

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/122161 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053648
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 21 日(21.02.2011)
- (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 2010-081439 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
特願 2010-139605 2010 年 6 月 18 日(18.06.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社タムラ製作所 (Tamura Corporation) [JP/JP]; 〒1788511 東京都練馬区東大泉一丁目 1 9 番 4 3 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): 原嶋 啓太 (HARASHIMA Keita) [JP/JP]; 〒3580032 埼玉県入間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 株式会社タムラ製作所内 Saitama (JP). 竹林 敬城 (TAKEBAYASHI Yoshiki) [JP/JP]; 〒3580032 埼玉県入間

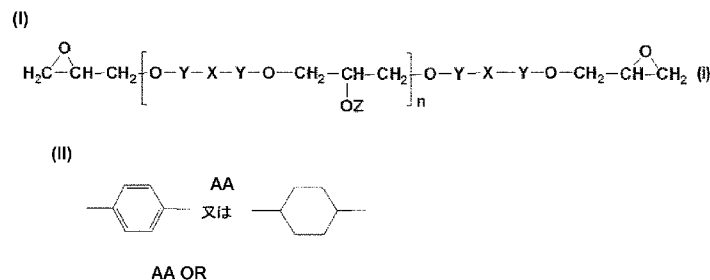
市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 株式会社タムラ製作所内 Saitama (JP). 廣瀬 正人 (HIROSE Masato) [JP/JP]; 〒3580032 埼玉県入間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 株式会社タムラ製作所内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 江村 美彦, 外(EMURA Yoshihiko et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 2 号 新丸の内センタービルディング ゾンデルホフ & アインゼル法律特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, CURED MATERIAL THEREOF, AND PRINTED WIRING BOARD USING CURED MATERIAL

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物、その硬化物及び該硬化物を用いたプリント配線板



(57) Abstract: Disclosed is a thermosetting resin composition capable of realizing a cured material which has good storage stability and resolution and also has good flex resistance, coat hardness, and electrical insulation. Also disclosed are a cured material of the thermosetting resin composition and a printed wiring board using the cured material. The thermosetting resin composition comprises (A) a solid epoxy resin having a structure of general formula (i), (B) an acid anhydride curing agent, (C) a curing accelerator, and (D) a powdered urethane resin. The amount of an acid anhydride in the acid anhydride curing agent is within a range of 0.5 to 1.5 equivalent per equivalent of an epoxy group contained in the solid epoxy resin. In formula (i), X represents -CH₂- or -C(CH₃)₂-, Y represents a group of formula (I) or (II), Z represents a hydrogen atom or a glycidyl group, and n represents an integer of 1 to 12.

(57) 要約: 良好な保存安定性及び解像性を有し、かつ、良好な耐屈曲性、塗膜硬度及び電気絶縁性を有する硬化物を実現することが可能な熱硬化性樹脂組成物、その硬化物、及び当該硬化物を用いたプリント配線板を提供する。下記一般式 (i) の構造を有する固形エポキシ樹脂 (A) と、酸無水物系硬化剤 (B) と、硬化促進剤 (C) と、粉末ウレタン樹脂 (D) とを含有し、前記酸無水物系硬化剤の酸無水物が、前記固形エポキシ樹脂が含有するエポキシ基 1 当量に対し、0.5 ~ 1.5 当量の範囲内であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。[化 1] (式中、X は -CH₂- 又は -C(CH₃)₂- を表し、Y は、[化 2] を表し、Z は、水素原子又はグリシジル基を表し、n は 1 ~ 12 の整数を表す。)



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性樹脂組成物、その硬化物及び該硬化物を用いたプリント配線板 技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂組成物、その硬化物及び該硬化物を用いたプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂及びその硬化剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物は、その硬化物において優れた耐熱性と絶縁性を発現することから、半導体やプリント配線基板などの電子部品用途において広く用いられている。

[0003] 例えば、特許文献 1 には、エポキシ樹脂、無水酸硬化剤、促進剤、及び、エチレンー塩ビ共重合樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の熱可塑性樹脂を含有し、耐衝撃性、可撓性、接着性及び含浸性が改善された熱硬化性エポキシ樹脂組成物が開示されている。

[0004] また、特許文献 2 には、(A) 液状エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 無機充填剤、(D) 吸湿剤を含有してなり、ノンボイド性、保存性、半田接着性に優れ、フリップチップ型半導体装置のノーフロー製法に好適なエポキシ樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開昭 6 1－2 6 3 1 7 号公報

特許文献 2：特開 2 0 0 8－2 7 4 0 8 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、熱硬化性樹脂組成物を用いてプリント配線板を製造する場合、当該熱硬化性樹脂組成物の硬化物が、十分な耐屈曲性（可撓性）、塗膜硬度、及び電気絶縁性を有することに加え、特に、スクリーン印刷法により熱硬

化性樹脂組成物を塗布する場合には、熱硬化性樹脂組成物が良好な解像性を有していないと、緻密なプリントパターンを形成することが出来ない。

[0007] さらに、主剤としてのエポキシ樹脂と、副剤としての硬化剤とを含む熱硬化性樹脂組成物は、主剤と副剤が接触により容易に硬化を開始してしまい保存安定性に問題がある場合が多く、容易に保存可能な熱硬化性樹脂組成物に対する要求は極めて高い。

[0008] 現状では、これら諸特性に対する要求をすべて満たす熱硬化性樹脂組成物は提供されていない。

[0009] そこで、本発明は、良好な保存安定性及び解像性を有し、かつ、良好な耐屈曲性、塗膜硬度及び電気絶縁性を有する硬化物を実現することが可能な熱硬化性樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

