

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-516393
(P2009-516393A)

(43) 公表日 平成21年4月16日(2009.4.16)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H01G 4/33 (2006.01)	H01G 4/06	1 O 1 4 J 002
H01R 11/01 (2006.01)	H01R 11/01	5 O 1 D 5 E 001
H01R 43/00 (2006.01)	H01R 43/00	H 5 E 051
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	5 E 082
C08K 9/06 (2006.01)	C08K 9/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-541256 (P2008-541256)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国 55133-3427 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター ポスト オフィス ボックス 33427
(86) (22) 出願日	平成18年11月14日 (2006.11.14)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成20年5月16日 (2008.5.16)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/044055	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02007/061669	(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
(87) 國際公開日	平成19年5月31日 (2007.5.31)		
(31) 優先権主張番号	11/282,923		
(32) 優先日	平成17年11月18日 (2005.11.18)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】表面処理された金属酸化物粒子を含む誘電媒体

(57) 【要約】

簡潔に言うと、本発明は、少なくとも1つの導電性電極と、前記電極に隣接する誘電層を含み、前記誘電層が、ポリマーマトリックスと、前記ポリマーマトリックスに分散した金属酸化物粒子を含み、前記金属酸化物粒子が、その表面に共有結合した有機官能基を有し、前記有機官能基が、前記ポリマーマトリックスに共有結合していない電子デバイス、典型的にはトランジスタ又はコンデンサを提供する。別の態様では、本発明は、(a)硬化性組成物と、(b)金属酸化物粒子とを含み、前記金属酸化物粒子が、その表面に結合した有機官能基を有し、前記有機官能基が前記硬化性組成物のどの部分にも共有結合していない印刷可能な分散体、典型的にはジェット印刷可能な分散体を提供する。一実施形態では、有機官能基は硬化性組成物のどの部分とも反応して共有結合を形成しない。一実施形態では、有機官能基は、硬化性組成物の硬化時に、当該硬化性組成物と反応して共有結合を形成してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの導電性電極および、前記電極に隣接する誘電層を備えた電子デバイス、前記誘電層は、ポリマーマトリックス、および前記ポリマーマトリックスに分散した金属酸化物粒子を含み、前記金属酸化物粒子は、その表面に共有結合した有機官能基を有し、前記有機官能基は、前記ポリマーマトリックスに共有結合していない。

【請求項 2】

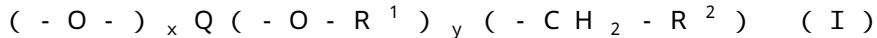
前記金属酸化物粒子が、Ti、Y、Zr、Hf 及び Si から成る群から選択される金属を含む、請求項 1 に記載の電子デバイス。

【請求項 3】

前記金属酸化物粒子が Ti を含む、請求項 1 に記載の電子デバイス。

【請求項 4】

前記有機官能基が、1000 以下の分子量を有し、次式：



式中、Q は Si 又は P = O であり；

各 R¹ は独立して、水素、アルキル及び置換アルキルから成る群から選択され；

各 R² は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルコキシ、置換アルコキシから成る群から選択され；

Q が Si である場合、x は 1 ~ 3 であり、y は 0 ~ 2 であり、そして x + y = 3 であり；

Q が P = O である場合、x は 1 ~ 2 であり、y は 0 ~ 1 であり、そして x + y = 2 であり；

前記結合していない酸素の原子価は、前記金属酸化物粒子の表面に共有結合している、

に従う、請求項 1 に記載の電子デバイス。

【請求項 5】

Q が Si である、請求項 4 に記載の電子デバイス。

【請求項 6】

各 R¹ が独立して、メチル及びエチルから成る群から選択され；

R² が、-CH₂- (O-CH₂-CH₂-)z-OCH₃ であり、z が 1 ~ 19 である、

請求項 5 に記載の電子デバイス。

【請求項 7】

Q が P = O である、請求項 4 に記載の電子デバイス。

【請求項 8】

前記ポリマーマトリックスが、アクリレート類、メタクリレート類、エポキシ類、スチレン類、フルオロポリマー類、ビニルアルコール類及びアセテート類から成る群から選択されるポリマーのマトリックスである、請求項 1 に記載の電子デバイス。

【請求項 9】

前記ポリマーマトリックスが架橋している、請求項 1 に記載の電子デバイス。

【請求項 10】

前記電子デバイスがトランジスタである、請求項 1 に記載の電子デバイス。

【請求項 11】

前記電子デバイスがコンデンサである、請求項 1 に記載の電子デバイス。

【請求項 12】

(a) 硬化性組成物

(b) 金属酸化物粒子

を含む印刷可能な分散体であって、

前記金属酸化物粒子が、その表面に共有結合した有機官能基を有し、前記有機官能基が前記硬化性組成物のいずれの部分にも共有結合していない、分散体。

10

20

30

40

50

【請求項 1 3】

ジェット印刷可能な分散体である、請求項 1 2 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 1 4】

前記有機官能基が前記硬化性組成物のどの部分にも共有結合しておらず、前記硬化性組成物のどの部分とも反応して共有結合を形成しない、請求項 1 2 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 1 5】

前記有機官能基が前記硬化性組成物のどの部分にも共有結合していないが、前記硬化性組成物の硬化時に、前記硬化性組成物と反応して共有結合を形成し得る、請求項 1 2 に記載の印刷可能な分散体。

10

【請求項 1 6】

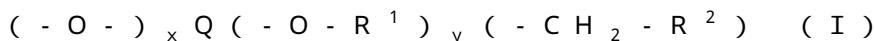
前記金属酸化物粒子が、Ti、Y、Zr、Hf 及び Si から成る群から選択される金属を含む、請求項 1 3 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 1 7】

前記金属酸化物粒子が Ti を含む、請求項 1 3 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 1 8】

