

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月28日(28.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/085563 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/40 (2006.01) *C09J 175/06* (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01) *C09J 7/10* (2018.01)
C08L 101/08 (2006.01) *C09J 7/35* (2018.01)
C09J 163/00 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/038077

(22) 国際出願日: 2021年10月14日(14.10.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-178234 2020年10月23日(23.10.2020) JP

(71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋 1丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鳥居 雅弘 (TORII, Masahiro); 〒4550026 愛知県名古屋市中区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 安藤 勝 (ANDO, Masaru); 〒4550026 愛知県名古屋市中区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 沖村 祐弥 (OKIMURA, Yuya); 〒4550026 愛知県名古屋市中区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 平川 真 (HIRAKAWA, Makoto); 〒4550026 愛知県名古屋市中区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ,

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, BONDING FILM, LAMINATE WITH RESIN COMPOSITION LAYER, LAMINATE, AND ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELD FILM

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、ボンディングフィルム、樹脂組成物層付き積層体、積層体、及び、電磁波シールドフィルム

(57) Abstract: A resin composition comprising a polyester-polyurethane resin (A) and an epoxy resin (B), in which an isocyanate component constituting the polyester-polyurethane resin (A) comprises an isocyanate compound that has a hydrocarbon group having 8 to 14 carbon atoms; and a bonding film, a laminate with a resin composition layer, a laminate, or an electromagnetic wave shield film, in which the resin composition is used.

(57) 要約: ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) と、エポキシ樹脂 (B) とを含有し、ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) を構成するイソシアネート成分が、炭素数 8 ~ 14 の炭化水素基を有するイソシアネート化合物を含む樹脂組成物、並びに、前記樹脂組成物を用いたボンディングフィルム、樹脂組成物層付き積層体、積層体又は電磁波シールドフィルム。



WO 2022/085563 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、ボンディングフィルム、樹脂組成物層付き積層体、積層体、及び、電磁波シールドフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミドフィルムや金属に対する接着力が高く、硬化物が耐熱性及び耐湿熱性を有し、液安定性や加工性に優れた、プリント配線板特にフレキシブルプリント配線板やビルドアップ法多層プリント配線板を製造するための有効な部材としてのポリエステルポリウレタン系樹脂組成物に関する。更には、前記樹脂組成物を離型フィルムに貼着したボンディングフィルム、前記樹脂組成物を基材フィルムに貼着した樹脂組成物層付き積層体、前記樹脂組成物を硬化してなる層を有する積層体、並びにフレキシブルプリント配線板などに貼着して、電気回路から発生する電磁ノイズを遮蔽する用途に好適に用いられる電磁波シールドフィルムに関する。

背景技術

[0002] フレキシブルプリント配線板は、限られたスペースでも立体的且つ高密度の実装が可能であるため、その用途が拡大しつつある。そして、近年、電子機器の小型化、軽量化等に伴い、フレキシブルプリント配線板の関連製品は多様化して、その需要が増大している。このような関連製品としては、ポリイミドフィルムに銅箔を貼り合わせたフレキシブル銅張積層板、フレキシブル銅張積層板に電子回路を形成したフレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板と補強板を貼り合せた補強板付きフレキシブルプリント配線板、フレキシブル銅張積層板或いはフレキシブルプリント配線板を重ねて接合した多層板等があり、例えば、フレキシブル銅張積層板を製造する場合、ポリイミドフィルムと銅箔とを接着させるために、通常、接着剤が用いられる。

[0003] 従来の接着剤組成物、又は、従来の積層体としては、特許文献1～3に記

載の方法が知られている。

特許文献 1 には、(A) 25℃で固体の溶剤可溶性ポリアミド樹脂、(B) フェノキシ樹脂、(C) ハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、及び(D) 下記一般式(1)で示される構造を有するリン系難燃剤を含有し、前記エポキシ樹脂(C)は、1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であり、前記フェノキシ樹脂(B)の含有量は、前記ポリアミド樹脂(A) 100質量部に対して100～450質量部であり、前記エポキシ樹脂(C)の含有量は、前記ポリアミド樹脂(A)及び前記フェノキシ樹脂(B)の合計100質量部に対して1～60質量部であり、前記リン系難燃剤(D)の含有量は、前記ポリアミド樹脂(A)及び前記フェノキシ樹脂(B)の合計100質量部に対して5～100質量部であることを特徴とするハロゲンフリー難燃性接着剤組成物が記載されている。

[0004] また、特許文献 2 には、分子中に2個以上のカルボキシル基を含み、数平均分子量が5,000～100,000、且つカルボキシル基1個当たりの分子量が1,500～10,000であるポリエステル系重合体(a)、分子中に2個以上のエポキシ基を含むエポキシ樹脂(b)、エポキシ樹脂硬化促進剤(c)を含有し、5℃において5ヶ月以上の期間、熱可塑性を保持し得る硬化性樹脂組成物がポリイミド系フィルム、又はポリエステル系フィルム又は金属箔の少なくとも片面に積層されていることを特徴とする積層体、及び該積層体の硬化性樹脂組成物が硬化されて、金属箔(金属の回路を含む)上に積層されている積層体が記載されている。

[0005] また、特許文献 3 には、カルボキシル基を含有し、酸価(単位：当量/10⁶g)が100以上1000以下であり、数平均分子量が5.0×10³以上1.0×10⁵以下であり、ガラス転移温度が-10℃以上70℃以下であるポリウレタン樹脂(a)、窒素原子を含有するエポキシ樹脂(b)、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(c)、を含有し、前記樹脂(b)の配合比率が、樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂全体の0.1質量%以上20質量%以下である接着剤用樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5846290号公報

特許文献2：特開2005-125724号公報

特許文献3：特開2010-84005号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、得られる硬化物が、高温高湿環境下（85℃85％RH）において長期（1,000時間）保管後及び冷熱サイクル試験（例えば、-40℃／125℃を1,000サイクル）後のどちらの試験後であっても、導電性に優れる樹脂組成物を提供することである。

本発明が解決しようとする他の課題は、前記樹脂組成物を用いたボンディングフィルム、樹脂組成物層付き積層体、積層体又は電磁波シールドフィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> ポリエステルポリウレタン樹脂（A）と、エポキシ樹脂（B）とを含有し、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）を構成するジイソシアネート成分が、炭素数8～14の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物を含む樹脂組成物。

<2> カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）を更に含有する<1>に記載の樹脂組成物。

<3> ポリエステルポリウレタン樹脂（A）におけるウレタン結合1個当たりの分子量が、200～8,000である<1>又は<2>に記載の樹脂組成物。

<4> 前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂

(C)、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物 (D) の合計量に対して、ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) の含有量が、10質量%～90質量%であり、かつカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂 (C) の含有量が、5質量%～70質量%である<1>～<3>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<5> 無機フィラー (E) を更に含有する<1>～<4>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<6> 有機フィラー (F) を更に含有する<1>～<5>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<7> 前記炭素数8～14の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物が、脂環式構造を有する<1>～<6>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<8> ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) を構成するジオール成分が、炭素数5～32の炭化水素基を有するジオール化合物を含む<1>～<7>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<9> 前記炭素数5～32の炭化水素基を有するジオール化合物が、脂環式構造又は2つ以上の側鎖を有するジオール化合物を含む<8>に記載の樹脂組成物。

<10> ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) が、数平均分子量が8,000～30,000のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂を含む<1>～<9>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<11> ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) の数平均分子量が、10,000～80,000である<1>～<10>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<12> ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) の酸価が、0.1mg KOH/g～20mg KOH/gである<1>～<11>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<13> ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) のガラス転移温度が、30

℃～150℃である<1>～<12>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<14> エポキシ樹脂（B）の含有量が、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）100質量部に対し、1質量部～30質量部である<1>～<13>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<15> エポキシ樹脂（B）が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び／又はノボラック型エポキシ樹脂を含む<1>～<14>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<16> カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）の含有量が、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）100質量部に対し、1質量部～100質量部である<1>～<15>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<17> カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）が、酸価を有するポリアミド樹脂、及び、酸変性されたポリオレフィン構造を有する樹脂の少なくともいずれかを含む<1>～<16>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<18> 金属フィラー（G）を更に含有する<1>～<17>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<19> 金属フィラー（G）の含有量が、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物（D）の合計量100質量部に対して、10質量部～350質量部である<18>に記載の樹脂組成物。

<20> 金属フィラー（G）が、導電フィラーである<18>又は<19>に記載の樹脂組成物。

<21> <1>～<20>のいずれか1つに記載の樹脂組成物を一部硬化してなるBステージ状の樹脂組成物層と、前記樹脂組成物層の少なくとも一方の面に接する離型フィルムとを備えるボンディングフィルム。

<22> <1>～<20>のいずれか1つに記載の樹脂組成物からなる樹

脂組成物層、前記樹脂組成物を一部硬化してなるＢステージ状の樹脂組成物層、又は、前記樹脂組成物を硬化してなる硬化層と、前記樹脂組成物層、Ｂステージ状の樹脂組成物層又は硬化層の少なくとも一方の面に接する基材フィルムとを備える樹脂組成物層付き積層体。

< 2 3 > < 1 > ~ < 2 0 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化層を備える積層体。

< 2 4 > 銅箔と、< 1 > ~ < 2 0 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化層と、基材とを備えるフレキシブル銅張積層板。

< 2 5 > 銅配線と、< 1 > ~ < 2 0 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化層と、被覆材とを備えるフレキシブルフラットケーブル。

< 2 6 > < 1 > ~ < 2 0 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物からなる樹脂組成物層、前記樹脂組成物を一部硬化してなるＢステージ状の樹脂組成物層、又は、前記樹脂組成物を硬化してなる硬化層を有する電磁波シールドフィルム。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、得られる硬化物が、高温高湿環境下（８５℃８５％ＲＨ）において長期（１，０００時間）保管後及び冷熱サイクル試験（例えば、－４０℃／１２５℃を１，０００サイクル）後であっても、導電性に優れる樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、前記樹脂組成物を用いたボンディングフィルム、樹脂組成物層付き積層体、積層体又は電磁波シールドフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本発明において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する前記複数の物質の合計量を意味する。

本発明において、「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本発明において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

また、本発明において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

また、本明細書において、「(メタ)アクリル」はアクリル及びメタクリルの双方、又は、いずれかを表す。

更に、本明細書における化合物の一部において、炭化水素鎖を炭素(C)及び水素(H)の記号を省略した簡略構造式で記載する場合もある。

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

[0011] (樹脂組成物)

本発明の樹脂組成物は、ポリエステルポリウレタン樹脂(A)と、エポキシ樹脂(B)とを含有し、ポリエステルポリウレタン樹脂(A)を構成するジイソシアネート成分が、炭素数8～14の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物を含む。

本発明の樹脂組成物は、接着剤組成物として好適に用いることができ、ポリイミド接着用又は金属接着用接着剤組成物としてより好適に用いることができ、ポリイミドと金属との接着用接着剤組成物として特に好適に用いるこ

とができる。

[0012] 従来の樹脂組成物は、得られる硬化物が、高温高湿環境下及び冷熱サイクル試験後では、導電性が十分でないことを本発明者らは見出した。

本発明者らが鋭意検討した結果、ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）及びエポキシ樹脂（Ｂ）の２種の樹脂を含有し、ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）を構成するジイソシアネート成分が、炭素数８～１４の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物を含むことにより、詳細な機構は不明であるが、これら２種の樹脂が互いに協奏的に作用し、また、互いに補完し、更に、ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）を構成するイソシアネート成分が、炭素数８～１４の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物を含むため、樹脂の疎水性が向上し、耐湿性が向上するため、得られる硬化物が、高温高湿下であっても導電性に優れ、更にポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）及びエポキシ樹脂（Ｂ）の樹脂成分による応力緩和効果によって、冷熱サイクル試験後であっても、導電性に優れる樹脂組成物を提供できることを見出した。

[0013] また、本発明の樹脂組成物は、ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）及びエポキシ樹脂（Ｂ）の２種の樹脂を含有し、ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）におけるウレタン結合１個当たりの分子量が、２００～８，０００であり、ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）を構成するジイソシアネート成分が、炭素数８～１４の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物を含むことにより、難燃性、初期及びはんだ処理後の導電性に優れ、また、耐熱性にも優れる。

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

また、本明細書においては、「ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）」等を「成分（Ａ）」等ともいう。

[0015] ＜ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）＞

本発明の樹脂組成物は、ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）を含有し、ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）を構成するジイソシアネート成分が、

炭素数 8 ～ 14 の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物を含む。

ポリエステルポリウレタン樹脂（A）は、2 以上のエステル結合と 2 以上のウレタン結合とを有する樹脂であればよいが、ポリエステル鎖と 2 以上のウレタン結合とを有する樹脂であることが好ましい。

また、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）は、その原料としてポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートと、鎖延長剤とを少なくとも反応させてなる樹脂であることが好ましく、ポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートと、ジオール化合物とを少なくとも反応させてなる樹脂であることがより好ましい。

[0016] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）におけるポリエステル部分は、酸成分とアルコール成分とから形成されることが好ましい。

