

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-526688
(P2012-526688A)

(43) 公表日 平成24年11月1日(2012.11.1)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B32B 15/08 (2006.01)	B 32 B 15/08	Q 4 F 1 O O
B32B 15/088 (2006.01)	B 32 B 15/08	R
H05K 1/03 (2006.01)	B 32 B 15/08	J
	HO 5 K 1/03	6 7 O A
	HO 5 K 1/03	6 1 O Q

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2012-510965 (P2012-510965)
(86) (22) 出願日	平成22年5月12日 (2010.5.12)
(85) 翻訳文提出日	平成23年12月7日 (2011.12.7)
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/034475
(87) 国際公開番号	W02010/132522
(87) 国際公開日	平成22年11月18日 (2010.11.18)
(31) 優先権主張番号	12/465,128
(32) 優先日	平成21年5月13日 (2009.5.13)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(74) 代理人	100140132 弁理士 竹林 則幸
(72) 発明者	クプサミー・カナカラジャン アメリカ合衆国オハイオ州43107. ダ ブリン. エイボンコート344 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フレキシブルプリント回路用の多層品

(57) 【要約】

ここで提供されているのは、1つの表面を有する、厚み 500 μ m 未満のポリマー複合フィルムの表面と接着接触する導電性金属層を含む多層品であって、前記ポリマー複合フィルムが、ポリマーとポリマー中に分散した複数の表面修飾された六方晶窒化ホウ素粒子とを含む多層品である。導電性金属層上へのフィルム流延方法が提供されている。

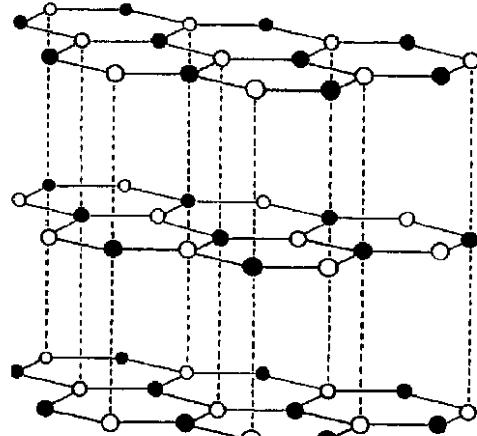


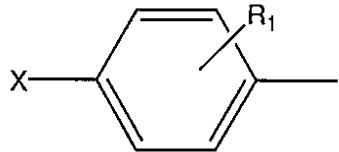
FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面を有する厚さ 500 μm 未満のポリマー複合フィルムの該表面と接着的に接触する導電性金属層を含む多層物品であって、ポリマー複合フィルムが、ポリマーと、表面および該表面に結合した置換フェニルラジカルを有する六方晶窒化ホウ素粒子を含む、上記ポリマー中に分散した複数の表面修飾六方晶窒化ホウ素 (SMhBN) 粒子とを含み、置換フェニルラジカルが、構造

【化 1】



10

(式中、XはNH₂ -、HO -、R²O C(O) -、R²C(O)O -、H₂SO₃ -、NH₂CO -、ハロゲン、アルキルおよび置換または未置換アリールから選択されるラジカルであり；R¹がアルキルまたはアルコキシであり、R²が水素、アルキルまたは置換または未置換アリールである)により表わされる、上記多層物品。

【請求項 2】

R¹が水素であり、XがNH₂ -である、請求項 1に記載の多層物品。

20

【請求項 3】

R¹が水素であり、XがHO -である、請求項 1に記載の多層物品。

【請求項 4】

ポリマーがポリイミドである、請求項 1に記載の多層物品。

【請求項 5】

ポリマーが硬化ポキシ樹脂組成物である、請求項 1に記載の多層物品。

【請求項 6】

SMhBN粒子が、0.5 ~ 50 μm の範囲内の粒子径を有する、請求項 1に記載の多層物品。

【請求項 7】

SMhBNの濃度が30 ~ 70 質量%である、請求項 6に記載の多層物品。

30

【請求項 8】

導電性金属層が銅である、請求項 1に記載の多層物品。

【請求項 9】

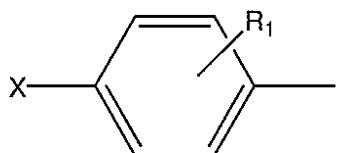
導電性金属層が離散的導電性経路の形をしている、請求項 1に記載の多層物品。

【請求項 10】

表面を有する厚さ 500 μm 未満のポリマー複合体フィルムの該表面上に導電性金属層を配列するステップと、続いて圧力または圧力および熱の組合せを印加してそれらの間で結合を生じさせるステップとを含む方法であって、ポリマー複合フィルムが、ポリマーと、表面および該表面に結合した置換フェニルラジカルを有する六方晶窒化ホウ素粒子を含む、上記ポリマー中に分散した複数の表面修飾六方晶窒化ホウ素粒子とを含み、置換フェニルラジカルが、構造

40

【化 2】



(式中、XはNH₂ -、HO -、R²O C(O) -、R²C(O)O -、H₂SO₃ -、NH₂CO -、ハロゲン、アルキルおよび置換または未置換アリールから選択されるラジカルであり；R¹がアルキルまたはアルコキシであり、R²が水素、アルキルまたは置換または未置換アリールである)により表わされる、上記多層物品。

50

H_2CO^- 、ハロゲン、アルキルおよび置換または未置換アリールから選択されたラジカルであり； R^1 がアルキルまたはアルコキシであり、 R^2 が水素、アルキルまたは置換または未置換アリールである)により表わされる、上記方法。

【請求項 1 1】

R^1 が水素であり、 X が NH_2^- である、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

R^1 が水素であり、 X が HO^- である、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 3】

ポリマーがポリアミド酸である、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 4】

ポリマーが未硬化ポキシ樹脂組成物である、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 5】

$SMhBN$ の粒子径が、0.5 ~ 50 μm の範囲内にある、請求項 1 0 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連事案

本出願は、本出願と同日に出願された共同所有の出願 [代理人整理番号第 CL 4388 号、CL 4658 号および CL 4659 号] と関連するものである。

【0002】

本発明は、高濃度でポリマーに取込むために適している表面改質六方晶窒化ホウ素粒子の製造、およびフィルムならびに多層フレキシブルプリント回路の製造におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0003】

特許文献 1 (Meneghettiら) は、改善された熱伝導率をもつ試料を製造するためにポリマー中で最高 75 重量 % まで利用されるジルコン酸塩で処理された六方晶窒化ホウ素を開示する。

【0004】

特許文献 2 (Sainsbury ら) は、 NH_3 プラズマに対する曝露によるアミン (NH_2) 修飾 BN ナノチューブを開示する。ポリマー内への取込みが言及されている。

【0005】

特許文献 3 (Ishida) は、エポキシ樹脂内に取込まれた 1,4 フェニレンジイソシアネートで表面処理された窒化ホウ素を開示する。

【0006】

非特許文献 1 は、水溶液中のビニルモノマーの存在下における鉄粉末を用いたアリールジアゾニウム塩のレドックス活性化が、(Au、Zn、Ti、ステンレス鋼)、ガラス、カーボン (ナノチューブ) または PTFE などのさまざまな表面上に強くグラフトされた非常に均質な薄いポリマーフィルムを導くことを開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2007/0041918 号明細書

【特許文献 2】国際公開第 2008/140583 号パンフレット

【特許文献 3】米国特許第 6,160,042 号明細書

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献 1】Merellec ら、Chem. Mater. 2007, 19, 632
3 - 6330

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

エポキシ類およびポリイミド類は、プリント回路板内で構成要素として一般的に使用されている。電子回路内の素子の密度が増大するにつれて、熱管理がより大きな問題となる。50体積%以上の六方晶窒化ホウ素(hBN)粒子をポリマー中に取込むと、電気的絶縁を損なうことなく熱伝導率の増強が得られる。一般に、適切な分散および成形性を達成するためには、BN粒子の表面処理が必要となる。

【0010】

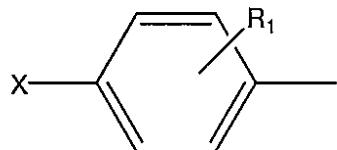
しかしながら、表面処理を行なっても、所与のポリマー内の改善された熱伝導率に必要とされるhBN粒子の高い充填率は、粘度の大幅な増加とそれに付随する加工性の劣化の原因となる。このことは、フレキシブルプリント回路板用の基板フィルムの生産において特に問題になる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、1つの表面を有する、厚み500μm未満のポリマー複合フィルムの表面と接着接触する導電性金属層を含む多層品であって、ポリマー複合フィルムが、ポリマーと、1つの表面ならびに表面に結合された置換フェニルラジカルを有する六方晶窒化ホウ素粒子を含む、ポリマー中に分散した複数の表面改質六方晶窒化ホウ素粒子とを含み、置換フェニルラジカルが、

【化1】

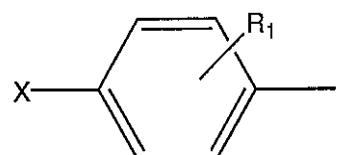


という構造により表わされ、式中XはNH₂-、HO-、R²OOC(O)-、R²C(O)O-、HSO₃-、NH₂CO-、ハロゲン類、アルキルおよび置換または未置換アリールから選択されたラジカルであり；R¹がアルキルまたはアルコキシであり、R²が水素、アルキルまたは置換または未置換アリールである多層品を提供する。

【0012】

本発明はさらに、1つの表面を有する厚み500μm未満のポリマー複合体フィルムの表面上に導電性金属層を被着させるステップとそれに続いて圧力または圧力と熱の組合せを適用してその間を結合させるステップとを含む方法であって、ポリマー複合フィルムが、ポリマーと、1つの表面ならびに表面に結合された置換フェニルラジカルを有する六方晶窒化ホウ素粒子を含む、ポリマー中に分散した複数の表面改質六方晶窒化ホウ素粒子とを含み、置換フェニルラジカルが、

【化2】



という構造により表わされ、式中XはNH₂-、HO-、R²OOC(O)-、R²C(O)O-、HSO₃-、NH₂CO-、ハロゲン類、アルキルおよび置換または未置換アリールから選択されたラジカルであり；R¹がアルキルまたはアルコキシであり、R²が水素、アルキルまたは置換または未置換アリールである方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0013】