前記有機官能基が、1000 以下の分子量を有し、次式：



式中、Q は Si 又は P = O であり；

各 R¹ は独立して、水素、アルキル及び置換アルキルから成る群から選択され；

20

各 R² は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルコキシ、置換アルコキシから成る群から選択され；

Q が Si である場合、x は 1 ~ 3 であり、y は 0 ~ 2 であり、そして x + y = 3 であり；

Q が P = O である場合、x は 1 ~ 2 であり、y は 0 ~ 1 であり、そして x + y = 2 であり；

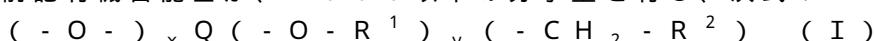
前記結合していない酸素の原子価は、前記金属酸化物粒子の表面に共有結合している、

に従う、請求項 1 3 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 1 9】

30

前記有機官能基が、1000 以下の分子量を有し、次式：



式中、Q は Si 又は P = O であり；

各 R¹ は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、反応置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、反応置換アルケニルから成る群から選択され；

各 R² は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、反応置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、反応置換アルケニル、アルコキシ、置換アルコキシ、反応置換アルコキシから成る群から選択され；

Q が Si である場合、x は 1 ~ 3 であり、y は 0 ~ 2 であり、そして x + y = 3 であり；

40

Q が P = O である場合、x は 1 ~ 2 であり、y は 0 ~ 1 であり、そして x + y = 2 であり；

前記結合していない酸素の原子価は、前記金属酸化物粒子の表面に共有結合している、

に従う、請求項 1 3 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 2 0】

Q が Si である、請求項 1 8 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 2 1】

Q が Si である、請求項 1 9 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 2 2】

50

各 R¹ が独立して、メチル及びエチルから成る群から選択され；そして R² が、 - C H₂ - (O - C H₂ - C H₂ -)_z - O C H₃ であり、 z が 1 ~ 19 である。

請求項 20 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 23】

Q が P = O である、請求項 18 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 24】

前記硬化性組成物が、アクリレート類、メタクリレート類、エポキシ類、スチレン類、フルオロポリマー類、ビニルアルコール類及びアセテート類から成る群から選択されるポリマーを含む、請求項 13 に記載の印刷可能な分散体。 10

【請求項 25】

前記硬化性組成物が、アクリレート類、メタクリレート類、エポキシ類、スチレン類、フルオロポリマー類、ビニルアルコール類及びアセテート類から成る群から選択されるポリマーのモノマーを含む、請求項 13 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 26】

前記硬化性組成物が架橋剤を含む、請求項 13 に記載の印刷可能な分散体。

【請求項 27】

請求項 13 に記載のジェット印刷可能な分散体をインクジェット印刷する工程を含む、誘電体を備えた電子デバイスを製造する方法。

【請求項 28】

請求項 17 に記載のジェット印刷可能な分散体をインクジェット印刷する工程を含む、誘電体を備えた電子デバイスを製造する方法。 20

【請求項 29】

請求項 18 に記載のジェット印刷可能な分散体をインクジェット印刷する工程を含む、誘電体を備えた電子デバイスを製造する方法。

【請求項 30】

請求項 19 に記載のジェット印刷可能な分散体をインクジェット印刷する工程を含む、誘電体を備えた電子デバイスを製造する方法。

【請求項 31】

請求項 21 に記載のジェット印刷可能な分散体をインクジェット印刷する工程を含む、誘電体を備えた電子デバイスを製造する方法。 30

【請求項 32】

請求項 26 に記載のジェット印刷可能な分散体をインクジェット印刷する工程を含む、誘電体を備えた電子デバイスを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜トランジスタ及びコンデンサのような薄膜電子デバイス、及びこれらを製造する方法、特にインクジェット印刷によってこれらを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

U S 2 0 0 5 / 0 0 9 5 4 4 8 A 1 は、誘電層を形成するコア - シェル粒子の使用を意図的に開示している。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

簡潔に言うと、本発明は、少なくとも 1 つの導電性電極と、前記電極に隣接する誘電層を含み、前記誘電層が、ポリマーマトリックスと、前記ポリマーマトリックスに分散した金属酸化物粒子を含み、前記金属酸化物粒子が、その表面に共有結合した有機官能基を有し、前記有機官能基が、前記ポリマーマトリックスに共有結合していない電子デバイス、 40

10

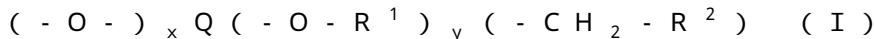
20

30

40

50

典型的にはトランジスタ又はコンデンサを提供する。金属酸化物粒子は、典型的には、T_i、Y、Zr、Hf及びSiから成る群から選択される金属を含み、最も典型的にはTiを含む。典型的には、有機官能基は、1000以下の分子量を有し、次式：

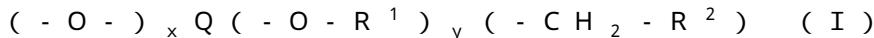


を有し、式中、QはSi又はP=Oであり；各R¹は独立して、水素、アルキル及び置換アルキルから成る群から選択され；各R²は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルコキシ、置換アルコキシから成る群から選択され；QがSiである場合、xは1～3であり、yは0～2であり、そしてx+y=3であり；QがP=Oである場合、xは1～2であり、yは0～1であり、そしてx+y=2であり；結合していない酸素の原子価は、前記金属酸化物粒子の表面に共有結合している。典型的には、ポリマーマトリックスは、アクリレート類、メタクリレート類、エポキシ類、スチレン類、フルオロポリマー類、ビニルアルコール類及びアセテート類から成る群から選択されるポリマーのマトリックスである。ポリマーマトリックスは架橋してもよい。

