(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
2006 年12 月7 日 (07.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/129663 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/033 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310781

(22) 国際出願日: 2006 年5 月30 日 (30.05.2006)

(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2005-159205 2005 年5 月31 日 (31.05.2005) JP
特願2005-159607 2005 年5 月31 日 (31.05.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 太陽インキ製造株式会社 (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1768508 東京都練馬区羽沢二丁目７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大胡 義和 (DAIGO, Yoshikazu) [JP/JP]. 峰岸 昌司 (MINEGISHI, Shoji) [JP/JP]. 糸川 弦 (ITOKAWA, Gen) [JP/JP].

(74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門１丁目１２番９号 鈴榮特許綜合事務所内 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, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, 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, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** CURABLE RESIN COMPOSITION AND CURED OBJECT OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物及びその硬化物

(57) **Abstract:** A curable resin composition which contains an inorganic filler in a high concentration. It can easily attain a reduced coefficient of thermal expansion, increased coefficient of thermal conductivity, reduced water absorption, etc. The composition can be developed with a dilute aqueous alkali solution. It is reduced in the content of gasifiable components to be released at high temperatures from organic ingredients including the resin. The resin composition is an alkali-developable insulating resin composition comprising (A) a carboxylated copolymer resin, (B) a compound having two or more reactive groups which cure by the action of actinic energy rays, (C) a photopolymerization initiator, and (D) an inorganic filler, the content of the inorganic filler (D) being 65 mass% or higher based on the solid ingredients.

(57) 要約: 無機充填材を高濃度で充填することにより、低熱膨張率化、高熱伝導率化、低吸水率化等を容易に達成することができ、希アルカリ水溶液により現像可能で、かつ樹脂などの有機成分から、高温時に放出されるガス化成分が少ない硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明により、（Ａ）カルボキシル基含有共重合樹脂、（Ｂ）活性エネルギー線により硬化する反応基を２個以上有する化合物、（Ｃ）光重合開始剤、及び（Ｄ）無機充填材を含有してなり、前記無機充填材（Ｄ）の含有率が、固形分中に６５質量%以上であるアルカリ現像可能な絶縁性樹脂組成物が提供される。

WO 2006/129663 A1

明 細 書

硬化性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、無機充填材を高濃度で充填し、希アルカリ水溶液により現像可能な硬化性樹脂組成物及びその硬化物に関する。さらに詳しくは、本発明は、無機充填材を高濃度で充填することにより、低線膨張率化、高熱伝導率化、低吸水率化等を容易に実現することができ、樹脂などの有機成分から高温時に放出されるガス化成分が少ない、希アルカリ水溶液により現像可能な硬化性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化、高性能化に伴い、半導体の高密度化、高機能化が求められている。そのため、半導体を実装する回路基板も小型高密度のものが要求されている。このような高密度化の要求に対応し、コア基板に樹脂絶縁層を形成し、無電解銅めっき等で銅箔層を形成し、多層化したビルドアップ基板や、回路形成する半導体チップを基板に表面実装するBGA(ボール・グリッド・アレイ)やCSP(チップ・スケール・パッケージ)等のパッケージ基板が登場してきた。

[0003] このようなビルドアップ基板やパッケージ基板に用いられている樹脂組成物(例えば、特許文献1及び特許文献2参照。)は、低分子量のエポキシ化合物をベースとした樹脂組成物であり、低線膨張係数化に有用な溶融シリカや放熱性を向上させる酸化アルミニウムなどの無機充填材を高充填することが困難であった。

[0004] 一方、放熱性のよい回路基板として、銅やアルミニウムなどの金属板を使用し、この金属板の片面又は両面に、プリプレグや熱硬化性樹脂組成物などの電気絶縁層を介して回路パターンを形成する金属ベース基板が挙げられる(例えば、特許文献3参照)。しかしながら、かかる金属ベース基板は、電気絶縁層の熱伝導性が悪いために絶縁層を薄くする必要があり、その結果として、絶縁耐圧の問題が生じる場合がある。

[0005] 放熱性の問題に対しては、半導体上部にヒートシンクを付帯させるという方法も考え

られるが、放出される熱の約50%はパッケージ基板に蓄積されるため、依然として、パッケージ基板の放熱性が問題となっている。

[0006] また、多数の表面実装型発光ダイオードがプッシュボタン表示に用いられている最近の携帯電話などでは、発光ダイオードから発散される熱の大部分が、基板に蓄積するという問題がある。具体的には、例えば、端子部が形成された樹脂絶縁層上に発光ダイオードチップが配置され、その上部にレンズ層を兼ねた封止樹脂でパッケージされている表面実装型発光ダイオードにおいて、前記樹脂絶縁層の放熱性が問題となる。