【図1】六方晶窒化ホウ素粒子の構造の概略図である。

【図2A】受取ったままのhBNのプレートレット縁部の透過型電子顕微鏡写真(TEM)である(比較例A)。

【図2B】実施例1にしたがって製造されたSMhBNのプレートレット縁部のTEMである。

【図3A】実施例1のSMhBN中の基底面のTEMをプレートレット縁部から見た図である。

【図3B】実施例1のSMhBN内のプレートレット縁部のTEMを基底面から見た図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明では、hBN粒子の表面上に新しい化学種を生成しこれらの粒子をエポキシ類やポリイミド類などの熱硬化性ポリマーとの相容性が極めて高いものにし、フレキシブルプリント回路板のための堅牢なフレキシブル基板を提供する、hBN用の新規の処理が提供されている。

【0015】

本明細書中に一つの値範囲が提供されている場合には常に、別段の具体的記載のない限り、その範囲は、その端点を包含するように意図されている。

20

【0016】

一実施形態において、ポリマーは、熱硬化性ポリマーであるか、またはそれに対応する未硬化の(または未架橋の)熱硬化型ポリマー前駆物質である。前駆物質ポリマーを高温に付すと、それは架橋反応(または硬化反応)またはイミド化を受け、これにより流動性ポリマーおよび/または成形性ポリマーは非流動性、非成形性のポリマーに転換される。適切な熱硬化性ポリマーには、ポリイミドおよび硬化エポキシ樹脂が含まれるが、これらに限定されるわけではない。適切な熱硬化型前駆物質ポリマーとしては、ポリアミド酸およびエポキシドポリマーが含まれる。硬化プロセスには、架橋剤の添加が関与してもよいなくともよい。一部のポリマーの転換には架橋剤の添加が必要となる。

【0017】

「流動性」という用語は、せん断力が加わった場合に変位させられる粘性質量を意味する。「成形性」という用語は、造形品に成形可能でありかつ冷却、硬化またはイミド化のいずれかによりその形状に硬化されうるのに充分な時間その形状を保つ粘性質量を意味する。一般に、全ての成形性質量は流動性であるが、全ての流動性質量が成形性であるわけではない。成形性質量は一般に、非成形性であるものの流動性である質量に比べ、高い粘性を有する。

30

【0018】

ポリイミド類は、一般に溶融する前に分解する未架橋の熱可塑性ポリマーである。ポリイミドは、500という高い温度で流動を示さない。しかしながら、本明細書中で使用されているように、「熱硬化性ポリマー」という用語は、ポリイミド類を包含し、「熱硬化型ポリマー」という用語はポリアミド酸を包含する。

40

【0019】

本発明は、500μm未満の厚みを有するフィルムを提供する。フィルムは一般に、例えば、剥離表面上への溶融流延または溶液流延によって製造される。一実施形態において、フィルムは、10~100μmの範囲内の厚みを有する。さらなる実施形態では、フィルムは15~80μmの範囲内の厚みを有する。過度に薄いフィルムは、プリント回路板のための基板として使用するには不充分な堅牢度を示すかもしれない。過度に厚いフィルムは、フレキシブルプリント回路板用の基板として有用であるには不充分な可撓性を示すかもしれない。

【0020】

本明細書中に記載されている粘度は、Brookfield粘度計、DV-II+型、

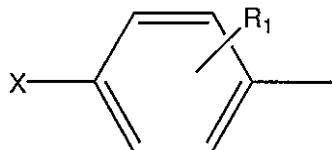
50

スピンドル # 28 を用いて A S T M D 2196 - 05 にしたがって室温で決定される。

【0021】

一態様において、本発明は、1つの表面と表面に結合された置換フェニルラジカルとを有する六方晶窒化ホウ素粒子を含む組成物（本発明中では S M h B N と呼ぶ）であって、置換フェニルラジカルが、

【化3】



10

という構造により表わされ、式中 X は NH_2^- 、 HO^- 、 $\text{R}^2\text{OC(O)}^-$ 、 $\text{R}^2\text{C(O)O}^-$ 、 HSO_3^- 、 NH_2CO^- 、 ハロゲン類、アルキルおよび置換アリールを含めたアリールから選択されたラジカルであり； R^1 が水素、アルキルまたはアルコキシであり、 R^2 が水素、アルキルまたは置換アリールを含めたアリールである組成物を提供する。

【0022】

一実施形態において、 R^1 は水素である。別の実施形態において、 X は NH_2^- または HO^- である。別の実施形態において、 X は NH_2^- である。別の実施形態において、 X は HO^- である。置換フェニルラジカルは h B N の表面に結合されている。

20

【0023】

六方晶窒化ホウ素粒子は、反応のための高い表面積を提供する多数の積層されかつ見当合せされたプレートレットからなる図 1 に示された構造により代表されるものとして公知である。白と黒の交互の円は、六方格子の形で配置された窒素およびホウ素原子を表わす。本明細書中で利用される h B N 粒子についての詳細な粒度制限はない。市販されている典型的な h B N 粒子は、約 0.7 マイクロメートル、約 10 ~ 12 μm および約 14 ~ 15 μm の粒度範囲内に入る。粒度が小さくなればなるほど、粒子は分散しにくくなる。一方、粒度が大きくなればなるほど、複合フィルムは、望ましくない表面粗度を示すかもしれない。

【0024】

一実施形態において、 S M h B N は、 S M h B N をベースとして 0.1 ~ 4.0 重量 % の範囲内の置換フェニルラジカル濃度を有する。

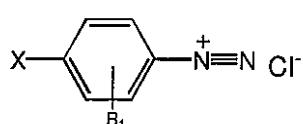
30

【0025】

別の態様では、本発明は、 S M h B N の生産方法において、金属鉄および希 H C l の存在下においてアルコール / 水溶液中の置換フェニルジアゾニウムクロリドと六方晶窒化ホウ素粒子とを反応させるステップと、そこから反応生成物を回収するステップとを含み、アルコール / 水溶液が少なくとも 50 体積 % の水濃度を有しつつ置換フェニルジアゾニウムクロリドが、

【化4】

40



という構造式により表わされ、式中 X は NH_2^- 、 HO^- 、 $\text{R}^2\text{OC(O)}^-$ 、 HSO_3^- 、 NH_2CO^- 、 ハロゲン類、アルキルおよび置換アリールを含むアリールから選択されており； R^1 がアルキルまたはアルコキシであり、 R^2 が水素、アルキルまたは置換アリールを含むアリールである方法を提供する。

【0026】

一実施形態において、水 / アルコール溶液は、少なくとも 80 体積 % が水である。

50

【0027】

適切な置換フェニルジアゾニウムクロリド類は、公知の方法を用いて製造されてよい。例えば4-アミノ-ベンゼンジアゾニウムクロリドの製造は、英国特許第1536320号明細書の中に記載されている。4-ヒドロキシ-ベンゼンジアゾニウムクロリドの製造は、Grieve et al. Helvetica Chimica Acta; English; 68; 1985; 1427~1443中に、そして4-カルボキシ-ベンゼンジアゾニウムクロリドの製造は、Weedon; American Chemical Journal; 33; 1905; 417中に記載されている。

【0028】

一実施形態において、反応混合物中のhBNに対する置換ベンゼンジアゾニウムクロリドのモル比は、0.005:1~0.1:1の範囲内にある。一実施形態において、鉄は、置換フェニルジアゾニウムクロリドの量に比べてモル過剰で添加される。さらなる実施形態において、鉄は粉末として添加される。さらにもう1つの実施形態において、鉄粉末は、少なくとも一次元で1~2mm未満である(10メッシュ)。

10

【0029】

hBNの表面上にある修飾剤の量は、hBNの表面積とフェニルラジカルの反応性によって左右される。電子供与基(例えばアミンまたはアルキル)を含むフェニルラジカルは反応度が高く、一方、電子求引基(例えばCOOHまたはOH)を含むフェニルラジカルは反応度が低い。所与のフェニルラジカルの取り込み量に対するhBN表面積の効果は、表1に示されている。

20

【0030】

【表1】

表1		
粒度 (hBN)	表面積 (m ² /g)	フェニルラジカル 濃度
NX1 (0.7μm)	20	1.93%
PT120 (12-13μm)	2.0	0.42%

30

【0031】

反応速度は、ラジカルの反応度および半減期、ならびに基板が反応を受ける可能性により支配されることが分かった。出発材料が同じ比率である場合、ヒドロキシフェニルラジカルの反応度が低くなると、より高い反応度のアミノフェニルラジカルに比べてhBNの置換フェニルラジカルの表面改質量は小さくなる。

【0032】

方法の一実施形態において、鉄は過剰に存在する。鉄は、ラジカルへのジアゾニウム塩の還元が起こる表面を提供すると考えられている。還元反応は、鉄が過剰に存在する場合、さらに高いレベルまで進むかもしれない。過剰の鉄は、ジアゾニウム塩の全量が還元されることを保証し、残留ジアゾニウム塩を有することに付随する爆発の危険を回避させる。

40

【0033】

希酸は、ジアゾニウム塩の反応速度を低減させて爆発の危険を削減する。本明細書中で開示されている方法については、希HCl(一実施形態では0.1~1.0M、さらなる実施形態では0.3~0.7M)で充分であることが発見された。ジアゾニウムクロリドが相対的安定性を有することから、爆発の可能性を回避するにはHClの使用が望ましい。

【0034】

一実施形態において、反応は室温で行なわれる。

【0035】

50

バッチプロセスの一実施形態においては、水／アルコール混合物中のhBNの分散と置換ベンゼンジアゾニウムクロリド水溶液が混合される。その後鉄粒子を混合物に加え、数分間攪拌し、続いてHClを加え、その後さらに約30分間攪拌する。反応混合物中のHClの濃度は0.1Mを超えない。

【0036】

一実施形態においては、鉄粒子を磁石で除去し、SMhBNを濾過と乾燥により単離させる。

【0037】

反応混合物を取扱い混合するのに適した粘度は、水とアルコールを組合わせることによって得られる。適切なアルコールとしては、メタノール、エタノールおよびプロパノールを含めたC₁ - C₆アルキルアルコールが含まれるが、これらに限定されない。50体積%を超えるアルコールの濃度は、粘度に及ぼす追加の効果はほとんどない一方で安全性上の問題を提起する。本明細書中で使用されるジアゾニウムクロリド組成物は特に溶解状態にない場合に本質的に不安定である。不安定化事象が万一発生した場合、アルコールなどの可燃性液体の存在は、火災に対し望ましくない燃料を追加するものと考えられる。

