(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
2004 年3 月4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018584 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09J 7/00, C08J 7/00, B32B 27/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010479

(22) 国際出願日: 2003 年8 月20 日 (20.08.2003)

(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2002-243127 2002 年8 月23 日 (23.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤木 徹 (FUJIKI,Toru) [JP/JP]; 〒560-0051 大阪府 豊中市 永楽荘１−４−２２ Osaka (JP). 森 俊樹 (MORI,Toshiki) [JP/JP]; 〒305-0005 茨城県 つくば市 天久保２−１３−１０−１０６ Ibaraki (JP). 長谷川 俊之 (HASEGAWA,Toshiyuki) [JP/JP]; 〒631-0846 奈良県 奈良市 平松３−１９−１５ Nara (JP). 井山 浩暢 (IYAMA,Hironobu) [JP/JP]; 〒569-0066 大阪府 高槻市 中川町３−２６ Osaka (JP).

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO,Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目５番３３号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

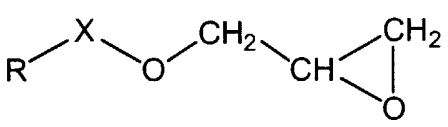
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADHESIVE FILM

(54) 発明の名称: 接着性フィルム



(1)

(57) Abstract: An adhesive film obtained by irradiating with an electron beam a molding of a resin composition comprising the following ingredients (A) and (B); a method of storing the adhesive film; and a layered product comprising the adhesive film and an adherend. An epoxidized copolymer obtained by polymerizing the following (a_1) and (a_2): (a_1) ethylene and/or propylene (a_2) a monomer represented by the following formula (1): (1) (wherein R represents a C_{2-18} aliphatic hydrocarbon group having a carbon-carbon double bond, provided that at least one of the hydrogen atoms of the aliphatic hydrocarbon group may have been replaced with halogeno, hydroxy, or carboxy; and X represents a single bond or carbonyl) A copolymer obtained by polymerizing the following (b_1) and (b_2) (b_1) ethylene and/or propylene (b_2) an α,ß-unsaturated carboxylic anhydride.

[続葉有]

WO 2004/018584 A1

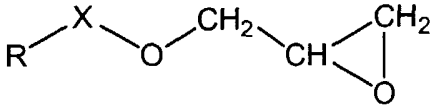
(57) 要約:

本発明は、下記（A）成分と（B）成分とを含有する樹脂組成物を成形して得られうる成形物を電子線で照射してなる接着性フィルム、該接着性フィルムの保管方法及び該接着性フィルムと被着体とからなる積層体を提供する。

（A）：下記（a_1）と（a_2）とを重合して得られるエポキシ基含有共重合体

（a_1）エチレン及び／又はプロピレン

（a_2）下記式（1）で表される単量体



(1)

（式中、Rは炭素－炭素二重結合を有する炭素数２～１８の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基の水素原子の少なくとも１個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。Xは単結合またはカルボニル基を表す。）

（B）：下記（b_1）と（b_2）とを重合して得られる共重合体

（b_1）エチレン及び／又はプロピレン

（b_2）α，β－不飽和カルボン酸無水物

明 細 書

接着性フィルム

技術分野

本発明は、エポキシ基含有共重合体とエチレン・α，β－不飽和カルボン酸無水物共重合体とを含有する樹脂組成物を成形して得られうる接着性フィルムに関する。

背景技術

電気・電子部品の分野では、軽薄、短小化が進められており、半導体封止材料、太陽電池やＥＬ（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシート、基板間の層間絶縁層などの電気・電子部品用接着剤としては、エポキシ樹脂などの絶縁ワニスがハンダ耐熱性および接着性に優れていることから汎用されている。

最近、電気・電子部品の製造工程を簡略化するために、接着剤の硬化前の形態としては、ドライフィルム状であることが求められ、エポキシ樹脂および硬化剤を主成分とする接着剤組成物をフィルム化し、さらに該フィルムを加熱等により部分硬化（Ｂステージ化）させた接着性フィルムも市販されている。

そこで、本発明者らは、基板上に銅配線があるプリント配線板（被着体）に、Ｂステージ化したエポキシ樹脂の接着性フィルムを層間絶縁層として用いた場合について検討した。具体的には、被着体と当該接着性フィルムとを積層したのち、加熱・加圧して接着したところ、当該接着性フィルムの樹脂成分が流出して、被着体からはみ出してしまうという問題が明らかになった。樹脂成分の流出を防止するために、当該接着性フィルムをさらに硬化させて用いると、当該接着性フィルムが銅配線の間の凹凸に埋め込まれた状態で上手く密着させることができず、結果として、硬化後のフィルムと被着体との間に気泡が生じ、密着性に劣ることが明らかになった。

発明の開示

本発明の目的は、エポキシ樹脂含有接着性フィルムにおいて、薄膜に成形しても強度があり、かつフィルム加工性に優れ、接着前の保管安定性に優れる特性を具備するとともに、接着工程において樹脂成分が流出することなく被着体と密着し、被着体を被覆することのできる接着性フィルムを提供することである。さらに、該接着性フィルムの保管方法及び該接着性フィルムと被着体とからなる積層体を提供することである。

