

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 4 月 6 日 (06.04.2006)

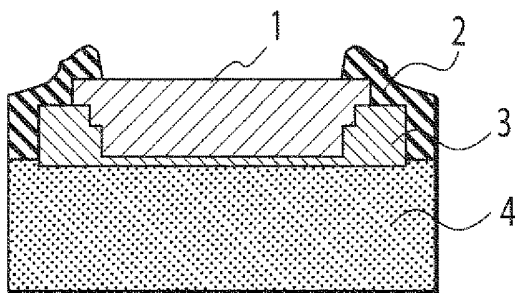
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/035495 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 101/00, (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/014172
- (22) 国際出願日: 2004 年 9 月 28 日 (28.09.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川上 広幸 (KAWAKAMI, Hiroyuki) [JP/JP]. 山口 玲子 (YAMAGUCHI, Reiko) [JP/JP]. 野村 好弘 (NOMURA, Yoshihiro) [JP/JP].
- (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-RESISTANT RESIN PASTE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 耐熱性樹脂ペースト及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a heat-resistant resin paste which is excellent in adhesiveness, heat resistance and flexibility and enables to form a precision pattern. This heat-resistant resin paste also enables to shorten the production time. Also disclosed is a method for producing such a heat-resistant resin paste. The heat-resistant resin paste is characterized by containing a first organic solvent (A1), a second organic solvent (A2) containing lactones, a heat-resistant resin (B) which is soluble in an organic solvent mixture of (A1) and (A2), and a heat-resistant resin filler (C) which is soluble in (A1) but not soluble in (A2). The heat-resistant resin paste is further characterized in that (C) is dispersed in a solution containing (A1), (A2) and (B).

(57) 要約: 本発明は、精密パターンを形成することが可能であり、密着性、耐熱性、可とう性に優れ、かつ生産時間を短縮できる耐熱性樹脂ペースト及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明は、第一の有機溶媒 (A1)、ラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒 (A2)、(A1) と (A2) の混合有機溶媒に可溶である耐熱性樹脂 (B)、及び、(A1) に可溶であり (A2) に不溶である耐熱性樹脂フィラー (C) を含み、(A1)、(A2) 及び (B) を含む溶液中に (C) が分散してなることを特徴とする耐熱性樹脂ペーストに関する。

明 細 書

耐熱性樹脂ペースト及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、密着性、耐熱性、可とう性及び作業性に優れた耐熱性樹脂ペースト、及びその製造方法に関する。

背景技術

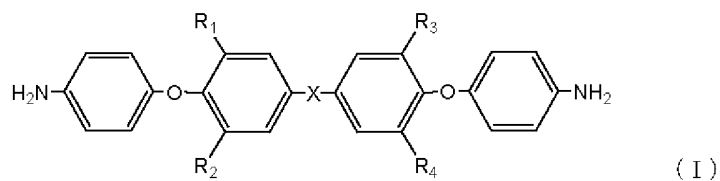
- [0002] ポリイミド樹脂などの耐熱性樹脂は、耐熱性及び機械的性質に優れていることから、エレクトロニクス分野で半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜としてすでに広く使われている。最近、これら表面保護膜用や層間絶縁膜用、応力緩和材用等のポリイミド系樹脂膜の像形成方法として露光、現像あるいはエッチングなどの複雑な工程を必要としないスクリーン印刷法、ディスペンス塗布法が着目されている。
- [0003] スクリーン印刷法、ディスペンス塗布法には、一般的にベース樹脂、フィラー及び溶剤を構成成分とし、チキソトロピー性を持つ耐熱性樹脂ペーストが使用される。これまでに開発された耐熱性樹脂ペーストのほとんどは、チキソトロピー性を付与するためのフィラーとしてシリカフィラーや非溶解性ポリイミドフィラーを用いているため、加熱乾燥時にフィラー界面に多数の空隙や気泡が残留し、膜強度が低い、電気絶縁性に劣るといった問題が指摘されている。
- [0004] そこでこれらの問題が無く、加熱乾燥時にフィラーがまず溶解し、ベース樹脂に相溶・成膜化する特殊な有機フィラー（可溶型フィラー）・ベース樹脂・溶剤の組合せとすることによって、特性に優れたポリイミドパターンを形成できる耐熱性樹脂ペーストが開示されている（特許第2697215号明細書、特許第3087290号明細書参照）。

発明の開示

- [0005] しかし、上記の耐熱性樹脂ペーストは、加熱乾燥時にフィラー界面に空隙や気泡が残存しないため、膜密度及び電気絶縁性に優れるものの、その製造過程において、有機フィラー（可溶性フィラー）合成後、有機フィラー（可溶性フィラー）が溶解している溶液を一旦貧溶媒に投入して有機フィラー（可溶性フィラー）を析出させる必要があるため、有機フィラー（可溶性フィラー）作製に多くの時間を要し、その作業性を改

