

(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2005-521764
(P2005-521764A)

(43) 公表日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int.Cl.⁷C09J 179/08
C09J 9/02
C09J 11/00
C09J 109/00
C09J 123/00

F 1

C09J 179/08
C09J 9/02
C09J 11/00
C09J 109/00
C09J 123/00

Z

テーマコード(参考)

4 J 0 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-580397 (P2003-580397)	(71) 出願人	500538520 ヘンケル コーポレイション HENKEL CORPORATION アメリカ合衆国 06067 コネチカッ ト州 ロッキー ヒル トライアット ブルッ ク クロッシング 1001
(86) (22) 出願日	平成15年3月28日 (2003.3.28)	(74) 代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
(85) 翻訳文提出日	平成16年11月24日 (2004.11.24)	(72) 発明者	リウ、 プウェイ アメリカ合衆国 92069 カリフォル ニア州 サン マルコス ヴィア バーケ ロ 815
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/009753		
(87) 國際公開番号	W02003/082940		
(87) 國際公開日	平成15年10月9日 (2003.10.9)		
(31) 優先権主張番号	10/113,909		
(32) 優先日	平成14年3月28日 (2002.3.28)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マレイミドおよび関連化合物を含有するフィルム接着剤およびそれを用いた方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の組成物は超小型電子技術産業における接着剤として有用である。特に、発明のフィルム接着剤は、接着強度を妥協することなしに、きわめて薄いボンドラインで、微細電子部品アセンブリを製造するのに使用することができる。

【解決手段】 本発明によれば、少なくとも1つのエチレン性不飽和単位を有する少なくとも1種のマクロモノマーと、この少なくとも1つのマクロモノマーと共に硬化可能な少なくとも1種の熱可塑性エラストマーと、少なくとも1種の硬化開始剤を有するフィルム接着剤組成物、およびそれを用いた方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の熱可塑性エラストマーと、少なくとも 1 つのエチレン性不飽和単位を有する少なくとも 1 種のマクロモノマーと、少なくとも 1 種の硬化開始剤を有し、

前記マクロモノマーが、マレイミド類、ナジイミド類、イタコンイミド類、アリル化アミド類、およびビニル化合物類からなる群より選ばれる接着剤組成物。

【請求項2】

前記組成物が約 600 から約 300 の範囲の温度で約 0.25 分から約 2 分の時間で硬化可能である請求項 1 記載の接着剤組成物。

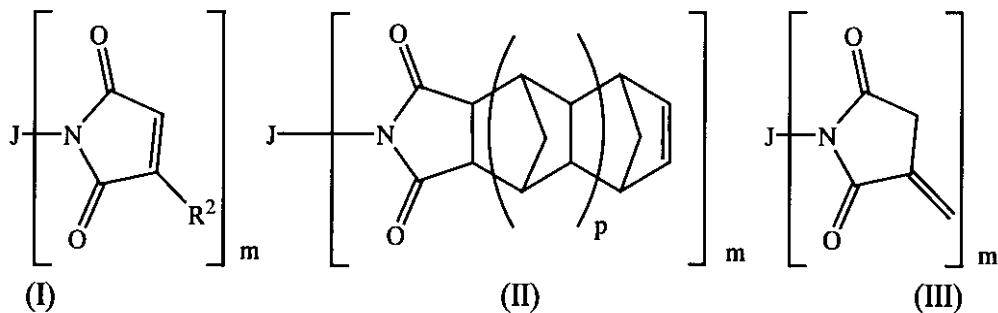
【請求項3】

前記マクロモノマーが、マレイミド、ナジイミド、イタコンイミドまたはこれらの任意の2以上の組み合わせである請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項4】

前記マレイミド、ナジイミドおよびイタコンイミドが、それぞれ次のI、II、IIIの構造を有する請求項3記載の接着剤組成物。

【化 1 】



(式中、 $m = 1 \sim 15$ 、 $p = 0 \sim 15$ 、各 R^2 は、独立して水素または低級アルキル基から選ばれ、 J は有機基または有機シロキサン基、またはそれらの 2 つ以上の組合せを含む一価または多価の部分構造である。)

【請求項5】

前記 J が、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ポリシロキサン、ポリシロキサン - ポリウレタンブロック共重合体またはこれらの 2 種以上組合わせからなる群

O - N R - S (O)₂ - O - 、 - O - N R - S (O)₂ - N R - 、 - O - N R - S (O)₂ - 、 - O - P (O) R₂ - 、 - S - P (O) R₂ - 、 - N R - P (O) R₂ - (ここで各 R は、独立して水素、アルキル基または置換されたアルキル基を表す)、およびそれらの任意の 2 以上の組合せからなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の結合基を含んでいてもよい。}

から選ばれる一価または多価基である請求項 4 記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

m = 1 ~ 6、p = 0 ~ 6 で、J が以下の (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h) または (i) である請求項 4 記載の接着剤組成物。

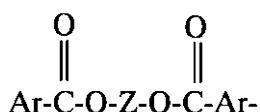
(a) アルキル基上の置換基または主鎖の一部として、置換されていてもよいアリール部分構造を有していてもよい、アルキル鎖の炭素数が約 20 までの飽和の直鎖アルキルまたは分岐鎖アルキル；

(b) - (C (R³)₂)_d - [Si (R⁴)₂ - O]_f - Si (R⁴)₂ - (C (R³)₂)_e - 、 - (C (R³)₂)_d - C (R³) - C (O) O - (C (R³)₂)_d - [Si (R⁴)₂ - O]_f - Si (R⁴)₂ - (C (R³)₂)_e - O (O) C - (C (R³)₂)_e - 、または - (C (R³)₂)_d - C (R³) - O (O) C - (C (R³)₂)_d - [Si (R⁴)₂ - O]_f - Si (R⁴)₂ - (C (R³)₂)_e - C (O) O - (C (R³)₂)_e - 構造 (但し、各 R³ は独立して、水素、アルキルまたは置換されたアルキルを表し、各 R⁴ は独立して、水素、低級アルキルまたはアリール、d = 1 ~ 10、e = 1 ~ 10、および f = 1 ~ 50 を表す) で示されるシロキサン；

(c) [(C R₂)_r - O -]_f - (C R₂)_s - 構造 (但し、R は独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、r = 1 ~ 10、s = 1 ~ 10 を表し、f は上に定義されたとおりである) を有するポリアルキレンオキシド；

(d)

【化 2】



{ 各 A_r は、炭素数が 3 から 10 までの 1 置換、2 置換、または 3 置換の芳香族またはヘテロ芳香族環であり、Z は、

(i) アルキレン鎖の上の置換基として、あるいはアルキレン鎖の主鎖の一部として飽和の環部分構造を含んでいてもよい直鎖アルキレンまたは分岐アルキレン、もしくは

(i i) - [(C R₂)_r - O -]_q - (C R₂)_s -

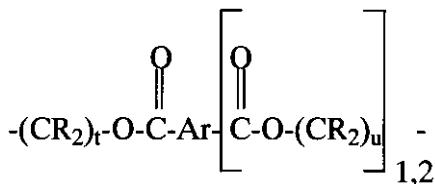
(但し、各 R は独立して上に定義したとおりであり、r および s はそれぞれ上に定義したとおりであり、q は 1 から 50 の範囲である。) で表される構造を有するポリアルキレンオキシド

を示す。}

で示される構造を有する芳香族基；

(e)

【化 3】

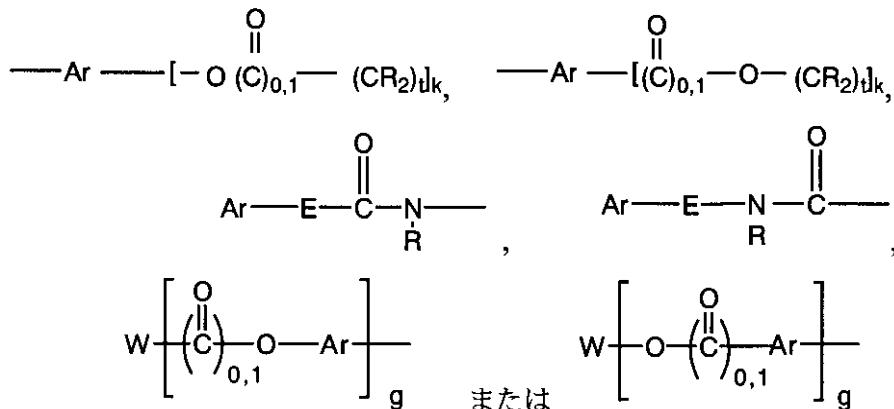


(但し、各 R は独立に上に定義したとおりであり、t は 2 から 10 の範囲であり、u は 2 ~ 50)

から 10 の範囲であり、Ar は上に定義したとおりである)
で表される構造を有する 2 または 3 置換芳香族部分構造；

(f)

【化 4】



10

20

40

50

{ 但し、各 R は独立して上に定義したとおりであり

t = 2 ~ 10,

k = 1、2 または 3,

g = 1 から 約 50、

各 Ar は独立して上に定義した通りであり、

E は、-O- または -NR⁵- (ここで R⁵ は水素または低級アルキル) であり、

W は、

(i) 直鎖または分岐鎖のアルキル、アルキレン、オキシアルキレン、アルケニル、アルケニレン、オキシアルケニレン、エステル、またはポリエステル；

(i i) - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - 、 - (C(R³)₂)_d - C(R³) - C(O)O - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - O(O)C - (C(R³)₂)_e - 、 または - (C(R³)₂)_d - C(R³) - O(O)C - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - C(O)O - (C(R³)₂)_e - (但し、各 R³ は独立して水素、アルキルまたは置換アルキルを表し、各 R⁴ は独立して水素、低級アルキルまたはアリールを表し、d = 1 ~ 10、e = 1 ~ 10、および f = 1 ~ 50 を表す) で示される構造を有するシロキサン； または

(i i i) - [(CR₂)_r - O -]_f - (CR₂)_s - 構造 (但し、R は独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、r = 1 ~ 10、s = 1 ~ 10 を表し、f は上に定義されたとおりである) を有するポリアルキレンオキシド

を表し、W は任意にヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシ、ニトリル、シクロアルキルまたはシクロアルケニルから選ばれた置換基を有していてもよい。}

で示される構造を有する芳香族基；

(g) R⁷ - U - C(O) - NR⁶ - R⁸ - NR⁶ - C(O) - (O - R⁸ - O - C(O) - NR⁶ - R⁸ - NR⁶ - C(O))_v - U - R⁸ -

{ 但し、各 R⁶ は独立して水素または低級アルキルであり、各 R⁷ は独立して、1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアリールアルキルであり、各 R⁸ は鎖に 100 個までの原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であって任意に Ar で置換されていてもよく、U は -O-、-S-、-N(R)-、または -P(L)_{1,2}- (但し、R は上に定義したとおりであり、L は独立して =O、=S、-OR または -R である。)、v = 0 ~ 50 である。}

で表される構造を有するウレタングループ；

(h) 多環アルケニル；

(i) これらの任意の 2 種以上の混合物

【請求項 7】

」がマレイミド、ナジイミド、またはイタコンイミドを液状にするのに十分な長さを有する請求項6記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

$m = 1, 2$ または 3 であり、前記 J が、マレイミド、ナジイミド、イタコンイミドまたはそれらの 2 以上の組み合わせを液状にするのに十分な長さと分岐とを有している分岐鎖アルキル、アルキレンまたはアルキレンオキシドである請求項 6 記載の接着剤組成物。

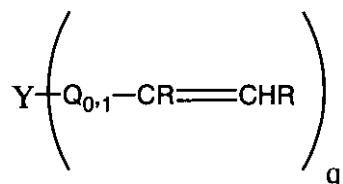
【請求項 9】

前記マクロモノマーがビニル化合物である請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項 10】

前記ビニル化合物が次の構造を有する請求項 9 記載の接着剤組成物。

【化 5】



10

20

(式中、 q は 1、2 または 3、

それぞれの R は独立して水素原子または低級アルキルから選ばれ、

それぞれの Q は独立して、- O - 、 - O - C (O) - 、 - C (O) - または - C (O) - O - から選ばれ、

Yは、有機基または有機シロキサン基、またはそれらの2つ以上の組合せを含む一価または多価の部分構造である。)

【請求項 11】

Yがヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ポリシロキサン、ポリシロキサン-ポリウレタンブロック共重合体またはこれらの2種以上組合せからなる群

{ 但しこれらは、共有結合、 - O - 、 - S - 、 - NR - 、 - O - C (O) - 、 - O - C (O) - O - 、 - O - C (O) - NR - 、 - NR - C (O) - 、 - NR - C (O) - O - 、 - NR - C (O) - NR - 、 - S - C (O) - 、 - S - C (O) - O - 、 - S - C (O) - NR - 、 - S (O) - 、 - S (O) ₂ - 、 - O - S (O) ₂ - 、 - O - S (O) ₂ - O - 、 - O - S (O) ₂ - NR - 、 - O - S (O) - 、 - O - S (O) - O - 、 - O - S (O) - NR - 、 - O - NR - C (O) - 、 - O - NR - C (O) - O - 、 - O - NR - C (O) - NR - 、 - NR - O - C (O) - 、 - NR - O - C (O) - O - 、 - NR - O - C (O) - NR - 、 - O - NR - C (S) - 、 - O - NR - C (S) - O - 、 - O - N R - C (S) - NR - 、 - NR - O - C (S) - 、 - NR - O - C (S) - O - 、 - NR - O - C (S) - NR - 、 - O - C (S) - NR - 、 - O - C (S) - 、 - O - C (S) - O - 、 - O - C (S) - NR - 、 - NR - C (S) - 、 - NR - C (S) - O - 、 - NR - C (S) - NR - 、 - S - S (O) ₂ - 、 - S - S (O) ₂ - O - 、 - S - S (O) ₂ - NR - 、 - NR - O - S (O) - 、 - NR - O - S (O) - O - 、 - NR - O - S (O) - NR - 、 - NR - O - S (O) ₂ - 、 NR - O - S (O) ₂ - O - 、 - NR - O - S (O) ₂ - NR - 、 - O - NR - S (O) - 、 - O - NR - S (O) - NR - 、 - O - NR - S (O) ₂ - O - 、 - O - NR - S (O) ₂ - NR - 、 - O - NR - S (O) ₂ - (ここで 40)