[0010] また、本発明は、前記熱硬化性樹脂組成物の硬化物及び該硬化物を用いたプリント配線板を提供することを課題とする。

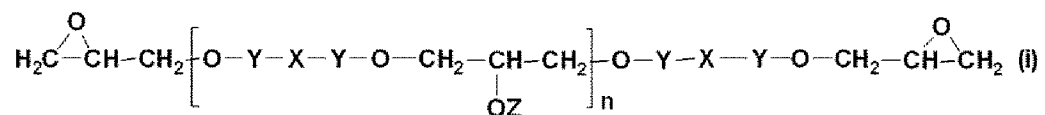
課題を解決するための手段

[0011] 上述の課題を解決するため、本発明は以下の（１）～（８）を提供する。

（１）下記一般式（ⅰ）の構造を有する固形エポキシ樹脂（Ａ）と、酸無水物系硬化剤（Ｂ）と、硬化促進剤（Ｃ）と、粉末ウレタン樹脂（Ｄ）とが配合され、

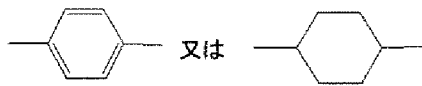
前記酸無水物系硬化剤の酸無水物基が、前記固形エポキシ樹脂のエポキシ基１当量に対し、０．５～１．５当量の範囲内であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

[化１]



（式中、Xは—CH₂—又は—C(CH₃)₂—を表し、Yは、

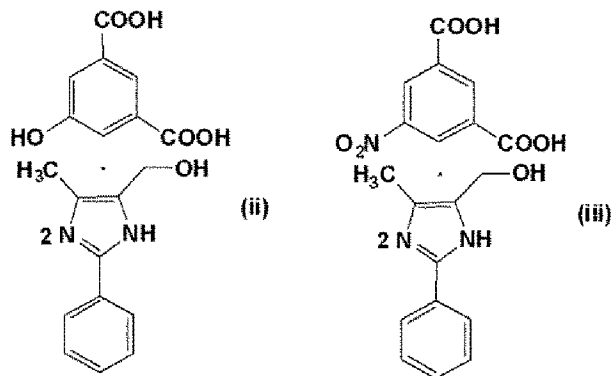
[化2]



を表し、Zは、水素原子又はグリシジル基を表し、nは1～12の整数を表す。）

(2) 前記硬化促進剤(C)として、下記式(ii)で表される化合物及び／又は下記式(iii)で表される化合物を含む、(1)に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[化3]



(3) さらに、シリカ粒子(E)を含むことを特徴とする、(1)又は(2)に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(4) さらに、着色剤(F)を含むことを特徴とする、(1)～(3)何れかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(5) スクリーン印刷用である、(1)～(4)何れかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(6) (1)～(5)いずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を基材上に塗布し、硬化して得られる硬化物。

(7) (6)に記載の硬化物を用いたプリント配線板。

(8) 前記着色剤(F)が酸化チタンである、(4)に記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化物を皮膜とする反射シート。

(9) (1) ~ (5) 何れかに記載の熱硬化性樹脂組成物を、スクリーン印刷法により基板に塗布し、硬化させる工程を有することを特徴とする、プリント配線板の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、良好な保存安定性及び解像性を有する。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物による硬化物は、良好な耐屈曲性（可撓性）、塗膜硬度、及び電気絶縁性を有することから、プリント配線板の保護皮膜（ソルダーレジスト）として有用である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施形態に即して説明する。

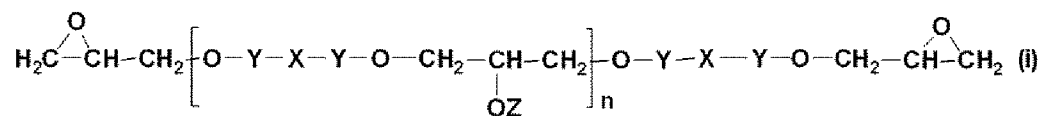
[0014] [熱硬化性樹脂組成物]

以下、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の成分毎に詳細に説明する。

固形エポキシ樹脂 (A)

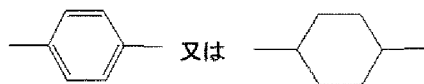
固形エポキシ樹脂 (A) は、下記一般式 (i) で表される、常温 (25℃) において固形のエポキシ樹脂である。

[化4]



[0015] ここで、式中、Xは—CH₂—又は—C(CH₃)₂—を表し、Yは、

[化5]



を表し、Zは、水素原子又はグリシジル基を表し、nは1~12の整数を表す。

[0016] 固形エポキシ樹脂 (A) のエポキシ当量としては、配合量の調節を容易にする観点から、250~3300 g/eq、さらには400~2500 g/eq

e q の範囲のものを使用することが好ましい。

[0017] また、固形エポキシ樹脂（A）の配合量は、耐屈曲性及び耐熱性の観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して25～75質量%、さらには25～65質量%の範囲が好ましい。

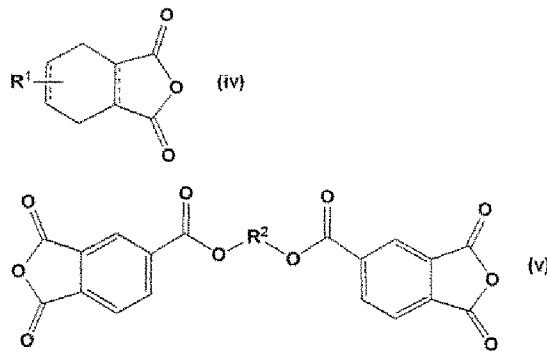
[0018] 固形エポキシ樹脂（A）は市販のものを用いても、適宜合成したものを用いても良い。固形エポキシ樹脂（A）の市販品の具体例としては、エピコート1001、エピコート1004（いずれもジャパンエポキシレジン製）、YDF-2001（東京化成工業製）、ST-5080（東都化成製）があげられる。

[0019] 酸無水物系硬化剤（B）

本発明に使用する酸無水物系硬化剤としては、分子中に酸無水物基を有するものであれば特に限定されるものではなく、通常エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる酸無水物であれば広く用いることができ、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ピロメリット酸二無水物、マレイン化アロオシメン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラビスベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 4-ジメチルー6-(2-メチルー1-プロペニル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフタル酸無水物及び1-イソプロピルー4-メチルービスクロ[2, 2, 2]オクター5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物が好適に使用できる。