酸成分としては、多価カルボン酸化合物が好ましく、ジカルボン酸化合物がより好ましい。また、酸成分としては、スルホカルボン酸化合物等も用いることができる。更に、酸成分としては、芳香族酸が好ましく挙げられる。

アルコール成分としては、多価アルコール化合物が好ましく、ジオール化合物がより好ましい。

また、前記ポリエステル部分は、ヒドロキシカルボン酸化合物により形成されていてもよい。

ポリエステルポリウレタン樹脂（A）のポリエステル部分を構成する全酸成分の合計量を 100 モル%としたとき、接着性、耐熱性及び耐湿熱性の観点から、前記全酸成分のうち、芳香族酸が 30 モル%以上であることが好ましく、45 モル%以上であることがより好ましく、60 モル%以上であることが特に好ましい。

[0017] 芳香族酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が例示できる。また、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸、スルホ

テレフタル酸、それらの金属塩、それらのアンモニウム塩などのスルホン酸基又はスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4,4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)バレリック酸などの芳香族オキシカルボン酸等を挙げることができる。これらの中でも、接着性の観点から、酸成分としては、テレフタル酸、及び／又は、イソフタル酸を含むことが好ましく、テレフタル酸、及び／又は、イソフタル酸であること特に好ましい。

また、前記酸成分は、樹脂合成時には、エステル等の酸化合物の誘導体であってもよい。

[0018] また、その他の酸成分としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物などの脂環族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸を挙げることができる。

[0019] 一方、多価アルコール成分は、脂肪族ジオール化合物、脂環族ジオール化合物、芳香族含有ジオール化合物、エーテル結合含有ジオール化合物などが好ましく挙げられる。

脂肪族ジオール化合物の例としては、エチレングリコール、1,2-プロピレンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ジメチロールヘプタン、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール等を挙げることができる。

脂環族ジオール化合物の例としては、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメチロール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水

素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物等を挙げることができる。

芳香族含有ジオール化合物の例としては、パラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1,4-フェニレングリコール、1,4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物等の、ビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ1～数モル付加して得られるグリコール類等を例示できる。

エーテル結合含有ジオール化合物の例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールエチレンオキサイド付加物、ネオペンチルグリコールプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

これらジオールの中でも、ネオペンチルグリコールや2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等の側鎖を有するジオールが、エポキシ樹脂、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂等との相溶性及び溶液安定性の理由で好ましい。

すなわち、ポリエステルポリウレタン樹脂(A)を構成するジオール成分は、エポキシ樹脂、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂等との相溶性及び溶液安定性の観点から、側鎖を有するジオールを含むことが好ましい。

中でも、エポキシ樹脂、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂等との相溶性、溶液安定性、及び、導電性の観点から、ポリエステルポリウレタン樹脂(A)を構成する前記鎖延長剤として、側鎖を有するジオールを含むことがより好ましい。すなわち、ポリエステルポリウレタン樹脂(A)は、エポキシ樹脂、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂等との相溶性、溶液安定性、及び、導電性の観点から、その原料としてポ

リエステルポリオールと、ポリイソシアネートと、側鎖を有するジオールとを少なくとも反応させてなる樹脂であることがより好ましい。

側鎖を有するジオールにおける側鎖は、好ましくはアルキル基であり、アルキル基の炭素数は、例えば、1、2、3、4、5の何れかであってよい。これは、以降で記載される側鎖を有するジオールにおいても同様である。

側鎖を有するジオールとしては、例えば、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、及び、2,2-ジメチロールプロピオン酸などが挙げられる。

[0020] ポリエステルポリウレタン樹脂(A)は、得られる硬化物の初期、はんだ後、長期信頼性試験後又は冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、ジオール成分から少なくとも構成されることが好ましい。

また、ポリエステルポリウレタン樹脂(A)を構成するジオール成分は、得られる硬化物の初期、はんだ後、長期信頼性試験後又は冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、炭素数5～32の炭化水素基を有するジオール化合物を含むことが好ましく、炭素数5～16の炭化水素基を有するジオール化合物を含むことがより好ましく、炭素数7～12の炭化水素基を有するジオール化合物を含むことが特に好ましい。

前記炭素数5～32の炭化水素基を有するジオール化合物は、得られる硬化物の初期、はんだ後、長期信頼性試験後又は冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、脂環式構造又は2つ以上の側鎖を有するジオール化合物を含むことが好ましく、2つ以上の側鎖を有するジオール化合物を含むことがより好ましく、2つの側鎖を有するジオール化合物を含むことが特に好ましい。

また、炭素数5～32の炭化水素基を有するジオール化合物は、ポリエステル部分を構成するジオール成分であっても、ポリウレタン部分を構成するジオール成分であってもよいが、得られる硬化物の初期、はんだ後、長期信頼性試験後又は冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、ポリウレタン部分を構成するジオール成分であることが好ましい。

[0021] また、分子構造の中に、ヒドロキシ基とカルボキシ基を有する、ヒドロキ

シカルボン酸化合物もポリエステル原料として使用することができ、5-ヒドロキシイソフタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシフェニルアルコール、p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4,4'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)バレリック酸等を例示できる。

[0022] ポリエステルポリウレタン樹脂(A)のポリエステル部分を構成する成分として、必要により分岐骨格を導入する目的で、ポリエステル部分を構成する全酸成分あるいは全多価アルコール成分に対し、0.1モル%~5モル%程度の3官能以上のポリカルボン酸類及び/又はポリオール類を共重合しても構わない。特に硬化剤と反応させて硬化層を得る場合、分岐骨格を導入することにより、樹脂の末端基濃度(反応点)が増え、架橋密度が高い、硬化層を得ることができる。その場合の3官能以上のポリカルボン酸の例としてはトリメリット酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸(PMDA)、オキシジフタル酸二無水物(ODPA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA)、2,2'-ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物(BSAA)などの化合物等が使用できる。一方、3官能以上のポリオールの例としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が使用できる。3官能以上のポリカルボン酸及び/又はポリオールを使用する場合は、全酸成分あるいは全多価アルコール成分に対し、好ましくは0.1モル%~5モル%、より好ましくは0.1モル%~3モル%の範囲で共重合することがよい。

[0023] ポリエステルポリウレタン樹脂(A)のポリエステル部分には、必要によ

リカルボキシ基を導入する目的で、ポリエステル部分を構成する全酸成分あるいは全多価アルコール成分に対し、0.1モル%～10モル%程度の酸付加を行うことができる。酸付加にモノカルボン酸、ジカルボン酸、多官能カルボン酸化合物を用いると、エステル交換により分子量の低下が起こるので、酸無水物を用いることが好ましい。

酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、オルソフタル酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸(PMDA)、オキシジフタル酸二無水物(ODPA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA)、2,2'-ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物(BSAA)などの化合物が使用できる。

酸付加は、ポリエステル重縮合後、バルク状態で直接行う方法と、ポリエステルの溶液化し付加する方法がある。バルク状態での反応は、速度が速いが、多量に酸付加を行うとゲル化が起こることがあり、かつ高温での反応になるので、酸素ガスを遮断し酸化を防ぐなどの注意が必要である。一方、溶液状態での酸付加は、反応は遅いが、多量のカルボキシ基を安定に導入することができる。

[0024] ポリエステルポリウレタン樹脂(A)のポリウレタン部分は、ジイソシアネート成分から少なくとも構成される。

また、前記ジイソシアネート成分は、炭素数8～14の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物を含む。ここで、炭化水素基中のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-などの非反応性の結合で置き換えられてもよい。ジイソシアネート成分における炭素数8～14の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物の量は、通常70モル%以上であ

り、好ましくは90モル%以上であり、100モル%であってもよい。

また、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）のポリウレタン部分は、ジイソシアネート成分以外に、1官能又は3官能以上のイソシアネート成分から構成されていてもよい。

前記炭素数8～14の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物における炭化水素基の炭素数としては、得られる硬化物のはんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、8～12であることが好ましく、8～10であることがより好ましい。

また、前記炭素数8～14の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物は、得られる硬化物のはんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、脂環式構造を有することが好ましい。

[0025] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）は、接着性の観点から、ポリエステル部分1モル当量に対し、ジイソシアネート成分が5モル当量～50モル当量であることが好ましい。言い換えると、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）は、接着性の観点から、ポリエステル部分1モル当量に対し、ウレタン結合が10モル～100モル当量存在することが好ましい。

[0026] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の製造に使用するポリイソシアネートは、ジイソシアネート、その二量体（ウレトジオン）、その三量体（イソシアヌレート、トリオール付加物、ビューレット）等の一種、又は、それらの二種以上の混合物であってもよい。例えば、ジイソシアネート成分としては、ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 6-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、メチレンビス（4-シクロヘキシルジイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。

中でも、透明性、得られる硬化物のはんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、脂肪族又は脂環族のジイソシアネート化合物が好ましく、脂環族ジイソシアネート化合物が特に好ましい。また、入手のし易さ、及び、冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、メチレンビス（4-シクロヘキシルジイソシアネート）、又は、ノルボルナンジイソシアネート好ましく、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが特に好ましい。

[0027] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）を製造する上で、必要により鎖延長剤を使用してもよい。

鎖延長剤としては、ポリエステル部分の構成成分として既に記載したジオール化合物や、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等の1つのカルボキシ基と2つのヒドロキシ基とを有する化合物等が挙げられる。

中でも、鎖延長剤としては、導電性の観点から、ジオール化合物が好ましく、側鎖を有するジオール化合物がより好ましく、分岐鎖を有するジオール化合物が特に好ましい。

側鎖を有するジオール化合物としては、導電性の観点から、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、及び、2, 2-ジメチロールプロピオン酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、ネオペンチルグリコール及び2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物と、2, 2-ジメチロールプロピオン酸とを含むことが特に好ましい。

鎖延長剤として、ポリアミノ化合物を使用してもよいが、一実施形態においては、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）は、ウレア結合を含まないものが好ましい場合がある。

[0028] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の製造方法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、ポリエステルポリオール及

びポリイソシアネート、必要により前記鎖延長剤を一括して反応容器に仕込んでよいし、分割して仕込んでよい。いずれにしても、系内のポリエステルポリオール及び鎖延長剤の水酸基価の合計と、ポリイソシアネートのイソシアネート基の合計について、イソシアネート基／ヒドロキシ基の官能基の比率が、好ましくは0.9以上1.1以下、より好ましくは0.98以上1.02以下、特に好ましくは1で反応させる。またこの反応は、イソシアネート基に対して不活性な溶媒の存在下又は非存在下に反応させることにより製造することができる。その溶媒としては、エステル系溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチル、酪酸エチルなど）、エーテル系溶媒（ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなど）、ケトン系溶媒（シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、芳香族炭化水素系溶媒（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）及びこれらの混合溶媒が挙げられるが、環境負荷の低減の観点から、酢酸エチルやメチルエチルケトンが好ましい。反応装置としては、攪拌装置の具備した反応缶に限らず、ニーダー、二軸押出機のような混合混練装置も使用できる。

[0029] ウレタン反応を促進させるため、通常のウレタン反応において用いられる触媒、例えば、錫系触媒（トリメチルチンラウレート、ジメチルチンジラウレート、トリメチルチンヒドロキサイド、ジメチルチンジヒドロキサイド、スタナスオクトエートなど）、鉛系触媒（レッドオレート、レッドー2ーエチルヘキソエートなど）アミン系触媒（トリエチルアミン、トリブチルアミン、モルホリン、ジアザビスシクロオクタン、ジアザビスシクロウンデセンなど）等を使用することができる。

[0030] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）におけるポリエステル部分のガラス転移温度（ T_g ）は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、40℃～150℃であることが好ましく、45℃～120℃であることがより好ましく、50℃～90℃であることが更に好ましく、60℃～70℃であることが特に好ましい。

また、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）のガラス転移温度（ T_g ）は

、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $40^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $50^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましく、 $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。

[0031] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の数平均分子量（ M_n ）は、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $5,000\sim 100,000$ であることが好ましく、 $10,000\sim 80,000$ であることがより好ましく、 $20,000\sim 60,000$ であることが更に好ましく、 $25,000\sim 50,000$ であることが特に好ましい。

なお、本発明における樹脂の数平均分子量（ M_n ）、及び、重量平均分子量（ M_w ）の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により得ることができる。

[0032] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）におけるウレタン結合1個当たりの分子量は、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $200\sim 8,000$ であることが好ましく、 $200\sim 5,000$ であることがより好ましく、 $300\sim 2,000$ であることが更に好ましく、 $400\sim 1,500$ であることが特に好ましく、 $700\sim 1,000$ であることが最も好ましい。

例えば、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）において、1分子当たり40個のウレタン結合が存在し、数平均分子量が $32,000$ である場合は、 $32,000/40=800$ となり、ウレタン結合1個あたりの分子量は 800 となる。このように、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）が、1分子当たり X 個のウレタン結合を有し、数平均分子量が Y である場合、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）におけるウレタン結合1個当たりの分子量は Y/X となる。原料組成から算出する場合に、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の原料であるポリエステルポリオール1モルに対して反応させたイソシアネート基のモル数を「ポリエステルポリウレタン樹脂（A）におけるウレタン結合の個数」とみなすこともできる。

[0033] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の酸価は、接着性、及び、導電性の観点から、 $0\text{ mg KOH/g}\sim 50\text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、

