

(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2004-524383  
(P2004-524383A)

(43) 公表日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C09 J 179/04	C09 J 179/04	4 J O 4 O
C09 J 11/04	C09 J 11/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-539455 (P2002-539455)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成13年10月17日 (2001.10.17)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成15年4月18日 (2003.4.18)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/US2001/032389</p> <p>(87) 国際公開番号 W02002/036707</p> <p>(87) 国際公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)</p> <p>(31) 優先権主張番号 60/241, 443</p> <p>(32) 優先日 平成12年10月18日 (2000.10.18)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p> <p>(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AU, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, TR, UA, US</p>	<p>(71) 出願人 502027329 エム キューブド テクノロジーズ, インコーポレイテッド アメリカ合衆国, コネチカット州, モンロー, メイン ストリート 921</p> <p>(74) 代理人 100094318 弁理士 山田 行一</p> <p>(74) 代理人 100104282 弁理士 鈴木 康仁</p> <p>(72) 発明者 アンダーソン, クラレンス, エー アメリカ合衆国, ペンシルバニア, ウォーリングフォード, イースト ポッサム, ホロー ロード 10</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合接着剤

(57) 【要約】

シアネ - トエステル含むマトリックス相と、高いせん断強度及びノ若しくは高いせん断係数の材料を含む少なくとも1つの材料でできた複数のボデーを含む充填剤相又は強化相とを特徴とする複合接着剤を提供する。好ましくは、該充填剤は、高熱伝導度及び低熱膨張係数の少なくとも1つを持つものである。特定の市販用シアネ - トエステルと違って、本発明のものは、システムに充填剤が加えられると、実質的に強度が維持されるか、または増加される。本複合接着剤は、充填されていない樹脂又は「ニートな」樹脂に比較して、低下した吸湿膨張係数を示す。このような複合接着剤は、湿潤環境にあって最小の膨張と高い強度が必要とされる場合（例えば、精密装置産業）にあって、物品を接合するために非常に有用である。特に、本発明の接着剤は、半導体製造装置用の部品（例えば、リソグラフィ機械の光学系をサポートするもの）を接合する際に大きな有用性が見つけられる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複合接着剤であって、

- (a) シアネートエステルを含むマトリックス相と、
- (b) 高弾性率、高熱伝導率及び低熱膨張係数から成る群より選択される少なくとも 1 つの特性を備える少なくとも 1 つの材料でできた複数のボデーを含む、
- 充填剤相又は強化相と、を含み、
- (c) 硬化された状態では、前記複合接着剤が、前記マトリックス相単独の持つ強度の少なくとも約 85% を持つ、前記複合接着剤。

## 【請求項 2】

複合接着剤であって、

- (a) シアネートエステルを含むマトリックス相と、
- (b) 少なくとも 1 つの材料でできた複数のボデーを含む充填剤相又は強化相とを含み、複合接着剤は、硬化されると、前記マトリックス相の前記シアネートエステルと実質的に同じ組成を有する同様に硬化されたシアネートエステルよりも高い屈曲強度を持つ、前記複合接着剤。

## 【請求項 3】

前記充填剤が、高せん断強度及び高弾性率から成る群より選択される少なくとも 1 つの特性を持つ少なくとも 1 つの材料を含む、請求項 2 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 4】

前記充填剤が炭化ケイ素を含む、請求項 1 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 5】

前記充填剤が、約 50 体積% よりも多くない量で、前記複合接着剤に存在する、請求項 4 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 6】

前記充填剤が、高剛性率を持ち、かつ、窒化ホウ素から成るものではない、請求項 2 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 7】

前記充填剤が、高剛性率を持ち、かつ、銀、金及び銅から成る群より選択される金属から成るものではない、請求項 2 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 8】

前記充填剤が、炭化ケイ素及び窒化アルミニウムから成る群より選択される材料を含む、請求項 2 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 9】

前記充填剤が、炭化ホウ素、窒化ケイ素及び酸化アルミニウムから成る群より選択される材料を含む、請求項 2 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 10】

前記充填剤が、酸化物、炭化物、ホウ化物及び窒化物から成る群より選択される材料を含む、請求項 2 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 11】

前記充填剤が、粒子、小板及び不連続繊維から成る群より選択される形態を含む、請求項 2 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 12】

前記複合接着剤が、シート又はフィルムの形態で提供される、請求項 2 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 13】

前記複合接着剤がバルク形態で提供される、請求項 2 に記載の複合接着剤。

## 【請求項 14】

リリースフィルムの少なくとも一面上の層として配置された、請求項 2 に記載の複合接着剤を含む、接着システム。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の背景】

## (技術分野)

本発明は、高い強度の接着剤、特に低い吸湿膨張係数を持つもの、例えばシアネートエステルのモノマー又はオリゴマーに基づくものに関する。本発明はさらに、複合接着剤に関する。複合体のマトリックスが接着剤を含み、充填剤又は添加剤が1以上の強固であるか弾性的に硬質な材料を含む。

## 【0002】

## (背景技術)

一部の適用に関して、1つの構造をもう1つ別の構造に固定する又は連結する好ましい手段は、にかわ付け (gluing) 又は接着剤結合である。精密な運動制御を必要とする適用において使用される成分を結合するために用いられる接着剤は、機械的負荷、温度変化及び湿度の変化に関して安定でなければならない。機械的安定性のためには、接着剤は強固且つ強力であるべきである。熱安定性のためには、接着剤は低い熱膨張係数 (CTE) と高い熱伝導率を持つべきである。湿度安定性のためには、接着剤はできる限り水分の吸収が少なく、低い吸湿膨張係数 (CME) を持つべきである。

10

## 【0003】

この湿度安定性問題をさらに詳しく述べるために、例えばその先端が支持構造に接着剤結合されている、カンチレバービームに据付けられた光学プロジェクションミラーを特徴とする半導体製造のためのリソグラフィ機器を考慮することにする。接着接合個所の一方の側は湿度ゼロ環境に保持されているが、他方の側は外界大気に暴露されている場合、湿度ゼロに保たれている接合個所の側がその元の大きさのままであるのに対し、大気に暴露されている接合個所の側は水蒸気を吸収すると考えられる。この膨張率の差はカンチレバービームを屈曲させる傾向があり、それが今度はカンチレバービームに据付けられたミラーから反射される光の経路を変化させることになる。光の経路が外界大気の湿度によって影響を受ける光学系は強固な設計であるとはいえない。

20

## 【0004】

シアネートエステルは、一般に良好な湿度安定特性を持つ樹脂のクラスである。それらはまた、高い引張り強度と高いラップせん断強度を備える。エポキシ樹脂は概してこれらの適用に適した強度を備えるが、シアネートエステルよりも高いCMEを持ち、また等量のシアネートエステルよりも高い水分量を吸収する。

30

## 【0005】

重要と考えられる接着樹脂の他の特性は、中でも特に、その熱膨張係数 (CTE) と熱伝導率である。接着剤のCTEはCMEに関して上述したのとほとんど同じ理由から重要である。接着接合個所全体が一様に加熱される場合でも、接合個所は膨張する。典型的には、接着剤のCTEはそれらが結合している材料よりも大きく、しばしばはるかに大きい。それ故、接着剤は同じ温度上昇について結合材料よりもはるかに大きく膨張することになる。そのような膨張の差は、しばしば潜在的にひずみ又はゆがみを導きうる内部応力を作り出すので、ほとんどの場合有益ではない。

40

## 【0006】

同様に、ポリマー接着剤の熱伝導率は、典型的には金属、セラミックス及び複合体のようなそれが結合している材料の熱伝導率に比べて低い。断熱特性が必要とされる場合には、ニート (neat) (例えば充填剤を加えていない) 樹脂が全く申し分なく機能を果たしうる。リソグラフィのような半導体製造操作は、しかしながら、散逸される必要のある熱を発生し、従って高い熱伝導率の材料を必要とする。ここでは接着剤の低い熱伝導率は不都合であり、熱伝導率が、接着剤によって結合される物質の熱伝導率に近い接着剤を有することが望ましいであろう。

