

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/137327

発行日 平成21年1月15日(2009.1.15)

(43) 国際公開日 平成18年12月28日(2006.12.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 65/40 (2006.01)	CO8G 65/40	4J005
CO8F 299/02 (2006.01)	CO8F 299/02	4J038
CO9D 4/00 (2006.01)	CO9D 4/00	4J127

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

出願番号 特願2007-522261 (P2007-522261)	(71) 出願人 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/312056	
(22) 国際出願日 平成18年6月15日(2006.6.15)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-184611 (P2005-184611)	(74) 代理人 100106909 弁理士 棚井 澄雄
(32) 優先日 平成17年6月24日(2005.6.24)	(74) 代理人 100064908 弁理士 志賀 正武
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100094400 弁理士 鈴木 三義
	(74) 代理人 100106057 弁理士 柳井 則子
	(72) 発明者 江里口 武 日本国東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

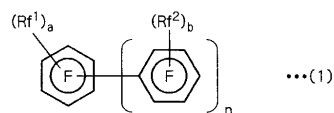
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋性含フッ素芳香族プレポリマー及びその用途

(57) 【要約】

高い透明性、低い比誘電率、高い耐熱性、低い複屈折及び高い可とう性を併せ持つ硬化物を形成し得る架橋性含フッ素芳香族プレポリマーとその用途の提供。

重合性二重結合(A)及びフェノール性水酸基を有する化合物(Y-1)及び/又は重合性二重結合(A)及びフッ素原子置換芳香環を有する化合物(Y-2)と、式(1)



[式中、nは0～3の整数、a、bはそれぞれ独立に0又は1～3の整数を表し、Rf¹及びRf²は炭素数8以下の含フッ素アルキル基を表す。]で示される含フッ素芳香族化合物(B)と、フェノール性水酸基を3個以上有し、それぞれのフェノール性水酸基が同じ芳香環に存在しない化合物(C)とを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られ、重合性二重結合(A)及びエーテル結合を有し、数平均分子量が1×10³～5×10⁵である架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

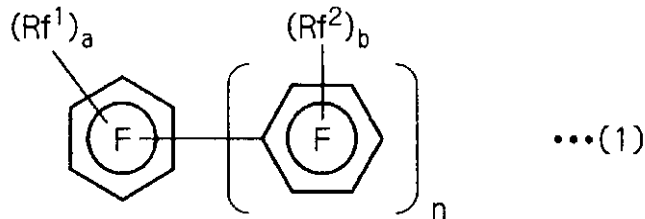
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性二重結合 (A) 及びフェノール性水酸基を有する化合物 (Y - 1) 並びに重合性二重結合 (A) 及びフッ素原子置換芳香環を有する化合物 (Y - 2) のいずれか一方又は両方と、

下記式 (1)

【化 1】



10

[式中、n は 0 ~ 3 の整数、a、b はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、Rf¹ 及び Rf² はそれぞれ同じであっても異なっても良い炭素数 8 以下の含フッ素アルキル基を表し、芳香環内の F はその芳香環の水素原子が全てフッ素原子で置換されていることを表す。]

で示される含フッ素芳香族化合物 (B) と、

20

フェノール性水酸基を 3 個以上有し、それぞれのフェノール性水酸基が同じ芳香環に存在しない化合物 (C) とを、脱 HF 剤存在下に縮合反応させて得られ、重合性二重結合 (A) 及びエーテル結合を有し、かつ数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ であることを特徴とする架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 2】

前記化合物 (Y - 1) が、4 - ヒドロキシスチレン及び / 又はビス (フェニルエテニル) ジヒドロキシビフェニルである請求項 1 に記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 3】

前記化合物 (Y - 2) が、ペンタフルオロスチレン、ペンタフルオロベンジルアクリレート、ペンタフルオロベンジルメタクリレート、ペンタフルオロフェニルアクリレート、ペンタフルオロフェニルメタクリレート、ペルフルオロスチレン、ペンタフルオロフェニルトリフルオロビニルエーテル、及び 3 - (ペンタフルオロフェニル) ペンタフルオロ - 1 - プロペンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

30

【請求項 4】

前記含フッ素芳香族化合物 (B) が、ペルフルオロベンゼン、ペルフルオロトルエン、ペルフルオロキシレン、ペルフルオロビフェニル、ペルフルオロターフェニル、ペルフルオロ (1, 3, 5 - または 1, 2, 4 -) トリフェニルベンゼン、及びペルフルオロクォータフェニルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

40

【請求項 5】

前記化合物 (C) が、1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、1, 2, 4 - または 1, 3, 5 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼン、及び 1, 1, 2, 2 - テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) エタンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマーを硬化させることにより形成される硬化物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマーと溶剤とを含む塗

50

布用組成物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の塗布用組成物を用いて基材上に架橋性含フッ素芳香族プレポリマーの湿潤膜を形成し、次いで該湿潤膜中の溶剤を除去し、次いでまたは溶剤の除去と同時に、該架橋性含フッ素芳香族プレポリマーを硬化させることにより形成される硬化膜。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の硬化膜を有する電子・電気部品。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の硬化膜を有する光伝送体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋性含フッ素芳香族プレポリマー及びその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

電子デバイス及び多層配線板等が益々微細化及び高集積化され、また、TFT等のディスプレイが大型化、高精細化するに伴い、それらに適用するために、より低い比誘電率の絶縁膜が要求されている。また、光集積回路、光スイッチ、光-電気混載基板等の光伝送体を使用される光学材料として、光の透過性が高く、複屈折(屈折率の偏波依存性)が小さい材料が要求されている。これら要求を満足し、かつ電子デバイス、多層配線板又は光伝送体の製造及び/又は実装工程で必要な、250 以上、好ましくは300 以上の耐熱性を確保するために、含フッ素芳香族ポリマーが検討されている。

20

【0003】

含フッ素芳香族ポリマーとして、エーテル結合を有する含フッ素芳香族ポリマー(以下、ポリアリーレンエーテル又はPAEという。)が提案されている(例えば、特許文献1~3及び非特許文献1参照)。それらの比誘電率は2.5~2.9程度で、電子デバイス又は多層配線板の絶縁膜としての応用が検討されている。また、光伝送体としての応用も検討されている。

【0004】

またフェノール性水酸基を3個以上有する化合物を用いて製造される、分岐構造を有するPAEが提案されている(例えば、特許文献4参照)。

30

【0005】

また分岐構造を有する特定の含フッ素芳香族化合物より製造され、低い誘電率と高いガラス転移温度(以下、Tgという。)を両立したPAEが提案されている(例えば、特許文献5、6参照)。

【0006】

また一方で、透明度の高いフッ素系有機薄膜からなる層間絶縁膜を設けた透過型液晶表示装置が提案されている(例えば、特許文献7参照)。該有機薄膜としては開口率を上げるために高い透明性、低い誘電率及び高い表面平坦性が求められる。

40

【0007】

【特許文献1】特許第3064011号公報

【特許文献2】米国特許5115082号明細書

【特許文献3】米国特許5959157号明細書

【特許文献4】特開平10-247646号公報

【特許文献5】国際公開第03/008483号パンフレット

【特許文献6】特開2005-105115号公報

【特許文献7】特開平9-90404号公報

【非特許文献1】J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. , vol . 36 , 2881 (1998)

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、前述した従来技術には、次のような問題があった。

【0009】

特許文献1～3及び非特許文献1に開示されたPAEは、フェノール性水酸基を2個有する化合物を用いて製造される直鎖状のポリマーであり、そのTgが低く、耐熱性が充分ではない。PAEに架橋性官能基を導入して架橋するとTgを高くできるが、比誘電率が2.7～3.0程度に上昇し、低い比誘電率と高いTgを両立することが困難である。また、複屈折は0.007程度であり、ポリイミド等に比べると低い値を有するが、光伝送体として充分であるとは言えない。

10

【0010】

また特許文献4に開示された分岐構造を有するPAEは、架橋性官能基を有さないため熱可塑性であり、Tgを300以上にするには極めて困難である。

【0011】

また特許文献5に開示された分岐構造を有する特定の含フッ素芳香族化合物より製造されるPAEは、非常に嵩高い分子構造を有するため、脆く、可とう性に劣るという欠点がある。具体的には、特に厚い膜を形成する場合、熱ストレスによって塗膜にクラックが発生しやすいという欠点を有する。

