(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月15日(15.02.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/030465 A1

(51) 国際特許分類:
H05K 1/03 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/028927

(22) 国際出願日： 2017年8月9日(09.08.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-156944 2016年8月9日(09.08.2016) JP

(71) 出願人:太陽ホールディングス株式会社(**TAIYO HOLDINGS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1768508 東京都練馬区羽沢二丁目７番１号 Tokyo (JP). 花王株式会社(**KAO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目１４番１０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 柴田 大介 (**SHIBATA Daisuke**); 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大蔵３８８番地 太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 大川 夏芽(**OKAWA Natsume**); 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大蔵３８８番地 太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 宇敷 滋(**USHIKI Shigeru**); 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大蔵３８８番地 太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 三輪 崇夫(**MIWA Takao**); 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大蔵３８８番地 太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 大和 恭平(**YAMATO Kyohei**); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 熊本 吉晃(**KUMAMOTO Yoshiaki**); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 本多 一郎(**HONDA Ichiro**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目１４番１号 郵政福祉琴平ビル６階 本多国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** CURABLE RESIN COMPOSITION FOR PRINTED WIRING BOARD, DRY FILM, CURED PRODUCT, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称： プリント配線板用硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物およびプリント配線板

(57) **Abstract:** Provided are: a curable resin composition which is for a printed wiring board and is capable of providing a cured product having low thermal expansion and good adhesion to a metal conductor; a dry film; a cured product; and a printed wiring board. The resin composition contains: a fine cellulose fiber having a carboxyl group; and a curable resin, wherein the carboxyl group of the fine cellulose fiber is modified and hydrophobized by at least one among an amine compound and a quaternary ammonium compound. The fine cellulose fiber having the carboxyl group has an average fiber diameter of 0.1-200 nm, an average fiber length of 600 nm or less, and an average aspect ratio of 1-200.

(57) 要約：低熱膨張性であって、金属導体との密着性が良好な硬化物を得ることができるプリント配線板用硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物およびプリント配線板を提供する。 カルボキシル基を有する微細セルロース繊維のカルボキシル基がアミン化合物および第４級アンモニウム化合物のうちの少なくともいずれか一種により修飾されて疎水化されてなる微細セルロース繊維と、硬化性樹脂とを含む樹脂組成物である。カルボキシル基を有する微細セルロース繊維の、平均繊維径が０．１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、平均繊維長が６００ｎｍ以下であり、かつ、平均アスペクト比が１以上２００以下である。

WO 2018/030465 A1

［続葉有］

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

プリント配線板用硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物およびプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、疎水化された微細セルロース繊維を含むプリント配線板用硬化性樹脂組成物（以下、単に「硬化性樹脂組成物」とも称する）、ドライフィルム、硬化物およびプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板は絶縁基材に導電体の配線を施して電子部品を接続固定するものであり、用途に応じて、絶縁層および導体層を多層化したり、可撓性のある絶縁基材を用いたりする場合があり、電子機器においては重要な部品となっている。また、プリント配線板は、半導体パッケージにも使用され、プリント配線板用硬化性樹脂組成物やドライフィルムは、配線板や半導体実装後の外層として使用されている。

[0003] 近年では、電子機器の小型化に伴い、プリント配線板について配線の高密度化が要求されてきており、配線や部品接続部の信頼性確保のため、プリント配線板の材料には低い熱膨張性が求められてきている。

[0004] 低い熱膨張性を達成する手法として、例えば、特許文献１，２には、微細セルロース繊維を組成物中に分散させた材料を用いる手法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１１－００１５５９号公報

特許文献2：特開２０１２－１１９４７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１，２に記載の材料では、金属導体の密着性が劣るなどの信頼性の低下を起こす問題があった。

[0007] そこで本発明の目的は、低熱膨張性であって、金属導体との密着性が良好な硬化物を得ることができるプリント配線板用硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物およびプリント配線板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは鋭意検討した結果、平均繊維径が特定の範囲であり、平均繊維長が特定値以下であり、平均繊維径と平均繊維長との比を表すアスペクト比が特定の範囲である、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を疎水化したものを用いることで、上記課題を解決できることを見出して、本発明を解決するに至った。

[0009] すなわち、本発明のプリント配線板用硬化性樹脂組成物は、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維の該カルボキシル基がアミン化合物および第４級アンモニウム化合物のうちの少なくともいずれか一種により修飾されて疎水化されてなる微細セルロース繊維と、硬化性樹脂とを含む樹脂組成物であって、

前記カルボキシル基を有する微細セルロース繊維の、平均繊維径が０．１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、平均繊維長が６００ｎｍ以下であり、かつ、平均アスペクト比が１以上２００以下であることを特徴とするものである。

[0010] 本発明の樹脂組成物は、さらに、シリカを含むことが好ましい。また、本発明の樹脂組成物は、前記硬化性樹脂として、熱硬化性樹脂および光硬化性樹脂のうちの少なくともいずれか一種を含むことが好ましい。

[0011] 本発明のドライフィルムは、上記プリント配線板用硬化性樹脂組成物が、フィルム上に塗布、乾燥されてなる樹脂層を有することを特徴とするものである。

[0012] 本発明の硬化物は、上記プリント配線板用硬化性樹脂組成物、または、上

記ドライフィルムの前記樹脂層が、硬化されてなることを特徴とするものである。

[0013] 本発明のプリント配線板は、上記硬化物を備えることを特徴とするものである。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、低熱膨張性であって、金属導体との密着性が良好な硬化物を得ることができるプリント配線板用硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物およびプリント配線板を実現することが可能となった。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

本発明のプリント配線板用硬化性樹脂組成物は、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維のカルボキシル基がアミン化合物および第４級アンモニウム化合物のうちの少なくともいずれか一種により修飾されて疎水化されてなる微細セルロース繊維と、硬化性樹脂とを含むものであり、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維として、平均繊維径が０．１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、平均繊維長が６００ｎｍ以下であり、かつ、平均アスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）が、１以上２００以下であるものを用いる。

ここで、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維は、平均繊維径が０．１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、平均繊維長が６００ｎｍ以下であり、かつ、平均アスペクト比が、１以上２００以下であるが、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維のカルボキシル基が修飾されて疎水化されてなる微細セルロース繊維も、平均繊維径が０．１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、平均繊維長が６００ｎｍ以下であり、かつ、平均アスペクト比が、１以上２００以下である。

以下、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を、カルボキシル基含有微細セルロース繊維とも言い、カルボキシル基含有微細セルロース繊維のカルボキシル基が疎水化されてなる微細セルロース繊維を、疎水化微細セル

ロース繊維とも言う。

[0016] 従来、通常３００程度の平均アスペクト比を有するカルボキシル基含有微細セルロース繊維に対して各種修飾基を結合させるなどの疎水化処理を行なったものはあったが、かかる微細セルロース繊維は、低熱膨張性ではあるものの、金属導体との密着性が低かった。

しかしながら、本発明者らは、平均アスペクト比が１以上２００以下のカルボキシル基含有微細セルロース繊維に対して疎水化処理を施したものと硬化性樹脂とを含む組成物とすると、この組成物から得られる硬化物は、低熱膨張性を維持したまま、金属導体との密着性にも優れることを見出した。

このような効果が奏される詳細な理由は不明であるが、平均アスペクト比が上記範囲に含まれるカルボキシル基含有微細セルロース繊維は、天然セルロース繊維中に存在する脆弱な部分、例えば、非晶領域が切断されて短繊維化したものであるために、全体として結晶領域の分布割合が増加することから、短繊維でありながら低熱膨張性を維持できたと推察される。

また、得られる疎水化微細セルロース繊維の繊維長も短いことから、樹脂組成物中での分散性が向上して、フィラーとしての効果も十分発揮されるので、低熱膨張性に優れながら、金属導体との密着性にも優れると考えられる。

[0017] 本発明の硬化性樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層を形成するために好適に用いられ、例えば、プリント配線板のコア層、層間絶縁層、ソルダーレジスト等の表面保護層を形成するために好適に用いられる。

また、本発明の硬化性樹脂組成物としては、例えば、熱硬化性樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物、光硬化性樹脂を含む光硬化性樹脂組成物、光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂を含む光硬化性熱硬化性樹脂組成物が挙げられる。

[0018] 〔疎水化微細セルロース繊維〕

上記疎水化微細セルロース繊維は、カルボキシル基含有微細セルロース繊維のカルボキシル基がアミン化合物および第４級アンモニウム化合物のうちの少なくともいずれか一種により修飾されて疎水化されてなるものであり、

以下のようにして得ることができる。

原材料の天然セルロース繊維としては、例えば、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ等の木材パルプ；コットンリンター、コットンリントのような綿系パルプ；麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプ；バクテリアセルロース等が挙げられ、これらの１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0019] 上記原材料は主としてセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンから構成され、このうちリグニンの含有量は通常０～４０質量％程度、特には０～１０質量％程度である。これらの原材料については、必要に応じ、リグニンの除去ないし漂白処理を行って、リグニン量の調整を行うことができる。なお、リグニン含有量の測定は、Ｋｌａｓｏｎ法により行うことができる。

[0020] 植物の細胞壁の中では、セルロース分子が単分子ではなく規則的に凝集して数十本集まった結晶性を有するミクロフィブリルを形成しており、これが植物の基本骨格物質となっている。よって、上記原材料から微細セルロース繊維を製造するためには、上記原材料に対し、叩解ないし粉砕処理、高温高圧水蒸気処理、リン酸塩等による処理等を施すことにより、その繊維をナノサイズまで解きほぐすことができる。

[0021] また、天然セルロース繊維に対して、酸化処理（例えば、後述するＴＥＭＰＯを用いた酸化処理）を行うことによって、天然セルロースのグルコピラノース環中のＣ６位の１級水酸基を選択的にカルボキシル基へと酸化することにより、カルボキシル基含有セルロース繊維を得ることができる。この処理を行うことにより、セルロース繊維を比較的弱いせん断力で、ナノサイズまで解きほぐすことができる。

[0022] さらに、カルボキシル基含有セルロース繊維のカルボキシル基を、アミン化合物および第４級アンモニウム化合物のうち少なくとも一種で修飾して疎水化することで、上記疎水化微細セルロース繊維を得ることができる。

[0023] 以下、本発明で用いる疎水化微細セルロース繊維の製造方法について具体的に記載する。

（スラリー化工程）

まず、水中に天然セルロース繊維を分散させたスラリーを調製する。スラリーは、原料となる天然セルロース繊維（絶対乾燥基準：１５０℃にて３０分間加熱乾燥させた後の天然セルロース繊維の質量）に対して約１０～１０００倍量（質量基準）の水を加え、ミキサー等で処理することにより得られる。天然セルロース繊維は、叩解等の表面積を高める処理が施されていてもよい。また、上記市販のパルプのセルロースＩ型結晶化度は、通常８０％以上である。

[0024] （酸化処理工程）

次に、上記天然セルロース繊維を、Ｎ－オキシル化合物等の酸化剤の存在下で酸化処理して、カルボキシル基含有セルロース繊維を得る（以下、単に「酸化処理」と称する場合がある）。

[0025] Ｎ－オキシル化合物としては、炭素数１又は２のアルキル基を有するピペリジンオキシル化合物、ピロリジンオキシル化合物、イミダゾリンオキシル化合物、及び、アザアダマンタン化合物から選ばれる１種以上の複素環式のＮ－オキシル化合物が好ましい。これらの中では、反応性の観点から、炭素数１又は２のアルキル基を有するピペリジンオキシル化合物が好ましく、２，２，６，６－テトラアルキルピペリジン－１－オキシル（ＴＥＭＰＯ）、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラアルキルピペリジン－１－オキシル、４－アルコキシ－２，２，６，６－テトラアルキルピペリジン－１－オキシル、４－ベンゾイルオキシ－２，２，６，６－テトラアルキルピペリジン－１－オキシル、４－アミノ－２，２，６，６－テトラアルキルピペリジン－１－オキシル等のジ－ｔｅｒｔ－アルキルニトロキシル化合物、４－アセトアミド－ＴＥＭＰＯ、４－カルボキシ－ＴＥＭＰＯ、４－ホスフォノキシ－ＴＥＭＰＯ等が挙げられる。これらのピペリジンオキシル化合物の中では、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル（ＴＥＭＰＯ）、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル、４－メトキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキ

シルがより好ましく、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル（ＴＥＭＰＯ）がさらに好ましい。

[0026] Ｎ－オキシル化合物の量は、触媒量であればよく、天然セルロース繊維（絶対乾燥基準）１００質量部に対して、好ましくは０．００１～１０質量部、より好ましくは０．０１～９質量部、さらに好ましくは０．１～８質量部、よりさらに好ましくは０．５～５質量部である。