## 【0007】

Kouchiらへの日本特許願公開第JP2-175,148号は、熱可塑性樹脂のス

50

キン層をコア材料に結合するための接着剤を開示している。接着剤は、エポキシ、ウレタン又はアクリルのような硬化系、又はエチレン - 酢酸ビニル、ポリエステル又はポリアミドのようなホットメルト系でありうる。熱膨張係数を低下させるため充填剤を接着剤に添加する。候補充填剤材料は、炭酸カルシウム又は硫酸カルシウムのような無機塩、アルミニウム又は鉄のような微粉金属、炭化ケイ素又は窒化ケイ素のようなセラミック、ガラス又は炭素のような短繊維、あるいは木粉又は樹脂粉末を含む。

【0008】

Yukioらへの米国特許第5,844,309号は、半導体デバイスを基板に結合する再々に特に有用な接着剤組成物を開示している。特定の粒度分布を有する充填剤材料を接着剤の樹脂成分に組み込み、それによって半導体デバイスを基板に熱プレスする際に接着剤が中空部分と間隙を完全に充填できるようにする。酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、結晶性シリカ、熔融シリカ等のような卓越した熱伝導率を備える充填剤を使用することによって接着剤の熱伝導率を高めることができる。電気伝導率が必要とされる場合には、銀粉を充填剤として使用する。Yukio及びKouichiのいずれも、本発明の低CMEシアネートエステルを開示していない。さらに、充填剤は接着剤よりもはるかに熱伝導性でありうるが、リストされているものの一部、例えば熔融シリカは、窒化アルミニウムのようなセラミック類の一部と比較すると熱伝導率が低いという意味で、「卓越した」というのは相対的な用語である。

10

【0009】

Masahiroらへの、「液体射出シーリングのためのアンダーフィル材料(Underfill Material for Liquid Injection Sealing)」と題する日本特許願公開第JP11-106,481号も、半導体結合のために有用な接着剤組成物を開示している。組成物は、すべての粒子が70ミクロンより小さく、その平均粒径が約0.5から12ミクロンである球状無機充填剤を含む。樹脂マトリックスはエポキシ樹脂、シアネートエステル及びビスフェノール化合物を含む。

20

【0010】

Akioへの日本特許願公開第JP7-258,542号は、樹脂の硬化の際の混合マイクロバルーンの分離に対してより抵抗性である、シアネートエステルに基づく樹脂組成物を開示している。硬化は均質で軽量の材料を生じる。関連産物であると思われるものについて、データシートはその組成物をシタクティックフォームと称している(Bryte Cor(登録商標)EX-1541 Syntactic Foam, Bryte Technologies, Inc., Morgan Hill, CA)。このシタクティックフォームの典型的な適用は、空間構造のためのフォームコア及び例えば型押しを行うためのネット成形気泡部分を含む。

30

【0011】

Qureshiらへの米国特許第4,931,496号は、シアネートエステル樹脂処方をベースにした丈夫で損傷に強い繊維強化複合体を開示している。強化繊維はガラスのような構造繊維である。

【0012】

Sachdevへの米国特許第5,955,543号は集積回路のダイス型を結合するための接着剤を開示しており、かかる接着剤は、アリアルシアネートエステル樹脂と官能基化オリゴマー/ポリマーフェノール樹脂である添加剤を含む。接着剤は場合によっては電気又は熱伝導性充填剤を含みうる。電気伝導性充填剤は、好ましくは銀、金、銅又はニッケルのような高伝導性金属であり、好ましくは薄片の形態である。熱伝導性充填剤は、AlN、SiO<sub>2</sub>、SiC、BN等、及びそれらの混合物でありうる。樹脂/添加剤混合物に対する充填剤の重量比は、好ましくは約15:85から約50:50の範囲内である。

40

【0013】

上述した特許開示に示されるように、先行技術は様々な欠点を抱える。明らかなように、開示の多くは集積回路(「ダイス型」)を基板に結合することに関しており、これらの適用の多くは気密環境を対象とする。従って、接着接合個所が湿潤環境にさらされる、ある

50

いはさらに一層苛酷な場合には、接合個所の一方の側が湿潤環境に暴露されるという本発明者が想定する製品適用に比べて、吸湿による膨張はそれほど問題にはならないであろう。それ故、これらの特許の一部は樹脂マトリックスについて低いCTEの充填剤を開示しているが、このマトリックスは本発明の低CMEシアネートエステル樹脂ではない。また別の一部は、シアネートエステル樹脂系のための電気又は熱伝導性充填剤を開示しているが、充填したシアネートエステル接着剤系の生じる強度の問題に関しては言及していない。おそらくこれらの特許では、結合される成分が比較的小さく、軽量であるため、接合個所の強度は決定的に重要ではない。これに対し、本発明者は大きくて重い構造を結合するための樹脂系を求めている。そこで、結合の強度が重要となる。同時に、高い熱伝導率のような、上述した特性の多くも望ましい。グラファイト繊維のような伝導性の高い構造補強材を含むシアネートエステルプリプレグ系が市販されている。また、熱伝導性窒化ホウ素を含む少なくとも1つの市販のシアネートエステルベースの接着剤系が存在する。残念ながら、この複合接着剤系は、ラップせん断強度が、そのような窒化ホウ素充填剤を含まないシアネートエステル接着剤の約6000psi(41MPa)に対してわずかに約1000psi(6.9MPa)である。

10

【0014】

要するに、先行技術は本発明者が直面する問題の一部を取り上げてはいるが、全部というわけではない。

【0015】

そこで、硬化後、少なくともニートシアネートエステルの引張り及びせん断強度の重要な割合を保持する添加充填剤を特徴とする、シアネートエステルベースの接着剤を製造することが本発明の1つの目的である。

20

【0016】

硬化後、ニートシアネートエステルよりもさらに水分吸収が少ない、高い強度のシアネートエステルベースの複合接着剤を製造することが本発明の1つの目的である。

【0017】

硬化後、ニートシアネートエステルよりも高い弾性率を持つ、高い強度のシアネートエステルベースの複合接着剤を製造することが本発明の1つの目的である。

【0018】

硬化後、ニートシアネートエステルよりも高い熱伝導率を持つ、高い強度のシアネートエステルベースの複合接着剤を製造することが本発明の1つの目的である。

30

【0019】

硬化後、ニートシアネートエステルよりも低いCTEを持つ、高い強度のシアネートエステルベースの複合接着剤を製造することが本発明の1つの目的である。

【0020】

(発明の概要)

従って、本発明のこれらその他の望ましい特徴は、物理的に強い及び/又は剛性の充填剤材料をニート樹脂に組み込み、それによって「複合」シアネートエステルベース接着剤を製造することによって実現される。好ましくは、充填剤は同時に、少なくとも硬化したニート樹脂の対応する特性に比べて低いCTE及び/又は高い熱伝導率を備える。そのような候補充填剤材料は、炭化ケイ素及び窒化アルミニウムを含む。これらの充填剤材料は典型的には、微細に分割された不連続なボデー(body)として提供され、複合接着剤を生成するためにシアネートエステルベースの樹脂系と容易に混合される。市販のBN充填シアネートエステル樹脂と異なり、意外にも本発明の複合接着剤の強度は通常、ニート樹脂のものよりも大きいことが発見された。さらには、好ましい充填剤を含む複合シアネートエステル接着剤は、既に比較的低いニート樹脂に関するCMEよりもさらに一層低い吸湿膨張係数(CME)を示す。

40

【0021】

(本発明を実施するための最良の態様)

本発明は、高い強度及び/又は高い弾性率の1以上の充填剤材料が特性改変剤としてその

50

中に組み込まれており、それによって「複合」シアネートエステルベースの接着剤を生成する、シアネートエステル樹脂系を含む。そのような複合接着剤は、それらの強化されていない対応物と比較して劇的に改善された引張り強度を示す。好ましくは、充填剤はまた、低いCTE及び/又は高い熱伝導率を備える。用語「高い」及び「低い」は、充填剤が示すCTE及び熱伝導率が、硬化した状態のニートシアネートエステルベースの接着剤が示す対応特性よりも高い又は低いことを意味する。

