

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5382875号
(P5382875)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 9 C 65/48 (2006.01)	B 2 9 C 65/48
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 J
C 0 9 J 5/00 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 N
C 0 9 J 183/04 (2006.01)	C 0 9 J 5/00
C 0 9 J 183/02 (2006.01)	C 0 9 J 183/04

請求項の数 17 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-501444 (P2010-501444)	(73) 特許権者	503037583
(86) (22) 出願日	平成20年4月4日(2008.4.4)		アトテック・ドイチュラント・ゲーエムベ ーハー
(65) 公表番号	特表2010-523365 (P2010-523365A)		ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH
(43) 公表日	平成22年7月15日(2010.7.15)		ドイツ連邦共和国、ベルリン 10553 、エラスムスシュトラッセ 20
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/002719	(74) 代理人	100080609
(87) 国際公開番号	W02008/122427		弁理士 大島 正孝
(87) 国際公開日	平成20年10月16日(2008.10.16)	(74) 代理人	100122404
審査請求日	平成23年3月7日(2011.3.7)		弁理士 勝又 秀夫
(31) 優先権主張番号	07105660.0	(74) 代理人	100109287
(32) 優先日	平成19年4月4日(2007.4.4)		弁理士 白石 泰三
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層積層体の製造へのシラン組成物の使用

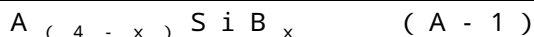
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その後、導電性材料と誘電体材料層との間に接着接合を形成するために、導電性材料の表面を、下記(i)または(ii)のシラン組成物を含有する溶液と接触させる工程を含む、プリント基板を製造するための方法。

(i) 下記式(A-1)で表されるシランカップリング剤および下記式(B)で表されるコロイダルシリカを含有するシラン組成物；

(ii) 下記式(A-1)で表されるシランカップリング剤および下記式(A-4)で表される水溶性シリケートカップリング剤を含有し、任意的に下記式(B)で表されるコロイダルシリカをさらに含有するシラン組成物；

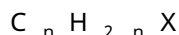


ここで、

Aは、それぞれ独立に、加水分解可能な基であり、

xは1~3であり、そして

Bは、それぞれ独立に、C₁~C₂₀のアルキルもしくはアリール基または下記式

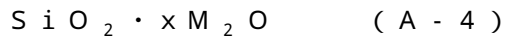


ここで、

nは0~20であり、そして

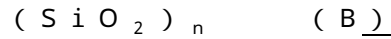
Xはアミノ、アミド、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロゲン、メルカプト、カルボキシ、カルボキシエステル、カルボキシアミド、チオカルボキシアミド、アシル、ビニル、アリル

、スチリル、エポキシ、グリシドキシ、イソシアナト、チオイソシアナト、ウレイド、チオウレイド、グアニジノ、チオグリシドキシおよびアクリロキシ基よりなる群から選択されるか；あるいはXは炭水化物のカルボキシエステル、カルボキシアミドまたはチオカルボキシアミドの残基である、
で表される官能基である：



ここで、xは1～4であり、そして

Mはアルカリ金属またはアンモニウムイオンである：



【請求項2】

上記式(A-1)中のAがヒドロキシまたはアルコキシ基である、請求項1に記載の方法。

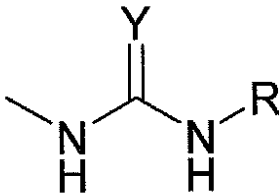
【請求項3】

上記式(A-1)中のBが $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}$ であるとき、該 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}$ 中のnが1～12である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

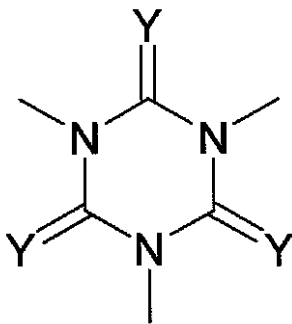
式A-1中のXが、下記式

【化1】



ここでY = O、Sまたは NR^1 、ここでRおよび R^1 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル、アリール、アラルキル、アリルまたはアルケニルである；
および下記式

【化2】



ここでY = O、Sまたは NR^2 、ここで R^2 は水素原子または炭素原子数1～20のアルキル基である、

で表される基から選択されるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

式A-1中のXが、下記式

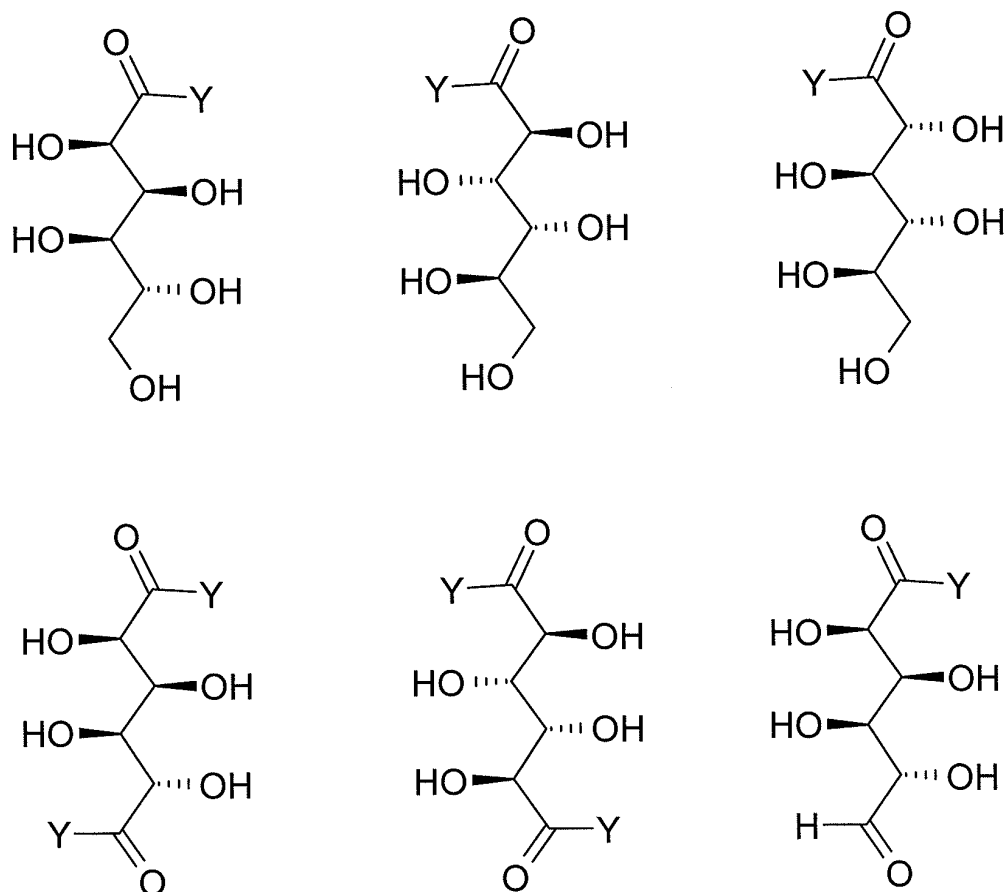
10

20

30

40

【化3】



10

20

ここで Y = O、S または NR、ここで R は水素原子または炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基である、