各 R は、独立して水素、アルキル基または置換されたアルキル基を表す)、およびそれらの任意の 2 以上の組合せからなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の結合基を含んでいてもよい。}

から選ばれる一価または多価基である請求項 10 記載の接着剤組成物。

【請求項 1 2】

Y が以下の (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h) または (i) である請求項 10 記載の接着剤組成物。

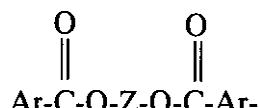
(a) アルキル基上の置換基または主鎖の一部として、置換されていてもよいアリール部分構造を有していてもよい、アルキル鎖の炭素数が約20までの飽和の直鎖アルキルまたは分岐鎖アルキル；

(b) - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - (C(R³)₂)_d - C(R³) - C(O)O - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - O(O)C - (C(R³)₂)_e - または - (C(R³)₂)_d - C(R³) - O(O)C - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - C(O)O - (C(R³)₂)_e - 構造(但し、各R³は独立して、水素、アルキルまたは置換されたアルキルを表し、各R⁴は独立して、水素、低級アルキルまたはアリール、d = 1 ~ 10、e = 1 ~ 10、およびf = 1 ~ 50を表す)で示されるシロキサン;

(c) $[(CR_2)_r - O -]_f - (CR_2)_s$ - 構造 (但し、R は独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、 $r = 1 \sim 10$ 、 $s = 1 \sim 10$ を表し、f は上に定義されたとおりである) を有するポリアルキレンオキシド；

(d)

【化 6 】



{ 各 A_r は、炭素数が 3 から 10 までの 1 置換、2 置換、または 3 置換の芳香族またはヘテロ芳香族環であり、 Z は、

(i) アルキレン鎖の上の置換基として、あるいはアルキレン鎖の主鎖の一部として飽和の環部分構造を含んでいてもよい直鎖アルキレンまたは分岐アルキレン。もしくは

$$(j, j) = [(\mathbb{C}B_2)_5] = 0 = [1]_5 = (\mathbb{C}B_2)_5 = 0$$

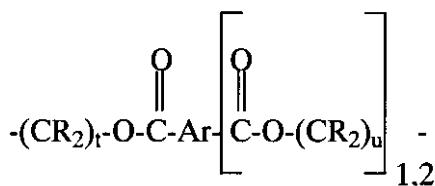
(但し、各 R は独立して上に定義したとおりであり、 r および s はそれぞれ上に定義したとおりであり、 q は 1 から 50 の範囲である。) で表される構造を有するポリアルキレンオキシド

を示す。)

で示される構造を有する芳香族基：

(e)

【化 7】

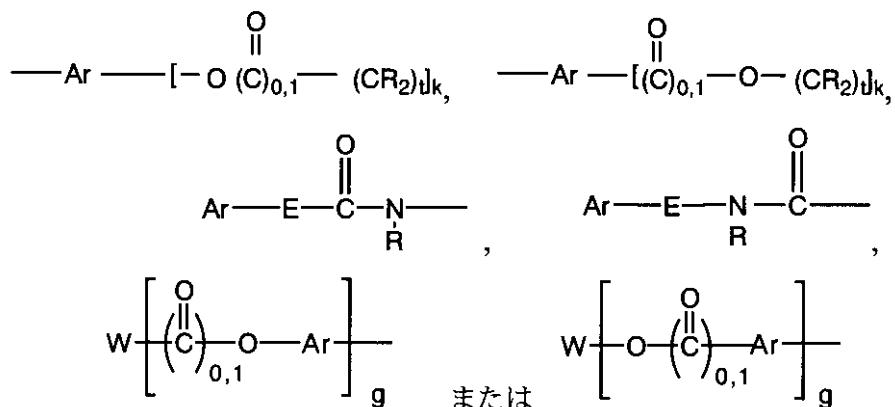


(但し、各 R は独立に上に定義したとおりであり、 t は 2 から 10 の範囲であり、 u は 2 から 10 の範囲であり、 A_r は上に定義したとおりである)

で表される構造を有する 2 または 3 置換芳香族部分構造；

(f)

【化8】



10

20

30

{ 但し、各 R は独立して上に定義したとおりであり

t = 2 ~ 10、

k = 1、2 または 3、

g = 1 から約 50、

各 Ar は独立して上に定義した通りであり、

E は、-O- または -NR⁵- (ここで R⁵ は水素または低級アルキル) であり、

W は、

(i) 直鎖または分岐鎖のアルキル、アルキレン、オキシアルキレン、アルケニル、アルケニレン、オキシアルケニレン、エステル、またはポリエステル；

(i i) - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - 、 - (C(R³)₂)_d - C(R³) - C(O)O - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - O(O)C - (C(R³)₂)_e - 、または - (C(R³)₂)_d - C(R³) - O(O)C - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - C(O)O - (C(R³)₂)_e - (但し、各 R³ は独立して水素、アルキルまたは置換アルキルを表し、各 R⁴ は独立して水素、低級アルキルまたはアリールを表し、d = 1 ~ 10、e = 1 ~ 10、および f = 1 ~ 50 を表す) で示される構造を有するシロキサン；または

(i i i) - [(CR₂)_r - O -]_f - (CR₂)_s - 構造 (但し、R は独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、r = 1 ~ 10、s = 1 ~ 10 を表し、f は上に定義されたとおりである) を有するポリアルキレンオキシド

を表し、W は任意にヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシ、ニトリル、シクロアルキルまたはシクロアルケニルから選ばれた置換基を有していてもよい。}

で示される構造を有する芳香族基；

(g) R⁷ - U - C(O) - NR⁶ - R⁸ - NR⁶ - C(O) - (O - R⁸ - O - C(O) - NR⁶ - R⁸ - NR⁶ - C(O))_v - U - R⁸ -

{ 但し、各 R⁶ は独立して水素または低級アルキルであり、各 R⁷ は独立して、1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアリールアルキルであり、各 R⁸ は鎖に 100 個までの原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であって任意に Ar で置換されていてもよく、U は -O-、-S-、-N(R)-、または -P(L)_{1,2}- (但し、R は上に定義したとおりであり、L は独立して =O、=S、-OR または -R である。)、v = 0 ~ 50 である。}

で示される構造を有するウレタングループ；

(h) 多環アルケニル；

(i) これらの任意の 2 種以上の混合物

40

50

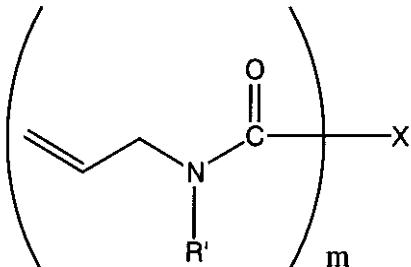
【請求項 1 3】

前記マクロモノマーがアリル化アミドである請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項 1 4】

前記アリル化アミドが次の構造を有する請求項13記載の接着剤組成物。

【化 9】



10

(R' は水素、C₁から約C₁₈までアルキル、オキサアルキル、アリル、アリール、または置換アリールであり、

m は 1 ~ 6、および

X は、有機基または有機シロキサン基、またはそれらの 2 つ以上の組合せを含む一価または多価の部分構造である。)

20

【請求項 15】

×が、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ポリシロキサン、ポリシロキサン-ポリウレタンブロック共重合体またはこれらの2種以上組合せからなる群

{ 但しこれらは、共有結合、-O-、-S-、-NR-、-O-C(O)-、-O-C(O)-O-、-O-C(O)-NR-、-NR-C(O)-、-NR-C(O)-O-、-NR-C(O)-NR-、-S-C(O)-、-S-C(O)-O-、-S-C(O)-NR-、-S(O)-、-S(O)₂-、-O-S(O)₂-、-O-S(O)₂-O-、-O-S(O)₂-NR-、-O-S(O)-、-O-S(O)-O-、-O-S(O)-NR-、-O-NR-C(O)-、-O-NR-C(O)-O-、-O-NR-C(O)-NR-、-NR-O-C(O)-、-NR-O-C(O)-O-、-NR-O-C(O)-NR-、-O-NR-C(S)-、-O-NR-C(S)-O-、-O-NR-C(S)-NR-、-NR-O-C(S)-、-NR-O-C(S)-O-、-O-C(S)-NR-、-O-C(S)-O-、-O-C(S)-NR-、-NR-C(S)-、-NR-C(S)-O-、-NR-C(S)-NR-、-S-S(O)₂-、-S-S(O)₂-O-、-S-S(O)₂-NR-、-NR-O-S(O)-、-NR-O-S(O)-NR-、-NR-O-S(O)₂-、NR-O-S(O)₂-O-、-NR-O-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)-、-O-NR-S(O)-O-、-O-NR-S(O)₂-O-、-O-NR-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)-NR-、-O-P(O)R₂-、-S-P(O)R₂-、-NR-P(O)R₂- (ここで各Rは、独立して水素、アルキル基または置換されたアルキル基を表す)、およびそれらの任意の2以上の組合せからなる群より選ばれる1種または2種以上の結合基を含んでいてもよい。 }

から選ばれる一価または多価基である請求項 1 4 記載の接着剤組成物。

【請求項 16】

X が以下の (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h) または (i) である請求項 1 4 記載の接着剤組成物。

50

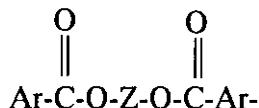
(a) アルキル基上の置換基または主鎖の一部として、置換されていてもよいアリール部分構造を有していてもよい、アルキル鎖の炭素数が約20までの飽和の直鎖アルキルまたは分岐鎖アルキル；

(b) $-\left(C(R^3)_2\right)_d - [Si(R^4)_2 - O]_f - Si(R^4)_2 - (C(R^3)_2)_e - (C(R^3)_2)_d - [Si(R^4)_2 - O]_f - Si(R^4)_2 - (C(R^3)_2)_e - O(O)C - (C(R^3)_2)_d - [Si(R^4)_2 - O]_f - Si(R^4)_2 - (C(R^3)_2)_e - C(O)O - (C(R^3)_2)_e$ 、または $-\left(C(R^3)_2\right)_d - C(R^3) - O(O)C - (C(R^3)_2)_d - [Si(R^4)_2 - O]_f - Si(R^4)_2 - (C(R^3)_2)_e - C(O)O - (C(R^3)_2)_e$ - 構造(但し、各 R^3 は独立して、水素、アルキルまたは置換されたアルキルを表し、各 R^4 は独立して、水素、低級アルキルまたはアリール、 $d = 1 \sim 10$ 、 $e = 1 \sim 10$ 、および $f = 1 \sim 50$ を表す)で示されるシロキサン；

(c) $[(CR_2)_r - O -]_f - (CR_2)_s$ - 構造(但し、 R は独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、 $r = 1 \sim 10$ 、 $s = 1 \sim 10$ を表し、 f は上に定義されたとおりである)を有するポリアルキレンオキシド；

(d)

【化10】



20

{各 A_r は、炭素数が3から10までの1置換、2置換、または3置換の芳香族またはヘテロ芳香族環であり、 Z は、

(i) アルキレン鎖の上の置換基として、あるいはアルキレン鎖の主鎖の一部として飽和の環部分構造を含んでいてもよい直鎖アルキレンまたは分岐アルキレン、もしくは

(i i) $-\left[(CR_2)_r - O - \right]_q - (CR_2)_s$ -

(但し、各 R は独立して上に定義したとおりであり、 r および s はそれぞれ上に定義したとおりであり、 q は1から50の範囲である。)で表される構造を有するポリアルキレンオキシド

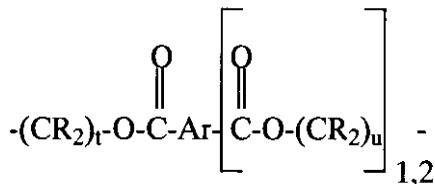
30

を示す。}

で示される構造を有する芳香族基；

(e)

【化11】



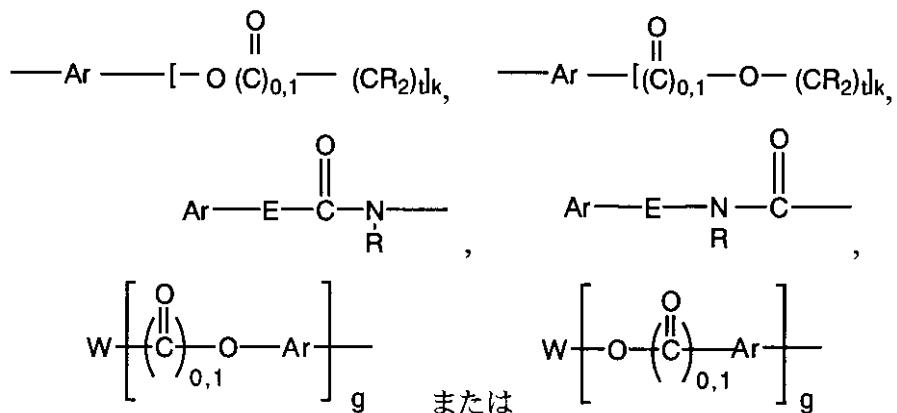
40

(但し、各 R は独立に上に定義したとおりであり、 t は2から10の範囲であり、 u は2から10の範囲であり、 A_r は上に定義したとおりである)

で表される構造を有する2または3置換芳香族部分構造；

(f)

