官能の (メタ) アクリレート を 5～60 重量部含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を、溶剤に溶解してなるワニス状の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のワニス状の感光性樹脂組成物を、基材フィルム上に塗布、乾燥してなるフィルム状の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1～3 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を、パターンニングされた導体層を有する回路配線基板上に被膜として形成した後、露光、現像、硬化してネガ型の絶縁被膜を形成してなる回路配線基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミド酸樹脂と光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物およびこれを用いた回路配線基板に関するものであり、詳しくは、プリント配線基板用のレジスト組成物やプリント配線基板用の保護膜形成の目的に適した新規なポリアミド酸樹脂を含有する感光性樹脂組成物、および回路配線基板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、紫外線硬化型の感光性樹脂組成物は、高生産性、低公害性、省エネルギー性などのさまざまな理由により塗料、接着剤、レジストなど幅広い分野で多用されている。プリント配線板の加工分野においても、ソルダーレジストインクなどのさまざまなインク方式のカバー材が従来のスクリーン印刷方式から紫外線硬化型組成物に置き変わりつつある。

【0003】

また、電子技術の著しい進歩による高密度化ならびに軽量化が進むにつれて、プリント配線基板は、従来のリジット（硬質）基板からフレキシブル基板に代替が進みつつある。これまで、感光性樹脂をリジット基板のカバー材として用いる場合、硬化後のカバー材の特性として柔軟性はそれほど求められていなかった。しかし、フレキシブル基板にカバー材を用いる場合、フレキシブル基板の特性を生かすために、カバー材も柔軟性、耐屈曲性のより高いものが要求されるようになった。カバー材の柔軟性が低い場合、基板に積層した際にフレキシブル基板としての屈曲性が低くなる等の問題があり、従来の感光性カバー材の材質では、フレキシブル基板への適用に限界があるという問題があった。

【0004】

そこで、低弾性を発現する成分としてシロキサンポリイミドを主成分とした組成物が提案されている（特許文献1及び2）。このような組成物では加工後の基板の反りが低減されるものの、例えば近年製品開発が盛んなスライドフォン（二つの筐体間でスライドさせる方式の携帯電話）やHDD（ハードディスクドライブ）用のフレキシブル基板等のように、より高い屈曲耐性が求められる用途に使用する際には、耐屈曲寿命が十分ではないという問題があった。

【0005】

また、カバー材用の樹脂組成物を硬化させる際に高温で加熱を行うと、銅などの金属配線の酸化を誘発して導通性能を低下させたり、脆弱な酸化層の形成によって生じる密着力の低下や耐薬品性の低下、メッキ液の染込みなどの悪影響があることから、極力低い温度域で硬化できる性質の樹脂組成物の開発が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-294882号公報

【特許文献2】再公表06-109514号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、硬化物が可とう性を備えた感光性樹脂組成物を提供するとともに、屈曲性に優れ、硬化又は加工の際に高温処理を必要としない絶縁皮膜が形成された回路配線基板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のジアミンと酸無水物を重合して得られるポリアミド酸樹脂を含有する感光性樹脂組成物が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、

（A）ラジカル重合性の不飽和結合を有するポリアミド酸樹脂、及び

（B）光重合開始剤

を必須成分として含有する感光性樹脂組成物であって、

（A）成分は、原料として、芳香族テトラカルボン酸無水物を含む酸無水物成分と、全ジアミン成分100モルに対して脂肪族ジアミンを30～100モルの割合で含むジアミ

10

20

30

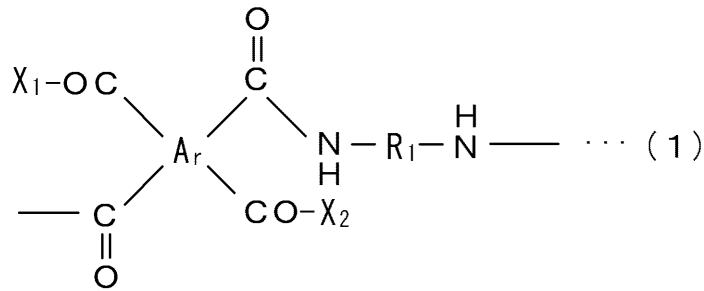
40

50

ン成分と、を反応させて得られる、下記一般式（１）で表される構成単位を有する脂肪鎖含有ポリアミド酸樹脂であり、（Ａ）成分１００重量部に対し、（Ｂ）成分を０．５～２０重量部含有することを特徴とする感光性樹脂組成物である。

【００１０】

【化１】



10

一般式（１）において、 Ar は芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた４価のテトラカルボン酸残基を示し、 R_1 は脂肪族ジアミンからアミノ基を除いた２価の残基を示し、 X_1 及び X_2 は独立に、ヒドロキシル基又はラジカル重合性の不飽和結合を有する１価の有機基を示す。

【００１１】

そして、（Ａ）成分の原料であるジアミン成分が、脂肪族ジアミンと、ラジカル重合性の不飽和結合を有する芳香族ジアミンとを含有し、該脂肪族ジアミンと該芳香族ジアミンとのモル比（脂肪族ジアミン／芳香族ジアミン）が３０／７０～９５／５であることが好ましい。