【0012】

また特許文献6に開示された分岐構造を有する特定の含フッ素芳香族化合物より製造されるPAEは、透明性が不十分な場合があった。

20

【0013】

さらに特許文献7に開示された技術では、低い比誘電率、高い耐熱性、高い透明性を兼ね備える具体的な材料が記載されていなかった。

【0014】

本発明は前記事情に鑑みてなされ、高い透明性、低い比誘電率、高い耐熱性、低い複屈折及び高い可とう性を併せ持つ硬化物を形成し得る架橋性含フッ素芳香族プレポリマー、それを含む塗布用組成物、該プレポリマーを用いて形成される硬化物及び該塗布用組成物から形成される硬化膜の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

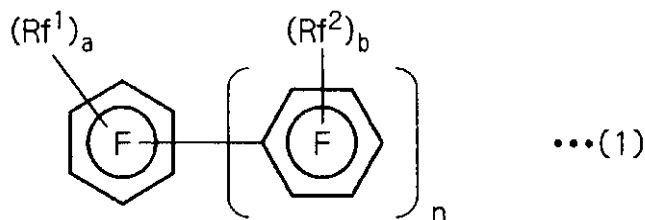
【0015】

前記目的を達成するため、本発明は、重合性二重結合(A)及びフェノール性水酸基を有する化合物(Y-1)並びに重合性二重結合(A)及びフッ素原子置換芳香環を有する化合物(Y-2)のいずれか一方又は両方と、

下記式(1)

【0016】

【化1】



40

【0017】

[式中、nは0～3の整数、a、bはそれぞれ独立に0～3の整数を表し、Rf¹及びRf²はそれぞれ同じであっても異なっても良い炭素数8以下の含フッ素アルキル基を表し、芳香環内のFはその芳香環の水素原子が全てフッ素原子で置換されていることを表す。]

50

で示される含フッ素芳香族化合物 (B) と、

フェノール性水酸基を 3 個以上有し、それぞれのフェノール性水酸基が同じ芳香環に存在しない化合物 (C) とを、脱 HF 剤存在下に縮合反応させて得られ、重合性二重結合 (A) 及びエーテル結合を有し、数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ である架橋性含フッ素芳香族プレポリマーを提供する。

【 0 0 1 8 】

また本発明は、前記架橋性含フッ素芳香族プレポリマーを硬化させることにより形成される硬化物を提供する。

【 0 0 1 9 】

また本発明は、前記架橋性含フッ素芳香族プレポリマーと溶剤とを含む塗布用組成物を提供する。

【 0 0 2 0 】

また本発明は、前記塗布用組成物を用いて基材上に架橋性含フッ素芳香族プレポリマーの湿潤膜を形成し、次いで該湿潤膜中の溶剤を除去し、次いでまたは溶剤の除去と同時に、該架橋性含フッ素芳香族プレポリマーを硬化させることにより形成される硬化膜を提供する。

【 0 0 2 1 】

また本発明は、前記硬化膜を有する電子・電気部品又は光伝送体を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明の架橋性含フッ素芳香族プレポリマーは、フェノール性水酸基を 3 個以上有し、それぞれのフェノール性水酸基が同じ芳香環に存在しない化合物 (C) を用いて製造され、かつ重合性二重結合 (A) を有することにより、高い透明性、低誘電率、低複屈折及び高耐熱性を同時に満足する硬化膜を形成できる。

【 0 0 2 3 】

また本発明の架橋性含フッ素芳香族プレポリマーは、可とう性に優れた硬化膜を形成できるので、曲げなどの外力に強い膜を得ることができ、また厚膜形成が容易となる。

【 0 0 2 4 】

また本発明の架橋性含フッ素芳香族プレポリマーを硬化させて形成される硬化膜は、低い比誘電率、高い耐熱性、低い複屈折及び高い可とう性を併せ持ち、電子・電気部品用の絶縁膜や光伝送体として適用可能である。

【 0 0 2 5 】

また本発明の架橋性含フッ素芳香族プレポリマーを硬化させることにより形成される硬化物は、電子デバイス用及び多層配線板用の絶縁膜、フィルム及び光伝送体への適用性に優れ、これらに適用することで、素子の信号伝搬遅延時間の低減等の高性能化を達成でき、かつ高温域における優れた機械物性による高信頼性化を図ることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 6 】

本発明の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー (以下、プレポリマーと略記する。) は、重合性二重結合 (A) 及びフェノール性水酸基を有する化合物 (Y - 1) 並びに重合性二重結合 (A) 及びフッ素原子置換芳香環を有する化合物 (Y - 2) のいずれか一方又は両方と、

式 (1)

【 0 0 2 7 】

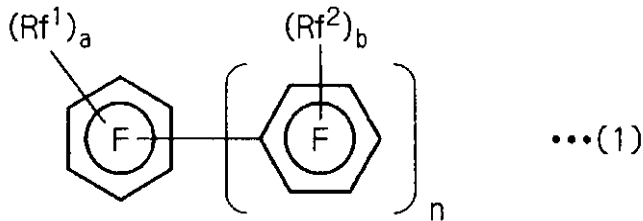
10

20

30

40

【化2】



【0028】

10

[式中、 n は0～3の整数、 a 、 b はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、 Rf^1 及び Rf^2 はそれぞれ同じであっても異なっても良い炭素数8以下の含フッ素アルキル基を表し、芳香環内のFはその芳香環の水素原子が全てフッ素原子で置換されていることを表す。]

で示される含フッ素芳香族化合物(B)と、

フェノール性水酸基を3個以上有し、それぞれのフェノール性水酸基が同じ芳香環に存在しない化合物(C)とを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られ、重合性二重結合(A)及びエーテル結合を有し、数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ であることを特徴とする。

【0029】

20

本発明のプレポリマーは、フェノール性水酸基を3個以上有し、それぞれのフェノール性水酸基が同じ芳香環に存在しない化合物(C)を用いて製造され、かつ重合性二重結合(A)を有することにより、高い透明性、低誘電率、低複屈折及び高耐熱性を同時に満足する硬化物(含フッ素芳香族ポリマー)が得られる。すなわち、フェノール性水酸基を3個以上有し、それぞれのフェノール性水酸基が同じ芳香環に存在しない化合物(C)を用いることにより、ポリマー鎖に分岐構造を導入し、分子構造を三次元化することにより、ポリマーの自由体積を増大させて低密度化、すなわち低誘電率化が達成される。また、一般的に、芳香環を有する直鎖状ポリマーは芳香環のスタッキングによる分子の配向が起き易いが、本発明の硬化物では分岐構造を導入することにより分子の配向が抑えられ、その結果、複屈折が小さくなる。また特定の分子構造を選択することによりプレポリマー及び硬化物の着色が抑制され、高い透明性が達成される。

30

【0030】

重合性二重結合(A)を有することにより、得られる硬化物において、プレポリマー分子間の架橋又は鎖延長反応を進行させることができ、その結果、耐熱性が大きく向上する。同時に硬化物の耐溶剤性が向上するという効果も有する。

【0031】

さらに、前記式(1)で表される含フッ素芳香族化合物(B)を用いることにより、可とう性が良好な硬化物が得られる。それ自体が分岐構造を有する含フッ素芳香族化合物より製造された含フッ素芳香族ポリマーに比べて、エーテル結合の密度を高めることができ、主鎖の柔軟性が向上し、結果として可とう性が良好な硬化物が得られる。可とう性が良好であることは、硬化物が硬化膜の形状である場合に特に有利である。

40

【0032】

本発明において、含フッ素芳香族化合物(B)は前記式(1)で示される含フッ素芳香族化合物である。この式(1)中、 Rf^1 及び Rf^2 は炭素数8以下の含フッ素アルキル基である。耐熱性の観点より、ペルフルオロアルキル基が好ましい。具体例としては、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロオクチル基が挙げられる。また a 個の Rf^1 及び $n \times b$ 個の Rf^2 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

【0033】

Rf^1 及び Rf^2 が多くなると含フッ素芳香族化合物(B)の製造が困難となるので、

50

これら Rf^1 及び Rf^2 の数 (a 及び n 個の b) はそれぞれ独立に 0 ~ 2 が好ましく、0 が最も好ましい。含フッ素芳香族化合物 (B) としては、ペルフルオロベンゼン、ペルフルオロトルエン、ペルフルオロキシレン、ペルフルオロビフェニル、ペルフルオロターフェニル、ペルフルオロ (1 , 3 , 5 - または 1 , 2 , 4 -) トリフェニルベンゼン、ペルフルオロクォータフェニルが好ましく、特にペルフルオロトルエン、ペルフルオロビフェニル、ペルフルオロ - 1 , 3 , 5 - トリフェニルベンゼンが好ましい。これらは単独で用いても、2 種以上混合して用いてもよい。得られる硬化物の誘電率と耐熱性のバランスに優れ、かつ硬化物の可とう性が高くなる点で、含フッ素芳香族化合物 (B) としては、ペルフルオロビフェニルまたはペルフルオロ - 1 , 3 , 5 - トリフェニルベンゼンが最も好ましい。