【化12】



{ 但し、各 R は独立して上に定義したとおりであり

t = 2 ~ 10、

k = 1、2 または 3、

g = 1 から 約 50、

各 Ar は独立して上に定義した通りであり、

E は、 -O- または -NR⁵- (ここで R⁵ は水素または低級アルキル) であり、

W は、

(i) 直鎖または分岐鎖のアルキル、アルキレン、オキシアルキレン、アルケニル、アルケニレン、オキシアルケニレン、エステル、またはポリエステル；

(i i) - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂-O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - - (C(R³)₂)_d - C(R³) - C(O)O - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂-O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - O(O)C - (C(R³)₂)_e - または - (C(R³)₂)_d - C(R³) - O(O)C - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂-O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - C(O)O - (C(R³)₂)_e - (但し、各 R³ は独立して水素、アルキルまたは置換アルキルを表し、各 R⁴ は独立して水素、低級アルキルまたはアリールを表し、d = 1 ~ 10、e = 1 ~ 10、および f = 1 ~ 50 を表す) で示される構造を有するシロキサン；または

(i i i) - [(CR₂)_r-O-]_f - (CR₂)_s - 構造 (但し、R は独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、r = 1 ~ 10、s = 1 ~ 10 を表し、f は上に定義されたとおりである) を有するポリアルキレンオキシド

を表し、W は任意にヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシ、ニトリル、シクロアルキルまたはシクロアルケニルから選ばれた置換基を有していてもよい。}

で示される構造を有する芳香族基；

(g) R⁷-U-C(O)-NR⁶-R⁸-NR⁶-C(O)-(O-R⁸-O-C(O)-NR⁶-R⁸-NR⁶-C(O))_v-U-R⁸-

{ 但し、各 R⁶ は独立して水素または低級アルキルであり、各 R⁷ は独立して、1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアリールアルキルであり、各 R⁸ は鎖に100個までの原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であって任意に Ar で置換されていてもよく、U は -O-、-S-、-N(R)-、または -P(L)_{1,2}- (但し、R は上に定義したとおりであり、L は独立して =O、=S、-OR または -R である。)、v = 0 ~ 50 である。}

で表される構造を有するウレタングループ；

(h) 多環アルケニル；

(i) これらの任意の2種以上の混合物

【請求項17】

前記熱可塑性エラストマーが、置換基を有していてもよいオレフィンモノマー類および/または置換基を有していてもよい共役ジエンモノマー類の重合または共重合体である請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項18】

前記熱可塑性エラストマーがブロック共重合体である請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項19】

Aを非エラストマーの重合体ブロック、Bをエラストマーの重合体ブロックとしたとき、前記ブロック共重合体が少なくとも一般式(A-B)または(A-B-A)のユニットを有している請求項18記載の接着剤組成物。

【請求項20】

組成物全体の重量に対して、前記熱可塑性エラストマーは、約10wt%から約95wt%までの範囲で存在し、前記マクロモノマーは、約5wt%から約90wt%までの範囲で存在し、前記硬化開始剤は、約0.5wt%から約2.0wt%までの範囲で存在する請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項21】

組成物全体の重量に対して、前記マクロモノマーは、約10wt%から約80wt%までの範囲で存在する請求項20記載の接着剤組成物。

【請求項22】

さらにカップリング剤を含む請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項23】

前記カップリング剤が、組成物全体の重量に対するwt%で、約0.2wt%から約5wt%の範囲で存在する請求項22記載の接着剤組成物。

【請求項24】

さらに充填剤を含む請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項25】

前記充填剤が伝導性である請求項24記載の接着剤組成物。

【請求項26】

前記充填剤が電気伝導性である請求項25記載の接着剤組成物。

【請求項27】

前記充填剤が熱伝導性である請求項25記載の接着剤組成物。

【請求項28】

前記充填剤が非伝導性である請求項24記載の接着剤組成物。

【請求項29】

前記充填剤が過フッ素化炭化水素ポリマーである請求項28記載の接着剤組成物。

【請求項30】

組成物全体の重量に対して、前記充填剤が約1wt%から約95wt%の範囲で存在する請求項24記載の接着剤組成物。

【請求項31】

組成物全体の重量に対して、約5wt%から約90wt%までの範囲の熱可塑性エラストマー、約5wt%から約90wt%までの範囲のマクロモノマー、約0.5wt%から約2.0wt%までの範囲の硬化開始剤、約0.5wt%から5wt%の範囲のカップリング剤、および約1wt%から約95wt%の範囲の充填材を含有する接着剤組成物。

【請求項32】

装置を基板に接着的に接続する方法であって、基板と装置の間に配置した請求項1記載の接着剤組成物を、その接着剤組成物を硬化させるのに適切な条件へ曝す工程を含む方法。

【請求項33】

前記装置が半導体ダイである請求項32記載の方法。

【請求項34】

積層配置において少なくとも2つの半導体ダイを基板に接着的に接続する方法であって

10

20

30

40

50

、基板とダイのそれぞれの間に配置した請求項 1 記載の接着剤組成物を硬化する工程を含む方法。

【請求項 3 5】

第 2 の部品に対して、請求項 1 の接着剤組成物の硬化部材によって永続的に接着された第 1 の部品を有するアセンブリ。

【請求項 3 6】

前記マクロモノマーが、アルキル基またはアルキレン結合基に結合し、約 60 から約 300 の範囲の温度で約 0.25 分から約 2 分の時間で硬化可能である 1 種またはそれ以上のマレイミド類、ナジイミド類またはイタコンイミド類である請求項 1 記載の接着剤組成物。

10

【請求項 3 7】

前記アルキル基またはアルキレン結合基が、マクロモノマーを液状にするのに十分な長さと分岐とを有している請求項 3 6 記載の接着剤組成物。

【請求項 3 8】

積層配置で、基板およびこの基板上に配置された複数の半導体ダイを含むアセンブリーであって、請求項 1 の接着剤組成物の硬化部材によって各半導体ダイが、基板または異なるダイに接着され、前記接着剤組成物がマレイミド - 、ナジイミド - またはイタコンイミド - マクロモノマーを含むアセンブリー。

【請求項 3 9】

少なくとも 1 つのエチレン性不飽和単位を有する少なくとも 1 種のマクロモノマーと、この少なくとも 1 つのマクロモノマーと共に硬化可能な少なくとも 1 種の熱可塑性エラストマーと、少なくとも 1 種の硬化開始剤を有し、

20

装置と基板の間にディスペンスされて 200 で 2 分間硬化させられたとき、室温で約 901 b/s のダイシェアを与えるものであり、

前記少なくとも 1 種のマクロモノマーが、マレイミド、ナジイミド、イタコンイミド、またそれらの 2 種以上の組み合わせである接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

30

この出願は、2002 年 3 月 28 日に出願された出願番号 10/113,909 の部分継続出願であり、それは現在係属しておりその全体を参照することによりここに組込まれる。

【0002】

本発明は、フィルム接着剤組成物に関し、より詳細には、積層ダイマイクロエレクトロニクスのパッケージ用途におけるフィルム接着剤組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0003】

より小さい半導体パッケージの増加する、しかもより機能的にという需要に応じて、超小型電子技術のパッケージング産業は、近年少なくとも 2 つの積み重ねられた半導体ダイを含むパッケージを生産し始めた。確かに、I C パッケージによって回路ボード上で占領されたエリアを増加させずに、回路濃度を増加させるために同じパッケージへ多数のダイを積み重ねることは多くの場合有利である。

40

【0004】

積層ダイパッケージを含む信頼できる電子部品の生産に関して、いくつかの挑戦が存在する。例えば、積層ダイパッケージは、典型的にはダイ間（例えば < 15 ミクロン）の非常に薄いボンドラインを要求する。さらに、多くの接着剤配合に伴う粘着剤のフィレット（肉盛部）および樹脂のブリード（流れ出し）は、信頼性の低下の原因となっている。したがって、積層ダイ施工の中で理想的に使用される接着剤は、粘着剤のフィレット（肉盛部）および樹脂のブリードを発生させることなく、優れた付着性（最小のボンドライン厚

50

さで)と伝導率(熱的・電気的)を提供するようなものである。この困難な問題点に取り組む1つの可能性のあるアプローチはフィルム接着剤を使用することである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

即ち、例えば積層ダイパッケージのような、様々な超小型電子技術のパッケージ用途で非常に薄いボンドラインを達成するために分配された時、優れた付着性および伝導率を提供するフィルム接着剤が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、少なくとも1つのエチレン性不飽和単位を有する少なくとも1種のマクロモノマーと、この少なくとも1つのマクロモノマーと共に硬化可能な少なくとも1種の熱可塑性エラストマーと、少なくとも1種の硬化開始剤を有するフィルム接着剤組成物が提供される。本発明の組成物は超小型電子技術産業における接着剤として有用である。特に、発明のフィルム接着剤は、接着強度を妥協することなしに、きわめて薄いボンドラインで、微細電子部品アセンブリを製造するのに使用することができる。

【0007】

さらに本発明の態様においては、装置を基板に接着的に接続する際にフィルム接着剤組成物を適用する方法が提供され、この方法は、積層配置において少なくとも2つの半導体ダイを基板に接着的に接続する際に発明のフィルム接着剤組成物を採用するものである。

【0008】

さらに異なる本発明の態様において、第2の部品に対して、発明のフィルム接着剤組成物によって接着された第1の部品を有するアセンブリが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明によれば、少なくとも1つのエチレン性不飽和単位を有する少なくとも1種のマクロモノマーと、このマクロモノマーと共に硬化可能な少なくとも1種の熱可塑性エラストマーと、少なくとも1種の硬化開始剤を有するフィルム接着剤組成物が提供される。

【0010】

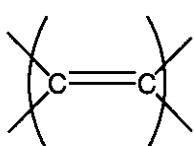
ここで、「マクロモノマー」は、発明のフィルム接着剤組成物に適当な特性を有する化合物をいう。例えば、本発明の実施に使用が意図されるマクロモノマーは、典型的には低い蒸気圧を有する低融点固体である。あるいは、本発明の実施に使用が意図されるマクロモノマーは、少くとも約500グラム/モルの分子量を有する液体である。

【0011】

ここで、「エチレン性不飽和単位」は、以下に示されるように、少なくとも1つの局在化した(つまり非芳香族性の)炭素-炭素二重結合を意味する。

【0012】

【化1】



40

【0013】

ここで、「共硬化」は、熱可塑性エラストマーがマクロモノマーと共に重合して3次元のポリマーネットワークを形成できる能力をいう。

【0014】

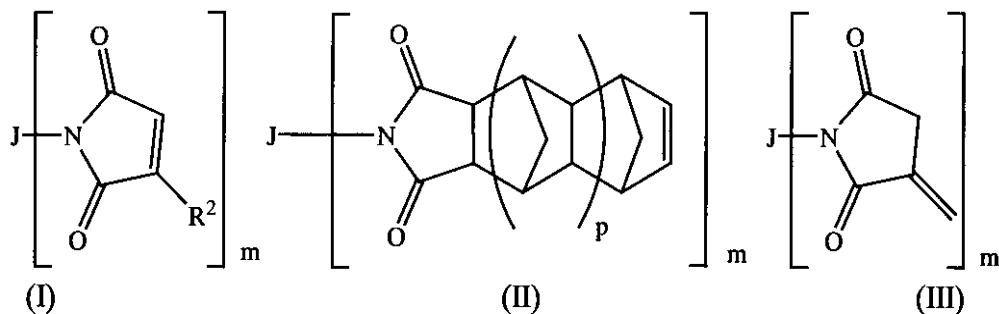
本発明の実施に使用が意図されるマクロモノマー類としては、例えばマレイミド類、ナ

50

ジイミド類、イタコンイミド類、ビニル化合物類、アリル化アミド類等を挙げることができる。一つの態様において、本発明の実施に使用が意図されるマレイミド-、ナジイミド-、イタコンイミド-マクロモノマーは、それぞれ次のそれぞれ次のI、II、III、IIIの構造：

〔 0 0 1 5 〕

【化 2】



10

[0 0 1 6]

(式中、 $m = 1 \sim 15$ 、 $p = 0 \sim 15$ 、各 R^2 は、独立して水素または低級アルキル基から選ばれ、 J は有機基または有機シロキサン基、またはそれらの 2 つ以上の組合せを含む一価または多価の部分構造である。)

を有する。

【 0 0 1 7 】

一つの態様において、前記Jは、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ポリシロキサン、ポリシロキサン-ポリウレタンブロック共重合体またはこれらの2種以上組合せからなる群

{ 但しこれらは、共有結合、 - O - 、 - S - 、 - NR - 、 - O - C (O) - 、 - O - C (O) - O - 、 - O - C (O) - NR - 、 - NR - C (O) - 、 - NR - C (O) - O - 30
 、 - NR - C (O) - NR - 、 - S - C (O) - 、 - S - C (O) - O - 、 - S - C (O) - NR - 、 - S (O) - 、 - S (O)₂ - 、 - O - S (O)₂ - 、 - O - S (O)₂ - O - 、 - O - S (O)₂ - NR - 、 - O - S (O) - 、 - O - S (O) - O - 、 - O - S (O) - NR - 、 - O - NR - C (O) - 、 - O - NR - C (O) - O - 、 - O - NR - C (O) - NR - 、 - NR - O - C (O) - NR - 、 - O - NR - C (S) - 、 - O - NR - C (S) - O - 、 - O - N R - C (S) - NR - 、 - NR - O - C (S) - 、 - NR - O - C (S) - 、 - NR - O - C (S) - O - 、 - O - C (S) - NR - 、 - NR - C (S) - 、 - NR - C (S) - O - 、 - NR - C (S) - NR - 、 - S - S (O)₂ - 、 - S - S (O)₂ - O - 、 - S - S (O)₂ - NR - 、 - NR - O - S (O) - 、 - NR - O - S (O) - O - 、 - NR - O - S (O)₂ - 、 NR - O - S (O)₂ - O - 、 - NR - O - S (O)₂ - NR - 、 - O - NR - S (O) - 、 - O - NR - S (O) - O - NR - S (O)₂ - 、 - O - NR - S (O)₂ - O - 、 - O - NR - S (O)₂ - NR - 、 - O - NR - S (O)₂ - 、 - O - P (O) R₂ - 、 - S - P (O) R₂ - 、 - NR - P (O) R₂ - (ここで各 R は、独立して水素、アルキル基または置換されたアルキル基を表す) 、およびそれらの任意の 2 以上の組合せからなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の結合基を含んでいてもよい。 }