20

【００１２】

さらに、（Ａ）成分１００重量部に対して、更に、（Ｃ）単官能又は多官能の（メタ）アクリレートを５～６０重量部含有することが有利である。

【００１３】

また、本発明は、上記の感光性樹脂組成物を、溶剤に溶解してなるワニス状の感光性樹脂組成物である。更に、本発明は、上記のワニス状の感光性樹脂組成物を、基材フィルム上に塗布、乾燥してなるフィルム状の感光性樹脂組成物である。更にまた、本発明は、上記の感光性樹脂組成物を、パターニングされた導体層を有する回路配線基板上に被膜として形成した後、露光、現像、硬化してネガ型の絶縁被膜を形成してなる回路配線基板である。

30

【発明の効果】

【００１４】

本発明の感光性樹脂組成物は、その硬化物が高い柔軟性と可とう性を有するので、耐折り曲げ性、屈曲性に優れている。従って、柔軟特性が要求されるフレキシブルプリント配線板製造用のソルダーレジストやメッキレジスト等として好ましく用いることができる。

【００１５】

また、本発明の感光性組成物は、室温での保存安定性が高く、また、２００℃以下の低温域で硬化可能であることから、金属配線への影響も低減できる。さらに、本発明の感光性組成物は、紫外線を用いた回路加工の後、希アルカリ水溶液での現像も可能である点で、ソルダーレジスト材料やメッキレジスト材料等のフレキシブルプリント配線板製造用レジストとしての用途に好適である。

40

【発明を実施するための形態】

【００１６】

以下、本発明の感光性樹脂組成物について説明し、次に、フィルム状の感光性樹脂組成物及びこれを用いた本発明の回路配線基板について説明するが、共通する部分は同時に説明する。まず、本発明の感光性樹脂組成物の各構成要素について説明する。

【００１７】

50

本発明の感光性樹脂組成物は、上記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する。（Ａ）成分は、ラジカル重合性の不飽和結合を有するポリアミド酸樹脂であり、（Ｂ）成分は、光重合開始剤である。

【００１８】

本発明における（Ａ）成分は、原料として、芳香族テトラカルボン酸無水物を含む酸無水物成分と、全ジアミン成分１００モルに対して脂肪族ジアミンを３０～１００モルの割合で含むジアミン成分と、を反応させて得られるポリアミド酸樹脂である。また、（Ａ）成分は、少なくとも上記式（１）で表される構成単位を有する脂肪鎖含有ポリアミド酸樹脂である。

【００１９】

上記（Ａ）成分の原料であるジアミン成分は、全ジアミン成分１００モルに対し、脂肪族ジアミンを３０～１００モル、好ましくは５０～９５モル、より好ましくは６０～９０モルの割合で含有することがよい。原料である全ジアミン成分１００モルに対し、脂肪族ジアミンが３０モル未満の場合は、十分な屈曲性が得られないことがある。

【００２０】

また、感光性樹脂組成物の硬化物において良好な耐屈曲性を発現させるために、（Ａ）成分の重量平均分子量は、２万～３０万が好ましく、４万～２０万がより好ましい。（Ａ）成分の重量平均分子量が２万未満では十分な屈曲性が得られないことがあり、３０万を超えると現像液に対する溶解性が低下する場合がある。

【００２１】

（Ａ）成分のポリアミド酸樹脂は、その分子内に重合可能なラジカル重合性の不飽和結合を有することにより、光又は光重合開始剤の作用によって架橋可能となる。なお、（Ａ）成分におけるラジカル重合性の不飽和結合は、式（１）で表される構成単位に含まれていてもよいし、式（１）以外の構成単位に含まれていてもよい。ラジカル重合性の不飽和結合が式（１）で表される構成単位に含まれる形態としては、式（１）中の R_1 にラジカル重合性の不飽和結合が存在する形態か、あるいは X_1 及び／又は X_2 がラジカル重合性の不飽和結合を有する１価の有機基である形態が挙げられる。

【００２２】

（Ａ）成分のポリアミド酸樹脂を製造する際に原料として使用するラジカル重合性の不飽和結合を有するジアミン成分〔ラジカル重合性の不飽和結合を有する脂肪族ジアミン及び／又は脂肪族ジアミン以外の、ラジカル重合性の不飽和結合を有するジアミン〕は、全ジアミン成分１００モルに対し、１～７０モルの範囲内で用いることが好ましく、５～３０モルの範囲内で用いることがより好ましい。このような範囲とすることで、ラジカル重合性を低下させずに、所望の硬化性能を発揮させることができる。