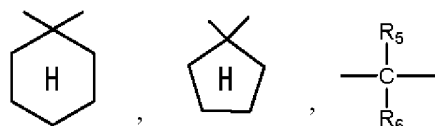
善する必要があった。

- [0006] したがって、本発明の目的は、精密パターンを形成することが可能であり、密着性、耐熱性、可とう性に優れ、かつ生産時間を短縮できる耐熱性樹脂組ペースト及びその製造方法を提供することである。
- [0007] 本発明は、第一の溶媒には溶解するが、第二の溶媒には不溶な耐熱性樹脂フィラーを用いることにより、耐熱性樹脂ペーストにチキソトロピー性を付与し、スクリーン印刷、ディスペンス塗布等で、精密パターンが形成可能な、密着性、耐熱性、可とう性に優れた耐熱性樹脂ペーストを提供する。より詳しくは、本発明は、有機溶媒としてラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒を選択することで、耐熱性樹脂フィラーの調製及び耐熱性樹脂ペーストの製造を同一溶媒中で短時間で行うことができ、耐熱性樹脂ペーストの生産性を向上させたものである。
- [0008] すなわち本発明は、第一の有機溶媒(A1)、ラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒(A2)、(A1)と(A2)の混合有機溶媒に可溶である耐熱性樹脂(B)、及び、(A1)に可溶であり(A2)に不溶である耐熱性樹脂フィラー(C)を含み、(A1)、(A2)及び(B)を含む溶液中に(C)が分散してなることを特徴とする耐熱性樹脂ペーストに関する。
- また本発明は、第一の有機溶媒(A2)が、含窒素化合物を含有してなる上記耐熱性樹脂ペーストに関する。
- また本発明は、含窒素化合物が複素環式の含窒素化合物である上記耐熱性樹脂ペーストに関する。
- また本発明は、ラクトン類が、 γ -ブチロラクトン又は γ -バレロラクトンである上記耐熱性樹脂ペーストに関する。
- また本発明は、耐熱性樹脂(B)及び耐熱性樹脂フィラー(C)が、ポリイミド樹脂又はその前駆体である上記耐熱性樹脂ペーストに関する。
- また本発明は、耐熱性樹脂(B)及び／又は耐熱性樹脂フィラー(C)が、
- 下記一般式(I)
- [化1]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基又はハロゲン原子であり、Xは単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、又は下記式で表される基である)

[化2]

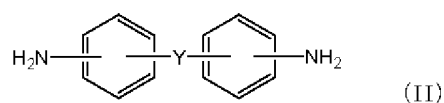


(式中 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ハロゲン原子又はフェニル基である)

で表される芳香族ジアミンを含有するジアミン類、及び／又は、

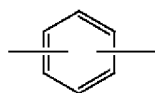
下記一般式(II)

[化3]



(式中、Yは $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、又は下記式で表される基である)

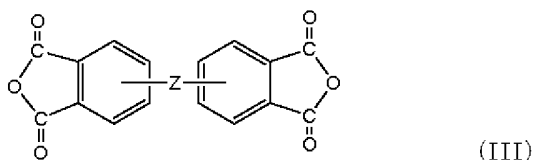
[化4]



で表される芳香族ジアミンを含有するジアミン類と、

下記一般式(III)

[化5]



(式中、Zは単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、又は $-S(=O)-$ である)
で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を含む芳香族テトラカルボン酸類とを反応させて得られるポリイミド樹脂又はその前駆体である上記耐熱性樹脂ペーストに関する。

また本発明は、耐熱性樹脂ペーストのチキソトロピー係数が1.5以上である上記耐熱性樹脂ペーストに関する。

また本発明は、耐熱性樹脂フィラー(C)が、第二の有機溶媒(A2)中で調製されたフィラーである上記耐熱性樹脂ペーストに関する。

また本発明は、耐熱性樹脂フィラー(C)を、ラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒(A2)中で調製する上記耐熱性樹脂ペーストの製造方法に関する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本発明の耐熱性樹脂ペーストを絶縁膜に用いたダイオードの一例を示す断面図である。図中、1は電極、2は絶縁膜、3は酸化膜、4はチップを示す。

[図2]図2は、本発明の耐熱性樹脂ペーストを応力緩和層に用いた半導体パッケージの一例を示す断面図である。図中、11は応力緩和層、12ははんだボール、13は電極、14はシリコンウエハ、15はポリイミド系絶縁膜、16はアルミパッドを示す。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下本発明の耐熱性樹脂ペーストを具体的に説明する。

[0011] 本発明の耐熱性樹脂ペーストは、第一の有機溶媒(A1)、ラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒(A2)、(A1)と(A2)の混合有機溶媒に可溶である耐熱性樹脂(B)、及び(A1)に可溶であり(A2)に不溶である耐熱性樹脂フィラー(C)を含むことを特

徴とする。

[0012] (A1) 第一の有機溶媒

本発明で使用される第一の有機溶媒(A1)としては、第二の有機溶媒(A2)との混合有機溶媒として用いた場合に、耐熱性樹脂(B)を溶解させ、耐熱性樹脂フィラー(C)を溶解させないものであり、かつ、第一の有機溶媒(A1)単独で耐熱性樹脂フィラー(C)を溶解させるものであれば特に制限は無い。好ましくは、第一の有機溶媒(A1)単独で耐熱性樹脂(B)を溶解させるものである。(A1)として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系化合物、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン等の含硫黄系化合物、酢酸セロソルブ等のエステル系化合物、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン系化合物、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、各種アミン類等の含窒素系化合物、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物などが挙げられ、これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。

[0013] 本発明で使用される第一の有機溶媒(A1)は、含窒素化合物を含有してなるものであることが好ましい。含窒素化合物としては特に制限が無く、上述したN-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、各種アミン類等を使用することができ、溶解性に優れる点で複素環式の含窒素化合物であることが好ましい。

[0014] 複素環式の含窒素化合物、つまり、複素環式の極性溶媒としては、耐熱性樹脂(B)及び耐熱性樹脂フィラー(C)を溶解させるものであることが好ましく、具体的には例えば、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を使用することができる。溶媒を選択する上では、溶解する対象と溶解度パラメータや極性パラメータの値が近いものを選択することが好ましい。

[0015] 複素環式の含窒素化合物の使用量は、第一の有機溶媒(A1)及び後述するラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒(A2)の総量に対して40重量%以上であることが好ましく、50重量%以上であることがさらに好ましく、60重量%以上であることが特に好ましい。複素環式の含窒素化合物の使用量が40重量%に満たないと(B)耐熱性樹脂及び(C)耐熱性樹脂フィラー(いずれも後述する)の溶解性が低下し、得られる塗膜特性が低下する傾向がある。

