

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4501391号
(P4501391)

(45) 発行日 平成22年7月14日(2010.7.14)

(24) 登録日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl. F 1
CO8G 65/40 (2006.01) CO8G 65/40
CO8F 299/02 (2006.01) CO8F 299/02
CO8G 65/48 (2006.01) CO8G 65/48
CO8L 71/10 (2006.01) CO8L 71/10
CO9D 7/12 (2006.01) CO9D 7/12

請求項の数 18 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-340031 (P2003-340031)
 (22) 出願日 平成15年9月30日(2003.9.30)
 (65) 公開番号 特開2005-105115 (P2005-105115A)
 (43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)
 審査請求日 平成18年8月21日(2006.8.21)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100101465
 弁理士 青山 正和
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100106057
 弁理士 柳井 則子

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

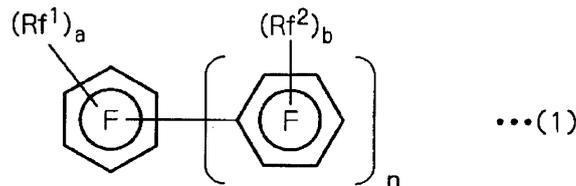
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

架橋性官能基(A)及びフェノール性水酸基を1個有する化合物(Y-1-1)並びに架橋性官能基(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、

下記式(1)

【化1】



10

[式中、nは0～2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)および

1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンのみを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られ

20

、架橋性官能基（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。

【請求項 2】

前記架橋性官能基（A）がエチニル基である請求項 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-1-1）が、4-（4-フルオロフェニルエチニル）フェノールまたは 3-エチニルフェノールである請求項 1 又は 2 に記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 4】

前記化合物（Y-2）が、ペンタフルオロフェニルアセチレンまたはペンタフルオロスチレンである請求項 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。

【請求項 5】

前記含フッ素芳香族化合物（B）が、ペルフルオロビフェニルである請求項 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】

4-（4-フルオロフェニルエチニル）フェノール、3-エチニルフェノール、ペンタフルオロフェニルアセチレン、ペンタフルオロスチレンから選ばれる少なくとも 1 種、前記含フッ素芳香族化合物（B）および 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンのみを、脱 HF 剤存在下に縮合反応させて得られる請求項 1 に記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 7】

前記化合物（Y-1-1）または前記化合物（Y-2）、ペルフルオロビフェニルおよび 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンのみを、脱 HF 剤存在下に縮合反応させて得られる請求項 1 に記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 8】

4-（4-フルオロフェニルエチニル）フェノール、3-エチニルフェノール、ペンタフルオロフェニルアセチレン、ペンタフルオロスチレンから選ばれる少なくとも 1 種、ペルフルオロビフェニルおよび 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンのみを、脱 HF 剤存在下に縮合反応させて得られる請求項 1 に記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 9】

4-（4-フルオロフェニルエチニル）フェノール、ペルフルオロビフェニルおよび 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンのみを、脱 HF 剤存在下に縮合反応させて得られる請求項 1 に記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 10】

ペンタフルオロフェニルアセチレン、ペルフルオロビフェニルおよび 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンのみを、脱 HF 剤存在下に縮合反応させて得られる請求項 1 に記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 11】

ペンタフルオロスチレン、ペルフルオロビフェニルおよび 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンのみを、脱 HF 剤存在下に縮合反応させて得られる請求項 1 に記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 12】

3-エチニルフェノール、ペンタフルオロフェニルアセチレン、ペルフルオロビフェニルおよび 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンのみを、脱 HF 剤存在下に縮合反応させて得られる請求項 1 に記載の架橋性含フッ素芳香族プレポリマー。

【請求項 13】

請求項 1～12 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 14】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 1 2 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布用組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 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 1 6】

膜中に空孔を含有する請求項 1 5 に記載の硬化膜。

【請求項 1 7】

請求項 1 5 又は 1 6 に記載の硬化膜を有する電子・電気部品。

10

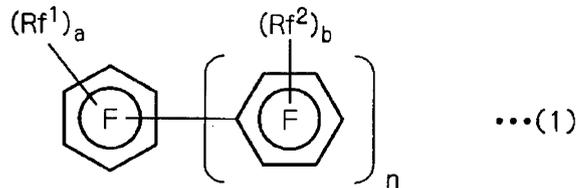
【請求項 1 8】

下記化合物 (Y)、下記化合物 (B) および下記化合物 (C) のみを、脱 H F 剤存在下に縮合反応させて得られ、架橋性官能基 (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。

化合物 (Y) は、架橋性官能基 (A) 及びフェノール性水酸基を 1 個有する化合物 (Y - 1 - 1) 並びに架橋性官能基 (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である。