天然セルロース繊維の酸化処理においては、Ｎ－オキシル化合物以外の酸化剤を使用することができる。酸化剤としては、溶媒をアルカリ性域に調整した場合の溶解度や反応速度等の観点から、酸素又は空気、過酸化物；ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸及びそれらのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩；ハロゲン酸化物、窒素酸化物等が挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属次亜ハロゲン酸塩が好ましく、具体的には、次亜塩素酸ナトリウムや次亜臭素酸ナトリウムが例示される。酸化剤の使用量は、天然セルロース繊維のカルボキシル基置換度（酸化度）に応じて選択すればよく、また、反応条件によって酸化反応収率が異なるため一概には決められないが、原材料である天然セルロース繊維（絶対乾燥基準）１００質量部に対し、好ましくは約１～１００質量部となる範囲である。

[0027] また、酸化反応をより一層効率よく行うため、助触媒として、臭化ナトリウム、臭化カリウム等の臭化物や、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等のヨウ化物等を用いることができる。助触媒の量は、その機能を発揮できる有効量であればよく、特に制限はない。

酸化処理における反応温度は、反応の選択性、副反応の抑制の観点から、好ましくは５０℃以下、より好ましくは４０℃以下、更に好ましくは２０℃以下であり、その下限は、好ましくは－５℃以上である。

[0028] また、反応系のｐＨは酸化剤の性質に合わせることが好ましく、例えば、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用いる場合、反応系のｐＨはアルカリ性とすることが好ましく、ｐＨ７～１３が好ましく、ｐＨ１０～１３がより好ましい。さらに、反応時間は１～２４０分間が望ましい。

[0029] 上記酸化処理を行うことにより、カルボキシル基含有量が好ましくは０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上の、カルボキシル基含有セルロース繊維が得られる。

[0030]（精製工程）

上記酸化処理工程で得られるカルボキシル基含有セルロース繊維は、触媒として用いるＴＥＭＰＯ等のＮ－オキシル化合物や副生塩を含む。そのまま次工程を行ってもよいが、精製を行って純度の高いカルボキシル基含有セルロース繊維を得ることもできる。精製方法としては、酸化反応における溶媒の種類、生成物の酸化の程度、精製の程度により最適な方法を採用することができる。例えば、良溶媒として水、貧溶媒としてメタノール、エタノール、アセトン等を用いた再沈殿、ヘキサン等の水と相分離する溶媒へのＴＥＭＰＯ等の抽出、及び、塩のイオン交換、透析等による精製等が挙げられる。

[0031]（微細化工程）

次に、上記精製工程後に得られたカルボキシル基含有セルロース繊維を微細化する工程を行う。微細化工程では、上記精製工程を経たカルボキシル基含有セルロース繊維を溶媒中に分散させ、微細化処理を行うことが好ましい。この微細化工程を行うことにより、平均アスペクト比が上記範囲にある微細セルロース繊維が得られる。

[0032] 分散媒としての溶媒は、水の他、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数１～６、好ましくは炭素数１～３のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の炭素数３～６のケトン；直鎖又は分岐状の炭素数１～６の飽和炭化水素又は不飽和炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；炭素数２～５の低級アルキルエーテル；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル等の極性溶媒等が例示される。これらは、単独で又は２種以上を混合して用いることができるが、微細化処理の操作性の観点から、水、炭素数１～６のアルコール、炭素数３～６のケトン、炭素数２～５の低級アルキルエーテル、Ｎ，Ｎ－ジ

メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、コハク酸メチルトリグリコールジエステル等の極性溶媒が好ましく、環境負荷低減の観点から、水がより好ましい。溶媒の使用量は、カルボキシル基含有セルロース繊維を分散できる有効量であればよく、特に制限はないが、カルボキシル基含有セルロース繊維に対して、好ましくは１～５００質量倍、より好ましくは２～２００質量倍で使用することができる。

[0033] 微細化処理で使用する装置としては、公知の分散機が好適に使用される。例えば、離解機、叩解機、低圧ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、カッターミル、ボールミル、ジェットミル、単軸押出機、２軸押出機、超音波撹拌機、家庭用ジューサーミキサー等を用いることができる。また、微細化処理における反応物繊維の固形分濃度は５０質量％以下が好ましい。

[0034] また、本発明では、上記微細化処理を行う前に、生化学的処理、化学処理、及び、機械処理から選ばれる少なくとも１つの処理を、さらに行うことができる。具体的には、酸加水分解、熱水分解、酸化分解、粉砕、酵素処理、ＵＶ処理、電子線処理等の処理方法が挙げられるが、これらの処理によりセルロース繊維の短繊維化が図られて、微細化処理をより効率的に行うことができ、ひいては、平均アスペクト比が上記範囲内に含まれるものとなる。上記処理内容としては、例えば、精製工程を経たカルボキシル基含有セルロース繊維を酸で還流する方法が挙げられる。酸の種類及びその濃度は特に限定されない。例えば、濃塩酸を添加して、塩酸濃度が０．１～１０Ｍであるカルボキシル基含有セルロース繊維の水分散液を加熱する方法が例示される。

[0035] 得られた微細セルロース繊維の形態としては、必要に応じ、固形分濃度を調整した懸濁液状（目視的に無色透明又は不透明な液）、あるいは乾燥処理した粉末状（但し、微細セルロース繊維が凝集した粉末状であり、セルロース粒子を意味するものではない）とすることもできる。なお、懸濁液状にする場合、分散媒として水のみを使用してもよく、水と他の有機溶媒（例えば、エタノール等のアルコール類）や界面活性剤、酸、塩基等との混合溶媒を

使用してもよい。

[0036] 上記のようにして、セルロース構成単位のＣ６位の水酸基がアルデヒド基を経由してカルボキシル基へと選択的に酸化され、上記カルボキシル基含有量が０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上で、かつ、平均繊維径が０．１～２００ｎｍ、平均繊維長が６００ｎｍ以下、平均アスペクト比が１以上２００以下の微細化されたセルロース、好ましくは３０％以上の結晶化度を有する微細セルロース繊維を得ることができる。

[0037] 〔微細セルロース繊維の平均繊維径、平均繊維長および平均アスペクト比〕

カルボキシル基含有微細セルロース繊維の平均繊維径、平均繊維長および平均アスペクト比は、以下のようにして測定することができる。

カルボキシル基含有微細セルロース繊維に水を加えて、その濃度が０．０００１質量％の分散液を調製し、この分散液をマイカ（雲母）上に滴下して乾燥したものを観察試料として、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ、Ｎａｎｏｓｃｏｐｅ ＩＩＩ Ｔａｐｐｉｎｇ ｍｏｄｅ ＡＦＭ、Ｄｉｇｉｔａｌ ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ社製、プローブはナノセンサーズ社製Ｐｏｉｎｔ Ｐｒｏｂｅ（ＮＣＨ）を使用）を用いて、観察試料中の微細セルロース繊維の繊維高さを測定する。その際、微細セルロース繊維が確認できる顕微鏡画像において、微細セルロース繊維を５本以上抽出し、それらの繊維高さから平均繊維径を算出する。また、繊維方向の距離より、平均繊維長を算出する。平均アスペクト比は平均繊維長／平均繊維径より算出される。

[0038] 本発明において、カルボキシル基含有微細セルロース繊維の平均繊維径は０．１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、好ましくは１ｎｍ以上１００ｎｍ以下、より好ましくは２ｎｍ以上５０ｎｍ以下、さらに好ましくは２．５ｎｍ以上２０ｎｍ以下である。平均繊維径０．１ｎｍ未満のものは製造が困難であり、また、平均繊維径が２００ｎｍを超えると、プリント配線板の導体と密着性が良好な硬化物を得ることができない。

[0039] カルボキシル基含有微細セルロース繊維の平均繊維長は６００ｎｍ以下であり、好ましくは５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下、より好ましくは１００ｎｍ

以上５００ｎｍ以下、さらに好ましくは１５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。平均繊維長が６００ｎｍを超えるものは、組成物にしたときの分散が難しくなる。

[0040] カルボキシル基含有微細セルロース繊維の平均アスペクト比は１以上２００以下であり、好ましくは５以上１８０以下、より好ましくは９以上１７０以下、特に好ましくは９以上１００未満である。平均アスペクト比が１未満のものは製造が困難であり、平均アスペクト比が２００を超えると、金属導体と密着性が良好な硬化物を得ることができない。平均アスペクト比が２００以下であると、金属導体と硬化物との密着性が良好となり、平均アスペクト比が小さくなるほど金属導体と硬化物との密着性に優れ、組成物の粘度を下げることができる。

[0041] 本発明においては、上記カルボキシル基を修飾して、疎水化した微細セルロース繊維を用いる。すなわち、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を、アミン化合物や第４級アンモニウム化合物を用いて修飾した疎水化微細セルロース繊維を用いる。

以下、この疎水化微細セルロース繊維について説明する。

カルボキシル基含有微細セルロース繊維のカルボキシル基が修飾されて疎水化されてなる微細セルロース繊維においては、修飾基がアミド結合またはアミン塩のいずれか一方もしくは両方を介してセルロース主鎖に結合している。

[0042] 修飾基としては、アミド結合またはアミン塩のうちのいずれか一方もしくは両方を介して結合する官能基であればよく、例えば、炭素数１の炭化水素基、又は、炭素数２～３０の飽和若しくは不飽和の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基が挙げられる。具体例としては、以下の炭化水素基が挙げられる。

炭素数１の炭化水素基：メチル基。

炭素数２～３０の飽和の、直鎖状の炭化水素基：エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ド

デシル基、オクタデシル基、ドコシル基、オクタコサニル基。

炭素数２～３０の不飽和の、直鎖状の炭化水素基：オレイル基、ミリストレイル基、パルミトレイル基、リノレイル基、リノレニル基、エイコサニル基。

炭素数２～３０の飽和の、分岐状の炭化水素基：イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ｔ－ペンチル基、イソヘキシル基、２－ヘキシル基、ジメチルブチル基、エチルブチル基。

[0043] 飽和若しくは不飽和の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基の炭素数は、硬化性樹脂との組み合わせによって任意に選択されるが、１以上、特に３以上、とりわけ１０以上であることが好ましく、また３０以下、特に２０以下、とりわけ１８以下であることが好ましい。例えば、１以上３０以下であることが好ましく、３以上２０以下であることが好ましく、１０以上１８以下であることが一層好ましい。炭素数が上述の範囲にあることで、微細セルロース繊維と硬化性樹脂とが均一な混合状態となり、低線熱膨張係数など樹脂組成物として良好な物性が得られる。

[0044] 上記飽和若しくは不飽和の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基を有するアミンとしては、具体的には、第１級アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン等のモノアルキルアミンが挙げられる。第２級アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジオクタデシルアミン等のジアルキルアミンが挙げられる。

[0045] また、芳香族炭化水素基を有するアミンとしては、総炭素数が６～２０であればよく、第１級アミン、第２級アミンのいずれでもよいが、カルボキシル基との反応性の観点からは、第１級アミンが好ましい。また、アミンにおける芳香族炭化水素基の数は、総炭素数が６～２０となるのであれば、１個、２個のいずれでもよいが、１個が好ましい。

[0046] 芳香族炭化水素基を有するアミンとしては、アリール基を有するアミン、アラルキル基を有するアミンが挙げられ、樹脂との相溶性の観点から、アリール基を有するアミンが好ましい。

[0047] アリール基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、トリフェニル基が挙げられ、これらは単独で又は２種以上結合していてもよい。なかでも、樹脂との相溶性の観点から、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0048] アラルキル基としては、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基が挙げられ、これらは単独で又は２種以上結合していてもよい。中でも、樹脂との相溶性の観点から、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基が好ましく、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルペンチル基がより好ましい。

[0049] また、上記アリール基、アラルキル基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基等の炭素数１～６のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等の炭素数１～６のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、ｓｅｃ－ブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基等の炭素数１～６のアルコキシカルボニル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；炭素数１～６のアシル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基が挙げられる。