から選ばれる1価または多価の基である。

【 0 0 1 8 】

50

ここで「ヒドロカルビル」は、主鎖が炭素および水素のみを含むどのような有機基をも含む。したがって、ヒドロカルビルはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アリールアルケニル、アルケニルアリール、アリールアルキニル、アルキニルアリール等を包含する。

【0019】

ここで「置換ヒドロカルビル」は、上記で参照されるヒドロカルビル基であって、ヒドロキシ、アルキル、アルコキシル（低級アルキル基の）、メルカプト（低級アルキル基の）、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、複素環式、置換複素環式、アリール、置換されたアリール基、複素環アリール、置換された複素環アリール、アリールオキシ、置換されたアリールオキシ、ハロゲン、トリフルオロメチル、シアノ、ニトロ、ニトロン、アミノ、アミド、-C(=O)H、アシル、オキシアシル、カルボキシル、カーバメート、ジチオカルバモイル、スルホニル、スルホンアミド、スルフリル等の置換基を1または2以上含有するものを含む。

【0020】

ここで、「アルキル」は、炭素原子数1から500までの飽和の直鎖または分岐状炭化水素基をいう。「低級アルキル」は、炭素数1から5までのアルキル基を意味する。「置換されたアルキル」は、上述の置換基を有するアルキル基を意味する。

【0021】

ここで「アルケニル」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する直鎖または分岐鎖のヒドロカルビル基を意味し、典型的には約2から500までの範囲の炭素原子を有し、「置換されたアルケニル」は上述の置換基を有するアルケニルを意味する。

【0022】

ここで「アルキニル」は、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を有する直鎖または分岐鎖のヒドロカルビル基を意味し、典型的には約2から500までの範囲の炭素原子を有し、「置換されたアルキニル」は上述の置換基を有するアルキニルを意味する。

【0023】

ここで、「シクロアルキル」は、炭素原子3からの約8の範囲の環-含有基を指す。また、「置換されたシクロアルキル」は上述の置換基を有するシクロアルキルを意味する。

【0024】

ここで、「シクロアルケニル」は、炭素原子3からの約20の範囲の環であって、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する基を意味し、また、「置換されたシクロアルケニル」は上述の置換基を有するシクロアルケニルを意味する。

【0025】

ここで、「アリール」は、炭素数6から14までの芳香族基であり、「置換されたアリール」は、上述の置換基を有するアリールを意味する。

【0026】

ここで、「アルキルアリール」はアルキル置換されたアリール基を意味し、「置換されたアルキルアリール」は上述の置換基を有するアルキルアリールを意味する。

【0027】

ここで、「アリールアルキル」はアリール置換されたアルキル基を意味し、「置換されたアリールアルキル」は上述の置換基を有するアリールアルキルを意味する。

【0028】

ここで、「アリールアルケニル」は、アリール置換されたアルケニルを意味し、「置換されたアリールアルケニル」は、上述の置換基を有するアリールアルケニルを意味する。

【0029】

ここで、「アルケニルアリール」は、アルケニル置換されたアリールを意味し、「置換されたアルケニルアリール」は上述の置換基を有するアルケニルアリールを意味する。

【0030】

ここで、「アリールアルキニル」は、アリール置換されたアルキニルを意味し、「置換されたアリールアルキニル」は、上述の置換基を有するアリールアルキニルを意味する。

10

20

30

40

50

【0031】

ここで、「アルキニルアリール」は、アルキニル置換されたアリールを意味し、「置換されたアルキニルアリール」は上述の置換基を有するアルキニルアリールを意味する。

ここで、「ヘテロ環式」は、環構造の一部に1以上のヘテロ原子（例えばN、O、S等）を含んでいる環式基（即ち、環含有基）を意味し、1から14までの範囲の炭素原子を有し、「置換されたヘテロ環式」は前述の置換基を有するヘテロ環式基を意味する。ヘテロ環式部分構造の例としては、飽和環類、不飽和環類、芳香族ヘテロ原子含有環システムが包含され、例えば、エポキシ、テトラヒドロフラン、オキサゾリン、オキサジン、ピロール、ピリジン、フラン、テトラゾール等が挙げられる。

【0032】

ここで「ヒドロカルビレン」は、二価の直鎖または分岐鎖のヒドロカルビル・グループを意味し、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、ヘテロシクロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン、アルキルアリーレン基、アリールアルキレン基、アリールアルケニレン基、アリールアルキニレン基、アルケニルアリーレン基、アルキニルアリーレン基等を包含する。「置換されたヒドロカルビレン」は、前述の1つ以上の置換基を有するヒドロカルビルレン基を意味する。

【0033】

ここで、「アルキレン」は、炭素原子数2から500までの飽和の2価の直鎖または分岐状ヒドロカルビルグループを意味し、「置換されたアルキレン」は、前述の置換基を有するアルキレン基を意味する。

【0034】

ここで「アルケニレン」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する2価の直鎖または分岐鎖のヒドロカルビルグループを意味し、典型的には約2から500までの範囲の炭素原子を有し、「置換されたアルケニレン」は上述の置換基を有するアルケニレンを意味する。

【0035】

ここで「アルキニレン」は、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を有する2価の直鎖または分岐鎖のヒドロカルビルグループを意味し、典型的には約2から500までの範囲の炭素原子を有し、「置換されたアルキニレン」は上述の置換基を有するアルキニレンを意味する。

【0036】

ここで、「シクロアルキレン」は、2価の炭素原子3からの約8の範囲の環-含有基を指す。また、「置換されたシクロアルキレン」は上述の置換基を有するシクロアルキレンを意味する。

【0037】

ここで、「ヘテロシクロアルキレン」は、環の一部にヘテロ原子（例えばN、O、S等）を含む2価の環基で炭素原子を1から14個を含む基であり、また、「置換されたヘテロシクロアルキレン」は上述の置換基を有するヘテロシクロアルキレンを意味する。

【0038】

ここで、「シクロアルケニレン」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する2価の炭素原子3からの約8の範囲の環-含有基を意味し、「置換されたシクロアルケニレン」は上述の置換基を有するシクロアルケニレンを意味する。

【0039】

ここで、「アリーレン」は、典型的には炭素数6から14までの2価の芳香族基であり、「置換されたアリーレン」は、上述の置換基を有するアリーレンを意味する。

【0040】

ここで、「アルキルアリーレン」は、典型的には炭素数7から16までのアルキル置換された2価のアリールグループを意味し、「置換されたアルキルアリーレン」は上述の置換基を有するアルキルアリーレン基意味する。

【0041】

10

20

30

40

50

ここで、「アリールアルキレン」は、典型的には炭素数7から16までの、アリール置換された2価のアルキルグループを意味し、「置換されたアリールアルキレン」は上述の置換基を有するアリールアルキレンを意味する。

【0042】

ここで、「アリールアルケニレン」は、典型的には炭素数8から16までの、アリール置換された2価のアルケニルグループを意味し、「置換されたアリールアルケニレン」は上述の置換基を有するアリールアルケニレンを意味する。

【0043】

ここで、「アリールアルキニレン」は、典型的には炭素数8から16までの、アリール置換された2価のアルキニルグループを意味し、「置換されたアリールアルキニレン」は上述の置換基を有するアリールアルキニレンを意味する。

【0044】

ここで、「アルケニルアリーレン」は、典型的には炭素数7から16までのアルケニル置換された2価のアリールグループを意味し、「置換されたアルケニルアリーレン」は上述の置換基を有するアルケニルアリーレン基意味する。

【0045】

ここで、「アルキニルアリーレン」は、典型的には炭素数7から16までのアルキニル置換された2価のアリールグループを意味し、「置換されたアルキニルアリーレン」は上述の置換基を有するアルキニルアリーレン基意味する。

【0046】

ここで、「ヘテロアリーレン」は、芳香環の一部に1以上のヘテロ原子（例えばN、O、S等）を含んでいる2価の芳香族基を意味し、典型的には3から約14までの範囲の炭素原子を有しており、「置換されたヘテロアリーレン」は前述の置換基を有するヘテロアリーレン基を意味する。

【0047】

ここで、「ポリシロキサン-ポリウレタンブロック共重合体」は、少なくとも1つのポリシロキサン（柔軟）ブロックと少なくとも1つのポリウレタン（固い）ブロックの両方を含んでいる重合体を意味する。

【0048】

上述の1種または2種以上の一価または多価のグループが、上述の1種または2種以上の結合基を含んで、J-付属マレイミド、ナジイミドあるいはイタコンイミドグループを形成する場合、当業者よって容易に認識されるように、種々様々の結合基が形成される。例えば、オキシアルキル、チオアルキル、アミノアルキル、カルボキシアルキル、オキシアルケニル、チオアルケニル、アミノアルケニル、カルボキシアルケニル、オキシアルキニル、チオアルキニル、アミノアルキニル、カルボキシアルキニル、オキシシクロアルキル、チオシクロアルキル、アミノシクロアルキル、カルボキシシクロアルキル、オキシシクロアルケニル、チオシクロアルケニル、アミノシクロアルケニル、カルボキシシクロアルケニル、ヘテロサイクリック、オキシヘテロサイクリック、チオヘテロサイクリック、アミノヘテロサイクリック、カルボキシヘテロサイクリック、オキシアリール、チオアリール、アミノアリール、カルボキシアリール、ヘテロアリール、オキシヘテロアリール、チオヘテロアリール、アミノヘテロアリール、カルボキシヘテロアリール、オキシアルキルアリール、チオアルキルアリール、アミノアルキルアリール、カルボキシアルキルアリール、オキシアリールアルキル、チオアリールアルキル、アミノアリールアルキル、カルボキシアルキルアルキル、チオアリールアルケニル、アミノアルケニルアルキル、カルボキシアルケニルアルキル、オキシアリールアルケニル、チオアリールアルケニル、アミノアリールアルケニル、カルボキシアルケニルアルケニル、オキシアルケニルアルケニル、チオアルケニルアルケニル、アミノアルケニルアルケニルまたはカルボキシアルケニルアルケニル、オキシアルキレン、チオアルキレン、アミノアルキレン、カルボキシアルキレン、オキシアルケニレン、チオアルケニレ

10

20

30

40

50

ン、アミノアルケニレン、カルボキシアルケニレン、オキシアルキニレン、チオアルキニレン、アミノアルキニレン、カルボキシアルキニレン、オキシシクロアルキレン、チオシクロアルキレン、アミノシクロアルキレン、カルボキシシクロアルキレン、オキシシクロアルケニレン、チオシクロアルケニレン、アミノシクロアルケニレン、カルボキシシクロアルケニレン、オキシアリーレン、チオアリーレン、アミノアリーレン、カルボキシアリーレン、オキシアルキルアリーレン、チオアルキルアリーレン、アミノアルキルアリーレン、カルボキシアルキルアリーレン、オキシアリールアルキレン、チオアリールアルキレン、アミノアリールアルキレン、カルボキシアリールアルキレン、オキシアリールアルケニレン、チオアリールアルケニレン、アミノアリールアルケニレン、カルボキシアリールアルケニレン、オキシアルケニルアリーレン、チオアルケニルアリーレン、アミノアルケニルアリーレン、カルボキシアルケニルアリーレン、オキシアリールアルキニレン、チオアリールアルキニレン、アミノアリールアルキニレン、カルボキシアリールアルキニレン、オキシアルキニルアリーレン、チオアルキニルアリーレン、アミノアルキニルアリーレン、カルボキシアルキニルアリーレン、ヘテロアリーレン、オキシヘテロアリーレン、チオヘテロアリーレン、アミノヘテロアリーレン、カルボキシヘテロアリーレン、ヘテロ原子含有2価または多価の環状部分構造、オキシヘテロ原子含有2価または多価の環状部分構造、チオヘテロ原子含有2価または多価の環状部分構造、アミノヘテロ原子含有2価または多価の環状部分構造、カルボキシヘテロ原子含有2価または多価の環状部分構造、ジスルフィド、スルホンアミド等である。

10

20

【0049】

異なる実施形態において、本発明の実施において使用が意図されるマレイミド類、ナジイミド類およびイタコンイミド類は、それぞれ式I、II、IIIの構造において、 $m = 1 \sim 6$ 、 $p = 0 \sim 6$ であって、Jが、(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、または(i)である。

30

【0050】

(a) アルキル基上の置換基または主鎖の一部として、置換されていてもよいアリール部分構造を有していてもよい、アルキル鎖の炭素数が約20までの飽和の直鎖アルキルまたは分岐鎖アルキル。

40

【0051】

(b) $-\left(C(R^3)_2\right)_d - [Si(R^4)_2 - O]_f - Si(R^4)_2 - (C(R^3)_2)_e -$ 、 $- (C(R^3)_2)_d - C(R^3) - C(O)O - (C(R^3)_2)_d - [Si(R^4)_2 - O]_f - Si(R^4)_2 - (C(R^3)_2)_e -$ または $- (C(R^3)_2)_d - C(R^3) - O(O)C - (C(R^3)_2)_d - [Si(R^4)_2 - O]_f - Si(R^4)_2 - (C(R^3)_2)_e - C(O)O - (C(R^3)_2)_e -$ 構造(但し、各 R^3 は独立して、水素、アルキルまたは置換されたアルキルを表し、各 R^4 は独立して、水素、低級アルキルまたはアリール、 $d = 1 \sim 10$ 、 $e = 1 \sim 10$ 、および $f = 1 \sim 50$ を表す)で示されるシロキサン。