#### 【0022】

上述したように、窒化ホウ素(BN)強化シアネートエステル系が市販されている。これは、多くの顧客がBNによって提供される高い熱伝導率を求めるが、同時に金属充填剤によっては与えられない低い電気伝導率も所望するからである。しかし、BNの存在は硬化状態での接着剤の結合強度を著しく低下させる。本発明者は、幸いにも、この強度低下作用は普遍的ではなく、充填剤特異的であることを発見した。実際に、SiC粒子のような一部の充填剤は複合接着剤の引張り強度を実際に上昇させ、適切な条件下では劇的な上昇であった。下記で詳述するように、少なくとも充填剤がこのSiC粒子から成るときには、しかしながら、SiC充填剤の濃度又は体積積載が上昇すると共に強度上昇作用には限界が生じた。約40体積パーセントのSiCを充填したときには、例えば、硬化複合接着剤の結合の屈曲強度は同じ硬化状態のニート樹脂の2倍以上であった。しかし、さらにSiCを添加すると強度は急速に低下した。約50体積パーセントの積載時には、例えば、強度はニート(すなわち非強化)シアネートエステル接着剤の強度以下まで低下していた。

10

20

#### 【0023】

特定の理論又は説明に縛られるのは望むところではないが、炭化ケイ素のような一部の充填剤は、硬化複合接着剤の機械的負荷の際にマトリックスを圧迫する働きをするのに十分なほど大きい弾性率(例えばヤング率及びせん断弾性係数)を持つと考えられる。従って、そのような充填剤は、適用された負荷の一部を樹脂マトリックスから充填剤へと有効に移すことができるであろう。これに対し、他の充填剤、特に窒化ホウ素のようなグラファイト結晶構造を持つものは1以上の結晶方向に弱く結合しており、それ故応力下ではこれらの方向に容易にゆがむ。言い換えると、弾性領域では、そのような材料は1以上の結晶方向に低い弾性定数を持つであろう。同様に、可塑性領域内では、それらは低い応力レベルを生じるであろう。複合接着剤物質において、そのようなコンプライアントな又は強度に低い充填剤材料は空隙として働くと考えられ、それによりマトリックスは適用された積載全体を担わなければならない。これらの条件下では、次に、複合接着剤の収率と破壊強度は、樹脂マトリックスの体積割合に比例して、言い換えると、充填剤積載に逆比例して変化すると予想できる。銀、金、アルミニウム及び銅のような、しばしば電気伝導性樹脂組成物を生成するために使用される一部の軟金属も、複合接着剤系において同様の有害な機械的挙動を示すと予想しうる。

30

#### 【0024】

本発明の候補充填剤は一般に金属又はセラミック含有材料である。通常、そのような材料は固有に、硬化マトリックスよりも低いCTEと高い熱伝導率を持つ。そこで適切な充填剤は、複合接着剤の引張り又はせん断強度への影響に基づいて最初に選択又はスクリーニングすることができ、またそのような選択又はスクリーニングすべきである。やはり、グラファイト、六方晶系窒化ホウ素、滑石等のような弱い、軟らかい又はもろいセラミックの使用は、典型的には本発明の目的にとっては非生産的である。同様に、非合金化銀、アルミニウム、金又は銅を含めた軟金属は望ましくない。むしろ、例えばモリブデン又は硬化鋼が適当であろう。一般に、例えば合金化及び/又は熱処理などを通して、弾性的にかたい、強い、本質的に硬質の又は硬化可能な金属は充填剤として有用なはずである。セラミック材料の中でも特に、酸化アルミニウム又は酸化ジルコニウムのような酸化物、ニホウ化チタン又は四ホウ化ケイ素のようなホウ化物、炭化ケイ素又は炭化ホウ素のような炭化物、及び窒化アルミニウム又は窒化ケイ素のような窒化物を含めて、その中から選択すべき多くの強い又は硬いセラミックスが存在する。

40

50

## 【0025】

これらの充填剤材料は、典型的には微細に分割された不連続な物質として提供される。かかる物質の形態又は形状は特別重要ではないが、経済性及び商業的入手可能性の理由から、粒子が一般的な選択である。本発明の複合接着剤を調製するための最も一般的な方法は充填剤を接着剤マトリックス中に攪拌する又は混合することであると予想されるので、分離した不連続な物質の充填剤が好ましい。従って、本発明者は、使用者が充填剤を加える前に何らかの必要な触媒を樹脂に混合することを望むであろうと予想するが、生じる接着剤はまだ、充填剤の混合を妨げるほど高い粘度を有してはいないはずである。本発明者は、ペースト稠度を有するシアネートエステル接着剤が全く申し分なく機能することを発見した。逆に、例外的に低い粘度は、添加する充填剤があまりに急速に沈降する傾向があるので問題となりうるが、そのような懸念は主に学術的であると考えられる。具体的には、通常、樹脂の制御された架橋を通して及び/又は温度調節を通して必要に応じて粘度を適合させる(例えば上げる又は下げる)ことができる。

10

## 【0026】

さらに、本発明によって考慮される充填剤は主として金属又はセラミック含有材料、しかも概して非多孔性の材料を含むので、充填剤相は通常、湿潤環境に暴露しても湿気を吸収しない。従って、複合接着剤は同じ体積の非充填接着剤よりも少ない水分を吸収する。なおさらに、充填剤の機械的抑制作用により、複合接着剤は典型的には非充填接着剤よりも低いCMEを示す。

## 【0027】

下記の実施例は本発明をさらに説明するものである。

20

## 【0028】

## 実施例

シアネートエステル樹脂中に様々な体積で充填されたSiCを調製した。具体的には、樹脂とEX-1502-1シアネートエステルペースト接着剤(Bryte Technologies, Inc., Morgan Hill, CA)の触媒成分を製造者の勧める割合に従ってビーカーに入れ、約120°Fから150°F(49から71)の温度に加熱して、混合の改善のためにそれらの粘度を低下させた。この温度で、2つの成分を一緒に十分に攪拌した。次に、約120°Fから150°F(49から71)の温度にあらかじめ加熱した、約12ミクロンの平均粒径を持つ、前測定した量のGrade 500RG SIKAGREEN炭化ケイ素粒子(Norton-St. Gobain, Worcester, MA)を温かい均質な接着剤中に手動攪拌して、複合接着剤を生成した。

30

## 【0029】

Grade HSC-701アルミニウム強化炭化ケイ素セラミックの矩形プリズムの対(M Cubed Technologies, Inc., Monroe, CT)を、この複合接着剤を使用してそれらの先端で結合し、その後屈曲強度を試験した。より具体的には、接合する先端を、最初に研磨剤グリットでこれらの表面を「砂吹きする(sand blasting)」ことによって樹脂結合用に調製した。次に接着剤とセラミック材料のプリズムの両方をあらかじめ120°Fから150°F(49から71)の温度に加熱した。この温度で、複合接着剤を接合個所に適用し、接合した対を固定して硬化の際の動きを防いだ。約5から16時間、約250°F(121)の温度にさらに加熱すると、接着剤を硬化するのに十分であった。その後、ASTM Procedure No. D790に従って屈曲強度試験を実施した。結果を下記の表ならびに図1に示す。明らかかなように、SiCを40パーセント充填した複合接着剤の強度は、SiCを含まない接着剤のおよそ2倍であった。

40

## 【0030】

Sintechメカニカルテスター(Systems Integration Technology Inc., Stoughton, MA)を使用して、40体積パーセントSiC充填シアネートエステル接着剤に関して外界温度のヤング率を測定した; 約3.