化合物 (B) は、下記式 (1) で示される含フッ素芳香族化合物である。

【化 2】



20

[式中、n は 0 ~ 2 の整数、a、b はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、R f ¹ 及び R f 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。]

30

化合物 (C) は、1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンである。

【発明の詳細な説明】

【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。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。

【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、又、T F T 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に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、さらに好ましくは 350 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。

40

【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

50

、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。

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。)

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Tgを両立したPAEが提案されている(例えば、特許文献5参照。)

【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

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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

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。

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、そのガラス転移温度(以下、Tgという。)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。

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以上にするのは極めて困難である。

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。

【0005】

本発明は前記事情に鑑みてなされ、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提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記目的を達成するため、本発明は、架橋性官能基(A)及びフェノール性水酸基を1個有する化合物(Y-1-1)並びに架橋性官能基(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、

下記式(1)

【0007】

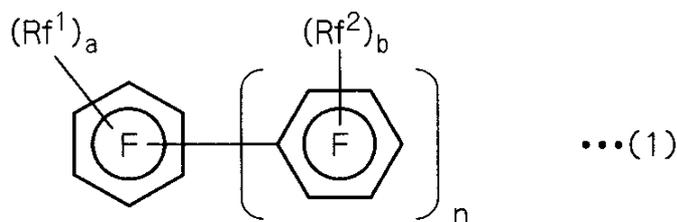
10

20

30

40

【化1】



【0008】

[式中、 n は0～2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)および

1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンのみを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られ、架橋性官能基(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。

本発明に係る架橋性含フッ素芳香族プレポリマーにおいて、前記架橋性官能基(A)がエチニル基であることが好ましい。

また、前記化合物(Y-1-1)が、4-(4-フルオロフェニルエチニル)フェノールまたは3-エチニルフェノールであることが好ましい。

また、前記化合物(Y-2)が、ペンタフルオロフェニルアセチレンまたはペンタフルオロスチレンであることが好ましい。

また、前記含フッ素芳香族化合物(B)が、ペルフルオロビフェニルであることが好ましい。

また、4-(4-フルオロフェニルエチニル)フェノール、3-エチニルフェノール、ペンタフルオロフェニルアセチレン、ペンタフルオロスチレンから選ばれる少なくとも1種、前記含フッ素芳香族化合物(B)および1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンのみを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られるものであることが好ましい。

また、前記化合物(Y-1-1)または前記化合物(Y-2)、ペルフルオロビフェニルおよび1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンのみを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られるものであることが好ましい。

また、4-(4-フルオロフェニルエチニル)フェノール、3-エチニルフェノール、ペンタフルオロフェニルアセチレン、ペンタフルオロスチレンから選ばれる少なくとも1種、ペルフルオロビフェニルおよび1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンのみを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られるものであることが好ましい。

また、4-(4-フルオロフェニルエチニル)フェノール、ペルフルオロビフェニルおよび1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンのみを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られるものであることが好ましい。

また、ペンタフルオロフェニルアセチレン、ペルフルオロビフェニルおよび1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンのみを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られるものであることが好ましい。

また、ペンタフルオロスチレン、ペルフルオロビフェニルおよび1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンのみを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られるものであることが好ましい。

また、3-エチニルフェノール、ペンタフルオロフェニルアセチレン、ペルフルオロビフェニルおよび1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンのみを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られるものであることが好ましい。

また、本発明の架橋性含フッ素芳香族プレポリマーは、下記化合物(Y)、下記化合物(B)および下記化合物(C)のみを、脱HF剤存在下に縮合反応させて得られ、架橋性

10

20

30

40

50

官能基 (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。

化合物 (Y) は、架橋性官能基 (A) 及びフェノール性水酸基を 1 個有する化合物 (Y - 1 - 1) 並びに架橋性官能基 (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である。

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。

化合物 (C) は、1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンである。

【0009】

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。

【0010】

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。

【0011】

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。

【0012】

この硬化膜において、膜中に空孔を含有してもよい。

【0013】

また本発明は、前記硬化膜を有する電子・電気部品を提供する。

【発明の効果】

【0014】

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 個以上有する化合物 (C) を用いて製造され、かつ架橋性官能基 (A) を有することにより、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。

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。

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】

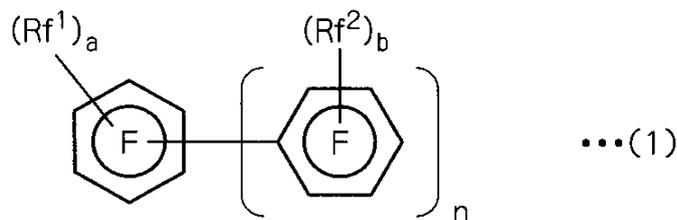
【0015】

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、架橋性官能基 (A) 及びフェノール性水酸基を有する化合物 (Y - 1) 並びに架橋性官能基 (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)