[0007] また、従来の液状フォトソルダーレジスト組成物(例えば、特許文献4参照。)では、無機充填材の含有率が50質量%以下であり、硫酸バリウム、シリカ、タルク、クレーなどの無機充填材、特に硫酸バリウムが多用されてきた。この系では、塗膜の吸水率が1．2～1．5質量%となり、吸水によるポップコーン現象や、塗膜中の水分による電食性が問題となっていた。さらに、高温時に樹脂から分解放出される多塩基酸無水物や光重合開始剤がガス化し電子機器の動作不良を起こすことが問題となっている。

[0008] [特許文献1]特開平9－148748号公報(特許請求の範囲)

[特許文献2]特開平11－288091号公報(特許請求の範囲)

[特許文献3]特開平6－224561号公報(特許請求の範囲)

[特許文献4]特開昭61－243869号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

[0009] [発明が解決しようとする課題]

本発明は、上記問題点に鑑み開発されたものであり、その主たる目的は、無機充填材を高濃度で充填することにより、低線膨張率化、高熱伝導率化、低吸水率化等を容易に実現することができ、希アルカリ水溶液により現像可能で、かつ樹脂などの有機成分から、高温時に放出されるガス化成分が少ない硬化性樹脂組成物を提供することにある。

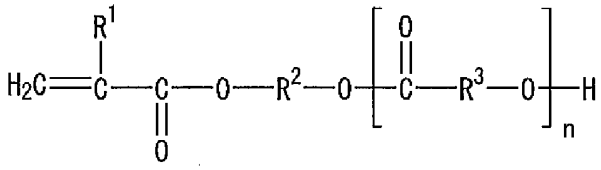
[0010] また、上記硬化性樹脂組成物を活性エネルギー線照射及び／又は熱硬化して得られる、低線膨張率化、高熱伝導率化、低吸水率化等に優れ、さらに高温時に樹脂などの有機成分から放出されるガス化成分の少ない硬化物を提供することにある。

[0011] [課題を解決するための手段]

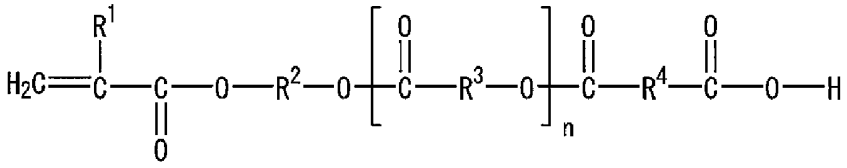
発明者らは、前記目的の実現に向け鋭意研究した結果、(A)カルボキシル基含有共重合樹脂、(B)活性エネルギー線により硬化する反応基を2個以上有する化合物、(C)光重合開始剤からなる組成物が、バインダー樹脂成分として優れており、(D)無機充填材を、固形分中に65質量%以上充填することが可能となり、無機充填材(D)の種類により、低線膨張率化、高熱伝導率化、低吸水率化等が容易に実現でき、希アルカリ水溶液により現像可能で、かつ樹脂などの有機成分から、高温時に放出されるガス化成分が少ない硬化性樹脂組成物を提供出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] より好適な態様としては、前記カルボキシル基含有共重合樹脂(A)が、下記一般式(I)又は(II)で示される化合物

[化1]



… (I)



… (II)

[0013] (式中、R^1は水素原子又はメチル基、R^2は炭素数2～6の直鎖又は分岐状のアルキレン基、R^3は炭素数3～10のアルキレン基、R^4は二塩酸無水物残基を表わす。)を構成成分として含むカルボキシル基含有共重合樹脂である。

[0014] また、前記活性エネルギー線により硬化する反応基を2個以上有する化合物(B)が、エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物であり、かつ、前記光重合開始剤(C)が、光ラジカル重合開始剤であることが、光硬化性の点から好ましい。

[0015] また、本発明の硬化性樹脂組成物において所望とする特性の実現を容易ならしめるために、前記無機充填材(D)の含有率は、固形分中に80質量%以上であることが

好ましい。高熱伝導率化の観点からは、該無機充填材(D)はその熱伝導率が15W／m・K以上であることが好ましく、特に酸化アルミニウムであることが好ましい。

[0016] また、本発明の硬化性樹脂組成物の第二の態様としては、上記組成物に、更に、(E)熱硬化性成分を含有する光硬化性・熱硬化性組成物が提供される。この好適な態様においては、前記熱硬化性成分(E)が、分子中の2個以上のオキシラン環を有する多官能エポキシ樹脂である。

[0017] さらに別の態様としては、本発明の硬化性樹脂組成物は絶縁性であることが好ましい。

[0018] また、他の態様としては、上記硬化性樹脂組成物を、活性エネルギー線照射及び／又は熱硬化して得られる低線膨張率化、高熱伝導率化、低吸水率化に優れ、さらに高温時に樹脂などの有機成分から放出されるガス化成分の少ない硬化物が提供される。高熱伝導性の観点からは、該硬化物はその熱伝導率が1W／m・K以上であることが好ましい。