0. 1 mg KOH/g ~ 20 mg KOH/g であることがより好ましく、0. 1 mg KOH/g ~ 5 mg KOH/g であることが更に好ましく、1. 0 mg KOH/g ~ 5. 0 mg KOH/g であることが特に好ましい。

また、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の酸価は、耐熱性の観点からは、20 mg KOH/g 以下であることが好ましく、5. 0 mg KOH/g 以下であることが特に好ましい。

本発明における樹脂の酸価の測定方法は、フェノールフタレイン溶液を指示薬として、試料を水酸化カリウムベンジルアルコール溶液で中和滴定して酸価を求めるものとする。

[0034] 中でも、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、数平均分子量が1, 000 ~ 50, 000のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂を含むことが好ましく、数平均分子量が2, 000 ~ 40, 000のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂を含むことがより好ましく、数平均分子量が3, 000 ~ 30, 000のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂を含むことが更に好ましく、数平均分子量が8, 000 ~ 30, 000のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂を含むことが特に好ましく、数平均分子量が15, 000 ~ 30, 000のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂が最も好ましい。

[0035] 本発明の樹脂組成物は、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）を、1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の含有量は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、樹脂組成物の全固形分量に対し、5質量% ~ 90質量%であることが好ましく、10質量% ~ 80質量%であることがより好ましく、20質量% ~ 75質量%であることが更に好ましく、30質量% ~ 70質量%であることが特に好ましい。

また、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の含有量は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレ

タン樹脂（Ａ）、エポキシ樹脂（Ｂ）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（Ｃ）、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物（Ｄ）の合計量に対して、５質量％～９０質量％であることが好ましく、１０質量％～９０質量％であることがより好ましく、１０質量％～７０質量％であることが更に好ましく、３０質量％～７０質量％であることが特に好ましい。

[0036] ＜エポキシ樹脂（Ｂ）＞

本発明の樹脂組成物は、エポキシ樹脂（Ｂ）を含有する。

エポキシ樹脂（Ｂ）は、接着性や接着後の硬化部における耐熱性等を与える成分である。本発明におけるエポキシ樹脂（Ｂ）には、エポキシ基を有する高分子化合物だけでなく、エポキシ基を有する低分子化合物も含まれる。エポキシ樹脂（Ｂ）におけるエポキシ基の数は、２以上であることが好ましい。

エポキシ樹脂（Ｂ）としては、例えば、オルトフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル；ビスフェノールＡのジグリシジリエーテル及びそのオリゴマー、エチレングリコールジグリシジリエーテル、プロピレングリコールジグリシジリエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジリエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジリエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジリエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジリエーテル、テトラフェニルグリシジリエーテルエタン、トリフェニルグリシジリエーテルエタン、ソルビトールのポリグリシジリエーテル、ポリグリセロールのポリグリシジリエーテル等のグリシジリエーテル類；フェノールノボラックエポキシ樹脂、オークレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ

樹脂等が挙げられる。

また、難燃性を付与した臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ターシャリーブチルカテコール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂及びビスフェノール S 型エポキシ樹脂等も用いることができる。

中でも、エポキシ樹脂 (B) は、接着性、及び、耐熱性の観点から、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂及び／又はノボラック型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0037] 本発明においては、硬化後における高い耐熱性を発現させるために、エポキシ樹脂 (B) は、1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を有する化合物を含むことが好ましい。このような化合物を用いると、エポキシ基が 2 個のエポキシ樹脂を用いた場合に比べて、ポリエステルウレタン樹脂 (A) 及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂 (C) との架橋反応性が高くなり、十分な耐熱性が得られる。

エポキシ樹脂 (B) における 1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を有する化合物の含有量は、耐熱性の観点から、エポキシ樹脂 (B) の全質量に対し、15 質量%以上であることが好ましく、20 質量%以上であることがより好ましく、25 質量%以上であることが特に好ましい。

[0038] 本発明の樹脂組成物は、エポキシ樹脂 (B) を、1 種単独で含有していても、2 種以上を含有していてもよい。

エポキシ樹脂 (B) の含有量は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂 (A)、エポキシ樹脂 (B) 及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂 (C)、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物 (D) の合計量に対して、1 質量%～60 質量%であることが好ましく、2 質量%～40 質量%であることがより好ましく、3 質量%～20 質量%であることが特に好ましい。

[0039] <カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂 (C)>

本発明の樹脂組成物は、得られる硬化物のはんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂 (C) を含有することが好ましい。

カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂 (C) は、25℃で固体であることが好ましい。

カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂 (C) は、後述する有機溶剤に可溶な樹脂であれば、特に限定されず、具体例としては、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、これらの共重合体等が挙げられる。

中でも、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂 (C) は、得られる硬化物のはんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂及びこれらの共重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂を含むことが好ましく、酸価を有するポリアミド樹脂、及び、酸変性されたポリオレフィン構造を有する樹脂の少なくともいずれかを含むことがより好ましく、酸価を有するポリアミド樹脂を含むことが特に好ましい。

[0040] ポリアミド樹脂は、モノマーとして、二塩基酸及びジアミンを用いて得られた縮合樹脂であり、好ましくは、2種類以上の二塩基酸及び2種類以上のジアミンを用いて得られた樹脂である。前記二塩基酸としては、具体的には、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウム等が挙げられる。また、前記ジアミンとしては、具体的には、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、p-ジアミノメチルシクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、m-キシレンジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミン等が挙げられる。

ポリアミド樹脂はブロック共重合体であってもよい。

前記ジアミン成分においてピペラジンを含むと接着性向上の理由から好ま

しい。その含有量はカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）を構成するジアミン成分の合計量を100モル%としたときに、ピペラジンを1.0モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むことがより好ましい。

ポリアミド樹脂が、特に、脂肪族二塩基酸に由来する構成単位と脂環式ジアミンに由来する構成単位とを含む場合、溶剤への溶解性に優れる。また、このようなポリアミド樹脂を含む接着性組成物を長期間保存しても、粘度の上昇がほとんどなく、広範囲な被着体に対して良好な接着性を示すため、好ましい。

[0041] ポリアミド樹脂は、アミノカルボン酸、ラクタム類等に由来する構成単位を、適宜、含んでもよい。前記アミノカルボン酸としては、具体的には、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、4-アミノメチル安息香酸、4-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸等が挙げられ、ラクタム類としては、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン等が挙げられる。

[0042] また、ポリアミド樹脂は、柔軟性を付与させる目的で、ポリアルキレングリコールに由来する構造単位を、適宜、含んでもよい。前記ポリアルキレングリコールとしては、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック又はランダム共重合体、エチレンオキサイドとテトラヒドロフランとのブロック又はランダム共重合体等が挙げられる。ポリアルキレングリコールに由来する構造単位は、単独で含まれてよいし、2種以上で含まれてもよい。

[0043] ポリアミド樹脂は、例えば、ナイロン6／ナイロン66共重合体、ナイロン6／ナイロン6-10共重合体、ナイロン6／ナイロン66／ナイロン6-10共重合体、ナイロン6／ナイロン66／ナイロン11共重合体、ナイロン6／ナイロン66／ナイロン12共重合体、ナイロン6／ナイロン6-10／ナイロン6-11共重合体、ナイロン6／ナイロン11／イソホロン

ジアミン共重合体、ナイロン6／ナイロン66／ナイロン6共重合体、ナイロン6／ナイロン6-10／ナイロン12共重合体等の構成を有することができる。

[0044] 次に、前記変性ポリアミド樹脂は、未変性ポリアミド樹脂に、ホルムアルデヒドとアルコールとを付加させ、アミド結合を構成する窒素原子にアルコキシメチル基を導入することによってアルコール可溶性ナイロン樹脂としたものである。具体的には、6-ナイロン、66-ナイロン等をアルコキシメチル化した変性ポリアミド樹脂が挙げられる。そして、N-アルコキシメチル基の導入は、融点の低下、可とう性の増大、溶剤への溶解性の向上に寄与するものであり、目的に応じて、導入率が、適宜、設定される。

[0045] ポリオレフィン構造を有する樹脂としては、特に制限はないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、及び、これらの共重合体が挙げられる。また、ポリオレフィン構造を有する樹脂は、オレフィンと他のエチレン性不飽和化合物との共重合体であってもよいし、ポリオレフィンと重縮合樹脂とのブロック共重合体であってもよい。例えば、ポリオレフィン構造を有する樹脂は、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン／プロピレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン／ブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン／ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体等のスチレン系樹脂であってもよい。

中でも、酸変性されたポリオレフィン構造を有する樹脂は、酸変性されたポリオレフィン樹脂であることが好ましい。

[0046] また、前記ポリアミド樹脂、及び、ポリオレフィン構造を有する樹脂に、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を導入する方法としては、特に制限はないが、不飽和カルボン酸無水物を共重合する方法、樹脂をカルボン酸無水物により変性する方法等が挙げられる。具体的には、例えば、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂に、無水マレイン酸、無水イタコン酸、アクリ

ル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸無水物をグラフト重合させてなる樹脂、ジアミンに対して二塩基酸を過剰に反応させて得られる酸末端を有するポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂にカルボン酸無水物を反応させて得られる樹脂、原料のカルボン酸成分として、無水ピロメリット酸等の2以上のカルボン酸無水物構造を有する化合物を用いたポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0047] カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂(C)の酸価は、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を少なくとも有していればよく、特に限定されないが、 $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $1 \text{ mg KOH/g} \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $2 \text{ mg KOH/g} \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ であることが更に好ましく、 $5 \text{ mg KOH/g} \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ であることが特に好ましい。

[0048] カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂(C)のアミン価は、特に限定されない。一般に、ポリアミド樹脂のアミン価が高いと、アミノ基とエポキシ基との反応が早く、短い時間での加熱処理で良好な硬化性が得られるが、その一方で、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂(C)及びエポキシ樹脂(B)の混合直後から、徐々に反応が進み、組成物の粘度が大幅に上昇したりゲル化したりする。そのため、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂(C)のアミン価の選択により、硬化性と安定性とを両立させることができる。カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂(C)のアミン価の好ましい範囲は、 $1 \text{ mg KOH/g} \sim 6 \text{ mg KOH/g}$ である。

[0049] また、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂(C)の融点は、特に限定されないが、溶剤への溶解性、及び、硬化物の耐熱性の観点から、好ましくは $50^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲であり、より好ましくは $70^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲である。

[0050] カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂(C)を溶解する溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、

n-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコール、ベンジルアルコール、エチ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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル類等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0051] 本発明の樹脂組成物は、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）を、1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）の含有量は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物（D）の合計量に対して、5質量%～90質量%であることが好ましく、5質量%～70質量%であることがより好ましく、30質量%～50質量%であることが特に好ましい。

また、本発明の樹脂組成物において、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物（D）の合計量に対して、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の含有量が、10質量%～90質量%であり、かつカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）の含有量が、5質量%～70質量%であることが好ましい。

[0052] 更に、本発明の樹脂組成物において、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）の含有量は、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）100質量部に対し、1質量部～100質量部であることが好ましく、20質量部～100質量部であることが好ましく、50質量部～95質量部であることが更に好ましく、70質量部～90質量部であることが特に好ましい。

また、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）の含有量は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の含有量以下であることが好ましく、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の含有量より少ない量であることがより好ましい。

[0053] 前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）の含有量は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物（D）の合計量に対して、50質量%～98質量%であることが好ましく、70質量%～97質量%であることがより好ましく、75質量%～95質量%であることが特に好ましい。

[0054] <イミダゾールシラン化合物（D）>

本発明の樹脂組成物は、導電性、及び、接着性の観点から、イミダゾールシラン化合物（D）を含有することが好ましい。

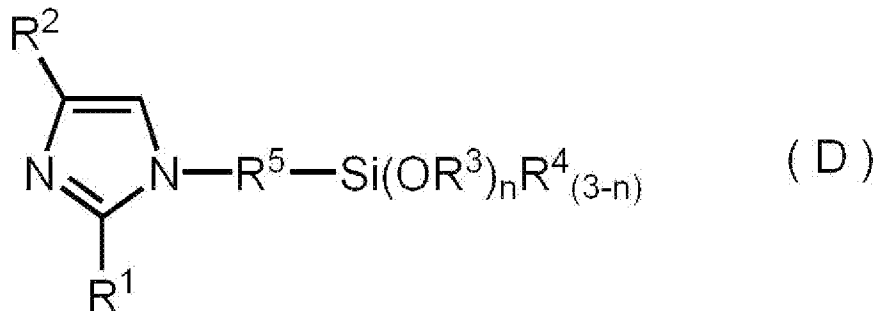
イミダゾールシラン化合物（D）は、1以上のイミダゾール環構造と1以上のシラン構造とを有する化合物であり、エポキシ樹脂（B）の硬化剤として作用すると推定される。