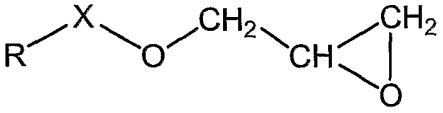
すなわち、本発明は以下の発明に関する。

＜１＞　下記（A）成分と（B）成分とを含有する樹脂組成物を成形して得られうる成形物を電子線で照射してなる接着性フィルム。

（A）：下記（a_1）と（a_2）とを重合して得られるエポキシ基含有共重合体

（a_1）エチレン及び／又はプロピレン

（a_2）下記式（１）で表される単量体



（１）

（式中、Ｒは炭素－炭素二重結合を有する炭素数２～１８の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基の水素原子の少なくとも１個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。Ｘは単結合またはカルボニル基を表す。）

（B）：下記（b_1）と（b_2）とを重合して得られる共重合体

（b_1）エチレン及び／又はプロピレン

（b_2）α，β－不飽和カルボン酸無水物

＜２＞　（A）成分のエポキシ基含有共重合体が溶融混練物である＜１＞に記載の接着性フィルム。

＜３＞　樹脂組成物における（A）成分と（B）成分との重量比率が、（A）／（B）＝１００／２０～５０である＜１＞または＜２＞に記載の接着性フィルム。

＜４＞　（B）成分が、（b_1）と、（b_2）と、ビニルエステル及びα，β－不飽和カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも１種とを重合して得られる共重合体である＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の接着性フィルム。

＜５＞　（B）成分における（b_2）に由来する酸無水物基の開環率が１～５０％である＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の接着性フィルム。

（ここで、酸無水物基の開環率とは、（B）成分を１５０℃、常圧にて２分間加熱したのち、同温度にて５０ kg/cm^2 加圧下にて２分間加熱して得られた厚さ５０μmのサンプル（１）について１８５０ｃｍ$^{-1}$での吸光度［１］を測定し、別に（B）成分を２３０℃、常圧にて２分間加熱したのち、同温度にて５０ kg/cm^2 加圧下にて２分間加熱して得られた５０μmのサンプル（２）について１８５０ｃｍ$^{-1}$で吸光度［２］を測定することにより求められる、［１］／［２］×１００（％）で表される値である。）

＜６＞　樹脂組成物が、さらに酸化防止剤（C）を含有する＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の接着性フィルム。

＜７＞　成形物が、押出成形して得られうるものである＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の接着性フィルム。

＜８＞　電子線の加速電圧が５０～３００ kV である＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の接着性フィルム。

＜９＞　電子線の照射線量が１０～３００ kGy である＜１＞から＜８＞のいずれかに記載の接着性フィルム。

＜１０＞　＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の接着性フィルムを－１０℃以下の温度で保存することを特徴とする接着性フィルムの保管方法。

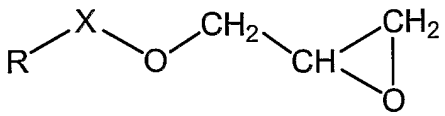
＜１１＞　＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の接着性フィルムと被着体とを積層し、該接着性フィルムを熱硬化してなる積層体。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における樹脂組成物（以下、本組成物と記す。）は、前記した（A）成分及び（B）成分を含有することを特徴とする。

本発明に用いられる（A）成分は、（a_1）エチレン及び／又はプロピレン（以下、（a_1）単量体と記す。）と、（a_2）一般式（１）



（１）

（式中、Ｒは炭素－炭素二重結合を有する炭素数２～１８の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基の水素原子の少なくとも１個は、ハロゲン原子、水酸基ま

たはカルボキシル基で置換されていてもよい。Xは単結合またはカルボニル基を表す。）

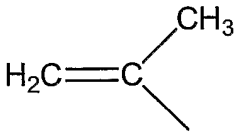
で表される単量体（以下、（b_2）単量体と記す。）とを重合して得られるエポキシ基含有共重合体である。

（a_1）単量体としては中でもエチレンが好ましい。

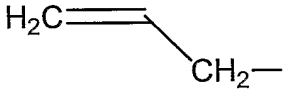
一般式（1）における置換基Rとしては、例えば、下記式（2）～（8）などの置換基が挙げられる。



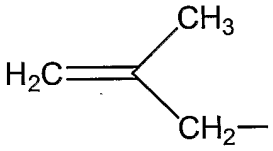
（2）



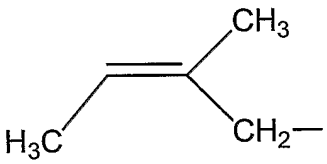
（3）



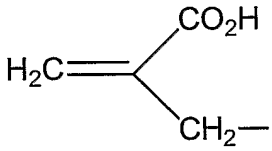
（4）



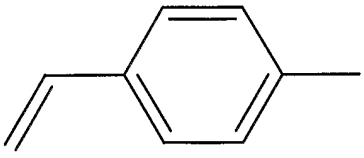
（5）



（6）



（7）



（8）

また、式（1）におけるXは、式（1）中の酸素原子と置換基Rが直接結合した単結合や、カルボニル基を表す。

（a_2）成分を具体的に例示すれば、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、およびスチレン-p-グリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテルならびにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよびイタコン酸グリシジルエステル等の不飽和グリシジルエステル等が挙げられる。