【００２３】

上記式（１）において、 A_r は芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた４価のテトラカルボン酸残基を示す。芳香族テトラカルボン酸としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物を使用することが多いので、 A_r のいくつかの例を、原料となる芳香族テトラカルボン酸二無水物を示すことによって説明する。芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、２,２',３,３'-、２,３,３',４'-又は３,３',４,４'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２,３,６,７'-、１,２,４,５'-、１,４,５,８'-、１,２,６,７'-又は１,２,５,６'-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、４,８-ジメチル-１,２,３,５,６,７-ヘキサヒドロナフタレン-１,２,５,６-テトラカルボン酸二無水物、２,６-又は２,７-ジクロロナフタレン-１,４,５,８-テトラカルボン酸二無水物、２,３,６,７-（又は１,４,５,８-）テトラクロロナフタレン-１,４,５,８-（又は２,３,６,７-）テトラカルボン酸二無水物、３,３',４,４'-、２,２',３,３'-又は２,３,３',４'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３,３'',４,４''-、２,３,３'',４''-又は２,２'',３,３''-*p*-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、２,２-ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(２,３-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、１,１-ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物

10

20

30

40

50

、2,3,8,9-、3,4,9,10-、4,5,10,11-又は5,6,11,12-ペリレン-テトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-、1,2,6,7-又は1,2,9,10-フェナンスレン-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物などを挙げることができる。また、これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。有利には、ピロメリット酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等が例示されるが、これらの中でも、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物が好ましい。これらの芳香族テトラカルボン酸二無水物は、単独でもよいし、2種類以上混合して用いることもできる。

10

【0024】

式(1)において、 R_1 は脂肪族ジアミンからアミノ基($-NH_2$)を除いた2価の残基を示すが、直鎖、分岐鎖のいずれでもよく、不飽和結合を有してもよい。側鎖にアルキル基やヒドロキシル基、フェニル基等を導入することで、現像液への溶解性や、配向性を制御することができる。硬化物に適度な可とう性や現像性を付与するために、 R_1 の主鎖は炭素数4以上のアルキレン基又はフェニレン基が好ましく、炭素数6以上のアルキレン基がより好ましい。 R_1 が炭素数6以上のアルキレン基を有する脂肪族ジアミンを使用することによって、感光性樹脂組成物の硬化物における屈曲性が高くなる傾向となる。この傾向は、脂肪族ジアミンの分子構造における屈曲部位の増加に起因するものと考えられる。このような観点で、高屈曲性を確立させるためには、 R_1 の主鎖はアルキレン基もしくはエーテル含有アルキレン基とし、アミノ基間の炭素、酸素数の平均値は好ましくは4以上、より好ましくは6以上である脂肪族ジアミンを使用することが望ましい。使用する脂肪族ジアミンは単独でもよいし、炭素数が異なる脂肪族ジアミンを2種類以上混合して用いてもよい。

20

【0025】

原料のジアミン成分の一部をなす脂肪族ジアミンは、以下の一般式(2)で示すことができる。



【0026】

上記のように、 R_1 は脂肪族基であるが、 R_1 として好ましいものを、脂肪族ジアミンの例示によって説明すると、次の化合物が挙げられる。例えば1,2-エタンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,13-トリデカンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン(MPMD)、1,8-オクタン-ジアミン(OMDA)、1,9-ノナンジアミン(NMDA)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン(MODA)、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジアミン(TM HMD)、2,4,4-トリメチルヘキサ-メチレンジアミン(TM HMD)、5-メチル-1,9-ノナン-ジアミン、1,11-トリデカンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン、1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、2-メチルペンタメチレンジアミン、1,4-ブタンジオール-ビス(3-アミノプロピル)エーテル、1,7-ジアミノ-4-オキサヘプタン、1,10-ジアミノ-4,7-ジオキサデカン、1,14-ジアミノ-4,7,10-トリオキサテトラデカン、1,20-ジアミノ-4,17-ジオキサエイコサン、1,12-ジアミノ-4,9-ジオキシドデカン、1,5-ジアミン-2-メチルペンタン、トリス(2-アミノエチル)アミン等が挙げられる。これらの脂肪族ジアミンは、単独でもよいし、2種類以上混合して用いることもできる。

40

【0027】

また、式(1)において、 X_1 及び X_2 は独立に、ヒドロキシル基又はラジカル重合性の不飽和結合を有する1価の有機基を示す。

【0028】

式(1)で示される脂肪鎖含有ポリアミド酸樹脂中の X_1 及び X_2 のうち少なくとも1

50

つがラジカル重合性の不飽和結合を有する１価の有機基である場合、そのようなポリアミド酸樹脂は、分子内にカルボキシル基と反応しうる基とラジカル重合性の不飽和結合との両方を併せ持つ構造の化合物と、芳香族テトラカルボン酸（無水物）とを反応させることにより得ることができる。分子内にカルボキシル基と反応しうる基およびラジカル重合性の不飽和結合を有する構造の化合物としては、水酸基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基、イソシアナート基等より選ばれる少なくとも１種の基を有する（メタ）アクリル酸エステル化合物、ビニル化合物、アリル化合物などを例示することができる。