イミダゾールシラン化合物（D）は、導電性、及び、接着性の観点から、1つのイミダゾール環構造と1つのシリル基とを有する化合物であることが好ましい。

また、イミダゾールシラン化合物（D）としては、導電性、及び、接着性

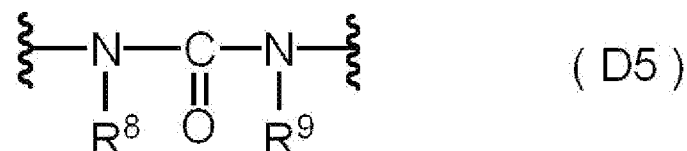
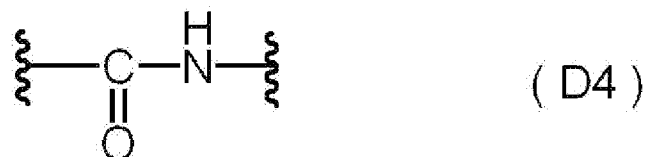
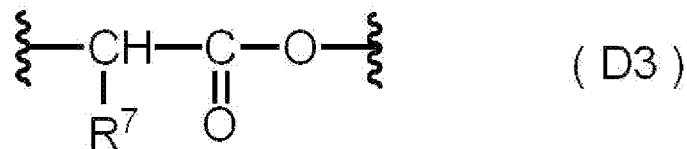
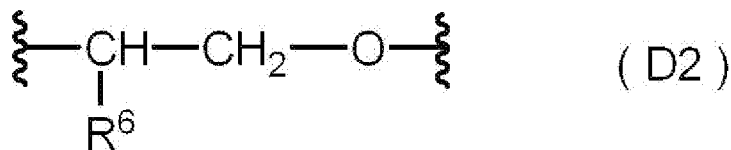
の観点から、下記式（D）で表される化合物、又は、その酸付加物が好ましく挙げられる。

[0055] [化1]



[0056] 式（D）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基又はアリール基を表し、前記各基は置換基を有していてもよく、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R^3 の少なくとも1つはアルキル基であり、前記アルキル基は置換基を有していてもよく、 n は1～3の整数を表し、 R^5 はアルキレン基、又は、アルキレン基の一部が、式（D2）～式（D5）の少なくともいずれかで置換されている基を表す。

[0057] [化2]



[0058] 式(D2)、式(D3)及び式(D5)中、 R^6 は水素原子又はヒドロキシ基を表し、 R^7 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、前記各基は置換基を有していてもよく、波線部分は他の構造との結合位置を表す。

[0059] イミダゾールシラン化合物(D)、特に前記式(D)で表される化合物を含有すると、金属、特に金メッキされた銅箔に対する接着性が向上する。これは、シラン構造及びイミダゾール環構造が金属表面及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂(C)のいずれとも高い親和性を示すために、その相互作用により接着性が向上すると推定される。更に、イミダゾール環構造は、エポキシ樹脂(B)とも反応し得るため、後述するリフロー工程でもこの接着性向上作用を維持することができると推定される。

[0060] イミダゾールシラン化合物(D)は、一分子中に第1官能基としてイミダゾール環構造を、第2官能基としてアルコキシシリル基を共に有する化合物であることが好ましい。

前記イミダゾール環構造におけるイミダゾール環は、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基等の置換基を有していてもよい。

式(D)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がアルキル基の場合に、その好ましい炭素数は1～3である。

イミダゾールシラン化合物(D)を構成するイミダゾール環構造としては、イミダゾール環構造、2-アルキルイミダゾール環構造、2,4-ジアルキルイミダゾール環構造及び4-ビニルイミダゾール環構造等が挙げられる。

イミダゾールシラン化合物(D)において、前記アルコキシシリル基とイミダゾール環構造とは、アルキレン基、又は、アルキレン基の一部が、式(D2)～式(D5)の少なくともいずれかで置換されている基を介して結合されていることが好ましい。

式(D)の R^5 における前記アルキレン基の炭素数は、1～10であることが好ましく、3～7であることがより好ましい。

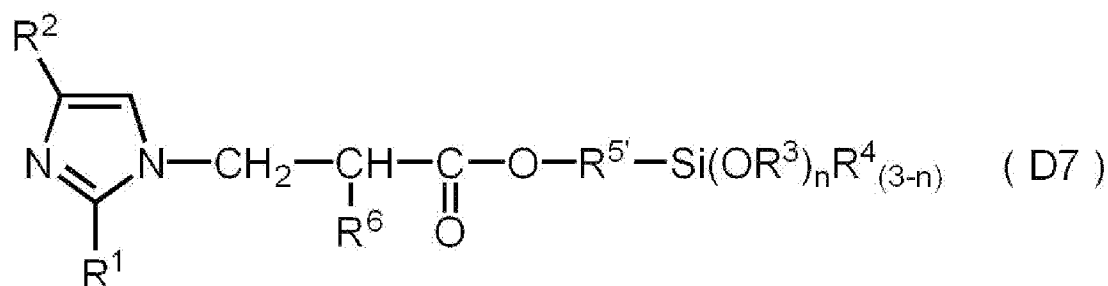
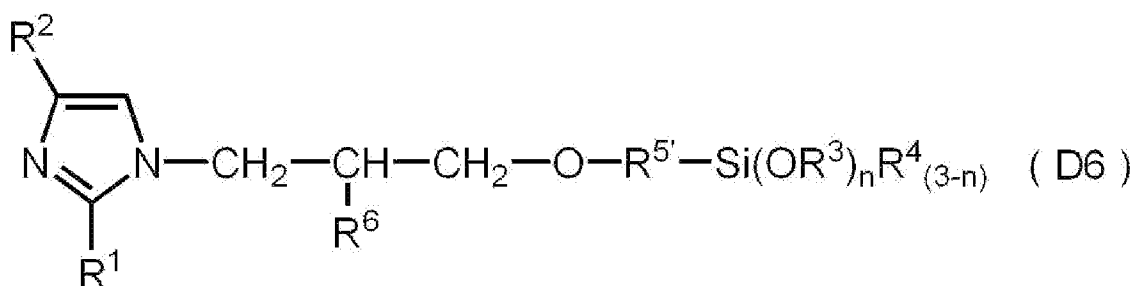
イミダゾールシラン化合物（D）は、例えば、イミダゾール化合物と３－グリシドキシアルキルシラン化合物等との反応により好適に合成することができる。

また、イミダゾールシラン化合物（D）は、アルコキシシリル基の加水分解により生じるシラノール化合物であっても、シラノール化合物の脱水縮合反応により生じるポリオルガノシロキサン化合物であってもよく、これらの混合物であってもよい。

また、式（D）で表される化合物に付加する酸としては、酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸、リン酸及びイソシアヌル酸等が挙げられる。これらは、１種単独で、又は、２種以上を併せて用いることができる。

[0061] また、イミダゾールシラン化合物（D）としては、導電性、及び、接着性の観点から、下記式（D 6）又は式（D 7）で表される化合物、又は、その酸付加物であることがより好ましい。

[0062] [化3]



[0063] 式（D 6）及び式（D 7）中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基又はアリール基を表し、前記各基は置換基を有していてもよく、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキ

ル基を表し、 R^3 の少なくとも1つはアルキル基であり、前記アルキル基は置換基を有していてもよく、 n は1～3の整数を表し、 $R^{5'}$ はアルキレン基を表し、 R^6 は水素原子又はヒドロキシ基を表す。

[0064] 式(D6)及び式(D7)の $R^{5'}$ におけるアルキレン基の炭素数は、1～10であることが好ましく、3～7であることがより好ましい。

[0065] イミダゾールシラン化合物(D)の具体例としては、1-(2-ヒドロキシ-3-トリメトキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-トリエトキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-トリプロポキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-トリブトキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-トリエトキシシリルプロポキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-トリエトキシシリルプロポキシプロピル)-4-メチルイミダゾール、1-(3-オキソ-4-トリメトキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール、1-(3-トリメトキシシリルプロピルアミノ)イミダゾール等が挙げられる。

[0066] 中でも、前記式(D6)又は式(D7)で表される化合物又はその酸付加物は、耐熱性が良好で、溶剤に対する溶解性もよいため、好ましく、式(D6)で表される化合物の酸付加物がより好ましい。

[0067] 前記式(D6)で表される化合物は、イミダゾール、2-アルキルイミダゾール、2,4ジアルキルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等のイミダゾール化合物と、3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-グリシドキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3-グリシドキシプロピルアルコキシジアルキルシラン等の3-グリシドキシプロピルシラン化合物とを反応させる等により好適に得ることができる。これらのうち特に好ましいのは、イミダゾールと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応物である。

前記式(D7)で表される化合物は、イミダゾール化合物と、3-メタク

リロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等とを反応させる等により好適に得ることができる。

[0068] 本発明の樹脂組成物は、イミダゾールシラン化合物（D）を、1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

イミダゾールシラン化合物（D）の含有量は、導電性、及び、接着性の観点から、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）及びイミダゾールシラン化合物（D）の合計量に対して、0.05質量%～20質量%であることが好ましく、0.1質量%～10質量%であることがより好ましく、1質量%～5質量%であることが特に好ましい。

[0069] <無機フィラー（E）>

本発明の樹脂組成物は、得られる硬化物の伸び性、得られる硬化物の初期、はんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、無機フィラー（E）を含有することが好ましく、無機フィラー（E）及び後述する有機フィラー（F）を含有することがより好ましい。

なお、本明細書における無機フィラー（E）は、金属又はその合金からなるフィラー、すなわち、後述する金属フィラー（G）以外の無機フィラーとする。

[0070] 無機フィラー（E）としては、特に制限はないが、例えば、炭酸カルシウム粒子、酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化亜鉛粒子、タルク粒子、シリカ粒子等の非導電性無機フィラーやカーボンブラック粒子等の導電性無機フィラーが挙げられる。

中でも、得られる硬化物の初期、はんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、タルク粒子、及び、シリカ粒子よりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子が好ましく、タルク粒子がより好ましい。

[0071] 無機フィラー（E）の平均粒子径は、特に限定されないが、得られる硬化物の初期、はんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性、

塗布性、並びに、塗布厚調整性の観点から、 $0.001\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.005\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

なお、本明細書におけるフィラーの平均粒子径は、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置LS 13320（ベックマン・コールター社製）を使用し、トルネードドライパウダーサンプルモジュールにて、フィラーを測定して得たD50平均粒子径であり、粒子の積算値が50%である粒度の直径の平均粒子径を用いた。

[0072] 本発明の樹脂組成物は、無機フィラー（E）を、1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよいが、得られる硬化物の初期、はんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、2種以上含有することが好ましく、2種含有することがより好ましい。

無機フィラー（E）の含有量は、接着性、導電性、及び、硬化性の観点から、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物（D）の合計量100質量部に対して、 $0.1\text{質量部}\sim 50\text{質量部}$ であることが好ましく、 $0.5\text{質量部}\sim 20\text{質量部}$ であることがより好ましく、 $1\text{質量部}\sim 10\text{質量部}$ であることが特に好ましい。

[0073] <有機フィラー（F）>

本発明の樹脂組成物は、得られる硬化物の伸び性、導電性、及び、耐湿熱性の観点から、有機フィラー（F）を含有することが好ましい。有機フィラー（F）は通常は樹脂を主成分とし、非導電性である。

有機フィラー（F）としては、例えば、（メタ）アクリル樹脂粒子、ポリブタジエン粒子、ナイロン微粒子、ポリオレフィン粒子、ポリエステル粒子、ポリカーボネート粒子、ポリビニルアルコール粒子、ポリビニルエーテル粒子、ポリビニルブチラール粒子、シリコーンゴム粒子、ポリウレタン粒子、フェノール樹脂粒子、ポリ四弗化エチレン粒子等が挙げられる。

有機フィラーは、ポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）、エポキシ樹脂（Ｂ）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（Ｃ）と溶解させた場合に、これら樹脂の相溶性を高める効果を見出した。更に、これら樹脂の相溶性や液安定性をより向上させる観点から、シリコーン粒子、ポリブタジエン粒子、（メタ）アクリル樹脂粒子、又は、ポリウレタン粒子が特に好ましい。

[0074] 有機フィラー（Ｆ）の平均粒子径は、特に限定されないが、塗布性、及び、塗布厚調整性の観点から、 $0.5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0075] 本発明の樹脂組成物は、有機フィラー（Ｆ）を、１種単独で含有していても、２種以上を含有していてもよい。

有機フィラー（Ｆ）の含有量は、接着性、導電性、及び、硬化性の観点から、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（Ａ）、エポキシ樹脂（Ｂ）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（Ｃ）、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物（Ｄ）の合計量１００質量部に対して、１質量部～５０質量部であることが好ましく、５質量部～４０質量部であることがより好ましく、１０質量部～２０質量部であることが特に好ましい。

[0076] ＜金属フィラー（Ｇ）＞

本発明の樹脂組成物は、導電性、及び、耐熱性の観点から、金属フィラー（Ｇ）を含有することが好ましい。金属フィラー（Ｇ）は通常は導電性である。

金属フィラー（Ｇ）としては、金、白金、銀、銅、ニッケルなどの導電性金属又はその合金からなる金属粒子が好ましく挙げられる。また、単一組成の粒子ではなく金属や樹脂を核体とし、その被覆層を導電性が高い素材で形成した粒子も、コストダウンの観点から好ましい。前記核体は、ニッケル、シリカ、銅及び樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種の材質からなることが好ましく、導電性の金属又はその合金からなることがより好ましい。