10

【 0 0 3 4 】

本発明において、フェノール性水酸基を 3 個以上有し、それぞれのフェノール性水酸基が同じ芳香環に存在しない化合物 (C) としては、多官能フェノール類が好ましい。ただし化合物 (C) としては、重合性二重結合 (A) を有している化合物を含まない。具体例としては、1 , 1 , 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、1 , 2 , 4 - または 1 , 3 , 5 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1 , 1 , 2 , 2 - テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン等が挙げられる。得られる硬化膜の可とう性が高くなることから、化合物 (C) としてはフェノール性水酸基を 3 個有する化合物が好ましい。その中でも、得られる硬化物の誘電率が低くなることから、かつ、得られる硬化物の透明性が高くなることから 1 , 1 , 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタンが最も好ましい。

20

【 0 0 3 5 】

本発明のプレポリマーは、重合性二重結合 (A) を含有する。この重合性二重結合 (A) は、プレポリマー製造時には実質上反応を起こさず、膜、フィルム又は成形体などの硬化物を作製する時点、又は作製後の任意の時点で、外部エネルギーを与えることにより反応し、プレポリマー分子間の架橋又は鎖延長を引き起こす反応性官能基である。

【 0 0 3 6 】

外部エネルギーとしては、電子デバイス、多層配線板又は光伝送体の製造及び / 又は実装工程での適用性に優れるので、熱、光、電子線等、及びこれらの併用が好ましい。外部エネルギーとして熱を用いる場合、40 ~ 500 の温度で反応する反応性官能基が好ましい。低すぎると、プレポリマー又は該プレポリマーを含む塗布用組成物の保存時における安定性が確保できず、高すぎると反応時にプレポリマー自体の熱分解が発生してしまうので、前記範囲にあることが好ましい。より好ましくは 60 ~ 400 であり、70 ~ 350 が最も好ましい。外部エネルギーとして光を用いる場合、プレポリマー又は後述する該プレポリマーを含む塗布用組成物に、光ラジカル発生剤、光酸発生剤、増感剤等を添加することも好ましい。また、極性基を含まない重合性二重結合 (A) は硬化膜の比誘電率を上昇させないことから、特に本発明のプレポリマーを絶縁膜の製造に適用する場合には極性基を含まない重合性二重結合 (A) を用いることが好ましい。

30

【 0 0 3 7 】

重合性二重結合 (A) の具体例としては、ビニル基、アリル基、メタクリロイル (オキシ) 基、アクリロイル (オキシ) 基、ビニルオキシ基、トリフルオロビニル基、トリフルオロビニルオキシ基、1 - オキソシクロペンタ - 2 , 5 - ジエン - 3 - イル基、ヒドロキシフルオレニル基等が挙げられる。ただしメタクリロイル (オキシ) 基とは、メタクリロイル基またはメタクリロイルオキシ基を意味し、アクリロイル (オキシ) 基も同様とする。反応性が高く、高い架橋密度が得られるので、ビニル基、メタクリロイル (オキシ) 基、アクリロイル (オキシ) 基、トリフルオロビニルオキシ基が好ましい。得られる硬化物が良好な耐熱性を有する点から、ビニル基、メタクリロイル (オキシ) 基、アクリロイル (オキシ) 基が特に好ましい。さらにプレポリマーを硬化させる温度を低くできるためビニル基が最も好ましい。

40

【 0 0 3 8 】

50

本発明のプレポリマーにおける重合性二重結合(A)の含有量は、プレポリマー1gに対して重合性二重結合(A)が0.1~4ミリモルが好ましく、0.2~3ミリモルがより好ましい。特に好ましくは0.8~3ミリモルである。
この含有量を0.1ミリモル以上とすることで硬化物の耐熱性及び耐溶剤性を高くでき、また4ミリモル以下とすることで比誘電率の上昇が抑制しやすい。

【0039】

本発明のプレポリマーは、下記(i)又は(ii)の方法のいずれか一方又は両方で製造することができる。

(i) 前記式(1)で示される含フッ素芳香族化合物(B)と前記フェノール性水酸基を3個以上有し、それぞれのフェノール性水酸基が同じ芳香環に存在しない化合物(C)と重合性二重結合(A)及びフェノール性水酸基を有する化合物(Y-1)とを脱HF剤存在下に縮合反応させる方法。

(ii) 前記含フッ素芳香族化合物(B)と前記フェノール性水酸基を3個以上有し、それぞれのフェノール性水酸基が同じ芳香環に存在しない化合物(C)と重合性二重結合(A)及びフッ素原子置換芳香環を有する化合物(Y-2)とを脱HF剤存在下に縮合反応させる方法。

【0040】

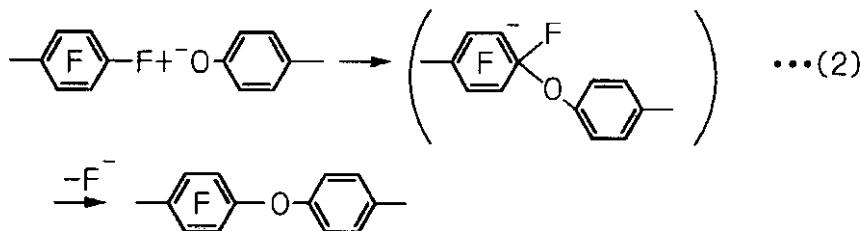
なお、前記(i)及び(ii)の両方でプレポリマーを製造する場合は、含フッ素芳香族化合物(B)、化合物(C)、化合物(Y-1)及び化合物(Y-2)を脱HF剤存在下に縮合反応させる。

【0041】

前記プレポリマーの製造方法において、縮合反応は、下記式(2)で示されるように、フェノール性水酸基から誘導されるフェノキシ基が、含フッ素芳香族化合物(B)のフッ素原子が結合した炭素原子を攻撃し、ついでフッ素原子が脱離する反応機構等によりエーテル結合が生成する。

【0042】

【化3】



【0043】

製造方法(i)で用いられる、重合性二重結合(A)及びフェノール性水酸基を有する化合物(Y-1)としては、フェノール性水酸基を1個有する化合物(Y-1-1)及びフェノール性水酸基を2個有する化合物(Y-1-2)が好ましい。

【0044】

重合性二重結合(A)及びフェノール性水酸基を1個有する化合物(Y-1-1)の具体例としては、4-ヒドロキシスチレン等の重合性二重結合を有するフェノール類が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。重合性二重結合(A)としてビニル基を有する芳香族化合物がより好ましい。

【0045】

重合性二重結合(A)及びフェノール性水酸基を2個有する化合物(Y-1-2)の具体例としては、2,2'-ビス(フェニルエテニル)-5,5'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビス(フェニルエテニル)-4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のビス(フェニルエテニル)ジヒドロキシビフェニル類等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

10

20

30

40

50

【0046】

製造方法(i i)で用いられる、重合性二重結合(A)及びフッ素原子置換芳香環を有する化合物(Y-2)としては、重合性二重結合(A)と、ペルフルオロフェニル、ペルフルオロピフェニル等のペルフルオロ芳香環とを有する化合物が好ましい。その具体例としては、ペンタフルオロスチレン、ペンタフルオロベンジルアクリレート、ペンタフルオロベンジルメタクリレート、ペンタフルオロフェニルアクリレート、ペンタフルオロフェニルメタクリレート、ペルフルオロスチレン、ペンタフルオロフェニルトリフルオロビニルエーテル、3-(ペンタフルオロフェニル)ペンタフルオロ-1-プロペン等の反応性二重結合を有する含フッ素アリール類が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。比較的低温で架橋反応が進行し、かつ得られるプレポリマー硬化物の耐熱性が高くなることから、化合物(Y-2)としてはペンタフルオロスチレンが好ましい。

10

【0047】

本発明のプレポリマーを製造する際に用いられる脱HF剤としては、塩基性化合物が好ましく、特にアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩又は水酸化物が好ましい。具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0048】

脱HF剤の使用量は、製造方法(i)にあつては、化合物(C)及び化合物(Y-1)のフェノール性水酸基の合計モル数に対し、モル比で1倍以上の量が必要であり、1.1~3倍が好ましい。製造方法(i i)にあつては、化合物(C)のフェノール性水酸基のモル数に対し、モル比で1倍以上の量が必要であり、1.1~3倍が好ましい。