10

【0038】

一実施形態においては、水とアルコールの50/50の体積混合物が、表面改質反応用の溶媒として利用される。さらなる実施形態においては、80体積%の水と20体積%のメタノールの混合物が用いられる。

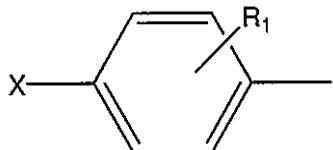
20

【0039】

別の実施形態において、ポリマーと、ポリマー中に分散した複数の表面改質六方晶窒化ホウ素粒子とを含み、表面改質六方晶窒化ホウ素粒子が、1つの表面と表面に結合された置換フェニルラジカルとを有する六方晶窒化ホウ素粒子を含むポリマー組成物を製造するためにSMhBNはポリマーと組合され、ここで置換フェニルラジカルは、

30

【化5】



30

という構造により表わされ、式中XはNH₂-、HO-、R²OOC(O)-、R²C(O)O-、HSO₃-、NH₂CO-、ハロゲン類、アルキルおよび置換アリールを含むアリールから選択されたラジカルであり；R¹はアルキルまたはアルコキシであり、R²は水素、アルキルまたは置換アリールを含むアリールである。

【0040】

一実施形態において、R¹は水素である。別の実施形態において、XはNH₂-またはHO-である。別の実施形態において、XはNH₂-である。別の実施形態において、XはHO-である。

40

【0041】

一実施形態において、ポリマーはポリアミド酸を含む。さらなる実施形態では、ポリアミド酸は溶解状態にある。別の実施形態において、ポリマーはポリイミドである。別の実施形態において、ポリマーは、液体状態または溶解状態のいずれかにあるエポキシ含有ポリマーである。別の実施形態では、ポリマーは硬化エポキシ樹脂である。

【0042】

ポリイミド化学は、当該技術分野において周知である。例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Technology中のBryantによる項目、DOI 10.1002/0471440264.ps272.pub2を参照のこと。縮合ポリイミドは通常、対応するポリアミド酸のイミド化によって製造される。適切なポリアミド酸組成物としては、適切な溶媒中の等モル量のジアミン

50

類とテトラカルボン酸二無水物類（または二無水物の酸エステルまたは酸ハロゲン化物エステル誘導体）の反応によって製造されたポリマーが含まれるが、これらに限定されない。一実施形態において、無水物部分はピロメリト酸二無水物（PMDA）、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、2,2'-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロプロパン二無水物（FDA）、および2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物類からなる群から選択される。

【0043】

適切なジアミン類としては1,4-フェニレンジアミン（PPD）、1,3-フェニレンジアミン（MPD）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-ODA）、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル（3,4'-ODA）、1,3-ビス-（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB-134）、1,3-ビス-（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB-133）、2,2'-ビス-（4-アミノフェニル）-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン（6FDAジアミン）、およびビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル（BAPE）が含まれる。

【0044】

形成されたポリアミド酸は、ホモポリマーまたは、重合のために2つ以上のジアミンおよび/または二無水物類が使用される場合にはランダムコポリマーのいずれかであってよい。過剰の第1のジアミンまたは第1の二無水物を用いて最初に重合を行い次にそれぞれ異なる二無水物またはジアミンを添加することにより、セグメント化されたコポリマーを形成させることができる。

【0045】

ポリアミド酸はさまざまな溶媒中のその溶解性のため、対応するポリイミドに比べはるかに加工性が高い。当該技術分野においては、ポリアミド酸組成物に対する任意の混合および形成作業を実施し、続いてイミド化を行なうことが一般的な実践方法である。ポリイミド類は、溶媒および高温に対する高い不活性を有するものとして周知である。

【0046】

エポキシ化学は、当該技術分野において周知である。例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Technology中のPhamおよびMarkによる項目、DOI 10.1002/0471440264.pst 119を参照のこと。「エポキシ樹脂」とは、硬化エポキシを意味するために用いられる当該技術分野の用語である。未硬化エポキシは、ポリマー鎖に沿って環状エポキシド基を有する。硬化エポキシは、圧倒的多数の環状エポキシド基が硬化剤（架橋剤としても公知）との反応を受けてポリマー鎖の間の架橋を形成し、その結果ポリマー鎖の剛性で実質的に不活性の3-D網状構造を形成するエポキシである。適切な未硬化エポキシ組成物は、1つ以上の多機能または二機能エポキシ樹脂類、エポキシ硬化剤、強化剤および硬化促進剤を含む。

【0047】

適切な多機能エポキシ樹脂類には、フェノール-ノボラックエポキシ、クレゾール-ノボラックエポキシ、ジアミノジフェニルメタンのテトラグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス（ヒドロキシルフェニル）メタン、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、ナフタレンエポキシ樹脂類、シアヌル酸のトリグリシジル誘導体、ビフェノールエポキシ誘導体が含まれるが、これらに限定されない。適切な二機能エポキシ樹脂類には、ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびビスフェノールSのグリシジルエーテル類、および脂肪族エポキシ類などの反応性希釈剤が含まれるが、これらに限定されない。

【0048】

エポキシ類のための適切な硬化剤としては、アミン類、アミド類、無水物類、ポリアミド類、ポリアミンアダクツ類、有機酸類、フェノール類およびフェノール樹脂類が含まれるが、これらに限定されない。フェノール硬化剤は、組成物の粘度および吸湿に対する効

10

20

30

40

50

果が穏やかであること、優れた電気的特性および高温機械的特性を有することから、特に好適である。適切なフェノール硬化剤としてはビスフェノールA、キシロック型フェノール樹脂、ジシクロペニタジエン型フェノール、テルペン修飾フェノール樹脂、フェノール樹脂およびポリビニルフェノールが含まれる。

【0049】

一実施形態においては、エポキシ組成物は同様に、5000～100000の範囲内の平均分子量を有しエポキシ樹脂溶液中に可溶であるポリマー強化剤も含む。適切なポリマー強化剤には、フェノキシ類、アクリル類、ポリアミド類、ポリシアネット類、ポリエスチル類およびポリフェニレンエーテル類が含まれるが、これらに限定されない。

【0050】

さらなる実施形態において、エポキシ組成物は硬化促進剤も含んでいる。適切な硬化促進剤としては、アミン、グアニジン、イミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフルオロホウ酸トリフェニルホスホニウムまたはそれらのエポキシアダクツが含まれるが、これらに限定されない。

【0051】

未硬化エポキシ類は、室温でのその固有の流動性またはさまざまな溶媒中でのその溶解性のため、対応する硬化エポキシに比べはるかに加工性が高い。当該技術分野においては、未硬化エポキシ組成物に対する任意の混合および形成作業を実施し、続けて硬化を行うことが一般的な実践方法である。硬化エポキシポリマーは、溶媒および高温に対する高い不活性を有するものとして周知である。

【0052】

一実施形態において、ポリマー組成物は、30～70重量%のSMhBNを含む。さらなる実施形態においては、ポリマー組成物は、40～65重量%のSMhBNを含む。一実施形態においては、SMhBNの平均等価球径は0.5μm～50μmの範囲内にある。さらなる実施形態では、SMhBNの平均等価球径は0.5～25μmの範囲内にある。

【0053】

凝集したSMhBNを崩壊させる必要はない。通常、SMhBNは容易に凝集しない。供給メーカーから凝集hBNとしてPT620が販売されている。一部の実施形態においては、熱伝導率が改善されていることを理由として凝集SMhBNが好まれる。SMhBNの凝集は、軟質または硬質であり得る。PT620を表面改質することにより硬質凝集が形成される。0.5～50マイクロメートルの範囲内の粒度を有する凝集が適切である。一実施形態において、ポリマー中に分散したSMhBNは、いわゆる多峰性粒度分布の特徴である複数の粒度分布ピークによって特徴づけされ得る。

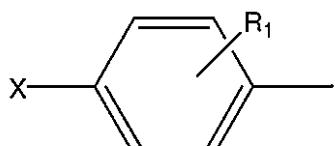
【0054】

等方的に平衡化された機械的特性および熱特性を有する表面の平滑なフィルムを作製するためには、フィルム厚の約1/10以下の粒度を有する粒子が望ましい。粒度を増大させると、異方性および表面の粗さがもたらされる。

【0055】

別の態様では、本発明は、溶媒を含むポリマー溶液と複数の表面改質六方晶窒化ホウ素粒子とを組合せるステップと、溶媒を抽出するステップとを含む方法であって、表面改質六方晶窒化ホウ素粒子が、1つの表面と表面に結合された置換フェニルラジカルとを有する六方晶窒化ホウ素粒子を有し、置換フェニルラジカルは、

【化6】



10

20

30

40

50

という構造により表わされ、式中 X は NH_2^- 、 HO^- 、 $\text{R}^2\text{OC(O)}^-$ 、 $\text{R}^2\text{C(O)O}^-$ 、 HSO_3^- 、 NH_2CO^- 、ハロゲン類、アルキルおよび置換アリールを含むアリールから選択されたラジカルであり； R^1 はアルキルまたはアルコキシであり、 R^2 は水素、アルキルまたは置換アリールを含むアリールである方法を提供する。

【0056】

一実施形態において、 R^1 は水素である。別の実施形態において、 X は NH_2^- または HO^- である。別の実施形態において、 X は NH_2^- である。別の実施形態において、 X は HO^- である。

【0057】

一実施形態において、この方法は、第 1 および第 2 の有機液体が混和性であり両方共ポリマーのための溶媒であることを条件として、第 1 の有機液体中の SMhBN の分散と第 2 の有機液体中のポリマーの溶液とを組合せるステップをさらに含む。

【0058】

ポリマーがポリアミド酸である場合、適切な有機液体としては、 N, N' -ジメチルアセタミド、 N, N' -ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン、テトラメチルウレア、ジメチルスルホキシド、およびヘキサメチルホスホラミドが含まれるが、これらに限定されない。

【0059】

ポリマーがエポキシ樹脂である場合、適切な有機液体としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトール、ブチルカルビトール、トルエンおよびキシレンが含まれるが、これらに限定されない。

【0060】

一実施形態において、 SMhBN は、 20 ~ 70 重量 % の範囲内の固体含有量で第 1 の有機液体中に分散している。さらなる実施形態において、固体含有量は、 30 ~ 40 重量 % の範囲内にある。分散は、任意の機械的搅拌器を用いて混合するだけで容易に達成される。