。前記被覆層は、導電性が優れる材質からなる層であることが好ましく、導電性金属又は導電性ポリマーからなる層であることが好ましい。

導電性金属は、例えば、金、白金、銀、錫、マンガン、及び、インジウム等、並びにその合金が挙げられる。また、導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリアセチレン等が挙げられる。これらの中でも、導電性の面から、銀が好ましい。

[0077] 前記核体と被覆層とからなる粒子は、コスト及び導電性の観点から、核体100質量部に対して、1質量部～40質量部の割合で被覆層を有することが好ましく、5質量部～30質量部の割合で被覆層を有することがより好ましい。

[0078] 前記核体と被覆層とからなる粒子は、被覆層が核体を完全に覆っている粒子であることが好ましい。しかし、実際には、核体の一部が露出する場合がある。このような場合でも核体表面面積の70%以上を導電性物質が覆っていれば、導電性を維持しやすい。

[0079] 金属フィラー（G）の形状は、所望の導電性が得られればよく形状は限定されない。具体的には、例えば、球状、フレーク状、葉状、樹枝状、プレート状、針状、棒状、又は、ブドウ状が好ましい。

[0080] 金属フィラー（G）の平均粒子径は、導電性、及び、貯蔵安定性の観点から、1 μm ～100 μm であることが好ましく、3 μm ～50 μm であることがより好ましく、4 μm ～15 μm であることが特に好ましい。

なお、金属フィラー（G）の平均粒子径は、前述した方法以外に、電子顕微鏡の拡大画像（約千倍～1万倍）において無作為に選定した約20個の粒子を平均した数値から求めることもできる。この場合の平均粒子径も1 μm ～100 μm が好ましく、3 μm ～50 μm がより好ましい。なお、金属フィラー（G）に長軸方向と短軸方向が有る場合（例えば棒状粒子）は、長軸方向の長さで平均粒子径を算出する。

[0081] 本発明の樹脂組成物は、金属フィラー（G）を、1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

金属フィラー（G）の含有量は、導電性、耐熱性、及び、貯蔵安定性の観点から、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）の合計量100質量部に対して、1質量部～500質量部であることが好ましく、10質量部～350質量部であることがより好ましく、10質量部～50質量部であることが特に好ましい。

[0082] 本発明の樹脂剤組成物は、前述した成分以外の他の添加剤を含有してもよい。

他の添加剤としては、前述した以外の他の熱可塑性樹脂、粘着付与剤、難燃剤、硬化剤、硬化促進剤、カップリング剤、熱老化防止剤、レベリング剤、消泡剤及び溶剤等を、樹脂組成物の機能に影響を与えない程度に含有することができる。

[0083] 前記他の熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びポリビニル系樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0084] 前記粘着付与剤としては、例えば、クマロンーインデン樹脂、テルペン樹脂、テルペンーフェノール樹脂、ロジン樹脂、p-tert-ブチルフェノールーアセチレン樹脂、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、キシレンーホルムアルデヒド樹脂、石油系炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂、テレピン系樹脂等を挙げることができる。これらの粘着付与剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0085] 前記難燃剤は、有機系難燃剤及び無機系難燃剤のいずれでもよい。

有機系難燃剤としては、例えば、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸グアニジン、ポリリン酸グアニジン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸アミドアンモニウム、ポリリン酸アミドアンモニウム、リン酸カルバメート、ポリリン酸カルバメート、トリスジエチルホスフ

イン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスジエチルホスフィン酸チタン、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスメチルエチルホスフィン酸チタン、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル、テトラキスジフェニルホスフィン酸チタン等のリン系難燃剤；メラミン、メラム、メラミンシアヌレート等のトリアジン系化合物や、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、トリアゾール系化合物、テトラゾール化合物、ジアゾ化合物、尿素等の窒素系難燃剤；シリコン化合物、シラン化合物等のケイ素系難燃剤等が挙げられる。

また、無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化ニッケル等の金属酸化物；炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、ホウ酸亜鉛、水和ガラス等が挙げられる。

これらの難燃剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用することができる。

[0086] 前記硬化剤は、エポキシ樹脂（B）との反応により架橋構造を形成するための成分であり、例えば、脂肪族ジアミン、脂肪族系ポリアミン、環状脂肪族ジアミン及び芳香族ジアミン等のアミン系硬化剤、ポリアミドアミン系硬化剤、脂肪族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸及びそれらの酸無水物等の酸系硬化剤；ジシアングジアミドや有機酸ジヒドラジド等の塩基性活性水素系硬化剤；ポリメルカプタン系硬化剤；ノボラック樹脂系硬化剤；ユリア樹脂系硬化剤；メラミン樹脂系硬化剤等が挙げられる。

これらの硬化剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

使用することができる。

- [0087] 脂肪族ジアミン系硬化剤としては、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、ポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。
- [0088] 脂肪族ポリアミン系硬化剤としては、ジエチレントリアミン、イミノビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリヘキサテトラミン、テトラエチレンペンタミン、アミノエチルエタノールアミン、トリ（メチルアミノ）ヘキサン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等が挙げられる。
- [0089] 環状脂肪族ジアミン系硬化剤としては、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、N-エチルアミノピペラジン、3, 9-ビス（3-アミノプロピル）2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン、メタキシリレンジアミンの水添物等が挙げられる。
- [0090] 芳香族ジアミン系硬化剤としては、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、メタキシリレンジアミン等が挙げられる。
- [0091] 脂肪族多価カルボン酸系硬化剤及び酸無水物系硬化剤としては、コハク酸、アジピン酸、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物等が挙げられる。
- [0092] 脂環式多価カルボン酸系硬化剤及び酸無水物系硬化剤としては、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルハイミック酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリアルキルテトラヒドロフタル酸、メチルシクロジカルボン酸及びそれらの酸無水物等が挙げられる。
- [0093] 芳香族多価カルボン酸系硬化剤及び酸無水物系硬化剤としては、フタル酸

、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールグリコールビストリメリット酸、グリセロールトリストリメリット酸及びそれらの酸無水物等が挙げられる。

[0094] ポリメルカプタン系硬化剤としては、メルカプト化エポキシ樹脂、メルカプトプロピオン酸エステル等が挙げられる。

[0095] ノボラック系硬化剤としては、フェノールノボラック系硬化剤、クレゾールノボラック系硬化剤等が挙げられる。

[0096] 本発明の樹脂組成物が前記硬化剤を含有する場合、硬化剤の含有量は、その官能基当量が、接着性、及び、耐熱性の観点から、エポキシ樹脂（Ｂ）のエポキシ基１モル当量に対して、好ましくは０．２モル当量～２．５モル当量の範囲、より好ましくは０．４モル当量～２．０モル当量の範囲となるように設定される。

[0097] 前記硬化促進剤は、エポキシ樹脂（Ｂ）の反応を促進させる目的で使用される成分であり、第三級アミン系硬化促進剤、第三級アミン塩系硬化促進剤及びイミダゾール系硬化促進剤等を使用することができる。

これらの硬化促進剤は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ使用することができる。

[0098] 第三アミン系硬化促進剤としては、ベンジルジメチルアミン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデセン等が挙げられる。

[0099] 第三アミン塩系硬化促進剤としては、１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデセンの、ギ酸塩、オクチル酸塩、ｐ－トルエンスルホン酸塩、ｐ－フタル酸塩、フェノール塩又はフェノールノボラック樹脂塩や、１，５－ジアザビシクロ〔４．３．０〕ノネンの、ギ酸塩、オクチル酸塩、ｐ－トルエンスルホン酸塩、ｐ－フタル酸塩、フェノール塩又はフェノールノボラック樹脂塩等が挙げられる。

[0100] イミダゾール系硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-*s*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-*s*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-*s*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-*s*-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

[0101] 本発明の樹脂組成物が硬化促進剤を含有する場合、前記硬化促進剤の含有量は、接着性、及び、耐熱性の観点から、エポキシ樹脂(B) 100質量部に対して、好ましくは1質量部～10質量部の範囲、特に好ましくは2質量部～5質量部の範囲である。

[0102] また、前記カップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、*p*-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イミダゾールシラン等のシラン系カップリング剤；チタネート系カップリング剤；アルミネート系カップリング剤；ジルコニウム系カップリング剤等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0103] 前記熱老化防止剤としては、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス〔メチレン-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン等のフェノール系酸化防止剤；ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-ジチオプロピオネート等のイオウ系酸化防止剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0104] 本発明の樹脂組成物は、ポリエステルポリウレタン樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)、及び、必要に応じ、その他成分を混合することにより調製することができる。

本発明の樹脂組成物は、溶液又は分散液の状態で好ましく用いられることから、溶剤を含有することが好ましい。

溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、ベンジルアルコール、エチ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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル類；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。これらの溶剤は、1種単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の樹脂組成物が溶剤を含む溶液又は分散液であると、被着体への塗工及び樹脂組成物層の形成を円滑に行

うことができ、所望の厚さの樹脂組成物層を容易に得ることができる。

[0105] 本発明の樹脂組成物が溶剤を含む場合、塗膜形成性を含む作業性等の観点から、溶剤は、固形分濃度が、好ましくは3質量%～80質量%、より好ましくは10質量%～50質量%の範囲となるように用いられる。

[0106] 本発明の樹脂組成物による好適な被着体は、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、アラミド樹脂、液晶ポリマー等の高分子材料；銅、アルミニウム、ステンレス等の金属材料等からなる物体である。被着体の形状は、特に限定されない。そして、被着体としての、同一材料又は異なる材料からなる2つの部材同士を、本発明の樹脂組成物により接着させて、一体化した複合化物を製造することができる。また、以下のカバーレイフィルム、ボンディングシート等のように、接着性を有する樹脂組成物層を有する製品を製造することができる。

[0107] (樹脂組成物層付き積層体、及び、積層体)

本発明の樹脂組成物層付き積層体は、本発明の樹脂組成物を用いた積層体であり、本発明の樹脂組成物からなる樹脂組成物層、前記樹脂組成物を一部硬化してなるBステージ状の樹脂組成物層、又は、前記樹脂組成物を硬化してなる硬化層と、前記樹脂組成物層、Bステージ状の樹脂組成物層又は硬化層の少なくとも一方の面に接する基材フィルムとを備えることが好ましい。

本発明において、樹脂組成物層がBステージ状であるとは、樹脂組成物層の一部が硬化し始めた半硬化状態をいい、加熱等により、樹脂組成物層の硬化が更に進行する状態である。

また、本発明の樹脂組成物からなる前記樹脂組成物層は、溶剤を含む樹脂組成物を用いる場合、本発明の樹脂組成物から溶剤の少なくとも一部を除去した層であることが好ましい。

[0108] 本発明の樹脂組成物層付き積層体、及び、本発明の積層体は、基材を有することが好ましく、基材上に本発明の樹脂組成物からなる層を有することがより好ましい。

基材としては、特に制限はなく、公知の基材を用いることができる。

また、基材としては、フィルム状の基材（基材フィルム）であることが好ましい。

基材フィルムとしては、樹脂フィルムであることが好ましく、ポリイミドフィルム又はアラミドフィルムであることがより好ましく、ポリイミドフィルムであることが特に好ましい。

前記ポリイミドフィルム又はアラミドフィルムは、電氣的絶縁性を有するものであれば、特に限定されず、ポリイミド樹脂又はアラミド樹脂のみからなるフィルム、その樹脂と添加剤とを含むフィルム等とすることができ、樹脂組成物層が形成される側には、表面処理が施されていてもよい。

前記基材の厚さは、特に制限はないが、 $3\mu\text{m}\sim 125\mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、前記樹脂組成物層の厚さは、 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0109] 本発明の樹脂組成物層付き積層体を製造する方法としては、例えば、溶剤を含む本発明の樹脂組成物を、ポリイミドフィルム等の基材フィルムの表面に塗布して樹脂組成物層を形成した後、前記樹脂組成物層から前記溶剤の少なくとも一部を除去することにより、Bステージ状の樹脂組成物層を有する積層体を製造することができる。

前記溶剤を除去するときの乾燥温度は、 $40^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $70^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

乾燥は、樹脂組成物が塗布された積層体を、熱風乾燥、遠赤外線加熱、及び高周波誘導加熱等がなされる炉の中を通過させることにより行われる。

本発明の樹脂組成物層付き積層体は、必要に応じて、前記樹脂組成物層の表面に、保管等のため、離型性フィルムを更に有していてもよい。

前記離型性フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、シリコーン離型処理紙、ポリオレフィン樹脂コート紙、ポリメチルペンテン（TPX）フィルム、フッ素系樹脂フィルム等の公知のものが用いられる。

[0110] Bステージ状の樹脂組成物層の厚さは、 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

前記基材フィルム及び樹脂組成物層の厚さは用途により選択されるが、電気特性を向上させるために基材フィルムはより薄くなる傾向にある。前記基材フィルムの好ましい厚さとしては、前述した前記基材の好ましい厚さと同様である。

本発明の樹脂組成物層付き積層体においては、樹脂組成物層の厚さ（A）と、基材フィルムの厚さ（B）との比（ A/B ）は、1以上10以下であることが好ましく、1以上5以下であることがより好ましい。更に、樹脂組成物層の厚さが、基材フィルムの厚さより厚いことが好ましい。