[0016] (A2)ラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒

本発明に使用する第二の有機溶媒(A2)は、ラクトン類を含有してなる有機溶媒であり、ラクトン類又はラクトン類とそれ以外の混合溶媒である。第二の有機溶媒(A2)は、第一の有機溶媒(A1)との混合有機溶媒として用いた場合に、耐熱性樹脂(B)を溶解させ、耐熱性樹脂フィラー(C)を溶解させないものであり、かつ、第二の有機溶媒(A2)単独で耐熱性樹脂フィラー(C)を溶解させないものであれば特に制限はない。本発明においては、ラクトン類の使用量を、第二の有機溶媒(A2)の総量に対して5重量%以上とすることが好ましく、5〜95重量%とすることがより好ましく、10〜90重量%とすることがさらに好ましく、15〜90重量%とすることが特に好ましく、15〜85重量%とすることが極めて好ましい。ラクトン類の使用量が5%以上であれば、得られたペーストのチキソトロピー性が扱いやすい範囲になるため好ましく、95重量%以下であれば(B)耐熱性樹脂及び(C)耐熱性樹脂フィラーの溶解性が低下し難く、得られる塗膜特性の低下を防ぎやすくなる。

[0017] 上記ラクトン類としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 α -アセチル γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を混合して使用することができる。中でも耐熱性樹脂ペースト塗布時の可使時間を考慮すると、高沸点である点で γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンを使用することが好ましい。

[0018] 第二の有機溶媒(A2)として、ラクトン類とそれ以外の混合溶媒を使用する場合、ラクトン類と混合する溶媒としては、ラクトン類と相溶するものであれば特に制限は無く、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエー

テル等のエーテル系化合物、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン等の含硫黄系化合物、酢酸セロソルブ等のエステル系化合物、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン系化合物、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアセド、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン等の含窒素系化合物、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物などが挙げられ、これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。

[0019] 本発明で使用される有機溶媒(A1)及び(A2)のそれぞれの沸点は、耐熱性樹脂ペースト塗布時の可使時間を考慮すると100℃以上であることが好ましい。また、(A1)と(A2)の混合溶媒としての沸点は、100～250℃であることが好ましい。

[0020] (B)耐熱性樹脂

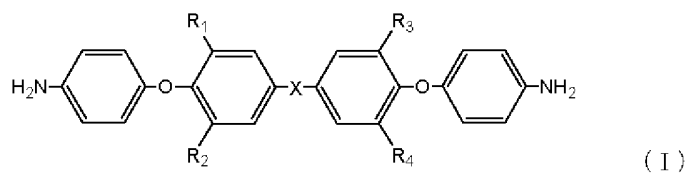
本発明における可溶性の耐熱性樹脂(B)としては、(A1)と(A2)の混合有機溶媒に対して可溶、好ましくは-25℃～150℃のいずれかの温度で可溶であれば特に制限が無く、具体的には、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、等が挙げられ、中でも耐熱性等を考慮すると、ポリイミド樹脂又はその前駆体であることが好ましい。耐熱性樹脂(B)は、第一の有機溶媒(A1)単独に可溶であることが好ましく、-25℃～150℃のいずれかの温度で可溶であることがより好ましい。耐熱性樹脂(B)は、第二の有機溶媒(A2)単独に不溶であってもよい。

[0021] 以下、ポリイミド樹脂またはその前駆体について詳細に説明する。上記のポリイミド樹脂またはその前駆体を得る方法としては、例えば、芳香族、脂肪族あるいは脂環式ジアミン化合物を含有するジアミン類とテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を含有するテトラカルボン酸類との反応による方法が挙げられ、反応は、有機溶媒の存在下で行うことができる。反応温度は、25℃～250℃とすることが好ましく、反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件などにより適宜選択することができる。

[0022] 上記のポリイミド樹脂またはその前駆体を得る方法として使用する、芳香族、脂肪族あるいは脂環式ジアミン化合物を含有するジアミン類とテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を含有するテトラカルボン酸類は、特に制限が無いが、(A1)第一の有機溶媒と(A2)ラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒との混合有機溶媒への溶解性を考慮すると、ジアミン類としては、下記一般式(I)及び／又は一般式(II)で表され

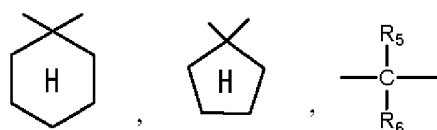
る化合物を使用することが好ましい。

[化6]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基又はハロゲン原子であり、Xは単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、又は下記式で表される基である)

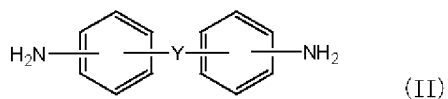
[化7]



(式中 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ハロゲン原子又はフェニル基である)

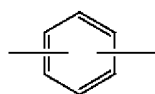
下記一般式(II)

[化8]



(式中、Yは $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、又は下記式で表される基である)

[化9]