【0061】

一実施形態において、第 1 および第 2 の有機液体は両方共ジメチルアセトアミド (DMAc) であり、 SMhBN の濃度は 30 ~ 40 % である。この実施形態において、分散粘度は室温で 100 cP 未満である。100 cP 未満の粘度は、分散した SMhBN をポリマー溶液中で均質に混合するには不充分であることが多いということが発見された。さらなる実施形態では、 SMhBN の重量に基づいて約 5 ~ 20 重量 % のポリマーを添加することによって、 DMAc 中に、 SMhBN が 30 ~ 40 % のマスター・バッチが製造される。ポリマーの存在は粘度を 100 cP 超まで増大させ、ポリマーと SMhBN の良好な相互分散を可能にし、その結果、 96/4 ~ 80/20 の範囲内の相対的濃度の SMhBN / ポリマーを含むマスター・バッチが得られる。このように生産されたマスター・バッチは次にさらなるポリマー溶液と混合されて、ポリマー中の SMhBN の所望の最終濃度、すなわち、例えば全固形分に基づき 30 ~ 70 重量 % の範囲内の SMhBN 、一実施形態では全固形分の 40 ~ 65 重量 % の範囲内の SMhBN を生産することができる。一実施形態において、ポリマーはポリアミド酸である。一変形実施形態において、ポリマーは未硬化エポキシ樹脂である。

【0062】

ポリマー分散は、高せん断混合により生産される。適切な高せん断ミキサーとしては、ホモジナイザー (Silverston Mechanics Inc, East Long Meadow, MA より入手可) 、ブレンダー、超音波搅拌器、または粉碎媒体付きのロールミルが含まれるが、これらに限定されない。高せん断混合用の有機液体、 SMhBN およびポリマーを含む分散の粘度の適切な範囲は、 100 ~ 2000 cP の範囲内、好ましくは 200 ~ 1500 cP の粘度範囲内にあり得る。

【0063】

10

20

30

40

50

一実施形態においては、第2の有機液体は、液体ポリマー、例えば相対的に低い分子量および粘度を有する液体エポキシ樹脂であり得る。この方法において使用するのに適した液体エポキシ樹脂は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、エポキシ修飾液体ゴム、多価アルコールから誘導されたエポキシ樹脂例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどから作られる。アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートおよびアリルフェニルグリシジルエーテルなどの反応性希釈剤も同様に、SMhBNの分散を改善するために使用可能である。高せん断混合物に適した粘度は200～1500cpの範囲内にあることが発見された。分散が上述の粘度範囲内になるまでこれを希釈するために、溶媒を使用することができる。

【0064】

10

別の実施形態において、第2の有機液体はN,N'-ジメチルアセトアミド、N,N'-ジメチルホルムアミドまたはN-メチルピロリドンから選択され、ポリマーはその中に10～30重量%、好ましくは15～25重量%の範囲内の濃度で溶解される。第2の有機液体が液体ポリマーである場合、第1の有機液体との混和性を達成するために、液体ポリマーは、それらが組合されている場合第1の有機液体中に溶解させられる。一実施形態において、第1の有機液体と第2の有機液体は同じである。一実施形態において、第1および第2の有機液体はジメチルアセトアミド(DMAc)である。

【0065】

20

一実施形態において、フィルムの機械的特性を改善するために、二無水物がポリアミド酸SMhBN/ポリアミド酸分散中の二無水物部分に対応しており、イミド化ポリマーの分子量を増大させることが所望されるかもしれない。適切な方法は、10～25ミリグラムの数量で対応する二無水物(ポリアミド酸の一部)を添加し、分散中に無水物が完全に溶解するまで10分間分散を攪拌し、分散の粘度を測定することである。少量の無水物の添加、分散の混合および分散の粘度の測定は、60,000～150,000cpの範囲内の粘度および好ましくは75,000～100,000cpの範囲内の粘度が達成されるまで続行されるものとする。これらの粘度は一般に、フィルムの溶液流延とそれに続く堅牢で強いポリイミドフィルムに至るまでのイミド化のために適したポリアミド酸溶液に付随するものである。

【0066】

30

SMhBN/エポキシ分散の場合には、40～80重量%の範囲内、好ましくは50～70重量%の範囲内の全固形分含有量を有することが好ましい。同様に、100～2000cpの範囲内、好ましくは200～1500cpの範囲内の分散の粘度を有することが好ましい。

【0067】

40

複合材料を、フィルムまたはシート、棒材またはその他の素材形状へと整形し、それに続いて硬化、イミド化または流動性または成形性複合材料から非流動性、非成形性複合材料への遷移をもたらすためのその他の方法に付すことができる。未硬化複合材料の具体的特徴および構成要素に応じて、適切に成形性ある複合材料を得るために有機液体の少なくとも一部分を抽出することが望ましいこともある。抽出は、真空オープンまたは空気循環オープン内の加熱、または加熱されたドラム上での流延による蒸発を含む(ただしこれに限定されない)任意の便利な方法によって実施されてよい。

【0068】

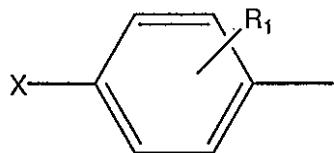
一実施形態において、第2の有機液体は液体ポリマーであり、第1の有機液体のみが抽出に付される。一実施形態においては、第2の有機液体は、ポリマー溶液のための溶媒であり、同様に抽出に付される。

【0069】

50

別の態様において、本発明は、ポリマーとポリマー中に分散した複数の表面改質六方晶窒化ホウ素粒子とを含む厚み500μmの未満のフィルムであって、表面改質窒化ホウ素粒子は、1つの表面と表面に結合された置換フェニルラジカルとを有する六方晶窒化ホウ素粒子を含み、置換フェニルラジカルは、

【化7】



という構造により表わされ、式中XはN H₂ -、H O -、R² O C (O) -、R² C (O) O -、H S O₃ -、N H₂ C O -、ハロゲン類、アルキルおよび置換アリールを含むアリールから選択されたラジカルであり；ここでR¹はアルキルまたはアルコキシであり、R²は水素、アルキルまたは置換アリールを含むアリールであるフィルムを提供する。

10

【0070】

一実施形態において、R¹は水素である。別の実施形態において、XはN H₂ -またはH O -である。別の実施形態において、XはN H₂ -である。別の実施形態において、XはH O -である。

【0071】

一実施形態において、ポリマーはポリアミド酸を含む。さらなる実施形態では、ポリアミド酸は溶解状態にある。別の実施形態において、ポリマーはポリイミドである。別の実施形態において、ポリマーは、液体状態または溶解状態のいずれかにあるエポキシ含有ポリマーである。別の実施形態では、ポリマーは硬化エポキシ樹脂である。

20

【0072】

一実施形態において、ポリマー組成物は、30～70重量%のS M h B Nを含む。さらなる実施形態においては、ポリマー組成物は、40～65重量%のS M h B Nを含む。一実施形態においては、ポリマー中のS M h B Nの平均等価球径は0.5μm～50μmの範囲内にある。さらなる実施形態において、ポリマー中のS M h B Nの平均等価球径は0.5～25μmの範囲内にある。一実施形態において、ポリマー中に分散したS M h B Nは、いわゆる多峰性粒度分布の特徴である複数の粒度分布ピークによって特徴づけされ得る。

【0073】

一実施形態において、フィルムはさらに有機液体を含む。一実施形態において、フィルムは成形性である。一変形実施形態において、フィルムは非成形性である。一般に成形性フィルムは、非成形性フィルムへの前駆物質である。一実施形態において、成形性フィルムはまず最初に成形され、次に单一の連続プロセスにおいて非成形性フィルムへと転換される。一変形実施形態において、成形性フィルムは例えば巻取材として製造される。巻取材は、2次加工業者へと移送され、2次加工業者は、成形性フィルムを複雑な形状へと成形し次に複雑な形状を保持しながら非成形性状態へと硬化またはイミド化させる。

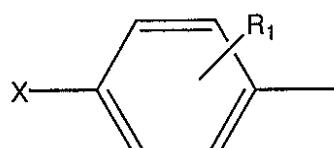
30

【0074】

さらなる態様において、本発明は、溶媒中のポリマーの溶液中の複数の表面改質六方晶窒化ホウ素粒子の分散を表面上に流延させるステップと、こうして流延された分散を粘性液体フィルムへと成形するステップと、溶媒を抽出して厚み500μm未満のフィルムを形成するステップとを含む方法であって、表面改質六方晶窒化ホウ素粒子が、1つの表面と表面に結合された置換フェニルラジカルとを有する六方晶窒化ホウ素粒子を含み、置換フェニルラジカルは、

40

【化8】



50

という構造により表わされ、式中 X は NH_2^- 、 HO^- 、 $\text{R}^2\text{OC(O)}^-$ 、 $\text{R}^2\text{C(O)O}^-$ 、 HSO_3^- 、 NH_2CO^- 、ハロゲン類、アルキルおよび置換アリールを含むアリールから選択されたラジカルであり； R^1 はアルキルまたはアルコキシであり、 R^2 は水素、アルキルまたは置換アリールを含むアリールである方法を提供する。

【0075】

一実施形態において、 R^1 は水素である。別の実施形態において、 X は NH_2^- または HO^- である。別の実施形態において、 X は NH_2^- である。別の実施形態において、 X は HO^- である。

【0076】

「流延」という用語は、ポリマー組成物を表面に適用しフィルムを形成させるプロセスを意味する。適切な流延プロセスには、調整可能なマイクロメーターフィルムアリケータ（ドクターブレード）、巻き線型測定棒（マイヤーロッド）、または大量生産において一般的に使用されるスロットダイが含まれるが、これらに限定されない。

10

【0077】

フィルム流延に適した組成物（「流延組成物」）は、有機液体、その中に溶解したポリマー、そしてその中に分散した複数の SMhBN 粒子を含む。一実施形態において、流延組成物は、第1の有機液体、第1の有機液体中に混和できる第2の有機液体、少なくとも第1または第2の有機液体中に溶解したポリマーの混合物およびその中に分散した複数の SMhBN 粒子を含むポリマー複合材料を含む。一実施形態において、ポリマーはポリアミド酸である。一変形実施形態において、ポリマーは未硬化ポキシドポリマーである。