で表される群から選択される炭水化物残基である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 6】

式 A - 1 中の A が、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシおよびヒドロキシからなる群から選択されるものである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

式 A - 4 中の x が 1 ~ 3 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

式 B のコロイダルシリカが、0.1 ~ 100 nm の範囲の粒子サイズを有するものである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

式 B のコロイダルシリカが、1 ~ 40 nm の範囲の粒子サイズを有するものである、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 10】

シランカップリング剤 (A - 1) および水溶性シリケートカップリング剤 (A - 4) : コロイダルシリカ (B) のモル比が、99 : 1 ~ 1 : 99 の範囲である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

シランカップリング剤 (A - 1) および水溶性シリケートカップリング剤 (A - 4) : コロイダルシリカ (B) のモル比が、10 : 1 ~ 1 : 4 の範囲である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 1 2】

シラン組成物の pH 値が 3 ~ 11 の範囲である、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 3】

シラン組成物が有機溶媒を含有しない水溶液である、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項によって定義されるシラン組成物の、プリント基板の製造への使用。

【請求項 1 5】

(a) 少なくとも 1 つの導電体層；
 (b) 少なくとも 1 つの誘電体層；および
 (c) 上記導電体層と上記誘電体層との間に位置してこれらを接着する、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項によって定義されるシラン組成物からなる、接着性を発現する層を含む、プリント基板。

10

【請求項 1 6】

(a) 少なくとも 1 つの表面上に導電性金属被覆または金属回路を有する少なくとも 1 つの誘電体層；
 (b) 少なくとも 1 つの絶縁体層；および
 (c) 上記誘電体層の金属被覆または金属回路を有する表面と絶縁体層との間のシラン層、ただし該シラン層は請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項によって定義されるシラン組成物から形成される、を含む、プリント基板。

20

【請求項 1 7】

導電性金属被覆または金属回路が、スズまたはスズの酸化物もしくは水酸化物に被覆された銅被覆または銅回路からなるものである、請求項 1 6 に記載のプリント基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シラン組成物の使用に関する。さらに詳しくは、多層積層体を製造するための、毒性のない架橋剤を含有するシラン組成物に関する。該シラン組成物は、プリント基板 (PCBs) などの多層積層体を作製する際の接着剤として有用である。

さらに詳しくは、本発明は、その後に材料の導電性表面と誘電体材料層との間に接着接合を形成するために、導電性材料をシラン組成物で処理する方法に関する。処理された表面は、非常に良好な接合特性を示し、向上された耐湿性を発揮する。

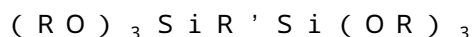
【背景技術】

【0002】

シラン組成物およびシランカップリング剤は、よく知られている。シランカップリング剤を使用することにより、多くの接合、特に熱硬化性樹脂のガラス、金属および金属酸化物の表面に対する接合、の接着性を向上することができる。シランカップリング剤によって形成された接合は、湿気によって悪影響を受けることがよくあり、シランカップリング剤による接合を高湿度条件にさらすと、時として短時間で接合が破壊する場合のことがよく知られている。

40

シランカップリング剤によって形成された接合に対する湿気の影響を最小とするために、架橋剤がシランカップリング剤と組み合わせられている。例えば米国特許第 4, 689, 085 号には、(I) シランカップリング剤；および (II) 一般式



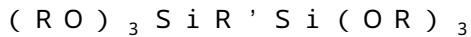
ここで、RO は炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基を示し、R' は 2 価の有機基である、で表されるジシリル架橋性化合物を含有し、(I) および (II) の重量割合が 1 : 99

50

～ 99 : 1であるシラン組成物が記載されている。

【 0 0 0 3 】

米国特許第 5 , 0 7 3 , 4 5 6 号には、多層プリント基板および実質的に (I) ウレイドシランおよび (I I) 一般式



ここで、Rは、それぞれ、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基であり、R' は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレン基である、

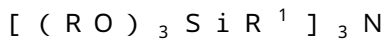
で表されるジシリル架橋剤からなるシラン接合性混合物を利用して多層プリント基板を製作する方法が記載されている。

【 0 0 0 4 】

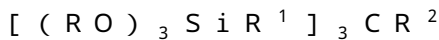
残念ながら、' 0 8 5 および ' 4 5 6 特許に記載されたジシリル架橋剤は、米国環境保護庁に提出された T S C A 8 条 (e) の報告のいくつか (例えば 8 E H Q - 0 3 8 8 - 0 3 4 7、8 E H Q - 0 3 9 2 - 1 0 4 7 等) に記載された如き高い毒性を有していることが最近明らかとなった。従って、ジシリル架橋剤の使用を継続することは注意深く検討されなければならない、毒性のあるジシリル架橋剤を代替することのできる材料が望まれよう。

【 0 0 0 5 】

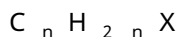
米国特許第 5 , 6 3 9 , 5 5 5 号には、(A) シランカップリング剤 ; および (B) 下記式



または



ここで、Rは、それぞれ独立に、炭素原子数 2 0 未満のアルキル、アルコシアルキル、アリール、アラルキルまたはシクロアルキル基であり ; R¹ は炭素原子数 2 0 未満の 2 価の炭化水素またはポリエーテル基であり ; そして R² は下記式



ここで、nは 0 ~ 2 0 であり、Xはアミノ、アミド、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロ、メルカプト、カルボキシ、アシル、ビニル、アリル、スチリル、エポキシ、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ウレイド、チオウレイド、グリシドキシおよびアクリロキシ基からなる群から選択される、