[0050] 上記芳香族炭化水素基を有するアミンとしては、具体的には、アリール基を有するアミンとしては、アニリン、トルイルアミン、４－ビフェニリルアミン、ジフェニルアミン、２－アミノナフタレン、ｐ－テルフェニルアミン、２－アミノアントラセン、２－アミノアントラキノンが挙げられる。中でも、樹脂との相溶性の観点からアニリン、トルイルアミン、４－ビフェニリルアミン、ジフェニルアミン、２－アミノナフタレンが好ましく、アニリンがより好ましい。アラルキル基を有するアミンとしては、ベンジルアミン、フェネチルアミン、３－フェニルプロピルアミン、５－フェニルペンチルアミン、６－フェニルヘキシルアミン、７－フェニルヘプチルアミン、８－フェニルオクチルアミンが挙げられる。中でも、同様の観点からベンジルアミン、フェネチルアミン、３－フェニルプロピルアミン、５－フェニルペンチルアミン、６－フェニルヘキシルアミン、７－フェニルヘプチルアミンが好ましく、ベンジルアミン、フェネチルアミン、３－フェニルプロピルアミン、５－フェニルペンチルアミン、６－フェニルヘキシルアミンがより好ましく、ベンジルアミン、フェネチルアミン、３－フェニルプロピルアミン、５－フェニルペンチルアミンがさらに好ましい。本発明において用いる芳香族炭化水素基を有するアミンは、公知の方法に従って調製してもよく、市販品であってもよい。

[0051] また他にも、プロピレングリコールアルキルエーテルにエチレンオキシド、プロピレンオキシドを所望量付加させた後、水酸基末端をアミノ化したアミン、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基など親水基を有するアミンや、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのポリエーテル鎖や、ラクチド、カプロラクトンなどのポリエステル鎖を有する、ポリエーテルアミンやポリエステルアミン、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの脂環式炭化水素を有するアミンも、本発明で用いる疎水化微細セルロース繊維においてアミド結合またはアミン塩のいずれか一方もしくは両方を介して結合する化合物として、好適に用いられる。

[0052] 疎水化微細セルロース繊維のカルボキシル基を修飾してアミン塩を形成す

るための第４級アンモニウム化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。中でも、カルボキシル基への修飾のしやすさの観点から、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。

[0053] 本発明の硬化性樹脂組成物における疎水化微細セルロース繊維の添加量は、硬化性樹脂の全量（固形分基準）１００質量部に対して、好ましくは０．１質量部以上３０質量部以下、より好ましくは１質量部以上２０質量部以下、さらに好ましくは２質量部以上１０質量部以下である。添加量を０．１質量部以上とすると、熱膨張性が低くなり、３０質量部以下とすると、低熱膨張性と金属導体との密着性のバランスに優れるものとなる。

[0054] （微細セルロース繊維のカルボキシル基の修飾方法）

本発明における微細セルロース繊維のカルボキシル基の修飾方法としては、以下のものが挙げられる。

第１の方法として、カルボキシル基含有微細セルロース繊維と修飾基を有するアミン化合物とを溶媒中で混合させて、塩とする方法が挙げられる。

上記アミン化合物の使用量は、疎水化微細セルロース繊維における所望のアミン塩の結合量により決めることができるが、カルボキシル基含有微細セルロース繊維に含有されるカルボキシル基１ｍｏｌに対して、アミノ基が、好ましくは０．１ｍｏｌ以上、より好ましくは０．５ｍｏｌ以上、さらに好ましくは０．７ｍｏｌ以上、よりさらに好ましくは１ｍｏｌ以上であり、製品純度の観点から、好ましくは５０ｍｏｌ以下、より好ましくは２０ｍｏｌ

以下、さらに好ましくは１０ｍｏｌ以下となる量を用いる。なお、上記範囲に含まれる量のアミンを一度に塩形成工程に供しても、分割して塩形成工程に供してもよい。

[0055] 溶媒としては、用いるアミン化合物が溶解する溶媒を選択することが好ましく、例えば、エタノール、イソプロパノール（ＩＰＡ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、アセトニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、酢酸等が挙げられ、これらの１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。これらの極性溶媒の中でも、コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル、エタノール、ＤＭＦが好ましい。

[0056] 混合時の温度は、好ましくは０℃以上、より好ましくは５℃以上、さらに好ましくは１０℃以上である。また、疎水化微細セルロース繊維の着色の観点から、好ましくは５０℃以下、より好ましくは４０℃以下、さらに好ましくは３０℃以下である。混合時間は、用いるアミン及び溶媒の種類に応じて適宜設定することができるが、好ましくは０．０１時間以上、より好ましくは０．１時間以上、更に好ましくは１時間以上であり、好ましくは４８時間以下、より好ましくは２４時間以下、さらに好ましくは１２時間以下である。

[0057] 上記塩の形成後、塩の形成に使用されなかったアミン化合物を除去するために、後処理を適宜行ってもよい。この後処理の方法としては、例えば、ろ過、遠心分離、透析等を用いることができる。

[0058] 第２の方法として、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維と修飾基を有するアミン化合物とを溶媒中でアミド化反応させる方法が挙げられる。

上記修飾基を有するアミン化合物の使用量は、疎水化微細セルロース繊維における所望の結合量により決めることができるが、反応性の観点から、カ

ルボキシル基含有微細セルロース繊維に含有されるカルボキシル基１ｍｏｌに対して、アミノ基が、好ましくは０．１ｍｏｌ以上、より好ましくは０．５ｍｏｌ以上、さらに好ましくは０．７ｍｏｌ以上、よりさらに好ましくは１ｍｏｌ以上であり、製品純度の観点から、好ましくは５０ｍｏｌ以下、より好ましくは２０ｍｏｌ以下、さらに好ましくは１０ｍｏｌ以下となる量を用いる。なお、上記範囲に含まれる量のアミンを一度に反応に供しても、分割して反応に供してもよい。

[0059] 上記カルボキシル基含有微細セルロース繊維と、修飾基を有するアミン化合物との反応においては、公知の縮合剤を用いることもできる。

縮合剤としては、特には限定されないが、合成化学シリーズ　ペプチド合成（丸善社）Ｐ１１６記載、又は、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ，５７，１５５１（２００１）記載の縮合剤などが挙げられ、例えば、４－（４，６－ジメトキシ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－４－メチルモルホリニウムクロライド（以下、「ＤＭＴ－ＭＭ」と称する場合がある）等が挙げられる。

[0060] 上記縮合反応においては、用いるアミン化合物が溶解する溶媒を選択することが好ましい。

上記縮合反応における反応時間及び反応温度は、用いるアミン及び溶媒の種類等に応じて適宜選択することができるが、反応率及び生産性の観点から、好ましくは１～２４時間、より好ましくは１０～２０時間である。また、反応温度は、反応性の観点から、好ましくは０℃以上、より好ましくは５℃以上、さらに好ましくは１０℃以上である。また、疎水化微細セルロース繊維の着色の観点から、好ましくは２００℃以下、より好ましくは８０℃以下、さらに好ましくは３０℃以下である。

[0061] 上記混合後及び反応後においては、未反応のアミン化合物や縮合剤等を除去するために、後処理を適宜行ってもよい。この後処理の方法としては、例えば、ろ過、遠心分離、透析等を用いることができる。

[0062] 第３の方法として、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維と修飾基

を有する第４級アンモニウム化合物とを溶媒中で混合させて、塩とする方法が挙げられる。

上記第４級アンモニウム化合物の使用量は、疎水化微細セルロース繊維における所望の結合量により決めることができるが、カルボキシル基含有微細セルロース繊維に含有されるカルボキシル基１ｍｏｌに対して、第４級アンモニウムカチオンが、好ましくは０．１ｍｏｌ以上、より好ましくは０．５ｍｏｌ以上、さらに好ましくは０．７ｍｏｌ以上、よりさらに好ましくは１ｍｏｌ以上であり、製品純度の観点から、好ましくは５０ｍｏｌ以下、より好ましくは２０ｍｏｌ以下、さらに好ましくは１０ｍｏｌ以下となる量を用いる。なお、上記範囲に含まれる量の第４級アンモニウム化合物を一度に塩の形成工程に供しても、分割して塩の形成工程に供してもよい。

[0063] 溶媒としては、上記アミンと混合する際に用いられる溶媒を同様に用いることができ、それらに加えて水も用いることができる。これらは単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができ、中でも、水、コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル、エタノール、ＤＭＦが好ましい。

混合時の温度や時間、並びに塩形成後の後処理については、上記アミン化合物と混合する場合を参照して、適宜設定することができる。

[0064] 〔硬化性樹脂〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂組成物、光硬化性樹脂組成物または光硬化性熱硬化性樹脂組成物である。

[0065] （熱硬化性樹脂組成物）

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂、無機フィラーおよび硬化触媒を含むことが好ましい。

熱硬化性樹脂組成物に用いる熱硬化性樹脂としては、熱による硬化反応が可能な官能基を有する樹脂を用いることが望ましく、特に、分子中に１個以上の環状（チオ）エーテル基を有する化合物が好ましく用いられる。

[0066] 環状エーテル基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ型エ

ポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＥ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＭ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＰ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＺ型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、アリールアルキレン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ノルボルネン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートとの共重合エポキシ樹脂、エポキシ変性のポリブタジエンゴム誘導体、ＣＴＢＮ変性エポキシ樹脂、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、フェニル－１，３－ジグリシジルエーテル、ビフェニル－４，４’－ジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコール又はプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレート、トリグリシジルトリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートなどのエポキシ樹脂；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂、未変性のレゾールフェノール樹脂、桐油、アマニ油、クルミ油などで変性した油変性レゾールフェノール樹脂などのレゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂；フェノキシ樹脂；尿素（ユリア）樹脂；メラミン樹脂などのトリアジン環含有樹脂；不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ベンゾオキサジン環を有する樹脂、ノルボルネン系樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、マレイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリアゾメチ

ン樹脂、熱硬化性ポリイミド、シアネートエステル樹脂、活性エステル樹脂等が挙げられる。

[0067] 熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂およびフェノール樹脂を含むことが望ましい。エポキシ樹脂およびフェノール樹脂を含むことにより、耐熱性、ピール強度および絶縁信頼性等を向上させることができる。エポキシ樹脂の含有量としては、全熱硬化性樹脂１００質量部に対して、例えば、１質量部以上９０質量部以下、好ましくは１０質量部以上８５質量部以下、より好ましくは２０質量部以上８０質量部以下である。フェノール樹脂の含有量としては、全熱硬化性樹脂に対して、例えば、１質量部以上７０質量部以下、好ましくは５質量部以上６０質量部以下、より好ましくは１０質量部以上５０質量部以下である。

また、熱硬化性樹脂として活性エステル樹脂を用いる場合は、ジメチルアミノピリジンを用いると硬化性を向上させることができる。

[0068] 本願発明の硬化性樹脂組成物においては、微細セルロース繊維と無機フィラーとを併用することにより、硬化物の線膨張係数の低減効果に優れる。

無機フィラーとしては、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、無定形シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、球状シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等が挙げられる。これらの無機フィラーの中でも、比重が小さく、組成物中に高い割合で配合可能であり、低熱膨張性に優れる点から、シリカ、中でも、球状シリカが好ましい。

本願発明の硬化性樹脂組成物においては、微細セルロース繊維とシリカとの組合せが好適であり、この場合、硬化物の線膨張係数の低減効果にさらに優れ、金属導体との密着性がさらに良好となる。

無機フィラーの平均粒径は３μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以下が更に好ましい。なお、無機フィラーの平均粒径は、レーザ回折式粒子径分布測定装置により求めることができる。

無機フィラーの配合量は、組成物の固形分に対して、例えば、２５～９０

質量%、好ましくは３０～９０質量%、より好ましくは３５～８５質量%である。無機フィラーの配合量を上記範囲内とすることで、硬化後の硬化物の塗膜性能を良好に確保することができる。

[0069] 硬化触媒は、硬化性樹脂のうち、主に熱硬化性樹脂を硬化させるためのものであり、例えば、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、４－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、４－（ジメチルアミノ）－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、４－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、４－メチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等のヒドラジン化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物、ジメチルアミノピリジンなどが挙げられる。また、市販品としては、例えば、２ＭＺ－Ａ、２ＭＺ－ＯＫ、２ＰＨＺ、２Ｐ４ＢＨＺ、２Ｐ４ＭＨＺ（四国化成工業（株）製）、Ｕ－ＣＡＴ３５０３Ｎ、Ｕ－ＣＡＴ３５０２Ｔ、ＤＢＵ、ＤＢＮ、Ｕ－ＣＡＴＳＡ１０２、Ｕ－ＣＡＴ５００２（サンアプロ（株）製）などが挙げられ、単独で、または２種以上を混合して使用してもかまわない。また同様に、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－２，４－ジアミノ－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－４，６－ジアミノ－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のＳ－トリアジン誘導体を用いることもできる。