【0016】

【化 2】



【0017】

[式中、n は 0 ~ 2 の整数、a、b はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、Rf¹ 及び R

10

20

30

40

50

f^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 個以上有する化合物 (C) とを、脱 HF 剤存在下に縮合反応させて得られ、架橋性官能基 (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。

【0018】

本発明のプレポリマーは、フェノール性水酸基を 3 個以上有する化合物 (C) を用いて製造され、かつ架橋性官能基 (A) を有することにより、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 個以上有する化合物 (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。

架橋性官能基 (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。

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。

【0019】

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。

【0020】

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、これら Rf^1 及び Rf^2 の数 (a 及び 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が好ましく、特にペルフルオロベンゼン、ペルフルオロビフェニルが好ましい。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が最も好ましい。

【0021】

本発明において、フェノール性水酸基を 3 個以上有する化合物 (C) としては、多官能フェノール類が好ましい。具体例としては、トリヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシビフェニル、トリヒドロキシナフタレン、1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、トリス (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼン、テトラヒドロキシベンゼン、テトラヒドロキシビフェニル、テトラヒドロキシビナフチル、テトラヒドロキスピロインダノン類等が挙げられる。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く、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、トリヒドロキシベンゼンが最も好ましい。

【0022】

本発明のプレポリマーは、架橋性官能基 (A) を含有する。この架橋性官能基 (A) は

10

20

30

40

50

、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。

【0023】

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、極性基を含まない架橋性官能基(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架橋性官能基(A)を用いることが好ましい。

10

【0024】

架橋性官能基(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、エチニル基、1-オキソシクロペンタ-2,5-ジエン-3-イル基、シアノ基、アルコキシシリル基、ジアリールヒドロキシメチル基、ヒドロキシフルオレニル基等が挙げられる。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、エチニル基が好ましく、得られる硬化物が良好な耐熱性を有する点から、エチニル基が最も好ましい。

20

【0025】

本発明のプレポリマーにおける架橋性官能基(A)の含有量は、プレポリマー1gに対して架橋性官能基(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。この範囲を超えると硬化物の脆性が大きくなり、比誘電率が上昇することがある。また、この範囲より少ないと、硬化物の耐熱性及び耐溶剤性が低下することがある。

【0026】

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。

30

(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個以上有する化合物(C)と架橋性官能基(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個以上有する化合物(C)と架橋性官能基(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。

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)とを脱HF剤存在下に縮合反応させる。

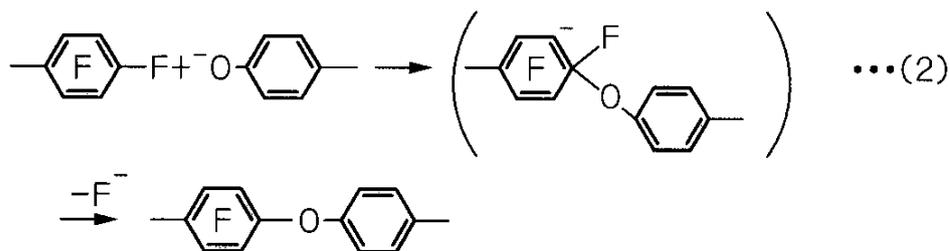
40

【0027】

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。また、化合物(C)及び/又は(Y-1)がオルト位置関係にある2個のフェノール性水酸基を有する場合には、同様の反応機構等により、下記式(3)に示すようにジオキシシキ骨格が生成する可能性がある。

【0028】

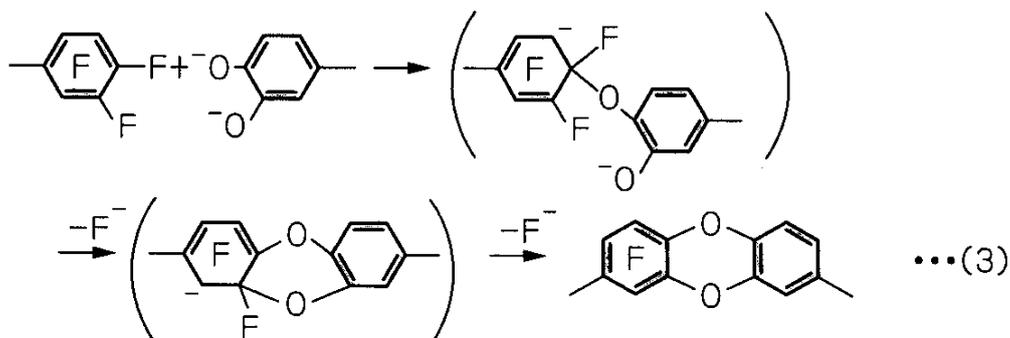
【化3】



【0029】

10

【化4】



20

【0030】

製造方法(i)で用いられる、架橋性官能基(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。

【0031】

架橋性官能基(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反応性二重結合を有するフェノール類、3-エチルフェノール、4-フェニルエチルフェノール、4-(4-フルオロフェニル)エチルフェノール等のエチル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。架橋性官能基(A)としてエチル基を有する芳香族化合物がより好ましい。