で表される官能基である、

で表されるトリス (シリルオルガノ) アミンまたはアルカンを含有するシラン組成物が記載されている。このシラン組成物は、プリント基板の如き多層積層体を作製する際の接着剤として特に有用である。これらのシラン組成物は、架橋剤を含有していない。従って、その接着性は常に十分であるわけではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的は、毒性成分の使用を回避しつつ優れた接着性を示すシラン組成物を使用して多層積層体を製造するための方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記目的は、その後導電性材料と誘電体材料層との間に接着性の接合を形成するために、導電性材料の表面を下記に定義されるシラン組成物を含有する溶液に接触させることによって導電性材料を処理する工程を含む、多層積層体を製造する方法によって達成される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

本発明において使用されるシラン組成物は、

(i) 下記で定義される化合物 (A - 1)、(A - 2)、(A - 3) および (A - 4) よ

10

20

30

40

50

りなる群から選択される少なくとも1種のカップリング剤；ならびに

(i i) 下記で定義されるコロイダルシリカ (B)

を含有し；

ただし、

(a) 化合物 (A - 3) または (A - 4) のうちの少なくとも1種が存在しているときには上記コロイダルシリカ (B) は任意成分であり；

(b) 化合物 (A - 3) または (A - 4) のいずれも存在していないときには上記コロイダルシリカ (B) は必須成分であり；そして

(c) 上記シラン組成物は、化合物 (A - 1) および (A - 2) のうちの少なくとも1種を含有する。

10

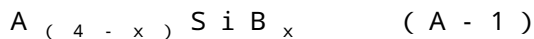
【 0 0 0 9 】

本発明は、また、多層プリント基板の製造への上記シラン組成物の使用を提供する。本発明は、さらに、上記シラン組成物を有する多層積層体、特にプリント基板、を提供する。

【 0 0 1 0 】

さらに詳しくは、本発明で使用される上記シラン組成物は、

(A - 1) 下記式



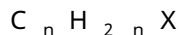
ここで、

A は、それぞれ独立に、加水分解可能な基、例えばシドロキシまたはアルコキシ基であり

20

x は 1 ~ 3 であり、そして

B は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルもしくはアリール基または下記式



ここで、

n は 0 ~ 20、好ましくは 0 ~ 12、より好ましくは 1 ~ 12、さらに好ましくは 1 ~ 8、最も好ましくは 1、2、3、4、5、6 または 7 であり、そして

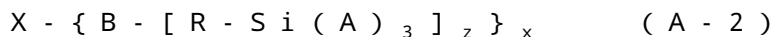
X はアミノ、アミド、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロ、メルカプト、カルボキシ、カルボキシエステル、カルボキシアミド、チオカルボキシアミド、アシル、ビニル、アリル、スチリル、エポキシ、グリシドキシ、イソシアナト、チオシアナト、チオイソシアナト、ウレイド、チオウレイド、グアニジノ、チオグリシドキシおよびアクリロキシ基よりなる群から選択されるか；あるいは X は炭水化物のカルボキシエステル、カルボキシアミドまたはチオカルボキシアミドの残基である、

30

で表される官能基である、

で表されるシランカップリング剤；

(A - 2) 下記式



ここで、

X は炭素原子数 5 ~ 10 の直鎖状または分岐状の炭化水素鎖であり、

B は、それぞれ独立に、2 価または 3 価のヘテロ原子、好ましくは N または O であり、

40

A は、それぞれ独立に、加水分解可能な基、例えばヒドロキシまたはアルコキシ基、であり、

R は、それぞれ独立に、式 C_nH_{2n} で表される 2 価の基であり、ただし n は 0 ~ 20、好ましくは 1 ~ 8 であり、

B が 2 価のとき z は 1 であり、B が 3 価のとき z は 2 であり、そして

x は 1 ~ 3 である、

で表されるシランカップリング剤；

(A - 3) 下記式

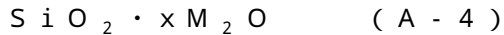


ここで、

50

R は水素原子、アルキル、アリール、アラルキル、アリルまたはアルケニルである、
で表されるテトラオルガノシランカップリング剤；および

(A - 4) 下記式



ここで、

x は 1 ~ 4、好ましくは 1 ~ 3 であり、そして

M はアルカリ金属またはアンモニウムイオンである、

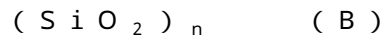
で表される水溶性シリケートカップリング剤

よりなる群から選択される少なくとも 1 種のカップリング剤を含有する。

【 0 0 1 1 】

さらに、上記組成物は、

(B) 下記式



で表されるコロイダルシリカを含有する。

ただし、

(a) 化合物 (A - 3) または (A - 4) のうちの少なくとも 1 種が存在しているときには
は上記コロイダルシリカ (B) は任意成分であり；

(b) 化合物 (A - 3) または (A - 4) のいずれも存在していないときには上記コロイ
ダルシリカ (B) は必須成分であり；そして

(c) 上記シラン組成物は、化合物 (A - 1) および (A - 2) のうちの少なくとも 1 種
を含有する。

このただし書きの理由は、化合物 (A - 3) または (A - 4) が、カップリング剤およ
び架橋剤の双方の機能を果たすことができることにある。すなわち、これらは、これら自
身で架橋することができる。従って、これらの化合物のうちの少なくとも 1 種が存在して
いるときには、コロイダルシリカ (B) は架橋のためには必要ではないが、それでもなお
追加的な架橋剤として使用することは許容されるのである。化合物 (A - 3) または (A
- 4) のいずれも存在していないときには、従って組成物はコロイダルシリカ (B) を含
有していなければならない。さらに、上記シラン組成物は、化合物 (A - 1) および (A
- 2) のうちの少なくとも 1 種を含有していなければならない。

「コロイダルシリカ」という用語は、安定な分散体またはゾルを形成しうるアモルファ
スシリカの離散粒子の集合 (d i s c r e t e p a t i c l e s) をいう。コロイダル
シリカは、かかる分散体またはゾルの形態で使用することが好ましい。該用語は、ポリマ
ー分子または粒子が極めて小さいために安定な溶液または分散体を形成しないポリケイ酸
を包含しない。

コロイダルシリカ (B) は、その粒子サイズが、 0 . 1 ~ 1 0 0 n m の範囲にあること
が好ましく、 1 ~ 4 0 n m の範囲にあることがより好ましく、 4 ~ 2 2 n m の範囲にある
ことがさらに好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明の文脈において、好ましいアルキル基は 1 ~ 1 2 個、好ましくは 1 ~ 8 個、より
好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有する。好ましいアルキル基は、メチル、エチル、プロ
ピル、イソプロピルおよびブチルである。