【００２９】

（Ａ）成分の好ましい形態としては、下記のＡ１を含有する酸無水物成分と、下記のＡ２およびＡ３を含有するジアミン成分と、を反応させて得られるポリアミド酸樹脂を例示

10

Ａ１；芳香族テトラカルボン酸二無水物

Ａ２；脂肪族ジアミン

Ａ３；ラジカル重合性の不飽和結合を有する芳香族ジアミン

【００３０】

上記の場合、原料のジアミン成分中でＡ２の脂肪族ジアミンとＡ３のラジカル重合性の不飽和結合を有する芳香族ジアミンのモル比（Ａ２／Ａ３）が、３０／７０～９５／５であることが好ましい。すなわち、原料中で、Ａ２の脂肪族ジアミンの量は、全ジアミン成分１００モルに対して、３０～９５モルの範囲内が好ましく、５０～９５モルの範囲内がより好ましく、６０～９０モルの範囲内が更に好ましい。また、原料中で、Ａ３のラジカル重合性の不飽和結合を有する芳香族ジアミンの量は、全ジアミン成分１００モルに対して、５～７０モルの範囲内が好ましく、５～５０モルの範囲内がより好ましく、１０～３０モルの範囲内が更に好ましい。原料中のジアミン成分の量を以上のような範囲に設定することで、ラジカル重合性を低下させずに、所望の硬化性能を発揮させることができる。

20

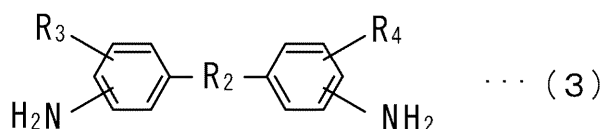
【００３１】

上記Ａ３のラジカル重合性の不飽和結合を有する芳香族ジアミンとしては、好ましくは、下記一般式（３）で表される芳香族ジアミンを例示できる。

【００３２】

【化２】

30



（式中、 R_2 は単結合又は２価の有機基を示し、 R_3 、 R_4 はラジカル重合性の不飽和結合を有する１価の有機基を示す。）

【００３３】

式（３）において、 R_2 は、単結合又は２価の基を示すが、単結合、 CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 及び SO_2 から選択されるいずれかであることが好ましい。また、 R_3 、 R_4 はラジカル重合性の不飽和結合を有する１価の有機基を示すが、（メタ）アクリル基、ビニル基又はアリル基を末端又は側鎖に有する１価の有機基が好ましく、より好ましくは $\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_5$ で表される基がよい。ここで、 R_5 は直結合、炭素数１～６のアルキレン基又はフェニレン基を示すが、 R_5 が直結合（つまり、式（３）中の R_3 、 R_4 はビニル基）であることが反応性の点では好ましい。そのような式（３）の化合物の具体例としては、２，２'-ジビニル-４，４'-ジアミノ-ビフェニル等が挙げられる。

40

【００３４】

本発明に使用される、（Ａ）成分のポリアミド酸樹脂の製造方法の一例について説明する。まず、脂肪族ジアミン及び脂肪族ジアミン以外のジアミンを溶媒中に分散させる。これを攪拌しながら、窒素雰囲気下で、酸無水物を徐々に加える。その後２～８時間攪拌し

50

て反応させることによって（Ａ）成分のポリアミド酸樹脂を得る。このような方法で得られる（Ａ）成分のポリアミド酸樹脂は、重合度が異なる混合物である。なお、ジアミン、酸無水物の投入順序や添加方法を変えるなどして、ランダム重合型又はブロック重合型のポリアミド酸樹脂としてもよい。

【００３５】

上記反応を行う溶媒としては、例えば、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、キシレン、トルエンなどの有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。

【００３６】

酸無水物成分とジアミン成分（脂肪族ジアミン又は脂肪族ジアミン以外のジアミン）は、ほぼ等モル量加えることが望ましい。また、反応は室温以下、好ましくは０℃付近で行うことにより、イミド化を進行させず重合させることができる。脂肪族ジアミンを含むジアミン成分と酸無水物の混合割合を変化させることにより、重合度及び酸価を変化させることができる。

【００３７】

このようにして得られる（Ａ）成分のポリアミド酸樹脂は、後述の（Ｂ）光重合開始剤と混合して感光性樹脂組成物とされる。この（Ａ）成分のポリアミド酸樹脂は、硬化後であっても可とう性を有するため柔軟性が要求される用途に使用でき、感光性樹脂組成物の樹脂成分として好適に用いることができる。また、（Ａ）成分のポリアミド酸樹脂は、末端又は側鎖にカルボキシ基を有するため、アルカリ水溶液による現像にも適する。

【００３８】

（Ｂ）成分の光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、２，２－ジメトキシアセトフェノン、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインｎ－プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインｎ－ブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、チオキサゾン、２－クロロチオキサゾン、２－メチルチオキサゾン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－１－オン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、メチルベンゾイルフォーマート、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の種々の光重合開始剤が使用可能である。光重合開始剤の好ましい使用量は、（Ａ）成分のポリアミド酸樹脂１００重量部に対して、０．５～２０重量部が好ましく、１～１０重量部がより好ましい。