[0020] 特に好適な酸無水物系硬化剤は、以下の一般式（i v）及び（v）で表される化合物の一種以上である。

[化6]



(式 (iv) において、点線は二重結合となっても良い箇所を示し、 R^1 は水素原子又はメチル基を意味する。また、式 (v) において、 R^2 は $-OAc$ (Ac : アセチル) により置換されていても良い、炭素数 1~5 の二価の炭化水素基を意味する。)

[0021] 式 (iv) 又は (v) で表される化合物の具体例としては、リカシッド H、リカシッド HT-1、リカシッド HH、リカシッド MH-700 及びリカシッド MT-500 (いずれも、新日本理化株式会社製) があげられる。

[0022] 酸無水物系硬化剤の酸無水物当量としては、配合量の調節を容易にする観点から、 $140 \sim 240 \text{ g/eq}$ 、さらには $150 \sim 230 \text{ g/eq}$ の範囲のものを使用することが好ましい。

[0023] 本発明に係る熱硬化性樹脂組成物において、酸無水物系硬化剤の酸無水物が、上記固形エポキシ樹脂 (A) のエポキシ基 1 当量に対して $0.5 \sim 1.5$ 当量、さらには $0.8 \sim 1.2$ 当量となるように、固形エポキシ樹脂 (A) と酸無水物硬化剤を配合することが好ましい。酸無水物が 0.5 当量未満であると、硬化物の屈曲性及び塗膜硬度が低下するおそれがある。また、 1.5 当量を超えると、熱硬化性樹脂組成物の保存安定性及び硬化物の塗膜硬度が低下するおそれがある。

[0024] また、酸無水物硬化剤 (B) の配合量は、耐屈曲性及び耐熱性の観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して $5 \sim 30$ 質量%、さらには $10 \sim 25$ 質量%の範囲が好ましい。

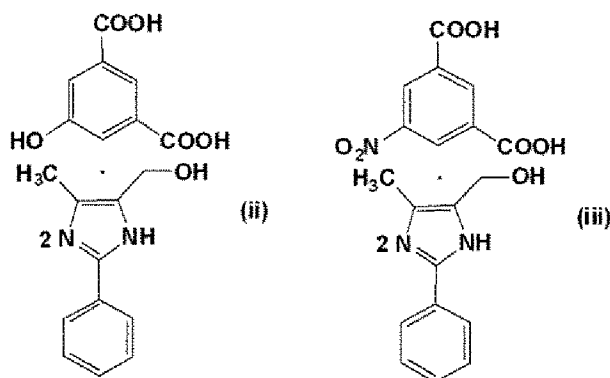
[0025] 硬化促進剤 (C)

本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いられる硬化促進剤は、通常エポキシ樹脂の硬化促進剤として機能するものであればよく、また、硬化促進剤を2種以上組み合わせて使用しても差し支えない。具体的には、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾール-(1')]エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾール-(1')]エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル, 4-メチルイミダゾール-(1')]エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾール-(1')]エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3, 5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類、ジシアンジアミド等のアミド類、1, 8-ジアザ-ビシクロ(5. 4. 0)ウンデセン-7等のジアザ化合物、及び前記化合物のフェノール類、多価カルボン酸類、テトラフェニルボレートとの塩類、又はホスフィン酸類との塩類、テトラブチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムブロマイド等のアンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等の他のホスフィン類、2, 4, 6-トリシアミノメチルフェノール等のフェノール類、アミンアダクト、

及びこれら硬化促進剤をマイクロカプセルにしたマイクロカプセル型硬化促進剤等が挙げられる。

[0026] また、熱硬化性樹脂組成物の保存安定性の観点から特に好ましい硬化剤としては、下記式 (ii) 及び (iii) で表される化合物 (塩) のうちのいずれか又は両方である。

[化7]



[0027] 硬化促進剤は、固形エポキシ樹脂 (A) 100質量部に対し、通常0.01～5質量部、さらには0.05～0.2質量部の範囲で使用される。経時安定性等の面から、0.1～0.2質量部で使用する事が特に好ましい。

[0028] 粉末ウレタン樹脂 (D)

本発明の熱硬化性樹脂組成物において、粉末ウレタン樹脂 (D) は、公知のポリウレタン微粒子が使用できる。粒子の形状は不定形でも球形でも真球状でも良い。粒径としては0.1 μmから30 μm、好ましくは1～10 μmのポリウレタン微粒子が好適である。粒径が0.1 μm以下になると低弾性率化が難しく十分な可撓性が得られず、一方、30 μm以上になると低弾性率化により十分な可撓性が得られるものの、粒径が大きいため微細な画像形成が得られなくなるので好ましくない。このようなポリウレタン微粒子は、固形状のポリウレタンを低温で機械的に粉砕する方法、ポリウレタンの水性エマルジョンから析出・乾燥させる方法、噴霧乾燥方法、更に溶液重合ポリウレタンに貧溶剤を添加してポリウレタンを粒状に析出及び濾過し、乾燥させて溶剤を除去し製造する方法等で調製することができる。また、その

微粒子の表面は、疎水性シリカ被覆、又はフッ素系化合物処理のシリカで被覆されていても良い。

[0029] 粉末ウレタン樹脂の使用量は、弾性に加えて反りの発生をさらに抑えつつ、伸び性と耐折性をさらに向上させる点から、固形エポキシ樹脂 100 質量部に対して 1～30 質量部であり、前記各特性のバランスに優れる点から、好ましくは 3～18 質量部である。粉末ウレタン樹脂として市販されているものには、例えば、大日精化（株）社製「RHC-730」、根上工業（株）社製「アートパールC-300」、「同C-400」、「同C-800」、「同P-800T」、「同U-600T」、「同CF-600T」、「同JB-400T」、「同JB-800T」、「同CE-400T」、「同CE-800T」、「同MM-120TW」、「同C-400R」等が挙げられる。