[0019] [発明の効果]

本発明の硬化性樹脂組成物に用いられカルボキシル基含有共重合樹脂(A)は、共重合樹脂であるため、有機溶剤等で希釈しても、高い粘性を維持することができ、これにより、無機充填材を高充填することが可能となり、硬化物の低線膨張率化、高熱伝導率化、低吸水率化等が容易に達成することができる。

[0020] このような硬化物の低線膨張率化、高熱伝導率化、低吸水率化等が容易に達成できる、本発明の硬化性樹脂組成物は、反りの問題が発生しやすい薄板のビルドアップ基板や発熱量の多い半導体チップを搭載したパッケージ基板のソルダーレジストとして、好適に用いることができる。

[0021] また、可視光反射性の高い無機充填材や遮光性のある無機充填材を用いることで、ソルダーレジストに光反射性や光拡散性または遮光性を付与することができ、光学機能を要求するLEDデバイス等の光学デバイスに好適に用いることが出来る。

[0022] さらに、樹脂などの有機成分が少ないことから、高温時に放出されるガス化成分が少なく、熱信頼性の高い基板が提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明の硬化性樹脂組成物の基本的な態様は、(A)カルボキシル基含有共重合樹脂、(B)活性エネルギー線により硬化する反応基を2個以上有する化合物、(C)光重合開始剤、及び(D)無機充填材を含有してなり、前記無機充填材(D)の含有率が、固形分中に65質量%以上であることを特徴としている。さらに、耐熱性を向上させるために、(E)熱硬化性成分を含有してもよい。

[0024] 以下、本発明の硬化性樹脂組成物の各構成成分について詳しく説明する。

[0025] まず、カルボキシル基含有共重合樹脂(A)は、分子中にカルボキシル基を有する公知慣用の共重合樹脂が使用できる。さらに、分子中にエチレン性不飽和結合を併せ持つ共重合樹脂が、光硬化性や耐現像性の面からより好ましく、使用できる。

[0026] 具体的には、下記に列挙するようなカルボキシル基含有共重合樹脂が挙げられる。

[0027] (1)(メタ)アクリル酸などの不飽和カルボン酸と、それ以外の不飽和二重結合を有する化合物の1種類以上との共重合することにより得られるカルボキシル基含有共重合樹脂、

(2)(メタ)アクリル酸などの不飽和カルボン酸と、それ以外の不飽和二重結合を有する化合物の1種類以上との共重合体に、グリシジル(メタ)アクリレートや3,4－エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物や(メタ)アクリル酸クロライドなどによって、エチレン性不飽和基をペンダントとして付加させることによって得られる感光性のカルボキシル基含有共重合樹脂、

(3)グリシジル(メタ)アクリレートや3,4－エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物と、それ以外の不飽和二重結合を有する化合物との共重合体に、(メタ)アクリル酸などの不飽和カルボン酸を反応させ、生成した二級の水酸基に多塩基酸無水物を反応させて得られる感光性のカルボキシル基含有共重合樹脂、

(4)無水マレイン酸などの不飽和二重結合を有する酸無水物と、それ以外の不飽和二重結合を有する化合物との共重合体に、2－ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸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感光性のカル

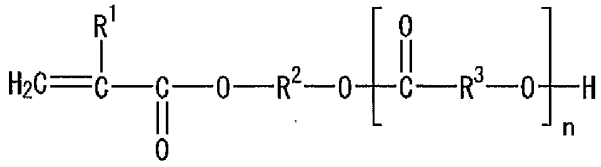
ボキシル基含有共重合樹脂、

(5)ポリビニルアルコー誘導体などの水酸基含有共重合ポリマーに、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樹脂、

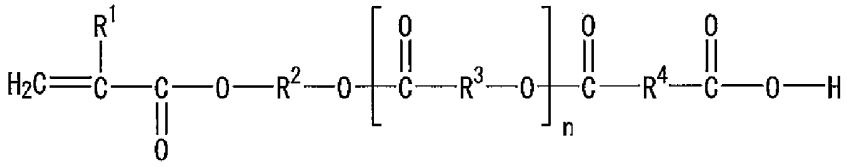
(6)さらに上記カルボキシル基含有樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレートや3,4－エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られる感光性のカルボキシル基含有共重合樹脂等が挙げられる。

[0028] これら共重合樹脂(A)の構成成分として、下記一般式(I)又は(II)で示される化合物

[化2]



… (I)



… (II)

[0029] (式中、R^1は水素原子又はメチル基、R^2は炭素数2～6の直鎖又は分岐状のアルキレン基、R^3は炭素数3～10のアルキレン基、R^4は二塩酸無水物残基を表わす。)を含んでいるカルボキシル基含有共重合樹脂が、前記無機充填材(D)を高充填するときのバインダー樹脂として好ましい。

[0030] 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、メタクリレート及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。