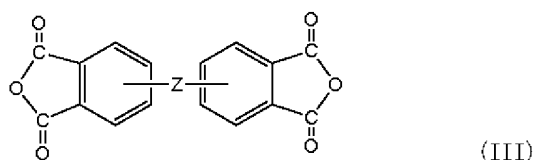
- [0023] 上記一般式(I)の化合物としては、具体的には例えば、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロペンタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、4, 4'-カルボニルビス(p-フェニレンオキシ)ジアニリン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル等が挙げられ、これらの中でも2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが最も好ましい。
- [0024] 上記一般式(II)の化合物としては、具体的には例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-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、3, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ビス(4'-アミノフェニル)ベンゼン等が挙げられ、これらの中でも4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが最も好ましい。
- [0025] 本発明において、一般式(I)及び／又は一般式(II)で表される芳香族ジアミン化合物は、ジアミン化合物の総量に対して1〜100モル%が好ましく、2〜100モル%がより好ましく、5〜100モル%がさらに好ましい。
- [0026] 本発明においては、前記一般式(I)以外で表される芳香族ジアミン化合物を使用してもよく、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノ-m-キシリレン、ジアミノ-p-キシリレン、1, 4-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、2, 7-ナフタレンジアミン等が挙げられる。
- [0027] さらに、ジアミン類として、上記芳香族ジアミン化合物以外に、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-

ージアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルポリシロキサン等の脂肪族ジアミン、ジアミノシロキサンなどのジアミン化合物を使用することができる。

[0028] これらのジアミン類は単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。

[0029] テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体としては、下記一般式(III)

[化10]



(式中、Zは単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、又は $-S(=O)-$ である)で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を使用することが好ましい。

[0030] 上記一般式(II)で表される化合物としては、具体的には、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, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物及びこれらの誘導体等が挙げられ、中でも3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を使用するのが好ましい。

[0031] これらのジカルボン酸類は単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。

[0032] 耐熱性樹脂(B)であるポリイミド樹脂またはその前駆体の調製に使用する有機溶媒としては特に制限は無く、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレ

ングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系化合物、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン等の含硫黄系化合物、γ-ブチロラクトン、酢酸セロソルブ等のエステル系化合物、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン系化合物、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、各種アミン類等の含窒素系化合物、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができるが、その後、耐熱性樹脂ペーストとするためには、第一の有機溶媒(A1)を使用することが好ましい。

[0033] 本発明において、耐熱性樹脂(B)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により求めた数平均分子量が、1, 000〜200, 000であることが好ましく、2, 000〜180, 000であることがより好ましく、3, 000〜160, 000であることが最も好ましい。

[0034] (C)耐熱性樹脂フィラー

耐熱性樹脂フィラー(C)としては、(A1)と(A2)の混合有機溶媒に対して不溶、好ましくは−25℃〜250℃の少なくとも一点で不溶である。また、耐熱性樹脂フィラー(C)は、第一の有機溶媒(A1)単独に可溶であり、好ましくは−25℃〜250℃の少なくとも一点で可溶である。さらに、耐熱性樹脂フィラー(C)は、第二の有機溶媒(A2)単独に不溶であり、好ましくは−25℃〜250℃の少なくとも一点で不溶である。このようなフィラーであれば耐熱性樹脂フィラー(C)に特に制限が無く、具体的には、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂あるいはその前駆体からなる樹脂フィラーが挙げられ、使用する溶媒により適宜選択することができる。中でも耐熱性の点で、ポリイミド樹脂またはその前駆体であることが好ましい。

[0035] 以下、ポリイミド樹脂またはその前駆体である樹脂フィラーについて詳細に説明する。耐熱性樹脂フィラーであるポリイミド樹脂またはその前駆体を得る方法としては、例えば、芳香族、脂肪族あるいは脂環式ジアミン化合物を含有するジアミン類とテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を含有するジカルボン酸類との反応による方法が

挙げられ、反応は、有機溶媒の存在下で行うことができる。反応温度は、10～120℃が好ましく、15～100℃がより好ましい。反応温度が10℃に満たないと、反応が十分に進行しない傾向があり、120℃を超えると、フィラーの析出が十分で無くなる傾向がある。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件などにより適宜選択することができる。

- [0036] 上記のジアミン類とジカルボン酸類は、特に制限が無く、耐熱性樹脂(B)で使用したものと全く同様のものが使用できる。
- [0037] 耐熱性樹脂フィラー(C)であるポリイミド樹脂またはその前駆体の調製に使用する有機溶媒としては特に制限は無く、耐熱性樹脂(B)で使用したものと全く同様のものが使用できるが、その後、耐熱性樹脂ペーストとするためには、第二の有機溶媒(A2)を使用することが好ましい。
- [0038] 本発明において、耐熱性樹脂フィラー(C)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により求めた数平均分子量が、1,000～200,000であることが好ましく、2,000～180,000であることがより好ましく、3,000～160,000であることが最も好ましい。
- [0039] 耐熱性樹脂(B)と耐熱性樹脂フィラー(C)の混合割合は、重量比で10/90～90/10であることが好ましく、15/85～85/15であることがより好ましく、20/80～80/20であることがさらに好ましい。
- [0040] (樹脂ペーストの特性)
- 本発明の耐熱性樹脂ペーストのチキソトロピー係数は1.5以上であり、1.6以上がより好ましく、1.7以上がさらに好ましく、1.8以上が特に好ましい。耐熱性樹脂ペーストのチキソトロピー係数はE型粘度計(東京計器社製、RE-80U型)を用いて試料量0.2g、測定温度25℃で測定した。回転数1rpmと10rpmのペーストの見かけ粘度、 η_1 と η_{10} の比、 η_1/η_{10} として表される。チキソトロピー係数が1.5であれば十分な印刷あるいは塗布特性が得られやすくなる。
- [0041] 耐熱性樹脂ペーストの粘度(0.5rpmで測定： $\eta_{0.5}$)は1～1000Pa・sが好ましく、3～900Pa・sがより好ましく、3～800Pa・sが特に好ましい。耐熱性樹脂ペーストの粘度が1Pa・sに満たないと、印刷あるいは塗布後のペーストにだれが生じ易い傾向