【００３９】

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ａ）成分のポリアミド酸樹脂と（Ｂ）成分の光重合開始剤を必須成分とするが、他の樹脂や、後述のようにアクリレート等のモノマーからなる樹脂成分（ここで、「樹脂成分」にはモノマーを含む）、さらに、増感剤、溶剤等を必要により加えることができる。このような組成物とすることにより、感光性樹脂組成物としてより優れた特性を有するものとなるだけでなく、その用途も拡大する。なお、本発明の感光性樹脂組成物において、溶剤を加えてワニスの状態とした場合は「ワニス状の感光性樹脂組成物」と記すことがあるが、特に区別する必要がないときは、「感光性樹脂組成物」との表記で代表する。また、本発明の感光性樹脂組成物において、各成分（溶剤を除く）の配合量又は配合割合についての説明は、特に注記しない限り溶剤を含まない状態を意味するものとする。

【００４０】

上記のように、本発明の感光性樹脂組成物には、任意成分として、（Ｃ）単官能又は多官能の（メタ）アクリレートを配合することができる。（Ｃ）成分は、光重合反応における架橋形成を促進する目的で配合されるものであり、その目的で使用し得るアクリレートとしては、例えば、２－エチルヘキシルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェ

ート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2-エトキシエトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、イソデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、エトキシアクリレート、メトキシアクリレート、N, N'-ジメチルアミノエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、ジシクロペンタジエニルアクリレート、ジシクロペンタジエンエトキシアクリレート等のモノアクリレートや、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール200ジアクリレート、ポリエチレングリコール400ジアクリレート、ポリエチレングリコール600ジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ビス(アクリロキシエトキシ)ビスフェノールA、ビス(アクリロキシエトキシ)テトラブロモビスフェノールA、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート等の多官能アクリレートなどを用いることが可能である。良好な感光性を持ち、現像液への溶解性や樹脂との相分離を避けるため、上記例示のモノマー化合物の中でも、2官能以上であり、骨格中にヒドロキシル基、カルボニル基等の極性基を持つモノマー化合物が好ましい。そのようなモノマー化合物としては、例えば、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレートを挙げることができる。

10

20

【0041】

本発明の感光性樹脂組成物において、(C)成分の(メタ)アクリレートの配合量は、(A)成分のポリアミド酸樹脂100重量部に対して、5~60重量部の範囲内が好ましく、10~40重量部の範囲内がより好ましい。

30

【0042】

また、上記のように本発明の感光性樹脂組成物には、増感剤を配合することも有利であり、この場合、増感剤としてはベンゾフェノン等の種々の増感作用を持つ化合物が使用できる。増感剤は(A)成分のポリアミド酸樹脂100重量部に対して、0.01~2重量部添加することが好ましく、0.05~0.5重量部添加することがより好ましい。

【0043】

本発明の感光性樹脂組成物は、各種有機溶剤等により粘度等を調整することができる。用いるにあたって好ましい有機溶剤を例示すると、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(ペグミア)、乳酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、キシレン、トルエンあるいはこれらの混合溶媒が挙げられる。溶剤の使用量は感光性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、10~200重量部の範囲内が好ましい。なお、溶剤を10重量%以上含み常温で液状を示す感光性樹脂組成物は、「ワニス状の感光性樹脂組成物」という。また、ポリアミド酸樹脂製造の際に反応溶媒として使用される有機溶剤が残存する場合は、この溶剤を含めて溶剤量を計算する。

40

【0044】

さらに、本発明の感光性樹脂組成物には、エポキシ等のカルボキシ基と反応する成分を加えることもできる。そのような成分の添加量は、現像液に対する溶解性を損なわないよ

50

うに感光性樹脂組成物の固形分 100 重量部に対して、30 重量部未満、好ましくは 10 重量部未満とするのがよい。

【0045】

また、感光性樹脂組成物をソルダーレジストの用途で使用する場合は、必要に応じて、例えばフタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー等の公知顔料をソルダーレジストとしての諸特性を損なわない範囲で添加することができる。その場合の顔料の好ましい添加量は、感光性樹脂組成物（固形分）に対して 1～20 重量%の範囲内である。更に、本発明の感光性樹脂組成物には必要に応じて公知のフィラーを添加することが可能であり、感光性塗料としての用途にも応用が可能である。

【0046】

本発明の感光性樹脂組成物の固形分（モノマーを含み、溶剤を除く）の好ましい組成は、例えば、（A）成分のポリアミド酸樹脂：50～100 重量%、好ましくは 60～90 重量%、（B）成分の光重合開始剤：1～20 重量%、好ましくは 1～10 重量%、増感剤：0～2 重量%、好ましくは 0.05～0.5 重量%、他の樹脂、アクリレート等のモノマーからなる樹脂成分：0～45 重量%、好ましくは 10～30 重量%とすることができる。

【0047】

本発明の感光性樹脂組成物においては、樹脂成分に上記各種添加物や溶剤を、好ましくは上記比率で配合し、均一に混合することによって柔軟性ならびに諸特性を発現させることができる。そして、本発明の感光性樹脂組成物は、例えば、粘性液体、ワニス状、インク状の形態や、これらを基材フィルム上に塗布、乾燥して得られるフィルム状、シート状等の形態とすることができる。