（a_2）成分に由来する構造単位の含有量は，（A）成分１００重量部に対して、

通常、１～３０重量部程度である。（a_2）成分に由来する構造単位が１重量部以上であると、得られる接着性フィルムの接着性が向上する傾向にあることから好ましく、３０重量部以下であると、接着性フィルムの機械的強度が向上する傾向にあることから好ましい。

（A）成分には、（a_1）成分および（a_2）成分とは異なる単量体であって、エチレンと共重合可能な単量体を重合させてもよい。尚、該「エチレンと共重合可能な単量体」は、カルボキシ基や酸無水物基などのエポキシ基と反応し得る官能基やエポキシ基を含有しない。

「エチレンと共重合可能な単量体」の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル及びメタクリル酸イソブチル等の炭素数が３～８程度のアルキル基を有するα，β－不飽和カルボン酸アルキルエステル；酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、イソノナン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等の炭素数２～８程度のカルボン酸を有するビニルエステル；１－ブテン、イソブテンなどの炭素数４～２０程度のα－オレフィン；ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンなどのジエン化合物；塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのビニル化合物などが挙げられる。

「エチレンと共重合可能な単量体」としては、中でも、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸メチルが好適である。

（A）成分における「エチレンと共重合可能な単量体」に由来する構造単位の含有量としては、（A）成分１００重量部に対して、通常、０～７０重量部程度であり、中でも、５～６０重量部程度が好ましい。この含有量が、７０重量部以下であると、高圧ラジカル法等により（A）成分を容易に製造し得る傾向にあることから好ましい。

本発明における（A）成分は、ブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム

共重合体、交互共重合体のいずれであってもよく、例えば、特許第２６３２９８０号公報記載のプロピレン・エチレンブロック共重合体に（a_2）をグラフトさせた共重合体、特許第２６００２４８号公報記載のエチレン・エポキシ基含有モノマー共重合体にα，β－不飽和カルボン酸エステルをグラフトさせた共重合体等が挙げられる。

本発明における（A）成分の製造方法としては、例えば、原料となる単量体を、エチレンおよびラジカル発生剤の存在下に、５００～４０００気圧程度、１００～３００℃程度、適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下又は不存在下に共重合させる方法；ポリエチレン系樹脂に（a_2）などの原料となる単量体をラジカル発生剤とともに混合し、押出機中で溶融グラフト共重合させる方法などが挙げられる。ここで、ポリエチレン系樹脂とは、（a_1）の単独重合体、あるいはエチレンと共重合可能な単量体と（a_1）とからなる共重合体などである。

本発明の（A）成分としては、JIS K7210に準拠して測定したＭＦＲ（メルトフローレート）が、通常、１９０℃、２．１６ｋｇ荷重で３０～１０００g／10分程度であり、とりわけ５０～５００g／10分程度であることが好ましい。ＭＦＲが３０以上の場合は得られる接着性フィルムの流動性が向上し、被着体の表面に凹凸部があってもそれを容易に埋め込む傾向にあることから好ましい。また、１０００以下の場合には、得られる接着性フィルムの硬化物のハンダ耐熱性が向上する傾向にあることから好ましい。

（A）成分は商業的に入手可能であり、例えば、「ボンドファースト（登録商標）」シリーズ（住友化学工業（株）製）、「レクスパールＲＡ」シリーズ（日本ポリオレフィン（株）製）などの商業的に入手可能なものを使用することができる。

本発明に用いられる（B）成分は（b_1）エチレン及び／又はプロピレン（以下、（b_1）と記す。）と、（b_2）α，β－不飽和カルボン酸無水物（以下、（b_2）と記す。）とを重合して得られる共重合体である。（b_1）としては、中でも、エチレンが好適である。

（b_2）としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。

(b_2）成分としては、中でも、無水マレイン酸が好適である。

（B）成分に用いられる単量体として、（b_1）及び（b_2）に加えて、（A）成分において記載した「エチレンと共重合可能な単量体」をさらに重合させてもよい。「エチレンと共重合可能な単量体」の中でも、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸メチルが好適である。

（B）成分における（b_2）に由来する構造単位および「エチレンと共重合可能な単量体」に由来する構造単位の含有量としては，（B）１００重量部に対し、通常、（b_2）に由来する構造単位が０．１～２０重量部程度、「エチレンと共重合可能な単量体」に由来する構造単位が０～５０重量部程度である。

（B）成分における酸無水物基（-O-CO-O-）の開環率は、通常、１～５０％程度であり、好ましくは、１０～４０％程度である。開環率が５０％以下であると、（B）成分、（A）及び（B）成分からなる樹脂組成物、及び本発明の接着性フィルムの保管安定性が向上する傾向があるので好ましく、さらに樹脂組成物から接着性フィルムを加工する際のフィルム加工性が向上する傾向があるので好ましい。また、開環率が１％以上であると、樹脂組成物に電子線を照射した際の接着性フィルムの硬化速度や、接着性フィルムに加熱・加圧した際の硬化速度が向上する傾向にあることから好ましい。