30

【0032】

架橋性官能基(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(フェニルエチニル)-5,5'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のビス(フェニルエチニル)ジヒドロキシビフェニル類、4,4'-ジヒドロキシトラン、3,3'-ジヒドロキシトラン等のジヒドロキシジフェニルアセチレン類等が挙げられる。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。

【0033】

40

製造方法(ii)で用いられる、架橋性官能基(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、架橋性官能基(A)と、ペルフルオロフェニル、ペルフルオロビ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)ペンタフルオロプロペン-1等の反応性二重結合を有する含フッ素アリール類、ペンタフルオロベンゾニトリル等のシアノ基を有する含フッ素アリール類、ペンタフルオロフェニルアセチレン、ノナフルオロビフェニルアセチレン等の含フッ素アリールアセチレン類、フェニルエチニルペンタフルオロベンゼン、フ

50

エニルエチニルノナフルオロビフェニル、デカフルオロトラン等の含フッ素ジアリールアセチレン類が挙げられる。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)としては含フッ素アリールアセチレン類が好ましい。

【0034】

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。

【0035】

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(ii)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。

【0036】

前記製造方法(i)及び(ii)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媒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。

【0037】

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3~24時間である。

【0038】

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。

【0039】

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。本発明における縮合反応では、含フッ素芳香族化合物(B)は通常二官能性化合物としてはたらく。従って、分子量のコントロールは、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。

【0040】

同様に、製造方法(ii)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、分子量のコントロールは、化合物(Y-2)が一官能性化合物として働く場合、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、化合物(Y-2)が二官能性化合物として働く場合、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

【0041】

また製造方法(i i)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。

10

【0042】

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(i 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0.5~2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。

20

【0043】

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(i i)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(i i)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(i i)によってプレポリマーを製造することが好ましい。

【0048】

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。

30

【0049】

本発明のプレポリマーは、硬化させるための架橋反応時、反応速度を上げる又は反応欠陥を低減させる等の目的で各種の触媒又は添加剤を用いることもできる。

本発明のプレポリマーが架橋性官能基(A)としてエチニル基を含有する場合には、触媒としてはアニリン、トリエチルアミン、アミノフェニルトリアルコキシシラン、アミノプロピルトリアルコキシシラン等のアミン類や、モリブデン、ニッケル等を含有する有機金属化合物等が例示できる。

40

【0050】

プレポリマーに加える添加剤としては、ビスシクロペンタジエノン誘導体が好ましい。エチニル基とシクロペンタジエノン基(1-オキソシクロペンタ-2,5-ジエン-3-イル基)は熱によりディールスアルダー反応で付加物を形成した後、脱一酸化炭素反応して芳香環を形成する。したがって、ビスシクロペンタジエノン誘導体を使用すると芳香環が結合部位である架橋又は鎖延長ができる。

【0051】

50

ビスシクロペンタジエノン誘導体の具体例としては、1, 4 - ビス(1 - オキソ - 2, 4, 5 - トリフェニル - シクロペンタ - 2, 5 - ジエン - 3 - イル)ベンゼン、4, 4' - ビス(1 - オキソ - 2, 4, 5 - トリフェニル - シクロペンタ - 2, 5 - ジエン - 3 - イル)ピフェニル、4, 4' - ビス(1 - オキソ - 2, 4, 5 - トリフェニル - シクロペンタ - 2, 5 - ジエン - 3 - イル)1, 1' - オキシビスベンゼン、4, 4' - ビス(1 - オキソ - 2, 4, 5 - トリフェニル - シクロペンタ - 2, 5 - ジエン - 3 - イル)1, 1' - チオビスベンゼン、1, 4 - ビス(1 - オキソ - 2, 5 - ジ - [4 - フルオロフェニル] - 4 - フェニル - シクロペンタ - 2, 5 - ジエン - 3 - イル)ベンゼン、4, 4' - ビス(1 - オキソ - 2, 4, 5 - トリフェニル - シクロペンタ - 2, 5 - ジエン - 3 - イル)1, 1' - (1, 2 - エタンジイル)ビスベンゼン、4, 4' - ビス(1 - オキソ - 2, 4, 5 - トリフェニル - シクロペンタ - 2, 5 - ジエン - 3 - イル)1, 1' - (1, 3 - プロパンジイル)ビスベンゼン等を挙げることができる。