[0070] 硬化触媒としては、塩基性触媒が望ましい。特にイミダゾール類が望ましく、イミダゾール類を使用することにより、組成物の硬化性と安定性とを両立でき、耐熱性を向上することができる。硬化触媒の含有量は、熱硬化性樹脂１００質量部に対して、例えば、０．０１質量部以上２０質量部以下、好

ましくは０．０５質量部以上１５質量部以下、より好ましくは０．１質量部以上１５質量部以下である。

[0071] 本発明の熱硬化性樹脂組成物には、疎水化微細セルロース繊維、熱硬化性樹脂、無機フィラーおよび硬化触媒の他、その用途に応じて、慣用の他の配合成分を適宜配合することが可能である。

[0072] 慣用の他の配合成分としては、例えば、着色剤、有機溶剤、分散剤、消泡剤・レベリング剤、揺変剤、カップリング剤、難燃剤などが挙げられる。

[0073] 着色剤としては、着色顔料や染料等としてカラーインデックスで表される公知慣用のものが使用可能である。例えば、Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、１５：６、１６、６０、Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ ３５、６３、６８、７０、８３、８７、９４、９７、１２２、１３６、６７、７０、Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｇｒｅｅｎ ７、３６、３、５、２０、２８、Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １６３、Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ ２４、１０８、１９３、１４７、１９９、２０２、１１０、１０９、１３９、１７９、１８５、９３、９４、９５、１２８、１５５、１６６、１８０、１２０、１５１、１５４、１５６、１７５、１８１、１、２、３、４、５、６、９、１０、１２、６１、６２、６２：１、６５、７３、７４、７５、９７、１００、１０４、１０５、１１１、１１６、１６７、１６８、１６９、１８２、１８３、１２、１３、１４、１６、１７、５５、６３、８１、８３、８７、１２６、１２７、１５２、１７０、１７２、１７４、１７６、１８８、１９８、Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｏｒａｎｇｅ １、５、１３、１４、１６、１７、２４、３４、３６、３８、４０、４３、４６、４９、５１、６１、６３、６４、７１、７３、Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ １、２、３、４、５、６、８、９、１２、１４、１５、１６、１７、２１、２２、２３、３１、３２、１１２、１１４、１４６、１４７、１５１、１７０、１８４、１８７、１８８、１９３、２１０、２４５、２５３、２５８、２６６、２６７、２６８、２６９、３７、３８、４１、４８：１、４８：２、４８：３、４８：４、４９：１、４９：２、５０：１、５２：１、５２：

２、５３：１、５３：２、５７：１、５８：４、６３：１、６３：２、６４：１、６８、１７１、１７５、１７６、１８５、２０８、１２３、１４９、１６６、１７８、１７９、１９０、１９４、２２４、２５４、２５５、２６４、２７０、２７２、２２０、１４４、１６６、２１４、２２０、２２１、２４２、１６８、１７７、２１６、１２２、２０２、２０６、２０７、２０９、Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｒｅｄ　１３５、１７９、１４９、１５０、５２、２０７、Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　１９、２３、２９、３２、３６、３８、４２、Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　１３、３６、Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｒｏｗｎ　２３、２５、Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌａｃｋ　１、７等が挙げられる。

着色剤の含有量は、全組成物中に、例えば、０．０１質量％以上３質量％以下、好ましくは０．０５質量％以上１質量％以下、より好ましくは０．１質量％以上０．５質量％以下である。また、酸化チタン等を用いて白色の硬化膜を得る場合は、全組成物中に、例えば、１質量％以上６５質量％以下、好ましくは３質量％以上６０質量％以下、より好ましくは５質量％以上５０質量％以下である。

[0074] 有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよび上記グリコールエーテル類のエステル化物などのエステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフ

サなどの石油系溶剤等を挙げることができる。

[0075] 分散剤としては、ポリカルボン酸系、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合系、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸部分アルキルエステル系、ポリエーテル系、ポリアルキレンポリアミン系等の高分子型分散剤、アルキルスルホン酸系、四級アンモニウム系、高級アルコールアルキレンオキサイド系、多価アルコールエステル系、アルキルポリアミン系等の低分子型分散剤等が使用できる。

[0076] 消泡剤・レベリング剤としては、シリコーン、変性シリコーン、鉱物油、植物油、脂肪族アルコール、脂肪酸、金属石鹸、脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル等の化合物等が使用できる。

[0077] 揺変剤としては、微粒子シリカ、シリカゲル、不定形無機粒子、ポリアミド系添加剤、変性ウレア系添加剤、ワックス系添加剤などが使用できる。

[0078] カップリング剤としては、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、アセチル等であり、反応性官能基としてビニル、メタクリル、アクリル、エポキシ、環状エポキシ、メルカプト、アミノ、ジアミノ、酸無水物、ウレイド、スルフィド、イソシアネート等である、例えば、ビニルエトキシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル・トリス（β－メトキシエトキシ）シラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシラン等のビニル系シラン化合物、γ－アミノプロピルトリメトキシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のアミノ系シラン化合物、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ系シラン化合物、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト系シラン化合物、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン等のフェニルアミノ系シラン化合物等のシランカップリング剤、イソプロピルトリイソス

テアロイル化チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラ（１，１－ジアリルオキシメチル－１－ブチル）ビス－（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等のチタネート系カップリング剤、エチレン性不飽和ジルコネート含有化合物、ネオアルコキシジルコネート含有化合物、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス（ドデシル）ベンゼンスルホニルジルコネート、ネオアルコキシトリス（ジオクチル）ホスフェートジルコネート、ネオアルコキシトリス（ジオクチル）ピロホスフェートジルコネート、ネオアルコキシトリス（エチレンジアミノ）エチルジルコネート、ネオアルコキシトリス（ｍ－アミノ）フェニルジルコネート、テトラ（２，２－ジアリルオキシメチル）ブチル，ジ（ジトリデシル）ホスフィトジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリネオデカノイルジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリ（ドデシル）ベンゼン－スルホニルジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリ（ジオクチル）ホスファトジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリ（ジオクチル）ピロ－ホスファトジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリ（Ｎ－エチレンジアミノ）エチルジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリ（ｍ－アミノ）フェニルジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリメタクリルジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリアクリルジルコ

ネート、ジネオペンチル（ジアリル）オキシ，ジパラアミノベンゾイルジルコネート、ジネオペンチル（ジアリル）オキシ，ジ（３－メルカプト）プロピオニックジルコネート、ジルコニウム（ＩＶ）２，２－ビス（２－プロペノラトメチル）ブタノラト，シクロジ［２，２－（ビス２－プロペノラトメチル）ブタノラト］ピロホスファト－Ｏ，Ｏ等のジルコネート系カップリング剤、ジイソブチル（オレイル）アセトアセチルアルミネート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等のアルミネート系カップリング剤等が使用できる。

[0079] 難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水和金属系、赤燐、燐酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、モリブデン化合物系、臭素化合物系、塩素化合物系、燐酸エステル、含燐ポリオール、含燐アミン、メラミンシアヌレート、メラミン化合物、トリアジン化合物、グアニジン化合物、シリコンポリマー等が使用できる。

[0080]（光硬化性樹脂組成物）

本発明の光硬化性樹脂組成物は、光硬化性樹脂、無機フィラー、光重合開始剤および着色剤等を含むことが好ましい。

光硬化性樹脂としては、活性エネルギー線照射による硬化反応が可能な官能基を有する樹脂を用いることが望ましく、ラジカル重合性でもカチオン重合性でもよい。

例えば、分子中に１個以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物、脂環エポキシ化合物、オキセタン化合物が挙げられ、分子中に１個以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物が好ましく用いられる。

[0081] エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、公知慣用の光重合性オリゴマー、および、光重合性ビニルモノマー等が用いられる。

上記光重合性オリゴマーとしては、不飽和ポリエステル系オリゴマー、（メタ）アクリレート系オリゴマー等が挙げられる。（メタ）アクリレート系オリゴマーとしては、フェノールノボラックエポキシ（メタ）アクリレート、クレゾールノボラックエポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノール型

エポキシ（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリブタジエン変性（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、本明細書において、（メタ）アクリレートとは、アクリレート、メタクリレートおよびそれらの混合物を総称する用語で、他の類似の表現についても同様である。

[0082] 上記光重合性ビニルモノマーとしては、公知慣用のもの、例えば、スチレン、クロロスチレン、α－メチルスチレンなどのスチレン誘導体；酢酸ビニル、酪酸ビニル又は安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルイソブチルエーテル、ビニル－ｎ－ブチルエーテル、ビニル－ｔ－ブチルエーテル、ビニル－ｎ－アミルエーテル、ビニルイソアミルエーテル、ビニル－ｎ－オクタデシルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル、エチレングリコールモノブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシメチルメタクリルアミド、Ｎ－メトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－エトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド類；トリアリルイソシアヌレート、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリルなどのアリル化合物；２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリール（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸のエステル類；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；エチレングリコールジ（メタ）アクリレー

ト、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート類、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどのアルキレンポリオールポリ（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルキレングリコールポリ（メタ）アクリレート類；ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジ（メタ）アクリレートなどのポリ（メタ）アクリレート類；トリス［（メタ）アクリロキシエチル］イソシアヌレートなどのイソシアヌレート型ポリ（メタ）アクリレート類などが挙げられる。

[0083] 脂環エポキシ化合物としては、３，４，３’，４’－ジエポキシビシクロヘキシル、２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）－１，３－ヘキサフルオロプロパン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）メタン、１－［１，１－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）］エチルベンゼン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）アジペート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート、（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシル）メチル－３’，４’－エポキシ－６－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレン－１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボン酸）エステル、シクロヘキセンオキサイド、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアルコール、３，４－エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有する脂環エポキシ化合物などが挙げられる。

市販品として、例えば、ダイセル化学工業社製のセロキサイド２０００、セロキサイド２０２１、セロキサイド３０００、ＥＨＰＥ３１５０；三井化

学社製のエポミックＶＧ－３１０１；油化シェルエポキシ社製のＥ－１０３１Ｓ；三菱ガス化学社製のＴＥＴＲＡＤ－Ｘ、ＴＥＴＲＡＤ－Ｃ；日本曹達社製のＥＰＢ－１３、ＥＰＢ－２７などが挙げられる。

[0084] オキセタン化合物としては、ビス［（３－メチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］エーテル、ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］エーテル、１，４－ビス［（３－メチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、（３－メチル－３－オキセタニル）メチルアクリレート、（３－エチル－３－オキセタニル）メチルアクリレート、（３－メチル－３－オキセタニル）メチルメタクリレート、（３－エチル－３－オキセタニル）メチルメタクリレートやそれらのオリゴマー又は共重合体などの多官能オキセタン類の他、オキセタンアルコールとノボラック樹脂、ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、又はシルセスキオキサンなどの水酸基を有する樹脂とのエーテル化物、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体等のオキセタン化合物が挙げられる。

市販品としては、宇部興産社製のエタナコールＯＸＢＰ、ＯＸＭＡ、ＯＸＢＰ、ＥＨＯ、キシリレンビスオキセタン、東亜合成社製のアロンオキセタンＯＸＴ－１０１、ＯＸＴ－２０１、ＯＸＴ－２１１、ＯＸＴ－２２１、ＯＸＴ－２１２、ＯＸＴ－６１０、ＰＮＯＸ－１００９等が挙げられる。

[0085] 光重合開始剤は、硬化性樹脂のうち、光硬化性樹脂を硬化させるためのものであり、光ラジカル重合開始剤でもよく、光カチオン重合開始剤でもよい。

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、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等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２，２－ジエトキシ－２－フェ

ニルアセトフェノン、２，２－ジエトキシ－２－フェニルアセトフェノン、１，１－ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、２－（ジメチルアミノ）－２－［（４－メチルフェニル）メチル］－１－［４－（４－モルフォリニル）フェニル］－１－ブタノン等のアミノアルキルフェノン類；２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、２－ターシャリーブチルアントラキノン、１－クロロアントラキノン等のアントラキノン類；２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；又はキサントン類；（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－ペンチルホスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、エチル－２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィネイト等のフォスフィンオキサイド類；各種パーオキサイド類、チタノセン系開始剤などが挙げられる。これらは、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル－４－ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような光増感剤等と併用してもよい。

[0086] 光カチオン重合開始剤としては、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、ブロモニウム塩、クロロニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、ピリジニウム塩等のオニウム塩；トリス（トリハロメチル）－ｓ－トリアジン及びその誘導体等のハロゲン化化合物；スルホン酸の２－ニトロベンジルエステル；イミノスルホナート；１－オキソ－２－ジアゾナフトキノン－４－スルホナート誘導体；Ｎ－ヒドロキシ