本発明における開環率について説明する。まず、（B）成分を用いて、鋼板（２ｍｍ厚み）／アルミ板（２００μｍ厚み）／フッ素樹脂シート（２００μｍ厚み）／（B）成分＋ポリエチレンテレフタレートシート型枠（５０μｍ）／フッ素樹脂シート（２００μｍ厚み）／アルミ板（２００μｍ厚み）／鋼板（２ｍｍ厚み）からなる積層系を準備する。この積層系を１５０℃、常圧にて２分間加熱したのち、同温度にて５０ kg/cm^2 加圧下にて２分間加熱する。その後この積層系から回収される厚さ５０μｍの（B）成分由来サンプル（１）について、１８５０ｃｍ$^{-1}$での吸光度［1］を測定する。ここで、（B）成分＋ポリエチレンテレフタレートシート型枠（５０μｍ）とは、ポリエチレンテレフタレート型枠の中空部に（B）成分に置いた状態を意味する。また、加熱、加圧後に得られる（B）成分由来サンプル（１）の厚さは該型枠の厚さと同じ５０μｍとなる。次に、（B）成分を同じ構成の積層系にて２３０℃、常圧にて２分間加熱したのち、同温度にて５０ kg/cm^2

加圧下にて２分間加熱して得られた厚さ５０μｍの（Ｂ）成分由来サンプル（２）について、１８５０ｃｍ$^{-1}$で吸光度［２］を測定する。本発明における開環率は、［１］／［２］×１００（％）で表される値である。

尚、酸無水物基は、波長１８５０ｃｍ$^{-1}$で吸光することから、前記のとおり定義した。

（Ｂ）成分の製造方法としては、例えば、ポリエチレン系樹脂に、（b_2）をグラフト重合させる方法などが挙げられる。

（Ｂ）成分に用いられるポリエチレン系樹脂としては、通常、（b_1）に由来する構造単位を５０モル％以上含有するものであり、具体例としては、エチレン単独重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・１－ブテン共重合体、エチレン・イソブチレン共重合体、エチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン・イソプレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

本発明の（Ｂ）成分としては、JIS K7210に準拠して測定したＭＦＲ（メルトフローレート）が、通常、１９０℃、２．１６ｋｇ荷重で３０～１０００g／10分程度であり、５０～５００g／10分程度のものが好ましい。ＭＦＲが３０以上の場合、接着性フィルム加工時の混練温度が低下する傾向があり、さらに、得られる接着性フィルムの流動性が向上して、被着体の表面に凹凸部があってもそれを容易に埋め込みやすくなることから好ましい。また１０００以下の場合には得られる接着性フィルムのハンダ耐熱性が向上する傾向にあることから好ましい。

（Ｂ）成分としては、通常、製造直後、または（Ｂ）成分を保存する容器を開封して吸湿されるようになってから２週間程度まで保存したものを使用することが推奨される。（Ｂ）成分が吸湿されるようになってから２週間以下保存したものであると（Ｂ）成分の開環率が、通常、１～５０％であり、熱硬化性樹脂組成物をフィルム加工する際の流動性（フィルム加工性）および保管安定性が向上する傾向にあるので好ましい。

また、（Ｂ）成分が吸湿されるようになってから２週間程度以上の長期保存した場合でも、（Ｂ）成分を熱処理により開環率を１～５０％に調整することにより、フィルム加工性および接着性フィルムの保管安定性が向上する。もちろん、製造直

後の（B）成分を熱処理してもよい。

（B）成分の熱処理方法としては、例えば、（B）成分を一軸もしくは二軸のスクリュー押出し機、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等で、通常、２００℃～２５０℃程度で溶融混練する方法などが挙げられる。

（B）成分は商業的に入手可能であり、例えば、「ボンダイン（登録商標）」シリーズ（（有）住化アトフィナ製）、「レクスパールＥＴ」シリーズ（日本ポリオレフィン（株）製）などの商業的に入手可能なものを使用することができる。

本組成物とは、かくして得られた（A）成分と（B）成分とを含有するものである。中でも、（A）成分を溶融混練してなるものと、（B）成分とを含有するものが好ましく、とりわけ、（A）成分を溶融混練したものと（B）成分とを混合したのち、溶融混練してなるものが好適である。

溶融混練することにより、本発明の接着性フィルムに「フィッシュアイ」の発生が低減される。

本組成物は、（A）成分１００重量部に対して、（B）成分を通常、２０～５０重量部程度使用する。（B）成分が２０重量部以上であるとハンダ耐熱性が向上する傾向があり、５０重量部以下であるとフィルムの強度が向上したり、フィルムの厚みを薄くできる、すなわち、フィルム加工性が向上する傾向がある。また、（B）成分が５０重量部以下であるとフィルムの保管安定性が向上する傾向にあるので好ましい。

本組成物は（A）成分、（B）成分に加えて（C）酸化防止剤（以下、（C）成分と記す。）を含有させることにより、「フィッシュアイ」の発生を抑制したり、本組成物や得られる接着性フィルムの保管安定性が向上する傾向にあることから好ましい。

（C）成分としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。酸化防止剤として２種類以上の酸化防止剤を組み合わせて使用してもよく、とりわけ、ゲル防止効果および着色の観点からフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤のいずれも使用することが好適である。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチ

ルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，６－ジシクロヘキシル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－アミル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－オクチル－４－ｎ－プロピルフェノール、２，６－ジシクロヘキシル－４－ｎ－オクチルフェノール、２－イソプロピル－４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール、２－ｔ－ブチル－２－エチル－６－ｔ－オクチルフェノール、２－イソブチル－４－エチル－６－ｔ－ヘキシルフェノール、２－シクロヘキシル－４－ｎ－ブチル－６－イソプロピルフェノール、ｄｌ－α－トコフェロール、ｔ－ブチルヒドロキノン、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－チオビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－メチレンビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス［６－（１－メチルシクロヘキシル）－ｐ－クレゾール］、２，２’－エチリデンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－ブチリデンビス（２－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール）、２－ｔ－ブチル－６－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート、２－［１－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ペンチルフェニル）エチル］－４，６－ジ－ｔ－ペンチルフェニルアクリレート、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、トリエチレングリコールビス［３－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、１，６－ヘキサンジオールビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、２，２－チオジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス（２，６－ジメチル－３－ヒドロキシ－４－ｔ－ブチルベンジル）イソシアヌレート、トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、トリス［（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシエチル］イソシアヌレート、

トリス（４－ｔ－ブチル－２，６－ジメチル－３－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、２，４－ビス（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、テトラキス［メチレン－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）テレフタレート、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、３，９－ビス［１，１－ジメチル－２－｛β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝エチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン、２，２－ビス［４－（２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ））エトキシフェニル］プロパン、β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸ステアリルエステルなどが挙げられる。

これらの中では、β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸ステアリルエステル、テトラキス［メチレン－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ｄｌ－α－トコフェロール、トリス（２，６－ジメチル－３－ヒドロキシ－４－ｔ－ブチルベンジル）イソシアヌレート、トリス［（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシエチル］イソシアヌレート、３，９－ビス［１，１－ジメチル－２－｛β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝エチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカンが好ましい。

フェノール系酸化防止剤として、商業的に入手可能なフェノール系酸化防止剤を使用してもよく、かかる商業的に入手可能なものとしては、例えばイルガノックス１０１０（Irganox 1010、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）、イルガノックス１０７６（Irganox 1076、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）、イルガノックス１３３０（Irganox 1330、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）、イルガノックス３１１４（Irganox 3114、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）

、イルガノックス３１２５（Irganox 3125、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）、スミライザーＢＨＴ（Sumilizer BHT、住友化学製）、シアノックス１７９０（Cyanox 1790、サイテック製）、スミライザーＧＡ－８０（Sumilizer GA-80、住友化学製）、ビタミンＥ（エーザイ製）などが挙げられる。

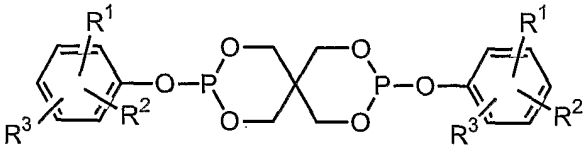
フェノール系酸化防止剤として、２種類以上のフェノール系酸化防止剤を使用してもよい。

リン系酸化防止剤としては、例えばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、（オクチル）ジフェニルホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（ブトキシエチル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（トリデシル）－１，１，３－トリス（２－メチル－５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）ブタンジホスファイト、テトラ（C_{12}～C_{15}混合アルキル）－４，４’－イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ（トリデシル）－４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）ジホスファイト、トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）ホスファイト、トリス（モノ・ジ混合ノニルフェニル）ホスファイト、

水素化－４，４’－イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス（オクチルフェニル）ビス［４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）］－１，６－ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル（４，４’－イソプロピリデンジフェノール）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス［４，４’－イソプロピリデンビス（２－ｔ－ブチルフェノール）］ホスファイト、ジ（イソデシル）フェニルホスファイト、４，４’－イソプロピリデンビス（２－ｔ－ブチルフェノール）ビス（ノニルフェニル）ホスファイト、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナンスレン－１０－オキサイド、ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチル－６－メチルフェニル）エチルフォスファイト、２－［｛２，４，８，１０－テトラ－ｔ－ブチルジベンズ［ｄ，ｆ］［１．３．２］－ジオキサホスフェピン－６－イル｝オキシ］－Ｎ，Ｎ－ビス〔２－［｛２，４，８，１０－テトラ－ｔ－ブチルジベンズ

[d，f] [1．3．2] －ジオキサホスフェピン－6－イル} オキシ] エチル] エタンアミン、6－ [3－ (3－t－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル) プロポキシ] －2，4，8，10－テトラ－t－ブチルジベンズ [d，f] [1．3．2] －ジオキサホスフェピンなどが挙げられる。

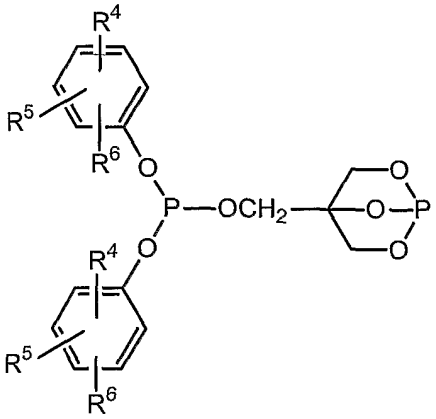
また、ビス(ジアルキルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトエステルとしては、下記一般式 (9)