20

【0049】

前記製造方法(i)及び(i i)において、縮合反応は、極性溶媒中で行うことが好ましい。極性溶媒としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性の極性溶剤を含有する溶媒が好ましい。極性溶媒には、生成するプレポリマーの溶解性を低下せず、縮合反応に悪影響を及ぼさない範囲で、トルエン、キシレン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ベンゾトリフルオライド、キシレンヘキサフルオライド等が含有されてもよい。これらを含含有することにより、溶媒の極性(誘電率)が変化し、反応速度をコントロールすることが可能である。

30

【0050】

縮合反応条件としては、10~200 で1~80時間が好ましい。より好ましくは20~180 で2~60時間、最も好ましくは50~160 で3~48時間である。

【0051】

本発明のプレポリマーの数平均分子量は、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ 、好ましくは $1.5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ の範囲である。この範囲にあると、後述する該プレポリマーを含む塗布用組成物の塗布特性が良好であり、得られた硬化膜は良好な耐熱性、機械特性、及び耐溶剤性等を有する。電子デバイス用絶縁膜用途において、下地の微細スペース間に十分に浸透し、かつ表面を平滑にする特性(いわゆる埋め込み平坦性)が要求される場合には、プレポリマーの数平均分子量は $1.5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の範囲が最も好ましい。

40

【0052】

プレポリマーの数平均分子量は、製造方法(i)においては化合物(C)及び化合物(Y-1)の合計と、含フッ素芳香族化合物(B)との仕込み比率を変化させることによって制御できる。ここで、プレポリマー中に水酸基が残存しない方が、比誘電率が低くなるので好ましい。

【0053】

本発明における製造方法(i)の縮合反応において、分子量の制御は、化合物(C)及び化合物(Y-1)の水酸基の合計モル数が、含フッ素芳香族化合物(B)の水酸基と反応しうるフッ素原子のモル数を超えない範囲内で調整することが好ましい。具体的な例と

50

して含フッ素芳香族化合物 (B) が三官能性化合物として働く場合、化合物 (C) 及び化合物 (Y - 1) の水酸基の合計モル数が、含フッ素芳香族化合物 (B) のモル数の 3 倍を超えない範囲内で調整することが好ましい。含フッ素芳香族化合物 (B) が二官能性化合物として働く場合、化合物 (C) 及び化合物 (Y - 1) の水酸基の合計モル数が、含フッ素芳香族化合物 (B) のモル数の 2 倍を超えない範囲内で調整することが好ましい。

【0054】

同様に、製造方法 (ii) の縮合反応において、プレポリマーの数平均分子量は、含フッ素芳香族化合物 (B) 及び化合物 (Y - 2) の合計と化合物 (C) との仕込み比率を変化させることによって制御できる。ここでも前記同様、分子量の制御は、含フッ素芳香族化合物 (B) が三官能性化合物、化合物 (Y - 2) が一官能性化合物として働く場合、化合物 (C) の水酸基の合計モル数が、含フッ素芳香族化合物 (B) のモル数の 3 倍と化合物 (Y - 2) のモル数の合計を超えない範囲内で調整することが好ましい。また、含フッ素芳香族化合物 (B) が三官能性化合物、化合物 (Y - 2) が二官能性化合物として働く場合、化合物 (C) の水酸基の合計モル数が、含フッ素芳香族化合物 (B) のモル数の 3 倍と化合物 (Y - 2) の合計モル数の 2 倍を超えない範囲内で調整することが好ましい。含フッ素芳香族化合物 (B) が二官能性化合物、化合物 (Y - 2) が一官能性化合物として働く場合、化合物 (C) の水酸基の合計モル数が、含フッ素芳香族化合物 (B) のモル数の 2 倍と化合物 (Y - 2) のモル数の合計を超えない範囲内で調整することが好ましい。また、含フッ素芳香族化合物 (B) が二官能性化合物、化合物 (Y - 2) が二官能性化合物として働く場合、化合物 (C) の水酸基の合計モル数が、含フッ素芳香族化合物 (B) と化合物 (Y - 2) の合計モル数の 2 倍を超えない範囲内で調整することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0055】

また製造方法 (ii) において、含フッ素芳香族化合物 (B) と化合物 (Y - 2) の反応速度が異なる場合、添加順序によって得られるプレポリマーの分子量や組成が異なる場合がある。例えば、化合物 (C) のフェノール性水酸基から誘導されるフェノキシ基に対する反応速度が (B) > (Y - 2) である場合、含フッ素芳香族化合物 (B) と化合物 (Y - 2) とを同時に仕込むと、化合物 (Y - 2) がすべて消費される前に、すべてのフェノキシ基が含フッ素芳香族化合物 (B) により消費され、未反応の化合物 (Y - 2) が残存する場合がある。この様な場合、化合物 (Y - 2) の反応率を高めるためには、化合物 (Y - 2) を先に仕込んだ後に含フッ素芳香族化合物 (B) を仕込むことが好ましいが、本方法では、得られるプレポリマー鎖間の組成のばらつきが大きくなる傾向がある。得られるプレポリマー鎖間の組成のばらつきを小さくする必要がある場合は、一括仕込みにより製造することが好ましい。

【0056】

製造方法 (i) において、化合物 (C) の使用量は含フッ素芳香族化合物 (B) に対するモル比で 0.1 ~ 1 倍が好ましく、より好ましくは 0.3 ~ 0.6 倍であり、化合物 (Y - 1) の使用量は含フッ素芳香族化合物 (B) に対するモル比で 0.1 ~ 2 倍が好ましく、より好ましくは 0.2 ~ 1.5 倍である。製造方法 (ii) において、化合物 (C) の使用量は含フッ素芳香族化合物 (B) に対するモル比で 0.5 ~ 2 倍が好ましく、より好ましくは 0.6 ~ 1.5 倍であり、化合物 (Y - 2) の使用量は含フッ素芳香族化合物 (B) に対するモル比で 0.1 ~ 2 倍が好ましく、より好ましくは 0.2 ~ 1.5 倍である。各値がこの範囲にあると、得られたプレポリマーが低い誘電率値と高い耐熱性を併せ持つので好ましい。

【0057】

本発明のプレポリマーは、硬化後に得られる硬化物の耐熱性、比誘電率、複屈折、可とう性などの物性に応じて、製造方法 (i) 又は (ii) を適宜選択して所望の物性の硬化物が得られるプレポリマーを製造することができる。例えば、製造方法 (ii) を用いる場合、製造されたプレポリマーを硬化させて得られる硬化物の比誘電率及び複屈折値が一般に低くなる傾向にあるので、比誘電率及び複屈折値が低い硬化物を得るためには、製造方法 (ii) によってプレポリマーを製造することが好ましい。

【0058】

本発明において、プレポリマーの硬化物の耐熱性が不十分である場合、該硬化物からなる膜又はフィルムが脆性である場合には、硬化物の耐熱性向上や可とう性を改良するためにプレポリマー製造時に共縮合成分を添加することができる。

【0059】

共縮合成分としては、硬化膜の可とう性向上のためには(Y-1)以外のフェノール性水酸基を2個有する化合物(Z)が挙げられる。

【0060】

前記フェノール性水酸基を2個有する化合物(Z)としては、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシターフェニル、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン、ジヒドロキシフェナントレン、ジヒドロキシ-9,9-ジフェニルフルオレン、ジヒドロキシジベンゾフラン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、ジヒドロキシベンゾフェノン、ジヒドロキシ-2,2-ジフェニルプロパン、ジヒドロキシ-2,2-ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジヒドロキシビナフチル等の2官能フェノール類が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0061】

本発明のプレポリマーは縮合反応後又は溶液化後に、中和、再沈殿、抽出、ろ過等の方法で精製される。精製は、製造時において好ましく使用される極性溶媒が存在する状態又は後述する溶剤に溶解もしくは分散された状態で行った方が効率がよいので好ましい。電子デバイス用絶縁膜及び多層配線板用絶縁膜としての用途において、縮合反応触媒であるカリウム、ナトリウム等の金属及び遊離したハロゲン原子はトランジスタの動作不良や配線の腐食等を引き起こす原因となる可能性があるので十分に精製することが好ましい。