があり、1000Pa・sを超えると、作業性が低下する傾向がある。

[0042] 耐熱性樹脂ペースト中の耐熱性樹脂(B)及び耐熱性樹脂フィラー(C)の濃度は、5〜90重量%とされることが好ましく、10〜90重量%とされることがより好ましく、10〜80重量%とされることが特に好ましい。5重量%に満たないと得られる塗膜の膜厚を厚くし難い傾向があり、90重量%を超えるとペーストの流動性が損なわれるため、作業性が低下する傾向がある。

[0043] 本発明の耐熱性樹脂ペーストには、必要に応じて、消泡剤、顔料、染料、可塑剤、酸化防止剤、カップリング剤、樹脂改質剤等を添加することもできる。

[0044] (製造方法)

本発明の一実施態様によれば、耐熱性樹脂フィラー(C)がラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒(A2)中で調製することができ、作業性に優れる耐熱性樹脂ペーストの製造法を提供することができる。

[0045] 本発明の耐熱性樹脂ペーストは、好ましくは第一の有機溶媒(A1)に可溶性の耐熱性樹脂(B)が有機溶媒に溶解した溶液と、第二の有機溶媒(A2)に不溶な耐熱性樹脂フィラー(C)が有機溶媒に分散した分散溶液を混合することにより得ることができる。混合は10〜180℃で行うことが好ましく、15〜160℃で行うのがより好ましい。混合温度が10℃に満たないと、耐熱性樹脂溶液と耐熱性樹脂フィラー分散溶液が十分に混合しない傾向があり、また180℃を超えると耐熱性樹脂フィラーが有機溶媒に溶解する傾向があり、いずれも印刷あるいは塗布性が低下する傾向がある。

[0046] 耐熱性樹脂フィラー(C)であるポリイミド樹脂またはその前駆体は、ラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒(A2)中で反応させて合成されたものであることが好ましい。ラクトン類の使用量は、反応に使用する有機溶媒の総量に対して、5〜95重量%とすることが好ましく、10〜90重量%とすることがより好ましく、15〜90重量%とすることがさらに好ましく、15〜85重量%とすることが特に好ましい。ラクトン類の使用量が5重量%未満だと耐熱性有機フィラーの析出に時間がかかるため作業性に劣る傾向があり、95重量%を超えると耐熱性樹脂フィラーの合成が困難となる傾向がある。また、耐熱性樹脂(B)であるポリイミド樹脂またはその前駆体は、第一の有機溶媒(A1)中で反応させて合成されたものであることが好ましい。

- [0047] ポリイミド樹脂前駆体を脱水閉環してポリイミド樹脂とする方法も特に制限は無く、一般的な方法を使用することができる。例えば、常圧あるいは減圧下において加熱によって脱水閉環する熱閉環法、触媒の存在下あるいは非存在下、無水酢酸等の脱水剤を使用する化学閉環法等を使用することができる。熱閉環法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。このとき80〜400℃、好ましくは100〜250℃に反応液を加熱することにより行う。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等のような水と共沸するような溶剤を併用し、水を共沸除去してもよい。
- [0048] 化学閉環法の場合、化学的脱水剤の存在下、0〜120℃、好ましくは10〜80℃で反応させる。化学的脱水剤としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いるのが好ましい。このとき、ピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の環化反応を促進する物質を併用することが好ましい。化学的脱水剤はジアミン化合物の総量に対して90〜600モル%、環化反応を促進する物質はジアミン化合物の総量に対して40〜300モル%使用される。また、トリフェニルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリフェニルホスフェート、リン酸、五酸化リン等のリン化合物、ホウ酸、無水ホウ酸等のホウ素化合物等の脱水触媒を用いてもよい。残存するイオン性不純物の低減化等を考慮すると、前述の熱閉環法が好ましい。
- [0049] 本発明の耐熱性樹脂ペーストは、密着性、耐熱性及び作業性に優れる。特に第二の有機溶媒としてラクトン類を用いることにより、耐熱性樹脂ペーストの生産効率が大幅に改善される。さらに本発明の耐熱性樹脂ペーストはスクリーン印刷やディスペンス塗布等で精密パターンを形成することが可能で、本発明の耐熱性樹脂ペーストを用いた半導体装置は良好な特性を与えるものである。

実施例

- [0050] 以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
- [0051] (合成例1) [耐熱性樹脂(B)溶液の合成]

温度計、攪拌機、窒素導入管、油水分離機付き冷却管を取り付けた1リットルの4つ

ロフラスコに窒素気流下、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下BTDAとする) 96. 7g(0. 3モル)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下DDEとする) 55. 4g(0. 285モル)、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(以下LP-7100とする) 3. 73g(0. 015モル)及び1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン(以下DMPUとする) 363gを仕込み、70〜90℃で約6時間攪拌した後、冷却して反応を止め、数平均分子量(GPC法で測定し、標準ポリスチレンによる検量線を用いて算出) 25, 000の耐熱性樹脂溶液(PI-1)を得た。

[0052] (実施例1) [耐熱性樹脂フィラー(C)溶液の合成]

合成例1と全く同様のフラスコに、BTDA 96. 7g(0. 3モル)、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(以下BAPPとする) 61. 5g(0. 15モル)、DDE 27. 0g(0. 135モル)、LP-7100 3. 73g(0. 015モル)、DMPU 133. 25g及びγ-ブチロラクトン(以下γ-BLとする) 308. 59gを仕込み、70〜90℃で5時間攪拌したところ、溶液中に数平均分子量24, 000のポリイミド前駆体フィラーが析出した。その後、冷却して反応を止め、耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-1)を得た。得られた耐熱性樹脂フィラーは、DMPUに可溶であった。

[0053] (実施例2) [耐熱性樹脂フィラー(C)溶液の合成]