本発明の文脈において、好ましいアルコキシ基は 1 ~ 1 2 個、好ましくは 1 ~ 8 個、よ
り好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有する。好ましいアルコキシ基はメトキシ、エトキシ
、プロポキシ、イソプロポキシおよびブトキシである。

本発明の文脈において、好ましいアリール基は 6 ~ 1 0 個の炭素原子を有する。好まし
いアリール基はフェニルおよびナフチルである。

本発明の文脈において、好ましいアラルキル基は 7 ~ 1 2 個の炭素原子を有する。好ま
しいアラルキル基はベンジルである。

本発明の文脈において、好ましいアルケニル基は 2 ~ 1 2 個、好ましくは 2 ~ 6 個の炭
素原子を有する。好ましいアルケニル基はビニルおよびアリルである。

10

20

30

40

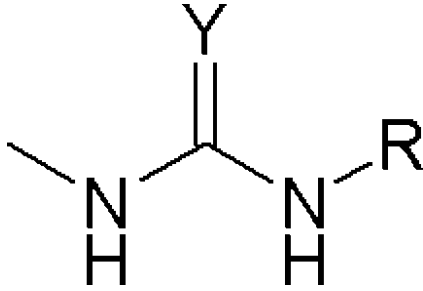
50

【 0 0 1 3 】

式 A - 1 中の X は、好ましくは下記式

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】



10

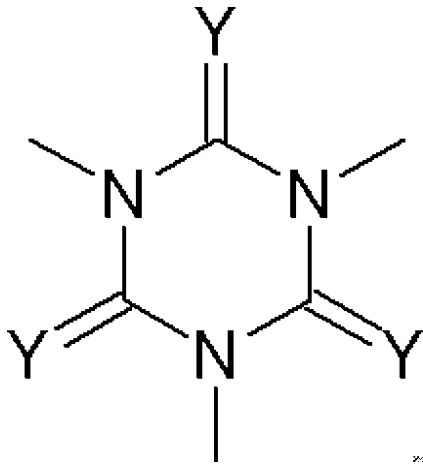
【 0 0 1 5 】

ここで Y = O、S または N R¹、ここで R および R¹ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル、アリール、アラルキル、アリルまたはアルケニルである；

および下記式

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



20

30

【 0 0 1 7 】

ここで Y = O、S または N R²、ここで R² は水素原子または炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 8 のアルキル基である、

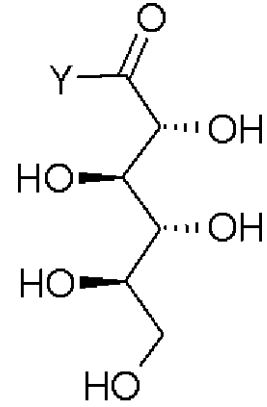
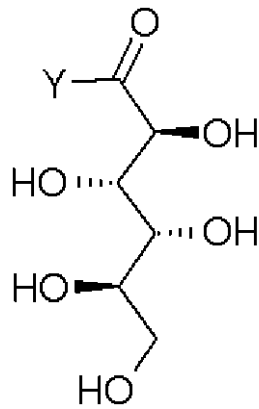
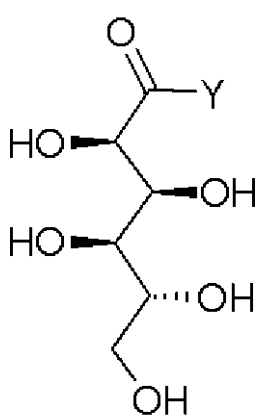
で表される基から選択される。

【 0 0 1 8 】

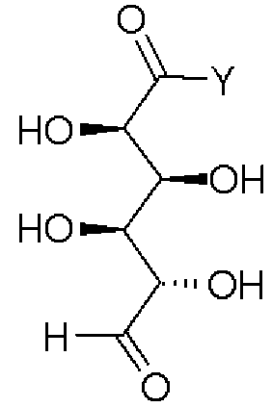
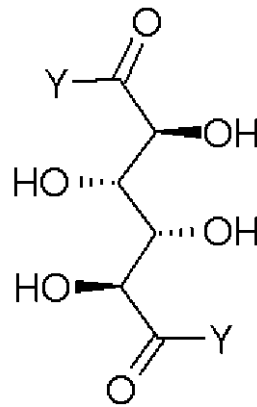
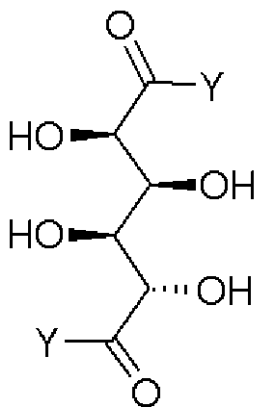
あるいはまた、式 A - 1 中の X は、好ましくは下記式

【 0 0 1 9 】

【化3】



10



20

【0020】

ここでY = O、SまたはNR、ここでRは水素原子または炭素原子数1~20、好ましくは1~8のアルキル基である、

で表される群から選択される炭水化物残基である。

30

式A-1およびA-2中のBは、好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシおよびヒドロキシからなる群から選択される。

式A-3中のRは、好ましくは水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルおよびブチルよりなる群から選択される。

【0021】

式(A-1)の好ましい化合物は、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルシラントリオール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)グルコンアミドおよび3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

式(A-3)の好ましい化合物は、テトラエトキシシランおよびテトライソプロポキシシランである。

40

式(A-4)の好ましい化合物は、ケイ酸ナトリウムおよび $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ である。

【0022】

本発明において使用されるシラン組成物は、化合物(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)および(B)を、下記表に示されたそれぞれの組み合わせで含有することができる。

【0023】

下記表において、「X」は当該化合物が存在することを示し、「(x)」は当該化合物が存在していてもよい存在していなくてもよいことを示す。

【0024】

50

【表 1】

組み合わせ	A-1	A-2	A-3	A-4	B
1	X				X
2		X			X
3	X	X			X
4	X		X		(x)
5	X			X	(x)
6		X	X		(x)
7		X		X	(x)
8	X	X	X		(x)
9	X	X		X	(x)
10	X		X	X	(x)
11	X	X	X	X	(x)