20

【0078】

さらなる実施形態において、第1および第2の有機液体は同じである。さらなる実施形態において、第1および第2の有機液体は DMAc である。一変形実施形態において、流延組成物は、液体ポリマーとその中に混和可能な第1の有機液体の混合物、およびその中に分散した複数の SMhBN 粒子を含むポリマー複合材料を含む。さらなる実施形態において、第1の有機液体は DMAc である。さらにもう1つの実施形態において、液体ポリマーは液体エポキシドポリマーである。

20

【0079】

一実施形態において、流延組成物が流延される表面は、溶媒の抽出および硬化またはイミド化の後に流延フィルムとの接着接触を提供し、その結果硬化したまたはイミド化されたフィルムを含む層を少なくとも1層有する多層積層物を結果としてもたらすように選択される。一実施形態において、流延組成物はポリアミド酸を含み、適切な表面はポリイミドである。さらなる実施形態において、流延組成物はエポキシ樹脂を含み、適切な表面は硬化エポキシである。別の実施形態では、表面は金属箔の表面である。さらなる実施形態において、金属箔は銅箔である。

30

【0080】

金属箔上にフィルムを流延する場合、接着力を達成するように金属表面を粗化することができる。一実施形態において、流延は電着銅のつや消し側で行なわれる。一変形実施形態において、流延は、電着銅箔の光沢表面上で行なわれ、箔は剥離層として作用する。流延がつや消し表面上で行なわれる場合でも、ポリマーが完全に硬化またはイミド化されない場合であれば、2つの層を通常の方法で分離することがなお可能であるかもしれない。しかしながら、ポリマーが完全に硬化またはイミド化される場合、層は密に結合される。

40

【0081】

剥離層として使用するのに適したその他の材料としては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、およびポリカーボネートが含まれるが、これらに限定されない。

【0082】

このように流延されたフィルムの質は、コーティング組成物中の分散の均一性、閉じ込められた気泡の不在、分散の粘度、均一な厚みを生成するための流延組成物の計量精度などによって左右される。流延組成物の均一性は、一部には溶媒と樹脂による粒子の濡れの

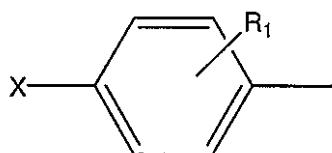
50

達成、そして一部には粒度および粒子凝集に左右される。中程度の粘度の樹脂溶液中の高せん断混合物を用いて粒子を分散させることができ。粒子は、低粘度ポリマー溶液中の分散の貯蔵中に沈殿する傾向をもつ。適切なエポキシコーティング組成物は、100~2000cpの範囲内の粘度を有する。適切なポリアミド酸コーティング組成物は、75000~100000cpの範囲内の粘度を有する。気泡は、真空下での搅拌により除去することができる。

【0083】

さらなる態様において、本発明は、1つの表面を有する、厚み500μm未満のポリマー複合体フィルムの表面上に導電性金属層を被着させるステップと、それに続いて圧力または圧力と熱の組合せを適用してそれらの間の結合をもたらすステップとを含む方法であって、ポリマー複合フィルムが、ポリマーと、1つの表面ならびに表面に結合された置換フェニルラジカルを有する六方晶窒化ホウ素粒子を含む、ポリマー中に分散した複数の表面改質六方晶窒化ホウ素粒子とを含み、置換フェニルラジカルが、

【化9】



20 という構造により表わされ、式中XはNH₂-、HO-、R₂OOC(O)-、R₂C(O)O-、HSO₃-、NH₂CO-、ハロゲン類、アルキルおよび置換アリールを含むアリールから選択されたラジカルであり；R₁がアルキルまたはアルコキシであり、R₂が水素、アルキルまたは置換アリールを含むアリールである方法を提供する。

【0084】

一実施形態において、R₁は水素である。別の実施形態において、XはNH₂-またはHO-である。別の実施形態において、XはNH₂-である。別の実施形態において、XはHO-である。

【0085】

一実施形態において、金属は銅である。さらなる実施形態において、銅は銅箔の形をしている。一実施形態において、導電性金属層は、導電性経路の形をしている。

【0086】

一実施形態において、この方法は、ポリマー複合フィルムと導電性金属層の間に接着剤層を配置するステップをさらに含んでいる。

【0087】

他の適切な導電性金属層としては、ステンレス鋼、銅合金、アルミニウム、金、銀、タンゲステン、ニッケルおよびその合金が含まれるが、これらに限定されない。

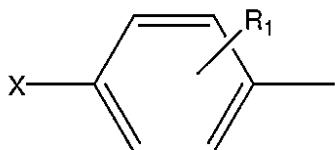
【0088】

接着剤層中で使用するための適切な材料としては、エポキシ類、アクリル類、フェノール、熱可塑性ポリイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリエステル、ポリアミド、ポリアミド-イミド類、ポリイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリエーテル-ケトン類、ポリエーテル-スルホン類および液晶ポリマー類が含まれるが、これらに限定されない。

【0089】

さらなる態様において、本発明は、1つの表面を有する、厚み500μm未満のポリマー複合フィルムの表面と接着接触する導電性金属の層を含む多層品であって、ポリマー複合フィルムが、ポリマーと、1つの表面ならびに表面に結合された置換フェニルラジカルを有する六方晶窒化ホウ素粒子を含む、ポリマー中に分散した複数の表面改質六方晶窒化ホウ素粒子とを含み、置換フェニルラジカルが

【化10】



という構造により表わされ、式中XはN H₂-、H O-、R² O C(O)-、R² C(O) O-、H S O₃-、N H₂ C O-、ハロゲン類、アルキルおよび置換アリールを含むアリールから選択されたラジカルであり；R₁がアルキルまたはアルコキシであり、R²が水素、アルキルまたは置換アリールを含むアリールである多層品を提供する。

10

【0090】

一実施形態において、R¹は水素である。別の実施形態において、XはN H₂-またはH O-である。別の実施形態において、XはN H₂-である。別の実施形態において、XはH O-である。

【0091】

一実施形態において、金属は銅である。さらなる実施形態において、銅は銅箔の形をしている。一実施形態において、導電性金属層は、導電性経路の形をしている。一実施形態において、この多層品は、ポリマー複合フィルムと導電性金属層の間に接着剤層をさらに含む。

20

【0092】

金属層は、銅、金、銀、タンクステンまたはアルミニウムを含む任意の金属で形成され得る。一実施形態において、金属層は銅箔である。銅箔は、電着または圧延銅箔を含めて当該技術分野で公知のあらゆる要領で作製することができる。

【0093】

一実施形態において、接着剤層は、熱可塑性ポリマーを含む。適切な熱可塑性ポリマーには、脂肪族ジアミン類と芳香族二無水物類を反応させることで作られるポリイミド類が含まれるが、これらに限定されない。誘電性接着剤層として有用な他の材料としては、ポリエチル、ポリアミド、ポリアミド-イミド類、ポリエーテルイミド類、ポリエーテル-ケトン類、ポリエーテル-スルホン類および液晶ポリマー類が含まれる。一変形実施形態において、接着剤層には、熱硬化性ポリマーが含まれる。適切な熱硬化性ポリマーには、エポキシ類、フェノール樹脂類、メラミン樹脂類、アクリル樹脂類、シアネット樹脂類およびそれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。一般に、接着剤層は3～35 μmの範囲内の厚みを有し、20で25～90 ppm/の面内熱膨張係数(CTE)を有する。

30

【0094】

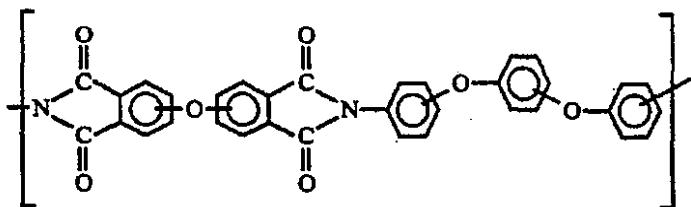
一実施形態において、接着剤層は、150～350のガラス転移温度を有するポリイミドを含む。一般的に、接合温度は、ガラス転移温度よりも20～50度高い。さらなる実施形態において、接着性ポリイミドは、50～90 mol%の脂肪族ジアミンと1～50 mol%の芳香族ジアミンを含むジアミン成分を伴う芳香族二無水物を縮合することにより合成される。さらなる実施形態において、脂肪族ジアミンは、ヘキサメチレンジアミン(HMD)であり、芳香族ジアミンは1,3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼンであり、芳香族二無水物は、150～200の範囲内のガラス遷移温度を有する、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸ポリマーとの組合せである。

40

【0095】

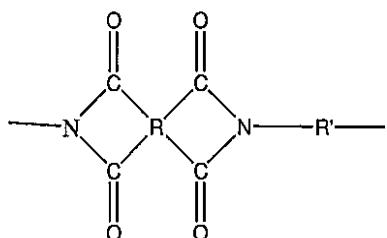
別の実施形態において、接着剤は、60～98モル%の

【化11】



という構造式Iの反復イミド単位と、2～40モル%の

【化12】



という構造式IIの他の反復イミド単位とを含むヒートシール可能なコポリイミドであり、式中Rはピロメリット酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物およびm-フェニレンビス(トリメリット酸)二無水物；からなる群から選択された四価の有機カルボン酸二無水物のラジカルであり、R'は、p-フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)フェニルエーテルおよびポリシロキサンジアミンからなる群から選択された二価の芳香族または脂肪族ジアミンのラジカルであるが、ただし、ここで構造式(I)の反復イミド単位が構造式(II)の反復イミド単位と異なることを条件とする。

【0096】

導電性金属層の厚みは、一般に2～500μmの範囲内にあり得、一実施形態において、導電性金属層の厚みは3～35μmの範囲内にある。一実施形態において、導電性金属層は、20で15～17ppm/の範囲内のCTEを有する銅箔である。

【0097】

導電層は、積層物の接着力を改善するため機械的または化学的に前処理され得る。当該技術分野において一般に実践される前処理としては、銅、亜鉛、クロム、スズ、ニッケル、コバルト、他の金属およびこれらの金属の合金の薄層の、接合表面に沿った浸漬被着；電着が含まれるが、これらに限定されない。表面の粗化以外に、化学的前処理は同様に、金属酸化物基の形成をもたらし、金属層と誘電性多層の間の接着力の改善を可能にするかもしれない。一実施形態において、前処理は、金属の両面に適用され、金属の両面について接着力の増強を可能にする。