10

【0004】

別の態様では、本発明は、(a)硬化性組成物と、(b)金属酸化物粒子とを含み、前記金属酸化物粒子が、その表面に結合した有機官能基を有し、前記有機官能基が前記硬化性組成物のどの部分にも共有結合していない印刷可能な分散体、典型的にはジェット印刷可能な分散体を提供する。一実施形態では、有機官能基は硬化性組成物のどの部分とも反応して共有結合を形成しない。一実施形態では、有機官能基は、硬化性組成物の硬化時に、当該硬化性組成物と反応して共有結合を形成してもよい。金属酸化物粒子は、典型的には、Ti、Y、Zr、Hf及びSiから成る群から選択される金属を含み、最も典型的にはTiを含む。典型的には、有機官能基は、1000以下の分子量を有し、次式：



を有し、式中、QはSi又はP=Oであり；各R¹は独立して、水素、アルキル及び置換アルキルから成る群から選択され；各R²は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルコキシ、置換アルコキシから成る群から選択され；QがSiである場合、xは1～3であり、yは0～2であり、そしてx+y=3であり；QがP=Oである場合、xは1～2であり、yは0～1であり、そしてx+y=2であり；結合していない酸素の原子価は、前記金属酸化物粒子の表面に共有結合している。硬化性組成物の硬化時に、有機官能基が当該硬化性組成物と反応して共有結合を形成してもよい実施形態では、各R¹は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、反応置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、反応置換アルケニルから成る群から選択されてもよく；各R²は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、反応置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、反応置換アルケニル、アルコキシ、置換アルコキシ、反応置換アルコキシから成る群から選択されてもよい。典型的には、硬化性組成物は、アクリレート類、メタクリレート類、エポキシ類、スチレン類、フルオロポリマー類、ビニルアルコール類及びアセテート類から成る群から選択されるポリマーのポリマー、オリゴマー、又はモノマーを含む。硬化性組成物は架橋剤も含んでいてもよい。

20

【0005】

別の態様では、本発明は、本発明のジェット印刷可能な分散体をインクジェット印刷する工程を含む、誘電体を備えた電子デバイスを製造する方法を提供する。

30

【0006】

この用途では、

「印刷可能な分散体」は、平均半径が0.5μmより大きい粒子を本質的に含有しない分散体を意味し、

「ジェット印刷可能な分散体」は、平均半径が0.2μmより大きい粒子を本質的に含有しない分散体を意味し、

「置換」は、これらと関連するポリマーマトリックスと反応して共有結合を形成しない従来の置換基によって置換された化学種を意味し、例えば、置換基は、アルキル、アルコキシ、ポリエトキシ、アリール、フェニル、ハロ(-F、-Cl、-Br又は-I)、ヒ

40

50

ドロキシ等であり、置換基 자체が可能な場合には置換されていてもよく、

「反応置換」は、これらと関連する硬化性組成物の硬化時に、当該硬化性組成物と反応して共有結合を形成する従来の置換基によって置換された化学種を意味する。

【0007】

本発明の利点は、容易に製造可能な電子デバイス、及びこの製造のための方法及び分散体を製造者に提供することである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

一態様では、本発明は、少なくとも1つの導電性電極と、この電極に隣接する誘電層を含み、この誘電層が、ポリマーマトリックスと、このポリマーマトリックスに分散した金属酸化物粒子を含み、この金属酸化物粒子が、その表面に共有結合した有機官能基を有し、この有機官能基が、ポリマーマトリックスに共有結合していない電子デバイス、典型的にはトランジスタ又はコンデンサを提供する。

【0009】

薄膜トランジスタ(TFT)は、ペンタセン類のような有機半導体材料又は酸化亜鉛のような無機半導体材料を含有する薄膜で作製されたFETである。いくつかの実施形態では、薄層がフレキシブル基板に適用され、種々の用途のためのフレキシブル回路を与えてよい。一部の用途では、TFT技術は、従来のトランジスタと比較して、低成本、低温での加工及び構造の柔軟性のような競争上の優位性を示すと予想される。

【0010】

TFTは、典型的には、ソース電極及びドレイン電極と電気的に接続した半導体を備えている。電極は、導電性材料で作製されており、炭素、又は銅、銀又は金のような金属を含んでいてもよい。誘電体材料は、半導体を第3の電極であるゲートから隔離している。これらの層は任意の適した順序で積み重ねられていてもよい。いくつかの実施形態では、これらの層は、基板、ゲート電極、ゲート誘導体、半導体、ソース電極およびドレイン電極の順序で積み重ねられていてもよい。いくつかの実施形態では、これらの層は、基板、ソース電極およびドレイン電極、半導体、ゲート電極、ゲート誘導体の順序で積み重ねられていてもよい。その他の配列も可能である。

【0011】

薄膜回路はコンデンサを備えていてもよい。従来のコンデンサと同様に、薄膜コンデンサは、2つの導電性電極の間に配置された誘電体材料を備えている。

【0012】

本発明の電子デバイスは、少なくとも1つの導電性電極に隣接した誘電層を備えている。本発明の電子デバイスは、TFT、コンデンサ、マイクロホン、アンテナ、又は誘電体材料を備えた任意の回路素子であってもよい。回路素子は、1個以上の任意の数の電極を有していてもよい。典型的には、本発明の電子デバイスはTFTまたはコンデンサである。誘電層は、ポリマーマトリックスと、ポリマーマトリックスに分散した金属酸化物粒子とを含み、この金属酸化物粒子は、その表面に結合した有機官能基を有し、この有機官能基はポリマーマトリックスに共有結合していない。