10

【0052】

これらのビスシクロペンタジエノン誘導体のうち、耐熱性の観点から全芳香族骨格のビスシクロペンタジエノン誘導体が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0053】

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を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。

20

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。

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。

【0054】

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、双極子非プロトン系溶媒類、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、限外濾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。

30

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。

双極子非プロトン系溶媒類としては、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。

40

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。

エーテル類としては、テトラヒドロフラン、ピラン、ジオキサソラン、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、ジグライム、トリグライム等が挙げられる。

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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロ

50

ピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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。

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。

【0055】

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。

10

【0056】

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有する場合には、ベーク時の揮発を防止するために、溶液中で架橋性官能基(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。架橋性官能基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。

【0057】

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、プレポリマー中の架橋性官能基(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、ポット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。

20

【0058】

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架橋性官能基(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200～450で1～120分程度が好ましく、250～400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、オーブン、ファーンネス(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。硬化膜中の架橋性官能基(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。

30

40

【0059】

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。

【0060】

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

50

ミニウム系カップリング剤等が挙げられ、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。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メトキシシラン、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メ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。

【0061】

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に対して0.05~10質量%が好ましく、0.1~5質量%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。

10

【0062】

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、保護膜、燃料電池等の各種電池用膜材料、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、接着剤、繊維材、耐候性塗料、撥水剤、撥油剤、防湿コート剤、非粘着コート剤等が挙げられる。特に、電子デバイス用又は多層配線板用の絶縁膜、フィルム、又は光伝送体の用途が好ましい。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・電気部品を提供する。

20

【0063】

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(電気的・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、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。

30

【0064】

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、インターポザーなどの高密度配線板等が挙げられる。

【0065】

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。

40

【0066】

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などのそのものやその光伝送部分をいう。

【0067】

前記光伝送体で使用される光の波長は、600~1600nmの範囲内にあることが好

50

ましい。この中でも、レーザー等の部品の入手が容易であるので、650nm帯、850nm帯、1300nm帯又は1550nm帯が好ましい。

【0068】

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。

【0069】

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。

【0070】

（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。

【0071】

（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。

【0072】

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。

【0073】

（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。

【0074】

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

10

20

30

40

50

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。

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/又はホウ素をドーピングしたいわゆる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-ガラス(SOG)膜等が挙げられる。

【0075】

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。

10

【0076】

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。

(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、用いるガス組成などにより膜減りが発生する場合、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。

20

【0077】

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。

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、市販のバレル型、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。

30

【実施例】

【0078】

本発明を以下の実施例及び比較例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1~5及び例10~14が実施例、例6~9が比較例である。例1~9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10は硬化膜の接着性評価、例11が空孔導入硬化膜の作製、例12が絶縁膜特性の評価、例13がフィルムの作製及び特性評価、例14は(Y-1)と(Y-2)とを両方用いたプレポリマーの合成に関する。なお、例1~9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として、分子量、比誘電率、複屈折、Tg及び厚膜形成性の各測定項目は下記の方法により測定した。

40

【0079】

[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。

【0080】

50

[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%溶液を孔径0.5 μmの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 μmの硬化膜を形成した。スピン条件は1000~3000 rpm×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350×2時間、窒素雰囲気下でのファイナルベークを行った。続いて水銀プローバ（SSM社製、SSM-495）によるCV測定を行うことにより1 MHzの比誘電率を求めた。硬化膜厚さは分光エリプソメータによって求めた値を使用した。

【 0081 】

10

[複屈折]

前記と同様の方法により、石英基板上に厚さ2~5 μmの硬化膜を形成し、スラブ型光導波路を作製した。ファイナルベーク条件は、300で1時間とした。メトリコン社製のプリズムカブラ（モデル2010）により、膜面に対して垂直方向の偏光と、水平方向の偏光に対する屈折率をそれぞれ測定し、その差を求めた。なお、光の波長は1550 nmで測定を行った。

【 0082 】

[Tg]

前記のろ過して得たプレポリマーのシクロヘキサノン20%溶液をシリコンウェハ上にポッティングし、ホットプレートによる200×300秒のプリベークの後、縦型炉で350×1時間、窒素雰囲気下でのファイナルベークを行い、硬化膜を得た。シリコンウェハから硬化膜を掻き取りDSC測定を行ってTgを求めた。DSC測定において、40から400まで窒素雰囲気下、昇温速度10/分の条件でスキャンを行った。

20

【 0083 】

[厚膜形成性]

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40%溶液をシリコンウェハ上にスピンコートし、続いてホットプレートによる250×180秒のベークを行うことにより、厚さ約10 μmの硬化膜を形成した。硬化膜欠陥の有無を目視及び金属顕微鏡観察を行うことにより評価した。