[0031] 上記カルボキシル基含共重合樹脂(A)の固形分酸価は、40～200mgKOH／gの範囲であり、より好ましくは80～120mgKOH／gの範囲である。カルボキシル基含有共重合樹脂の酸価が40mgKOH／g未満であるとアルカリ現像が困難となり、一方、200mgKOH／gを超えると現像液による露光部の溶解が進むために、必要

以上にラインが痩せたり、場合によっては、露光部と未露光部の区別なく現像液で溶解剥離してしまい、正常なレジストパターンの描画が困難となるので好ましくない。

[0032] また、このようなカルボキシル基含有共重合樹脂(A)の重量平均分子量は、2,000～50,000、好ましくは、5,000～20,000の範囲が望ましい。重量平均分子量が、2,000未満の場合、塗膜の指触乾燥性が低下し、硬化物の耐衝撃性が得られ難くなるので好ましくない。一方、重量平均分子量が、50,000を超えた場合、現像性が低下するので好ましくない。

[0033] 次に、前記活性エネルギー線により硬化する反応基を2個以上有する化合物(B)としては、エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物、オキシラン環やオキセタン環などのカチオン重合性の環状エーテル化合物、カルコンや桂皮酸エステルなどの光二量化する化合物などが挙げられる。これらの中で、光硬化性、保存安定性の面から、

エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物が好ましい。

[0034] 上記エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物は、光硬化して、上記カルボキシル基含有共重合樹脂(A)を希アルカリ水溶液に対して不溶化するために使用するものである。その代表的なものとしては、例えば、2－ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,4－ブタンジオールジ(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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、EO変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(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、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(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、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(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、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙

げられる。

[0035] これらの中で、特に耐現像性の面から、二官能以上、好ましくは三官能以上の(メタ)アクリレートが好ましい。

[0036] これらのエチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物等の活性エネルギー線により硬化する反応基を2個以上有する化合物(B)の配合量としては、前記カルボキシル基含有共重合樹脂(A)100質量部に対して、5～100質量部が好ましく、特に好ましくは10～50質量部である。前記(B)成分が5質量部未満の場合、十分な硬化性が得られず、設計通りのパターン形状が得られなくなる。一方、100質量部を超えた場合、指触乾燥性が悪くなり、好ましくない。

[0037] 本発明に用いられる前記光重合開始剤(C)としては、活性エネルギー線照射により、活性基を発生する化合物、例えば光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、光アニオン重合開始剤などが挙げられる。これらの中で、光ラジカル重合開始剤が、光硬化性、保存安定性、硬化物の電気特性等から好ましい。

[0038] 上記光ラジカル重合開始剤としては、公知慣用のもの、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等のアミノアセトフェノン類;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などが挙げられ、これら公知慣用の光ラジカル重合開始剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0039] これら光ラジカル重合開始剤等の光重合開始剤(C)の配合量は、前記カルボキシル基含有共重合樹脂(A)100質量部に対して、0．1～30質量部、好ましくは、2～20質量部の割合で含まれることが好ましい。この(C)成分の配合量が、カルボキシル基含有共重合樹脂(A)100質量部に対して、0．1質量部未満の場合、光硬化性や作業性が低下するので好ましくない。一方、30質量部を超えた場合、塗膜特性が低下するので、好ましくない。

[0040] 本発明の硬化性樹脂組成物に用いられる無機充填材(D)としては、適宜選択することができる。例えば、絶縁性硬化性樹脂組成物に用いられ得る公知慣用の無機充填材としては、結晶性シリカ、溶融シリカ、硫酸バリウム、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、チタン酸バリウムなどが挙げられる。これらは用途、目的により使い分けられる。また、導電性硬化性樹脂組成物に用いられ得る公知慣用の無機充填材としては、銅粉、銀粉などの導電性を有する金属粉が挙げられ、これらも用途、目的により使い分けられる。

[0041] これら無機充填材のうち、熱伝導率が15W／m･K以上の無機充填材(D)としては、熱伝導率が約15W／m･Kとなる純度92％以上の酸化アルミニウム(40W／m･K)、窒化ホウ素(40W／m･K以上)、窒化アルミニウム(260W／m･K)、酸化マグネシウム(60W／m･K)、酸化亜鉛(45W／m･K)などの絶縁性を有する化合物や、銅粉(380W／m･K)、銀粉(420W／m･K)などの導電性を有する金属粉が挙げられる。

[0042] これらの中でも溶融シリカは低線膨張率化の観点から好ましく、また酸化アルミニウムは高熱伝導率化、耐薬品性の観点から好ましい。

[0043] これら無機充填材(D)の粒径としては、30μm以下、好ましくは20μm以下であり、球状のものが、高充填化には好ましい。さらに、これらは、最密充填となるような粒度分布を持つ2種類以上の粒径のものを配合することが好ましい。無機充填材(D)