40

【0052】

(c) $[(CR_2)_r - O -]_f - (CR_2)_s -$ 構造(但し、Rは独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、 $r = 1 \sim 10$ 、 $s = 1 \sim 10$ を表し、fは上に定義されたとおりである)を有するポリアルキレンオキシド。

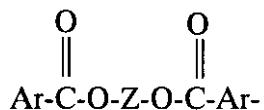
40

【0053】

(d)

【0054】

【化3】



【0055】

{各Arは、炭素数が3から10までの1置換、2置換、または3置換の芳香族またはヘテロ芳香族環であり、Zは、

(i)アルキレン鎖の上の置換基として、あるいはアルキレン鎖の主鎖の一部として飽和の環部分構造を含んでいてもよい直鎖アルキレンまたは分岐アルキレン、もしくは

(ii) -[(CR₂)_r-O-]_q-(CR₂)_s-

(但し、各Rは独立して上に定義したとおりであり、rおよびsはそれぞれ上に定義したとおりであり、qは1から50の範囲である。)で表される構造を有するポリアルキレンオキシド

を示す。}

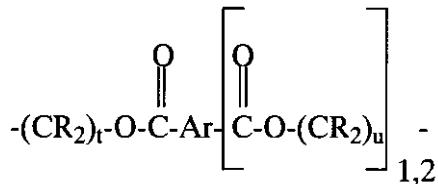
で示される構造を有する芳香族基。

【0056】

(e)

【0057】

【化4】



20

30

【0058】

(但し、各Rは独立に上に定義したとおりであり、tは2から10の範囲であり、uは2から10の範囲であり、Arは上に定義したとおりである)

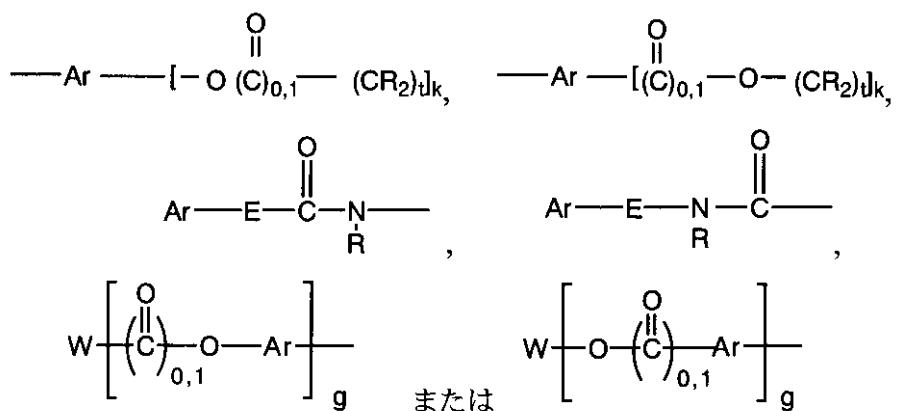
で表される構造を有する2または3置換芳香族部分構造。

【0059】

(f)

【0060】

【化5】



10

20

30

40

50

【0061】

{ 但し、各 R は独立して上に定義したとおりであり

t = 2 ~ 10、

k = 1、2 または 3、

g = 1 から約 50、

各 Ar は独立して上に定義した通りであり、

E は、 -O- または -NR⁵- (ここで R⁵ は水素または低級アルキル) であり、

W は、

(i) 直鎖または分岐鎖のアルキル、アルキレン、オキシアルキレン、アルケニル、アルケニレン、オキシアルケニレン、エステル、またはポリエステル；

$$\begin{aligned}
 & (i\ i) - (\text{C}(\text{R}^3)_2)_d - [\text{Si}(\text{R}^4)_2 \text{---} \text{O}]_f - \text{Si}(\text{R}^4)_2 - (\text{C} \\
 & (\text{R}^3)_2)_e - - (\text{C}(\text{R}^3)_2)_d - \text{C}(\text{R}^3) - \text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{C}(\text{R}^3)_2) \\
 & d - [\text{Si}(\text{R}^4)_2 \text{---} \text{O}]_f - \text{Si}(\text{R}^4)_2 - (\text{C}(\text{R}^3)_2)_e - \text{O}(\text{O})\text{C} - (\text{C} \\
 & (\text{R}^3)_2)_e - - (\text{C}(\text{R}^3)_2)_d - \text{C}(\text{R}^3) - \text{O}(\text{O})\text{C} - (\text{C}(\text{R} \\
 &)_2)_d - [\text{Si}(\text{R}^4)_2 \text{---} \text{O}]_f - \text{Si}(\text{R}^4)_2 - (\text{C}(\text{R}^3)_2)_e - \text{C}(\text{O} \\
 &)\text{O} - (\text{C}(\text{R}^3)_2)_e - - \text{ (但し、各 R}^3 \text{ は独立して水素、アルキルまたは置換アル} \\
 & \text{キルを表し、各 R}^4 \text{ は独立して水素、低級アルキルまたはアリールを表し、d = 1 ~ 10} \\
 & \text{、e = 1 ~ 10、および f = 1 ~ 50 を表す) で示される構造を有するシロキサン；また} \\
 & \text{は}
 \end{aligned}$$

(i i i) - [(CR₂)_r - O -]_f - (CR₂)_s - 構造 (但し、R は独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、r = 1 ~ 10、s = 1 ~ 10 を表し、f は上に定義されたとおりである) を有するポリアルキレンオキシド

を表し、W は任意にヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシ、ニトリル、シクロアルキルまたはシクロアルケニルから選ばれた置換基を有してもよい。}

で示される構造を有する芳香族基。

【0062】

$$\begin{aligned}
 & (g) \quad \text{R}^7 - \text{U} - \text{C}(\text{O}) - \text{NR}^6 - \text{R}^8 - \text{NR}^6 - \text{C}(\text{O}) - (\text{O} - \text{R}^8 - \text{O} - \text{C} \\
 & (\text{O}) - \text{NR}^6 - \text{R}^8 - \text{NR}^6 - \text{C}(\text{O}))_v - \text{U} - \text{R}^8 -
 \end{aligned}$$

{ 但し、各 R⁶ は独立して水素または低級アルキルであり、各 R⁷ は独立して、1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアリールアルキルであり、各 R⁸ は鎖に 1 0 0 個までの原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であって任意に Ar で置換されていてもよく、U は -O-、-S-、-N(R)-、または -P(L)_{1,2}- (但し、R は上に定義したとおりであり、L は独立して =O、=S、-OR または -R である。)、v = 0 ~ 50 である。}

で表される構造を有するウレタングループ。

【 0 0 6 3 】

(h) 多環アルケニル。

【 0 0 6 4 】

(i) これらの任意の 2 種以上の混合物。

【 0 0 6 5 】

異なる実施形態において、Jは、マレイミド、ナジイミド、イタコンイミドまたはそれらの組み合わせを液状にするのに十分な長さを有する。この実施形態において、m = 1、2 または 3 であり、Jは、マレイミド、ナジイミド、イタコンイミドまたはそれらの組み合わせを液状にするのに十分な長さと分岐とを有している分岐鎖アルキル、アルキレンまたはアルキレンオキシドである。

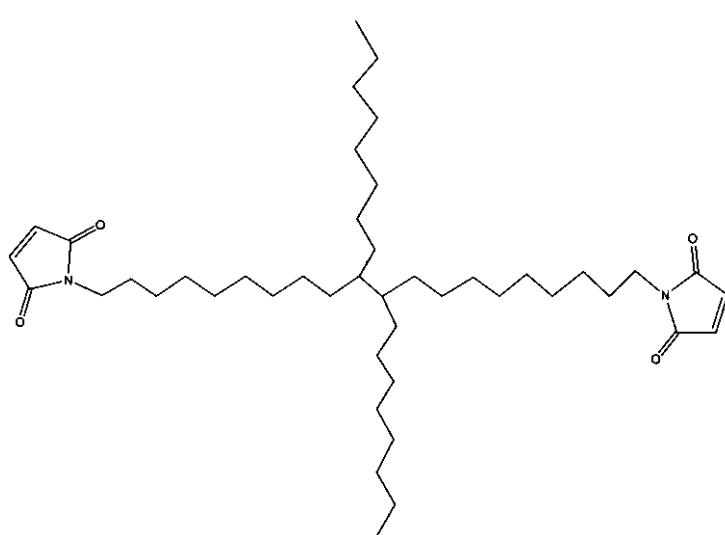
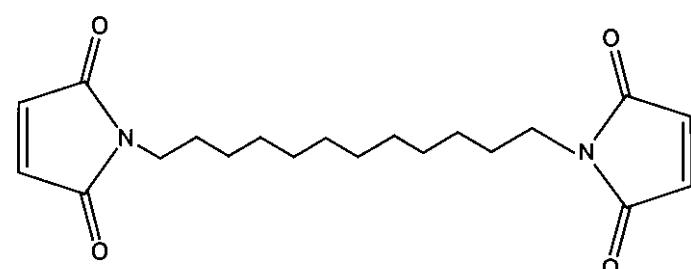
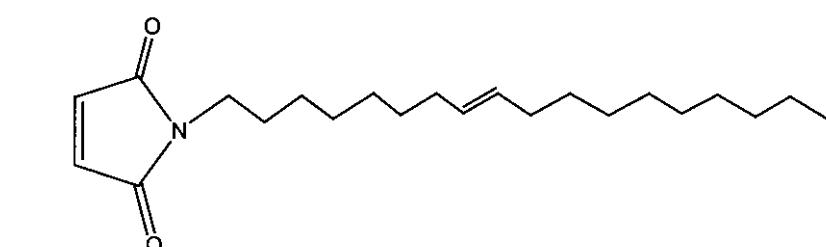
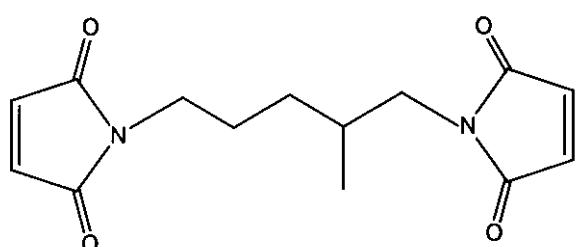
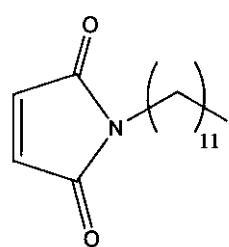
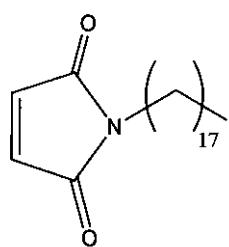
10