実施例1と全く同様のフラスコに、BTDA 80. 5g(0. 25モル)、BAPP 97. 38g(0. 2375モル)、LP-7100 3. 11g(0. 0125モル)、γ-BL 295. 62g及びDMPU 126. 69gを仕込んだ後、実施例1と全く同様の反応を行ったところ、約7時間で数平均分子量25, 000のポリイミド前駆体フィラーが析出したので、冷却して反応を止め、耐熱樹脂フィラー溶液(PIF-2)を得た。得られた耐熱性樹脂フィラーは、DMPUに可溶であった。

[0054] (実施例3) [耐熱性樹脂フィラー(C)溶液の合成]

実施例1と全く同様のフラスコに、BTDA 96. 7g(0. 3モル)、BAPP 61. 5g(0. 15モル)、DDE 27. 0g(0. 135モル)、LP-7100 3. 73g(0. 015モル)、DMPU 419. 75g及びγ-BL 22. 09gを仕込み、70〜90℃で8時間反応した後、冷却して反応を止め、そのまま12時間放置し、数平均分子量26, 000のポリイミド前駆

体フィラーを含有する耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-3)を得た。得られた耐熱性樹脂フィラーは、DMPUに可溶であった。

[0055] (実施例4) [耐熱性樹脂フィラー(C)溶液の合成]

実施例1と全く同様のフラスコに、BTDA 96.7g(0.3モル)、BAPP 61.5g(0.15モル)、DDE 27.0g(0.135モル)、LP-7100 3.73g(0.015モル)、DMPU 44.19g及び γ -BL 397.66gを仕込み、70〜90℃で3時間攪拌したところ、溶液中に数平均分子量15,000のポリイミド前駆体フィラーが析出した。その後、冷却して反応を止め、耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-4)を得た。得られた耐熱性樹脂フィラーは、DMPUに可溶であった。

[0056] (比較例1)

実施例1において、DMPU 133.25g及び γ -BL 308.59gとしていた反応溶媒をDMPU 441.84gとした以外は実施例1と全く同様の反応を行った後、室温で30日間放置したが、ポリイミド前駆体フィラーは析出しなかった。

[0057] (比較例2)

実施例1と全く同様のフラスコに、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下BPDAとする)102.9g(0.35モル)、DDE 70.0g(0.35モル)及びDMPU 403.4gを仕込み、70〜90℃で8時間反応した後、冷却して反応を止め、そのまま5日間放置し、数平均分子量30,000のポリイミド前駆体フィラーを含有する耐熱樹脂フィラー溶液を得た。

[0058] 実施例1〜4及び比較例1〜2の合成条件及び結果をまとめて表1に示す。

[0059] [表1]

表 1

合 成 条 件	酸成分		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
	モ/マ-組成 (モル)	BTDA BAPP DDE LP-7100	1.00 0.50 0.45 0.05	1.00 0.95 — 0.05	1.00 0.50 0.45 0.05	1.00 0.50 0.45 0.05	1.00 0.50 0.45 0.05	1.00 — — —
結 果	溶媒組成 (重量)	DMPU γ-BL	30 70	30 70	95 5	10 90	100 —	100 —
	合成後のNV量(重量%)		30	30	30	30	30	30
	フィラーが析出するまでの時間(h)		5	7	20	3	析出せず	128
	析出したフィラーの数平均分子量		24,000	25,000	26,000	15,000	析出せず	30,000

[0060] 本発明の耐熱性樹脂ペースト及びその製造法によれば、耐熱性樹脂フィラーを短時間で製造することができ、作業性に優れることが分かる。

[0061] (実施例5)

温度計、攪拌機、窒素導入管、油水分離機付き冷却管を取り付けた1リットルの4つ

ロフラスコに窒素気流下、合成例で得られた耐熱性樹脂溶液(PI-1) 300gと実施例1で得られた耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-1) 400gを仕込み、50〜70℃で2時間攪拌し、耐熱性樹脂が溶解し、耐熱性樹脂フィラーが分散している耐熱性樹脂ペースト(PIP-1)を得た。

[0062] 実施例5で得られた耐熱性樹脂ペースト(PIP-1)の粘度、チキソトロピー係数は、E型粘度計(東京計器社製、RE-80U型)を用いて試料量0.2g、測定温度25℃で測定した。粘度は0.5rpmで測定し、チキソトロピー係数は、回転数1rpmと10rpmのペーストの見かけ粘度、 η_1 と η_{10} の比、 η_1 / η_{10} で評価した。

[0063] さらに、実施例5で得られた耐熱性樹脂ペースト(PIP-1)をシリコンウエハ上にスクリーン印刷機(ニューロング精密工業社製、アライメント装置付きLS-34GX)、ニッケル合金アディティブメッキ製メッシュレスメタル版(メッシュ工業社製、厚み50 μ m、パターン寸法8mm×8mm)及びパーマレックスメタルスキージ(巴工業社輸入)を用いて、印刷性を評価した。

印刷後、光学顕微鏡でにじみ及びだれを観察した。

[0064] さらに、得られた樹脂組成物をテフロン(登録商標)基板上に塗布し、350℃で加熱して、有機溶媒を乾燥させて、膜厚25 μ mの塗膜を形成した。これを動的粘弾性スペクトロメーター((株)岩本製作所製)により、引張り弾性率(25℃、10Hz)及びガラス転移温度(周波数10Hz、昇温速度2℃/min)を測定した。

[0065] また、熱天秤により熱分解開始温度(5%重量減少温度)を測定した。

結果をまとめて表2に示す。

[0066] (実施例6)

実施例5において、実施例1で得られた耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-1)を実施例2で得られた耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-2)にした以外は実施例5と全く同様の操作を行い、耐熱性樹脂が溶解し、耐熱性樹脂フィラーが分散している耐熱性樹脂ペースト(PIP-2)を得た。