【 0 0 2 5 】

本発明の利点は、例えば米国特許第 5, 639, 555 号に従った場合におけるような、毒性を有する架橋剤の使用を回避できるところにある。

【 0 0 2 6 】

さらに、本発明で使用されるシラン組成物は、水性溶液のほか有機溶媒にも極めて良好な溶解性を示し、極めて良好な接着特性を発揮する。加えて、本発明で使用されるシラン組成物は、加水分解に対してより安定であるため、従来技術のシラン組成物と比較して向上された長期安定性を示す。従って、望ましくない分解生成物の析出を回避できる。

本発明で使用されるシラン組成物に含有されるほとんどのカップリング剤は、それ自体としては公知であり、市販されている。

米国特許第 5, 101, 055 号に記載されているように、トリス(シリルオルガノ)アミンは、ビスアミンを約 50 ~ 300 の範囲内の温度で特定のパラジウム-酸化物に接触させることにより、対応するビスアミンから調製することができる。トリス(シリルオルガノ)アミン化合物を調製する他の方法は、ビス(トリアルコキシシリルアルキル)アミンと、等モル量のハロゲン化トリアルキルシリルプロピル、例えば塩化物、との反応を利用するものであり、米国特許第 4, 775, 415 号に記載されている。

式 A - 1 の新規なカップリング剤を調製する方法は、実施例に記載する。

【 0 0 2 7 】

本発明で使用されるシラン組成物は、溶媒、フィラーなどの如き他の材料を含有していてもよい。溶媒は、シランカップリング剤(A)および架橋剤(B)の双方を溶解しうることを要する。かかる溶媒は、典型的にはメタノール、エタノール、ブタノールまたはイソプロパノールの如き低級アルコールを包含する。好適な溶媒は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールの如きグリコールならびにエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロ

10

20

30

40

50

ピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびジエチレングリコールモノブチルエーテルの如きグリコールエーテルをも包含する。

【0028】

水、または水とアルコールとの混合物も溶媒として使用することができる。従来技術（米国特許第5,639,555号）において、水性溶液の安定性は、アルコールからなる溶媒と比較すると一般により限定的であるとの報告がなされている。本発明で使用される組成物は、水性溶媒中であってもはるかに安定性があり、このことは本発明のもう一つの利点であると考えられる。

【0029】

シランカップリング剤（A）および架橋剤（B）を加水分解するため、シラン組成物に少量の水を加えることができる。同様に、適当な有機溶媒中または水と有機溶媒との混合物中で、シラン組成物の分散体またはエマルジョンを調製することができる。典型的な溶媒は、上述のアルコールに加えて、エーテル、ケトン、脂肪族および芳香族炭化水素、N, N - ジメチルホルムアミドなどの如きアミドを包含する。シランカップリング剤の水性エマルジョンは、一般的な分散媒および界面活性剤、例えば非イオン系界面活性剤、を用いて一般的な方法により調製することができる。

【0030】

本発明で使用されるシラン組成物は、好ましくは水溶液または水性分散体である；該水溶液または水性分散体は、有機溶媒を含有しないものであることが好ましい。

シラン組成物のpH値は、好ましくは3～11の範囲であり、より好ましくは4～9の範囲であり、さらに好ましくは5～6の範囲である。

シラン組成物中の化合物（A）および（B）の含有量は、100重量%の純品の混合物から、非常に希釈された溶液またはエマルジョンである0.1重量%以下にまで及ぶことができる。好ましい組成物は、0.001～2モル/Lのシランカップリング剤（A）および架橋剤（B）を含有し、より好ましくは0.03～0.1モル/Lである。

【0031】

「化合物（A）」という用語は、本発明で使用されるシラン組成物に含有される式（A-1）、（A-2）、（A-3）および（A-4）のすべての化合物を包括的に示すものである。

化合物（A）：化合物（B）のモル比は、一般に99：1～1：99の範囲であり、好ましくは10：1～1：4の範囲である。

【0032】

本発明で使用されるシラン組成物は、広い範囲のフィラーを含有することができる。このフィラーは、粒子状または繊維状フィラーであることができ、ガラス、クォーツ、セラミック、アスベスト、シリコーン樹脂、ガラス繊維のごときケイ酸材料、ナノフィラーならびにアルミニウム、スチール、銅、ニッケル、マグネシウムおよびチタンの如き金属ならびに酸化マグネシウム、酸化鉄および酸化アルミニウムの如き金属酸化物ならびに金属繊維および金属被覆されたガラス繊維を包含する。シラン組成物中のフィラーの量は、0～約10重量%の範囲であることができる。フィラーが存在する場合、約0.1～約3重量%または4重量%の量で存在することが多い。

本発明によると、上記シラン組成物は、広い範囲のコンポジット材料の接着剤として使用される。実際には、シラン組成物は接合すべき2つの表面のうちの1つの表面に液状溶液またはエマルジョンとして塗布することができ、あるいはシラン組成物は接合すべき表面の双方に塗布することができる。シラン組成物、特に溶液またはエマルジョン、は、ディップ法、スプレー法、ブラシ塗布、浸漬法などの任意の一般的手段によって表面に塗布することができる。

【0033】

ある実施態様では、シラン組成物は、熱硬化性樹脂の表面を熱硬化性樹脂からなるものであることのできる他の樹脂の表面に、熱硬化性樹脂の表面をガラスに、熱硬化性樹脂の

10

20

30

40

50

表面を金属に、接合するためなどに有用である。上記シラン組成物は、結合表面間の接合強度ないしピール強度を向上する。可能な適用例は、誘電体層および銅箔からなる樹脂被覆銅箔（RCC）の製造を包含する。

ある実施態様では、シラン組成物は、プリント基板（PCBs）を含む多層積層体を調製するために有用である。

【0034】

典型的な多層積層体は、

- (a) 少なくとも1つの絶縁体層、
 - (b) 絶縁性または導電性であることのできる少なくとも1つの別の層および
 - (c) 上記の2層間に位置してこれらを接着する、上述のように定義されるシラン組成物からなる、接着性を発現する層
- を含むものである。

【0035】

別の多層積層体は、

- (a) 少なくとも1つの導電体層；
 - (b) 少なくとも1つの誘電体層；および
 - (c) 上記導電体層と上記誘電体層との間に位置してこれらを接着する、上述のように定義されるシラン組成物からなる、接着性を発現する層
- を含むものである。