【0048】

[回路配線基板への適用]

本発明の感光性樹脂組成物は、公知の方法に従って使用することができるが、回路配線基板に適用する場合には、スクリーン印刷機やコーターを用いて回路配線基板に 5～100 μm の厚さ、好ましくは 10～40 μm の厚さで直接塗工することが可能である。塗工された組成物は、50～120 $^{\circ}\text{C}$ の温度で適度に予備乾燥し、その後、所定のマスクパターンを形成したフォトリソマスクを用いて選択的に露光し、アルカリ水溶液にて現像することにより未露光部を除去し、例えば 120～200 $^{\circ}\text{C}$ の温度で 20～120 分の熱処理により、残存した露光部を硬化させ、パターニングされたネガ型の絶縁被膜とすることが可能である。本発明の感光性樹脂組成物を光重合させる際の光の波長は、例えば 250～450 nm の範囲内であり、特に 290～405 nm の範囲内の波長の光を用いることが好ましい。

【0049】

ここで、本発明の感光性樹脂組成物を現像可能なアルカリ水溶液としては、例えば炭酸ナトリウム水溶液を使用することができる。アルカリ水溶液の濃度は、例えば 1～5 重量%とすることができる。このように、本発明の感光性樹脂組成物は、希アルカリ水溶液による現像が可能であるため、汎用性や環境負荷低減の点で有利である。

【0050】

また、本発明の感光性樹脂組成物は、あらかじめフィルム状に形成しておき、それを回路配線基板にラミネートする方法も採用することができる。ラミネートにより得られた回路配線基板は、上記と同様の露光、現像、熱硬化を行うことによりパターニングし、ネガ型の絶縁被膜とすることができる。

【0051】

このように、本発明の感光性樹脂組成物を回路配線基板に塗布又はラミネートして得られた回路配線基板と感光性樹脂層とを有する積層体は、本発明の感光性樹脂組成物による硬化物（絶縁被膜）が柔軟性に優れることから、例えばソルダーレジストやメッキレジストなどとして、特にフレキシブル配線基板の加工に好ましく用いることができる。その他、本発明の感光性樹脂組成物を用いた回路配線基板は、感光性樹脂組成物の硬化物の耐屈

10

20

30

40

50

曲性、耐メッキ性等の特性のバランスがよいことから、これらの特性が要求される各種の用途に適している。

【0052】

〔フィルム状感光性樹脂組成物〕

本発明の感光性樹脂組成物は、予め離型処理されたPETフィルム等の基材に、例えば5～100 μm の厚さ、好ましくは10～50 μm の厚さで感光性樹脂組成物の溶液を塗工し、50～210 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは80～140 $^{\circ}\text{C}$ で仮乾燥を行うことによって、フィルム状感光性樹脂組成物とすることが可能である。なお、フィルム状感光性樹脂組成物を回路配線基板に適用する場合には、ラミネーターを用い、配線基板に熱圧着する方法が一般的であり、その場合のラミネート温度は20～100 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲が好ましい。

10

【0053】

本発明の感光性樹脂組成物は、二重結合などのラジカル重合性の不飽和結合とカルボン酸およびその誘導基を有するため、光又は熱等で重合して三次元構造を有する硬化物を形成する性質を有する。この硬化物中には主として脂肪族ジアミンに由来するアルキル鎖及びアミド結合部位を豊富に含むため、柔軟性が保持される。これらのことから、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させた硬化物には、通常の感光性樹脂を、単独であるいは混合して硬化させた硬化物に比べて、優れた耐湿性、耐メッキ性、耐屈曲性、可撓性が付与される。

【実施例】

【0054】

次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、本発明の実施例において特にことわりない限り、各種測定、評価は下記によるものである。

20

【0055】

〔光硬化性の評価方法〕

光硬化性の評価は、感光性樹脂組成物を乾燥後の膜厚が25 μm となるように基材上にキャストし、評価用マスクを用いて露光機（株式会社ハイテック製、高圧水銀灯）を用いて365nmの波長の光で露光した。現像は1wt%炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30 $^{\circ}\text{C}$ 、40～200秒で行い、高圧リンスにて洗浄を行った。露光量が500mJ以下で、膜減りすることなく、径500 μm のビアホールが解像できた場合を「OK（良好）」とし、できなかったものを「NG（不良）」とした。

30

【0056】

〔耐屈曲性の評価方法〕

耐屈曲性の評価は、フィルム状のサンプルを、0.13mm～0.91mmの導体幅、0.18mm～0.20mmの導体間スペースに回路加工した銅張積層板にラミネート、露光、硬化して評価用サンプルを作製し、曲率半径：1.25mm、スライド速さ：1500サイクル/分、スライド長さ：20mmの条件で、感光性樹脂組成物の硬化物を内向けで装着する形で、IPC屈曲試験を行い、回路が断線するまでの屈曲回数によって評価した。