50

9 G P a であることが認められた。

【0031】

さらに、複合接着剤試料によって吸収された水分量を示す重量分析を実施した。具体的には、直径約80ミリメートル、厚さ約3ミリメートルと測定されるディスクに複合接着剤を注型して、種々のSiC積載に対応する硬化複合樹脂の物質を調製した。次に硬化複合接着剤のディスクを98パーセント湿度の窒素ガスを流したチャンバ内に置いた。この特定大気は、市販の純粋窒素ガスを約80の温度に保持した水浴に通気して調製した。比重計で相対湿度を測定した。典型的には毎日のベースで、試料を取り出して計量し、約20度のチャンバに戻した。結果を、特に21日目の記録で、下記の表に報告する。完全な吸水率データも、典型的にはエアロスペース構造物を結合するために使用される市販のアルミニウム充填エポキシ系(Hysol EA 9394、Dexter Adhesive and Coating Systems, Bay Point, CA)に関して得られたデータと共に、図2にグラフで示している。

10

【表】

Vol% Sic 充填剤	屈曲強度(Mpa)	水分吸収 21 日目 (Wt%)
0	65	0.32
30	110	0.14
40	140	----
50	55	0.09

20

【0032】

さらに、ゼロ及び30体積パーセントのSiCを含む硬化接着剤の試料に関して、外界温度(例えば約20)で「硬化時(アズキュアード、as cured)」条件での吸湿膨張係数(CME)を測定した。CMEは、含水量の単位変化当りの物質の部分長変化の測定である。具体的には、上述した湿度チャンバをMettler TMA-40熱力学分析器(Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Switzerland)の長さ測定台に置いた。約4ミリメートル平方、長さ約16ミリメートルと測定される試料を熱力学分析器に縦方向に挿入した。ほぼ毎日、試料の長さと質量を測定し、記録した。質量の増加を水分吸収の測定として使用した。21日目の記録で、長さ及び質量の総増加量に基づいてCMEをコンピュータ算定した。30体積パーセントのSiC充填樹脂のCMEは、吸収された重量パーセント水分について約400ppmの線形膨張であり、この数値はニート樹脂の約3分の1である。

30

【0033】

従って、上記の実施例は、シアネートエステル接着剤へのSiC粒子の組込みは強度を高め、吸湿を低下させ、そしてCMEを低下させることを示している。SiCを50パーセント積載した複合接着剤の屈曲強度はニート樹脂の約85パーセントにすぎなかったが、そのような製剤はなおも、他の特性の改善、例えば低い吸水率により、有用性を持つであろう。

【0034】

30体積パーセントのSiC粒子を含む複合接着剤を、「硬化時」条件での音伝播特性に関してさらに特性付けた。具体的には、ポアソン比と弾性率を測定するためのASTM Standard D 2485のパルスエコー手法を用いて、充填シアネートエステル複合体物質を通して伝播する音波の速度を測定した(「音波係数」)。ASTM Standard B 311の水浸漬手法を用いて、この物質のかさ密度は約1631kg/m<sup>3</sup>であることが認められた。この密度と音波速度から、ポワソン比は約0.31と算定され、弾性率は約8GPaとコンピュータ算定された。

40

【0035】

上記の実施例のEX 1502-1シアネートエステル(Bryte Technologies, Inc.)が、本発明者が求める室温での粘度特性を示した、例えばペースト

50



稠度を有していたことから、選択した。多少異なる粘度を有する他のシアネートエステルも本発明に従って使用しうるはずである。

#### 【0036】

さらにこの点に関して、複合シアネートエステル接着剤はバルク形態で調製しうるだけでなく、シート形態の複合接着剤を調製することも可能なはずである。具体的には、1以上の機械的に強い及び/又は剛性の充填剤をシアネートエステル接着剤に混合することができる。上記の実施例におけるように、接着剤を作業可能な状態にするために、例えば粘度を低下させるために、少なくとも接着剤を多少加熱する必要があると考えられる。複合接着剤が過度に架橋する前に、リリースコーティングを特徴とするフィルム上にシート形態に広げる。もう1つのアプローチは、シアネートエステル接着剤をテトラヒドロフランの  
10  
ような溶媒に溶解し、溶液に充填剤を加えて、ドクターブレード手法などによってこの混合物をリリースフィルム上に展着し、乾燥して溶媒を除去するものである。わずかに1インチの数千分の1、例えば約5千分の1(約130ミクロン)の接着剤の厚さが完全に十分であることが認められている。複合体シート接着剤をその後、好ましくはカバーのリリースフィルムと接触させ、好ましくはほとんどあるいは全く架橋が起こらない温度で、使用時まで保存する。リリースフィルムが両面に放出特性を有する場合には、複合体シート接着剤を単にロール状包装紙のようにシートを巻いて保存することができる。

#### 【0037】

そこで、本発明者は、適切な充填剤の添加を通して、シアネートエステル樹脂系の種々のパラメータの中でも特に、熱、弾性及び膨張特性を適合させる又は設計することが可能で  
20  
あることを発見した。硬化樹脂の強度を犠牲にすることなく上述した特性を達成しうるのみならず、実際に強度をかなりの度合まで高めることができる。但し、少なくとも充填剤がSiCであるとき、SiC充填剤を過度に積載して複合接着剤を作製すべきではない。それ故、強度が重要なパラメータである場合、複合接着剤を調製するときに充填剤とその充填剤の体積積載を適切に選択することが必要であろう。

#### 【0038】

さらに、複合接着剤系は適合可能な粘度を有するので、例えば他の構造を互いに接合するのではなく、成形された製品を製造するための接着剤組成物を使用して、所望する大きさ  
30  
と形状の自己支持構造を製造するための既知の手法によって複合接着剤のバルク構造を形成する又は成形することが可能なはずである。

#### 【0039】

上記の実施例は決して網羅的ではない。従って、本発明はいかなる意味においても実施例に限定されると解釈されるべきではない。実際に、当業者は、付属の特許請求の範囲の中で言及されている、保護が求められている範囲から逸脱することなく、上述したような本発明に数多くの修正を加えうることを容易に認識するであろう。

#### 【0040】

##### (工業適用)

本発明の方法及び組成物は、高い強度と低い吸湿膨張係数を接着剤結合が備えることが必要とされる適用において有用性を持つ。従って、本発明の複合接着剤は、数ある中でも特に、精密機器、ロボット工学、工具細工、電子パッケージング、半導体製造産業にとって  
40  
興味深いはずである。本発明によって考慮される特定適用は、半導体チップを基板に結合すること、ならびにベンチ、ブリッジ及び光学機器を支持するためのハウジング構造におけるような、半導体リソグラフィ機器の構造部品を結合することを含む。

#### 【図面の簡単な説明】

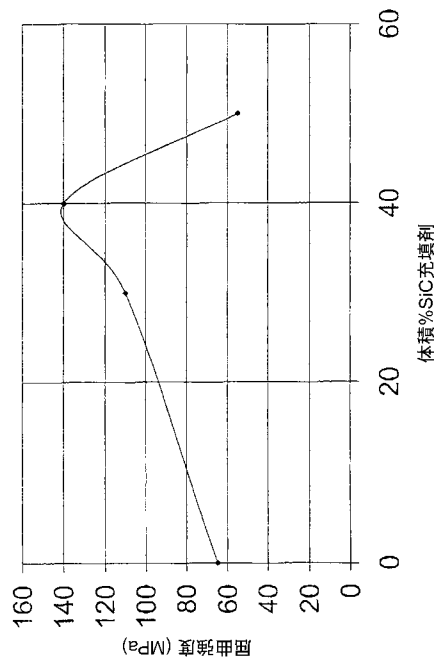
##### 【図1】

屈曲形態での複合接着剤の強度をSiC充填剤積載の関数として示したグラフである。

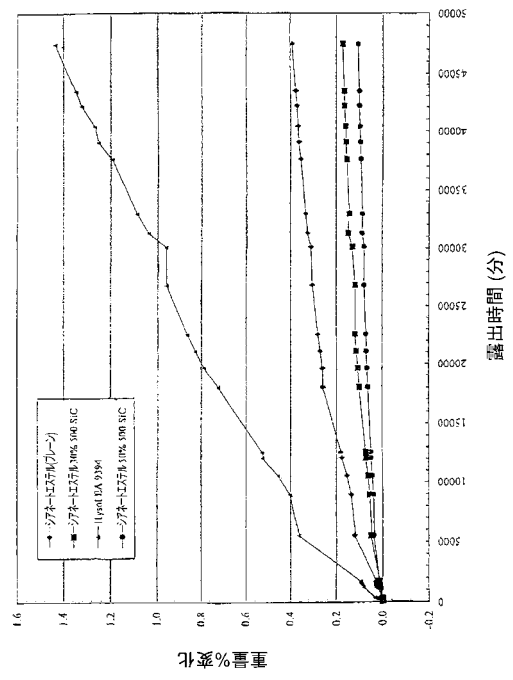
##### 【図2】

様々な複合接着剤組成物についての時間の関数としての重量増加のグラフであり、吸湿を示すものである。

【 図 1 】



【 図 2 】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
10 May 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/36707 A1**