【0013】

本発明を実施する際に任意の好適な金属酸化物粒子を使用してもよい。好適な金属酸化物粒子は、典型的には、7以上、より典型的には10以上、さらにより典型的には15以上のバルク誘電率を有する。好適な金属酸化物粒子は、遷移金属を含んでいてもよい。好適な金属酸化物粒子は、この用途のために、Al、Si、Ga、Ge、As、Se、In、Sn、Sb、Te, Tl、Pb、Bi及びPoを含むIIA族、IVA族、VA族及びVIA族の金属を含んでいてもよい。好適な金属酸化物粒子は、Ti、Y、Zr、Hf及びSiから成る群から選択される金属を含んでもよく、より典型的にはTiを含む。好適な金属酸化物粒子は、2個以上の金属元素を含有してもよく、酸素以外の非金属元素をさらに含有してもよい。好適な金属酸化物粒子は、チタン酸塩、例えば、TiO₂、BaTiO₃及び鉛マグネシウムニオブ酸塩 - チタン酸鉛を含有する粒子を含む。この粒子は、

10

20

30

40

50

典型的には、0.5 μm以下、より典型的には0.2 μm以下の平均半径を有する。

【0014】

金属酸化物粒子に共有結合し、ポリマーマトリックスに共有結合しない任意の好適な有機官能基を本発明を実施する際に使用してもよい。好適な有機官能基は、典型的には100以下の中子量を有する。典型的には、有機官能基は、シラン類及びホスホン酸類の一般的なカテゴリーの1つに入る。典型的には、有機官能基は、次式：



を有し、式中、QはS i又はP=Oであり；各R¹は独立して、水素、アルキル及び置換アルキルから成る群から選択され；各R²は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルコキシ、置換アルコキシから成る群から選択され；QがS iである場合、xは1～3であり、yは0～2であり、そしてx+y=3であり；QがP=Oである場合、xは1～2であり、yは0～1であり、そしてx+y=2であり；結合していない酸素の原子価は、前記金属酸化物粒子の表面に共有結合している。有機官能基は、金属酸化物粒子の表面にx回結合する。すなわち、この結合は、結合していない各酸素原子価を介している。いくつかの実施形態では、QはS iである。いくつかの実施形態では、QはP=Oである。いくつかの実施形態では、各R¹は独立して、メチル及びエチルから成る群から選択される。いくつかの実施形態では、QはS iであり、各R¹は独立して、メチル及びエチルから成る群から選択され；各R²は、-CH₂- (O-CH₂-CH₂-)_z-OHであり、zは1～19である。硬化性組成物の硬化時に、有機官能基が当該硬化性組成物と反応して共有結合を形成してもよい実施形態では、各R¹は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、反応置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、反応置換アルケニルから成る群から選択されてもよく；各R²は独立して、水素、アルキル、置換アルキル、反応置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、反応置換アルケニル、アルコキシ、置換アルコキシ、反応置換アルコキシから成る群から選択されてもよい。

10

20

30

40

【0015】

本発明のデバイスでは、ポリマーマトリックスは、金属酸化物粒子に結合した有機官能基に共有結合しない任意の好適なポリマーのマトリックスである。典型的なマトリックスポリマーは、アクリレート類、メタクリレート類、エポキシ類、スチレン類、フルオロポリマー類、ビニルアルコール類及びアセテート類から成る群から選択されてもよい。最も典型的には、マトリックスポリマーはアクリレートである。典型的には、マトリックスポリマーは架橋しているが、又はマトリックスポリマーは架橋していなくてもよい。

【0016】

本発明は、本発明の電子デバイスを含む薄膜電子デバイスの製造に有用な印刷可能な分散体も提供する。印刷可能な分散体は、(a)硬化性組成物と、(b)その表面に共有結合した有機官能基を有する金属酸化物粒子とを含む。金属酸化物粒子及び有機官能基は、以下に注記する以外は実質的に上に記載されたとおりのものである。一実施形態では、有機官能基は、硬化性組成物のどの部分にも共有結合せず、前記硬化性組成物のどの部分とも反応して共有結合を形成しない。一実施形態では、有機官能基は、硬化性組成物のどの部分にも共有結合しないが、前記硬化性組成物の硬化時に、当該硬化性組成物の任意の部分と反応して共有結合を形成してもよい。本発明の1つの実施形態では、印刷可能な分散体はジェット印刷可能な分散体である。

【0017】

本発明の分散体では、硬化性組成物は、硬化して本発明のポリマーマトリックスを形成可能な任意の好適な組成物である。典型的には、硬化性組成物は、ポリマー、オリゴマー、モノマー又はこれらの混合物を含む。典型的な硬化性組成物は、アクリレート類、メタクリレート類、エポキシ類、スチレン類、フルオロポリマー類、ビニルアルコール類及びアセテート類から成る群から選択されるポリマーのポリマー、オリゴマー、又はモノマー、又はこれらの混合物を含む。いくつかの実施形態では、マトリックスポリマーはアクリレートである。いくつかの実施形態では、マトリックスポリマーはポリビニルフェノール(PVP)ポリマーである。いくつかの実施形態では、マトリックスポリマーは、スチレ

50

ン - 無水マレイン酸コポリマー、例えば、同時係属中の公開済出願 U.S. 2004 / 0222412 A1 に記載のニトリル含有スチレン - 無水マレイン酸コポリマーである。いくつかの実施形態では、マトリックスポリマーはシアノメチルスチレンである。典型的な硬化性組成物は、1つ以上の架橋剤を含んでいてもよいが、又は架橋剤を含んでいなくてもよい。

【0018】

本発明は、本発明のジェット印刷可能な分散体をインクジェット印刷によって適用することによって、本発明の電子デバイスを含む薄膜電子デバイスを製造する方法も提供する。この分散体は、典型的には、基板に適用される。この基板は、無機基板又は有機基板であってもよく、ガラス、セラミック、及び / 又はポリマー材料を含んでいてもよい。この分散体をフレキシブルポリマー基板に適用してもよい。この分散体は、典型的には、構築される回路の要件に従って決定されるパターンで塗布される。このパターンは、ステンシル型パターンに対する制限（例えば、隔離された「島」を禁止するなど）に限定されない。