【 0 0 6 6 】

本発明の実施に意図されるマレイミド類、ナジイミド類、およびイタコンイミド類は、例えば、次の構造を有するマレイミド類、ナジイミド類、およびイタコンイミド類である。

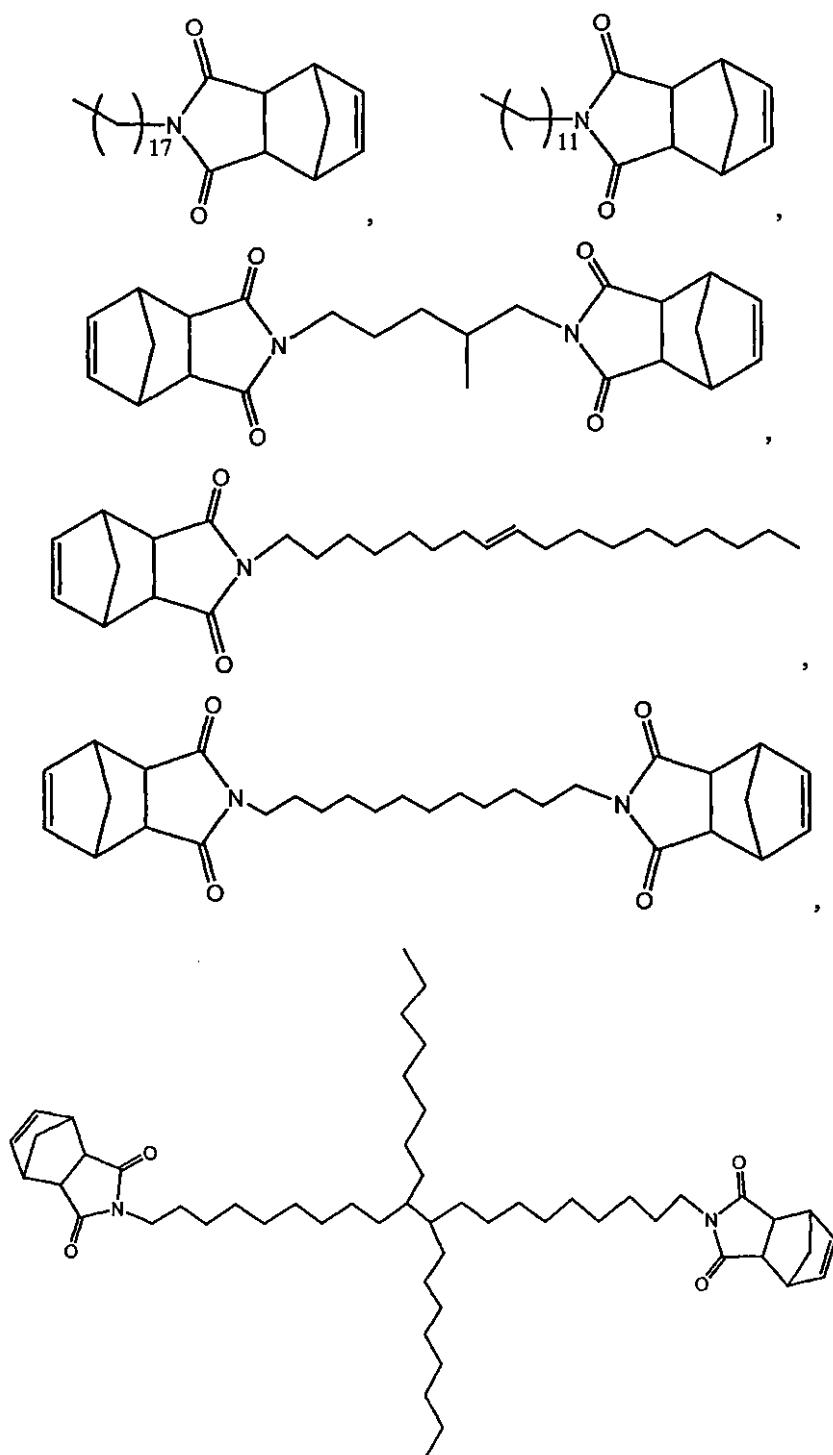
【 0 0 6 7 】

【化6】



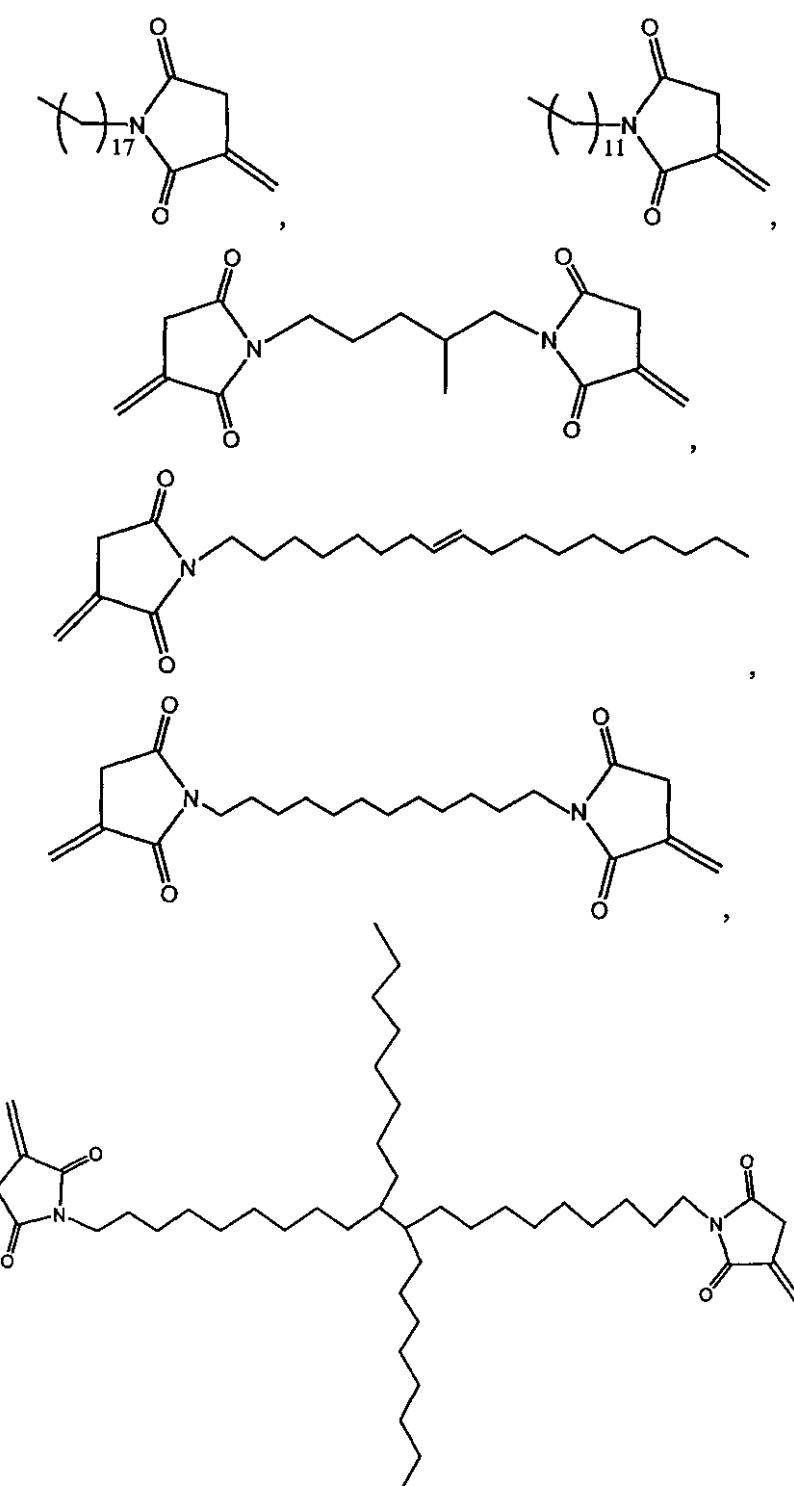
【0068】

【化7】



【0069】

【化 8】

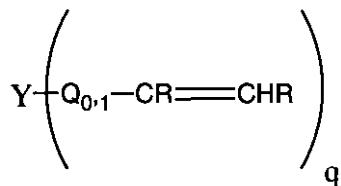


【0070】

本発明の実施に使用が意図されるビニルマクロモノマーとしては、次の構造：

【0071】

【化 9 】



【 0 0 7 2 】

10

(式中、 q は 1、2 または 3、

それぞれの R は独立して水素原子または低級アルキルから選ばれ、

それぞれの Q は独立して、 - O - 、 - O - C (O) - 、 - C (O) - または - C (O) - O - から選ばれ、

Yは、有機基または有機シロキサン基、またはそれらの2つ以上の組合せを含む一価または多価の部分構造である。)

を有するものを挙げることができる。

〔 0 0 7 3 〕

一つの実施形態において、Yは、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ポリシロキサン、ポリシロキサン・ポリウレタンブロック共重合体またはこれらの2種以上組合わせからなる群

{ 但しこれらは、共有結合、 - O - 、 - S - 、 - NR - 、 - O - C (O) - 、 - O - C (O) - O - 、 - O - C (O) - NR - 、 - NR - C (O) - 、 - NR - C (O) - O - 、 - NR - C (O) - NR - 、 - S - C (O) - 、 - S - C (O) - O - 、 - S - C (O) - NR - 、 - S (O) - 、 - S (O) ₂ - 、 - O - S (O) ₂ - 、 - O - S (O) ₂ - O - 、 - O - S (O) ₂ - NR - 、 - O - S (O) - 、 - O - S (O) - O - 、 - O - S (O) - NR - 、 - O - NR - C (O) - 、 - O - NR - C (O) - O - 、 - O - NR - C (O) - NR - 、 - NR - O - C (O) - NR - 、 - O - NR - C (S) - 、 - O - NR - C (S) - O - 、 - O - N R - C (S) - NR - 、 - NR - O - C (S) - 、 - NR - O - C (S) - 、 - NR - O - C (S) - O - 、 - NR - O - C (S) - NR - 、 - O - C (S) - 、 - O - C (S) - O - 、 - O - C (S) - NR - 、 - NR - C (S) - 、 - NR - C (S) - O - 、 - NR - C (S) - NR - 、 - S - S (O) ₂ - 、 - S - S (O) ₂ - O - 、 - S - S (O) ₂ - NR - 、 - NR - O - S (O) - 、 - NR - O - S (O) - O - 、 - NR - O - S (O) - NR - 、 - NR - O - S (O) ₂ - 、 NR - O - S (O) ₂ - O - 、 - NR - O - S (O) ₂ - NR - 、 - O - NR - S (O) - NR - 、 - O - NR - S (O) ₂ - O - 、 - O - NR - S (O) ₂ - NR - 、 - O - NR - S (O) ₂ - 、 - O - P (O) R ₂ - 、 - S - P (O) R ₂ - 、 - NR - P (O) R ₂ - (ここで各 R は、独立して水素、アルキル基または置換されたアルキル基を表す) 、およびそれらの任意の 2 以上の組合せからなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の結合基を含んでいてもよい。 }

から選ばれる一価または多価基である。

[0 0 7 4]

異なる実施形態においては、Yは、以下の（a）、（b）、（c）、（d）、（e）、（f）、（g）、（h）または（i）である。

[0 0 7 5]

(a) アルキル基上の置換基または主鎖の一部として、置換されていてもよいアリール部分構造を有していてもよい、アルキル鎖の炭素数が約20までの飽和の直鎖アルキル

または分岐鎖アルキル。

【0076】

(b) - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e -、 - (C(R³)₂)_d - C(R³) - C(O)O - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - O(O)C - (C(R³)₂)_e -、 または - (C(R³)₂)_d - C(R³) - O(O)C - (C(R³)₂)_e - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - C(O)O - (C(R³)₂)_e - 構造(但し、各R³は独立して、水素、アルキルまたは置換されたアルキルを表し、各R⁴は独立して、水素、低級アルキルまたはアリール、d = 1 ~ 10、e = 1 ~ 10、およびf = 1 ~ 50を表す)で示されるシロキサン。 10

【0077】

(c) [(C₂R_r - O -)_f - (C₂R_s)_s - 構造(但し、Rは独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、r = 1 ~ 10、s = 1 ~ 10を表し、fは上に定義されたとおりである)を有するポリアルキレンオキシド。

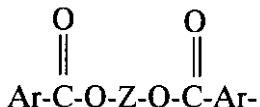
【0078】

(d)

【0079】

【化10】

20



【0080】

{各Arは、炭素数が3から10までの1置換、2置換、または3置換の芳香族またはヘテロ芳香族環であり、Zは、

(i) アルキレン鎖の上の置換基として、あるいはアルキレン鎖の主鎖の一部として飽和の環部分構造を含んでいてもよい直鎖アルキレンまたは分岐アルキレン、もしくは
(ii) - [(C₂R_r - O -)_q - (C₂R_s)_s -
(但し、各Rは独立して上に定義したとおりであり、rおよびsはそれぞれ上に定義したとおりであり、qは1から50の範囲である。)で表される構造を有するポリアルキレンオキシド

を示す。}

で示される構造を有する芳香族基。

【0081】

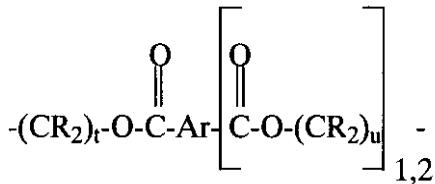
(e)

【0082】

【化11】

30

40



【0083】

50

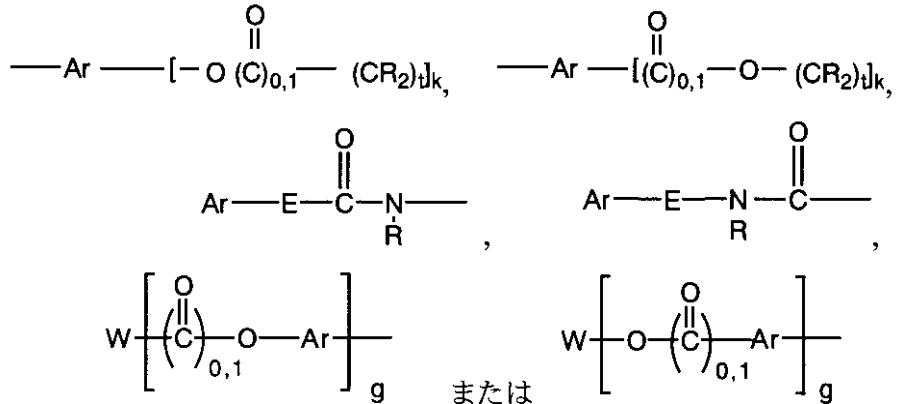
(但し、各 R は独立に上に定義したとおりであり、t は 2 から 10 の範囲であり、u は 2 から 10 の範囲であり、Ar は上に定義したとおりである)
で表される構造を有する 2 または 3 置換芳香族部分構造。

【0084】

(f)

【0085】

【化12】



20

【0086】

{但し、各 R は独立して上に定義したとおりであり

t = 2 ~ 10、

k = 1、2 または 3、

g = 1 から 約 50、

各 Ar は独立して上に定義した通りであり、

E は、-O- または -NR⁵- (ここで R⁵ は水素または低級アルキル) であり、

W は、

(i) 直鎖または分岐鎖のアルキル、アルキレン、オキシアルキレン、アルケニル、アルケニレン、オキシアルケニレン、エステル、またはポリエステル；

(ii) - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e -、 - (C(R³)₂)_d - C(R³) - C(O)O - (C(R³)₂)_e - O(O)C - (C(R³)₂)_e -、 または - (C(R³)₂)_d - C(R³) - O(O)C - (C(R³)₂)_d - [Si(R⁴)₂ - O]_f - Si(R⁴)₂ - (C(R³)₂)_e - C(O)O - (C(R³)₂)_e - (但し、各 R³ は独立して水素、アルキルまたは置換アルキルを表し、各 R⁴ は独立して水素、低級アルキルまたはアリールを表し、d = 1 ~ 10、e = 1 ~ 10、および f = 1 ~ 50 を表す) で示される構造を有するシロキサン；または

(iii) - [(C₂R₂)_r - O -]_f - (C₂R₂)_s - 構造 (但し、R は独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、r = 1 ~ 10、s = 1 ~ 10 を表し、f は上に定義されたとおりである) を有するポリアルキレンオキシド

を表し、W は任意にヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシ、ニトリル、シクロアルキルまたはシクロアルケニルから選ばれた置換基を有してもよい。}