- (51) International Patent Classification: C09J 179/04, Clarence, A. [US/US]; 10 East Possum Hollow Road, Wallingford, PA 19086 (US). ROACH, Philip, J. [US/US]; 184 Morris Road, Townsend, DE 19734 (US).  
7/00
- (21) International Application Number: PCT/US01/32389 (74) Agent: RAMBERG, Jeffrey, R.; M Cubed Technologies, Inc., 1 Tralee Industrial Park, Newark, DE 19711 (US).
- (22) International Filing Date: 17 October 2001 (17.10.2001) (81) Designated States (national): AU, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, TR, UA, US.
- (25) Filing Language: English (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/241,443 18 October 2000 (18.10.2000) US  
(71) Applicant (for all designated States except US): M CUBED TECHNOLOGIES, INC. [US/US]; 921 Main Street, Monroe, CT 06468 (US).  
(72) Inventors; and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): ANDERSSON, Published: — with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/36707 A1

(54) Title: COMPOSITE ADHESIVE

(57) Abstract: A composite adhesive featuring a matrix phase that includes a cyanate ester and a filler or reinforcement phase that includes a plurality of bodies of at least one material comprising a high shear strength and/or high modulus material. Preferably, the filler also possesses at least one of high thermal conductivity and low coefficient of thermal expansion. Unlike certain commercially available cyanate esters, those of the instant invention substantially maintain or even increase in strength upon addition of the filler to the system. The instant composite adhesives may also display reduced coefficients of moisture expansion relative to the unfilled or "neat" resin. Such a composite adhesive is extremely useful for joining articles where high strength and minimal swelling in moist environments are required, such as in the precision equipment industry. In particular, the instant adhesives find great utility in joining components for semiconductor fabrication equipment, such as those that support the optics in a lithography machine.

WO 02/36707

PCT/US01/32389

## Composite Adhesive

## BACKGROUND OF THE INVENTION

## 1. Technical Field

5           The instant invention relates to high strength adhesives, particularly those having low coefficients of moisture expansion, such as those based on monomers or oligomers of cyanate esters. The invention furthermore relates to composite adhesives, wherein the matrix of the composite comprises the adhesive, and the filler or additive comprises one or more strong or elastically rigid materials.

10

## 2. Background Art

          For certain applications, the preferred means of fastening or joining one structure to another is by gluing or adhesive bonding. Adhesives used to bond components used in applications requiring precise motion control should be stable with respect to mechanical loads, temperature changes and changes in humidity. For mechanical stability, an adhesive should be stiff and strong. For thermal stability, an adhesive should have a low coefficient of thermal expansion (CTE) and a high thermal conductivity. For moisture stability, an adhesive should absorb as little water as possible and have a low coefficient of moisture expansion (CME).

20

          To elaborate further on this moisture stability issue, consider, for example, a lithography machine for semiconductor fabrication featuring an optical projection mirror mounted on a cantilever beam, the end of which is adhesively bonded to a supporting structure. If one side of the adhesive joint is kept in a moisture-free environment but the other is exposed to the ambient atmosphere, it is conceivable that the side of the joint exposed to the atmosphere will absorb some water vapor and expand, whereas the side of the joint kept moisture-free will remain in its original size. This differential expansion will tend to bend the cantilever beam, which in turn will change the path of light reflected from the mirror mounted on the cantilever beam. An optics system whose light path is affected by the humidity of the ambient atmosphere is not a robust design.

30

          The cyanate esters are a class of resins that in general have favorable moisture stability characteristics. They also possess high tensile and lap shear strengths. While epoxies generally possess adequate strength for these applications, they have higher

WO 02/36707

PCT/US01/32389

CME's than do the cyanate esters, and also absorb greater quantities of moisture than the equivalent amount of cyanate ester.

Other properties of the adhesive resin that may be important are its coefficient of thermal expansion (CTE) and its thermal conductivity, among others. The CTE of the adhesive is important for much the same reason as described above for CME. Even if the entire adhesive joint were to heat up uniformly, the joint would expand. Typically, the CTE of adhesives is greater, often much greater, than the materials to which they are bonded. Thus, the adhesive would be expanding much more than the bonded materials for the same rise in temperature. Such differential expansions are rarely beneficial, as they often create internal stresses that can potentially lead to strains or distortions.

Similarly, the thermal conductivity of polymer adhesives typically is low, at least compared to that of the materials that it bonds, such as metals, ceramics and composites. Where thermal insulating properties are required, the neat resin (e.g., with no added filler) may perform entirely satisfactorily. Semiconductor fabrication operations such as lithography, however, generate heat that needs to be dissipated, thus requiring high thermal conductivity materials. Here the low thermal conductivity of the adhesive is a disadvantage, and it would be desirable to have an adhesive whose thermal conductivity is closer to that of the substrates bonded by the adhesive.

Japanese Laid-open Patent Application No. JP 2-175,148 to Kouichi et al. discloses an adhesive for bonding a skin layer of thermoplastic resin to a core material. The adhesive may be a curing type system such as epoxy, urethane or acrylic, or a hot melt system such as ethylene-vinyl acetate, polyester or polyamide. A filler is added to the adhesive to reduce the thermal expansion coefficient. Candidate filler materials include inorganic salts such as calcium carbonate or calcium sulfate, pulverized metals such as aluminum or iron, ceramic such as silicon carbide or silicon nitride, short fibers such as glass or carbon, or woodmeal or resin powder.

U.S. Patent No. 5,844,309 to Yukio et al. discloses an adhesive composition particularly useful in bonding a semiconductor device to a substrate. A filler material having a specific particle size distribution is incorporated into the resin component of the adhesive, thereby rendering the adhesive capable of completely filling hollows and gaps during thermal pressing of the semiconductor device to the substrate. The thermal conductivity of the adhesive may be enhanced by using fillers having excellent thermal

WO 02/36707

PCT/US01/32389

conductivity, such as aluminum oxide, aluminum nitride, silicon nitride, silicon carbide, crystalline silica, fused silica and so forth. Where electrical conductivity is required, silver powder is used as the filler. Neither Yukio nor Kouichi discloses the low CME cyanate esters of the instant invention. Further, "excellent" is a relative term in that while the  
5 fillers may be much more thermally conductive than the adhesive, some on the list, fused silica for example, are poor thermal conductors compared to some of their ceramic peers, such as aluminum nitride.

Japanese Laid-open Patent Application No. JP 11-106,481 to Masahiro et al. and entitled "Underfill Material for Liquid Injection Sealing" also discloses an adhesive  
10 composition useful for semiconductor bonding. The composition includes a spherical inorganic filler having an average particle size of about 0.5-12 micrometers, with all particles smaller than 70 micrometers. The resin matrix includes an epoxy resin, a cyanate ester and a bisphenol compound.

Japanese Laid-open Patent Application No. JP 7-258,542 to Akio discloses a resin  
15 composition based upon a cyanate ester that is more resistant against separation of admixed microballoons during curing of the resin. Curing yields a homogeneous, lightweight material. The data sheet for what appears to be a related product refers to its composition as a syntactic foam. (BryteCor® EX-1541 Syntactic Foam, Bryte Technologies, Inc., Morgan Hill, CA). Typical applications of this syntactic foam include  
20 foam cores for space structures and net molded foam parts, e.g., for making tooling.