【 0084 】

30

[例1] 化合物(B)、(C)及び(Y-1)を用いた、製造方法(i)によるプレポリマーの合成

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パイレックス（登録商標）製4つ口フラスコに、化合物(B)としてペルフルオロビフェニルの2.67 g、化合物(C)として1,3,5-トリヒドロキシベンゼンの0.50 g、N,N-ジメチルアセトアミド（以下、DMAcという。）の28 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カリウムの3.0 gを素早く添加し、攪拌を継続しながら60で4時間加熱した。次いで、化合物(Y-1)として4-(4-フルオロフェニルエチニル)フェノールの0.85 gをDMAcの6 gに溶かした溶液を添加し、さらに60で5時間加熱した。

40

その後、反応液を室温に冷却し、激しく攪拌した、0.5 N塩酸水約200 mLに徐々に投入すると微褐色粉状物が沈殿した。この微褐色粉状物をろ過し、さらに純水で5回洗浄した後に、80で15時間真空乾燥を行って3.4 gの白灰色粉末状のプレポリマーを得た。得られたプレポリマーはエーテル結合及び架橋性官能基(A)であるエチニル基を有し、分子量は9000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2.6、複屈折は0.002であった。DSC測定において転移点や発熱/吸熱ピークは観測されず、Tgは400以上であった。厚膜形成性評価において、クラック等の欠陥は観測されなかった。

【 0085 】

[例2] 化合物(B)、(C)及び(Y-2)を用いた、製造方法(ii)によるプレポ

50

リマーの合成

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パイレックス（登録商標）製4つ口フラスコに、化合物（Y-2）としてペンタフルオロフェニルアセチレンの0.57 g、化合物（C）として1,3,5-トリヒドロキシベンゼンの0.71 g、DMAcの3.0 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カリウムの0.4 gを素早く添加し、攪拌を継続しながら60 で5時間加熱した。次いで、化合物（B）としてペルフルオロビフェニルの3.00 gをDMAcの37.8 gに溶かした溶液を添加し、次いで炭酸カリウムの3.1 gを添加した。さらに60 で17時間加熱した。

その後、反応液を室温に冷却し、激しく攪拌した、0.5 N塩酸水約200 mLに徐々に投入すると微褐色粉状物が沈殿した。この微褐色粉状物をろ過し、さらに純水で2回洗浄した後に、80 で15時間真空乾燥を行って3.5 gの白灰色粉末状のプレポリマーを得た。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。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。

【0086】

【例3】化合物（B）、（C）及び（Y-2）を用いた、製造方法（ii）によるプレポリマーの合成

化合物（Y-2）としてペンタフルオロフェニルアセチレンの0.57 gの代わりに、ペンタフルオロスチレンの0.58 gを用いた以外は、例2と同様の方法にてプレポリマー粉末を得た。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に示す。

【0087】

【例4】化合物（B）、（C）及び（Y-2）を用いた、製造方法（ii）によるプレポリマーの合成

ジムロートコンデンサー、スターラーチップの付いた50 mL二つ口フラスコに、化合物（Y-2）としてペンタフルオロフェニルアセチレン（0.57 g）、化合物（C）として1,3,5-トリヒドロキシベンゼン（0.75 g）、化合物（B）としてペルフルオロビフェニル（3.00 g）、DMAc（38.97 g）を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で60 に加温し、炭酸カリウム（3.72 g）を素早く添加し、攪拌を継続しながら60 で22時間加熱した。

その後、反応液を室温に冷却し、激しく攪拌した、0.5 N塩酸水（150 mL）に徐々に投入すると微褐色粉状物が沈殿した。この微褐色粉状物をろ過し、さらに純水で2回洗浄した後に、80 で12時間真空乾燥を行って、3.10 gの白灰色粉末状のプレポリマーを得た。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。例1と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表1に示す。

【0088】

【例5】化合物（B）、（C）及び（Y-2）を用いた、製造方法（ii）によるプレポリマーの合成

ジムロートコンデンサー、スターラーチップの付いた50 mL二つ口フラスコに、化合物（Y-2）としてペンタフルオロフェニルアセチレン（1.15 g）、化合物（C）として1,3,5-トリヒドロキシベンゼン（0.65 g）、化合物（B）としてペルフルオロビフェニル（2.00 g）、DMAc（34.22 g）を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で60 に加温し、炭酸カリウム（3.23 g）を素早く添加し、攪拌を継続しながら60 で22時間加熱した。

その後、反応液を室温に冷却し、激しく攪拌した、0.5 N塩酸水（150 mL）に徐々に投入すると微褐色粉状物が沈殿した。この微褐色粉状物をろ過し、さらに純水で2回洗浄した後に、80 で12時間真空乾燥を行って、2.58 gの白灰色粉末状のプレポリマーを得た。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。例1と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表1に示す。