【0062】

本発明のプレポリマーは、架橋反応を進行させ硬化せしめることにより硬化物を得ることができる。本発明は、該プレポリマーを硬化させることにより形成される硬化物を提供する。硬化物としては、どのような形状でも構わない。架橋反応が均一に進行し、均質な硬化物が得られることから、後述するような溶剤に含む塗布用組成物から形成される硬化膜(硬化フィルム)であることが好ましい。以下の説明においては、好ましい形状である硬化膜を中心に詳述する。

【0063】

本発明のプレポリマーは、適当な基材上にコーティングして縮合反応を進行させ、硬化させて膜を形成するために用いる塗布用組成物の材料として好適に用いることができ、本発明は、前記プレポリマーと溶剤とを含む塗布用組成物を提供する。

【0064】

本発明の塗布用組成物は、例えば前述した本発明のプレポリマーを溶剤に溶解するか、または分散して得られる。

【0065】

本発明の塗布用組成物に用いる溶剤としては、本発明のプレポリマー及び必要であれば加える触媒又は添加剤類を溶解又は分散でき、所望の方法で所望の膜厚、均一性、又は埋め込み平坦性を有する硬化膜が得られれば特に制限は無く、芳香族炭化水素類、非プロトン性極性溶剤類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類が挙げられる。塗布用組成物の溶剤は、前述したプレポリマー製造時の反応溶剤と同じであっても、異なっても良い。異なる溶剤を使用する場合には、再沈殿法などでプレポリマーを一旦反応溶液より回収し、異なる溶剤に溶解若しくは分散させるか、又はエバポレーション法、限外ろ過法等の公知の手法を用いて溶剤置換を行うことができる。

【0066】

芳香族炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、キュメン、メシチレン、テトラリン、メチルナフタレン等が挙げられる。

【0067】

非プロトン性極性溶剤類としては、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、 γ - ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0068】

ケトン類としては、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルアミルケトン等が挙げられる。

【0069】

エーテル類としては、テトラヒドロフラン、ピラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジフェニルエーテル、アニソール、フェネトール、ジグリム、トリグリム等が挙げられる。

10

【0070】

エステル類としては、乳酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジル、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。

【0071】

ハロゲン化炭化水素類としては、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。

【0072】

本発明の塗布用組成物において、組成物中のプレポリマーの濃度は1 ~ 50質量%が好ましく、5 ~ 30質量%がより好ましい。この塗布用組成物はプレポリマーと溶剤以外に、可塑剤、増粘剤などのコーティング分野で周知の各種添加剤の中から選択される少なくとも1種の添加剤を配合してもよい。また、空孔を有する膜またはフィルムを形成する場合には、後述する中空体及び薄膜形成後除去可能な物質等を適宜配合することができる。

20

【0073】

本発明のプレポリマーが蒸気圧を有する低分子量体を含む場合には、ベーク時の揮発を防止するために、溶液中で重合性二重結合(A)の一部を反応させておくこともできる。その方法としては加熱が好ましい。加熱条件としては50 ~ 250 で1 ~ 50時間が好ましく、より好ましくは70 ~ 200 で1 ~ 20時間である。重合性二重結合の溶液中での反応率は、溶液中でのプレポリマーのゲル化を防止する観点より、50%未満とするのが好ましく、より好ましくは30%未満である。

30

【0074】

本発明の塗布用組成物は、適当な基材表面に塗布して湿潤膜を形成し、次いで溶剤を揮散等で除去した後、または除去すると同時に硬化処理を施し、プレポリマー中の重合性二重結合(A)に架橋反応を生じさせ、絶縁膜及び光伝送体などとして適用される硬化膜を形成するために用いられる。この湿潤膜の形成方法としては、コーティング方法を採用することが好ましい。例えば、スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ダイコート法、バーコート法、ドクターコート法、押し出しコート法、スキャンコート法、はけ塗り法、ポッティング法等の公知のコーティング方法が挙げられる。電子デバイス用絶縁膜として用いる場合には、膜厚の均一性の観点からスピンコート法又はスキャンコート法が好ましい。

40

【0075】

この塗布用組成物を塗布後、溶剤を揮散させ、架橋や鎖延長反応により硬化させるためにベーク(加熱)を行う。このプレポリマーの重合性二重結合(A)は、溶液中では実質的には反応せず、製膜後の加熱(ベーク)工程で架橋反応する。加熱条件は100 ~ 250 で1 ~ 120分程度が好ましく、150 ~ 200 で2 ~ 60分程度がより好ましい。

加熱装置としては、ホットプレート、オープン、ファーネス(炉)が好ましく、加熱雰囲気は、窒素及びアルゴン等の不活性ガス雰囲気、空気、酸素、減圧などが例示でき、不

50

活性ガス雰囲気及び減圧が好ましい。薄膜の表面平滑性を確保したり、薄膜の微細スペース埋込性を向上させるために、50～250程度のプリベーク工程を追加したり、加熱工程を何段階かに分けて実施することが好ましい。硬化膜中の重合性二重結合(A)の反応率は、30～100%が好ましい。反応率を30%以上とすることで硬化膜の耐熱性及び耐薬品性が良好となる。この観点から、反応率は50%以上がさらに好ましく、特に70%以上であることが最も好ましい。

【0076】

塗布用組成物により形成される湿潤膜の厚さは、製造する目的の硬化膜の形状に合わせて適宜設定できる。例えば絶縁膜やフィルムを製造する目的においては、基板上に0.01～500μm程度の湿潤膜を成膜することが好ましく、0.1～300μmがより好ましい。

10

【0077】

本発明の塗布用組成物から得られる硬化膜は、基材から剥離してフィルム単体として用いることもできるし、基材上に接着したままの状態では絶縁膜等として用いることもできる。後者の場合、硬化膜と基材との接着性の向上のため、接着促進剤を使用することもできる。接着促進剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられ、ビニルシラン類、エポキシシラン類、アミノシラン類などのシラン系カップリング剤がより好ましい。ビニルシラン類としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが例示される。アミノシラン類としては、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどの脂肪族アミノシラン類、アミノフェニルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどの含芳香族基アミノシラン類が例示される。

20

【0078】

接着促進剤の適用方法としては、塗布用組成物の塗布前に基材を接着促進剤で処理する方法や塗布用組成物中に接着促進剤を添加する方法が好ましい。基材を接着促進剤で処理する方法としては、アミノシラン類の例では、0.01～3質量%のアルコール系溶液として基材にスピンコートする方法が挙げられる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールが好ましい。接着促進剤をプレポリマー溶液中に添加する方法では、接着促進剤の添加量は含有されるプレポリマーの100質量部に対して0.05～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましい。接着促進剤の添加量が少ないと接着性向上効果が充分でなく、多すぎると電気特性や耐熱性が低下する。

30

【0079】

本発明のプレポリマーを用いて製造される硬化物の用途としては、フォトレジスト、光導波路、非線形光学材料、光学接着剤、被覆材、電子用部材、封止剤、オーバーコート剤、透明フィルム材、耐熱・低吸湿フィルム材等が挙げられる。特に光伝送体(特に液晶基板の絶縁膜)の用途が好ましい。本発明は前記プレポリマーと溶剤とを含む塗布用組成物を用いて製造された硬化膜を有する電子・電気部品又は光学伝送体を提供する。

【0080】

本発明の硬化膜を適用可能な電子・電気部品のうち、電子デバイスとしては、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体、DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ)、SRAM(スタティック・ランダム・アクセス・メモリ)、EPROM(イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ)、マスクROM(マスク・リード・オンリー・メモリ)、EEPROM(エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ)、フラッシュメモリなどの記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASICなどの理論回路素子、MMIC(モノリシック・マイクロウェーブ集積回路)に代表される化合物半導体などの集積回路素子、混成集積回路(ハイブリッドIC)、発光ダイオードやレーザーダイオードなどの光半導体、電荷結合素子などの光電変換素子、アモルファスシリコンTFT(薄膜トランジスタ)、ポリシリコンTFTなどのディスプレイ用素子等が挙げられる。

40

50

【 0 0 8 1 】

本発明の絶縁膜を適用可能な電子・電気部品のうち、多層配線板としては、電子デバイス等を実装するための各種基板であり、プリント配線板、ビルドアップ配線板、MCM用基板、透明プラスチック基板、インターポザーなどの高密度配線板等が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

これらの電子・電気部品における絶縁膜としては、バッファコート膜、パッシベーション膜、層間絶縁膜、再配線用絶縁膜、アルファ線遮蔽膜等が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