[0067] (実施例7)

実施例5において、実施例1で得られた耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-1)を実施例3で得られた耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-3)にした以外は実施例5と全く同様

の操作を行い、耐熱性樹脂が溶解し、耐熱性樹脂フィラーが分散している耐熱性樹脂ペースト(PIP-3)を得た。

[0068] (実施例8)

実施例5において、実施例1で得られた耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-1)を実施例4で得られた耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-4)にした以外は実施例5と全く同様の操作を行い、耐熱性樹脂が溶解し、耐熱性樹脂フィラーが分散している耐熱性樹脂ペースト(PIP-4)を得た。

[0069] (比較例3)

実施例5において、実施例1で得られた耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-1)を比較例1で得られた溶液にした以外は実施例5と全く同様の操作を行い、耐熱性樹脂溶液(PIP-5)を得た。

[0070] [表2]

表 2

項目		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例3
耐熱性樹脂ペースト		PIP-1	PIP-2	PIP-3	PIP-4	PIP-5
ペースト特性	粘度(Pa・s)	200	210	210	180	30
	チキトリット係数	4.5	4.5	4.5	4.0	1.1
	印刷性 (にじみ、だれの有無)	無し	無し	無し	無し	有り
塗膜特性	引張弾性率(MPa)	3300	3400	3400	3300	3300
	ガラス転移温度(℃)	260	260	260	240	260
	熱分解開始温度(℃)	490	490	490	480	490

[0071] 上述の例の他、第一の有機溶媒と第二の有機溶媒を用い、第二の有機溶媒としてラクトン類を選択した場合には、種々の耐熱性樹脂ペーストを短時間で製造することができ、得られた耐熱性樹脂ペーストは優れたペースト特性、塗膜特性等を示すものである。また、第一の有機溶媒と第二の有機溶媒を用いない場合、第二の有機溶媒としてラクトン類を選択しない場合等には、ペースト特性、塗膜特性、作業性等の全ての特性において優れたペーストを得ることが不可能である。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の耐熱樹脂ペーストは、各種半導体装置、半導体パッケージ、サーマルヘッド、イメージセンサー、マルチチップ高密度実装基板、ダイオード、コンデンサ、トラ

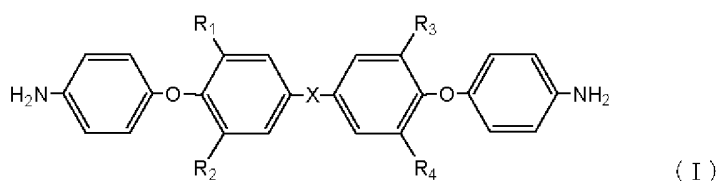
ンジスタ等の各種デバイス、フレキシブル配線板、リジット配線板等の各種配線板などの保護膜、絶縁膜、応力緩和層、接着剤、各種耐熱印字用インク等に使用でき、工業的に極めて有用である。図1にはダイオードの絶縁膜としての使用例、図2には半導体装置の応力緩和層としての使用例を示す。

[0073] 本発明の耐熱性樹脂ペーストで精密パターンを得る方法としては、特に制限はないが、例えば、スクリーン印刷法、ディスペンス塗布法、ポッティング法、カーテンコート法、凸版印刷法、凹版印刷法、平版印刷法等が挙げられる。

請求の範囲

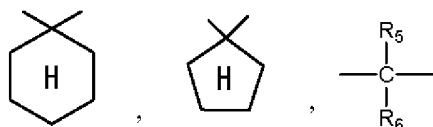
- [1] 第一の有機溶媒(A1)、
 ラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒(A2)、
 (A1)と(A2)の混合有機溶媒に可溶である耐熱性樹脂(B)、及び、
 (A1)に可溶であり(A2)に不溶である耐熱性樹脂フィラー(C)を含み、
 (A1)、(A2)及び(B)を含む溶液中に(C)が分散してなることを特徴とする耐熱性樹脂ペースト。
- [2] 第一の有機溶媒(A1)が、含窒素化合物を含有してなる請求項1記載の耐熱性樹脂ペースト。
- [3] 含窒素化合物が複素環式の含窒素化合物である請求項2記載の耐熱性樹脂ペースト。
- [4] ラクトン類が、 γ -ブチロラクトン又は γ -バレロラクトンである請求項1〜3いずれか1項記載の耐熱性樹脂ペースト。
- [5] 耐熱性樹脂(B)及び耐熱性樹脂フィラー(C)が、ポリイミド樹脂又はその前駆体である請求項1〜4のいずれか1項記載の耐熱性樹脂ペースト。
- [6] 耐熱性樹脂(B)及び／又は耐熱性樹脂フィラー(C)が、
 下記一般式(I)

[化1]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1〜9のアルキル基、炭素数1〜9のアルコキシ基又はハロゲン原子であり、Xは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、又は下記式で表される基である)

[化2]

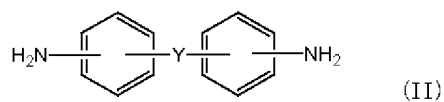


(式中R₅及びR₆はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ハロゲン原子又はフェニル基である)

で表される芳香族ジアミンを含有するジアミン類、及び／又は、

下記一般式(II)

[化3]



(式中、Yは-O-、-C(=O)-、-S(=O)-、又は下記式で表される基である)

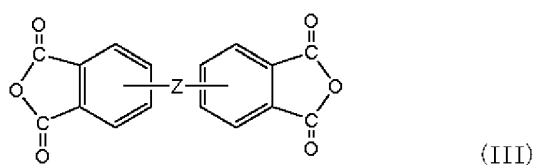
[化4]



で表される芳香族ジアミンを含有するジアミン類と、

下記一般式(III)