【0098】

一実施形態においては、上述の流延組成物で金属、好ましくは銅の箔をコーティングすることによって、樹脂コーティングされた箔が製造される。一実施形態において、流延組

10

20

30

40

50

成物は、連続的プロセス内のコーティングと圧縮ロールの組合せを用いて、移動する銅箔上へと計量される。他の適切なコーティングプロセスは、ブレードまたはナイフコーティング、スロットまたは押し出しコーティング、グラビアコーティング、スライドコーティングそしてカーテンコーティングである。一実施形態において、コーティングされた箔は、典型的にはオープン内で乾燥されて未硬化コーティングの粘度を増大させ、それを部分的に硬化またはイミド化させていわゆるBステージ組成物を形成する。一実施形態において、プロセスは連続コーティングプロセスであり、Bステージ組成物でコーティングされた箔を、さらなる使用のためロール上に巻きつけることができる。一部の実施形態において、第1のコーティング層は完全に硬化され、その後、コーティングされた箔にさらに1つ以上の追加の層がコーティングされる。

10

【0099】

一実施形態において、導電性金属層は、乾式メッキまたは湿式メッキにより、フィルムの表面上に形成される。当該技術分野において公知の乾式メッキ法には、スパッタリングまたはイオンメッキが含まれる。湿式メッキでは、硬化した層の表面はまず最初に、過マンガン酸塩、亜クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸または硝酸などの酸化剤で粗化されて、導電性層を固着させるための起伏ある表面（「アンカー」）を形成する。その後、化学メッキと電気メッキを組合せた方法により、導体を形成することができる。

【0100】

しかしながら、形成された多層積層物を、プリント回路板の生産における出発材料として役立てることができる。プリント回路板は、金属表面に対するフォトレジスト材料の適用により製造される。ポジ型フォトレジストの場合、回路のパターンは、フォトレジストの表面上に光画像形成され、従ってポジ型フォトレジストが光重合される。光画像形成には、コヒーレントおよび／または非コヒーレント光源が関与し得る。1つの光画像形成方法は、フェーズマスクを通したものである。光重合パターンは、形成されるべき回路を複製する。光画像形成の後、樹脂コーティングされた箔は、未重合の感光性ポリマーを溶解させる溶媒に付される。このように処理された樹脂コーティング済み箔は次に、曝露された金属の化学的処理に付される。曝露された金属が化学的に除去された後、樹脂コーティング済み箔は、光重合された材料の層を除去するためイオンビームエッチングなどのエッチングに付され、その結果下にある導電性経路のパターンを露出させ、いつでも電子部品を収容できる状態となったプリント回路板を作る。このように形成されたプリント回路板は、上述のような多層プリント回路板のコア層として機能することができ、あるいは、単層プリント回路板としてとどまることもできる。コーティング組成物から製造されたコーティングの厚みおよびその硬化またはイミド化されたポリマーの性質に応じて、プリント回路板は剛性または可撓性であり得る。

20

【0101】

さらなる実施形態においては、硬化またはイミド化された層をドリル、レーザーなどでせん孔して、ビアホールまたはスルーホールを形成することができる。

【実施例】

【0102】

測定：

30

硬化されたフィルムのガラス転移温度(T_g)と面内熱膨張係数(CTE)を、IPC試験方法第2.4.24.5にしたがってThermal Mechanical Analyzerを用いて決定した。CTEは、フィルムの平面内で単一方向で決定した。フィルムのガラス転移、弾性率および損失弾性率を、IPC試験方法第2.4.24.4にしたがって、Dynamic Mechanical Analyzerを用いて決定した。

40

【0103】

フィルムの平面に対して垂直な熱伝導率を以下の関係式を用いて計算した：

$$\text{伝導率} = \text{拡散係数} \times C_p \times \text{嵩密度}$$

フィルムの比熱(C_p)を、標準的方法を用いるサファイア標準に対し示差走査熱量計

50

(DSC)を使用して測定した。厚み t と嵩密度($w / \{r^2 \cdot t\}$)の値は、室温測定に基づいている。

【0104】

熱拡散係数は、NETZSCH-Geraetebau GmbH、Selb、Germanyから入手可能なNetzs ch LFA 447 Nano Flash(登録商標)Xenon Flash Apparatusを用いて25で測定した。直径1インチ(25.4mm)の各打抜き試験片の両面に金の層をスパッタコーティングし、その後グラファイト層を噴霧した。こうして製造した試験片を、測定中に試験片の温度を一定に維持するため循環浴により冷却したホルダー内に取付けた。フラッシュランプ利得は、78~5000の範囲内で1260に設定した。10および66msのパルス幅を用いた。検出器は、液体窒素で冷却したIR検出器であった。各データポイントは、4つの試験片の平均を表わす。

10

【0105】

実施例1および比較例A:

100mlの脱イオン水と57mlの0.5M塩酸中に室温で8.0gのパラフェニレンジアミンを溶解させた。50mlの脱イオン水中に溶解させた亜硝酸ナトリウム5.1gを溶液に添加して、対応するジアゾニウムクロリドを作った。ジアゾニウム塩溶液を、200mlのメタノールおよび800mlの水中に分散させた25gのhBN(NX1 grade、Momentive Performance Materials、Strongsville、USA)を含む分散に添加した。鉄粉末(325メッシュ)6.0gグラムを分散に添加し、室温で攪拌した。5分後に、この分散に250mlの0.5M塩酸を添加し、さらに30分(min)間攪拌した。分散を濾過し、水、アンモニア溶液(1リットルの水中にアンモニア溶液25cc)そして次にメタノールで洗浄した。生成物を、真空オープン内において一晩100で乾燥させ、乾燥SMhBNを生成した。

20

【0106】

熱重量分析(TGA-10/分の加熱速度、空気雰囲気)は、このように製造した試験片が、250~600の間の重量損失に基づくSMhBNの重量に基づいて2.55重量%(wt-%)のアミノフェニル基を含むことを示した。SMhBNの飛行時間型二次イオン質量分光(TOF-SIMS)分析は、m/z 92および106で陽イオンピークを示した。92のm/zの陽イオンピークは、hBNの表面上の-C₆H₄-NH₂基の存在を確認した。106でのm/zイオンピークは構造-N-C₆H₄-NH₂に対応し、アミノフェニル基が共有結合を通してhBN内のN原子に付着されたことを確認している。

30

【0107】

図2aは、受取ったままのhBNのプレートレット縁部の透過型電子顕微鏡写真(TEM)である(比較例A)。図2bは、実施例1にしたがって製造されたSMhBNのプレートレット縁部のTEMである。2つの試料の事実上同一の外観は、hBNのプレートレット間のアミノフェニルラジカルのインターラーニングをほとんどまたは全く示していないかった。図1aおよび1bは、それぞれ3.55および3.46の「d」(0002)の間隔を示す。

40

【0108】

図3aは、実施例1のSMhBN中の基底面のTEMの、プレートレット縁部から見た図である。図3bは、実施例1のSMhBN中のプレートレット縁部のTEMの、基底面から見た図である。図3aおよび3bは縁部上には無いが基底面上にはある非晶質コーティングを示し、それゆえ、基底面上でのみ表面改質が起こったことを示す。

【0109】

実施例2~5

実施例1の手順にしたがったものの、パラフェニレンジアミン(PPD)の量は変えられた。亜硝酸ナトリウム、塩酸および鉄の量は、モルベースでパラフェニレンジアミンと比例して変更した。TGAから測定した重量損失データ(250~600)をhBN表

50

面上のアミノフェニルグラフトの量として取上げた。結果は表2に示されている。

【0110】

【表2】

表2				hBN表面上のアミノフェニル グラフトの量(wt.%)	
実施例	反応物質の量				
	PPD (g)	Na(NO ₂) (g)	Fe (g)		
2	1.0	0.638	0.75	0.38	
3	2.0	1.275	1.5	1.02	
4	4.0	2.55	3.0	1.93	
5	8.0	5.10	6.0	2.55	

【0111】

実施例6~8

異なるグレードのhBNを表面改質するために実施例1の手順を使用した。室温で50m1の脱イオン水と28.5m1の0.5M塩酸中に4.0gのPPDを溶解させた。50m1の脱イオン水中に溶解させた亜硝酸ナトリウム2.55gをこの溶液に添加して対応するジアゾニウムクロリドを作った。このジアゾニウム塩溶液を、100m1のメタノールおよび400m1の水中の25gの1グレードの六方晶窒化ホウ素(NX1、PT120 & PT620、Momentive Performance Materials、Strongsville、USA)を各々含む分散に添加した。鉄粉末(325メッシュ)3.0gグラムを各分散に添加し、室温で攪拌した。5分後に、各々の分散に125m1の0.5M塩酸を添加し、さらに30分間攪拌した。各分散を濾過し、水、1リットルの水とアンモニア溶液25ccからなるアンモニア溶液、その後メタノールで洗浄し真空オーブン内において100で乾燥させた。表面官能基の量を熱重量分析により決定した。結果は表3に示されている。

【0112】

【表3】

表3				
実施例	hBN グレード	粒度*(μm)	表面積*(m ² /g)	表面グラフト量(%)
6	NX1	0.7	20.0	1.93
7	PT120	12-13	2.0	0.42
8	PT620	16.0	4.4	0.52

*供給業者データ

【0113】

実施例9

実施例1に報告されているこの同じ手順を、hBN表面上でヒドロキシフェニルグラフトを行なうためにも使用した。PPDを同量のパラアミノフェノールで置換した。反応後、TGAにより、このように製造したSMhBNがその全重量に基づいて約0.51重量%のヒドロキシフェニル基を含んでいることが示された。SMhBNのTOF-SIMS分析は、m/z 93および107で陽イオンピークを示した。93での陽イオンピークは、hBNの表面上の-C₆H₄-OH基を確認した。107でのピークは、-N-C₆H₄-OHに対応し、ヒドロキシフェニル基が共有結合を通してhBN内のN原子に付着されていることを確認している。

【0114】

実施例10および比較例B

10

20

30

40

50

窒素雰囲気下において室温でジメチルアセトアミド(DMAc)溶媒中の0.8モルの4,4'-オキシ-3,4,3',4'-ジフタル無水物(ODPA)と0.2モルのピロメリト酸二無水物(PMDA)を1.0モルの1,3-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(134APB)と反応させることにより、ポリアミド酸溶液を形成した。このように製造したポリアミド酸溶液の粘度は、1.40s⁻¹せん断速度で8500cpであった。固体分含有量は19.5重量%であった。