40

【0057】

合成例1

窒素注入管を装備した反応器中で、式(2)の R_1 が $-(CH_2)_6-$ の脂肪族ジアミンを44.3g(0.38mol)と、式(3)の R_2 が単結合であり、パラ位にアミノ基が位置し、メタ位にビニル基が位置するジアミン(2,2'-ジビニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル)を10.0g(0.04mol)加え、1080gのN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に分散させた。これにベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)を136.4g(0.42mol)加え、室温、窒素雰囲気下で5時間攪拌することによって、(A)成分となるポリアミド酸樹脂1のワニスを得た。GPC(ポリスチレン標準品換算)の測定結果より、得られたポリアミド酸樹脂1の重量平均分子量は 4.0×10^4 であった。また、ポリアミド酸樹脂1のDMAc溶液(樹脂濃度：15

50

重量%)の25℃における粘度を、E型粘度計を用いて測定したところ200.4 Pa・sであった。

【0058】

合成例2

窒素注入管を装備した反応器中で、(2)中の R_1 が $-(CH_2)_{12}-$ の脂肪族ジアミンを76.3g(0.38mol)と、2,2'-ジビニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニルを10.0g(0.04mol)加え、1261gのDMAcに分散させた。これにBTDAを136.4g(0.42mol)加え、室温、窒素雰囲気下で5時間攪拌することによって、(A)成分となるポリアミド酸樹脂2のワニスを得た。得られたポリアミド酸樹脂2の重量平均分子量は 3.6×10^4 であった。また、ポリアミド酸樹脂2のDMAc溶液(樹脂濃度:15重量%)の25℃における粘度を、E型粘度計を用いて測定したところ153.6 Pa・sであった。

10

【0059】

合成例3

窒素注入管を装備した反応器中で、式(2)の R_1 が $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ の脂肪族ジアミンを56.4g(0.38mol)と、2,2'-ジビニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニルを10.0g(0.04mol)加え、1129gのDMAcに分散させた。これにBTDAを136.4g(0.42mol)加え、室温、窒素雰囲気下で5時間攪拌することによって、(A)成分となるポリアミド酸樹脂3のワニスを得た。得られたポリアミド酸樹脂3の重量平均分子量は 6.0×10^4 であった。また、ポリアミド酸樹脂3のDMAc溶液(樹脂濃度:15重量%)の25℃における粘度を、E型粘度計を用いて測定したところ1126 Pa・sであった。

20

【0060】

合成例4

窒素注入管を装備した反応器中で、式(2)の R_1 が $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_4-O-(CH_2)_3-$ の脂肪族ジアミンを77.8g(0.38mol)と、2,2'-ジビニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニルを10.0g(0.04mol)加え、897gのDMAcに分散させた。これにBTDAを136.4g(0.42mol)加え、室温、窒素雰囲気下で5時間攪拌することによって、(A)成分となるポリアミド酸樹脂4のワニスを得た。得られたポリアミド酸樹脂4の重量平均分子量は 6.0×10^4 であった。また、ポリアミド酸樹脂4のDMAc溶液(樹脂濃度:20重量%)の25℃における粘度を、E型粘度計を用いて測定したところ5080 cPa・sであった。

30

【0061】

合成例5

窒素注入管を装備した反応器中で、式(2)中の R_1 が $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_4-O-(CH_2)_3-$ の脂肪族ジアミンを38.9g(0.19mol)と、2,2'-ジビニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニルを30.0g(0.13mol)加え、970gのDMAcに分散させた。これにBTDAを102.3g(0.32mol)加え、室温、窒素雰囲気下で5時間攪拌することによって、(A)成分となるポリアミド酸樹脂5のワニスを得た。得られたポリアミド酸樹脂5の重量平均分子量は 7.5×10^4 であった。また、ポリアミド酸樹脂5のDMAc溶液(樹脂濃度:15重量%)の25℃における粘度を、E型粘度計を用いて測定したところ2916 Pa・sであった。

40

【0062】

合成例6

窒素注入管を装備した反応器中で、式(2)中の R_1 が $-(CH_2)_{10}-$ の脂肪族ジアミンを10.93g(0.04mol)、2,2'-ジビニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニルを10.0g(0.04mol)および数平均分子量約750のポリジメチルシロキサンジアミン(東レ・ダウコーニング・シリコン社製:BY16-853X)を95.21g(0.13mol)加え、553gのDMAcに分散させた。これにBTDAを68.18g(0.21mol)加え、室温、窒素雰囲気下で5時間攪拌することによ

50

て、ポリアミド酸樹脂 6 のワニスを得た。

【0063】

合成例 7

窒素注入管を装備した反応器中で、数平均分子量約 750 のポリジメチルシロキサンジアミン（東レ・ダウコーニング・シリコン社製：BY16-853X）を 126.95 g（0.17 mol）と、2,2'-ジビニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニルを 10.0 g（0.04 mol）を加え、615 g の DMAc に分散させた。これに BTDA を 68.18 g（0.21 mol）加え、室温、窒素雰囲気下で 5 時間攪拌することによって、ポリアミド酸樹脂 7 のワニスを得た。