[0111] 本発明の積層体を製造する方法としては、例えば、基材フィルムの表面に、溶剤を含む本発明の樹脂組成物を塗工した後、本発明の樹脂組成物層付き積層体の場合と同様にして乾燥し、次いで、形成した樹脂組成物層の表面と被着体とを面接触させ、ラミネート、例えば、 $80^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ で熱ラミネートを行う。次いで、この積層体（基材フィルム／樹脂組成物層／被着体）を加熱圧着し、更にアフターキュアにより樹脂組成物層を硬化し硬化層とする方法が好適に挙げられる。

加熱圧着の条件は、圧着可能であれば、特に制限はないが、好ましくは、 $150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、及び、圧力 $1\text{MPa}\sim 3\text{MPa}$ の条件で1分間～60分間とすることができる。また、アフターキュアの条件は、特に制限はないが、好ましくは $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、30分～4時間とすることができる。

硬化層の厚さは、 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

被着体は、特に制限はなく、前述したものが挙げられる。中でも、金属被着体が好ましく挙げられ、銅箔、又は、めっきされた銅箔がより好ましく挙

げられ、金めっきされた銅箔が特に好ましく挙げられる。

また、被着体の形状及び大きさ等についても、特に制限はなく、公知のものを用いることができる。

[0112] また、本発明の積層体の一実施態様としては、フレキシブル銅張積層板が挙げられる。

すなわち、本発明のフレキシブル銅張積層板は、本発明の樹脂組成物からなる樹脂組成物を硬化してなる硬化層を有し、ポリイミドフィルム又はアラミドフィルムと、本発明の樹脂組成物を硬化してなる硬化層と、銅箔とが積層していることが好ましい。

発明のフレキシブル銅張積層板において、前記硬化層及び前記銅箔は、ポリイミドフィルム又はアラミドフィルムの両面に形成されていてもよい。本発明の樹脂組成物は、銅を含む物品との接着性に優れるので、本発明のフレキシブル銅張積層板は、一体化物として安定性に優れる。

[0113] 前記ポリイミドフィルム又はアラミドフィルムの構成は、前述した本発明のカバーレイフィルムにおけるポリイミドフィルム又はアラミドフィルムと同様である。

前記硬化層の厚さは、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

また、前記銅箔は、特に限定されず、電解銅箔、圧延銅箔等を用いることができる。

更に、前記銅箔は、金又は銀等の公知の金属又は合金によりめっきされたものであってもよい。

[0114] 本発明の樹脂組成物層付き積層体の一実施態様としては、後述するボンディングフィルム、電磁波シールドフィルム、カバーレイフィルム等が挙げられる。

[0115] ーボンディングフィルムー

本発明のボンディングフィルムは、本発明の樹脂組成物を用いたものであり、本発明の樹脂組成物を一部硬化してなるBステージ状の樹脂組成物層と

、前記樹脂組成物層の少なくとも一方の面に接する離型フィルムとを備えることが好ましい。

また、本発明のボンディングフィルムは、後述する本発明の樹脂組成物層付き積層体の一実施態様でもある。

なお、本発明のボンディングフィルムは、2枚の離型性フィルムの間に樹脂組成物層を備える態様であってもよい。

前記離型性フィルムとしては、前述したような公知のものが用いられる。

前記離型性フィルムの厚さは、 $20\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、前記樹脂組成物層の厚さは、 $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0116] 本発明のボンディングシートを製造する方法としては、例えば、離型性フィルムの表面に、溶剤を含む本発明の樹脂組成物を塗工した後、前述した本発明の樹脂組成物層付き積層体の場合と同様にして乾燥する方法が好ましく挙げられる。

[0117] ー電磁波シールドフィルムー

本発明の電磁波シールドフィルムは、本発明の樹脂組成物を用いたものであり、本発明の樹脂組成物からなる樹脂組成物層、前記樹脂組成物を一部硬化してなるBステージ状の樹脂組成物層、又は、前記樹脂組成物を硬化してなる硬化層を有することが好ましい。

また、本発明の電磁波シールドフィルムは、前記樹脂組成物層と、保護層とを有することが好ましい。

保護層としては、絶縁性樹脂組成物からなる層であれば特に限定されず、公知の任意のものを使用することができる。また、保護層は、本発明の樹脂組成物に使用される樹脂成分を使用してもよい。更に、保護層は、組成や硬度が異なる2以上の層から形成されていてもよい。

また、保護層には、必要に応じて硬化促進剤、粘着性付与剤、酸化防止剤、顔料、染料、可塑剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤、充填剤、難

燃剤、粘度調節剤、ブロッキング防止剤等が含まれていてもよい。

[0118] 本発明の電磁波シールドフィルムにおける樹脂組成物層の厚さは、特に制限はないが、導電性、及び、グランド回路との接続性の観点から、 $3\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0119] 次に本発明の電磁波シールドフィルムの製造方法の具体的態様について説明する。

例えば、剥離性フィルムの一方向の面に保護層用樹脂組成物をコーティング及び乾燥し、保護層を形成し、前記保護層上に、本発明の樹脂組成物をコーティング及び乾燥し、樹脂組成物層を形成する方法等を挙げることができる。

例示したような製造方法により、樹脂組成物層／保護層／剥離性フィルムという積層状態の電磁波シールドフィルムを得ることができる。

[0120] 樹脂組成物層及び保護層を設ける方法としては、従来公知のコーティング方法、例えば、グラビアコート方式、キスコート方式、ダイコート方式、リップコート方式、コンマコート方式、ブレードコート方式、ロールコート方式、ナイフコート方式、スプレーコート方式、バーコート方式、スピスコート方式、ディップコート方式等により行うことができる。

[0121] 本発明の電磁波シールドフィルムは、例えば、熱プレスによってプリント配線板上に接着させることができる。前記樹脂組成物層は、加熱により軟くなり、加圧により、プリント配線板上に設けられたグランド部に流れ込む。これによって、グランド回路と導電性接着剤とが電氣的に接続され、シールド効果を高めることができる。

実施例

[0122] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。また、以下において「部」及び「%」は、特に断らない限り、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ意味する。

[0123] <<使用した原料>>

1. ポリエステルポリウレタン樹脂 (A)

ポリエステルポリウレタンの製造に使用するポリエステルとして、市販品及び合成品を用いた。

[0124] <市販品>

市販品は東亜合成(株)製のアロンメルトPES-360HVXM30及びアロンメルトPES-310S30を用いた。PES-360HVXM30の数平均分子量は20,000、ガラス転移点は65℃であった。PES-310S30の数平均分子量は20,000、ガラス転移点は8℃であった。

[0125] <ポリエステル樹脂 (PES-1) の合成>

攪拌装置、窒素導入管、留出管、温度計を備えたフラスコに、テレフタル酸ジメチル201質量部、エチレングリコール86質量部、ネオペンチルグリコール140質量部、トリメチロールプロパン0.9質量部及び触媒として酢酸亜鉛を0.22質量部仕込み、窒素を導入しながら昇温し、150℃～180℃でメタノールを留出させた後、イソフタル酸183質量部、トリメチロールプロパン0.6質量部及び三酸化アンチモン0.12質量部加えて、180℃～210℃で水を留出させた後、引き続き、徐々に減圧にしながら、230℃で200Paの減圧下で6時間反応を続けた。得られたポリエステル樹脂PES-1は、数平均分子量7,000、ガラス転移点60℃であった。核磁気共鳴(NMR)分析によるモノマー組成は、モル比でテレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=48/52/43/56であった。合成したポリエステル樹脂を180質量部とり、トルエン378質量部、メチルイソブチルケトン42質量部加えてポリエステル溶液とした。

[0126] <ポリエステルポリウレタン樹脂 a 1 の合成>

(1) ポリエステルポリウレタン樹脂 a 1 の合成

攪拌機、還流脱水装置及び蒸留管を備えたフラスコに、PES-360HVXM30 600質量部、トルエン100質量部、2-ブチル-2-エチ

ルー 1, 3-プロパンジオール 30 質量部を仕込んだ。温度を 120℃に昇温して水を含む溶媒を 100 質量部留出させた後に、温度を 105℃に下げ、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸 0.4 質量部仕込み溶解させた。その後、三井化学(株)製コスモネート NBD I (NBD I) を 42 質量部添加し、30 分後にジラウリン酸ジブチルズを 0.2 質量部加えた。所定の分子量に到達するまで反応を継続した後、トルエン/2-プロパノールで希釈して固形分濃度を 30%に調整したポリエステルウレタン樹脂 a 1 の溶液を得た。その時の数平均分子量は 35,000 であり、酸価は 2 mg KOH/g であった。

[0127] <ポリエステルポリウレタン樹脂 a 2 ~ a 12 の合成>

ポリエステルポリウレタン樹脂 a 1 の合成法に関して、表 1 に示すポリエステル、ジオール及びジイソシアネートを表の質量部になるように変更したこと以外は、ポリエステルポリウレタン樹脂 a 1 の合成法と同様に合成を行った。

[0128]

[表1]

各成分欄の数値の単位:質量部		ポリエステルポリウレタン樹脂											
		a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	a10	a11	a12
ポリエステル樹脂	PES-360HVXM30	600	600	600	600	600	600	—	600	—	600	600	—
	PES-1	—	—	—	—	—	—	600	—	—	—	—	—
	PES-310S30	—	—	—	—	—	—	—	—	600	—	—	—
ジイソシアネート成分	NBDI	42	—	—	42	42	42	42	42	42	4	213	—
	タケネート600	—	39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HDMI	—	—	52	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HDI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34
ジオール成分	2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール	30	30	30	—	—	—	30	—	30	—	164	30
	ダイマージオール	—	—	—	51	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,4-シクロヘキサジメタノール	—	—	—	—	27	—	—	—	—	—	—	—
	1,4-ブタンジオール	—	—	—	—	—	17	—	—	—	—	—	—
官能基付与ジオール成分	2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	26	0.4	0.4	0.9	0.4
ジイソシアネート化合物の炭化水素基の炭素数	ガラス転移温度(°C)	9	8	13	9	9	9	9	9	9	9	9	6
	数平均分子量	64	64	67	42	67	64	65	60	8	65	80	65
	ウレタン結合1個当たりの分子量	35,000	36,000	17,000	38,000	37,000	35,000	10,000	30,000	32,000	30,000	39,000	35,000
酸価 (mgKOH/g)		770	810	390	840	820	770	630	660	710	7,000	170	780
		2	2	3	2	2	2	2	42	2	3	3	2

[0129] 上述した以外の表 1 に記載の略称を以下に説明する。

タケネート 600 : 1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、三井化学 (株) 製

HDMI : メチレンビス (4-シクロヘキシルジイソシアネート)、万華化学ジャパン (株) 製、商品名 WANNATE (登録商標) HMDI

HDI : ヘキサメチレンジイソシアネート、東ソー (株) 製、商品名 HDI

ダイマージオール : ダイマー酸を還元して得られる炭素数 36 のジオール、クロダジャパン (株) 製、商品名 PRIPOL 2033

[0130] 2. エポキシ樹脂 (B)

下記の市販品を用いた。

(1) エポキシ樹脂 b 1

DIC (株) 製ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂「EPICLON N-865」 (商品名)

(2) エポキシ樹脂 b 2

三菱ケミカル (株) 製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂「JER 1055」 (商品名)

[0131] 3. カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂 (C)

(1) ポリアミド樹脂 c 1 の合成

ポリアミド樹脂 c 1 を以下のとおり合成した。

攪拌機、還流脱水装置及び蒸留管を備えたフラスコに、アゼライン酸 65 質量部、ドデカン二酸 190 質量部、ピペラジン 100 質量部及び蒸留水 120 質量部を仕込んだ。温度を 120℃ に昇温して水を留出させた後に、20℃/時間の割合で 240℃ にまで昇温し、3 時間反応を継続してポリアミド樹脂 c 1 を得た。この樹脂のアミン価は 4.5 mg KOH/g、酸価は 10.5 mg KOH/g であった。

[0132] (2) ポリアミド樹脂 c 2 の合成

ポリアミド樹脂 c 2 を以下のとおり合成した。

攪拌機、還流脱水装置及び蒸留管を備えたフラスコに、ダイマー酸485質量部、ヘキサメチレンジアミン100質量部及び蒸留水120質量部を仕込んだ。温度を120℃に昇温して水を留出させた後に、20℃/時間の割合で240℃にまで昇温し、3時間反応を継続してポリアミド樹脂c2を得た。この樹脂のアミン価は4.5 mg KOH/g、酸価は10.5 mg KOH/gであった。

[0133] (3) ポリオレフィン樹脂c3の合成

メタロセン触媒を重合触媒として製造した、プロピレン単位80質量%及びブテン単位20質量%からなるプロピレン-ブテンランダム共重合体100質量部、無水マレイン酸1質量部、メタクリル酸ラウリル0.3質量部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド0.4質量部を、シリンダー部の最高温度を170℃に設定した二軸押出機を用いて混練反応した。その後、押出機内にて減圧脱気を行い、残留する未反応物を除去して、ポリオレフィン樹脂c1を製造した。ポリオレフィン樹脂c1は、重量平均分子量が8万、酸価が10 mg KOH/gであった。また、ポリオレフィン樹脂c1におけるグラフト部分の含有割合は、1.5質量%であった。