【0115】

比較例B

40.0gの上述のポリアミド酸溶液を、受取ったままのhBN7.8gと混合し、分散を30分間室温で攪拌した。Brookfield Model DV-II+Viscometerを用いて、分散の粘度を測定した。結果は表4に示されている。この組成は、50重量%の樹脂と50重量%のhBNとを含む硬化フィルムの組成に対応していた。

10

【0116】

実施例10

同量のポリアミド酸、実施例1のSMhBNを用いて比較例Bの分散と類似した分散を作り、粘度を測定した。データを表4にまとめる。

【0117】

【表4】

20

表4

せん断速度 (1/s)	粘度(cp)	
	比較例 B	実施例 10
1.40	36000	28700
1.12	42120	30000
0.70	52200	32000

【0118】

実施例11：

実施例1の通りに製造した30gのSMhBNを機械的攪拌器を用いて60gのDMAcと組合せ、分散を形成した。SMhBN分散に実施例10のポリアミド酸溶液51.3gを添加し、75%の速度で4分間Silverson Homogenizerを用いて十分に混合して、SMhBN/ポリアミド酸濃縮物またはマスターバッチを形成した。

30

【0119】

このようにして作ったSMhBN/ポリアミド酸マスターバッチ56.51gを、機械的攪拌器を用いて約20分間追加の29.84gのポリアミド酸溶液と混合して、硬化フィルム内の55重量%のSMhBN濃度に対応するSMhBN/ポリアミド酸分散/溶液を作った。SMhBN/ポリアミド酸分散/溶液に25mgのODPAアリコートを添加した。各添加の後、固体が完全に溶解するまで約10分間、分散/溶液を混合した。合計6つのODPAアリコートを添加した後、分散/溶液の粘度は0.70s⁻¹のせん断速度で77400cpまで上昇した。このように製造した分散/溶液を30分間真空下でデシケータ内に保って、閉じ込められた気泡を除去した。結果として得た分散/溶液を、0.010インチ(in)の開口部を備えたドクターブレードを用いてポリエスチルフィルムの表面上に流延させ、長さ12インチ、幅8インチのフィルムを作製した。このように形成した2層フィルムを、空気循環オーブン内で30分間80°で焼成した。2層を分離し、SMhBN/ポリアミド酸フィルムを金属フレーム内の所定の場所に挟持し、空気循環オーブン内において15分間100°で焼成した。このように生産されたBステージフィルムを次に、300°まで5/分で加熱し300°で5分間保持することによって炉

40

50

内で硬化させ、次に急速に 375 まで加熱し 5 分間 375 に保持した。5 分間のソーグの終了時点で、炉をオフに切換え、こうして処理した試験片を、なおも炉の中で、室温まで冷却させた。

【0120】

比較例 C :

機械的攪拌器を用いて、DMAc 60 g と受取ったままの hBN (NX1 グレード) 30 g を混合することによって、hBN 濃縮物を作った。その後、この分散に対して、実施例 10 で記述したポリアミド酸溶液 51.3 g を添加し、75% の速度で 4 分間、高せん断 Silverson Homogenizer を用いて十分に混合した。このように作られた hBN 濃縮物 56.51 g を、機械的攪拌器を用いて約 20 分間、29.84 g のポリアミド酸溶液と混合して、硬化フィルム中に 55 重量% の hBN を含むポリアミド酸の分散 / 溶液を作った。25 ミリグラムのアリコート中の ODPa をこのように製造した分散 / 溶液に添加し、固体物が分散中に完全に溶解するまで、各アリコートについて約 10 分間混合した。合計 2 つのこのような ODPa アリコートを分散 / 溶液に添加して、分散 / 溶液の粘度を 0.70 s⁻¹ せん断速度で 79200 cP まで上昇させた。結果として得た分散 / 溶液を脱ガスし、フィルムへと流延し、実施例 11 の分散 / 溶液について記述した要領で後処理した。

【0121】

実施例 10 のポリアミド酸溶液を用いて、対照のポリイミドフィルムを作った。全ての固体が溶解するまで約 10 分間、機械的攪拌器を用いて 100 mg の ODPa と 100 g のポリアミド酸溶液を混合した。こうして製造したポリマー溶液の粘度は、0.70 s⁻¹ で 72200 cP であった。実施例 11 中で報告されたものと同じ手順を用いて、フィルムを作製し硬化させた。

【0122】

実施例 11、比較例 C で生産したフィルムおよび未充填ポリイミドフィルムの熱特性および機械的特性を、熱機械分析および動的機械分析の両方を用いて決定した。

【0123】

【表 5】

表 5: ポリイミドフィルムの比較

	ポリイミドフィルム	実施例 11	比較例 C
T _g (°C) *	244	244	244
CTE (ppm/°C):			
25-200°C	62	24	31
250-290°C	2806	112	215
T _g (°C) **	236	241	236
25°Cでの弾性率(GPa)	3.522	10.63	11.16
500°Cでの弾性率	フィルムは 415 °Cで 破断した	1.97	0.87

* TMA により決定されたもの ** DMA により決定されたもの

【0124】

実施例 12 ~ 14 および比較例 D

実施例 1 で記述されている通りに、ただし表 6 に記されているような異なる相対的割合で、実施例 1 の SM hBN をポリアミド酸溶液と組合せ、ポリイミドフィルムに転換した。表 6 は、このように製造されたフィルムの CTE を示す。

【0125】

【表6】

表6				
	フィルム組成		CTE (ppm/°C)	
	SMhBN(%)	ポリイミド (%)	50-225°C	260-300°C
比較例 D	--	100	62	2806
実施例 12	40	60	34	141
実施例 11	55	45	24	112
実施例 13	60	40	18	69
実施例 14	65	35	14	52

【0126】

実施例 15 ~ 22 および比較例 D

実施例 6 ~ 8 で製造した S M h B N 試料を、一定範囲の割合全体にわたり、実施例 11 中の手順にしたがってポリアミド酸と組合わせ、表 7 中に列挙した S M h B N / ポリイミド複合フィルムを生成した。フィルムの平面に対して垂直な熱伝導率を決定し、その結果も表 7 に記した。

【0127】

【表7】

表7			
	フィルム組成		
	アミノフェニルグラフト hBN (wt.%)	ポリイミド (wt.%)	熱伝導率 (W/m.°K)
比較例 D	0	100	0.209
実施例 15	55 NX1	45	1.130
実施例 16	60 NX1	40	1.128
実施例 17	65 NX1	35	1.356
実施例 18	50 PT620	50	0.993
実施例 19	25 NX1 + 25 PT120	50	1.033
実施例 20	30 NX1 + 30 PT120	40	1.292
実施例 21	25 PT120 + 25 PT620	50	1.377
実施例 22	30 PT120 + 30 PT620	40	2.219

【0128】

実施例 23

24.8 g の O D P A を 4.25 g の P M D A と組合わせて、混合物を形成した。このように形成した混合物を、2 時間にわたり、350 ml の D M A c 中の 29.2 g の 1,3-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (134 A P B) 溶液にゆっくりと添加して、15% のポリアミド酸溶液を形成した。10000 c p の粘度に達した後、実施例 1 の S M h B N 11 g を加え、充分攪拌して、細かい分散を得た。次に、連続攪拌しながら少量の P M D A をゆっくり添加することにより、ポリマーの粘度を 75000 センチポイズまで上昇させた。

【0129】

溶液混合物を次に真空下で脱ガスし、ガラス板上にフィルムとして流延させて、約 12 × 12 インチというサイズのフィルムを作製した。このようにコーティングした板を、1

00 に設定したホットプレート上で 15 分間乾燥させた。フィルムをホットプレートから除去し、室温まで冷却させた。フィルムをピンフレーム上に取付けた。こうして取付けたフィルムを乾燥させ、一時間にわたり 120 から 300 まで温度を上昇させるようにプログラムされたオープン内で硬化させた。その後、フレームに取付けたフィルムをオープンから取出し、400 まで予熱した第 2 のオープン内に直ちに入れた。フレームに取付けたフィルムを第 2 のオープン内で 5 分間加熱し、次に取出し、ベンチ上で冷却させた。

【0130】

冷却したフィルムをフレームから取外し、縁部をトリミングして $8 \times 10 \text{ in}$ の試験片を得た。このようにトリミングしたフィルムを次に 2 枚の $12 \times 12 \text{ inch}$ (厚み $18 \mu \text{m}$) の銅箔の間に置いた。このように形成したパッケージをその後、コークプレート (c a u l k p l a t e) / アルミホイル、Teflon (登録商標) PFA シート / 銅箔 / SMhBN - ポリイミド複合フィルム / 銅箔 / Teflon (登録商標) PFA シート / アルミホイル / コークプレートで構成されたより大きいサンドイッチの中に挿入した。このように形成した多層サンドイッチを、真空オープン内の 150 の温度に設定された油圧プレスのプラテンの間に設置した。次にプレスを 350 まで加熱し、プラテンに 350 psi の圧力を加えた。プレスを 150 まで冷却し、パッケージをプレスから取り出し、積層物を取外した。

【0131】

実施例 24 および比較例 E および F

25 ml のメチルエチルケトン中に、9.0 g のポリ (o-クレシルグリシジルエーテル) - コ - ホルムアルデヒド、(分子量 1080、Aldrich、USA)、0.9 g の PKHH フェノキシ樹脂 (Phenoxy Specialties, Rock Hill、SC、USA)、0.9 g のビスフェノール A、ジシクロペンタジエン - フェノール付加物である 3.6 g の Durite (登録商標) D_SD-1819 (Borden Chemical Inc.、Louisville、KY) および 0.86 g の 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールを溶解させることにより、エポキシ樹脂組成物を製造した。このように形成したエポキシ溶液を、30 分間室温で磁気攪拌器を用いて攪拌した。

【0132】

実施例 9 のヒドロキシフェニルグラフトした SMhBN 14.4 g を以上で製造したエポキシ溶液に添加し、結果として得た混合物を室温で攪拌し、その後続いて 4 分間超音波プローブ (1 ワットのヘッドと $1/4 \text{ inch}$ のソニックホーンを備えた Dukane Sonic Welder) を用いて攪拌した。このように生成した分散を真空下で脱ガスした。このように音波処理した分散を、0.010 インチの開口部を伴うドクターブレードセットを用いてポリエステルフィルム上に流延させた。50 の空気循環オープン内で 30 分間、流延フィルムを乾燥させ、ベースポリエステルフィルムからフィルムを剥ぎ取った。乾燥したフィルムを多孔質纖維ガラス / Teflon シート上に置き、空気循環オープン内で 30 分間 130 、10 分間 150 そして 1 時間 170 で加熱することにより硬化させた。