の粒径が30μmを超えた場合、塗膜表面から、無機充填材(D)が脱落したり、無機充填材(D)の配合割合が低下するので、好ましくない。

[0044] このような無機充填材(D)の配合量としては、固形物(硬化物)中に、65質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。上記無機充填材(D)の配合量が、65質量%未満の場合、本願発明の目的である無機充填材を高充填することによりできる低線膨張率化、高熱伝導率化、低吸水率化等が困難になるので、好ましくない。

[0045] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物の耐熱性を向上させるために、熱硬化性成分(E)を配合しても良い。上記熱硬化性成分としては、分子中の2個以上のオキシラン環を有する多官能エポキシ樹脂、分子中の2個以上のオキセタン環を有する多官能オキセタン化合物、熱硬化性ポリイミド樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。

[0046] このような熱硬化性成分(E)の配合量は、前記カルボキシル基含有共重合樹脂(A)100質量部に対して、0.1～50質量部、好ましくは2～30質量部である。

[0047] これらの中で、多官能エポキシ樹脂が、硬化性、保存安定性、硬化塗膜特性の面から、好ましく用いられる。

[0048] 上記多官能エポキシ樹脂としては、公知慣用のエポキシ化合物、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、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、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型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル化合物;テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル化合物;トリグリシジルイソシアヌレート、N, N, N', N'－テトラグリシジルメタキシレンジアミン、N, N, N', N'－テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、N, N－ジグリシジルアニリンなどのグリシジルアミン化合物;ポリブタジエンなどの不飽和結合を持つ樹脂を酸化して得られるエポキシ化ポリブタジエンなどが挙げられる。さらに、グリシシル(メタ)アクリレートの共重合樹脂などが使用できる。

[0049] これらの多官能エポキシ化合物は、単独又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。その配合量は、前記カルボキシル基含有共重合樹脂(A)のカルボキシル基1当量に対して、0．6～2．0当量、好ましくは、0．8～1．5当量となる範囲である。多官能エポキシ化合物の配合量が、上記範囲より少ない場合、カルボキシル基が残り、耐熱性、耐アルカリ性、電気絶縁性などが低下するので、好ましくない。一方、上記範囲を超えた場合、低分子量の多官能エポキシ樹脂が残存することにより、塗膜の強度などが低下するので、好ましくない。

[0050] 本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに高充填化を容易にするために、(F)湿潤・分散剤を添加することが好ましい。このような湿潤・分散剤(F)としては、カルボキシル基、水酸基、酸エステルなどの無機充填材(D)と親和性のある極性基を有する化合物や高分子化合物、例えばリン酸エステル類などの酸含有化合物や、酸基を含む共重合物、水酸基含有ポリカルボン酸エステル、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドと酸エステルの塩などを用いることができる。市販されている湿潤・分散剤(F)で特に好適に用いることができるものとしては、Disperbyk(登録商標)－101、－103、－110、－111、－160、－171、－174、－190、－300、Bykumen(登録商標)、BYK－P105、－P104、－P104S、－240(いずれもビック・ケミー社製)、EFKA－ポリマー150、EFKA－44、－63、－64、－65、－66、－71、－764、－766、N(いずれもエフカ社製)が挙げられる。

[0051] このような湿潤・分散剤(F)の配合量は、前記無機充填材(D)100質量部当り0．01～5質量部が適当である。湿潤・分散剤(F)の配合量が上記範囲よりも少な過ぎると湿潤・分散剤添加の効果が得られず、組成物の高充填化することが困難となる。一方、上記範囲よりも過剰に配合すれば、光硬化しない成分の割合が増加することから、塗膜の強度が低下したり、組成物の揺変性増大の要因となるので好ましくない。

[0052] 本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、粘度調整のために有機溶剤を添加してもよい。前記有機溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類;トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類;セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、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、ジプロピレングリコー

ルモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類;酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸プロピレン等のエステル類;オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類;石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などの有機溶剤が使用できる。これらの有機溶剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0053] これら有機溶剤の配合量は、特に限定されるものでは無く、塗布方法に応じて、適宜調整すれば良いが、一般的に組成物中に50質量%以下、好ましくは30質量%以下である。有機溶剤の含有量が多いと、無機充填材(D)の沈降スピードが上がり、保存安定性が低下するので、好ましくない。

[0054] 本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、t−ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、微粉シリカ、有機ベントナイト、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び/又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤などのような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

[0055] 本発明の硬化性樹脂組成物は、例えば前記有機溶剤で塗布方法に適した粘度に調整し、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、約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)させることにより、タックフリーの塗膜を形成できる。また、上記組成物をプラスチックフィルム上に塗布し、乾燥させてフィルムとして巻き取ったものを基材上に張り合わせることにより、樹脂絶縁層を形成できる。その後、接触式(又は非接触方式)により、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光線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液(例えば0.