[0134] (4) ポリオレフィン樹脂c4（カルボキシ基及びカルボン酸無水物構造を有しない樹脂）の合成

メタロセン触媒を重合触媒として、プロピレン単位80質量%及びブテン単位20質量%を反応させ、ポリオレフィン樹脂c4を得た。ポリオレフィン樹脂c4は、重量平均分子量が10万であった。

[0135] 4. イミダゾールシラン化合物（D）

1-（2-ヒドロキシー-3-トリメトキシシリルプロポキシプロピル）イミダゾール

[0136] 5. 無機フィラー（E）

(1) 無機フィラーe1

日本タルク（株）製タルク「SG-95」（商品名；平均粒径2.5 μm）

(2) 無機フィラー e 2

アエロジル「R 9 7 2」(商品名; 平均粒径 1 6 n m、シリカ粒子)、東新化成(株)より入手

[0137] 6. 有機フィラー (F)

(1) 有機フィラー f 1

根上工業(株)製ウレタンビーズ「TK-8 0 0 T」(商品名; 平均粒径 8 μ m)

(2) 有機フィラー f 2

根上工業(株)製アクリルビーズ「J-4 P」(商品名; 平均粒径 2. 2 μ m)

[0138] 7. 金属フィラー (G)

福田金属箔粉工業(株)製銅粉「FCC-1 1 5 A」(商品名、粒度分布において、4 5 μ m以下の粒子が9 0質量%を超える量、4 5 μ m~6 3 μ mの粒子が1 0質量%未満の量、6 3 μ m~7 5 μ mの粒子が3質量%未満の量である。)

[0139] 8. 難燃剤

クラリアント社製ホスフィン酸金属塩「Exolit OP 9 3 5」(商品名)

[0140] 9. 硬化促進剤

四国化成工業(株)製イミダゾール系硬化促進剤「キュアゾールC 1 1 - Z」(商品名)

[0141] 1 0. 溶剤

トルエン、メチルイソブチルケトン及び2-プロパノールからなる混合溶媒(質量比=1 0 0 : 2 0 : 2 0)

[0142] (実施例 1 ~ 2 9、及び、比較例 1)

攪拌装置付きフラスコに、上記の原料を表 2 に示す割合で添加し、6 0℃加温下で6時間攪拌して、溶剤に成分(A)、成分(B)、成分(C)、イミダゾールシラン化合物、硬化促進剤を溶解させ、無機フィラー、有機フィ

ラー、金属フィラー、難燃剤を分散させることにより、液状接着剤組成物を製造した。その後、これらすべての液状接着剤組成物を用いて、カバーレイフィルム、ボンディングシート、並びに、接着試験片 A、及び B を作製し、下記の (i) ~ (ix) の評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

[0143] (1) カバーレイフィルムの作製

厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ ポリイミドフィルムの表面に、液状接着剤組成物を、乾燥後の厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ となるようロール塗布し、 120°C で 2 分間乾燥させて、接着剤層を有するカバーレイフィルムを得た。

[0144] (2) 接着試験片 A の作製

福田金属箔粉工業（株）製厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ の圧延処理銅箔を用意した。そして、鏡面を上記カバーレイフィルムの接着剤層面に接触するように重ね合わせ、 150°C 、 0.3 MPa 、 1 m/分 の条件でラミネートを行った。得られた積層体（ポリイミドフィルム／接着剤層／銅箔）を、 150°C 、 3 MPa の条件で 5 分間加熱して圧着した後、更に、オーブンにて 160°C で 2 時間のアフターキュアを行うことにより、接着試験片 A を得た。

[0145] (3) ボンディングシートの作製

厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ 離型性 PET フィルムを用意した。そして、その表面に、液状接着剤組成物と福田金属箔粉工業（株）製銅粉「FCC-115A」を固形分樹脂全体の 15 質量% になるように配合した混合物を、乾燥後の厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ となるようロール塗布し、 140°C で 2 分間乾燥させて、接着剤層を有するボンディングシートを得た。

[0146] (4) 接着試験片 B の作製

厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ の、ニッケルめっきされた SUS304 板、及び、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムの表面に銅の回路パターンが形成されており、回路パターン上に、直径 1 mm のスルーホールを有する厚さ $37.5\text{ }\mu\text{m}$ のカバーレイフィルムが積層された、フレキシブルプリント配線板を用意した。初めに、SUS304 板のニッケルめっき処理面を上記ボンディングシートの接着剤層面に接触するように重ね合わせ、 150°C 、 0.3 MPa 、1

m/分の条件でラミネートを行い、積層体（SUS板／接着剤層／離型性PETフィルム）を得た。その後、離型性PETフィルムを剥がして、露出した接着剤層の表面に、フレキシブルプリント配線板（厚みさ25 μ mのポリイミド上に銅箔回路が形成されており、その銅箔回路上に直径1mmのスルーホールを有する厚み37.5 μ mのカバーレイフィルムが積層された配線板）に150℃、3MPaの条件で5分間加熱圧着した後、更にオープンにて160℃で2時間のアフターキュアを行うことにより、接着試験片B（SUS板／接着剤層／フレキシブルプリント配線板）を作製した。

[0147] (i) はく離接着強さ

接着性を評価するために、JIS C 6481「プリント配線板用銅張積層板試験方法」に準拠し、温度23℃及び引張速度50mm/分の条件で、各接着試験片Aの銅箔をポリイミドフィルムから剥がすときの180° はく離接着強さ（N/mm）を測定した。測定時の接着試験片の幅は10mmとした。その結果、剥離強度が0.5N/mm以上のものを「A」、0.35N/mm以上0.5N/mm未満のものを「B」、0.35N/mm未満のものを「C」として表示した。

[0148] (ii) 長期湿熱試験後の はく離接着強さ

85℃85%RH1,000時間保管した後の接着性を評価するために、JIS C 6481「プリント配線板用銅張積層板試験方法」に準拠し、温度23℃及び引張速度50mm/分の条件で、各接着試験片Aの銅箔をポリイミドフィルムから剥がすときの180° はく離接着強さ（N/mm）を測定した。測定時の接着試験片の幅は10mmとした。その結果、初期と比べて剥離強度減少率が15%未満のものを「A」、15%以上30%未満のものを「B」、30%以上50%未満のものを「C」、50%以上のものを「D」として表示した。

[0149] (iii) はんだ耐熱性（はんだ時の外観、はんだ処理後の はく離接着強さ）

JIS C 6481（1996）に準拠し、下記の条件で試験を行った

。

ポリイミドフィルムの面を上にして、前記接着試験片Aを260℃のはんだ浴に60秒間浮かべ、接着剤層の膨れ、剥がれ等の外観異常の有無を目視により評価した。その結果、マイクロボイドや膨れ及び剥がれ等の外観異常が確認されなかったものを「A」、マイクロボイドがわずかに見られたものを「B」、膨れ及び剥がれ等の外観異常が確認されたものを「C」として表示した。

更に、前記はんだ浴から取出した試験片をJIS C 6481に準拠し、23℃において、ポリイミドフィルムを金めっきされた銅箔から剥がすときの180°はく離接着強さ(N/cm)を測定した。測定時の接着試験片の幅は10mmとし、引張速度は50mm/分とした。測定時の接着試験片の幅は10mmとした。その結果、初期と比べて剥離強度減少率が15%未満のものを「A」、15%以上30%未満のものを「B」、30%以上50%未満のものを「C」、50%以上のものを「D」として表示した。

[0150] (iv) 難燃性

前記カバーレイフィルムを160℃で2時間加熱硬化させ、Undewriters Laboratories社が定めるUL-94に準拠して難燃性の評価を行った。試験に合格(VTM-0クラス)のものを「A」、不合格のものを「F」として表示した。

[0151] (v) 導電性(初期、接続抵抗)

上記接着試験片B(SUS板/接着剤層/フレキシブルプリント配線板)のSUS板とフレキシブルプリント配線板の銅箔回路との間の接続抵抗値を抵抗値測定器で測定した。その結果、接続抵抗値が0.3Ω未満のものを「A」、接続抵抗値が0.3Ω以上0.5Ω未満のものを「B」、0.5Ω以上1Ω以下のものを「C」、1Ω以上3Ω以下のものを「D」、3Ωを超えたものを「E」として表示した。

[0152] (vi) はんだ処理後の導電性(はんだ後導電性、接続抵抗)

上記接着試験片Bを260℃のはんだ浴に60秒間浮かべた。その後、は

んだ浴から取出した接着試験片BのSUS板とフレキシブルプリント配線板の銅箔回路との間の接続抵抗値を抵抗値測定器で測定した。その結果、接続抵抗値が0.3Ω未満のものを「A」、接続抵抗値が0.3Ω以上0.5Ω未満のものを「B」、0.5Ω以上1Ω以下のものを「C」、1Ω以上3Ω以下のものを「D」、3Ωを超えたものを「E」として表示した。

[0153] (v i i) 長期信頼性試験後の導電性(85℃85%RH1,000時間保管後導電性、接続抵抗)

上記接着試験片Bを85℃、85%RHの恒温恒湿槽に1,000時間放置した。その後、接着試験片BのSUS板とフレキシブルプリント配線板の銅箔回路との間の接続抵抗値を抵抗値測定器で測定した。その結果、接続抵抗値が0.3Ω未満のものを「A」、接続抵抗値が0.3Ω以上0.5Ω未満のものを「B」、0.5Ω以上1Ω以下のものを「C」、1Ω以上3Ω以下のものを「D」、3Ωを超えたものを「E」として表示した。

[0154] (v i i i) 冷熱サイクル試験後の導電性(接続抵抗)

上記接着試験片Bを高温(125℃)、低温(-40℃)の冷熱衝撃試験機に入れ、-40℃で30分保持し、その後、125℃で30分保持する冷熱サイクルを1サイクルとして1,000サイクル実施した後、接着試験片BのSUS板とフレキシブルプリント配線板の銅箔回路との間の接続抵抗値を抵抗値測定器で測定した。その結果、接続抵抗値が0.3Ω未満のものを「A」、接続抵抗値が0.3Ω以上0.5Ω未満のものを「B」、0.5Ω以上1Ω以下のものを「C」、1Ω以上3Ω以下のものを「D」、3Ωを超えたものを「E」として表示した。

[0155] (i x) 樹脂組成物の貯蔵安定性

表1に記載の組成を有する実施例1~29及び比較例1の接着剤組成物(樹脂組成物)を、それぞれガラス瓶に入れ密封し、5℃で所定時間保管し組成物の結晶性を観察した。所定時間保管後、接着剤組成物のゲル化又は液分離が確認された点を貯蔵安定性不良と見なし、評価を行った。

<評価基準>

[0157] なお、表 2 に記載の樹脂組成物組成における各成分欄の数値の単位は、質量部である。

[0158] 前記表 2 に示す結果から明らかなように、実施例 1 ～ 29 の樹脂組成物は、比較例 1 の樹脂組成物に比べ、得られる硬化物が、高温高湿環境下において長期保管後及び冷熱サイクル試験後のどちらの試験後であっても、導電性に優れる樹脂組成物であった。

また、実施例 1 ～ 29 の樹脂組成物は、得られる硬化物が、初期はく離接着強さ、はんだ後のはく離接着強さ、長期信頼性試験後のはく離接着強さ、難燃性、初期導電性、及び、はんだ後の導電性にも優れるものであった。

[0159] 2020 年 10 月 23 日に出願された日本国特許出願第 2020-178234 号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）と、
 エポキシ樹脂（B）とを含有し、
 ポリエステルポリウレタン樹脂（A）を構成するジイソシアネート成分が、炭素数8～14の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物を含む
 樹脂組成物。
- [請求項2] カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）を更に含有する請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）におけるウレタン結合1個当たりの分子量が、200～8,000である請求項1又は請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物（D）の合計量に対して、ポリエステルポリウレタン樹脂（A）の含有量が、10質量％～90質量％であり、かつカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）の含有量が、5質量％～70質量％である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 無機フィラー（E）を更に含有する請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 有機フィラー（F）を更に含有する請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記炭素数8～14の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物が、脂環式構造を有する請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] ポリエステルポリウレタン樹脂（A）を構成するジオール成分が、

炭素数 5 ～ 3 2 の炭化水素基を有するジオール化合物を含む請求項 1 ～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記炭素数 5 ～ 3 2 の炭化水素基を有するジオール化合物が、脂環式構造又は 2 つ以上の側鎖を有するジオール化合物を含む請求項 8 に記載の樹脂組成物。

[請求項10] ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) が、数平均分子量が 8, 0 0 0 ～ 3 0, 0 0 0 のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂を含む請求項 1 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項11] ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) の数平均分子量が、1 0, 0 0 0 ～ 8 0, 0 0 0 である請求項 1 ～請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項12] ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) の酸価が、0. 1 m g K O H / g ～ 2 0 m g K O H / g である請求項 1 ～請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項13] ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) のガラス転移温度が、3 0 °C ～ 1 5 0 °C である請求項 1 ～請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項14] エポキシ樹脂 (B) の含有量が、ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対し、1 質量部～3 0 質量部である請求項 1 ～請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項15] エポキシ樹脂 (B) が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂及び／又はノボラック型エポキシ樹脂を含む請求項 1 ～請求項 1 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項16] カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂 (C) の含有量が、ポリエステルポリウレタン樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対し、1 質量部～1 0 0 質量部である請求項 1 ～請求項 1 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