10

【0019】

本発明は、薄膜トランジスタ及びコンデンサのような薄膜電子デバイスの製造に役立つ。

【0020】

本発明の目的及び利点は、下記の実施例によってさらに例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈すべきではない。

20

【実施例】

【0021】

他に言及のない限り、全ての試薬はウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のアルドリッヂ・ケミカル株式会社 (Aldrich Chemical Co.) から得られたか又は入手可能であり、あるいは既知の方法によって合成されてもよい。

【0022】

調製例 A - SiO_2 / TiO_2 ナノ粒子分散体の調製

ケイ酸塩 / チタン酸塩粒子のゾル（日本、神奈川県川崎市の触媒化成工業株式会社 (Catalysts and Chemicals Ind. Co. Ltd) からオプトレーケ 3 (OPTOLAKE 3) として入手可能) 2.14 g をフラスコに入れた。オプトレーケ 3 (OPTOLAKE 3) は、XRF によって、 TiO_2 (68.21%)、 SiO_2 (23.7%)、 K_2O (5.92%) 及び少量の他の元素を含んでいることがわかった。シルクエスト A-1230 (SILQUEST A-1230) (コネティカット州ウィルトンの GE シリコーンズ (GE Silicones) から入手可能) 7.5 g (末端が CH_3 でキャップされたポリエチレングリコールトリアルコキシシラン) を添加し、この混合物を 9.5 のオープンで 1 時間加熱し、その後、1-メトキシ-2-プロパノール (ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッヂ (Aldrich) から入手可能なドワノール - PM (DOWANOL-PM)) 2.67 g 中のメチルトリエトキシシラン (ペンシルバニア州モリスビルのゲレスト社 (Gelest Inc.) から入手可能) 2.67 g を添加した。その混合物を 9.5 で一夜攪拌した。その分散体を蒸発させるか、又は 1-メトキシ-2-プロパノールを添加することによって、固形分 15.3% になるように調整した。

30

【0023】

調製例 B - ポリマー B の調製

ポリマー B は、参照することによって本明細書に組み込まれる米国特許出願第 2004 / 0222412 A1 号に記載されるニトリル含有スチレン - 無水マレイン酸コポリマーである。この合成は、本明細書のパラグラフ 107 ~ 108 の標題「実施例 1、ポリマー 1 の合成」の部分に記載されており、以下のとおりである。

40

【0024】

250 ミリリットル (mL) の三首フラスコに磁性攪拌器及び窒素注入口を取り付け、これに 3-メチルアミノプロピオニトリル (アルドリッヂ (Aldrich)) 8.32 グラム

50

(g) と、スチレン - 無水マレイン酸コポリマー（ペンシルベニア州エクストンのサルトマー（Sartomer）から入手可能な SMA 1000 樹脂）20.00 g を無水ジメチルアクリルアミド（DMAc、アルドリッヂ（Aldrich））50 mL に溶かした溶液とを入れた。その混合物を室温で 30 分間（min）攪拌した後、N,N-ジメチルアミノピリジン（DMAP）（0.18 g、99%、アルドリッヂ（Aldrich））を添加し、この溶液を 110°で 17 時間（h）加熱した。その溶液を室温まで冷却し、機械的に攪拌しながらイソプロパノール 1.5 リットル（L）にゆっくりと注いだ。生成した黄色沈殿（ポリマー B）を濾過によって集め、減圧下（約 30 ミリメートル（mm）Hg）80°で 48 時間乾燥させた。収量：26.0 g。

【0025】

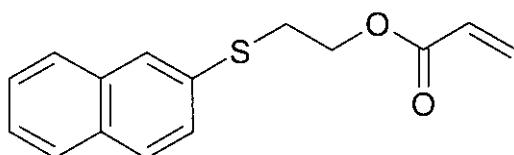
この物質（ポリマー B）20 グラム（20 g）を無水 DMAc 50 mL に溶解し、グリシジルメタクリレート（GMA）（サルトマー（Sartomer））28.00 g、ヒドロキノン（ニュージャージー州フィリップスバーグの J.T. ベイカー（J.T.Baker））0.20 g 及び N,N-ジメチルベンジルアミン（アルドリッヂ（Aldrich））0.5 g を添加した。この混合物に窒素を流し、55°で 20 時間加熱した。この溶液を室温まで冷却した後、機械的に攪拌しながらヘキサンとイソプロパノールの混合物（容積：容積 2:1（v/v）、GR、E.M.サイエンス（GR, E.M. Science））1.5 L にゆっくりと注いだ。生成した沈殿をアセトン 50 mL に溶解し、最初は上で使用したのと同じ溶媒混合物で、次いでイソプロパノールを用いて 2 回沈殿させた。固体（ポリマー B）を濾過によって集め、減圧下（約 30 mmHg）50°で 24 時間乾燥させた。収量：22.30 g。
FT-IR（フィルム）：3433, 2249, 1723, 1637, 1458, 1290, 1160、及び 704 cm⁻¹。Mn（数平均分子量）= 8000 グラム / モル（g/mol）、Mw（重量平均分子量）= 22,000 g/mol。Tg = 105°。

【0026】

調製例 C - アクリル酸 2-(ナフタレン-2-イルスルファニル)-エーテルエステル（NSEA）の調製

【0027】

【化1】



【0028】

NSEA の合成は、参照することによって本明細書に組み込まれる同時係属中の米国特許出願第 11/026,573 号（2004 年 12 月 30 日出願）に開示されている。詳細を以下に示す。