[0030] その他の成分

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記成分の他に、必要に応じて、種々の添加成分、例えば各種添加剤、体質顔料、着色剤、消泡剤、溶剤などを含有させることができる。

[0031] 添加剤には、例えば、シラン系、チタネート系、アルミナ系等のカップリング剤といった分散剤を挙げることができる。

[0032] 体質顔料は、硬化膜の物理的強度を上げるためのものであり、例えば、シリカ粒子（E）、硫酸バリウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、タルク、マイカ等を挙げることができる。

[0033] 特に、スクリーン印刷法における解像性を向上させるためには、熱硬化性樹脂組成物にシリカ粒子（E）を添加することが好ましい。

[0034] この目的で添加されるシリカ粒子については、特に制限されるものではないが、比表面積が $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒子径が $7 \sim 40 \text{ nm}$ の範囲のものが好ましい。また、シリカ粒子としては、所謂熱分解法（ヒュームド）又はゾルゲル法により製造されたシリカのいずれでも好適に用いることができる。また、分散性向上の観点から、シリカ粒子の表面は表面処理剤に

より疎水化されているものが好ましく、特に、ジメチルジクロロシランにより表面処理されたものが好適である。シリカ粒子の配合量としては、固形エポキシ樹脂（A）100質量部に対して、0.01～10質量部、更には0.1～0.5質量部の範囲が好ましい。

[0035] 親水性ヒュームドシリカの具体例としては、日本アエロジル（株）製のAEROSIL 90、AEROSIL 130、AEROSIL 150、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380、AEROSIL OX50、AEROSIL EG50、AEROSIL TT600、（株）トクヤマ製のレオロシールQS-09、QS-10L、QS-10、QS-102、CP-102、QS-20L、QS-20、QS-25C、QS-30、QS-30C、QS-40等が挙げられる。また、疎水性ヒュームドシリカの具体例としては、日本アエロジル（株）製のAEROSIL R972、AEROSIL R974、AEROSIL R104、AEROSIL R106、AEROSIL R202、AEROSIL R805、AEROSIL R812、AEROSIL R816、AEROSIL R7200、AEROSIL R8200、AEROSIL R9200、AEROSIL RY50、AEROSIL NY50、AEROSIL RY200、AEROSIL RY200S、AEROSIL RX50、AEROSIL NAX50、AEROSIL RX200、AEROSIL RX300、AEROSIL R504、AEROSIL DT4、（株）トクヤマ製のレオロシールMT-10、MT-10C、DM-10、DM-10C、DM-20S、DM-30、DM-30S、KS-20S、KS-20SC、HM-20L、HM-30S、PM-20L等が挙げられる。

[0036] 着色剤には、公知の着色顔料を使用でき、例えば、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系、アントラキノ系、アゾ系等の有機顔料や酸化チタン、カーボンブラック等の無機顔料を挙げることができる。

[0037] 白色を目的色とする場合、ルチル結晶構造を有する酸化チタン粒子が有効であり、塗膜を白色化する。この粒子の平均粒径は特に限定されないが、一次平均粒子径0.1～0.5 μm であってよい。また、ルチル型酸化チタン粒子の表面処理剤も限定されるものではない。具体的には、富士チタン工業（株）製TR-600、TR-700、TR-750、TR-840、石原産業（株）製R-550、R-580、R-630、R-820、CR-50、CR-60、CR-90、チタン工業（株）製KR-270、KR-310、KR-380等を使用することができる。

[0038] 黒色を目的色とする場合、C. I. Pigment Black 6、7、9および18等に表示されるカーボンブラック系の顔料、C. I. Pigment Black 8、10等に表示される黒鉛系の顔料、C. I. Pigment Black 11、12および27等で示される酸化鉄系の顔料：例えば戸田工業（株）製KN-370の酸化鉄、三菱マテリアル（株）製13Mのチタンブラック、C. I. Pigment Black 20等で示されるアンスラキノンの顔料、C. I. Pigment Black 13、25および29等で示される酸化コバルト系の顔料、C. I. Pigment Black 15および28等で示される酸化銅系の顔料、C. I. Pigment Black 14および26等で示されるマンガン系の顔料、C. I. Pigment Black 23等で示される酸化アンチモン系の顔料、C. I. Pigment Black 30等で示される酸化ニッケル系の顔料、C. I. Pigment Black 31、32で示されるペリレン系の顔料、および硫化モリブデンや硫化ビスマスも好適な顔料として例示できる。

[0039] 青色が目的色の場合、Pigment Blue 15、Pigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:2、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4、Pigment Blue 15:6、Pigment Blue 16、Pigment Blue 60、Solvent Blue 35、Solvent

nt Blue 63、Solvent Blue 68、Solvent Blue 70、Solvent Blue 83、Solvent Blue 87、Solvent Blue 94、Solvent Blue 97、Solvent Blue 122、Solvent Blue 136、Solvent Blue 67、Solvent Blue 70等が挙げられる。

[0040] 緑色が目的色の場合はPigment Green 7、Pigment Green 10、Pigment Green 18、Pigment Green 36、Solvent Green 3、Solvent Green 5、Solvent Green 20、Solvent Green 28等を使用することができる。

[0041] 黄色が目的色の場合はSolvent Yellow 163、Pigment Yellow 24、Pigment Yellow 108、Pigment Yellow 193、Pigment Yellow 147、Pigment Yellow 199、Pigment Yellow 202、Solvent Yellow 163、Pigment Yellow 24、Pigment Yellow 108、Pigment Yellow 193、Pigment Yellow 147、Pigment Yellow 199、Pigment Yellow 202、Pigment Yellow 93、Pigment Yellow 94、Pigment Yellow 95、Pigment Yellow 128、Pigment Yellow 155、Pigment Yellow 166、Pigment Yellow 180、Pigment Yellow 120、Pigment Yellow 151、Pigment Yellow 154、Pigment Yellow 156、Pigment Yellow 175、Pigment Yellow 181、Pigment Yellow 12、Pigment Yellow 198等が挙げられる。