- [請求項17] カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）が、酸価を有するポリアミド樹脂、及び、酸変性されたポリオレフィン構造を有する樹脂の少なくともいずれかを含む請求項1～請求項16のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項18] 金属フィラー（G）を更に含有する請求項1～請求項17のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項19] 金属フィラー（G）の含有量が、前記樹脂組成物におけるポリエステルポリウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）及びカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）、並びに、任意成分として含有してもよいイミダゾールシラン化合物（D）の合計量100質量部に対して、10質量部～350質量部である請求項18に記載の樹脂組成物。
- [請求項20] 金属フィラー（G）が、導電フィラーである請求項18又は請求項19に記載の樹脂組成物。
- [請求項21] 請求項1～請求項20のいずれか1項に記載の樹脂組成物を一部硬化してなるBステージ状の樹脂組成物層と、前記樹脂組成物層の少なくとも一方の面に接する離型フィルムとを備えるボンディングフィルム。
- [請求項22] 請求項1～請求項20のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる樹脂組成物層、前記樹脂組成物を一部硬化してなるBステージ状の樹脂組成物層、又は、前記樹脂組成物を硬化してなる硬化層と、前記樹脂組成物層、Bステージ状の樹脂組成物層又は硬化層の少なくとも一方の面に接する基材フィルムとを備える樹脂組成物層付き積層体。
- [請求項23] 請求項1～請求項20のいずれか1項に記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化層を備える積層体。
- [請求項24] 銅箔と、請求項1～請求項20のいずれか1項に記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化層と、基材とを備えるフレキシブル銅張積層板。
- [請求項25] 銅配線と、請求項1～請求項20のいずれか1項に記載の樹脂組成

物を硬化してなる硬化層と、被覆材とを備えるフレキシブルフラットケーブル。

[請求項26] 請求項1～請求項20のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる樹脂組成物層、前記樹脂組成物を一部硬化してなるBステージ状の樹脂組成物層、又は、前記樹脂組成物を硬化してなる硬化層を有する電磁波シールドフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/40(2006.01)i; **C09J 9/02**(2006.01)i; **C09J 11/04**(2006.01)i; **C08K 5/544**(2006.01)i; **C08L 75/06**(2006.01)i; **C08L 101/08**(2006.01)i; **C09J 163/00**(2006.01)i; **C09J 175/06**(2006.01)i; **C08L 63/00**(2006.01)i; **C08G 18/42**(2006.01)i; **C08G 18/75**(2006.01)i; **C09J 7/10**(2018.01)i; **C09J 7/35**(2018.01)i; **H05K 1/03**(2006.01)i
 FI: C08L75/06; C08L63/00 Z; C08L101/08; C08K5/544; C08G18/42; C08G18/75 080; B32B27/40; C09J7/10; C09J7/35; C09J175/06; C09J163/00; C09J11/04; C09J9/02; H05K1/03 610L; H05K1/03 610M; H05K1/03 670

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)

B32B27/40; C09J9/02; C09J11/04; C08K5/544; C08L75/06; C08L101/08; C09J163/00; C09J175/06; C08L63/00; C08G18/42; C08G18/75; C09J7/10; C09J7/35; H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-110769 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 18 June 2015 (2015-06-18) claims 1-3, 5, 7, paragraphs [0007], [0013]-[0019], [0022], [0023], [0026], [0032], [0042], [0046]-[0048], [0055], [0056], [0058], [0063], [0065], [0080], examples	1-5, 7, 10-24, 26
Y		1-26
X	WO 2017/183608 A1 (KANEKA CORP) 26 October 2017 (2017-10-26) claims 1, 6-10, paragraphs [0021], [0023], [0024], [0029], [0033], [0038], [0065], synthesis example 1, table 1	1-7, 10-17, 22-24
Y		1-26
X	WO 2017/110591 A1 (SHOWA DENKO KK) 29 June 2017 (2017-06-29) claims 2, 3, 5-7, 11-15, paragraphs [0052], [0054], [0058], [0060], [0061], [0063], [0065], [0093], [0104], [0120], synthesis examples 1-7, examples 1-11	1, 3, 5-7, 10-15, 21-24
Y		1-26

☒ 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

16 December 2021

Date of mailing of the international search report

28 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038077**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/204218 A1 (TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.) 30 November 2017 (2017-11-30) claims 1, 3-6, paragraphs [0014], [0015], [0026], [0030], [0036], [0039], [0056], [0061], [0081]-[0104], examples	1-26
Y	JP 2006-274258 A (SHOWA DENKO KK) 12 October 2006 (2006-10-12) claims 1, 7, paragraphs [0004], [0011]	4, 8, 9, 19, 25
A		claims 1-3, 5-7, 10-18, 20-24, 26
Y	JP 2015-228457 A (DEXERIALS CORP.) 17 December 2015 (2015-12-17) claim 1, paragraph [0006]	4, 19, 25
A		1-3, 5-18, 20-24, 26
Y	JP 2020-164870 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 08 October 2020 (2020-10-08) claims 1, 17, 18	25
A		1-24, 26
A	JP 2007-270137 A (SHOWA DENKO KK) 18 October 2007 (2007-10-18)	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/038077

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-110769	A	18 June 2015	(Family: none)	
WO	2017/183608	A1	26 October 2017	US 2020/0045833 A1 claims 1, 6-10, paragraphs [0024], [0026], [0027], [0035], [0040], [0048], [0079], synthesis example 1, table 1 CN 109076705 A	
WO	2017/110591	A1	29 June 2017	US 2018/0368253 A1 claims 2, 3, 5-7, 11-15, paragraphs [0098], [0101], [0109]-[0111], [0113], [0124], [0163], [0164], [0175], [0202], synthesis examples 1- 7, examples 1-11 EP 3395848 A1 KR 10-2018-0073611 A CN 108473653 A	
WO	2017/204218	A1	30 November 2017	US 2019/0106607 A1 claims 1, 3-6, paragraphs [0020], [0021], [0032], [0036], [0042], [0062], [0067], [0097]-[0110], examples KR 10-2018-0080333 A CN 108368409 A	
JP	2006-274258	A	12 October 2006	US 2008/0188625 A1 claims 1, 7, paragraphs [0004], [0037] EP 1856177 A1 KR 10-2007-0117581 A CN 101133096 A	
JP	2015-228457	A	17 December 2015	(Family: none)	
JP	2020-164870	A	08 October 2020	US 2017/0297302 A1 claims 1, 17, 18 KR 10-2017-0057257 A CN 107075335 A	
JP	2007-270137	A	18 October 2007	US 2009/0008138 A1 EP 1991618 A1 CN 101395223 A KR 10-2008-0100486 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/40(2006.01)i; C09J 9/02(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C08K 5/544(2006.01)i; C08L 75/06(2006.01)i; C08L 101/08(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 175/06(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08G 18/42(2006.01)i; C08G 18/75(2006.01)i; C09J 7/10(2018.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08L75/06; C08L63/00 Z; C08L101/08; C08K5/544; C08G18/42; C08G18/75 080; B32B27/40; C09J7/10; C09J7/35; C09J175/06; C09J163/00; C09J11/04; C09J9/02; H05K1/03 610L; H05K1/03 610M; H05K1/03 670																	
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）） B32B27/40; C09J9/02; C09J11/04; C08K5/544; C08L75/06; C08L101/08; C09J163/00; C09J175/06; C08L63/00; C08G18/42; C08G18/75; C09J7/10; C09J7/35; H05K1/03 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-110769 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）18.06.2015（2015 - 06 - 18） 請求項1 - 3、5、7、[0007]、[0013] - [0019]、[0022]、[0023]、[0026]、 [0032]、[0042]、[0046] - [0048]、[0055]、[0056]、[0058]、[0063]、[0065]、 [0080]、実施例</td> <td>1 - 5, 7, 1 0 - 24, 26</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1 - 26</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2017/183608 A1（株式会社カネカ）26.10.2017（2017 - 10 - 26） 請求項1、6 - 10、[0021]、[0023]、[0024]、[0029]、[0033]、[0038]、 [0065]、合成例1、表1</td> <td>1 - 7, 10 - 17, 22 - 24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1 - 26</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求項の番号	X	JP 2015-110769 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）18.06.2015（2015 - 06 - 18） 請求項1 - 3、5、7、[0007]、[0013] - [0019]、[0022]、[0023]、[0026]、 [0032]、[0042]、[0046] - [0048]、[0055]、[0056]、[0058]、[0063]、[0065]、 [0080]、実施例	1 - 5, 7, 1 0 - 24, 26	Y		1 - 26	X	WO 2017/183608 A1（株式会社カネカ）26.10.2017（2017 - 10 - 26） 請求項1、6 - 10、[0021]、[0023]、[0024]、[0029]、[0033]、[0038]、 [0065]、合成例1、表1	1 - 7, 10 - 17, 22 - 24	Y		1 - 26
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 請求項の番号															
X	JP 2015-110769 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）18.06.2015（2015 - 06 - 18） 請求項1 - 3、5、7、[0007]、[0013] - [0019]、[0022]、[0023]、[0026]、 [0032]、[0042]、[0046] - [0048]、[0055]、[0056]、[0058]、[0063]、[0065]、 [0080]、実施例	1 - 5, 7, 1 0 - 24, 26															
Y		1 - 26															
X	WO 2017/183608 A1（株式会社カネカ）26.10.2017（2017 - 10 - 26） 請求項1、6 - 10、[0021]、[0023]、[0024]、[0029]、[0033]、[0038]、 [0065]、合成例1、表1	1 - 7, 10 - 17, 22 - 24															
Y		1 - 26															
☒ 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。 <table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 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抵触するものではなく、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													
* 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抵触するものではなく、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		国際調査報告の発送日															
16.12.2021		28.12.2021															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 三宅 澄也 4J 1201 電話番号 03-3581-1101 内線 3457															

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 請求項の番号
X	WO 2017/110591 A1 (昭和電工株式会社) 29.06.2017 (2017 - 06 - 29) 請求項 2、3、5 - 7、11 - 15、[0052]、[0054]、[0058]、[0060]、 [0061]、[0063]、[0065]、[0093]、[0104]、[0120]、合成例 1 - 7、実施例 1 - 11	1, 3, 5 - 7, 10 - 1 5, 21 - 24
Y		1 - 26
Y	WO 2017/204218 A1 (タツタ電線株式会社) 30.11.2017 (2017 - 11 - 30) 請求項 1、3 - 6、[0014]、[0015]、[0026]、[0030]、[0036]、[0039]、 [0056]、[0061]、[0081] - [0104]、実施例	1 - 26
Y	JP 2006-274258 A (昭和電工株式会社) 12.10.2006 (2006 - 10 - 12) 請求項 1、7、[0004]、[0011]	4, 8, 9, 19, 25
A		1 - 3, 5 - 7, 10 - 18, 2 0 - 24, 26
Y	JP 2015-228457 A (デクセリアルズ株式会社) 17.12.2015 (2015 - 12 - 17) 請求項 1、[0006]	4, 19, 25
A		1 - 3, 5 - 18, 20 - 24, 26
Y	JP 2020-164870 A (東亜合成株式会社) 08.10.2020 (2020 - 10 - 08) 請求項 1、17、18	25
A		1 - 24、26
A	JP 2007-270137 A (昭和電工株式会社) 18.10.2007 (2007 - 10 - 18)	1 - 26

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/038077

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-110769	A	18.06.2015	(ファミリーなし)	
WO	2017/183608	A1	26.10.2017	US 2020/0045833 A1 請求項 1、6-10、 [0024]、[0026]、[0027]、 [0035]、[0040]、[0048]、 [0079]、合成例 1、表 1 CN 109076705 A	
WO	2017/110591	A1	29.06.2017	US 2018/0368253 A1 請求項 2、3、5-7、 11-15、[0098]、 [0101]、[0109]-[0111]、 [0113]、[0124]、[0163]、 [0164]、[0175]、[0202]、 合成例 1-7、実施例 1- 11 EP 3395848 A1 KR 10-2018-0073611 A CN 108473653 A	
WO	2017/204218	A1	30.11.2017	US 2019/0106607 A1 請求項 1、3-6、 [0020]、[0021]、[0032]、 [0036]、[0042]、[0062]、 [0067]、[0097]-[0110]、 実施例 KR 10-2018-0080333 A CN 108368409 A	
JP	2006-274258	A	12.10.2006	US 2008/0188625 A1 請求項 1、7、[0004]、 [0037] EP 1856177 A1 KR 10-2007-0117581 A CN 101133096 A	
JP	2015-228457	A	17.12.2015	(ファミリーなし)	
JP	2020-164870	A	08.10.2020	US 2017/0297302 A1 請求項 1、17、18 KR 10-2017-0057257 A CN 107075335 A	
JP	2007-270137	A	18.10.2007	US 2009/0008138 A1 EP 1991618 A1 CN 101395223 A KR 10-2008-0100486 A	