【0029】

12 L 三首丸底フラスコに温度プローブ、機械的攪拌器及びコンデンサを取り付ける。2-チオナフトール 2000 g、トルエン 4000 g 及びトリエチルアミン 63.1 g をこのフラスコに加えた。中程度に攪拌しながら、この混合物を 95°に加熱した。融解させた炭酸エチレン 1209 g をこの反応混合物に滴下した。反応物から CO₂ が発生した。添加には約 3 時間かかった。添加終了後、この反応混合物を 95°に約 12 時間維持した。次いで、この混合物を室温まで冷却し、溶媒をロータリーエバボレーターで蒸発させ、中間体のアルコールを得た。このアルコールは黄色油状物であり、放置すると結晶化する。収量は 1815 g であった。この物質の融点は 61 ~ 63°であった。

【0030】

10

20

30

40

50

250 mL 三首丸底フラスコに温度プローブ、機械的攪拌器及びコンデンサを取り付けた。上述の中間体アルコール50gをトリエチルアミン29.7g、サリチルアルドキシム0.01g、テトラメチルフェニレンジアミン0.01g及びt-ブチルメチルエーテル430gとともにこのフラスコに加えた。この混合物を40まで加熱し、塩化アクリロイル24.4gをこの反応物に滴下した。この反応混合物を40に1時間維持した。次いで、水400gを濃HCl5gとともに添加した。この混合物を振り混ぜた後、有機相を分離し、水300gと炭酸ナトリウム30gとの混合物で洗浄した。次いで、有機相を水300gと塩化ナトリウム30gとの混合物で洗浄した。溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、黄色油状物のアクリル酸2-(ナフタレン-2-イルスルファニル)-エチルエステル(NSEA)を得た。収量は50gであった。

10

【0031】

調製例D-ZrO₂ナノ粒子分散体の調製

米国特許第6,376,590号に開示された手順にしたがってZrO₂ゾルを調製した。ZrO₂は、XRFによれば、ZrO₂(79.27%)、SiO₂(13.34%)、HfO₂(3.55%)及びY₂O₃(2.96%)を含んでいることがわかった。ZrO₂ゾル(300.41g、単位あたりZrO₂36.16%)を反応容器に入れた。1-メトキシ-2-プロパノール(302g)、シリクエストA-174(SILQUEST A-174)(コネティカット州ウィルトンのGEシリコーンズ(GE Silicones)から入手可能)(37.57g)及びプロスタブ5190(Prostab 5190)(チバ(Ciba))(0.27g、単位あたり5.3質量%)をこの順序で攪拌しながら添加した。この混合物を90で4時間15分加熱した。2Lビーカーに蒸留水(1400g)及び濃アンモニア(33g)を入れた。最小限の攪拌をしながら上述の反応混合物をこのアンモニア水溶液に添加した。白色沈殿が生成し、これを約10分間放置した。この沈殿を真空濾過(ワットマン濾紙1番)で単離した。湿った固体を1-メトキシ-2-プロパノール(700g)に分散させ、半透明の混合物を得た。この混合物(904g)を濃縮して369gにした。1-メトキシ-2プロパノール(311g)を添加し、混合物を濃縮して273gにした。1-メトキシ-2プロパノール(403g)を添加し、混合物を濃縮して258gにした。1-メトキシ-2プロパノール(72g)を添加し、最終混合物を得た。重量測定法で固形物含量は37.1質量%であった。

20

【0032】

(実施例1)

ポリマーBを1-メトキシ-2-プロパノール(ドワノールPM(Dowanol PM)、アルドリッヂ(Aldrich))に溶かした9.7質量%溶液6g、調製例Aで調製したケイ酸塩/チタン酸塩ナノ粒子溶液3.8g、シリコーンポリエーテルアクリレート(テゴラッド2250(TegoRad 2250)、バージニア州ホープウェルのゴールドシュミットケミカル社(Goldschmidt Chemical Corp.))0.1g、2-,4-,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド(TPOL、スイスのバーゼルのチバ(Ciba))0.078g、及びペンタエリスリトールテトラアクリレート(SR444、ペンシルベニア州エクストンのサルトマー(Sartomer))0.05gをバイアル瓶に添加した。このサンプルを均質になるまで攪拌し、0.2μmフィルターで濾過した。

30

【0033】

(実施例2)

ポリマーBを1-メトキシ-2-プロパノール(ドワノールPM(Dowanol PM)、アルドリッヂ(Aldrich))に溶かした9.7質量%溶液6g、調製例Aで調製したケイ酸塩/チタン酸塩ナノ粒子溶液8.876g、シリコーンポリエーテルアクリレート(テゴラッド2250(TegoRad 2250)、ゴールドシュミットケミカル社(Goldschmidt Chemical Corp.))0.1g、及び2-,4-,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド(TPOL、チバ(Ciba))0.081gをバイアルに添加した。このサンプルを均質になるまで攪拌し、0.2μmフィルターで濾過した。

40

【0034】

50

比較例 2 C (実施例 2 の比較例)

ポリマー B を 1 - メトキシ - 2 - プロパノール (Dowanol PM)、アルドリッヂ (Aldrich)) に溶かした 10 質量% 溶液 20 g、シリコーンポリエーテルアクリレート (テゴラッド 2250 (TegoRad 2250)、ゴールドシュミットケミカル社 (Goldschmidt Chemical Corp.)) 0.195 g、及び 2-, 4-, 6-トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド (TPOL、チバ (Ciba)) 0.2 g をバイアルに添加した。このサンプルを均質になるまで攪拌し、0.2 μm フィルターで濾過した。

【0035】

(実施例 3)

蒸留水 6 g、1 - メトキシ - 2 - プロパノール (Dowanol PM)、アルドリッヂ (Aldrich)) 3 g、及びポリ (エチレングリコール (600) ジアクリレート) (SR 610、サルトマー (Sartomer)) 5.25 g をバイアルに添加した。均質な溶液になるまでこの混合物を攪拌した。チタニア (スイスのウジビル (Uzivil) のバーラー (Buhler) から入手可能な $n\text{TiO}_2$) 0.75 g を添加し、この混合物を手持ち剪断ミキサーを用いて 1 分間剪断混合した。次いで、シリコーンポリエーテルアクリレート (テゴラッド 2250 (TegoRad 2250)、ゴールドシュミットケミカル社 (Goldschmidt Chemical Corp.)) 0.15 g 及び 2-, 4-, 6-トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド (TPOL、チバ (Ciba)) 0.05 g を添加し、この混合物をさらに 30 秒間剪断混合した。これを静置し、0.45 μm フィルターで濾過した。