[0042] 赤色が目的色の場合はPigment Red 1, Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 17, Pigment Red 37, Pigment Red 37, Pigment Red 48:1, Pigment Red 48:3, Pigment Red 50:1, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, 68Solvent Red 135, Solvent Red 179, Pigment Red 123, Pigment Red 149, Pigment Red 166, Pigment Red 178, Pigment Red 179, Pigment Red 190, Pigment Red 194, Pigment Red 224, Red 216, Solvent Red 149, Solvent Red 150, Solvent Red 52, Solvent Red 207等が挙げられる。

[0043] その他下記の紫、オレンジ、茶色、黒などの着色剤も使用できる。例えば、Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Violet 29, Pigment Violet 32, Solvent Violet 13, Solvent Violet 36, C. I. Pigment Orange 1, C. I. Pigment Orange 5, C. I. Pigment Orange 13, C. I. Pigment Orange 17, C. I. Pigment Orange 40, C. I. Pigment Brown 23等がある。なお、以上の着色剤は、通常、固形エポキシ樹脂（A）100質量部に対して、0.001～30質量部の範囲で用いられ、単独で用いても2以上混合することもできる。

[0044] また、消泡剤には、公知のものを使用でき、例えば、シリコーン系、炭化水素系、アクリル系等を挙げることができる。

[0045] 溶剤としては、有機溶剤が好適であり、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、キシレン等の芳香族炭化水素類、

メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール、などのアルコール類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類等を挙げることができる。有機溶媒を用いる場合には、その使用量は、固形エポキシ樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは10～500質量部、より好ましくは10～100質量部、更に好ましくは30～50質量部である。

[0046] 上記した本発明の実施形態例に係る熱硬化性組成物の製造方法は、特定の方法に限定されないが、例えば、上記各成分を所定割合で配合後、室温にて三本ロールにより混合分散させて製造することができる。

[0047] [硬化物（硬化膜）、プリント配線板及びその製造方法]

本発明に係るプリント配線板は、本発明の熱硬化性樹脂組成物の硬化膜を有するプリント配線板である。なお、プリント配線板には、電子部品が未装着のもの及び装着済みのもののいずれをも含む。

[0048] 硬化膜を形成するには、上記のようにして得られた本発明の実施形態例に係る熱硬化性樹脂組成物を、例えば、銅箔をエッチングして形成した回路パターンを有するプリント配線板（基板）上に、スクリーン印刷法、カーテンコート法、ロールコート法、スプレーコート法等を用いて所望の厚さに塗布し、60～80℃程度の温度で15～60分間程度加熱する予備乾燥を行う。その後、塗布した熱硬化性樹脂組成物を、130～170℃の熱風循環式の乾燥機等で5～80分間ポストキュアを行うことにより、プリント配線板上に目的とするソルダーレジスト膜を形成させることができる。なお、塗布方法としては、上記のように、スクリーン印刷法による塗布方法が好適である。

[0049] この様にして得られた本発明の硬化膜は、優れた耐屈曲性、塗膜硬度、及

び電気絶縁性を有する。塗膜硬度（J I S K-5600-5-4）は、加熱条件にも依存するが、通常2H～6Hの範囲内である。また、表層電気絶縁抵抗（J I S C 5016）は、通常 $1.1 \sim 2.2 \times 10^{12} \Omega$ の範囲であり、層間電気絶縁抵抗（J I S C 6471）は、通常 $0.6 \sim 1.2 \times 10^{12} \Omega$ の範囲である。

[0050] 上述のようにして得られた硬化膜にて被覆されたプリント配線板に、噴流はんだ付け方法、リフローはんだ付け方法等により電子部品がはんだ付けされることで、電子回路ユニットが形成される。

[0051] [反射シート]

[0052] また、上記した本発明の熱硬化性樹脂組成物に、さらにルチル型酸化チタン等の酸化チタンを配合することで、白色の熱硬化性樹脂組成物とし、この白色の熱硬化性樹脂組成物をシート状のベースフィルム上に塗布して反射シートを得ることができる。例えば、上記反射シートを、太陽電池モジュールの裏面側、すなわち日射を受ける表面とは反対側の表面上に配置する。すると、太陽電池モジュールの発電素子に受光されずに太陽電池モジュール内を透過した太陽光が、上記反射シートにより反射されて太陽電池モジュールの裏面側から再度太陽電池モジュール内部に戻されるので、太陽電池モジュールの発電効率が向上する。なお、太陽電池モジュール裏面への反射シートの設置方法には、例えば、接着剤や接着用テープを用いて太陽電池モジュール裏面に直接貼り合わせる方法が挙げられる。この場合の酸化チタンの配合料としては、固形エポキシ樹脂（A）100質量部に対して、30～250質量部、50～220質量部、更には、150～200質量部の範囲が好ましい。

[0053] 白色の熱硬化性樹脂組成物が塗工されるベースフィルムの材料は、特に限定されないが、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリビニルフロライド（PVF）、フッ化エチレン・プロピレンコポリマー（FEP）、ポリテトラフロロエチレン（PTFE）、アラミド、ポリアミド・イミド、エポキシ、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエチレンナフタレート（P

EN)、液晶ポリマー (LCP)等を挙げることができる。

- [0054] 白色の硬化性樹脂組成物を、シート状のベースフィルム上に塗工する方法は特に限定されず、上記と同様の方法を採用することが出来る。また、例えば、厚さ $40\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムの表面を3%硫酸で処理して表面を洗浄後、洗浄した表面に、スクリーン印刷等公知の印刷方法を用いて白色の硬化性樹脂組成物を所定の厚さ、例えば、硬化後の膜厚が $20\sim 23\ \mu\text{m}$ となるように塗工する。白色の硬化性樹脂組成物の塗工部位は、太陽電池モジュール裏面に対向したベースフィルム表面の全面または略全面について行なう。塗工後、 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で15～60分間程度加熱する予備乾燥を行う。次いで、 $130\sim 170^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で5～80分間ポストキュアを行うことにより、シート状のベースフィルム上に目的とする白色の膜を形成させることができる。