イミド＝スルホナート；トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン誘導体；ビススルホニルジアゾメタン類；スルホニルカルボニルアルカン類；スルホニルカルボニルジアゾメタン類；ジスルホン化合物等が挙げられる。

これらの光重合開始剤は単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0087] 光重合開始剤の配合量は、固形分換算で、光硬化性樹脂１００質量部に対して、例えば、０．０５～２０質量部、好ましくは０．１～１５質量部、より好ましくは０．５～１０質量部である。光重合開始剤をこの範囲で配合することで、銅上での光硬化性が十分となり、塗膜の硬化性が良好となり、耐薬品性等の塗膜特性が向上し、また、深部硬化性も向上する。

[0088] 無機フィラーとしては、上記熱硬化性樹脂組成物において用いられるものと同様のものを使用することができ、配合量も同様とすることができる。

[0089] 着色剤としては、上記熱硬化性樹脂組成物で用いられるものと同様のものを使用することができる。着色剤を含むことにより、光硬化性樹脂組成物において過剰の積算光量を照射しても、密着性の低下を防止することができる。また、塗膜の視認性を向上させることもできる。

[0090] 本発明の光硬化性樹脂組成物には、疎水化微細セルロース繊維、光硬化性樹脂、無機フィラー、光重合開始剤および着色剤の他、その用途に応じて、慣用の他の配合成分を適宜配合することが可能である。

慣用の他の配合成分としては、例えば、有機溶剤、分散剤、消泡剤・レベリング剤、揺変剤、カップリング剤、難燃剤などが挙げられる。これら有機溶剤、分散剤、消泡剤・レベリング剤、揺変剤、カップリング剤、難燃剤としては、熱硬化性樹脂組成物と同様のものを使用することができる。

[0091]（光硬化性熱硬化性樹脂組成物）

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂を含むものであり、特に本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を、アルカリ水溶液を用いる現像型とする場合には、硬化性樹脂としてカルボキシル基含有樹脂を含むことが望ましい。

カルボキシル基含有樹脂は、感光性の不飽和二重結合を１個以上有する感光性のカルボキシル基含有樹脂、および、感光性の不飽和二重結合を有さないカルボキシル基含有樹脂のいずれも使用可能であり、特定のものに限定されるものではない。特に、以下に列挙する樹脂を好適に使用することができる。

[0092] （１）不飽和カルボン酸と不飽和二重結合を有する化合物の共重合によって得られるカルボキシル基含有樹脂、及びそれを変性して分子量や酸価を調整したカルボキシル基含有樹脂。

（２）カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合樹脂に１分子中にオキシラン環とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂。

（３）１分子中にそれぞれ１個のエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物と不飽和二重結合を有する化合物との共重合体に不飽和モノカルボン酸を反応させ、この反応により生成した第２級の水酸基に飽和または不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂。

（４）水酸基含有ポリマーに飽和または不飽和の多塩基酸無水物を反応させた後、この反応により生成したカルボン酸に１分子中にそれぞれ１個のエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られる水酸基およびカルボキシル基含有感光性樹脂。

（５）多官能エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸を反応させ、この反応により生成した第２級の水酸基に一部または全部に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂。

（６）多官能エポキシ化合物と、１分子中に２個以上の水酸基とエポキシ基と反応する水酸基以外の１個の反応基を有する化合物と、不飽和基含有モノカルボン酸とを反応させ、得られた反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂。

（７）フェノール性水酸基を有する樹脂とアルキレンオキシドとの反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られた反応生成物に多塩基

酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂。

（８）多官能エポキシ化合物と、１分子中に少なくとも１個のアルコール性水酸基と１個のフェノール性水酸基を有する化合物と、不飽和基含有モノカルボン酸とを反応させ、得られた反応生成物のアルコール性水酸基に対して多塩基酸無水物の無水物基を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂。

[0093] 本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物に用いる光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂は、上記した光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂と同様のものを使用することができる。本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、その他、上記した無機フィラー、硬化触媒および光重合開始剤を含むことが好ましく、その用途に応じて、慣用の他の配合成分を適宜配合することが可能である。

[0094] 慣用の他の配合成分としては、例えば、上記した着色剤、有機溶剤、分散剤、消泡剤・レベリング剤、揺変剤、カップリング剤、難燃剤などが挙げられる。

[0095] 本発明の硬化性樹脂組成物は、ドライフィルム化して用いても液状として用いてもよい。液状として用いる場合は、１液性でも２液性以上でもよい。２液性組成物としては、例えば、疎水化微細セルロース繊維と硬化性樹脂とを分けた組成物としてもよい。

[0096] 次に、本発明のドライフィルムは、キャリアフィルム上に、本発明の硬化性樹脂組成物を塗布、乾燥させることにより得られる樹脂層を有する。ドライフィルムを形成する際には、まず、本発明の硬化性樹脂組成物を上記有機溶剤で希釈して適切な粘度に調整した上で、コンマコーター、ブレードコーター、リップコーター、ロッドコーター、スクイズコーター、リバースコーター、トランスファロールコーター、グラビアコーター、スプレーコーター等により、キャリアフィルム上に均一な厚さに塗布する。その後、塗布された組成物を、通常、４０～１３０℃の温度で１～３０分間乾燥することで、樹脂層を形成することができる。塗布膜厚については特に制限はないが、一般に、乾燥後の膜厚で、３～１５０μｍ、好ましくは５～６０μｍの範囲で

適宜選択される。

[0097] キャリアフィルムとしては、プラスチックフィルムが用いられ、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等を用いることができる。キャリアフィルムの厚さについては特に制限はないが、一般に、１０～１５０μｍの範囲で適宜選択される。より好ましくは１５～１３０μｍの範囲である。

[0098] キャリアフィルム上に本発明の硬化性樹脂組成物からなる樹脂層を形成した後、樹脂層の表面に塵が付着することを防ぐ等の目的で、さらに、樹脂層の表面に、剥離可能なカバーフィルムを積層することが好ましい。剥離可能なカバーフィルムとしては、例えば、ポリエチレンフィルムやポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、表面処理した紙等を用いることができる。カバーフィルムとしては、カバーフィルムを剥離するときに、樹脂層との間の接着力が、樹脂層とキャリアフィルムとの接着力よりも小さいものであればよい。

[0099] なお、本発明においては、上記カバーフィルム上に本発明の硬化性樹脂組成物を塗布、乾燥させることにより樹脂層を形成して、その表面にキャリアフィルムを積層するものであってもよい。すなわち、本発明においてドライフィルムを製造する際に本発明の硬化性樹脂組成物を塗布するフィルムとしては、キャリアフィルムおよびカバーフィルムのいずれを用いてもよい。

[0100] 本発明のプリント配線板は、本発明の硬化性樹脂組成物またはドライフィルムの樹脂層から得られる硬化物を有するものである。本発明のプリント配線板の製造方法としては、まず、例えば、本発明の硬化性樹脂組成物を、上記有機溶剤を用いて塗布方法に適した粘度に調整して、基材上に、ディップコート法、フローコート法、ロールコート法、バーコーター法、スクリーン印刷法、カーテンコート法等の方法により塗布した後、６０～１００℃の温度で組成物中に含まれる有機溶剤を揮発乾燥（仮乾燥）させることで、タックフリーの樹脂層を形成する。また、ドライフィルムの場合、ラミネーター

等により樹脂層が基材と接触するように基材上に貼り合わせた後、キャリアフィルムを剥がすことにより、基材上に樹脂層を形成する。

[0101] 上記基材としては、あらかじめ銅等により回路形成されたプリント配線板やフレキシブルプリント配線板の他、紙フェノール、紙エポキシ、ガラス布エポキシ、ガラスポリイミド、ガラス布／不織布エポキシ、ガラス布／紙エポキシ、合成繊維エポキシ、フッ素樹脂・ポリエチレン・ポリフェニレンエーテル，ポリフェニレンオキシド・シアネート等を用いた高周波回路用銅張積層板等の材質を用いたもので、全てのグレード（ＦＲ－４等）の銅張積層板、その他、金属基板、ポリイミドフィルム、ＰＥＴフィルム、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）フィルム、ガラス基板、セラミック基板、ウエハ板等を挙げることができる。

[0102] 本発明の硬化性樹脂組成物を塗布した後に行う揮発乾燥は、熱風循環式乾燥炉、ＩＲ炉、ホットプレート、コンベクションオーブン等（蒸気による空気加熱方式の熱源を備えたものを用いて乾燥機内の熱風を向流接触せしめる方法およびノズルより支持体に吹き付ける方式）を用いて行うことができる。

[0103] 本発明の組成物が熱硬化性樹脂組成物である場合は、基材上に、組成物を塗布して塗膜を形成、または、ドライフィルムをラミネートして樹脂層を形成後、例えば、約１００～１８０℃の温度に加熱して熱硬化させることにより、耐熱性、耐薬品性、耐吸湿性、密着性、電気特性等の諸特性に優れた硬化膜（硬化物）を形成することができる。

[0104] 本発明の組成物が光硬化性樹脂組成物である場合は、基材上に、組成物を塗布して塗膜を形成、または、ドライフィルムをラミネートして樹脂層を形成後、活性エネルギー線を照射して硬化膜（硬化物）を形成する。また、必要に応じて活性エネルギー線の照射前に塗膜を加熱してもよい。

本発明の組成物がアルカリ現像型の光硬化性熱硬化性樹脂組成物である場合は、プリント配線板上に樹脂層を形成後、所定のパターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光し、未露光部を希ア

ルカリ水溶液（例えば、０．３～３質量％炭酸ソーダ水溶液）により現像して硬化物のパターンを形成する。さらに、硬化物に活性エネルギー線を照射後加熱硬化（例えば、１００～２２０℃）、もしくは加熱硬化後活性エネルギー線を照射、または、加熱硬化のみで最終仕上げ硬化（本硬化）させることにより、密着性、硬度等の諸特性に優れた硬化膜を形成する。なお、本発明の組成物は上記熱硬化性樹脂と光硬化性樹脂とを含み、現像処理しない非現像型の光硬化性熱硬化性樹脂組成物であってもよい。

[0105] 上記活性エネルギー線照射に用いられる露光機としては、高圧水銀灯ランプ、超高圧水銀灯ランプ、メタルハライドランプ、水銀ショートアークランプ等を搭載し、３５０～４５０ｎｍの範囲で紫外線を照射する装置であればよく、さらに、直接描画装置（例えば、コンピューターからのＣＡＤデータにより直接レーザーで画像を描くレーザーダイレクトイメージング装置）も用いることができる。直描機のランプ光源またはレーザー光源としては、最大波長が３５０～４５０ｎｍの範囲にあるものでよい。画像形成のための露光量は膜厚等によって異なるが、一般には１０～１０００ｍＪ／ｃｍ^2、好ましくは２０～８００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲内とすることができる。

[0106] 上記現像方法としては、ディッピング法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法等によることができ、現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類等のアルカリ水溶液が使用できる。

実施例

[0107] 以下、本発明を、実施例を用いてより詳細に説明する。なお、以下の表中の配合量は、すべて質量部を示す。

[0108] 〔酸化パルプの調製〕

（酸化パルプ１）

針葉樹の漂白クラフトパルプ（フレッチャー　チャレンジ　カナダ社製、商品名「Ｍａｃｈｅｎｚｉｅ」、ＣＳＦ６５０ｍｌ）を天然セルロース繊維として用いた。ＴＥＭＰＯとしては、市販品（ＡＬＤＲＩＣＨ社製、Ｆｒｅ

ｅ　ｒａｄｉｃａｌ、９８質量%）を用いた。次亜塩素酸ナトリウムとしては、市販品（和光純薬工業社製）を用いた。臭化ナトリウムとしては、市販品（和光純薬工業社製）を用いた。

[0109] まず、針葉樹の漂白クラフトパルプ繊維１００ｇを９９００ｇのイオン交換水で十分に攪拌した後、このパルプ質量１００ｇに対し、ＴＥＭＰＯ１．２５質量%、臭化ナトリウム１２．５質量%、次亜塩素酸ナトリウム２８．４質量%をこの順で添加した。ｐＨスタッドを用い、０．５M水酸化ナトリウムを滴下してｐＨを１０．５に保持した。反応を１２０分（２０℃）行った後、水酸化ナトリウムの滴下を停止し、酸化パルプを得た。イオン交換水を用いて得られた酸化パルプを十分に洗浄し、次いで脱水処理を行い固形分３０．４%の酸化パルプを得た。