で示される構造を有する芳香族基。

【0087】

(g) R⁷ - U - C(O) - NR⁶ - R⁸ - NR⁶ - C(O) - (O - R⁸ - O - C

40

50

(O) - N R ⁶ - R ⁸ - N R ⁶ - C (O)) _v - U - R ⁸ -

{ 但し、各 R^6 は独立して水素または低級アルキルであり、各 R^7 は独立して、1～18の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアリールアルキルであり、各 R^8 は鎖に100個までの原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であって任意にArで置換されてもよく、Uは-O-、-S-、-N(R)-、または-P(L)_{1,2}-（但し、Rは上に定義したとおりであり、Lは独立して=O、=S、-ORまたは-Rである。）、v=0～50である。 }

で表される構造を有するウレタングループ。

[0 0 8 8]

(h) 多環アルケニル。

10

【 0 0 8 9 】

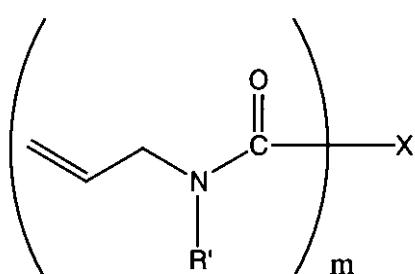
(i) これらの任意の 2 種以上の混合物。

【 0 0 9 0 】

本発明の実施に使用が意図されるアリル化アミドは次の構造を有する化合物を包含する

○

【 0 0 9 1



20

〔 0 0 9 2 〕

(R' は水素、C₁から約C₁₈までアルキル、オキサアルキル、アリル、アリール、または置換アリールであり、

m は 1 ~ 6、および

X は、有機基または有機シロキサン基、またはそれらの 2 つ以上の組合せを含む一価または多価の部分構造である。)

本発明の一つの実施形態において、Xは、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ポリシロキサン、ポリシロキサン-ポリウレタンプロック共重合体またはこれらの2種以上組合せからなる群

S - S (O)₂ - 、 - S - S (O)₂ - O - 、 - S - S (O)₂ - N R - 、 - N R - O - S (O) - 、 - N R - O - S (O) - O - 、 - N R - O - S (O) - N R - 、 - N R - O - S (O)₂ - 、 N R - O - S (O)₂ - O - 、 - N R - O - S (O)₂ - N R - 、 - O - N R - S (O) - 、 - O - N R - S (O) - O - 、 - O - N R - S (O)₂ - O - 、 - O - N R - S (O)₂ - N R - 、 - O - N R - S (O)₂ - 、 - O - P (O) R₂ - 、 - S - P (O) R₂ - 、 - N R - P (O) R₂ - (ここで各 R は、独立して水素、アルキル基または置換されたアルキル基を表す)、およびそれらの任意の 2 以上の組合せからなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の結合基を含んでいてもよい。 }

から選ばれる一価または多価基である。

10

【0093】

異なる実施形態において、X は、以下の (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h) または (i) である。

【0094】

(a) アルキル基上の置換基または主鎖の一部として、置換されていてもよいアリール部分構造を有していてもよい、アルキル鎖の炭素数が約 20 までの飽和の直鎖アルキルまたは分岐鎖アルキル。

【0095】

(b) - (C (R³)₂)_d - [Si (R⁴)₂ - O]_f - Si (R⁴)₂ - (C (R³)₂)_e - 、 - (C (R³)₂)_d - C (R³) - C (O) O - (C (R³)₂)_d - [Si (R⁴)₂ - O]_f - Si (R⁴)₂ - (C (R³)₂)_e - O (O) C - (C (R³)₂)_e - 、 または - (C (R³)₂)_d - C (R³) - O (O) C - (C (R³)₂)_d - [Si (R⁴)₂ - O]_f - Si (R⁴)₂ - (C (R³)₂)_e - C (O) O - (C (R³)₂)_e - 構造(但し、各 R³ は独立して、水素、アルキルまたは置換されたアルキルを表し、各 R⁴ は独立して、水素、低級アルキルまたはアリール、d = 1 ~ 10、e = 1 ~ 10、および f = 1 ~ 50 を表す)で示されるシロキサン。

【0096】

(c) [(C R₂)_r - O -]_f - (C R₂)_s - 構造(但し、R は独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、r = 1 ~ 10、s = 1 ~ 10 を表し、f は上に定義されたとおりである)を有するポリアルキレンオキシド。

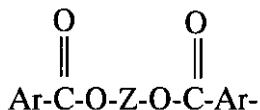
30

【0097】

(d)

【0098】

【化14】



40

【0099】

{ 各 Ar は、炭素数が 3 から 10 までの 1 置換、2 置換、または 3 置換の芳香族またはヘテロ芳香族環であり、Z は、

(i) アルキレン鎖の上の置換基として、あるいはアルキレン鎖の主鎖の一部として飽和の環部分構造を含んでいてもよい直鎖アルキレンまたは分岐アルキレン、もしくは

(ii) - [(C R₂)_r - O -]_q - (C R₂)_s -

(但し、各 R は独立して上に定義したとおりであり、r および s はそれぞれ上に定義したとおりであり、q は 1 から 50 の範囲である。) で表される構造を有するポリアルキレンオキシド

50

を示す。 }

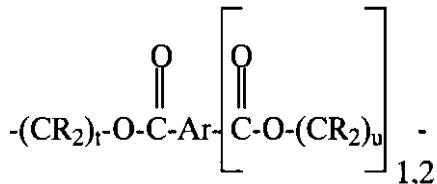
で示される構造を有する芳香族基。

【0100】

(e)

【0101】

【化15】



10

【0102】

(但し、各Rは独立に上に定義したとおりであり、tは2から10の範囲であり、uは2から10の範囲であり、Arは上に定義したとおりである)

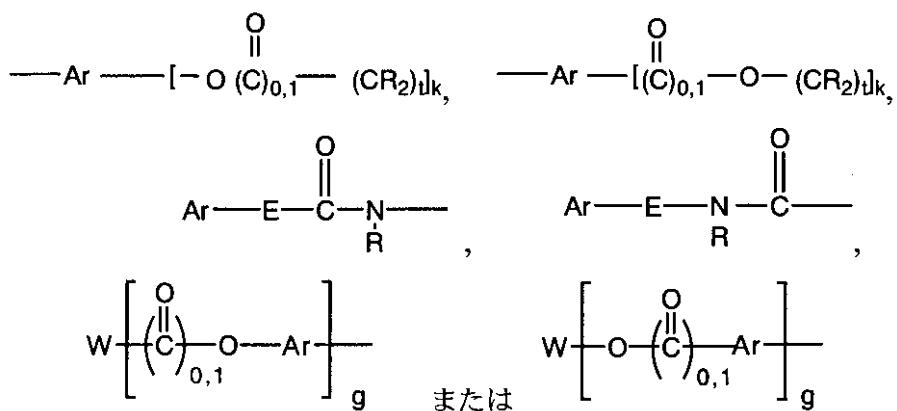
で表される構造を有する2または3置換芳香族部分構造。

【0103】

(f)

【0104】

【化16】



20

30

【0105】

{但し、各Rは独立して上に定義したとおりであり

t = 2 ~ 10、

k = 1、2または3、

g = 1から約50、

40

各Arは独立して上に定義した通りであり、

Eは、-O-または-NR⁵- (ここでR⁵は水素または低級アルキル) であり、

Wは、

(i) 直鎖または分岐鎖のアルキル、アルキレン、オキシアルキレン、アルケニル、アルケニレン、オキシアルケニレン、エステル、またはポリエステル；

(ii) -(C(R³)₂)_d-[Si(R⁴)₂-O]_f-Si(R⁴)₂-(C(R³)₂)_e-、-(C(R³)₂)_d-C(R³)-C(O)O-(C(R³)₂)_d-[Si(R⁴)₂-O]_f-Si(R⁴)₂-(C(R³)₂)_e-O(O)C-(C(R³)₂)_e-、または-(C(R³)₂)_d-C(R³)-O(O)C-(C(R³)₂)_e-

50

³)₂)_d - [Si (R⁴)₂ - O]_f - Si (R⁴)₂ - (C (R³)₂)_e - C (O) O - (C (R³)₂)_e - (但し、各 R³ は独立して水素、アルキルまたは置換アルキルを表し、各 R⁴ は独立して水素、低級アルキルまたはアリールを表し、d = 1 ~ 10 、 e = 1 ~ 10 、および f = 1 ~ 50 を表す) で示される構造を有するシロキサン ; または

(i i i) - [(C R₂)_r - O -]_f - (C R₂)_s - 構造 (但し、R は独立して水素、アルキルまたは置換されたアルキル、r = 1 ~ 10 、s = 1 ~ 10 を表し、f は上に定義されたとおりである) を有するポリアルキレンオキシドを表し、W は任意にヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシ、ニトリル、シクロアルキルまたはシクロアルケニルから選ばれた置換基を有していてもよい。 } 10 で示される構造を有する芳香族基。

【 0106 】

(g) R⁷ - U - C (O) - N R⁶ - R⁸ - N R⁶ - C (O) - (O - R⁸ - O - C (O) - N R⁶ - R⁸ - N R⁶ - C (O))_v - U - R⁸ - { 但し、各 R⁶ は独立して水素または低級アルキルであり、各 R⁷ は独立して、1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアリールアルキルであり、各 R⁸ は鎖に 1 00 個までの原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であって任意に A_r で置換されていてもよく、U は - O - 、 - S - 、 - N (R) - 、または - P (L)_{1,2} - (但し、R は上に定義したとおりであり、L は独立して = O 、 = S 、 - O R または - R である。) 、 v = 0 ~ 50 である。 } 20 で表される構造を有するウレタングループ。

【 0107 】

(h) 多環アルケニル。

【 0108 】

(i) これらの任意の 2 種以上の混合物。

【 0109 】

本発明の実施で使用が意図される熱可塑性エラストマー類は、典型的にはブロックポリマーである。ブロック共重合体は、一般式 (A - B) または (A - B - A) のユニットを少なくとも 1 つ有している。ただし、A は非エラストマーの重合体ブロックであり、B はエラストマーの重合体ブロックである。本発明の実施で使用が意図される好ましいブロック共重合体は、低誘電率を有しているものである。さらに、本発明の実施で使用が意図される熱可塑性エラストマーは、エチレン性の不飽和のペンダントおよび / または端末単位を含有し、したがって、不飽和マクロモノマーのような接着剤組成物中の他の成分とともに硬化させることができる。 30

【 0110 】

本発明の一つの態様において、非エラストマーの重合体ブロック (A) は、少なくとも 1 つのエチレン性不飽和単位を含む、1 以上の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素の重合生成物である。本発明の実施で使用が意図され芳香族炭化水素は、置換されていてもよいスチレン、置換されていてもよいスチルベン等である。本発明の実施で任意の使用が意図される置換基は、例えば、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヒドロキシ、アルコキシ、アルケノキシ等である。好ましい実施形態において、芳香族炭化水素は置換されていてもよいスチレンである。 40

【 0111 】

エラストマーの重合体ブロック (B) は典型的には、置換されていてもよいオレフィンモノマー類および / または共役ジエンモノマー類の重合または共重合生成物である。本発明の実施で使用が意図されたオレフィン・モノマーは、典型的には 2 から約 20 までの炭素原子を含んでいる。好ましくは、オレフィン・モノマーは 2 から約 12 までの炭素原子を含んでいる。特に好ましい実施形態では、オレフィン・モノマーは、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、アクリロニトリル、(メタ) アクリレート等を挙げることができる。最も好ましくは、オレフィン・モノマーはアクリロニトリルである。 50

【0112】

本発明で使用が意図される共役ジエンモノマー類は、典型的には4から約20までの炭素原子を含む。好ましくは、共役ジエンモノマーは4から約12までの炭素原子を含んでいる。特に好ましい実施形態では、共役ジエンモノマーは例えば、ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン等である。最も好ましくは、共役ジエンモノマーはブタジエンである。

【0113】

エラストマーセグメントの構造は、発明の組成物の接着強度を向上させるために、必要により変性されてもよい。例えば、ブロック共重合体のエラストマーセグメント（例えば、ポリブタジエン・セグメント）は、無水マレイン酸による熱エン反応を通して変性されることができる（ene-反応の概説は、例えばOppolzer, W., Snieckus, V., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, 17, 476を見よ。）。そのような変性は、熱ダイ・シェア値の改善に特に効果がある。

【0114】

本発明の実施に使用が意図される熱可塑性エラストマーは、例えばポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレン-ポリジメチルブタジエン-ポリスチレン-ブロック共重合体、ポリブタジエン-ポリアクリロニトリルブロック共重合体等が挙げられる。好ましくは、ブロック共重合体は、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体あるいはポリブタジエン-ポリアクリロニトリルブロック共重合体である。

【0115】

熱可塑性エラストマーのさらなる例は、ポリ（オレフィン類）、ポリ（ジエン類）、ポリ（ペプチド類）、ポリ（エステル類）、ポリ（エーテル類）、ポリ（オキシド類）、ポリ（スルフィド類）、ポリ（アミン類）等である。そのような熱可塑性エラストマーのより具体的な例としては、シンジオタクチックポリブタジエン、アルファ-ポリイソプレン、ポリ（2-ブチル-2-メチル-アラニン）、ポリ（デカメチレン4-オクテンジオエート）、ポリ（ブチルビニルエーテル）、ポリ（デカメチレンオキシド）、ポリ（ヘキサメチレンスルフィド）、ポリ（エチレンアミン）等を含む。追加の例については、R. Miller, *Polymer Handbook*, chap. 4, 4th ed., J. Bandrup et al., eds., J. Wiley & Sons, New York (1999)を見よ。