U.S. Patent No. 4,931,496 to Qureshi et al. discloses a tough, damage tolerant fiber-reinforced composite based upon a cyanate ester resin formulation. The reinforcing fiber is a structural fiber such as glass.

U.S. Patent No. 5,955,543 to Sachdev discloses an adhesive for bonding a die of an  
25 integrated circuit, the adhesive comprising an aryl cyanate ester resin and an additive that is a functionalized oligomeric/polymeric phenolic resin. The adhesive optionally may contain an electrically or thermally conductive filler. The electrically conductive filler is preferably a highly conductive metal such as silver, gold, copper or nickel, and preferably is in the form of flakes. The thermally conductive fillers can be AlN, SiO<sub>2</sub>, SiC, BN, the  
30 like, and mixtures thereof. The weight ratio of the resin/additive mixture to filler is preferably in the range of about 15:85 to about 50:50.

WO 02/36707

PCT/US01/32389

The prior art, as represented by the above-mentioned patent disclosures, suffers from a variety of shortcomings. As can be seen, many of the disclosures pertain to bonding integrated circuits ("dies") to substrates, and many of these applications are for hermetic environments. Thus, expansion due to moisture absorption would not be as problematic compared to the product applications facing the instant inventors, where the adhesive joint will be exposed to moist environments, or even more challenging, where one side of the joint will be exposed to the moist environment. Thus, while some of these patents disclose low CTE fillers for a resin matrix, the matrix is not the low CME cyanate ester resin of the instant invention. Others disclose electrically or thermally conductive fillers for a cyanate ester resin system, but are silent on the issue of the resulting strength of the filled cyanate ester adhesive system. Perhaps in these patents, the strength of the joint is not critical because the component being bonded is relatively small and lightweight. In contrast, the instant inventors need a resin system for bonding large, heavy structures. Thus, the strength of the bond is important. At the same time, many of the above-mentioned properties are also desirable, such as high thermal conductivity. There are commercially available cyanate ester prepreg systems containing highly conductive structural reinforcement such as graphite fibers. There is also at least one commercially available cyanate ester based adhesive system containing thermally conductive boron nitride. Unfortunately, this composite adhesive system has a lap shear strength of only about 1000 psi (6.9 MPa) versus about 6000 psi (41 MPa) for the cyanate ester adhesive without such boron nitride filler.

In short, the prior art addresses some, but not all, of the issues confronting the instant inventors.

Thus, it is an object of the instant invention to produce a cyanate ester based adhesive featuring an additive filler that, upon curing, maintains at least a significant fraction of the tensile and shear strength of the neat cyanate ester.

It is an object of the instant invention to produce a high strength cyanate ester based composite adhesive that, upon curing, absorbs even less moisture than the neat cyanate ester.

It is an object of the instant invention to produce a high strength cyanate ester based composite adhesive that, upon curing, has a higher elastic modulus than the neat cyanate ester.

WO 02/36707

PCT/US01/32389

It is an object of the instant invention to produce a high strength cyanate ester based composite adhesive that, upon curing, has a higher thermal conductivity than the neat cyanate ester.

5 It is an object of the instant invention to produce a high strength cyanate ester based composite adhesive that, upon curing, has a lower CTE than the neat cyanate ester.

#### DISCLOSURE OF THE INVENTION

Accordingly, these and other desirable features of the instant invention are realized by incorporating a physically strong and/or stiff filler material into the neat resin, thereby producing a "composite" cyanate ester based adhesive. Preferably, the filler also possesses a low CTE and/or high thermal conductivity, at least in comparison to the corresponding properties of the cured neat resin. Such candidate filler materials include silicon carbide and aluminum nitride. These filler materials typically are provided as finely divided, discontinuous bodies, and are easily admixed with the cyanate ester based resin system to produce a composite adhesive. Unlike the commercially available BN filled cyanate ester resin, it was surprisingly discovered that the strength of the composite adhesive of the instant invention usually was greater than that of the neat resin. Moreover, composite cyanate ester adhesives containing the preferred fillers exhibit even lower coefficient of moisture expansion (CME) values than the already relatively low CME's for the neat resin.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a graph showing the strength of the composite adhesive in flexure mode as a function of SiC filler loading.

25 Figure 2 is a graph of weight increase as a function of time for various composite adhesive compositions, indicating moisture absorption.

#### BEST MODES FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The instant invention comprises a cyanate ester resin system having incorporated in it as a property-modifying agent one or more filler materials of high strength and/or high elastic modulus, thereby producing a "composite" cyanate ester based adhesive. Such composite adhesives exhibit dramatically improved tensile strength compared to



WO 02/36707

PCT/US01/32389

their unreinforced counterparts. Preferably, the filler also possesses a low CTE and/or high thermal conductivity. By the terms "high" and "low", what is meant is that the CTE and thermal conductivity exhibited by the filler is higher or lower than the corresponding property exhibited by the neat cyanate ester based adhesive in the cured condition.

5 As mentioned above, a boron nitride (BN) reinforced cyanate ester system is commercially available because many customers want the enhanced thermal conductivity provided by the BN, but also want a low electrical conductivity not provided by metallic fillers. However, the presence of the BN drastically reduces the bond strength of the adhesive in the cured condition. The instant inventors were pleasantly surprised to  
10 discover that this strength reduction effect is not universal, but instead is filler-specific. In fact, some fillers such as SiC particulate actually increased the tensile strength of the composite adhesive, and dramatically so under the right conditions. As will be discussed in more detail below, at least when the filler consisted of this SiC particulate, however, there was a limit to the strength-enhancing effect with increasing concentration, or  
15 volumetric loading, of the SiC filler. At a loading of about 40 volume percent SiC, for instance, the flexural strength of the bond of the cured composite adhesive was more than double that of the neat resin in the same cured condition. The strength dropped quickly, however, with further SiC additions. At a loading of about 50 volume percent, for instance, the strength had dropped to below that of the neat (i.e., unreinforced) cyanate  
20 ester adhesive.

Without wishing to be bound to any particular theory or explanation, it may be that certain fillers such as silicon carbide have elastic moduli (e.g., Young's modulus and shear modulus) sufficiently large as to act to constrain the matrix during mechanical loading of  
25 the cured composite adhesive. Accordingly, such fillers may be able to effectively transfer some of the applied load from the resin matrix to the filler. In contrast, other fillers, particularly those having the graphite crystal structure, such as boron nitride, are weakly bonded in one or more crystallographic directions, and therefore are easily distorted in these directions under stress. In other words, in the elastic region, such materials would have a low elastic constant in one or more crystallographic directions. Similarly, in the  
30 plastic region, they would yield at a low stress level. In a composite adhesive body, such compliant or low-strength filler materials might act as a void, thereby forcing the matrix to carry the entire applied load. Under these conditions, then, the yield and fracture strength

WO 02/36707

PCT/US01/32389

of the composite adhesive might be expected to vary in some proportion to the volume fraction of resin matrix, in other words, in inverse proportion to the filler loading. Certain soft metals often used to make electrically conductive resin compositions, such as silver, gold, aluminum and copper, might also be expected to exhibit similar deleterious mechanical behavior in composite adhesive systems.

The candidate fillers of the instant invention generally are the metal- or ceramic-containing materials. Usually, such materials will inherently possess lower CTE and higher thermal conductivity than does the cured matrix. Appropriate fillers then, can and should first be selected or screened based on their effect on the tensile or shear strength of the composite adhesive. Again, the use of weak, soft or friable ceramics such as graphite, hexagonal boron nitride, talc, etc. typically is counterproductive to the objectives of the instant invention. Similarly, soft metals, including unalloyed silver, aluminum, gold or copper are not desirable. Rather, molybdenum or hardened steel, for instance, should be suitable. Generally speaking, elastically stiff, strong, intrinsically hard or hardenable metals, such as for example, through alloying and/or heat treatment, should be useful as fillers. Among ceramic materials, there are many strong or hard ceramics from which to choose, including oxides such as aluminum oxide or zirconium oxide, borides such as titanium diboride or silicon tetraboride, carbides such as silicon carbide or boron carbide, and nitrides such as aluminum nitride or silicon nitride.