(9)

(式中、R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～9程度のアルキル基等を表す。)

で示されるスピロ型、または、下記一般式 (10)



(10)

(式中、R^4、R^5、およびR^6は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～9程度のアルキル基等を表す。)

で示されるケージ形のものなどが挙げられる。

このようなホスファイトエステルは、通常、一般式 (9) と (10) の混合物が使用される。

ここで、R^1～R^6がアルキル基の場合、分枝のあるアルキル基が好ましく、中でもt－ブチル基が好適である。

また、フェニル基におけるR^1～R^6の置換位置は、2，4，6位が好ましい。

ホスファイトエステルの具体例としては、ビス (2，4－ジ－t－ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2，6－ジ－t－ブチル－4－

メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられ、また、炭素とリンとが直接結合した構造を持つホスフォナイトとしては、例えば、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－４，４’－ビフェニレンジホスフォナイトなどの化合物が挙げられる。

リン系酸化防止剤として、商業的に入手可能なものを使用することもでき、例えばイルガフォス１６８（Irgafos 168、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）、イルガフォス１２（Irgafos 12、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）、イルガフォス３８（Irgafos 38、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）、アデカスタブ３２９Ｋ（ADK STAB 329K、旭電化製）、アデカスタブＰＥＰ３６（ADK STAB PEP36、旭電化製）、アデカスタブＰＥＰ－８（ADK STAB PEP-8、旭電化製）、Ｓａｎｄｓｔａｂ　Ｐ－ＥＰＱ（クラリアント製）、ウェストン６１８（Weston 618、ＧＥ製）、ウェストン６１９Ｇ（Weston 619G、ＧＥ製）、ウルトラノックス６２６（Ultranox 626、ＧＥ製）、スミライザーＧＰ（Sumilizer GP、住友化学製）などが挙げられる。

リン系酸化防止剤として、２種類以上のリン系酸化防止剤を使用してもよい。

リン系酸化防止剤の中では、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－４，４’－ビフェニレンジホスフォナイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、２－［｛２，４，８，１０－テトラ－ｔ－ブチルジベンズ［ｄ，ｆ］［１．３．２］－ジオキサホスフェピン－６－イル｝オキシ］－Ｎ，Ｎ－ビス〔２－［｛２，４，８，１０－テトラ－ｔ－ブチルジベンズ［ｄ，ｆ］［１．３．２］－ジオキサホスフェピン－６－イル｝オキシ］エチル］エタンアミン、６－［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロポキシ］－２，４，８，１０－テトラ－ｔ－ブチルジベンズ［ｄ，ｆ］［１．３．２］－ジオキサホスフェピンが好ましい。

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル－、ジミリスチル－、ジステアリル－などのジアルキルチオジプロピオネートおよびブチル－、オクチル－、ラ

ウリルー、ステアリルーなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール（例えばグリセリン、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、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート）のエステル（例えばペンタエリスリルテトラキスー３－ラウリルチオプロピオネート）などが挙げられる。

さらに具体的には、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジブチレート、などが挙げられる。

これらの中では、ペンタエリスリルテトラキスー３－ラウリルチオプロピオネートが好ましい。

イオウ系酸化防止剤としては、商業的に入手可能なものを使用することもでき、例えばスミライザーＴＰＳ（Sumilizer TPS、住友化学製）、スミライザーＴＰＬ－Ｒ（Sumilizer TPL-R、住友化学製）、スミライザーＴＰＭ（Sumilizer TPM、住友化学製）、スミライザーＴＰ－Ｄ（Sumilizer TP-D、住友化学製）などが挙げられる。

イオウ系酸化防止剤として、２種類以上のイオウ系酸化防止剤を使用してもよい。

アミン系酸化防止剤としては、例えば、２，２，４－トリメチルー１，２－ジヒドロキノリンの重合物、６－エトキシー２，２，４－トリメチルー１，２－ジヒドロキノリン、Ｎ－（１，３－ジメチルブチル）－Ｎ’－フェニルー１，４－フェニレンジアミン、Ｎ－イソプロピルーＮ’－フェニルー１，４－フェニレンジアミンなどが挙げられる。

本組成物における（Ｃ）成分の配合量は、（Ａ）成分１００重量部に対して、通常０．００５～２重量部程度、好ましくは０．０１～１重量部程度、さらに好ましくは０．０５～０．５重量部程度である。

本組成物の製造方法としては、例えば、（Ａ）成分を一軸もしくは二軸のスクリュー押出し機、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等で、通常、１２０℃～２００℃程度で溶融混練し、（Ｂ）成分を混合する方法などが挙げられる。ここで溶融混練温度が１２０～２００℃の範囲であると、接着性フィルムの「フィッシュアイ」が低減される傾向にあることから、好ましい。

また、前記（C）成分を（A）成分とともに溶融混練することが好ましい。

さらに、着色剤、無機フィラー、加工安定剤、耐候剤、熱安定剤、光安定剤、核剤、滑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を本発明の熱硬化性樹脂組成物に含有させてもよい。

接着性フィルムをソルダーレジストに供する場合、プリント配線板の表面の導体回路をマスクするために、着色剤として、フタロシアニングリーン、カーボンブラックなどの色素、顔料等を通常、使用する。