[0110]（酸化パルプ２）

使用する原料をユーカリ由来の広葉樹漂白クラフトパルプ（ＣＥＮＩＢＲＡ社製）に変更した以外は、酸化パルプ１と同様の手法を用いることで固形分３０．４%の酸化パルプを得た。

[0111]〔微細セルロース繊維水分散液の調製〕

（調製例１）

酸化パルプ１を１．１８ｇとイオン交換水３４．８ｇを高圧ホモジナイザーを用いて１５０ＭＰａで微細化処理を１０回行い、カルボキシル基含有微細セルロース繊維分散液（固形分濃度５．０質量%）を得た。この微細セルロース繊維の平均繊維径は２．７ｎｍ、平均繊維長は５７８ｎｍ、平均アスペクト比は２１４、カルボキシル基含有量は１．４ｍｍｏｌ／ｇであった。

[0112]（調製例２）

１０５．３ｇの酸化パルプ１を、１０００ｇのイオン交換水で希釈し、濃塩酸を３４６ｇ加えて、酸化パルプ固形分濃度２．３４ｗｔ%、塩酸濃度２．５Mの分散液に調製し、３分間還流させた。得られた酸化パルプを十分に洗浄し、固形分４１%の酸加水分解ＴＥＭＰＯ酸化パルプを得た。その後、酸化パルプ０．８８ｇとイオン交換水３５．１２ｇを高圧ホモジナイザーを

用いて１５０ＭＰａで微細化処理を１０回行い、カルボキシル基含有微細セルロース繊維分散液（固形分濃度５．０質量％）を得た。この微細セルロース繊維の平均繊維径は２．９ｎｍ、平均繊維長は４９１ｎｍ、平均アスペクト比は１６９、カルボキシル基含有量は１．４ｍｍｏｌ／ｇであった。

[0113] （調製例３）

還流時間を１０分に変更したこと以外は調製例２と同様の方法でカルボキシル基含有微細セルロース繊維を製造した。この微細セルロース繊維の平均繊維径は４．６ｎｍ、平均繊維長は３３１ｎｍ、平均アスペクト比は７２、カルボキシル基含有量は１．４ｍｍｏｌ／ｇ、カルボキシル基含有微細セルロース繊維分散液の固形分濃度は５．０質量％であった。

[0114] （調製例４）

酸化パルプ２を用いた以外は調製例３と同様の方法でカルボキシル基含有微細セルロース繊維を製造した。この微細セルロース繊維の平均繊維径は１１．０ｎｍ、平均繊維長は１８７ｎｍ、平均アスペクト比は１７、カルボキシル基含有量は１．１ｍｍｏｌ／ｇ、カルボキシル基含有微細セルロース繊維分散液の固形分濃度は５．０質量％であった。

[0115] （調製例５）

還流時間を６０分に変更したこと以外は調製例４と同様の方法でカルボキシル基含有微細セルロース繊維を製造した。この微細セルロース繊維の平均繊維径は１９．４ｎｍ、平均繊維長は１７４ｎｍ、平均アスペクト比は９、カルボキシル基含有量は１．１ｍｍｏｌ／ｇ、カルボキシル基含有微細セルロース繊維分散液の固形分濃度は５．０質量％であった。

[0116] 〔修飾基を有する微細セルロース繊維ＤＭＦ分散液の作製〕

（ＣＮＦ１）

マグネティックスターラー、攪拌子を備えたビーカーに、調製例１で得られた微細セルロース繊維４０ｇ（固形分濃度５．０質量％）を仕込んだ。続いて、アニリンを、微細セルロース繊維のカルボキシル基１ｍｏｌに対してアミノ基１．２ｍｏｌに相当する量、４－メチルモルホリン０．３４ｇ、縮

合剤であるＤＭＴ－ＭＭを１．９８ｇ仕込み、ＤＭＦ３００ｇ中に溶解させた。反応液を室温（２５℃）で１４時間反応させた。反応終了後ろ過し、エタノールにて洗浄、ＤＭＴ－ＭＭ塩を除去し、ＤＭＦで洗浄及び溶媒置換することで、微細セルロース繊維に、芳香族炭化水素基がアミド結合を介して連結した微細セルロース繊維ＤＭＦ分散液を得た。得られた微細セルロース繊維ＤＭＦ分散液の固形分濃度は２．２質量％であった。

[0117] （ＣＮＦ２）

微細セルロース繊維として、調製例１で得られた微細セルロース繊維を調製例２で得られた微細セルロース繊維に代えた以外は、ＣＮＦ１と同様にして微細セルロース繊維ＤＭＦ分散液（固形分５．０質量％）を得た。

[0118] （ＣＮＦ３）

マグネティックスターラー、攪拌子を備えたビーカーに、調製例２で得られた微細セルロース繊維３５ｇ（固形分濃度５質量％）を仕込んだ。続いて、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドを、微細セルロース繊維のカルボキシル基１ｍｏｌに対してアミノ基１ｍｏｌに相当する量を仕込み、ＤＭＦ３００ｇで溶解させた。反応液を室温（２５℃）で１時間反応させた。反応終了後ろ過し、ＤＭＦで洗浄することで、微細セルロース繊維に、アミン塩が結合した微細セルロース繊維を得た。得られた、微細セルロース繊維ＤＭＦ分散液の固形分濃度は４．０質量％であった。

[0119] （ＣＮＦ４）

微細セルロース繊維として、調製例２で得られた微細セルロース繊維を調製例３で得られた微細セルロース繊維に、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドをＪＥＦＦＡＭＩＮＥ　Ｍ－６００（ＨＵＮＴＳＭＡＮ社製）に代えた以外は、ＣＮＦ３と同様にして微細セルロース繊維ＤＭＦ分散液（固形分８．０質量％）を得た。

[0120] （ＣＮＦ５）

微細セルロース繊維として、調製例１で得られた微細セルロース繊維を調製例４で得られた微細セルロース繊維に代えた以外は、ＣＮＦ１と同様にし

て微細セルロース繊維ＤＭＦ分散液（固形分１２．０質量％）を得た。

[0121] （ＣＮＦ６）

微細セルロース繊維として、調製例１で得られた微細セルロース繊維を調製例５で得られた微細セルロース繊維に、アニリンをオクタデシルアミンに代えた以外は、ＣＮＦ１と同様にして微細セルロース繊維ＤＭＦ分散液（固形分１３．０質量％）を得た。

[0122] これらの各微細セルロース繊維について、下記の表１中にまとめて示す。

[0123] [表1]

疎水化微細セルロース繊維	調製例	酸化パルプの種類	カルボキシル基含有微細セルロース繊維				修飾基	
			カルボキシル基含有量	平均繊維径	平均繊維長	平均アスペクト比	アミン化合物／アンモニウム塩	結合
CNF1	1	1	1.4mmol/g	2.7nm	578nm	214	アニリン	アミド
CNF2	2	1	1.4mmol/g	2.9nm	491nm	169	アニリン	アミド
CNF3	2	1	1.4mmol/g	2.9nm	491nm	169	テトラブチルアンモニウムヒドロキシド	イオン
CNF4	3	1	1.4mmol/g	4.6nm	331nm	72	ポリエーテルアミン	イオン
CNF5	4	2	1.1mmol/g	11.0nm	187nm	17	アニリン	アミド
CNF6	5	2	1.1mmol/g	19.4nm	174nm	9	オクタデシルアミン	アミド

[0124] 〔硬化性樹脂組成物に用いるカルボキシル基含有樹脂の調製〕

［合成例１］

（ワニス１）

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた２リットルセパラブルフラスコに、溶媒としてのジエチレングリコールジメチルエーテル９００ｇ、および、重合開始剤としてのｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート（日油（株）製、商品名；パーブチルＯ）２１．４ｇを加えて、９０℃に加熱した。加熱後、ここに、メタクリル酸３０９．９ｇ、メタクリル酸メチル１１６．４ｇ、および、ラクトン変性２－ヒドロキシ

エチルメタクリレート（（株）ダイセル製、商品名；プラクセルＦＭ１）１０９．８ｇを、重合開始剤であるビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（日油（株）製、商品名；パーロイルＴＣＰ）２１．４ｇとともに３時間かけて滴下して加えた。さらに、これを６時間熟成することにより、カルボキシル基含有共重合樹脂を得た。なお、これらの反応は、窒素雰囲気下で行った。

[0125] 次に、得られたカルボキシル基含有共重合樹脂に、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（（株）ダイセル製、商品名；サイクロマーＡ２００）３６３．９ｇ、開環触媒としてのジメチルベンジルアミン３．６ｇ、重合抑制剤としてのハイドロキノンモノメチルエーテル１．８０ｇを加え、１００℃に加熱し、これを攪拌することにより、エポキシの開環付加反応を行った。１６時間後、固形分の酸価が１０８．９ｍｇＫＯＨ／ｇ、質量平均分子量が２５，０００のカルボキシル基含有樹脂を５３．８質量％（不揮発分）含む溶液を得た。

[0126] ［合成例２］

（ワニス２）

温度計、攪拌機、滴下ロートおよび還流冷却器を備えたフラスコに、溶媒としてのジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、および、触媒としてのアゾビスイソブチロニトリルを入れ、窒素雰囲気下、これを８０℃に加熱し、メタアクリル酸とメチルメタアクリレートとを０．４０：０．６０のモル比で混合したモノマーを約２時間かけて滴下した。さらに、これを１時間攪拌した後、温度を１１５℃にまで上げ、失活させて樹脂溶液を得た。

[0127] この樹脂溶液を冷却後、これを触媒として臭化テトラブチルアンモニウムを用い、９５～１０５℃で３０時間の条件で、ブチルグリシジルエーテルを０．４０のモル比で、得られた樹脂のカルボキシル基の等量と付加反応させ、冷却した。

[0128] さらに、上記で得られた樹脂のＯＨ基に対して、９５～１０５℃で８時間

の条件で、無水テトラヒドロフタル酸を０．２６のモル比で付加反応させた。これを、冷却後に取り出して、固形分の酸価が７８．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、質量平均分子量が３５，０００のカルボキシル基含有樹脂を５０質量％（不揮発分）含む溶液を得た。

[0129] ［合成例３］

（ワニス３）

温度計、攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を備えたフラスコに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ＤＩＣ（株）製、エピクロンＮ－６８０、エポキシ当量＝２１０）２１０ｇと、溶媒としてのカルビトールアセテート９６．４ｇとを加え、加熱溶解させた。続いて、これに、重合禁止剤としてのハイドロキノン０．１ｇ、および、反応触媒としてのトリフェニルホスフィン２．０ｇを加えた。この混合物を９５～１０５℃に加熱し、アクリル酸７２ｇを徐々に滴下し、酸価が３．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下となるまで、約１６時間反応させた。この反応生成物を８０～９０℃にまで冷却した後、テトラヒドロフタル酸無水物７６．１ｇを加え、赤外吸光分析により、酸無水物の吸収ピーク（１７８０ｃｍ$^{-1}$）がなくなるまで、約６時間反応させた。この反応溶液に、出光興産（株）製の芳香族系溶剤イプゾール＃１５０を９６．４ｇ加え、希釈した後に取り出した。このようにして得られたカルボキシル基含有の感光性ポリマー溶液は、不揮発分が６５質量％、固形分の酸価が７８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0130] 〔硬化性樹脂組成物の調製〕

下記の表２～６中の記載に従って、各成分を配合撹拌後、吉田機械興業製高圧ホモジナイザーＮａｎｏｖａｔｅｒ　ＮＶＬ－ＥＳ００８を使用し、６回繰り返して分散させて各組成物を調製した。なお、表２～６中の数値は、質量部を示す。

[0131] ＜粘度測定＞

各組成物の粘度を、東機産業製コーンプレート型粘度計ＴＰＥ－１００－Ｈでコーンプレート１°３４′を使用し、回転数０．５ｒｐｍにて測定した

。その結果を、表２～６に示す。なお、装置の測定限界を超え、測定できなかった組成物は不能とした。

[0132] ＜熱膨張測定用サンプルの作製＞

（熱硬化性樹脂組成物）

厚さ３８μｍのＰＥＴフィルムに、ギャップ１２０μｍのアプリケーターで各組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉にて９０℃１０分間乾燥させて、各組成物の樹脂層を有するドライフィルムを得た。その後、厚さ１８μｍの銅箔に真空ラミネーターにて６０℃、圧力０．５ＭＰａの条件で６０秒間圧着して各組成物の樹脂層をラミネートして、ＰＥＴフィルムを剥がした。次いで、熱風循環式乾燥炉にて１８０℃３０分加熱して硬化させ、銅箔を剥がして硬化膜のサンプルを得た。なお、組成物の粘度が高く、アプリケーターで塗布できなかった組成物は不能とした。