実施例

- [0055] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により制限されるものではない。

(1) 評価試料の作製方法

(1-1) 実施例1～13及び比較例1～5

表1に記載された組成比(重量比)で、各配合物を3本ロール(井上製作所製、S16)を用いて、大気雰囲気及び室温下で、混合分散させることにより、各熱硬化性樹脂組成物を調製した。次いで、各組成物を用いて以下の条件で硬化塗膜を作製した。

- [0056] <硬化塗膜形成方法>

プリント基板の表面にバフ研磨を施し、続いて3%硫酸水溶液にて洗浄後に乾燥を行うことにより表面処理を行った。その後、樹脂組成物を、スクリーン印刷法にてプリント基板に塗布し、塗膜を、熱風循環式乾燥炉(タバイエスベック製、(型番)PHH201)を用いて 70°C 20分間(炉内:25分)乾燥し、膜厚 $20\sim 23\ \mu\text{m}$ の乾燥塗膜を形成した。次いで、熱風循環式乾燥炉を用いて 150°C で10分間(炉内:15分)加熱硬化を行ない

、硬化塗膜を形成した。

(1-2) 実施例14～実施例16、比較例6及び比較例7 (反射シート)

表3に示される重量比で各配合物を3本ロールで混合分散させて、白色の硬化性樹脂組成物を調整した。厚さ38 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ製、「ルミラー」) の表面を3%硫酸水溶液で処理して表面を洗浄後、DRY膜厚が20～23 μ mとなるように白色の硬化性樹脂組成物を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの方の表面全体にスクリーン印刷法にて塗布し、上記(1-1)と同様のUV照射及び加熱処理条件で硬化塗膜を作製し、試験片とした。尚、反射率に関しては、加速試験である環境放置に伴うポリエチレンテレフタレートフィルム自体の劣化の影響を除く為、ポリエチレンテレフタレートフィルムに代えてガラス板 (1.2mm厚) 上に同様な方法にて硬化塗膜を形成し評価した。

[0057] (2) 評価方法

(2-1) 保存安定性

上記樹脂組成物をブルックフィールド粘度計にて粘度測定 (25℃) を行い、恒温槽にて50℃-7日間後の増粘率を求め、以下の基準により評価した。

[0058] 増粘率 ◎ : 1.1未満、○ : 1.1以上-1.2未満、△ : 1.2以上-1.5未満、× : 1.5以上

[0059] (2-2) 耐屈曲性

片面に銅箔を有するフレキシブル基板 (新日鐵化学製 エスパネックス 厚さ50 μ m、銅箔厚18 μ m) に上記方法により硬化塗膜を形成した試験片を円筒形マンドレル法 (JIS K5600-5-1に準拠) により、塗膜の柔軟性を目視及びx200の光学顕微鏡で観察し、以下の基準により評価した。

[0060] ○ : 直径4mm以下で異常なし、△ : 直径6mmで異常なしだが、直径4mm以下でクラック、剥離等の異常あり、× : 直径6mm以上でクラック、剥離等の異常あり

[0061] (2-3) 塗膜硬度

銅箔上の硬化塗膜の鉛筆硬度を、J I S K-5600-5-4の試験方法に従って評価した。なお、塗膜硬度は、上記硬化塗膜形成方法における、70℃20分の加熱後と、150℃20分の加熱後の両方で測定した。

[0062] (2-4) 解像性

スクリーン印刷装置（東海精機社製、S E R I A）を用いて、塗膜の滲みを生じないで円形のパターンを形成できる最小開口径（ ϕ ）を解像性の値とした。

[0063] (2-5) 電気絶縁性

(2-5-1) 表層電気絶縁抵抗

J I S C 5016に記載の電気絶縁性テストクーポンをエッチングによって作製した（新日鐵化学製 エスパネックス 厚さ50 μ m、銅箔厚18 μ m）。そのテストクーポンに上述の方法により熱硬化性樹脂組成物を塗膜形成（厚さ20 μ m）したものを用い、85℃、85% R. H. で1000時間加湿した後の電気絶縁抵抗を、DC100V印加して測定した。

[0064] (2-5-2) 層間電気絶縁抵抗

J I S C 6471に記載の円形電極（ ϕ 83mm）テストクーポンをエッチングによって作製した（新日鐵化学製 エスパネックス 厚さ50 μ m、銅箔厚18 μ m）。当該電極に上述の熱硬化性樹脂組成物を塗膜形成（厚さ40 μ m）した後、同クーポン上に銀ペースト（タムラ化研（株）製、アルゼライト）を円形状に塗布（ ϕ 50mm）、乾燥したものを用い、85℃、85% R. H. で1000時間加湿した後の電極間の層間電気絶縁抵抗を、DC100V印加して測定した。

[0065] (2-6) 反射率

分光光度計U-3410（（株）日立製作所製： ϕ 60mm積分球）を用いて、硬化塗膜を被覆した試験片の450nmにおける反射率を測定した。また、「初期」とは評価試験片作製直後、「加温加湿後」とは評価試験片を作製後、85℃、85% R Hにて、1000時間放置後を意味する。

[0066] (3) 評価結果

各熱硬化性樹脂組成物の評価結果を以下の表 1 及び表 2 に示した。表 1 及び表 2 から明らかなとおり、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、いずれも、保存安定性及び解像性に優れていることが分かる。さらに、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の硬化塗膜は、いずれも、耐屈曲性が優れている。また、塗膜硬度は 70℃-20 分の条件で 2H 以上、150℃-10 分の条件で 4H 以上であり、塗膜硬度も優れていることが分かる。また、いずれも、表層絶縁抵抗は $1.2 \times 10^{12} \Omega$ 以上、層間絶縁抵抗は $0.7 \times 10^{12} \Omega$ 以上であり、良好な電気絶縁性を示した。