前記光伝送体とは、光を通過させて伝送、分岐、増幅、又は分波/合波等の機能を有する部材をいう。光伝送体は、例えば、光ファイバ、ロッドレンズ、光導波路、光分岐器、光合波器、光分波器、光減衰器、光スイッチ、光アイソレータ、光送信モジュール、光受信モジュール、カプラ、偏向子、光波長変換素子、光変調素子、光集積回路、光/電気混載回路又は基板、光ピックアップ素子、LED(ライト・エミッション・ダイオード)、LD(レーザーダイオード)、プラスチックレンズ等のそのものやその光伝送部分をいう。

10

【 0 0 8 4 】

前記光伝送体で使用される光の波長は、400~1600nmの範囲内にあることが好ましい。この中でも、レーザ等の部品の入手が容易であるので、405nm帯、650nm帯、850nm帯、1300nm帯又は1550nm帯が好ましい。

【 0 0 8 5 】

前記光伝送体を、光の伝播を外部電場で変調制御し、位相変化、方向性結合、モード変換、導波光の進路変換などを行う、いわゆる電気光学(EO)材料として用いる場合、非線形光学色素をドーピングすることが好ましい。非線形光学色素としては、長い電子共役系を有し、電子供与基と電子吸引基を有したプッシュプル型の電子構造を持つ化合物が好ましい。具体例としては、アゾベンゼン系色素、ポリエン系色素等が挙げられる。

20

【 0 0 8 6 】

本発明のプレポリマーから形成される硬化膜を用いる電子デバイス用絶縁膜又は多層配線板用絶縁膜の用途において、より低い比誘電率の絶縁膜を得るために、本発明の絶縁膜中に空孔を設けることが好ましい。空孔の導入方法としては、次の(a)及び(b)の方法等が挙げられる。

30

(a)本発明の塗布用組成物中に、本発明のプレポリマーと熱分解温度の低いポリマー(以下、熱分解性ポリマーという。)とを複合化しておき、絶縁膜形成時に熱分解性ポリマー部分を除去する方法。

(b)本発明の塗布用組成物中に微粒子を添加し、絶縁膜形成時又は形成後に微粒子部分を除去する方法。

【 0 0 8 7 】

(a)の方法において、熱分解性ポリマーとしては脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、アクリル系重合体、スチレン系重合体等が挙げられる。熱分解性ポリマーの分子量は1,000~100,000が好ましく、1,000~50,000がより好ましい。分子量がこの範囲にあると、塗布用組成物中で本発明のプレポリマーとの相溶性を確保できるので好ましい。本発明のプレポリマーと熱分解性ポリマーとを複合化する手法としては、プレポリマーと熱分解性ポリマーとを含む塗布用組成物を作製し、これを基材上に塗布後、溶剤を揮発させ、加熱処理して複合膜を得る方法、プレポリマーと熱分解性ポリマーとをブロック化又はグラフト化することにより複合化し、この複合体を塗布用組成物に配合する方法等が例示できる。ブロック化又はグラフト化の方法は公知方法を適用でき、例えば、末端に含フッ素芳香環又はフェノール性水酸基を有する熱分解性ポリマーを作製し、プレポリマー合成の縮合反応時に共縮合する手法等が例示できる。プレポリマーの縮合反応は、前記式(2)又は(3)の反応機構で進行するため、末端の含フッ素芳香環又はフェノール性水酸基部分がプレポリマー鎖と結合する。ここで、熱分解性ポリマーが片末端に含フッ素芳香環又はフェノール性水酸基を有する場合、熱分解性ポリマーがグラ

40

50

フトしたプレポリマーを得ることができる。熱分解性ポリマーが両末端に含フッ素芳香環又はフェノール性水酸基を有する場合、プレポリマーと熱分解性ポリマーのブロック体を得ることができる。

【0088】

熱分解性ポリマーは熱分解温度が低いため、絶縁膜形成中の加熱により選択的に分解除去され、除去された部分が空孔となる。塗布用組成物への熱分解性ポリマーの添加量により空孔率の制御が可能である。熱分解性ポリマーの添加量は、通常プレポリマーに対して5～80容積%が好ましく、10～70容積%がさらに好ましい。

【0089】

(b)の方法において、本発明の塗布用組成物中に分散させる微粒子としては無機微粒子が好ましい。無機微粒子としては、シリカ、金属等の微粒子が挙げられる。微粒子は製膜後の酸処理等で溶解除去され、除去された部分が空孔となる。微粒子の添加量により空孔率の制御が可能である。この微粒子の添加量は、通常プレポリマーに対して5～80容積%が好ましく、10～70容積%がさらに好ましい。

10

【0090】

本発明の絶縁膜は、他の膜と複合化することも好ましい。例えば、半導体素子パッシベーション膜又は半導体素子用層間絶縁膜として適用する場合、本発明の絶縁膜の下層及び/又は上層に無機膜を形成することが好ましい。

【0091】

無機膜としては、常圧、減圧又はプラズマ化学気相成長(CVD)法や塗布法で形成され、例えばシリコン酸化膜に必要に応じてリン及び/又はホウ素をドーブしたいわゆるPSG膜又はBPSG膜、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸化窒化膜、SiOC膜、スピン-オン-グラス(SOG)膜等が挙げられる。

20

【0092】

本発明の絶縁膜と金属配線との間に無機膜を形成することによって、金属配線の剥がれを防止し、ダマシン形状等のエッチング加工が容易にできる効果が得られる。無機膜は、本発明の絶縁膜をエッチバック法又はCMP(ケミカル・メカニカル・ポリッシング)法により部分的に削除した後に絶縁膜上層へ形成することが好ましい。

【0093】

本発明の絶縁膜の上層に無機膜を形成する際に、絶縁膜と無機膜との密着性が充分でないか、又は無機膜形成時に膜減りする等の場合には、次の(I)又は(II)の方法を適用することが好ましい。

30

(I)多層無機膜を形成する方法：シリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成する場合に、用いるガス組成などにより膜減りが発生する時は、まずシリコン窒化膜又は常圧CVD-シリコン酸化膜などの膜減りを起こさない無機膜の薄膜を形成する。ついでこの薄膜をバリア層としてシリコン酸化膜を形成する。

(II)本発明の絶縁膜をエネルギー線で処理する方法：エネルギー線による処理によって本発明の絶縁膜と無機膜との界面の密着性を向上させ得る場合がある。エネルギー線処理としては、光を含む広義の意味での電磁波、すなわちUV光照射、レーザ光照射、マイクロ波照射等、又は電子線を利用する処理、すなわち電子線照射、グロー放電処理、コロナ放電処理、プラズマ処理などの処理が例示される。

40

【0094】

これらのうち半導体素子の量産工程に好適な処理方法としては、UV光照射、レーザ光照射、コロナ放電処理、プラズマ処理が挙げられる。

【0095】

プラズマ処理は半導体素子に与えるダメージが小さくより好ましい。プラズマ処理を行う装置としては装置内に所望のガスを導入でき、電場を印加できるものであれば特に限定されず、市販のパレル型、平行平板型のプラズマ発生装置が適宜使用できる。プラズマ装置へ導入するガスとしては、表面を有効に活性化するものであれば特に限定されず、アルゴン、ヘリウム、窒素、酸素、これらの混合ガス等が挙げられる。また、プレポリマー硬

50

化膜の表面を活性化させ、膜減りもほとんどないガスとしては、窒素と酸素の混合ガス及び窒素ガスが挙げられる。

【実施例】

【0096】

本発明を以下の実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。以下の例示のうち、例1～7が実施例、例8が比較例である。例1～8は硬化膜の基本特性の評価のためのプレポリマーの合成、例9は硬化膜の接着性評価に関する。なお、例1～8のプレポリマー及び該プレポリマーを用いた硬化膜の基本特性評価として、下記の方法により分子量、比誘電率及び透過率を測定した。

【0097】

[分子量]

真空乾燥したプレポリマー粉末をゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。キャリア溶媒はテトラヒドロフランを使用した。

【0098】

[比誘電率]

真空乾燥したプレポリマー粉末をシクロヘキサノンに溶解させて得た20質量%溶液をポア径0.5 μ mのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製フィルタでろ過した。得られた溶液を用いて4インチシリコンウェハ上にスピンコート法によって厚さ約1 μ mの硬化膜を形成した。スピン条件は毎分1000～3000回転×30秒とし、ホットプレートによる100×90秒、200×90秒のプリベークの後、縦型炉で250×1時間、窒素雰囲気下でのファイナルベークを行った。続いて水銀ブローバー(SSM社製、SSM-495)によるCV測定を行うことにより1MHzの比誘電率を求めた。硬化膜厚さは分光エリブソメータによって求めた値を使用した。