【0036】

さらに別の多層積層体は、

- (a) 少なくとも1つの表面上に導電性金属被覆または金属回路を有する少なくとも1つの誘電体層；
- (b) 少なくとも1つの絶縁体層；および
- (c) 上記誘電体層の金属被覆または金属回路を有する表面と絶縁体層との間のシラン層、ただし該シラン層は上述のように定義されるシラン組成物から形成される、を含むものである。

上記シラン組成物の接着性を発現する層は、導電性材料（例えば銅）の層と誘電性材料の層との間の結合強度ないしピール強度を向上する。

【0037】

有用な誘電体基板ないし層は、樹脂、通常はエポキシ樹脂（例えば2官能性、4官能性および多官能性エポキシ）、の一部を硬化したガラス強化含浸織物材料から調製することができる。エポキシ樹脂が特に適当である。本発明で使用されるシラン組成物の利点は、基板材料のガラス領域および樹脂領域の双方に対して非常に良好な接着性を示すことにある。このことは、当業界で公知の組成物において、よく問題となることである。

【0038】

有用な樹脂は、ホルムアルデヒドと尿素との反応から製造されるアミノ型樹脂、メラミン、ポリエステル、フェノール樹脂、シリコン、ポリアミド、ポリイミド、フタル酸ジ-アリル、フェニルシラン、ポリベンズイミダゾール、ジフェニルオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、シアン酸エステルなどを包含する。これらの誘電体基板は、しばしばプリプレグと呼ばれる。最新世代のエポキシ基板は、ガラス球フィラーを含有する Ajinomoto GX-3 および GX-13 であり、これらもシラン組成物によって処理することができる。この種の基板は、SBU技術に特に好適である。

【0039】

上記絶縁体層および誘電体層は、上記した如き樹脂の一部を硬化したガラス強化含浸織物材料から調製することができる。従って、絶縁体層の1つまたは複数もまた、プリプレグであることができる。

多層積層体および回路基板の形成において、表面の少なくとも1つの上に導電性金属被覆または金属回路を有する複数の誘電体層および複数の絶縁体層を使用することができる

。多層積層体の一例において、誘電体層（プリプレグ）、該誘電体層の少なくとも1つの面上の銅箔または銅回路、上述のように定義される如きシラン組成物の層および熱硬化性樹脂の絶縁体層の順で積層することができる。導電性金属被覆または金属回路は、スズまたはスズの酸化物もしくは水酸化物に被覆された銅シートもしくは箔銅または回路であることができる。導電性金属シートまたは箔および金属回路は、当業者によく知られた技術によって誘電体層にアプライすることができる。上記で定義されたシラン組成物は、加工寸法50 μm以下およびさらには25 μm以下の高密度配線（HDI）を有するファインラインレジスト構造を伴う電気回路の構成部品に特に好適である。

【0040】

誘電体層上の金属回路は、感光性レジストフィルムを用いるフォトリソグラフィ技術、次いで誘電体層上の金属の非保護領域をエッチングして導電路または導電性パターンを形成するが如き通常の技術により得ることができる。エッチングプロセスはよく知られており、その例は例えば米国特許第3,469,982号および5,017,271号に記載されている。

誘電体層上の金属被覆または金属回路は、スズの如き金属の薄い外層によって被覆されていてもよい。この層の厚さは、一般に1.5 μm以下であり、好ましくは0.05~0.2 μmの範囲であり、例えば市販のスズめっき溶液を用いる金属めっき浸漬によって形成することができる。スズをアプライしている最中およびアプライ後に、酸化物、水酸化物またはこれらの組み合わせからなる薄い被覆が形成される。

【0041】

次いで、エッチされたパターン上に、上述した技術を用いて第二のシラン接着性発現層を塗布し、第二のプリプレグをエッチされたパターンに接着する。第二の接着性発現層は、エッチされたパターンと第二のプリプレグとの間に位置し、これらを接着する。多層回路基板を製造する技術もまた、当業界でよく知られている。

上述のようにして調製された多層積層体は、次いで積層用プレスのプレート間において、通常の積層温度および積層圧力を印加される。この方法において積層操作は一般に、約1.72 MPa (250 psi) ~ 約5.17 MPa (750 psi) の範囲の圧力、約130 ~ 約350 の範囲の温度および約30分 ~ 約2時間の積層サイクルを伴う。得られる積層体は、その後、プリント基板などの種々の用途に使用することができる。

本発明で使用されるシラン組成物の利点は、向上された接着性、向上された耐酸化性および向上された耐湿性などである。

【実施例】

【0042】

調製例1:

式A-1の新規なカップリング剤: 1-メチル-3-(3-トリメトキシシリル-プロピル)チオウレアの調製

250 mLの反応フラスコに、10 g (54.1 mmol)の(3-アミノ-プロピル)-トリメトキシシラン、4.04 g (54.1 mmol)のイソチオシアン酸メチルおよび100 mLの乾燥ジオキサンを仕込んだ。反応混合物を加熱して20時間還流した後、室温まで冷却した。反応終了後、真空下で溶媒を除去した。得られた油状物が、均一ならず茶色の目的生成物である。

【0043】

調製例2:

式A-1の新規なカップリング剤: 1-(2-ジメチルアミノ-エチル)-3-(3-トリメトキシシリル-プロピル)-チオウレアの調製

250 mLの反応フラスコに、12.5 g (69.9 mmol)の(3-アミノ-プロピル)-トリメトキシシラン、9.1 g (69.9 mmol)のイソチオシアン酸2-N,N-ジメチルアミノ-エチルおよび200 mLの乾燥ジオキサンを仕込んだ。反応混合物を室温で20時間攪拌した。反応終了後、真空下で溶媒を除去した。得られた油状物(

10

20

30

40

50

20.9 g ; 収率 : 96.6 %) が、均一なわずかに茶色の目的生成物である。

【0044】

試験例 :

本発明で使用されるシラン組成物の向上された接着性を、IPC-TM-650 No 2.4.8 に準拠した引張強度試験を行うことにより検証した。本試験では、Gold GTC (7.5 x 15 cm) タイプ、銅厚 35 μm の銅箔を清浄にし、エッチし、無電解スズ溶液を用いて 35 の温度における 30 秒間の浸漬法により被覆した。無電解スズ溶液は市販品 (Secure Enhancer process、Atotech Deutschland GmbH 製) である。浸漬法のほか、スプレー法も適用することができる。