【0064】

実施例 1

合成例 1 で得られたポリアミド酸樹脂 1 のワニス（ポリアミド酸樹脂として 100 重量部。以下、同じ）に対して、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬株式会社製：PET-30）30 重量部、光重合開始剤（Ciba Specialty Chemicals Inc. 製：OXE-02）3 重量部を配合し、ワニス状感光性樹脂組成物を得た。これを予め離型処理された PET フィルム上に乾燥後の膜厚が 25 μm となるように塗工し、110 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間乾燥させることで、フィルム状感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物の配合割合と特性の評価結果を表 1 に示す。

【0065】

上記のワニス状感光性樹脂組成物を調製後、23 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽で保管した。保管 3 日後、上記と同様にして、フィルム状感光性樹脂組成物を調製したが、全く問題は生じなかった。また、感光性樹脂組成物の特性についても、何ら問題は生じなかった。

【0066】

実施例 2

実施例 1 において、PET-30 を 30 重量部配合の代わりに、トリメチロールプロパントリアクリレート（日本化薬株式会社製：TMPTA）を 30 重量部配合したこと以外は実施例 1 と同様にして、フィルム状感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物の配合割合と特性の評価結果を表 1 に示す。

【0067】

実施例 3

実施例 1 において、ポリアミド酸樹脂 1 のワニスの代わりに、合成例 2 で得られたポリアミド酸樹脂 2 のワニスを使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、フィルム状感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物の配合割合と特性の評価結果を表 1 に示す。

【0068】

実施例 4

実施例 1 において、ポリアミド酸樹脂 1 のワニスの代わりに、合成例 3 で得られたポリアミド酸樹脂 3 のワニスを使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、フィルム状感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物の配合割合と特性の評価結果を表 1 に示す。

【0069】

実施例 5

実施例 1 において、ポリアミド酸樹脂 1 のワニスの代わりに、合成例 4 で得られたポリアミド酸樹脂 4 のワニスを使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、フィルム状感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物の配合割合と特性の評価結果を表 1 に示す。

【0070】

実施例 6

実施例 1 において、ポリアミド酸樹脂 1 のワニスの代わりに、合成例 5 で得られたポリアミド酸樹脂 5 のワニスを使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、フィルム状感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物の配合割合と特性の評価結果を表 1 に示す。

【0071】

比較例 1

10

20

30

40

50

実施例 1 において、ポリアミド酸樹脂 1 のワニスの代わりに、合成例 6 で得られたポリアミド酸樹脂 6 のワニスを使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、フィルム状感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物の配合割合と特性の評価結果を表 1 に示す。

【0072】

比較例 2

実施例 1 において、ポリアミド酸樹脂 1 のワニスの代わりに、合成例 7 で得られたポリアミド酸樹脂 7 のワニスを使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、フィルム状感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物の配合割合と特性の評価結果を表 1 に示す。

【0073】

以上の結果をまとめて表 1 に示す。なお、表中の「部」は重量部を意味する。

【0074】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
ポリアミド酸樹脂	樹脂 1	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 3	樹脂 4	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 7
	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部
全ジアミン成分中の 脂肪族ジアミンのモ ル比	90%	90%	90%	90%	90%	59%	19%	0
アクリレート 化合物	PET-30 30 部	TMPTA 30 部	PET-30 30 部	PET-30 30 部	PET-30 30 部	PET-30 30 部	PET-30 30 部	PET-30 30 部
光重合開始剤	3 部	3 部	3 部	3 部	3 部	3 部	3 部	3 部
光硬化性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
屈曲回数 (サイクル)	2 4 万	2 0 万	2 6 万	2 8 万	3 0 万	2 6 万	7 千	1 万

【0075】

表 1 に示されるように、実施例 1 ～ 6 では、原料となる全ジアミン成分 100 モルに対して脂肪族ジアミンを 30 ～ 100 モルの割合で含むジアミン成分をテトラカルボン酸無水物と反応させて得られる、式 (1) で表される構成単位を有する脂肪鎖含有ポリアミド酸樹脂を含有する感光性樹脂組成物を使用したため、硬化物は、耐屈曲性に優れていた。一方、感光性樹脂組成物の原料のジアミン成分として、シロキサン系ジアミンを含むが脂肪族ジアミンの含有量が少ない比較例 1 や、式 (1) で表される構成単位を有する脂肪鎖含有ポリアミド酸樹脂を全く含有しない感光性樹脂組成物を使用した比較例 2 では、屈曲耐性が著しく劣っていた。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 幸二

千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA13 AA20 AB15 AC01 AD01 BC13 BC17 BC43 BC69 CA00
CC03 FA17
4J043 PA02 PA04 PA19 PB15 PC065 QB26 QB31 RA11 SA06 SA42
SB01 TA22 TB01 TB02 UA122 ZB22
5E314 AA27 AA36 BB02 CC01 CC15 DD07 EE01 FF06 GG26

【要約の続き】

【選択図】 なし