本発明の接着性フィルム（以下、本接着性フィルムと記す。）は、かくして得られた本組成物を押出成形したのち、電子線を照射してなるフィルムであり、その押出成形方法について説明すると、例えば、Ｔ－ダイ付の押出し機などにて樹脂組成物を溶融混練・成膜する方法などが挙げられる。この時、Ｔ－ダイとチルロール間の距離（エアギャップ）は、通常、約１０ｃｍ以下であり好ましくは約８ｃｍ以下、特に好ましくは約６ｃｍ以下である。エアギャップが１０ｃｍ以下であるとフィルム切れや、一般に「片肉」と呼ばれるフィルムの厚みがばらつく状態が抑制される傾向にあることから好ましい。

押出成形方法における溶融混練温度としては使用する樹脂の溶融温度以上で、１２０℃程度以下であることが好ましく、とりわけ、９０℃～１１０℃程度の溶融混練温度が好適である。該溶融混練温度が１２０℃以下であると、得られる接着性フィルムの「フィッシュアイ」が低減される傾向にあることから、好ましい。

接着性フィルムの厚みとしては、通常、５μｍ～２㎜程度であり、好ましくは８μｍ～１㎜である。

押出成形する際には、取扱いや保管を容易にするために、支持基材の上に積層したり、支持基材と樹脂組成物を共押出成形してもよい。支持基材としては、接着性フィルムが硬化後でも剥離しやすいようなものが好ましく、例えば、４－メチル－１－ペンテン共重合体からなるフィルム、酢酸セルロースからなるフィルム、樹脂組成物からなる層に接する面にシリコン系離型剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルムなどが挙げられる。

本発明で用いられる電子線とは、電圧によって加速された電子の束であり、50～3

00 kV 程度の電圧で加速させる低エネルギー型、300～5000 kV 程度の電圧で加速させる中エネルギー型、5000～10000 kV 程度の電圧で加速させる高エネルギー型に分類されるが、本発明は、通常、低エネルギー型の電子線を用いる。

電子加速器としては、例えば、リニアカソード型、モジュールカソード型、薄板カソード型、低エネルギー走査型などが挙げられる。

本接着性フィルムの製造方法としては、例えば、窒素などの不活性ガス雰囲気下にて、押出成形して得られたフィルムの支持基材で覆われていない片面のみに電子線を照射する方法であるが、支持基材で覆われた面に電子線を照射してもよい。また、支持基材を剥離して、片面又は両面に電子線を照射する方法や、支持基材を剥離して、後述する被着体に予め積層したのち、電子線を照射する方法などが例示される。

電子線の照射線量は、通常、１０～３００ｋＧｙ程度、好ましくは、５０～１００ｋＧｙ程度である。照射線量が１０ｋＧｙ以上であると、加熱接着時および熱硬化時にフィルムを圧延した際の被着体表面の隠蔽効果が向上する傾向があることから好ましく、３００ｋＧｙ以下の場合には、被着体の凹凸に、接着性フィルムが埋め込まれ、密着性が向上する傾向にあることから好ましい。

かくして得られた本接着性フィルムは、室温程度にて保管したのち、該フィルムと被着体と接着させても該フィルムに皺が生じることが著しく少ない。換言すれば、室温保管後でも接着性に優れるという保管安定性に優れる。また、保管温度が－１０℃以下であると、一層、保管安定性に優れる。

本発明の積層体（以下、本積層体と記す。）は、本接着性フィルムからなる層に被着体を積層し、本接着性フィルムを硬化せしめたものであり、接着性フィルムが支持基材を含まない場合の製造方法としては、１）本接着性フィルムに被着体を積層し、熱硬化する方法；２）本接着性フィルムに被着体を積層したのち、該被着体とは異なる被着体を積層し、熱硬化する方法などが挙げられる。本接着性フィルムが支持基材を含む場合の製造方法としては、３）本接着性フィルムに被着体を積層し、熱硬化したのち、支持基材を剥離する方法；４）本接着性フィルムに被着体を

積層し、支持基材を剥離したのち、熱硬化する方法；５）本接着性フィルムに被着体を積層し、支持基材を剥離したのち、該被着体とは異なる被着体を接着し、熱硬化する方法などが挙げられる。

本積層体を製造する際の熱硬化条件としては、通常、１４０℃～３００℃程度、好ましくは１６０～２００℃程度にて、約１０分～３時間程度熱硬化する。熱硬化の温度が１４０℃以上であるとハンダ耐熱性を得るまでの熱硬化時間が短縮される傾向にあるので好ましく、また、３００℃以下であると接着性フィルムの分解が抑制される傾向にあるので好ましい。

また、熱硬化する際に、加熱されプレス機を用いて、０～３MPa で加圧してもよい。

本積層体に用いられる被着体の材料としては、例えば、本発明の接着性フィルムと接着し得る材料である。具体的には、例えば、金、銀、銅、鉄、錫、鉛、アルミニウム、シリコンなどの金属、ガラス、セラミックスなどの無機材料；紙、布などのセルロース系高分子材料、メラミン系樹脂、アクリル・ウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン・アクリロニトリル系共重合体、ポリカーボネート系樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの高分子材料等が挙げられる。