10

次いで銅箔は、室温にて 0.03 モル/L メタノール溶液のシラン組成物中に浸漬した。シラン組成物は表 1 ~ 4 に示した。いくつかの例においては、酢酸によって pH を 3.8 に調整した。浸漬時間は 1 分から 2 分の間である。次いで、処理後の表面に対してスポンジローラーを使用し、均一な厚さのシラン層を得た。

表に記載されたオープン中における高温のポストバークは任意的なものであるが、良好な接着性のためには必須ではない。ポストバークは 50 ~ 200、好ましくは 80 ~ 120、の温度において、30 ~ 120 分の時間で行った。

こうしてシラン被覆された箔を、真空アシスト型プレス (HML 多層プレス) を用いて 175 加熱下に 80 分間 2.07 MPa (300 psi) の圧力に調整して、FR4 プリプレグ (Isola 104 ML) に積層した。

20

プレス後、積層された箔は室温まで 75 分間空冷された。

IPC-TM-650 No 2.4.8 に準拠して引張強度試験を行った。結果は、N/cm 単位の平均接着性接合強度として得た。引張強度試験の結果は第 1 表 ~ 第 5 表にまとめた。

【0045】

第 1 表に、架橋剤としてテトラエトキシシランを含有するシラン組成物のピール強度値を示す。

この表に見られるように、1 ~ 2 分間浸漬した後のピール強度値は 11.7 N/cm から 13.4 N/cm まで変化している。一般に、10 N/cm よりも大きな値は、多層プリント基板の製品として非常に良好であるものと考えることができる。

30

従来技術、例えば米国特許第 5,639,555 号または欧州特許出願第 0310010 号、に対する本発明の利点は、良好な接着強度値を実現するために、シラン組成物塗布後の熱処理が不要なことである。

【0046】

第 2 表に、架橋剤としてコロイダルシリカを含有するシラン組成物のピール強度値を示す。ここでも良好な接着強度値が得られた。二酸化ケイ素は、当業界で知られている他の架橋剤と比較して毒性が低く安価であることから架橋剤として特に好ましい。

第 3 表に、コロイダルシリカを含有するが、該コロイダルシリカの粒子サイズが 3 ~ 5 nm と、第 2 表における二酸化珪素と比較して小さい場合のシラン組成物の接着強度値を示す。ここでも非常に良好な接着強度値が得られた。

40

【0047】

第 4 表に、架橋剤としてケイ酸ナトリウムを含有するシラン組成物のピール強度値を示す。これらの組成物の pH はアルカリ性である。pH 値は、使用したケイ酸ナトリウムの pH により決定され、通常は 9 ~ 12 の範囲である。

上述したように、ケイ酸ナトリウムは、架橋剤のほかシランカップリング剤でもある。しかし、ケイ酸ナトリウム単独の場合の接着強度値は、2 成分組成物の場合と比較して低く、従って、ほとんどの用途においてあまり好ましくない。

【0048】

第 5 表に、式 (A-1) で表されるカップリング剤を含有するシラン組成物の接着強度値を示した。組成物番号 6 番は比較例として記載されている。

50

【 0 0 4 9 】

第 1 表および第 2 表中、「pH」欄における「なし」の記載は、「調整なし」、すなわち pH 値を調整しなかったことを意味する。

【 0 0 5 0 】

第1表：テトラアルコキシシランを含有するシラン組成物の接着性試験結果

番号	組成 (モル比)	接触条件 (時間/すすぎ)				バーク条件 (時間/温度)				pH
		1分 すすぎ あり	2分 すすぎ あり	1分 すすぎ なし	2分 すすぎ なし	30分 100°C	60分 100°C	30分 150°C	60分 150°C	
1	ウレイト [®] D [®] / トリエトキシ / テトラエトキシ (50:50)	8.0	7.5	13.6	13.1	12.9	13.5	13.9	13.2	3.8
2	ウレイト [®] D [®] / トリエトキシ / テトラエトキシ (90:10)	12.0	11.5	13.1	12.9	13.1	13.3	13.5	13.4	なし
3	3-アミノ [®] D [®] / トリエトキシ / テトラエトキシ (50:50)	10.3	11.3	12.9	12.6	12.3	13.3	13.2	12.3	3.8
4	3-アミノ [®] D [®] / トリエトキシ / テトラエトキシ (90:10)	13.0	12.6	11.5	11.9	12.8	13.3	12.5	13.0	なし
5	ウレイト [®] D [®] / トリエトキシ / テトラエトキシ (25:75)	9.5	9.8	13.1	12.8	12.8	12.9	13.5	12.9	3.8
6	3-アミノ [®] D [®] / トリエトキシ / テトラエトキシ (25:75)	9.5	9.7	12.8	11.9	12.8	12.5	12.2	12.0	3.8
7	テトラエトキシ (100%)	9.6	9.3	10.5	11.7	10.5	10.8	12.4	11.7	3.8
8	N-(3-トリエトキシプロピル)ジメチルアミン / トリエトキシ (50:50)	10.7	10.5	13.6	13.4	13.0	13.8	13.8	13.4	3.8
9	ウレイト [®] D [®] / トリエトキシ / トライイソプロポキシ (50:50)	8.3	9.4	12.3	13.1	12.9	11.7	12.7	12.3	なし

「pH」欄を除き、数値はN/c m単位のピール強度である。

【 表 3 】

第2表：コロイダルシリカ（20～22nm）を含有するシラン組成物の接着性試験結果

番号	組成 (モル比)	接触条件 (時間/すすぎ)				ベーク条件 (時間/温度)				pH
		1分 すすぎ あり	2分 すすぎ あり	1分 すすぎ なし	2分 すすぎ なし	30分 100°C	60分 100°C	30分 150°C	60分 150°C	
1	ウレイドプロピルトリエトキシラン / コロイダルシリカ (50:50)	7.2	8.8	12.7	12.5	12.8	12.2	12.6	12.9	3.8
2	ウレイドプロピルトリエトキシラン / コロイダルシリカ H ₂ O 中 40% (90:10)	11.1	12.4	13.0	12.2	13.5	12.6	12.3	13.9	なし
3	3-アミノプロピルトリメトキシラン / コロイダルシリカ (90:10)	11.9	8.4	13.2	12.5	12.8	12.9	11.9	12.8	3.8
4	3-アミノプロピルトリメトキシラン / コロイダルシリカ (50:51)	12.3	12.0	10.0	10.3	12.3	12.2	11.3	11.6	なし