【0089】

[例6] 化合物(B)、(C)及び(Y-2)を用いた、製造方法(ii)によるプレポリマーの合成

化合物(C)として1,3,5-トリヒドロキシベンゼン(0.65g)の代わりに、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン(1.83g)を用いた以外は、例5と同様の方法にてプレポリマー粉末を得た。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。例1と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表1に示す。

【0090】

[例7(比較例)] 公知のプレポリマーの合成

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パイレックス(登録商標)製4つ口フラスコを窒素置換した後に、ペルフルオロビフェニルの2.51g、ジヒドロキシ-2,2-ジフェニルヘキサフルオロプロパンの1.68g、DMAcの40g及びトルエンの5gを仕込み、さらに炭酸カリウムの1.66gを仕込んだ。オイルバス上で、攪拌しながら5時間120で加熱した後に、炭酸カリウムの0.7gとフェニルエチニルフェノールの1.05gを投入し、さらに120で3時間加熱した。

反応液を室温に冷却し、激しく攪拌した、酢酸の8gを含む純水/メタノール(容積比約1/1)混合液500mLに徐々に投入すると、微褐色粉状物が沈殿した。この微褐色粉状物をろ過し、さらに純水で5回洗浄した後に80で15時間真空乾燥を行って、4.2gの微褐色粉末状のプレポリマーを得た。例1と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表1に示す。

【0091】

[例8(比較例)] 公知のプレポリマーの合成

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2Lパイレックス(登録商標)製4つ口フラスコに、ペンタフルオロフェニルアセチレンの14.45g、1,3,5-トリヒドロキシベンゼンの13.44g、DMAcの250.95g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カリウムの10.39gを素早く添加し、攪拌を継続しながら60で2.5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)の79gをDMAcの711gに溶かした溶液を添加し、次いで炭酸カリウムの55.87gを添加した。さらに60で14.5時間加熱した。

その後、反応液を室温に冷却し、激しく攪拌した、0.5N塩酸水約3Lに徐々に投入すると白色粉状物が沈殿した。この白色粉状物をろ過し、さらに純水で3回洗浄した後に、80で15時間真空乾燥を行って91.8gの白色粉末状のプレポリマーを得た。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。例1と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表1に示す。

【0092】

[例9(比較例)] 公知のプレポリマーの合成

特開平10-247646号公報の実施例8記載の方法に従い、ペルフルオロビフェニル及び1,3,5-トリヒドロキシベンゼンより、プレポリマーを合成した。例1と同様の評価を行い、基本特性評価結果を表1に示す。

【0093】

10

20

30

40

【表 1】

例番号	分子量	比誘電率	複屈折	Tg(°C)	厚膜形成性
1	9000	2.6	0.002	>400	欠陥なし
2	4000	2.5	-	>400	欠陥なし
3	4000	2.4	-	-	欠陥なし
4	8300	2.4	0.001	>400	欠陥なし
5	3300	2.5	0.001	>400	欠陥なし
6	4000	2.6	-	>400	-
7(比較)	5100	2.8	0.008	295	欠陥なし
8(比較)	5500	2.4	0.001	>400	クラック発生
9(比較)	10000	2.5	-	220	-

10

【0094】

表 1 の結果より、本発明のプレポリマーは、低誘電率、低複屈折、高 Tg 及び厚膜形成性を同時に有し、絶縁膜及び光学材料として有用であることが分かった。

【0095】

20

【例 10】硬化膜と基材との接着性

例 4 で得られたプレポリマーのシクロヘキサノン 20% 溶液（以下、溶液 4 という。）の一部を取り出し、アミノフェニルトリメトキシシランをプレポリマーに対して 2 質量% 添加して溶液 4 - 1 を得た。また、アミノフェニルトリメトキシシランに代わりに 3 - アミノプロピルトリエトキシシランをプレポリマーに対して 1 質量% 添加して溶液 4 - 2 を得た。次に、シリコンウェハ上に、溶液 4、溶液 4 - 1 及び溶液 4 - 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。

スピン回転数は湿潤膜厚が 500 nm 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 350 × 2 時間、窒素雰囲気下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 製チャンバーにてプレッシャークッカーテスト（121、100% RH、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。

30

溶液 4 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 4 - 1 及び 4 - 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。

【0096】

【例 11】空孔を含有する硬化膜の作製

40

例 5 で調整したプレポリマーのシクロヘキサノン 20% 溶液に、数平均分子量 3000 のポリ(ε-カプロラク톤)をプレポリマーに対して 25 質量% 添加し、溶解させた後、PTFE 製フィルター（ポア径 0.2 μm）でろ過して均一透明な溶液（以下、溶液 5 という。）を調整した。溶液 5 を 4 インチシリコンウェハ上にスピンコート、続いてベークを行って硬化膜を形成した。スピン条件は 2500 rpm × 30 秒とし、例 10 と同様にプリベーク、ファイナルベークした。得られた硬化膜の断面を SEM 観察した結果、ナノメートルオーダーの微小な空孔の存在が確認された。硬化膜の比誘電率は 1.8 であった。また、ゴバン目テープ剥離テストによる剥離や膜の破壊は見られなかった。