【0099】

[透過率]

真空乾燥したプレポリマー粉末をシクロヘキサノンに溶解させて得た30質量%溶液をポア径0.5 μ mのPTFE製フィルタでろ過した。得られた溶液を用いてガラス基板上にスピンコート法によって厚さ約3 μ mの硬化膜を形成した。スピン条件は毎分1000～3000回転×30秒とし、ホットプレートによる100×90秒、200×90秒のプリベークの後、縦型炉で250×1時間、窒素雰囲気下でのファイナルベークを行った。得られたガラス基板上の薄膜を用いて分光光度計(島津製作所製、UV-3100)により、波長400～800nmの光線透過率を測定した。

【0100】

[架橋温度]

真空乾燥したプレポリマー粉末を試料とし、示差熱分析装置(マックサイエンス社製、TG-DTA2000S)を用いて、示差熱分析を行った。具体的には40から450まで窒素雰囲気下、昇温速度10/分の条件で昇温し測定を行い、架橋反応に伴う発熱カーブのピークを架橋温度とした。

【0101】

[例1]

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、メカニカルスターラの付いた100mLガラス製4つ口フラスコに、ペンタフルオロスチレン(1.0g)、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(2.4g)、ジメチルアセトアミド(以下、DMAcという)(31.1g)を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で加温し、液温が60となった時点で炭酸ナトリウム(3.8g)を素早く添加した。攪拌を継続しながら60で24時間加熱した。次いで、ペルフルオロ-1,3,5-トリフェニルベンゼン(5.0g)をDMAc(45.0g)に溶かした溶液を添加し、さらに60で24時間加熱した後、反応液を室温まで冷却した。激しく攪拌しながら、0.5N塩酸水(約200mL)に反応液を徐々に滴下し、再沈殿を行った。ろ過後、純水で2回洗浄し、60で12

10

20

30

40

50

時間真空乾燥を行って白色粉末状のプレポリマー（6.9 g）を得た。

【0102】

得られたプレポリマーはエーテル結合及び重合性二重結合（A）であるビニル基を有し、分子量は5300であった。また該プレポリマーの架橋温度は145であった。該プレポリマーを用いて前述した方法により形成した硬化膜の比誘電率は2.4、400 nm、600 nm、800 nmにおける光線透過率は、それぞれ98%、99.5%、99.5%であった。

【0103】

[例2]

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、メカニカルスターラの付いた100 mLガラス製4つ口フラスコに、ペンタフルオロスチレン（2.2 g）、1,1,1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（3.3 g）、DMAc（49.2 g）を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で加温し、液温が60となった時点で炭酸ナトリウム（5.1 g）を素早く添加した。攪拌を継続しながら60で24時間加熱した。次いで、ペルフルオロビフェニル（4.0 g）をDMAc（36.0 g）に溶かした溶液を添加し、さらに60で17時間加熱した後、反応液を室温に冷却した。激しく攪拌しながら、0.5 N塩酸水（約300 mL）に反応液を徐々に滴下し、再沈殿を行った。ろ過後、純水で2回洗浄し、60で12時間真空乾燥を行って白色粉末状のプレポリマー（7.5 g）を得た。

10

【0104】

得られたプレポリマーはエーテル結合及びビニル基を有していた。例1と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表1に示した。

20

【0105】

[例3]

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、メカニカルスターラの付いた100 mLガラス製4つ口フラスコに、ペンタフルオロスチレン（2.4 g）、1,1,1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（3.2 g）、DMAc（50.8 g）を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で加温し、液温が60となった時点で炭酸ナトリウム（5.0 g）を素早く添加した。攪拌を継続しながら60で24時間加熱した。次いで、ペルフルオロビフェニル（3.5 g）をDMAc（31.5 g）に溶かした溶液を添加し、さらに60で17時間加熱した後、反応液を室温に冷却した。激しく攪拌しながら、0.5 N塩酸水（約300 mL）に反応液を徐々に滴下し、再沈殿を行った。ろ過後、純水で2回洗浄し、60で12時間真空乾燥を行って白色粉末状のプレポリマー（7.0 g）を得た。

30

【0106】

得られたプレポリマーはエーテル結合及びビニル基を有していた。例1と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表1に示した。

【0107】

[例4]

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、メカニカルスターラの付いた300 mLガラス製4つ口フラスコに、ペンタフルオロスチレン（2.7 g）、1,1,1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（9.9 g）、DMAc（114.2 g）を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で加温し、液温が60となった時点で炭酸ナトリウム（15.5 g）を素早く添加した。攪拌を継続しながら60で24時間加熱した。次いで、ペルフルオロトルエン（10.0 g）をDMAc（90.0 g）に溶かした溶液を添加し、さらに60で24時間加熱した後、反応液を室温に冷却した。激しく攪拌しながら、0.5 N塩酸水（約600 mL）に反応液を徐々に滴下し、再沈殿を行った。ろ過後、純水で2回洗浄し、60で12時間真空乾燥を行って白色粉末状のプレポリマー（17.9 g）を得た。

40

【0108】

50

得られたプレポリマーはエーテル結合及びビニル基を有していた。例 1 と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表 1 に示した。

【 0 1 0 9 】

[例 5]

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、メカニカルスターラの付いた 1 0 0 m L ガラス製 4 つ口フラスコに、ペンタフルオロスチレン (1 . 0 g)、1 , 1 , 2 , 2 - テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン (2 . 3 g)、D M A c (3 0 . 1 g) を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で加温し、液温が 6 0 となった時点で炭酸ナトリウム (2 . 8 g) を素早く添加した。攪拌を継続しながら 6 0 で 2 4 時間加熱した。次いで、ペルフルオロ - 1 , 3 , 5 - トリフェニルベンゼン (5 . 0 g) を D M A c (4 5 . 0 g) に溶かした溶液を添加し、さらに 6 0 で 2 4 時間加熱した後、反応液を室温に冷却した。激しく攪拌しながら、0 . 5 N 塩酸水 (約 2 5 0 m L) に反応液を徐々に滴下し、再沈殿を行った。その後、純水で 2 回洗浄し、6 0 で 1 2 時間真空乾燥を行って白色粉末状のプレポリマー (7 . 0 g) を得た。

10

【 0 1 1 0 】

得られたプレポリマーはエーテル結合及びビニル基を有していた。例 1 と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表 1 に示した。

【 0 1 1 1 】

[例 6]

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、メカニカルスターラの付いた 1 0 0 m L ガラス製 4 つ口フラスコに、ペンタフルオロスチレン (2 . 2 g)、1 , 1 , 2 , 2 - テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン (3 . 2 g)、D M A c (4 8 . 1 g) を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で加温し、液温が 6 0 となった時点で炭酸ナトリウム (3 . 8 g) を素早く添加した。攪拌を継続しながら 6 0 で 2 4 時間加熱した。次いで、ペルフルオロビフェニル (4 . 0 g) を D M A c (3 6 . 0 g) に溶かした溶液を添加し、さらに 6 0 で 2 4 時間加熱した後、反応液を室温に冷却した。激しく攪拌しながら、0 . 5 N 塩酸水 (約 2 5 0 m L) に反応液を徐々に滴下し、再沈殿を行った。その後、純水で 2 回洗浄し、6 0 で 1 2 時間真空乾燥を行って白色粉末状のプレポリマー (7 . 5 g) を得た。

20

【 0 1 1 2 】

得られたプレポリマーはエーテル結合及びビニル基を有していた。例 1 と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表 1 に示した。

30

【 0 1 1 3 】

[例 7]

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、メカニカルスターラの付いた 1 0 0 m L ガラス製 4 つ口フラスコに、ペンタフルオロスチレン (3 . 0 g)、1 , 1 , 2 , 2 - テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン (3 . 9 g)、D M A c (6 1 . 6 g) を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で加温し、液温が 6 0 となった時点で炭酸ナトリウム (4 . 6 g) を素早く添加した。攪拌を継続しながら 6 0 で 2 4 時間加熱した。次いで、ペルフルオロトルエン (3 . 0 g) を D M A c (2 7 . 0 g) に溶かした溶液を添加し、さらに 6 0 で 2 4 時間加熱した後、反応液を室温に冷却した。激しく攪拌しながら、0 . 5 N 塩酸水 (約 2 5 0 m L) に反応液を徐々に滴下し、再沈殿を行った。その後、純水で 2 回洗浄し、6 0 で 1 2 時間真空乾燥を行って白色粉末状のプレポリマー (7 . 6 g) を得た。