【0036】

(実施例 4)

ポリ (- メチルスチレン) (AMS $M_n = 126,000$ 、 $M_w = 133,600$ 、PDI = 1.06、カナダのケベック州ドーバル (Dorval) のポリマーソース (Polymer Source)) 0.25 g、シクロヘキサン (ランカスターシンセシス社 (Lancaster Synthesis, Inc.)) 4.75 g、及び調製例 A で調製したケイ酸塩 / チタン酸塩ナノ粒子溶液 1.63 g をバイアルに添加した。このサンプルを AMS が溶解するまで 50 で攪拌し、0.45 μm フィルターで濾過した。

【0037】

比較例 4 C (実施例 4 の比較例)

ポリ (- メチルスチレン) (AMS $M_n = 126,000$ 、 $M_w = 133,600$ 、PDI = 1.06、ポリマーソース (Polymer Source)) 0.25 g、及びシクロヘキサン (ランカスターシンセシス社 (Lancaster Synthesis, Inc.)) 4.75 g をバイアルに添加した。このサンプルを AMS が溶解するまで 50 で攪拌し、0.45 μm フィルターで濾過した。

【0038】

(実施例 5)

トルエン中の固形分 40 質量% の架橋剤 2 g (固形分は、9,9-ビス (3-クロロ - 4-アミノフェニル) フッ素 (米国特許第 4,684,678 号に記載されるように調製) 20 質量%、イーポン 1001F (Epon 1001F) エポキシ (レゾルーションパフォーマンスプロダクツ (Resolution Performance Products)) 64 質量%、イーポン 1050 (Epon 1050) エポキシ (レゾルーションパフォーマンスプロダクツ (Resolution Performance Products)) 16 質量%、5-アミノベンゾトリアゾール (ランカスターシンセシス社 (Lancaster Synthesis, Inc.)) 0.4 質量% である) 及び調製例 A で調製したケイ酸塩 / チタン酸塩ナノ粒子溶液 0.59 g をバイアル (vile) に入れた。このサンプルを均質になるまで攪拌し、0.45 μm フィルターで濾過した。

【0039】

比較例 5 C (実施例 5 の比較例)

トルエン中の固形分 40 質量% の架橋剤 2 g (固形分は、9,9-ビス (3-クロロ - 4-アミノフェニル) フッ素 (米国特許第 4,684,678 号に記載されるように調製) 20 質量%、イーポン 1001F (Epon 1001F) エポキシ (レゾルーションパフォーマ

10

20

30

40

50

ンスプロダクツ (Resolution Performance Products)) 64 質量%、イーポン 1050 (Epon 1050) エポキシ (レゾルーションパフォーマンスプロダクツ (Resolution Performance Products)) 16 質量%、5 - アミノベンゾトリアゾール (ランカスターシンセシス社 (Lancaster Synthesis, Inc.)) 0.4 質量%である)、及び 1 - メトキシ - 2 - プロパンオール (ドワノール PM (Dowanol PM)、アルドリッヂ (Aldrich)) 2 g をバイアル (vile) に入れた。これを均質になるまで攪拌し、0.45 μm フィルターで濾過した。

【0040】

(実施例 6)

トルエン中の固形分 40 質量%の架橋剤 2 g (固形分は、9, 9 - ビス (3 - クロロ - 4 - アミノフェニル) フッ素 (米国特許第 4,684,678 号に記載されるように調製) 20 質量%、イーポン 1001F (Epon 1001F) エポキシ (レゾルーションパフォーマンスプロダクツ (Resolution Performance Products)) 64 質量%、イーポン 1050 (Epon 1050) エポキシ (レゾルーションパフォーマンスプロダクツ (Resolution Performance Products)) 16 質量%、5 - アミノベンゾトリアゾール (ランカスターシンセシス社 (Lancaster Synthesis, Inc.)) 0.4 質量%である)、及び調製例 A で調製したケイ酸塩 / チタン酸塩ナノ粒子溶液 5.2 g をバイアルに入れた。この内容物を均質になるまで攪拌し、0.45 μm フィルターで濾過した。

【0041】

(実施例 7)

ポリ - 4 - ビニルフェノール (アルドリッヂ (Aldrich)、Mw = 20,000) 0.52 g、シクロヘキサン (ランカスターシンセシス社 (Lancaster Synthesis, Inc.)) 9.5 g、調製例 A で調製したケイ酸塩 / チタン酸塩ナノ粒子溶液 3.43 g、及びポリ (メラミン - コ - ホルムアルデヒド) (アルドリッヂ (Aldrich)) 0.015 g をバイアル (vile) に添加した。この混合物を均質になるまで攪拌し、0.45 μm フィルターで濾過した。

【0042】

比較例 7C (実施例 7 の比較例)

ポリ - 4 - ビニルフェノール (アルドリッヂ (Aldrich)、Mw = 20,000) 0.5 g、シクロヘキサン (ランカスターシンセシス社 (Lancaster Synthesis, Inc.)) 9.5 g、及びポリ (メラミン - コ - ホルムアルデヒド) (アルドリッヂ (Aldrich)) 0.015 g をバイアルに添加した。このサンプルを均質になるまで攪拌し、0.45 μm フィルターで濾過した。

【0043】

(実施例 8)