【0116】

発明の接着剤組成物は、さらに、0.2から2重量%までの範囲の少なくとも1つのフリーラジカル開始剤を含有する。ただし、重量%は組成物の全重量に基づく。ここに、用語「フリーラジカル開始剤」は、十分なエネルギー（例えば光、熱あるいはその他同種のもの）に曝されることで、荷電していないが各々少なくとも1つの不対電子を所有する2つの部分に分解するどのような化学種を意味する。本発明の実施で使用されるフリーラジカル開始剤としては、約70から180までの範囲の温度で分解するもの（つまり、約10時間の範囲の半減期を有している）化合物が好ましい。

【0117】

本発明の実施で使用が意図されるフリーラジカル硬化開始剤は、例えば、過酸化物（例えばパーオキシエステル類、パーオキシカーボネート類、ヒドロパーオキサイド類、アルキルパーオキサイド類、アリールパーオキサイド類等）、アゾ化合物等が挙げられる。本発明の実施で使用が意図される過酸化物は、ジクミルパーオキサイド、過酸化ジベンゾイル、2-ブタノンパーオキサイド、tert-ブチルパーエンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2,5-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサン、ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、tert-ブチルヒドロペルオキシド等が挙げられる。好ましいアゾ化合物として使用が意図されるものは、2,2'-アゾビス（2-メチルプロパンニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルブタンニトリル）、1,1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）等であ

10

20

30

40

50

る。

【0118】

本発明の実施で使用するために典型的に意図された接着剤組成物は、約10wt%から約95wt%の範囲の熱可塑性エラストマー、エチレンの不飽和を少なくとも1ユニット有している5wt%から約90wt%までの範囲のマクロモノマー、約0.5wt%から約2.0wt%までの範囲の硬化開始剤を含んでいる。wt%は組成物の全重量に基づく。好ましくは、エチレンの不飽和を少なくとも1ユニット有しているマクロモノマーは、約10wt%から約80wt%までの範囲で存在する。

【0119】

発明による接着剤組成物は、必要により、組成物の全重量に基づいて約0.1から約10wt%までの範囲の少なくとも1つのカップリング剤を含有する。好ましくは、カップリング剤は約0.2wt%から約5wt%までの範囲で存在する。本発明の実施で使用が意図されるカップリング剤は、シロキサン類、シリケートエステル類、金属アクリレート塩類、チタネート類等が挙げられる。

【0120】

発明のフィルム接着剤組成物は、必要により充填材を含むことができる。本発明の実施のために、必要により使用が意図される充填材は、必要により伝導性（電気的および/または熱的に）であることができる。本発明の実施において使用が意図される電気的に伝導性の充填材は、例えば、銀、ニッケル、金、コバルト、銅、アルミニウム、黒鉛、銀コート黒鉛、ニッケルコート黒鉛、そのような金属の合金など、およびそれらの混合物を挙げることができる。充填材は、粉体およびフレーク状のどちらの形式でも、本発明の接着剤組成物の中で使用されることができる。好ましくは、フレークは、約2ミクロンより薄い厚さと、約20から約25ミクロンの平面のサイズを有している。ここで好ましく使用されるフレークは、約0.15~5.0m²/gの表面積および約0.4から約5.5g/cc以内のタップ密度を有している。発明の実施で使用される粉体は、約0.5~15ミクロンの直径を有していることが現在は好ましい。もし存在する場合には、充填材は、典型的にはフィルム接着剤組成物の約1wt%から約95wt%までの範囲で含有される。但し、重量%は組成物の全重量に基づく。

【0121】

本発明の実施で必要により使用が意図される熱伝導性の充填材は、例えば、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素、ダイヤモンド、黒鉛、酸化ベリリウム、マグネシア、シリカ、アルミナ等が挙げられる。好ましくは、これらの充填材の粒径は約5から約30ミクロン範囲にある。最も好ましくは、これらの充填材の粒径は約20ミクロンである。

【0122】

電気および/または熱伝導性の充填材は、必要により（そして好ましくは）、実質的に触媒的に活性な金属イオンが、キレート化剤、還元剤、非イオン潤滑剤またはそのような剤の混合物による処理によって存在しないようになっている。そのような処理は米国特許番号5,447,988に記述される。それは参照によってその全体がここに組み入れられる。

【0123】

必要により、電気的にも熱的にも伝導性でない充填材が使用されてもよい。そのような充填材は、接着剤配合に、例えば減少した熱膨張、減少した比誘電率、改善されたタフネス、増加した疎水性などの性質を望ましく与えることができる場合がある。そのような充填材の例としては、フッ素化炭化水素重合体（例えばテフロン（商標））、熱可塑性の重合体、熱可塑性エラストマー、雲母、融解石英、ガラスパウダーなどが挙げられる。

【0124】

好ましい実施形態において、本発明の実施で使用が意図されるフィルム接着剤組成物は、組成物全体の重量に対して、約5wt%から約90wt%までの範囲の熱可塑性エラストマー、約5wt%から約90wt%までの範囲の少なくとも1つのエチレン性不飽和単位を有するマクロモノマー、約0.5wt%から約2.0wt%までの範囲の硬化開始剤

10

20

30

40

50

、約0.5wt%から5wt%の範囲のカップリング剤、および約1wt%から約9.5wt%の範囲の充填材を含有する。

【0125】

発明のさらに異なる態様では、基板と装置の間に配した十分な量の発明のフィルム接着剤組成物を、接着剤組成物を硬化させるのに適切な条件へ曝す工程を含む、装置を基板に粘着的に装置を付ける方法が提供される。本発明の実施で使用するために意図された装置は、例えば半導体ダイ、抵抗器、キャパシタ等のようなどのような表面実装部品をも含んでいる。発明の方法の実施で使用するために意図された装置は、好ましくは、半導体ダイである。使用のために意図された基板は、金属基板（例えばリードフレーム）、有機の基板など（例えば積層品、ポールグリッドアレイ、ポリアミド・フィルム）を含んでいる。

10

【0126】

発明の接着剤フィルム組成物を硬化させる条件は、少なくとも60で300未満の温度で約0.25から約2分以内の間、本発明のフィルム接着剤組成物を曝すことを含む。そのようなある実施形態では、硬化温度は約75から約200以内の範囲である。この迅速で短期間の加熱は、様々な方法で（例えばインライン熱レール、ベルトファーネス等）遂行することができる。

【0127】

あるいは、発明のフィルム接着剤組成物を硬化する条件は、発明のフィルム接着剤組成物を60から200の範囲の温度に、約15分から約60分間曝すことを含む。これらの条件は、硬化オーヴン中に、上記発明のフィルム接着剤組成物を置くこと等の様々な方法により得ることができる。

20

【0128】

さらに他の代替実施形態において、発明フィルム接着剤組成物を硬化させるのに適切な条件は、発明のフィルム接着剤組成物を、液状の接着剤の粘度を増加させてタックを減少させるのに十分な高温度で、かつ完全な硬化を妨げるのに十分に低い温度で予備硬化させる工程を含む。予備硬化させられたフィルム接着剤組成物が施与された部品は、その後、完全に硬化した接着剤を与えるように、上記のような最終硬化させられる。

【0129】

さらに発明の異なる態様において、積層構造において少なくとも2つの半導体ダイを基板に接着的に接続する方法であって、基板とダイのそれぞれの間に配置した十分な量の発明の接着剤組成物を硬化することを含む。

30

【0130】

さらに本発明の異なる態様においては、第2の部品に対して、十分な量の発明の接着剤組成物の硬化部材によって永続的に接着された第1の部品を有するアセンブリが提供される。

本発明はここで、次に示す限定されない例を参照して、詳細に説明される。

【実施例】

【0131】

接着剤組成物は、本発明によって以下のように合成された。発明フィルム接着剤組成物1は、熱可塑性のエラストマーの成分としてスチレンブタジエンブロックコポリマーK R A T O N（商標）D-11102を使用して合成された。マクロモノマーとして、オクタデシルマレイミドおよびX-BMI（X-BMIは10,11-ジオクチルエイコサンの1,20-ビスマレイミド誘導体である）を使用した。次の発明のフィルム接着剤組成物の中で使用されるマレイミドは、U.S.特許5,973,166（その全内容は参照によってここに組込まれる。）に述べられた工程に従って合成された。

40

【0132】

【表1】

発明のフィルム接着剤組成物1

1. オクタデシルマレイミド	: 1.0g
2. KRATON (商標) D-1102	: 2.5g
3. X-BMI	: 1.5g
4. Ricon130 ¹	: 0.2g
5. シランカップリング剤 ²	: 0.2g
6. ジクミルパーオキサイド	: 0.05g
7. キシレン	: 5.0g
8. テフロン (商標) 充填材	: 6.9g

1. 20%無水マレイン酸でグラフトされたポリブタジエン(Sartomer)

2. 特許のシラン含有カップリング剤。

10

20

30

40

【0133】

フィルム接着剤組成物1の合成はキシレン中にオクタデシルマレイミドを溶かすことにより始められた。KRATONをこの溶液に加え、残りの成分が加えられる前に完全に溶解させた。

【0134】

発明のフィルム接着剤組成物1のフィルムをガラス基板上にキャストして、一晩乾燥した。その後、シリコンダイをフィルム上に置き、フィルムコートした基板を、1~3秒間80まで加熱した。このアセンブリーを最後に185で30分間硬化した。

【0135】

フィルム接着剤組成物について、校正されたDage 2400ダイシェアテスター上で、室温ダイシェア(ダイ剪断)およびホットダイシェアをテストした。発明のフィルム接着剤組成物1の結果を下の表1に示す。ここで、発明のフィルム接着剤組成物1の合成のために使用されたのと同じマレイミドを含む非フィルム接着剤QMI536(U.S.特許、0345,717番によって合成された)と比較した。さらに表1に、硬化組成物を85/85%湿度にて24時間晒したとのダイシェア値を示した。

【0136】

【表2】

表1

	室温ダイシェア (lbs)	加熱時 ダイシェア (245°C) (lbs)
QMI536、初期	59.1	24.4
発明の組成1、初期	88.9	25.9
QMI536、24時間 85/85	52.6	23.9
発明の組成1、24時間 85/85	79.6	24.6

【0137】

上に示された結果は、類似した非フィルム形成組成物と比較して、発明のフィルム接着剤組成物1が優れた接着強度を有することを実証している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/09753									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C08F 255/00, 257/00, 8/32, 120/56, 26/02; C08J 3/26; C08G 73/00 US CL : 525/193, 92G, 280, 282; 526/259, 303.1, 307.2, 305, 310, 312 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) U.S. : 525/193, 92G, 280, 282; 526/259, 303.1, 307.2, 305, 310, 312											
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) Please See Continuation Sheet											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category *</th> <th style="width: 80%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 10%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5,717,034 A (DERSHEM et al) 10 February 1998 (10.02.1998), column 2, lines 16-67 and column 3, lines 1-37</td> <td>1-8, 17, 22, 24, 32-39.</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 970 946 A2 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 12 January 2000 (12.01.2000), entire document, especially, page 3, formula for the allylated amide compounds, page 27 for the vinyl compounds, page 34 for the compounds containing a maleimide moiety, page 27 for an initiator, page 10, line 44 for a coupling agent, page 10, lines 50-53 for a thermoplastic material.</td> <td>1-39</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5,717,034 A (DERSHEM et al) 10 February 1998 (10.02.1998), column 2, lines 16-67 and column 3, lines 1-37	1-8, 17, 22, 24, 32-39.	X	EP 0 970 946 A2 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 12 January 2000 (12.01.2000), entire document, especially, page 3, formula for the allylated amide compounds, page 27 for the vinyl compounds, page 34 for the compounds containing a maleimide moiety, page 27 for an initiator, page 10, line 44 for a coupling agent, page 10, lines 50-53 for a thermoplastic material.	1-39
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	US 5,717,034 A (DERSHEM et al) 10 February 1998 (10.02.1998), column 2, lines 16-67 and column 3, lines 1-37	1-8, 17, 22, 24, 32-39.									
X	EP 0 970 946 A2 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 12 January 2000 (12.01.2000), entire document, especially, page 3, formula for the allylated amide compounds, page 27 for the vinyl compounds, page 34 for the compounds containing a maleimide moiety, page 27 for an initiator, page 10, line 44 for a coupling agent, page 10, lines 50-53 for a thermoplastic material.	1-39									
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt 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											
Date of the actual completion of the international search 13 June 2003 (13.06.2003)		Date of mailing of the international search report 21 JUL 2003									
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer James Seidleck <i>James Seidleck</i> Telephone No. 703-308-0661									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US03/09753

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:
WEST
macromonomer: maleimide, allylated amide, methacrylate, grafting, adhesive

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 153/00	C 0 9 J 153/00	
C 0 9 J 157/00	C 0 9 J 157/00	
C 0 9 J 157/10	C 0 9 J 157/10	
C 0 9 J 167/00	C 0 9 J 167/00	
C 0 9 J 171/00	C 0 9 J 171/00	
C 0 9 J 175/04	C 0 9 J 175/04	
C 0 9 J 183/04	C 0 9 J 183/04	
C 0 9 J 201/00	C 0 9 J 201/00	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,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,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ダーシェム、スティーヴン エム.

アメリカ合衆国 9 2 1 2 9 カリフォルニア州 サンディエゴ トルーマン ストリート 9 0
9 7

(72)発明者 ヤン、カン

アメリカ合衆国 9 2 1 2 9 カリフォルニア州 サンディエゴ ブースペイ プレース 8 5 2
9

(72)発明者 アルビノ、キャロリン シー.

アメリカ合衆国 9 2 1 2 6 カリフォルニア州 サンディエゴ エズモンド コート 1 0 8 6
8

F ターム(参考) 4J040 CA032 DA002 DA132 DM002 EB162 ED002 EE002 EH031 EJ021 FA202
FA232 FA272 FA282 FA292 GA01 HA026 HA136 HA206 HD30 KA16
KA32 KA42