「pH」欄を除き、数値はN/cm単位のピール強度である。

【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

50

第3表：コロイダルシリカ（4～5nm）を含有するシラン組成物の接着性試験結果

番号	組成 (モル比)	接触条件 (時間/すすぎ)				ペーク条件 (時間/温度)				pH
		1分 すすぎ あり	2分 すすぎ あり	1分 すすぎ なし	2分 すすぎ なし	30分 100°C	60分 100°C	30分 150°C	60分 150°C	
1	ウレイド・プロピルトリエトキシラン / コロイダルシリカ (1:1)	7.9	7.3	12.5	12.8	11.9	11.8	13.3	12.5	6
2	3-γ-グリシドキシプロピルトリメトキシラン / コロイダルシリカ (1:1)	5.9	6.0	10.7	10.4	11.3	10.6	12.4	11.4	6
3	3-γ-アミノプロピルトリメトキシラン / コロイダルシリカ (1:1)	11.1	11.9	12.6	11.2	12.3	12.9	12.4	12.4	9
4	N-(3-トリエトキシプロピル)プロピルジメチルアミン / コロイダルシリカ (1:1)	7.5	7.5	10.9	10.1	9.4	10.5	10.5	11.4	5
5	アミノプロピルトリメトキシラン / コロイダルシリカ (1:1)	10.6	11.9	12.2	12.3	12.6	12.3	12.5	11.6	9
6	テトラエトキシラン / コロイダルシリカ (1:1)	8.6	8.1	8.5	8.7	8.3	9.0	8.5	8.6	3.8

「pH」欄を除き、数値はN/cm単位のピール強度である。

第4表：ケイ酸ナトリウム (Crystal 79) を含有するシラン組成物の接着性試験結果

番号	組成 (モル比)	接触条件 (時間 / すぎ)				バーク条件 (時間 / 温度)				pH
		1分 すぎ あり	2分 すぎ あり	1分 すぎ なし	2分 すぎ なし	30分 100°C	60分 100°C	30分 150°C	60分 150°C	
1	ウレト・プロピルトリエトキシラン / ケイ酸ナトリウム (1:1)	8.2	8.2	13.0	12.4	11.8	12.4	13.1	13.6	11
2	3-γ-リンドキシプロピルトリメトキシラン / ケイ酸ナトリウム (1:1)	8.1	7.3	11.0	11.6	11.0	11.6	11.2	12.8	11
3	3-γ-メチルプロピルトリメトキシラン / ケイ酸ナトリウム (1:1)	12.3	11.6	11.8	11.2	12.3	12.7	12.8	12.8	11
4	N-(3-トリエトキシプロピル) グルコンアミド / ケイ酸ナトリウム (1:1)	6.7	6.9	12.4	12.6	12.0	12.2	12.0	12.5	11
5	アミノプロピルトリエトキシラン / ケイ酸ナトリウム (1:1)	11.5	11.4	11.5	12.7	12.2	12.9	11.7	12.7	4.1 (stab.)
6	ケイ酸ナトリウム (1:1)	6.9	6.7	8.4	9.1	8.8	9.1	7.7	8.8	11
7	テトラエトキシラン / ケイ酸ナトリウム (1:1)	7.8	6.1	8.8	8.5	8.5	8.8	8.8	8.7	11

「pH」欄を除き、数値はN/cm単位のピール強度である。

【表 6】

第5表：架橋剤の比較

番号	組成 (モル比)	接触条件 (時間 / すぎ)	
		1分 すぎあり	2分 すぎあり
1	ウレイド・ブ・ロピ°ルトリエトキシラン / テトラエトキシラン (1:1)	13.6	13.1
2	ウレイド・ブ・ロピ°ルトリエトキシラン / テトライソプロポキシラン (1:1)	12.3	13.1
3	ウレイド・ブ・ロピ°ルトリエトキシラン / コロイダ°ルシリカ (20~22 nm) (1:1)	12.7	12.5
4	ウレイド・ブ・ロピ°ルトリエトキシラン / コロイダ°ルシリカ (4~5 nm) (1:1)	12.5	12.8
5	ウレイド・ブ・ロピ°ルトリエトキシラン / Na ₆ Si ₆ O ₇ (1:1)	13	12.4
6*	US 5,073,456 に従った DuraBond-ブ・ロピス (ウレイド・ブ・ロピ°ルトリエトキシラン / ビス (トリメトキシシリル) イタン (1:1))	12.1	12.4

数値はN/c m単位のピール強度である。

*比較例。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 1/00	(2006.01)	C 0 9 J 183/02	
C 0 9 J 183/08	(2006.01)	C 0 9 J 1/00	
H 0 5 K 3/38	(2006.01)	C 0 9 J 183/08	
H 0 5 K 1/09	(2006.01)	H 0 5 K 3/38	B
		H 0 5 K 1/09	C

- (72)発明者 トマス・ヒュルスマン
 ドイツ国 1 4 1 6 7 ベルリン、テルトヴェル ダム 2 1 3
- (72)発明者 クリティアン・スパーリング
 ドイツ国 1 3 5 0 9 ベルリン、ティーツシュトラッセ 2 9
- (72)発明者 ヘイコ・ブルネル
 ドイツ国 1 0 2 4 7 ベルリン、イエッスネルシュトラッセ 1 9
- (72)発明者 ベルンド・フロース
 ドイツ国 1 2 3 0 5 ベルリン、ゴエセシュトラッセ 4 3

審査官 大村 博一

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 6 / 0 6 8 2 4 6 (W O , A 1)
 国際公開第2 0 0 6 / 1 1 0 3 2 8 (W O , A 1)
 特開平0 9 - 0 3 9 1 5 2 (J P , A)
 特開昭6 3 - 0 9 9 2 8 2 (J P , A)
 特表平0 9 - 5 1 0 2 5 9 (J P , A)
 特開2 0 0 6 - 0 8 8 5 8 1 (J P , A)
 米国特許第0 5 6 2 2 7 8 2 (U S , A)
 米国特許第0 6 8 2 4 8 8 0 (U S , B 1)
 特開2 0 0 6 - 1 2 4 6 6 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
- | | |
|---------|-----------------------------|
| B 2 9 C | 6 5 / 0 0 - 6 5 / 8 2 |
| B 3 2 B | 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0 |
| H 0 5 K | 3 / 1 0 - 3 / 2 6 , 3 / 3 8 |