NSEA 9 g、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (SARTOMER (Sartomer)) 1 g、調製例 D の ZrO₂ 10.41 g、及び 2-, 4-, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド (T P O L、チバ (Ciba)) 0.015 g をバイアルに添加した。このサンプルを均質になるまで攪拌し、0.45 μm フィルターで濾過した。

【0044】

比較例 8C (実施例 8 の比較例)

NSEA 9 g、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (SARTOMER (Sartomer)) 1 g、及び 2-, 4-, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド (T P O L、チバ (Ciba)) 0.015 g をバイアルに添加した。このサンプルを均質になるまで攪拌し、0.45 μm フィルターで濾過した。

【0045】

コンデンサの調製

全てのコンデンサを同様の方法で製造した。Ti (アルファーエイサー (Alfa Aesar)) 5 オングストロームを 5.08 cm × 5.08 cm のガラス製スライド (プレシジョン

10

20

30

40

50

ガラス (Precision Glass) の表面にスパッタリングし、次に、Au (ウィリアムズアドバンスドマテリアルズ (Williams Advanced Materials)) 600 オングストロームをスパッタリングした。Au の表面をアセトン (JT ベイカー (JT Baker)) 、IPA (JT ベイカー (JT Baker)) 、及び蒸留水で順に洗浄し、風乾させた。試験対象の誘電体溶液 1 ~ 2 mL を Au の表面に置き、Au を完全に覆った。このガラス製スライドを 400 ~ 6100 RPM で 40 ~ 60 秒間回転させ、以下のように処理した。実施例 1、2、2C 及び 3 の場合、このスライドを 120 °C で 5 分間加熱し、架橋させるために 4.96 J / cm² の紫外線を照射した。実施例 8 及び 8C の場合、架橋させるために、このスライドに 4.96 J / cm² の紫外線を照射した。実施例 4、4C、7 及び 7C の場合、このスライドを 100 °C で 5 分間、次いで 200 °C で 5 分間焼いた。実施例 5、5C 及び 6 の場合、このスライドを 190 °C で 2 時間焼いた。誘電体が乾燥し、硬化したら、バターン付きマスクを上面に置き、Au (ウィリアムズアドバンスドマテリアルズ (Williams Advanced Materials)) 600 オングストロームを蒸着して上面の接点を作製した。得られたコンデンサの測定値を表 I に報告する。

【0046】

【表 1】

表 I

実施例	無機物質の質量%	無機物質の容積%	誘電層の厚み (nm)	10 kHz での誘電率	100 kHz での誘電率
1	50% TiO ₂ /SiO ₂	23.1	640	6.9	6.5
2	70% TiO ₂ /SiO ₂	29.7	700	8.6	7.9
2C	0	0	640	4.6	4.5
3	12.5% TiO ₂	3.5	2800	14.9	10.8
4	50% TiO ₂ /SiO ₂	24.6	480	7	6.5
4C	0	0	270	3.1	3.1
5	10% TiO ₂ /SiO ₂	3.6	3500	4	3.6
5C	0	0	1300	3.5	3.5
6	50% TiO ₂ /SiO ₂	24.9	1340	5.9	5.6
7	50% TiO ₂ /SiO ₂	27.5	250	8.2	8
7C	0	0	260	4.1	3.8
8	51% ZrO ₂	17.3	2800	6.3	6.3
8C	0	0	1280	3.8	3.8

【0047】

表 I は、本発明の組成物を用いると、同様の比較組成物と比較した場合に高い誘電率を得られていることを示している。無機粒子の含有量が大きくなると、典型的には誘電率が大きくなることがわかる。

【0048】

本発明の様々な修正及び変更は、本発明の範囲及び原理から逸脱することなく当業者には明白であり、また、本発明は、上記で説明した例示的な実施形態に過度に限定して理解すべきではない。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2006/044055
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01L 21/31(2006.01)i, H01L 27/108(2006.01)i, H01L 21/8242(2006.01)i, H01L 29/786(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8: B32B, H01G, H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal)"dielectric", "metal oxide", "surface-treated", "organic functional group", "disperse"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	MALIAKAL, A. et al., Inorganic Oxide Core, Polymer Shell Nanocomposite as a High K Gate Dielectric for Flexible Electronic Applications, J. Am. Chem. Soc., October 2005, Vol. 127, No. 42, pages 14655-14662. See the "Devices" section in the page 14660 and Figure 9 in the page 14661.	1-3,8,10,11 4-7,9
Y	US 6432526 B (ARNEY, D. S. et al.) 13 August 2002 See the whole document.	4-7,9,12-32
Y	LEE, J. Y. et al., Electrophoretic Response of Poly(methyl methacrylate) Coated TiO ₂ Nanoparticles, Synthetic Metals September 2005, Vol. 153, pages 221-224. See the "Experimental" section in the page 221.	12-32
A	US 6924971 B (SATSU, Y. et al.) 2 August 2005 See the whole document.	1-32
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 10 APRIL 2007 (10.04.2007)	Date of mailing of the international search report 10 APRIL 2007 (10.04.2007)	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer KWON, In Hee Telephone No. 82-42-481-8498 	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational application No.
PCT/US2006/044055

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6432526 B	13-08-2002	None	
US 6924971 B	02-08-2005	None	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 01 G 4/12 (2006.01)	H 01 G 4/12 4 1 5	
	H 01 G 4/12 4 1 8	

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF, BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74) 代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74) 代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72) 発明者 ネイピーララ,マーク イー.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター

F ターム(参考) 4J002 BC021 BC041 BC101 BD121 BE021 BF021 BG041 BG051 BG071 CD001

DE096 DE126 DE136 DE146 DE156 DJ016 FB096 FB266 GQ01

5E001 AB01 AD01 AD04 AE02 AE03 AH01

5E051 CA03

5E082 AB01 BC39 EE05 EE23 EE37 FG04 FG26 FG46 FG56 PP03

PP10