3～3%炭酸ソーダ水溶液）により現像してレジストパターンが形成される。さらに、例えば約140～180℃の温度に加熱して熱硬化させることにより、前記カルボキシル基含有共重合樹脂（A）のカルボキシル基と、分子中に2個以上のオキシラン環を有する多官能エポキシ樹脂のエポキシ基が反応し、耐熱性などの諸特性に優れた硬化塗膜を形成することができる。

[0056] ここで、塗膜を光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光源として利用し、直接描画することができる。

[0057] また、上記現像に用いられる希アルカリ水溶液としては、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、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用でき、特に、炭酸ナトリウムが好ましい。

[0058] また、塗布・揮発乾燥を2回以上繰り返し、塗膜を積層することで立体的な絶縁構造も形成できる。さらに現像後の塗膜にTg以上の熱をかけ、パターン側壁をなめらかなテーパー状に熱変形させてもよい。ここで露光および現像は塗布・揮発乾燥の都度行ってもよく、一括で行ってもよい。

実施例

[0059] 次に本発明の実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。なお、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て「質量部」及び「質量%」を表わす。

[0060] ＜合成例1＞（カルボキシル基含有共重合樹脂Aの合成）

攪拌機、温度計、還流冷却管、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル900g、およびt－ブチルパーオキシ2－エチルヘキサノエート［日本油脂（株）製パーブチルO］21．4gを仕込み、90℃に昇温後、メタクリル酸309．9g、メタクリル酸メチル116．4g、及び一般式（I）で示されるラクトン変性2－ヒドロキシエチルメタクリレート［ダイセル化学工業（株）製プラクセルFM1］109．8gをビス（4－t－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボ

ネート[日本油脂(株)製パーロイルTCP]21．4gと共にジエチレングリコールジメチルエーテル中に3時間かけて滴下し、さらに6時間熟成することによってカルボキシル基含有共重合樹脂(A)溶液を得た。反応は、窒素雰囲気下で行った。

[0061] 次に上記カルボキシル基含有共重合樹脂(A)溶液に、3，4－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート[ダイセル化学(株)製サイクロマーA200]363．9g、ジメチルベンジルアミン3．6g、ハイドロキノンモノメチルエーテル1．80gを加え、100℃に昇温し、撹拌することによってエポキシの開環付加反応を行った。16時間後、固形分酸価＝108．9mgKOH／g、重量平均分子量＝25，000(スチレン換算)の感光性のカルボキシル基含有共重合樹脂(A)を、53．8質量%(不揮発分)含む溶液を得た。以下、この反応溶液をA－1ワニスと称す。

[0062] ＜比較合成例1＞(カルボキシル基含有樹脂の合成)

温度計、撹拌器、滴下ロート、及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(エピクロンN－680、大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量＝210)210gとカルビトールアセテート96．4gを量り取り、加熱溶解した。次に、重合禁止剤としてハイドロキノン0．1gと、反応触媒として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以下になるまで、約16時間反応させた。この反応生成物を、80～90℃まで冷却し、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})が無くなるまで、約6時間反応させた。この反応液に、出光石油化学社製の芳香族系溶剤イプゾール＃150　96．4gを加え、希釈した後、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＝65質量%、固形物の酸価78mgKOH／gであった。以下、この反応溶液をR－1ワニスと称す。

[0063] 実施例1～4及び比較例1

前記合成例で得られたA－1ワニス及びR－1ワニスを用いた表1に示す配合成分を、3本ロールミルで混練し、硬化性樹脂組成物を得た。各硬化性組成物の特性評価結果を、表2に示す。

[表1]

表 1

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
カルボキシル基含有共重合樹脂 (A-1)	11	11	11	25	-
カルボキシル基含有樹脂 (R-1)	-	-	-	-	9
TMPTA*1	1.0	1.0	1.0	1.8	1.0
Irg−907*2	0.3	0.3	0.3	0.53	0.3
酸化アルミニウム1*3	18	18	18	14	18
酸化アルミニウム2*4	72	72	72	56	72
エピコート828*5	-	2.4	2.4	4.3	2.4
RE306CA90*6	2.7	-	-	-	-
Disperbyk−110*7	0.5	0.5	0.5	0.9	0.5
微粉メラミン	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3
カルピトールアセテート	6.0	6.0	5.6	10.0	7.0
合計	111.8	111.5	114.1	113.03	110.5
固形分中の無機充填材含有率(質量%)	89.4	89.4	88.2	76.5	89.5

備考
*1:共栄社化学製のトリメチロールプロパントリアクリレート
*2:チバスペシャルティーケミカルズ社製の光ラジカル重合開始剤
*3:昭和電工社製の平均粒径2μmの酸化アルミニウム
*4:昭和電工社製の平均粒径10μmの酸化アルミニウム
*5:ジャパンエポキシレジン社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂
*6:日本化薬社製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂90%溶剤カット品
(カルビトールアセテート10mass%含有)
*7:ビックケミージャパン社製の湿潤分散剤