40

【 0 1 1 4 】

得られたプレポリマーはエーテル結合及びビニル基を有していた。例 1 と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表 1 に示した。

【 0 1 1 5 】

[例 8]

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、メカニカルスターラの付いた 1 0 L ガラス製 4

50

つ口フラスコに、ペルフルオロビフェニル(450g)、ペンタフルフェニルアセチレン(155g)、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン(130g)、粉末状のモレキュラーシーブス4A(600g)、DMAc(6620g)を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で加温し、液温が60となった時点で炭酸ナトリウム(600g)を素早く添加した。攪拌を継続しながら60で45時間加熱した後、反応液を室温に冷却した。激しく攪拌しながら、0.5N塩酸水(約27L)に反応液を徐々に滴下し、再沈殿を行った。その後、純水で2回洗浄し、60で12時間真空乾燥を行って白色粉末状のプレポリマー(620g)を得た。

【0116】

得られたプレポリマーはエーテル結合及びエチニル基を有していた。また該プレポリマーの架橋温度は235であった。例1と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表1に示した。

【0117】

【表1】

例	分子量	比誘電率	光線透過率		
			400nm	600nm	800nm
1	5300	2.4	98%	99.5%	99.5%
2	6500	2.5	98%	99.5%	99.5%
3	4200	2.5	98%	99.5%	99.5%
4	3600	2.5	98%	99.5%	99.5%
5	6700	2.5	98%	99.5%	99.5%
6	5800	2.6	98%	99.5%	99.5%
7	4800	2.6	98%	99.5%	99.5%
8	9000	2.5	52%	98%	99%

【0118】

表1の結果より、本発明のプレポリマーは、高い透明性と、低い比誘電率を同時に有していることがわかった。

【0119】

[例9]

例2で得られたプレポリマーのシクロヘキサノン20質量%溶液(以下、溶液1という)の一部を取り出し、3-アミノプロピルトリエトキシシランをプレポリマーの100質量部に対して2質量部添加して溶液1-1を得た。また、3-アミノプロピルトリエトキシシランの代わりにトリエトキシビニルシランをプレポリマーの100質量部に対して2質量部添加して溶液1-2を得た。

【0120】

次に、シリコンウェハ上に、溶液1、溶液1-1及び溶液1-2をスピンコートすることにより塗布して湿潤膜を形成し、次いで加熱することにより硬化膜を作製した。スピンの回転数は湿潤膜厚が500nmとなるように調整し、ホットプレートによる100×90秒、200×90秒のプリベークの後、縦型炉で250×1時間、窒素雰囲気でのファイナルベークを行った。これらサンプルに対して、ETAC製チャンパーにてプレッシュアックカーテスト(121、相対湿度100%、4時間)を行った後に、JIS D0202に記載のゴバン目テープ剥離テストにより硬化膜と基材との接着性を評価した。

【0121】

溶液1より得られた硬化膜に形成されたゴバン目は、80%以上が剥離した。一方、溶液1-1及び1-2より得られた硬化膜に形成されたゴバン目には、剥離は見られなかった。本例により、アミノシランやビニルシランのような接着促進剤が硬化膜の接着性向上に効果があることが明らかとなった。

10

20

30

40

50

[例 1 0]

例 2 で得られたプレポリマーをシクロヘキサノンに溶解させて得た 3 0 質量 % 溶液をポア径 0 . 5 μm の P T F E 製フィルタでろ過した。得られた溶液を用いてシリコンウェハ上にスピンコート法によって厚さ約 3 μm の薄膜を形成した。ホットプレートによる 1 0 0 \times 9 0 秒、2 0 0 \times 9 0 秒のプリベークの後、縦型炉で 2 5 0 \times 1 時間、窒素雰囲気下でのファイナルベークを行った。得られた膜を D M S O / モノエタノールアミン混合溶液 (濃度は質量比で 7 / 3) の溶液に浸漬し、8 0 $^{\circ}\text{C}$ で 6 分加熱した。膜の外観および膜厚に変化がないことを確認した。

[例 1 1]

例 2 で得られたプレポリマーをシクロヘキサノンに溶解させて得た 3 0 質量 % 溶液をポア径 0 . 5 μm の P T F E 製フィルタでろ過した。得られた溶液を用いてシリコンウェハ上にスピンコート法によって厚さ約 3 μm の薄膜を形成した。ホットプレートによる 1 0 0 \times 9 0 秒、2 0 0 \times 9 0 秒のプリベークの後、縦型炉で 2 5 0 \times 1 時間、窒素雰囲気下でのファイナルベークを行った。得られた膜にスパッタ圧力 0 . 3 P a ($2 \times 1 0^{-3}$ T o r r)、アルゴン / 酸素混合ガス (混合体積比は A r / O₂ = 9 9 . 5 / 0 . 5)、基板温度 2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ の条件で 9 4 秒間 I T O のスパッタを行った。膜の外観に異常がないことを確認した。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 2 】

本発明の架橋性含フッ素芳香族プレポリマーを硬化させて形成される硬化膜は、高い透明性、低い比誘電率、高い耐熱性、低い複屈折及び高い可とう性を併せ持ち、電子・電気部品用の絶縁膜や光伝送体として適用可能である。

20

なお、2 0 0 5 年 6 月 2 4 日に出願された日本特許出願 2 0 0 5 - 1 8 4 6 1 1 号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/312056
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G65/40(2006.01)i, C07C43/29(2006.01)i, C08F212/06(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, C08G65/48(2006.01)i, C08L71/10(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) C08G65/40, C07C43/29, C08F212/06, C08F299/02, C08G65/48, C08L71/10 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 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.
X	JP 2005-105115 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 April, 2005 (21.04.05), Claims; Par. Nos. [0001], [0019] to [0033] & WO 2005/030837 A1	1-10
A	JP 2003-217343 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 July, 2003 (31.07.03), Claims; full text (Family: none)	1-10
A	JP 05-502257 A (Raychem Corp.), 22 April, 1993 (22.04.93), Claims; full text & US 5155175 A1 & EP 0504265 B & WO 1991/009081 A1	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 14 August, 2006 (14.08.06)		Date of mailing of the international search report 29 August, 2006 (29.08.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312056

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-247646 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 14 September, 1998 (14.09.98), Claims; full text (Family: none)	1-10
A	JP 10-074750 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 17 March, 1998 (17.03.98), Claims; full text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-356551 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims; full text (Family: none)	1-10
A	JP 2003-231750 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 19 August, 2003 (19.08.03), Claims; full text & EP 1327652 A1 & US 6716955 B2	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/312056									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G65/40(2006.01)i, C07C43/29(2006.01)i, C08F212/06(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, C08G65/48(2006.01)i, C08L71/10(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. C08G65/40, C07C43/29, C08F212/06, C08F299/02, C08G65/48, C08L71/10											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号									
X	JP 2005-105115 A (旭硝子株式会社) 2005.04.21, 特許請求の範囲、段落番号【0001】、【0019】～【0033】 & WO 2005/030837 A1	1-10									
A	JP 2003-217343 A (東洋紡績株式会社) 2003.07.31, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-10									
☞ 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 14.08.2006		国際調査報告の発送日 29.08.2006									
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) 佐々木 秀次	4J 3346								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3457								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 2 0 5 6
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 請求の範囲の番号
A	JP 05-502257 A (レイケム・コーポレイション) 1993. 04. 22, 特許請求の範囲及び全文 & US 5155175 A1 & EP 0504265 B & WO 1991/009081 A1	1-10
A	JP 10-247646 A (沖電気工業株式会社) 1998. 09. 14, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-074750 A (沖電気工業株式会社) 1998. 03. 17, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-356551 A (旭硝子株式会社) 2002. 12. 13, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-231750 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ イン コーポレイテッド) 2003. 08. 19, 特許請求の範囲及び全文 & EP 1327652 A1 & US 6716955 B2	1-10

フロントページの続き

(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, 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, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 伊藤 昌宏

日本国東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 鶴岡 薫

日本国東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 石橋 雄一郎

日本国東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4J005 AA24 BA00 BB02

4J038 JA05 JA13 JA14 JA32 JB27 KA06 MA14 NA14 NA17

4J127 AA01 AA03 AA04 BB041 BB091 BB161 BB271 BC061 BC151 BD211

BE00Y BE001 BE04Y BE041 BF11Y BF111 BF23Y BF231 BG05Y BG051

BG07Y BG071 BG08Y BG081 BG14Y BG141 CB011 CC391 DA28 FA07

FA14 FA17 FA22 FA38 FA41

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。