一方、比較例 1 では、液状エポキシ樹脂を用いていることから、保存安定性、耐屈曲性、及び解像性に劣る結果となっている。比較例 2 では、酸無水物系硬化剤の酸無水物基が、前記固形エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して、0.5 当量未満であることから、耐屈曲性及び塗膜硬度が劣る結果となっている。比較例 3 では、酸無水物系硬化剤の酸無水物基が、前記固形エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して、1.5 当量を超えていることから、保存安定性及び耐屈曲性が劣っている。比較例 4 では、硬化促進剤を含まないことから、保存安定性は良好であるが、耐屈曲性及び塗膜硬度が劣っており、表層絶縁抵抗及び層間絶縁抵抗については測定不可能な状況であった。比較例 5 では、粉末ウレタン樹脂を含まないことから、耐屈曲性に劣る結果となっている。

表 1 から明らかなとおり、硬化剤として上記一般式 (i i) で表される化合物及び／又は (i i i) で表される化合物を含む場合においては、特に保存安定性に優れていることが分かる。また、シリカ粒子を含む実施例 9～実施例 12 については、解像性が特に良好であり、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物のうちでも、特にスクリーン印刷法用として好適であることが分かる。

さらに、表 3 から明らかなとおり、本発明の硬化性組成物の硬化物は、優れた反射率を有し、塗膜硬度、耐屈曲性も良好であることから、太陽電池モ

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
固形エポキシ樹脂(A)	エポコート1001		450	450	450	450
	エポコート1004					
	YDF-2001					
	ST-5080					
	合成樹脂1					
(A)の比較化合物	エポコート828	180				
酸無水物系硬化剤(B)	リカシッドMH-700G	160	50	300	160	160
	リカシッドTMTA-C					
硬化促進剤(C)	TTP-K	0.5	0.5	0.5		0.5
	HIPA-2P4MHZ					
	NIPA-2P4MHZ					
粉末ウレタン樹脂(D)	RHC-730	40	40	40	40	
シリカ粒子(E)	R-974					
着色剤(F)	カーボンブラック	1	1	1	1	1
	R-680					
溶剤	ジエチレングリコールモノエチルエーテル7セフト		150	225	183	183
保存安定性		×	○	△	◎	○
耐屈曲性		×	△	△	×	×
塗膜硬度	70°C-20分	2H	B	2H	3B	2H
	150°C-10分	6H	3H	4H	HB	4H
解像性(μm)		600	300	300	300	300
表層絶縁抵抗($\times 10^{12} \Omega$)		1.2	0.8	1.2	—	1.3
層間絶縁抵抗($\times 10^{12} \Omega$)		1.1	1.2	0.8	—	0.9

[表3]

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例6	比較例7
固形エポキシ樹脂(A)	エポコート1001	225	100	100	100		450
	エポコート1004FS	900	600	600	600		
	エポコート828					180	
(A)の比較化合物	リカシットMH-700G	160	160	160	160	160	50
	リカシットTMTA-C						
樹脂合計							
硬化促進剤(C)	TPP-K	0.5	0.5			0.5	0.5
	HIPA-2P4MHZ			0.5			
	NIPA-2P4MHZ				0.5		
粉末ウレタン樹脂(D)	RHC-730	40	40	40	40	40	40
シリカ粒子(E)	R-974						
着色剤(F)	酸化チタンCR-80	1590	1253	1290	1290	510	750
溶剤	ジエチルグリコールモノエーテルセーフ	318	251	258	258		150
保存安定性		○	○	◎	◎	×	○
耐屈曲性		○	○	○	○	×	△
塗膜硬度	70℃-20分	2H	2H	2H	2H	2H	B
	150℃-10分	4H	4H	4H	4H	6H	3H
解像性	(μm)	300	300	300	300	600	300
反射率	初期	83	84	82	81	80	78
	加温・加湿後	80	80	80	80	76	75

[0067] (備考)

エポコート1001：上記一般式(i)で表わされる固形エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量450g/eq、軟化点64℃）

エポコート1004：上記一般式(i)で表される固形エポキシ樹脂（ジャ

パンエポキシレジン製、固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量900 g/e q、軟化点97℃)

エピコート1004FS：上記一般式(i)で表される固形エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン製、高純度固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量900 g/e q、軟化97点℃)

YDF-2001：上記一般式(i)で表される固形エポキシ樹脂(東都化成製、固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エポキシ当量500 g/e q、軟化点60℃)

ST-5080：上記一般式(i)で表される固形エポキシ樹脂(東都化成製、固形水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量600 g/e q、軟化点80℃)

合成樹脂1：下記方法により得られた、上記一般式(i)で表される固形エポキシ樹脂

<合成樹脂1の合成方法>

YDF-2001(東都化成製 固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量500 g/e q、軟化点60℃)) 410重量部を、エピクロルヒドリン880重量部とジメチルスルホキシド600重量部との混合物に加え、溶解させた。次に、前記溶液を70℃でかきまぜながら、98.5重量%の水酸化ナトリウム50.6 gを100分間かけて添加したのち、さらに70℃で3時間反応を行った。次いで、過剰の未反応エピクロルヒドリン及びジメチルスルホキシドの大半を減圧下に留去し、副生塩とジメチルスルホキシドを含む反応生成物を、メチルイソブチルケトン750 gに溶解させ、さらに30重量%水酸化ナトリウム水溶液10 gを加えて70℃で1時間反応させた。

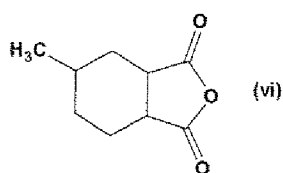
反応終了後、水200 gで2回洗浄したのち、分層し、油層よりメチルイソブチルケトンに留去させ、エポキシ当量290、加水分解性塩素含有量0.07重量%、軟化点64.2℃の合成樹脂1を得た。なお、上記加水分解性塩素含有量は、エポキシ樹脂をジオキサンに溶解し、1N-水酸化カリウ