[表2]

表 2

		実施例				比較例
		1	2	3	4	1*
(1)熱伝導率 (W/m・K)		2.8	2.5	2.6	0.8	-
(2)感度	200 mJ/cm^2(段)	2	3	9	7	-
	600 mJ/cm^2(段)	6	7	-	-	-
(3)電気絶縁性 (Ω)		3.0E+12	1.7E+12	1.5E+11	2.8E+12	-
(4)耐酸性		○	○	○	○	-
(5)吸水性 (%)		0.5	0.5	0.6	1.2	-
(6)線膨張係数 α1 (ppm)		24	27	28	47	-

[0064] ＊:高充填でのインキ化が出来なかった。

なお、上記表2中の性能試験の方法は以下の通りである。

[0065] 性能評価:

(1)熱伝導率

上記各実施例及び比較例の組成物を、試験基板上にスクリーン印刷で乾燥塗膜が約40μmとなるように全面塗布し、80℃で20分乾燥した。室温まで冷却した後、

オーク製作所製の露光装置（メタルハライドランプ7KW2灯）にて減圧下、コダック製ステップタブレットNo．2で約6段となる露光量で全面露光した後、30℃の1質量％Na_2CO_3水溶液をスプレー圧0．2MPaの条件で60秒間現像を行った。

[0066] このようにして得られた硬化塗膜の25～125℃での熱伝導率を、レーザーフラッシュ法により測定した。

[0067] （2）感度

上記各実施例及び比較例の組成物を、ガラスエポキシ基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃で20分乾燥し、室温まで放冷した後、コダック製ステップタブレットNo．2（21段）をフォトマスクとして用い、オーク製作所製の露光装置（メタルハライドランプ7KW2灯）にて減圧下、露光（365nmの紫外線の積算光量計で200mJ／cm^2、及び600mJ／cm^2）し、30℃の1％Na_2CO_3水溶液をスプレー圧0．2MPaで1分間現像し、残った硬化塗膜の段数を目視で確認した。

[0068] （3）電気絶縁性

前記の熱伝導率測定と同様に、IPC B－25テストパターンのクシ型電極Bクーポンを用い、上記の条件で基板を作製し、このクシ型電極にDC500Vのバイアスを印加し、絶縁抵抗値を測定した。

[0069] （4）耐酸性

前記の熱伝導率測定と同様に、回路形成されたガラスエポキシ基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、上記と条件で基板を作製し基板を、常温の10vol％の硫酸水溶液に、所定時間（10分間、30分間）浸漬し、水洗後、セロハン粘着テープによるピールテストを行い、レジストの剥がれ・変色について評価した。

[0070] ○ ； 全く変化が認められないもの

△ ； ほんの僅か変化したもの

× ； 塗膜に、剥がれがあるもの。

[0071] （5）吸水率

前記の熱伝導率測定と同様に、予め質量を測定したガラス板に、上記各実施例及び比較例の組成物をスクリーン印刷で全面塗布し、上記の条件で評価サンプルを得た。これを室温まで冷却した後、評価サンプルの質量を測定した。次に、この評価サ

ンプルを常温の純水に24時間浸漬した後、表面に付着した水分を拭き取り、評価サンプルの質量を測定し、下記算出式により硬化物の吸水率を求めた。

[0072] 吸水率＝(W2－W1)／(W1－Wg)

ここで、W1は評価サンプルの質量、W2は吸水後の評価サンプルの質量、Wgはガラス板の質量である。

[0073] (6)線膨張係数

前記の熱伝導率測定と同様に、硬化物単体を評価サンプルとし、TMA法によりα1(Tg以下の線膨張係数)を測定した。

[0074] 表2に示す結果から明らかな如く、本発明の硬化性樹脂組成物によれば、無機充填材を高充填することが可能となり、低線膨張率化、高熱伝導率化、低吸水率化等が容易にでき、希アルカリ水溶液により現像可能な樹脂組成物を提供することが可能となった。

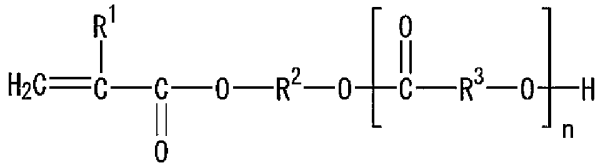
[0075] なお、高温時に放出されるガス化成分は、少ないことが確認できた。

請求の範囲

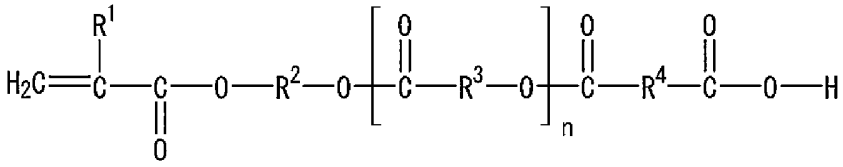
[1] (A)カルボキシル基含有共重合樹脂、(B)活性エネルギー線により硬化する反応基を2個以上有する化合物、(C)光重合開始剤、及び(D)無機充填材を含有してなり、前記無機充填材(D)の含有率が、固形分中に65質量%以上であることを特徴とするアルカリ現像可能な硬化性樹脂組成物。