[0133] （光硬化性樹脂組成物）

厚さ１８μｍの銅箔を厚さ１．６ｍｍのＦＲ－４銅張積層板に張り付け、ギャップ１２０μｍのアプリケーターで各組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉にて９０℃１０分間乾燥させた。その後、１２０Ｗ／ｃｍのコンベア型高圧水銀灯にて積算光量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて照射した。そして、銅箔を剥がして硬化膜のサンプルを得た。なお、組成物の粘度が高く、アプリケーターで塗布できなかった組成物は不能とした。

[0134] （光硬化性熱硬化性樹脂組成物）

厚さ１８μｍの銅箔を厚さ１．６ｍｍのＦＲ－４銅張積層板に張り付け、ギャップ１２０μｍのアプリケーターで各組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉にて９０℃１０分間乾燥させた。その後、３ｍｍ幅×３０ｍｍ長のパターンが付いたネガマスクを密着させ、プリント配線板用メタルハライドランプ露光機で７００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて露光した。次に、３０℃の１ｗｔ％Na_2CO_3の現像液を用いて、現像機で６０秒間現像した。その後、熱風循環式乾燥炉にて１５０℃６０分加熱して硬化させ、銅箔を剥がして硬化膜のサンプルを得た。なお、組成物の粘度が高く、アプリケーターで塗布できなかった組

成物は不能とした。

[0135] ＜熱膨張率の測定＞

（熱硬化性樹脂組成物および光硬化性樹脂組成物）

作製した熱膨張測定用サンプルを、３ｍｍ幅×３０ｍｍ長にカットした。この試験片を、ティー・エイ・インスツルメント社製　ＴＭＡ（Ｔｈｅｒｍｏｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ａｎａｌｙｓｉｓ）Ｑ４００を用いて、引張モードで、チャック間１６ｍｍ、荷重３０ｍＮ、窒素雰囲気下、２０～２５０℃まで５℃／分で昇温し、次いで、２５０～２０℃まで５℃／分で降温して測定した。降温時における３０℃から１００℃の平均熱膨張率α１及び２００℃から２３０℃の平均熱膨張率α２を求めた。その結果を、表２～６に示す。

[0136] （光硬化性熱硬化性樹脂組成物）

作製したサンプルをそのまま使用した以外は、熱硬化性樹脂組成物および光硬化性樹脂組成物と同じ方法で行った。結果を表２～６に示す。

[0137] ＜めっき銅のピール強度測定用サンプルの作製＞

（熱硬化性樹脂組成物）

厚さ３８μｍのＰＥＴフィルムに、ギャップ１２０μｍのアプリケーターで各組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉にて９０℃１０分間乾燥させて各組成物の樹脂層を有するドライフィルムを得た。その後、厚さ１．６ｍｍのＦＲ－４銅張積層板に真空ラミネーターにて６０℃、圧力０．５ＭＰａの条件で６０秒間圧着して各組成物の樹脂層をラミネートして、ＰＥＴフィルムを剥がした。次いで、熱風循環式乾燥炉にて１８０℃３０分加熱して硬化させた。そして、過マンガン酸デスミア（ＡＴＯＴＥＣＨ社製）、無電解銅めっき（スルカップＰＥＡ、上村工業社製）、電解銅めっき処理の順に処理を行い、樹脂層上に銅厚み２５μｍの銅めっき処理を施した。次いで、熱風循環式乾燥炉にて１９０℃で６０分間アニール処理を行い、銅めっき処理を施した試験基板を得た。なお、組成物の粘度が高く、アプリケーターで塗布できなかった組成物は不能とした。

[0138]（光硬化性樹脂組成物）

厚さ１．６ｍｍのＦＲ－４銅張積層板に、ギャップ１２０μｍのアプリケーターで各組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉にて９０℃１０分間乾燥させた。その後、１２０Ｗ／ｃｍのコンベア型高圧水銀灯にて積算光量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて乾燥膜に照射した。そして、過マンガン酸デスミア（ＡＴＯＴＥＣＨ社製）、無電解銅めっき（スルカップＰＥＡ、上村工業社製）、電解銅めっき処理の順に処理を行い、硬化膜上に銅厚み２５μｍの銅めっき処理を施した。次いで、熱風循環式乾燥炉にて１９０℃で６０分間アニール処理を行い、銅めっき処理を施した試験基板を得た。なお、組成物の粘度が高く、アプリケーターで塗布できなかった組成物は不能とした。

[0139]（光硬化性熱硬化性樹脂組成物）

厚さ１．６ｍｍのＦＲ－４銅張積層板に、ギャップ１２０μｍのアプリケーターで各組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉にて９０℃１０分間乾燥させた。その後、全面透明のマスクを密着させ、プリント配線板用メタルハライドランプ露光機で７００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて露光した。次に、３０℃の１ｗｔ％Na_2CO_3の現像液を用いて、現像機で６０秒間現像した。その後、熱風循環式乾燥炉にて１５０℃６０分加熱して硬化させた。そして、過マンガン酸デスミア（ＡＴＯＴＥＣＨ社製）、無電解銅めっき（スルカップＰＥＡ、上村工業社製）、電解銅めっき処理の順に処理を行い、硬化膜上に銅厚み２５μｍの銅めっき処理を施した。次いで、熱風循環式乾燥炉にて１９０℃で６０分間アニール処理を行い、銅めっき処理を施した試験基板を得た。組成物の粘度が高く、アプリケーターで塗布できなかった組成物は不能とした。

[0140]＜めっき銅のピール強度測定＞

作製しためっき銅処理サンプルを１ｃｍ幅、長さ７ｃｍ以上で切り出し、島津製作所製小型卓上試験機ＥＺ－ＳＸを使用し、９０°プリントハクリ治具を用いて、９０度の角度での剥離強度を求めた。その結果を表２～６に示す。

[0141]＜化学研磨処理銅箔のピール強度測定用サンプルの作製＞

（熱硬化性樹脂組成物）

（工程１）

厚さ３８μｍのＰＥＴフィルムに、ギャップ１２０μｍのアプリケーターで各組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉にて９０℃１０分間乾燥させ、各組成物の樹脂層を形成したフィルムを作製した。なお、組成物の粘度が高く、アプリケーターで塗布できなかった組成物は不能とした。

（工程２）

厚さ１．６ｍｍのＦＲ－４銅張積層板に塩化第二鉄を使用したエッチング法にて完全に銅箔を除去した板（以下、単に「エッチアウト板」という）に、４辺がこの第１のエッチアウト板よりも少し小さい１８μｍ厚の電解銅箔の４辺を耐薬品性粘着テープで固定した。この状態ではテープ貼り付け箇所以外は電解銅箔が露出している状態である。次に、メック社製エッチボンドＣＺ－８１０１で張り付けた電解銅箔を化学研磨し、銅箔付き基板を作製した。

（工程３）

前記工程１で作製したフィルムの樹脂層面を、前記工程２で作製した銅箔付き基板の銅箔面に、真空ラミネーターにて６０℃、圧力０．５ＭＰａの条件で６０秒間圧着した。その後ＰＥＴフィルムを剥がした。次いで、熱風循環式乾燥炉にて１８０℃３０分加熱して硬化させて、銅箔付き基板の銅箔上に各組成物の硬化膜が形成された試験片を作製した。

（工程４）

工程３で作製した試験片の硬化膜面に、試験片の銅箔よりも４辺が少し小さい第２のエッチアウト板を２液性エポキシ系接着剤（アラルダイトスタンダード）にて接着し、室温で６０分放置後６０℃５時間硬化させた。硬化後に接着した第２のエッチアウト板の大きさにカッターで切り出して、第１のエッチアウト板から離脱して表裏を逆転し、第２のエッチアウト板に接着された各組成物の硬化膜に化学研磨された銅箔が形成されているピール強度測定用サンプルを作製した。

[0142]（光硬化性樹脂組成物）

（工程１）

厚さ１．６ｍｍのＦＲ－４銅張積層板に塩化第二鉄を使用したエッチング法にて完全に銅箔を除去した板（以下、単に「エッチアウト板」という）に、４辺がこの第１のエッチアウト板よりも少し小さい１８μｍ厚の電解銅箔の４辺を耐薬品性粘着テープで固定した。この状態ではテープ貼り付け箇所以外は電解銅箔が露出している状態である。次に、メック社製エッチボンドＣＺ－８１０１で張り付けた電解銅箔を化学研磨し、銅箔付き基板を作製した。

（工程２）

前記工程１で作製した銅箔付き基板に、ギャップ１２０μｍのアプリケーターで各組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉にて９０℃１０分間乾燥させた。その後、１２０Ｗ／ｃｍのコンベア型高圧水銀灯で積算光量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて照射して、銅箔付き基板の銅箔上に各組成物の硬化膜が形成された試験片を作製した。なお、組成物の粘度が高く、アプリケーターで塗布できなかった組成物は不能とした。

（工程３）

前記工程２で作製した試験片の硬化膜面に、試験片の銅箔よりも４辺が少し小さい第２のエッチアウト板を２液性エポキシ系接着剤（アラルダイトスタンダード）にて接着し、室温で６０分放置後６０℃５時間硬化させた。硬化後に接着した第２のエッチアウト板の大きさにカッターで切り出して、第１のエッチアウト板から離脱して表裏を逆転し、第２のエッチアウト板に接着された各組成物の硬化膜に化学研磨された銅箔が形成されているピール強度測定用サンプルを作製した。

[0143]（光硬化性熱硬化性樹脂組成物）

（工程１）

厚さ１．６ｍｍのＦＲ－４銅張積層板に塩化第二鉄を使用したエッチング法にて完全に銅箔を除去した板（以下、単に「エッチアウト板」という）に

、４辺がこの第１のエッチアウト板よりも少し小さい１８μｍ厚の電解銅箔の４辺を耐薬品性粘着テープで固定した。この状態ではテープ貼り付け箇所以外は電解銅箔が露出している状態である。次に、メック社製エッチボンドＣＺ－８１０１で張り付けた電解銅箔を化学研磨し、銅箔付き基板を作製した。

（工程２）

前記工程１で作製した銅箔付き基板に、ギャップ１２０μｍのアプリケーターで各組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉にて９０℃１０分間乾燥させた。その後、全面透明のマスクを密着させ、プリント配線板用メタルハライドランプ露光機で７００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて露光した。次に、３０℃の１ｗｔ％Ｎａ$_2$ＣＯ$_3$の現像液を用いて、現像機で６０秒間現像した。その後、熱風循環式乾燥炉にて１５０℃６０分加熱して硬化させて、銅箔付き基板の銅箔上に各組成物の硬化膜が形成された試験片を作製した。なお、組成物の粘度が高く、アプリケーターで塗布できなかった組成物は不能とした。

（工程３）

前記工程２で作製した試験片の硬化膜面に、試験片の銅箔よりも４辺が少し小さい第２のエッチアウト板を２液性エポキシ系接着剤（アラルダイトスタンダード）にて接着し、室温で６０分放置後６０℃５時間硬化させた。硬化後に接着した第２のエッチアウト板の大きさにカッターで切り出して、第１のエッチアウト板から離脱して表裏を逆転し、第２のエッチアウト板に接着された各組成物の硬化膜に化学研磨された銅箔が形成されているピール強度測定用サンプルを作製した。

[0144] ＜化学研磨処理銅箔のピール強度測定＞

作製したピール強度測定用サンプルを１ｃｍ幅、長さ７ｃｍ以上で切り出し、島津製作所製小型卓上試験機ＥＺ－ＳＸを使用し、９０°プリントハクリ治具を用いて、９０度の角度での剥離強度を求めた。その結果を、表２～６に示す。

[0145] ＜熱処理後の化学研磨処理銅箔の剥がれ＞

作製した化学研磨処理銅箔付きサンプルを１ｃｍ幅、長さ７ｃｍ以上で切り出し、吸湿した水分を除去するため１００℃で６０分間乾燥した。乾燥後のサンプルをリフロー炉（最高２７０℃）で３回繰り返し処理した後、化学研磨処理銅箔の剥がれの有無を目視で確認した。剥がれがなかったものを○、剥がれたものを×とした。その結果を、表２～６に示す。

[0146] [表2]