These filler materials typically are provided as finely divided, discontinuous bodies. The morphology or shape of the bodies is not particularly critical, although for reasons of economy and commercial availability, particulate is a popular choice. Discrete, discontinuous bodies of filler are preferred because it is anticipated that the most common method for preparing the instant composite adhesives will be to stir or blend the filler into the adhesive matrix. Accordingly, while the inventors anticipate that users may want to mix in any required catalysts into the resin prior to adding filler, the resulting adhesive still should have a viscosity that is not so high as to thwart the mixing in of the filler. The instant inventors have found that a cyanate ester adhesive having a paste consistency works entirely satisfactorily. Conversely, exceptionally low viscosities could be problematical because the added fillers may tend to settle out too quickly, but such concerns may be largely academic. Specifically, one can usually tailor viscosity (e.g.,

WO 02/36707

PCT/US01/32389

raise or lower) as needed through controlled crosslinking of the resin and/or through temperature adjustment.

Further, because the filler contemplated by the instant invention mostly comprise the metal- or ceramic-containing materials, and in general, nonporous ones at that, the filler phase usually does not absorb moisture upon exposure to damp environments. Accordingly, the composite adhesive will absorb less water than the same volume of unfilled adhesive. Still further, due to the mechanical constraining effect of the filler, the composite adhesive typically will exhibit a lower CME than the unfilled adhesive.

The following example further illustrates the instant invention.

#### EXAMPLE

Various volumetric loadings of SiC in a cyanate ester resin were prepared. Specifically, the resin and catalyst components of EX-1502-1 cyanate ester paste adhesive (Bryte Technologies, Inc., Morgan Hill, CA) were placed into a beaker in accordance with the manufacturer's recommended proportions and heated to a temperature of about 120°F-150°F (49°C-71°C) to reduce their viscosity for improved mixing. At this temperature, the two components were thoroughly stirred together. Then, premeasured amounts of Grade 500 RG SIK-A green silicon carbide particulate (Norton-St. Gobain, Worcester, MA) having an average particle size of about 12 micrometers and preheated to a temperature of about 120°F-150°F (49°C-71°C) were hand-stirred into the warmed, homogeneous adhesive to produce a composite adhesive.

Pairs of rectangular prisms of Grade HSC-701 aluminum-toughened silicon carbide ceramic (M Cubed Technologies, Inc., Monroe, CT) were bonded at their ends using this composite adhesive, and then strength tested in flexure. More specifically, the ends to be joined were prepared for resin bonding by first "sandblasting" these surfaces with abrasive grit. Both the adhesive and the prisms of ceramic material were then preheated to a temperature of about 120°F-150°F (49°C-71°C). At this temperature, the composite adhesive was applied to the joint, and the joined pair was fixtured to prevent movement during curing. Further heating to a temperature of about 250°F (121°C) for about 5 to 16 hours was sufficient to cure the adhesive. The flexural strength testing was then performed according to ASTM Procedure No. D790. The results are presented both

WO 02/36707

PCT/US01/32389

in the table below as well as in Figure 1. As can be seen, the strength of the composite adhesive 40 percent loaded in SiC was about twice that of the adhesive containing no SiC.

5 The ambient temperature Young's Modulus was measured for the 40 volume percent SiC loaded cyanate ester adhesive using a Sintech mechanical tester (Systems Integration Technology Inc., Stoughton, MA); it was found to be about 3.9 GPa.

10 Further, gravimetric analysis was performed to indicate the amount of water absorbed by the composite adhesive sample. Specifically, bodies of cured composite resin corresponding to the various SiC loadings were prepared by casting the composite adhesive into discs measuring about 80 millimeters in diameter by about 3 millimeters thick. The discs of cured composite adhesive were then placed into a chamber flushed with 98 percent humid nitrogen gas. This particular atmosphere was prepared by bubbling commercially pure nitrogen gas through a water bath maintained at a temperature of about 80°C. The relative humidity was measured with a hydrometer. The samples were removed, typically on a daily basis, weighed, and returned to the approximately 20°C chamber. The results are reported in the table below, specifically at the 21-day mark. The complete water absorption data are also displayed graphically in Figure 2, along with the data obtained on a commercially available aluminum filled epoxy system (Hysol EA 9394, Dexter Adhesive and Coating Systems, Bay Point, CA) typically used for bonding aerospace structures.

20

Vol% SiC Filler	Flexural Strength (MPa)	21 day Water Absorption (Wt%)
0	65	0.32
30	110	0.14
40	140	---
50	55	0.09

25 Still further, the coefficient of moisture expansion (CME) was measured in the "as-cured" condition at ambient temperature (e.g., about 20°C) for the samples of cured adhesive containing zero and 30 volume percent SiC. The CME is a measure of the fractional length change of the body per unit change in moisture content. Specifically, the above-described humidity chamber was placed into the length-measuring stage of a

WO 02/36707

PCT/US01/32389

Mettler TMA-40 thermo-mechanical analyzer (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Switzerland). A specimen measuring about 4 millimeters square by about 16 millimeters long was inserted into the thermo-mechanical analyzer lengthwise. Approximately daily, the length and mass of the specimen was measured and recorded. The mass increase was used as a measure of moisture absorption. At the 21-day mark, a CME was computed based on the total length and mass increases. The CME of the 30 volume percent SiC filled resin was about 400 ppm linear expansion per weight percent moisture absorbed, which value is about one-third that of the neat resin.

Thus, the above example shows that incorporation of some SiC particulate into a cyanate ester adhesive increases strength, reduces moisture absorption and reduces CME. Although the flexural strength of the composite adhesive that was 50 percent loaded in SiC was only about 85 percent that of the neat resin, such a formulation still may have utility due to enhancement of other properties, e.g., reduced water absorption.

The composite adhesive containing 30 volume percent SiC particulate was further characterized with respect to its sound propagating properties in the "as cured" condition. Specifically, the velocity of sound waves propagating through the filled cyanate ester composite body was measured using the pulse echo technique of ASTM Standard D 2485 to determine the Poisson's ratio and elastic modulus ("sonic modulus"). Using the water immersion technique of ASTM Standard B 311, the bulk density of the body was found to be about 1631 kg/m<sup>3</sup>. From this density and the sound wave velocities, the Poisson's ratio was calculated to be about 0.31 and the elastic modulus was computed as being about 8 GPa.

The EX 1502-1 cyanate ester (Bryte Technologies, Inc.) of the above example was selected because it exhibited viscosity characteristics at room temperature that were sought by the instant inventors, e.g., it had a paste consistency. Other cyanate esters having somewhat different viscosities should also be useable in accordance with the instant invention.

Further on this point, not only may composite cyanate ester adhesives be prepared in bulk form, it should be possible also to prepare the composite adhesive in sheet form. Specifically, one or more mechanically strong and/or stiff fillers can be admixed into a cyanate ester adhesive. As in the above example, it may be necessary to heat at least the adhesive somewhat to place the adhesive in a workable condition, e.g., to reduce viscosity.

WO 02/36707

PCT/US01/32389

Before the composite adhesive crosslinks excessively, it is spread into sheet form onto a film featuring a release coating. Another approach is to dissolve the cyanate ester adhesive in a solvent such as tetrahydrofuran, add the filler(s) to the solution, spread this mixture onto the release film such as by a doctor blade technique, and remove the solvent  
5 by drying. A thickness of adhesive of only a few thousandths of an inch, e.g., about 5 thousandths (about 130 microns) has been found to be entirely satisfactory. The composite sheet adhesive is then stored until it is ready to be used, preferably in contact with a covering release film and preferably at a temperature at which little or no crosslinking occurs. If the release film has release properties on both sides, the composite  
10 sheet adhesive can be stored simply by rolling the sheet on itself like a roll of wrapping paper.