[2] 前記カルボキシル基含有共重合樹脂(A)が、下記一般式(I)又は(II)で示される化合物。

[化1]



… (I)



… (II)

(式中、R^1は水素原子又はメチル基、R^2は炭素数2～6の直鎖又は分岐状のアルキレン基、R^3は炭素数3～10のアルキレン基、R^4は二塩酸無水物残基を表わす。)を構成成分として含むカルボキシル基含有共重合樹脂であることを特徴とする請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

[3] 前記活性エネルギー線により硬化する反応基を2個以上有する化合物(B)が、エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物であり、かつ前記光重合開始剤(C)が、光ラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

[4] 前記無機充填材(D)の含有率が、固形分中に80質量%以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[5] 前記無機充填材(D)の熱伝導率が、15W／m・K以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[6] 前記無機充填材(D)が、酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[7] 更に、(E)熱硬化性成分を含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[8] 前記熱硬化性成分(E)が、分子中の2個以上のオキシラン環を有する多官能エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項7に記載の硬化性樹脂組成物。

[9] 絶縁性であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[10] 請求項1乃至9のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を、活性エネルギー線照射及び／又は熱硬化して得られる硬化物。

[11] 熱伝導率が1W／m・K以上である請求項10に記載の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/310781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/033(2006.01), ***C08L33/14***(2006.01), ***G03F7/004***(2006.01)

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)
G03F7/033(2006.01), ***C08L33/14***(2006.01), ***G03F7/004***(2006.01)

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 A	JP 2004-271788 A (Kyoto Erekkusu Kabushiki Kaisha), 30 September, 2004 (30.09.04), Par. Nos. [0052] to [0069] (Family: none)	1,3-5,10,11 2,6-9
X A	JP 2002-148786 A (Toray Industries, Inc.), 22 May, 2002 (22.05.02), Par. Nos. [0044] to [0066] (Family: none)	1,3,4,9,10 2,5-8,11
X A	JP 2002-122985 A (Toray Industries, Inc.), 26 April, 2002 (26.04.02), Par. Nos. [0045] to [0064] (Family: none)	1,3,4,9,10 2,5-8,11

☒ 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
20 June, 2006 (20.06.06)	27 June, 2006 (27.06.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/310781

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 2004-085738 A (KYOCERA Chemical Corp.), 18 March, 2004 (18.03.04), (Family: none)	1-11
A	JP 03-153750 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 01 July, 1991 (01.07.91), (Family: none)	1-11
A	WO 2001/004705 A1 (Taiyo Ink Seizo Kabushiki Kaisha), 18 January, 2001 (18.01.01), & US 2002/0096666 A1 & CN 01360685 A	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１０７８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*G03F7/033(2006.01)，C08L33/14(2006.01)，G03F7/004(2006.01)*

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.　*G03F7/033(2006.01)，C08L33/14(2006.01)，G03F7/004(2006.01)*

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	１９７１－２００６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 ２００４－２７１７８８ Ａ（京都エレックス株式会社）２００４．０９．３０、段落【００５２】－【００６９】（ファミリーなし）	１，３－５，１０，１１
Ａ		２，６－９
Ｘ	ＪＰ ２００２－１４８７８６ Ａ（東レ株式会社）２００２．０５．２２、段落【００４４】－【００６６】（ファミリーなし）	１，３，４，９，１０
Ａ		２，５－８，

☑　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 ２０．０６．２００６	国際調査報告の発送日 ２７．０６．２００６
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）　２Ｈ　３７１８ 倉持　俊輔 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

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
		１１
Ｘ	ＪＰ ２００２－１２２９８５ Ａ（東レ株式会社） ２００２．０４．２６、段落【００４５】－【００６４】 （ファミリーなし）	１，３，４，９，１０
Ａ		２，５－８，１１
Ａ	ＪＰ ２００４－０８５７３８ Ａ（京セラケミカル株式会社） ２００４．０３．１８ （ファミリーなし）	１－１１
Ａ	ＪＰ ０３－１５３７５０ Ａ（ダイセル化学工業株式会社） １９９１．０７．０１ （ファミリーなし）	１－１１
Ａ	ＷＯ ２００１／００４７０５ Ａ１（太陽インキ製造株式会社） ２００１．０１．１８ ＆ ＵＳ ２００２／００９６６６６ Ａ１ ＆ ＣＮ ０１３６０６８５ Ａ	１－１１