熱硬化性樹脂組成物		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
組成	熱硬化性樹脂１	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	熱硬化性樹脂２	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	熱硬化性樹脂３	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	熱硬化性樹脂４	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	熱硬化性樹脂５	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	硬化触媒１	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ﾌｨﾗｰ１	200	200	200	200	200	200		200	200	200	200
	ﾌｨﾗｰ２							200				
	有機溶剤１	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	消泡剤１	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	CNF1									409	818	
	CNF2	180					360	180				
	CNF3		225									
	CNF4			113					226			
	CNF5				75							
	CNF6					69						
評価	粘度(Pa･s)	3.2	3.1	2.2	1.5	0.4	6.5	3.5	4.3	不能	不能	0.3
	熱膨張率α１(ppm／℃)	20.1	19.2	18.8	20.5	20.4	15.3	27.8	14.9	20.2	不能	30.7
	熱膨張率α２(ppm／℃)	63.5	62.4	61.7	63.7	62.8	50.3	78.6	49.3	66	不能	98.8
	めっき銅のピール強度(N／cm)	4.8	4.7	4.9	4.6	4.7	4.2	4.7	4.9	2.1	不能	4.5
	化学研磨処理銅箔のピール強度(N／cm)	6.2	6.1	6.3	6	6.2	5.9	6.2	6.3	0.5	不能	6
	熱処理後の化学研磨処理銅箔の剥がれの有無	○	○	○	○	○	○	○	○	×	不能	○

[0147] 熱硬化性樹脂１：エピクロン８３０（ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂）　ＤＩＣ（株）製

熱硬化性樹脂２：ＪＥＲ８２７（ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂）　三菱化学（株）製

熱硬化性樹脂３：ＥＰＰＮ－５０２Ｈ（トリフェニルメタン型エポキシ樹脂）　日本化薬（株）製（固形分６０％シクロヘキサノンワニス）

熱硬化性樹脂４：ＦＸ－２９３（フルオレン型フェノキシ樹脂）　新日鉄住友化学（株）製　（固形分３０％シクロヘキサノンワニス）

熱硬化性樹脂５：ＨＦ－１（フェノールノボラック樹脂）　明和化成（株）製　（固形分６０％シクロヘキサノンワニス）

硬化触媒１：２Ｅ４ＭＺ（２－エチル－４－メチルイミダゾール）　四国化成工業（株）製

フィラー１：シリカ，アドマファインＳＯ－Ｃ２　（株）アドマテックス製

フィラー２：硫酸バリウム，Ｂ－３０　堺化学工業（株）製

有機溶剤１：ジメチルホルムアミド

消泡剤１：ビックケミー・ジャパン（株）製　ＢＹＫ－３５２

[0148]

[表3]

光硬化性樹脂組成物		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例4	比較例5	比較例6
組成	光硬化性樹脂1	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	光硬化性樹脂2	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	光硬化性樹脂3	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	光硬化性樹脂4	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	光重合開始剤1	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	フィラー1	168	168	168		168	168	168	168	168
	フィラー2				168					
	着色剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	消泡剤1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	CNF1							345	690	
	CNF2	152			152					
	CNF4					95	190			
	CNF5		63	127						
評価	粘度(Pa・s)	1.3	0.6	1.5	1.5	0.8	1.6	不能	不能	0.4
	熱膨張率α1 (ppm／℃)	27.3	28.2	21.5	35.2	25.4	20.1	29.1	不能	39.4
	熱膨張率α2 (ppm／℃)	75.3	74.2	77.5	90.5	72.8	71.1	75.1	不能	119.3
	めっき銅のピール強度 (N／cm)	4.2	4.3	4.5	4.2	4.7	4.7	1.8	不能	4.1
	化学研磨処理銅箔のピール強度(N／cm)	6.4	6.5	6.1	6.3	6.9	6.9	0.7	不能	6.2
	熱処理後の化学研磨処理銅箔の剥がれの有無	○	○	○	○	○	○	×	不能	○

[0149] 光硬化性樹脂１　：ビスフェノールＡ型エポキシアクリレート　三菱化学（株）製

光硬化性樹脂２　：トリメチロールプロパントリアクリレート

光硬化性樹脂３　：カヤマーＰＭ２（りん酸水素＝ビス［２－（メタクリロイルオキシ）エチル］）　日本化薬（株）製

光硬化性樹脂４　：ライトエステルＨＯ　共栄社化学（株）製

光重合開始剤１　：２－エチルアントラキノン

着色剤１：フタロシアニンブルー

[0150] [表4]

光硬化性熱硬化性樹脂組成物		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例7	比較例8	比較例9
組成	ワニス1	186	186	186	186	186	186	186	186	186
	硬化触媒2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硬化触媒3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	光重合開始剤2	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	光硬化性樹脂5	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	熱硬化性樹脂6	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	フィラー1	223	223	223		223	223	223	223	223
	フィラー2				223					
	有機溶剤1	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	着色剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	消泡剤1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	CNF1							456	909	
	CNF2	200			200					
	CNF4					126	252			
	CNF5		83	167						
評価	粘度(Pa-s)	1.9	1.2	2.3	2.1	1.4	2.7	不能	不能	0.2
	熱膨張率α1 (ppm／℃)	24.8	25.4	21.2	30.9	23.1	20.6	24.7	不能	36.1
	熱膨張率α2 (ppm／℃)	71.3	70.1	73.2	86.3	68.8	68.1	74.8	不能	107.5
	めっき銅のピール強度 (N／cm)	4.2	4	4.1	4	4.5	4.4	2.2	不能	4.2
	化学研磨処理銅箔のピール強度(N／cm)	6.2	6.1	5.9	5.9	6.3	6.3	0.5	不能	6.1
	熱処理後の化学研磨処理銅箔の剥がれの有無	○	○	○	○	○	○	×	不能	○

[0151] 硬化触媒２：微粉砕メラミン　日産化学（株）製

硬化触媒３：ジシアンジアミド

光重合開始剤２：イルガキュア９０７　ＢＡＳＦ（株）製

光硬化性樹脂５：ジペンタエリスリトルテトラアクリレート

熱硬化性樹脂６：ＴＥＰＩＣ－Ｈ（トリグリシジルイソシアヌレート）　日

産化学（株）製

[0152] [表5]

光硬化性熱硬化性樹脂組成物		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	比較例10	比較例11	比較例12
組成	ワニス2	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	硬化触媒2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硬化触媒3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	光重合開始剤2	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	光硬化性樹脂5	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	熱硬化性樹脂6	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	フィラー1	317	317	317		317	317	317	317	317
	フィラー2				317					
	有機溶剤1	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	着色剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	消泡剤1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	CNF1							650	1295	
	CNF2	286			286					
	CNF4					180	360			
	CNF5		119	238						
評価	粘度(Pa・s)	1.6	0.9	1.9	1.9	1.1	2.1	不能	不能	0.4
	熱膨張率α1 (ppm／℃)	25.9	26.5	22.4	34.6	24.7	21.6	26.2	不能	39.1
	熱膨張率α2 (ppm／℃)	70.8	72.7	69.3	80.9	69.4	68.5	70.5	不能	115.3
	めっき銅のピール強度 (N／cm)	4.4	4.2	4.5	4.1	4.7	4.6	2.5	不能	4.2
	化学研磨処理銅箔のピール強度(N／cm)	6.2	6.1	6.3	6.2	6.5	6.5	0.5	不能	6.2
	熱処理後の化学研磨処理銅箔の剥がれの有無	○	○	○	○	○	○	×	不能	○

[0153]

[表6]

光硬化性熱硬化性樹脂組成物		実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	比較例13	比較例14	比較例15
組成	ワニス3	154	154	154	154	154	154	154	154	154
	硬化触媒2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硬化触媒3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	光重合開始剤2	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	光硬化性樹脂5	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	熱硬化性樹脂6	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	フィラー1	223	223	223		223	223	223	223	223
	フィラー2				223					
	有機溶剤1	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	着色剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	消泡剤1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	CNF1							456	909	
	CNF2	200			200					
	CNF4					126	252			
	CNF5		83	167						
評価	粘度(Pa・s)	1.8	0.7	2.3	2.3	1.1	2.5	不能	不能	0.4
	熱膨張率 α1 (ppm／℃)	22.8	23.1	18.5	28.9	21.6	18.1	23.2	不能	34.1
	熱膨張率 α2 (ppm／℃)	64.3	65.2	64.9	85.2	64.9	64.3	66.1	不能	104.8
	めっき銅のピール強度 (N／cm)	4.4	4.5	4.1	4.3	4.6	4.7	2.1	不能	4.1
	化学研磨処理銅箔のピール強度(N／cm)	6.2	6.3	6	6.2	6.4	6.3	0.7	不能	6.1
	熱処理後の化学研磨処理銅箔の剥がれの有無	○	○	○	○	○	○	×	不能	○

[0154] 以上詳述した通り、平均繊維径が０．１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、平均繊維長が６００ｎｍ以下であって、平均繊維径と平均繊維長との比を表すアスペクト比が１以上２００以下であるカルボキシル基含有微細セルロース繊維より得られる疎水化微細セルロース繊維と、硬化性樹脂とを含む硬化性樹脂組成物を用いることにより、低熱膨張性で、金属導体との密着性に優れた硬化物を得ることができることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] カルボキシル基を有する微細セルロース繊維の該カルボキシル基がアミン化合物および第４級アンモニウム化合物のうちの少なくともいずれか一種により修飾されて疎水化されてなる微細セルロース繊維と、硬化性樹脂とを含む樹脂組成物であって、

前記カルボキシル基を有する微細セルロース繊維の、平均繊維径が０．１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、平均繊維長が６００ｎｍ以下であり、かつ、平均アスペクト比が１以上２００以下であることを特徴とするプリント配線板用硬化性樹脂組成物。

[請求項2] さらに、シリカを含む請求項１記載のプリント配線板用硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記硬化性樹脂として、熱硬化性樹脂および光硬化性樹脂のうちの少なくともいずれか一種を含む請求項１または２記載のプリント配線板用硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 請求項１～３のうちいずれか一項記載のプリント配線板用硬化性樹脂組成物が、フィルム上に塗布、乾燥されてなる樹脂層を有することを特徴とするドライフィルム。

[請求項5] 請求項１～３のうちいずれか一項記載のプリント配線板用硬化性樹脂組成物、または、請求項４記載のドライフィルムの前記樹脂層が、硬化されてなることを特徴とする硬化物。

[請求項6] 請求項５記載の硬化物を備えることを特徴とするプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/028927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05K1/03(2006.01)i, *C08L1/02*(2006.01)i, *C08L101/00*(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)
H05K1/03, C08L1/02, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-143337 A (Kao Corp.), 06 August 2015 (06.08.2015), paragraphs [0009] to [0157] & US 2016/0340827 A1 paragraphs [0009] to [0184] & EP 3088600 A1 & CN 105121734 A & TW 201533062 A & KR 10-2016-0096160 A	1-6
Y	JP 2014-125607 A (Kao Corp.), 07 July 2014 (07.07.2014), paragraphs [0011] to [0013], [0020] to [0034] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 November 2017 (06.11.17)	14 November 2017 (14.11.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/028927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-220342 A (Taiyo Holdings Co., Ltd.), 20 November 2014 (20.11.2014), abstract; paragraphs [0027], [0050]; fig. 1 & TW 201510027 A & CN 105075403 A & KR 10-2016-0002810 A	1-6
Y	JP 2010-001403 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), paragraphs [0042] to [0043] & US 2009/0314532 A1 paragraphs [0059] to [0060] & CN 101608053 A & KR 10-2009-0132479 A & TW 201000553 A	4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２８９２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05K1/03(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05K1/03, C08L1/02, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2015-143337 A（花王株式会社）2015.08.06, 段落［０００９］～［０１５７］ & US 2016/0340827 A1,段落［０００９］～［０１８４］ & EP 3088600 A1 & CN 105121734 A & TW 201533062 A & KR 10-2016-0096160 A	1-6
Y	JP 2014-125607 A（花王株式会社）2014.07.07, 段落［００１１］～［００１３］,［００２０］～［００３４］（ファミリーなし）	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．１１．２０１７	１４．１１．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｄ　３７９９
内田　勝久
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2014-220342 A (太陽ホールディングス株式会社) 2014.11.20, 要約,段落［００２７］,［００５０］,図１ & TW 201510027 A & CN 105075403 A & KR 10-2016-0002810 A	1-6
Y	JP 2010-001403 A (太陽インキ製造株式会社) 2010.01.07, 段落［００４２］～［００４３］ & US 2009/0314532 A1,段落［００５９］～［００６０］ & CN 101608053 A & KR 10-2009-0132479 A & TW 201000553 A	4