【0097】

【例 12】層間絶縁膜としての評価

50

溶液4、溶液4-1、溶液5より、以下の方法でシリコンウェハ/p-SiO(300nm)/プレポリマー絶縁膜(500nm)/p-SiN(50nm)/p-SiO(500nm)の積層膜を作製した。

p-SiO膜(膜厚300nm)を形成した4インチシリコンウェハ上に溶液をスピコートして膜厚500nmのプレポリマー絶縁膜を例1と同様に形成した。ついで、モノシラン、アンモニア及び窒素混合ガスによりシリコン窒化膜を50nm形成し、その後モノシランと二窒化酸素混合ガスにより500nm厚のシリコン酸化膜を形成した。

得られた積層体を窒素雰囲気下350℃で60分ベークを行い、熱ストレスによるクラック耐性を金属顕微鏡にて調べた。結果を以下に示す。

溶液4より形成された積層体は、クラックの発生及びその他の欠陥はなかった。

10

溶液4-1より形成された積層体は、クラックの発生及びその他の欠陥はなかった。

溶液5より形成された積層体は、クラックの発生及びその他の欠陥はなかった。

本例より、本発明のプレポリマーは、無機膜の積層が容易であり、層間絶縁膜としての適合性に優れることが判明した。

【0098】

[例13] プレポリマーフィルムの作製及び評価

例4で得られたプレポリマーの40%シクロヘキサノン溶液をシリコンウェハ上にスピコートし、続いてホットプレートによる100×180秒、200×180秒のプリベークの後、オープンで300×1時間、窒素雰囲気下のファイナルベークを行った。シリコンウェハより硬化膜を引き剥がすことにより、可とう性のある膜厚20μmの微褐色フィルムを得た。マックスサイエンス社製のTG-DTA装置を用いて、昇温速度10/分、窒素雰囲気下でTG(熱重量)測定を行ったところ、本フィルムの5%重量減少温度は約470℃であった。シイベルヘグナー社製の水分吸脱着測定装置(IGASORP)を用いて85%RHでの吸水率を測定したところ、0.2%であった。5mm×15mmの短冊状のサンプルを切り出し、マックスサイエンス社製のTMA装置を用いて、引っ張り荷重5g、昇温速度10/分の条件で室温から200℃までの線膨張係数を測定したところ、55ppmであった。本実施例より、本発明のプレポリマーを用いて高耐熱、低吸水性、低膨張係数のフィルムが得られることが分かった。

20

【0099】

[例14] 化合物(B)、(C)、(Y-1)及び(Y-2)を用いたプレポリマーの合成

30

ジムロートコンデンサー、スターラーチップの付いた50mL二つ口フラスコに、化合物(Y-2)としてペンタフルオロフェニルアセチレン(0.57g)、化合物(C)として1,3,5-トリヒドロキシベンゼン(0.75g)、化合物(B)としてペルフルオロピフェニル(3.00g)、DMAc(38.97g)を仕込み、攪拌しながらオイルバス上で60℃に加温し、炭酸カリウム(3.72g)を素早く添加し、攪拌を継続しながら60℃で18時間加熱する。次いで、化合物(Y-1)として3-エチニルフェノール(0.35g)を添加し、さらに5時間60℃での加温を継続する。

その後、反応液を室温に冷却し、激しく攪拌しながら0.5N硝酸水(150mL)に徐々に投入すると微褐色粉状物の沈殿が生成する。この沈殿物をろ過し、さらに純水で2回洗浄し、80℃で真空乾燥を行って白灰色粉末状のプレポリマーを得ることができる。得られたプレポリマーを用いて例1と同様に基本特性を評価すると、例1とほぼ同様の結果が得られる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 9 D 171/10 (2006.01) C 0 9 D 171/10
 H 0 1 L 21/312 (2006.01) H 0 1 L 21/312 A

(72)発明者 横塚 俊亮
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社 中央研究所内
 (72)発明者 伊藤 昌宏
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社 中央研究所内
 (72)発明者 鶴岡 薫
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社 中央研究所内

審査官 井津 健太郎

(56)参考文献 特開2002-356551(JP,A)
 国際公開第03/008483(WO,A1)
 特開平10-247646(JP,A)
 特開2003-217343(JP,A)
 特表平10-510580(JP,A)
 特表平05-506042(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
 C 0 8 G 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 8
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)