Thus, the instant inventors have discovered that it is possible to tailor or engineer, among other parameters, the thermal, elastic and expansion properties of the cyanate ester resin system through addition of the right filler. Not only may the above-mentioned  
15 properties be achieved without sacrificing the strength of the cured resin, but the strength can actually be increased, and to a substantial degree. At least when the filler is SiC, though, the composite adhesive should not be made excessively loaded in the SiC filler. Thus, it may be necessary to choose the filler and the volumetric loading of that filler judiciously when preparing composite adhesives where strength is an important parameter.

20 Further, because the composite adhesive system possesses a tailorable viscosity, it should be possible to form or mold bulk structures of the composite adhesive by known techniques to make self-supporting structures of desired size and shape, e.g., using the adhesive compositions to fabricate shaped articles as opposed to joining other structures to one another.

25 The preceding example is by no means exhaustive. Accordingly, the instant invention should in no way be construed as being limited to the example. In fact, those skilled in the art will readily appreciate that numerous modifications can be made to the invention as described without departing from the scope of what is sought to be protected, which is what is recited in the appended claims.

30

WO 02/36707

PCT/US01/32389

## INDUSTRIAL APPLICABILITY

The methods and compositions of the instant invention find utility in applications in which an adhesive bond is required to possess high strength and low coefficient of moisture expansion. Accordingly, the composite adhesives of the instant invention should  
5 be of interest to the precision equipment, robotics, tooling, electronic packaging, and semiconductor fabrication industries, among others. Specific applications contemplated by the instant invention include bonding semiconductor chips to substrates, and bonding structural components of semiconductor lithography machines, such as in the bench, bridge and housing structures for supporting the optics.

10

WO 02/36707

PCT/US01/32389

What is claimed is:

1. A composite adhesive, comprising:
  - (a) a matrix phase comprising a cyanate ester; and
  - (b) a filler or reinforcement phase comprising a plurality of bodies of at least one material comprising at least one property selected from the group consisting of high elastic modulus, high thermal conductivity and low coefficient of thermal expansion; and wherein
  - (c) in the cured condition, said composite adhesive possesses at least about 85 percent of a strength possessed by said matrix phase alone.
  
2. A composite adhesive, comprising:
  - (a) a matrix phase comprising a cyanate ester; and
  - (b) a filler or reinforcement phase comprising a plurality of bodies of at least one material, wherein upon curing, the composite adhesive possesses a higher flexural strength than a similarly cured cyanate ester having substantially the same composition as said cyanate ester of said matrix phase.
  
3. The composite adhesive of claim 2, wherein said filler comprises at least one material possessing at least one property selected from the group consisting of high shear strength and high elastic modulus.
  
4. The composite adhesive of claim 1, wherein said filler comprises silicon carbide.
  
5. The composite adhesive of claim 4, wherein said filler is present in said adhesive in an amount no greater than about 50 percent by volume.
  
6. The composite adhesive of claim 2, wherein said filler possesses a high shear modulus and does not consist of boron nitride.



WO 02/36707

PCT/US01/32389

7. The composite adhesive of claim 2, wherein said filler possesses a high shear modulus and does not consist of a metal selected from the group consisting of silver, gold and copper.

8. The composite adhesive of claim 2, wherein said filler comprises a material selected from the group consisting of silicon carbide and aluminum nitride.

9. The composite adhesive of claim 2, wherein said filler comprises a material selected from the group consisting of boron carbide, silicon nitride and aluminum oxide.

10. The composite adhesive of claim 2, wherein said filler comprises a material selected from the group consisting of oxides, carbides, borides and nitrides.

11. The composite adhesive of claim 2, wherein said filler comprises a morphology selected from the group consisting of particulate, platelets and discontinuous fibers.

12. The composite adhesive of claim 2, wherein said composite adhesive is provided in the form of a sheet or film.

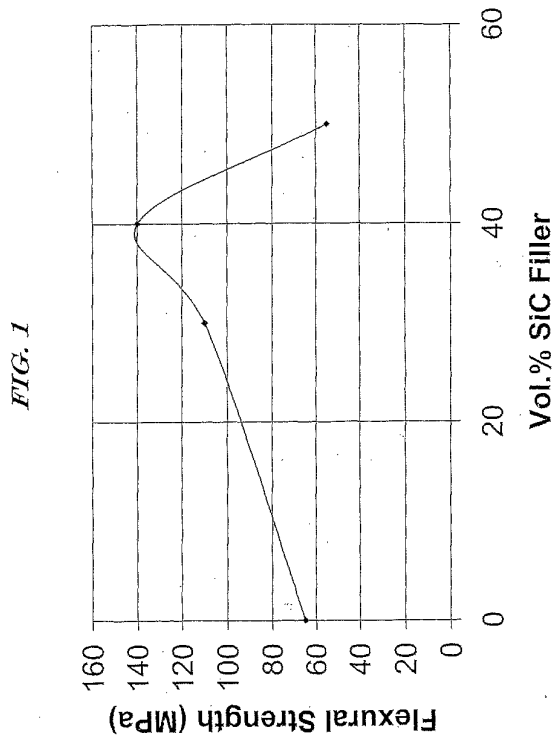
13. The composite adhesive of claim 2, wherein said composite adhesive is provided in bulk form.

14. An adhesive system comprising the composite adhesive of claim 2 disposed as a layer on at least one face of a release film.

WO 02/36707

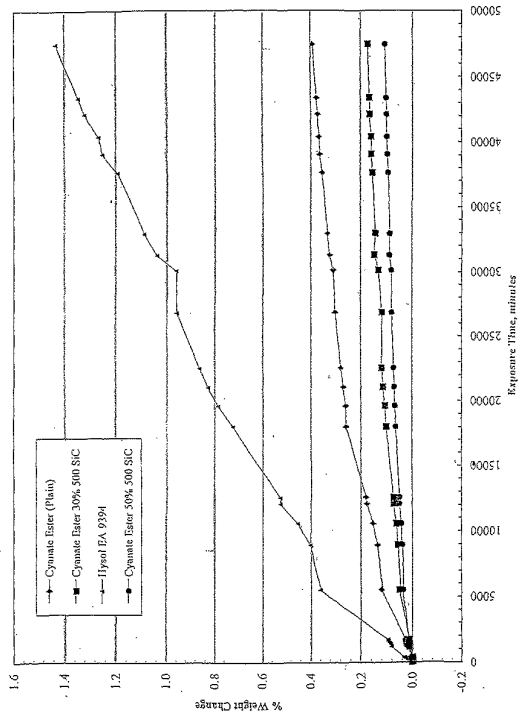
PCT/US01/32389

1/2



2/2

FIG. 2



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/US 01/32389
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09J179/04 C09J7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09J C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 114 450 A (POMPEO JR FRANK LOUIS ET AL) 5 September 2000 (2000-09-05) column 5, line 40 - line 41; claims 1,8-12	1-14
A	US 4 254 012 A (GREEN GEORGE E) 3 March 1981 (1981-03-03) column 5, line 21 - line 28; claim 1	1-14
A	US 5 955 543 A (POMPEO JR FRANK LOUIS ET AL) 21 September 1999 (1999-09-21) cited in the application claim 1	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
6 February 2002		20/02/2002
Name and mailing address of the ISA: European Patent Office, P.O. Box 5016 Patentstrasse 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Glanddier, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

PC1/US 01/32389

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6114450	A	05-09-2000	US 5955543 A 21-09-1999
US 4254012	A	03-03-1981	GB 1584801 A 18-02-1981
			CA 1118132 A1 09-02-1982
			DE 2823344 A1 07-12-1978
			FR 2403188 A1 13-04-1979
			JP 53149300 A 26-12-1978
US 5955543	A	21-09-1999	US 6114450 A 05-09-2000

---

フロントページの続き

(72)発明者 ローチ, フィリップ, ジェイ

アメリカ合衆国, デラウェア, タウンセント, モリス ロード 184

Fターム(参考) 4J040 EH001 HA296 HA326 KA03 KA04 KA42