[化5]



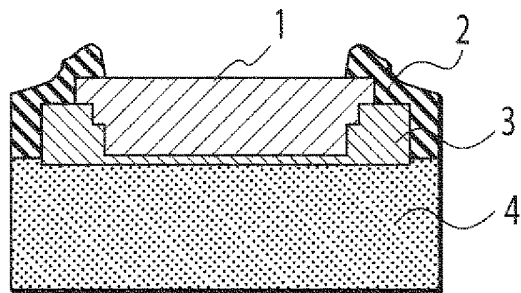
(式中、Zは単結合、-O-、-S-、-SO₂-、-C(=O)-、又は-S(=O)-である)

で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を含有するテトラカルボ

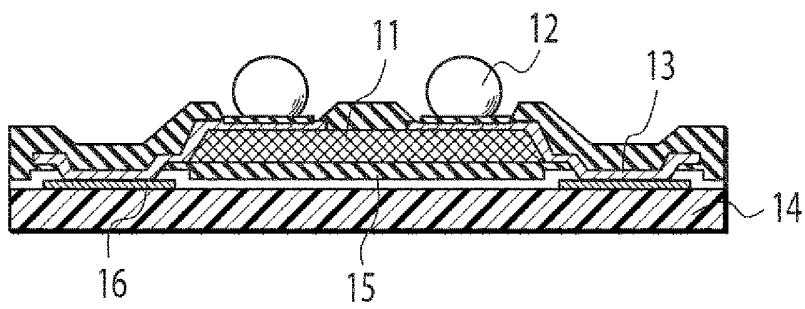
ン酸類とを反応させて得られるポリイミド樹脂又はその前駆体である請求項1〜5のいずれか1項記載の耐熱性樹脂ペースト。

- [7] 耐熱性樹脂ペーストのチキソトロピー係数が1.5以上である請求項1〜6のいずれか1項記載の耐熱性樹脂ペースト。
- [8] 耐熱性樹脂フィラー(C)が、第二の有機溶媒(A2)中で調製されたフィラーである請求項1〜7のいずれか1項記載の耐熱性樹脂ペースト。
- [9] 耐熱性樹脂フィラー(C)を、ラクトン類を含有してなる第二の有機溶媒(A2)中で調製する請求項1〜8のいずれか1項記載の耐熱性樹脂ペーストの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/00, C08K5/151, C08L79/08

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)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

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 practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2697215 B2 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 19 September, 1997 (19.09.97), Claims; page 2, column 4, line 2 to page 3, column 5, line 19; page 3, column 6, lines 15 to 34; examples & EP 384036 A1 & US 5087658 A & US 5164816 A & KR 9302237 B1	1, 4-5, 7 2-3, 6, 8-9
Y	WO 01/66645 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 13 September, 2001 (13.09.01), Claims; page 24, line 22 to page 25, the last line; page 32, line 24 to page 33, line 16; page 34, line 27 to page 36, line 5; examples & US 2003-82951 A1 & KR 2003-69791 A & JP 2001-247780 A & JP 2001-257282 A & JP 2001-257293 A & JP 2001-257294 A & JP 2001-323174 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 November, 2004 (19.11.04)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2004 (07.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-328549 A (Central Glass Co., Ltd.), 22 December, 1997 (22.12.97), Claims; Par. Nos. [0012] to [0014] (Family: none)	1-5
Y	JP 4-153261 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 26 May, 1992 (26.05.92), Claims; page 2, upper right column, lines 11 to 18; page 4, upper left column, line 2 to upper right column, line 12 (Family: none)	1-5
Y	US 5037862 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 06 August, 1991 (06.08.91), Column 2, lines 15 to 27; Claims & JP 63-309523 A & JP 1-36649 A & GB 2205571 A & KR 95-3189 B1	1-5
A	JP 3087290 B2 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 14 July, 2000 (14.07.00), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2001-264771 A (JSR Corp.), 26 September, 2001 (26.09.01), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 8-120075 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 May, 1996 (14.05.96), Full text (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00, C08K5/151, C08L79/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2697215 B2 (日立化成工業株式会社) 1997. 09. 19, 特許請求の範囲, 第2頁第4欄第2行目~第3頁第5欄	1, 4-5, 7
Y	第19行目, 第3頁第6欄第15~34行目, 実施例 & EP 384036 A1 & US 5087658 A & US 5164816 A & KR 9302237 B1	2-3, 6, 8-9
Y	WO 01/66645 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2001. 09. 13, 特許請求の範囲, 第24頁第22行目~第25頁末行, 第32頁第24行目~第33頁第16行目, 第34頁第27行目~第36頁第5行目, 実施例 & US 2003-829	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 11. 2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J

8830

電話番号 03-3581-1101 内線 6829

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	51 A1 & KR 2003-69791 A & JP 2001-247780 A & JP 2001-257282 A & JP 2001-257293 A & JP 2001-257294 A & JP 2001-323174 A	
Y	JP 9-328549 A (セントラル硝子株式会社) 1997. 12. 22, 特許請求の範囲, 【0012】～【0014】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 4-153261 A (日立化成工業株式会社) 1992. 05. 26, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第11-18行目, 第4頁左上欄第2行目～同右上欄第12行目 (ファミリーなし)	1-5
Y	US 5037862 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, KTD.,) 1991. 08. 06, 第2欄第15～27行目, 特許請求の範囲 & JP 63-309523 A & JP 1-36649 A & GB 2205571 A & KR 95-3189 B1	1-5
A	JP 3087290 B2 (日立化成工業株式会社) 2000. 07. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-264771 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 09. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 8-120075 A (住友化学工業株式会社) 1996. 05. 14, 全文 (ファミリーなし)	6