ムのアルコール溶液を加え、還流状態で30分間加熱した際に脱離する塩素イオンを硝酸銀水溶液で滴定して定量し、エポキシ樹脂中の塩素原子の量を重量百分率で表した値である。

エピコート828：液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、エポキシ当量180 g/e q、粘度120ポイズ（25℃））

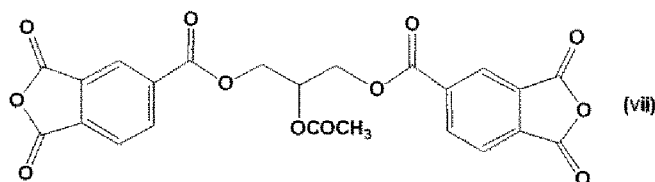
リカシッドMH-700G：下記式（vi）で表される硬化剤（新日本理化学株式会社製）

[化8]



リカシッドTMTC-C：下記式（vii）で表される硬化剤（新日本理化学株式会社製、酸無水物当量160 g/e q）

[化9]



TPP-K：硬化促進剤（テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、北興化学工業（株）製、酸無水物当量220 g/e q）

HIPA-2P4MHZ：上記一般式（ii）で表される硬化促進剤（日本曹達（株）製）

NIPA-2P4MHZ：上記一般式（iii）で表される硬化促進剤（日本曹達（株）製）

RHC-730：粉末ウレタン樹脂（大日精化（株）製）

R-974：シリカ粒子（日本アエロジル（株）製）

カーボンブラック：着色剤（電気化学工業（株）製、デンカブラック）

R-680：着色剤（石原産業（株）製）

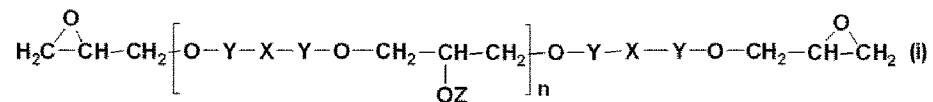
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート：溶剤（三洋化成工業
（株）製）

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（i）の構造を有する固形エポキシ樹脂（A）と、酸無水物系硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）と、粉末ウレタン樹脂（D）とが配合され、

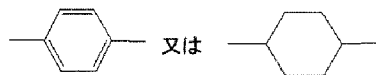
前記酸無水物系硬化剤の酸無水物基が、前記固形エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して、0.5～1.5 当量の範囲内であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

[化1]



（式中、X は $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を表し、Y は、

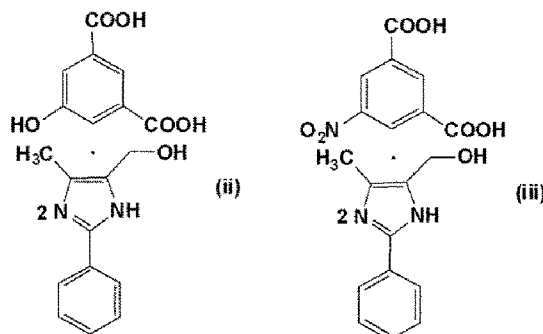
[化2]



を表し、Z は、水素原子又はグリシジル基を表し、n は 1～12 の整数を表す。）

[請求項2] 前記硬化促進剤（C）として、下記式（ii）で表される化合物及び／又は下記式（iii）で表される化合物を含む、請求項 1 に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[化3]



[請求項3] さらに、シリカ粒子（E）を含むことを特徴とする、請求項 1 又は

2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項4] さらに、着色剤（F）を含むことを特徴とする、請求項1～3何れかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項5] スクリーン印刷用である、請求項1～4何れかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項1～5いずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を基材上に塗布し、硬化して得られる硬化物。

[請求項7] 請求項6に記載の硬化物を用いたプリント配線板。

[請求項8] 前記着色剤（F）が酸化チタンである、請求項4に記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化物を皮膜とする反射シート。

[請求項9] 請求項1～5何れかに記載の熱硬化性樹脂組成物を、スクリーン印刷法により基板に塗布し、硬化させる工程を有することを特徴とする、プリント配線板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00(2006.01)i, C08G59/42(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, H05K1/03(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)

C08L63/00, C08G59/42, C08K3/36, C08L75/04, H05K1/03

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 Y	JP 9-64545 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 07 March 1997 (07.03.1997), claims; paragraphs [0013], [0018] to [0020], [0023] to [0026], [0030]; examples & US 5837155 A	1, 3-9 2
Y A	JP 2010-1465 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims; paragraphs [0028], [0066] (Family: none)	2 1, 3-9
A	JP 2010-37352 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), entire text (Family: none)	1-9

☒ 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
05 April, 2011 (05.04.11)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053648

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/56798 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 September 2000 (28.09.2000), entire text & JP 4237944 B & US 6716892 B1 & EP 1170315 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, C08G59/42(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i,
H05K1/03(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（I P C））

Int.Cl. C08L63/00, C08G59/42, C08K3/36, C08L75/04, H05K1/03

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X Y	JP 9-64545 A（太陽インキ製造株式会社）1997.03.07, 特許請求の 範囲、【0013】、【0018】－【0020】、【0023】－【0 026】、【0030】、実施例 & US 5837155 A	1, 3-9 2
Y A	JP 2010-1465 A（積水化学工業株式会社）2010.01.07, 特許請求の 範囲、【0028】、【0066】（ファミリーなし）	2 1, 3-9
A	JP 2010-37352 A（信越化学工業株式会社）2010.02.18, 全文（ファ ミリーなし）	1-9

☒ 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

0 5 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

大久保 智之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 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 請求項の番号
A	WO 00/56798 A1 (日本化薬株式会社) 2000.09.28, 全文 & JP 4237944 B & US 6716892 B1 & EP 1170315 A1	1-9