【0133】

比較例 E :

受取ったままの状態で NX1hBN を使用したという点を除いて実施例 24 のフィルムと同一のフィルムを製造した。

【0134】

比較例 F

そして同じ要領で、ただし hBN を一切使用しないで、追加のフィルムを製造した。

【0135】

表 8 は、3 枚のフィルムの CTE 結果を示す。

【0136】

10

20

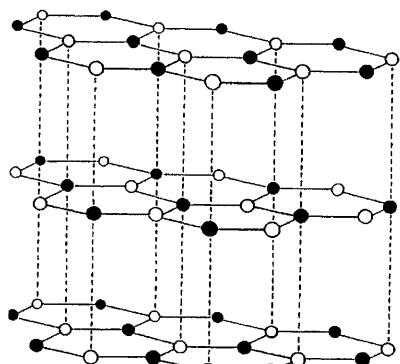
30

40

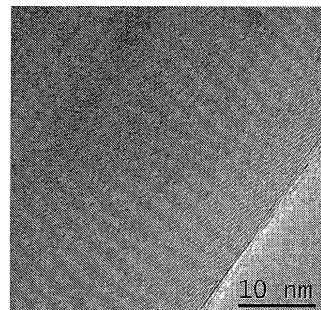
【表 8】

	比較例 F	実施例 16	比較例 E
CTE (ppm/ $^{\circ}$ C)			
25~150 $^{\circ}$ C	79	27	28
170~240 $^{\circ}$ C	156	56	66

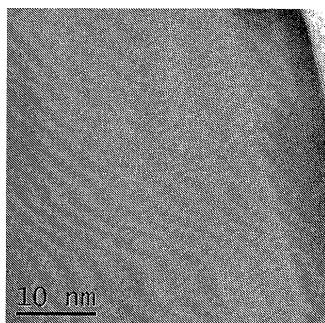
【図 1】



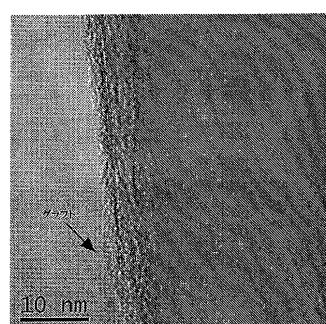
【図 2 B】



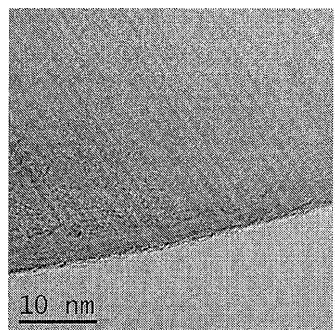
【図 3 A】



【図 2 A】



【図 3 B】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2010/034475
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B32B 15/08(2006.01)i, H05K 3/00(2006.01)i, C08J 7/04(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) B32B 15/08; C08K 3/38; C08J 3/00; B32B 5/16; B32B 9/04; B32B 1/00; A61K 8/19		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: hexagonal boron nitride, phenyl radical, multi-layer, metal layer		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002-0086168 A1 (RICHARD J. SADVARY et al.) 04 July 2002 See abstract, paragraphs 24, 59, 73, claim 1.	1-15
A	US 2002-0018885 A1 (TAKAYUKI TAKAHASHI et al.) 14 February 2002 See abstract, paragraph 46, claims 1-15.	1-15
A	US 2008-0076856 A1 (ZHONG HONG et al.) 27 March 2008 See abstract, paragraphs 22-27, claims 1-20.	1-15
A	US 2007-0041918 A1 (PAULO MENEGHETTI et al.) 22 February 2007 See abstract, paragraphs 8-10, claims 1-21.	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 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 27 JANUARY 2011 (27.01.2011)		Date of mailing of the international search report 28 JANUARY 2011 (28.01.2011)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer BAHNG, Seung Hoon Telephone No. 82-42-481-8444 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2010/034475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002-0086168 A1	04.07.2002	AU 2000-63927 A1	19.02.2001
		AU 2000-63927 B2	26.02.2004
		AU 2000-63929 A1	19.02.2001
		AU 2000-63929 B2	18.03.2004
		AU 2000-65042 A1	19.02.2001
		AU 2000-65042 B2	18.03.2004
		AU 2000-66158 A1	19.02.2001
		AU 2000-66158 B2	21.08.2003
		AU 2002-317592 A8	17.02.2003
		CA 2380403 C	08.12.2009
		CA 2380403-A1	08.02.2001
		CA 2380408 C	22.04.2008
		CA 2380408-A1	08.02.2001
		CA 2380412-A1	08.02.2001
		CA 2380415 C	17.07.2007
		CA 2380415-A1	08.02.2001
		CA 2455804 C	08.07.2008
		CA 2455804-A1	13.02.2003
		CN 1209427 C0	06.07.2005
		CN 1261508 C0	28.06.2006
		CN 1262582 C0	05.07.2006
		CN 1376175 A0	23.10.2002
		CN 1376186 A0	23.10.2002
		CN 1376187 A0	23.10.2002
		CN 1377392 A0	30.10.2002
		CN 1517597 A	04.08.2004
		CN 1517597 C0	15.02.2006
		EP 1204701 A1	15.05.2002
		EP 1204701 B1	21.09.2005
		EP 1204708 A1	15.05.2002
		EP 1204709 A1	15.05.2002
		EP 1204709 B1	14.02.2007
		EP 1228155 A1	07.08.2002
		EP 1228155 B1	08.04.2009
		EP 1417273 A2	12.05.2004
		EP 1417273 B1	15.09.2010
		EP 1435493 A1	07.07.2004
		EP 1435493 B1	24.05.2006
		JP 03-854959 B2	06.12.2006
		JP 04-148891 B2	10.09.2008
		JP 04-284020 B2	27.03.2009
		JP 2003-506518 A	18.02.2003
		JP 2003-506519 A	18.02.2003
		JP 2003-506520 A	18.02.2003
		JP 2003-508595 A	04.03.2003
		JP 2004-212037 A	29.07.2004
		JP 2004-536947 A	09.12.2004
		JP 2006-057098 A	02.03.2006
		JP 2006-070278 A	16.03.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2010/034475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 2006-213925 A	17.08.2006
		JP 2008-111129 A	15.05.2008
		JP 2008-202056 A	04.09.2008
		JP 2008-223034 A	25.09.2008
		JP 2009-197238 A	03.09.2009
		JP 2010-018813 A	28.01.2010
		KR 10-0618737 B1	01.09.2006
		KR 10-0618738 B1	31.08.2006
		KR 10-0745875 B1	02.08.2007
		KR 10-0760067 B1	18.09.2007
		KR 10-0760068 B1	18.09.2007
		KR 10-0760069 B1	18.09.2007
		KR 10-2004-0063218 A	14.07.2004
		US 2002-086168 A1	04.07.2002
		US 2003-0212199 A1	13.11.2003
		US 2003-207985 A1	06.11.2003
		US 2004-0110895 A1	10.06.2004
		US 2004-0129698 A1	08.07.2004
		US 2004-0176529 A1	09.09.2004
		US 2004-0225057 A1	11.11.2004
		US 6387519 B1	14.05.2002
		US 6593417 B1	15.07.2003
		US 6610777 B1	26.08.2003
		US 6623791 B2	23.09.2003
		US 6857001 B1	02.12.2003
		US 6759478 B2	06.07.2004
		US 6803408 B2	12.10.2004
		US 6987144 B2	17.01.2006
		US 7005472 B2	28.02.2006
		US 7053149 B2	30.05.2006
		US 7189950 B2	13.03.2007
		WO 01-09231 A1	08.02.2001
		WO 01-09259 A1	08.02.2001
		WO 01-09260 A1	08.02.2001
		WO 01-09261 A1	08.02.2001
		WO 03-011992 A2	13.02.2003
		WO 03-011992 A3	13.02.2003
US 2002-0018885 A1	14.02.2002	DE 69920357 D1	28.10.2004
		DE 69920357 T2	23.02.2006
		EP 0982392 A1	01.03.2000
		EP 0982392 B1	22.09.2004
		JP 03-948642 B2	25.07.2007
		JP 2000-063873 A	29.02.2000
		US 6372337 B2	16.04.2002
US 2008-0076856 A1	27.03.2008	CN 101157770 A0	09.04.2008
		EP 1908802 A1	09.04.2008
		JP 2008-094701 A	24.04.2008
		KR 10-2008-0032583 A	15.04.2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2010/034475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 7527859 B2	05.05.2009
US 2007-0041918 A1	22.02.2007	CN 101003696 A CN 101003696 C0 CN 101035876 A0 CN 1834167 A0 EP 1702907 A2 EP 1702907 A3 EP 1797155 A2 EP 1806384 A1 JP 2006-257392 A JP 2007-182369 A JP 2008-510878 A KR 10-2006-0100914 A KR 10-2007-0051919 A KR 10-2007-0074457 A KR20060100914A US 2001-0021740 A1 US 2004-0077764 A1 US 2006-0121068 A1 US 2006-0127422 A1 US 2007-0054122 A1 US 2007-0241303 A1 US 6713088 B2 US 7445797 B2 US 7524560 B2 WO 2006-023860 A2 WO 2006-023860 A3	25.07.2007 25.07.2007 12.09.2007 20.09.2006 20.09.2006 12.09.2007 20.06.2007 11.07.2007 28.09.2006 19.07.2007 10.04.2008 21.09.2006 18.05.2007 12.07.2007 21.09.2006 13.09.2001 22.04.2004 08.06.2006 15.06.2006 08.03.2007 18.10.2007 30.03.2004 04.11.2008 28.04.2009 02.03.2006 02.03.2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,S,E,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,JP,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

(72)発明者 ゴヴィンダザミー・パラマジヴァン・ラジエンラン

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19061. ガーネットバリー. サイダーミルコート 6

F ターム(参考) 4F100 AA14A AB01B AB17B AK01A AK49A AK53A BA02 BA07 DE01A GB41

JG01B JG04 JJ01 YY00A