被着体の材料として、異なる２種類以上の材料を混合、複合してもよい。また、積層体が本発明の接着性フィルムを介して、異なる２つの被着体が接着してなるものである場合、２つの被着体を構成する材料は、同じ種類の材料でも異なる種類の材料のいずれでもよい。

被着体の性状としては特に限定されないが、例えば、フィルム状、シート状、板状、繊維状などが上げられる。

また、被着体には、必要に応じて、離型剤、メッキなどの被膜、本組成物以外の樹脂組成物からなる塗料による塗膜、プラズマやレーザーなどによる表面改質、表面酸化、エッチングなどの表面処理等を実施してもよい。

被着体として、極性基含有合成高分子材料および金属の複合材料である集積回路、プリント配線板などの電子・電気部品等が好ましく用いられる。

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。尚、以下の例中、%および部は特に断りのない限り、重量基準である。

（A）および（B）成分は以下を使用した。尚、ＭＦＲ（メルトフローレート）はＪＩＳ－Ｋ７２１０に準拠し、１９０℃、２１６０ｇ荷重の条件下で測定した値を示した。

＜（A）成分＞

（A）成分として下記共重合体を混合して使用した。

Ａ－１：ｴﾁﾚﾝ・ﾒﾀｸﾘﾙ酸ｸﾞﾘｼｼﾞﾙ共重合体（住友化学工業（株）製　ﾎﾞﾝﾄﾞﾌｧｰｽﾄ CG5001、ｴﾁﾚﾝ単位=８２％、ﾒﾀｸﾘﾙ酸ｸﾞﾘｼｼﾞﾙ単位=１８％、MFR＝３５０g／１０分）を１００部、下記Ｃ－１　０．１部、下記Ｃ－２　０．１部、および下記Ｃ－３　０．０５部をドライブレンドし、Φ３０ｍｍの同方向二軸押出し機（Ｌ／Ｄ＝４２）に供給し、１２０℃の温度下、２００ｒｐｍのスクリュー回転数、１８Ｋｇ／時間の供給速度にて溶融混練して得られたもの。

Ａ－２：Ａ－１と同重量のｴﾁﾚﾝ・ﾒﾀｸﾘﾙ酸ｸﾞﾘｼｼﾞﾙ共重合体、Ｃ－１～Ｃ－３に加え、カーボンブラック（ＭＡ６００（三菱化学（株）製）５．３部をドライブレンドし、Ａ－１と同様にして得た溶融混練して得られたもの

＜（B）成分＞

（B）成分として下記共重合体を混合して使用した。

Ｂ－１：ｴﾁﾚﾝ・無水ﾏﾚｲﾝ酸・ｱｸﾘﾙ酸ｴﾁﾙ共重合体

（住化アトフィナ製　ﾎﾞﾝﾀﾞｲﾝ　HX8210、ｴﾁﾚﾝ単位=９１％、無水ﾏﾚｲﾝ酸単位＝３％、ｱｸﾘﾙ酸ｴﾁﾙ単位=６％、MFR＝２００g／１０分　開環率は３３％であった。）

＜（B）成分（Ｂ－１）の開環率の測定例＞

（1）：鋼板（2mm厚み）／アルミ板（２００μm厚み）／フッ素樹脂シート（２００μm厚み）／Ｂ－１の共重合体＋ポリエチレンテレフタレート型枠（５０μm）／フッ素樹脂シート／アルミ板／鋼板の順で積層したのち、１５０℃の条件で予熱２分、加圧（５０Ｋｇ／ｃｍ^2）、２分の条件にてプレスし、厚さ５０μmのＢ－１の共重合体フィルムを得た。得られたフィルムをただちに赤外分光光度計にて測定し、１８５０ｃｍ$^{-1}$の吸光度［１］を求めた。

（２）：（１）と同様に積層したのち、２３０℃の条件で予熱２分，加圧（５０Ｋｇ／ｃｍ^2）、１０分の条件にてプレスし、厚さ５０μmのＢ－１の共重合体フィルムを得た。得られたフィルムをただちに赤外分光光度計にて測定し、１８５０ｃｍ$^{-1}$の吸光度［２］を求めた。

［１］／［２］×１００＝３３であったことから、Ｂ－１の無水マレイン酸基開環率は３３％であった。

＜成分（Ｃ）＞

下記の酸化防止剤を使用した。

Ｃ－１：β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸ステアリルエステル
（フェノール系酸化防止剤、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製 Irganox 1076）

Ｃ－２：トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト
（リン系酸化防止剤、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製 Irgafos 168）

Ｃ－３：ペンタエリスリルテトラキス－３－ラウリルチオプロピオネート
（イオウ系酸化防止剤、住友化学製 Sumilizer TP-D）

＜樹脂組成物の製造例＞

（Ａ－１）と（Ｂ－１）を表１に記載の重量比率でドライブレンドして、実施例１～３に供する樹脂組成物を得、（Ａ－２）と（Ｂ－１）を表２に記載の重量比率でドライブレンドして、実施例４～６に供する樹脂組成物を得た。

＜接着性フィルムの製造例１：厚さ５０μm＞

（株）東洋精機製ﾗﾎﾞﾌﾟﾗｽﾄﾐﾙφ20mm押出し機Ｔ－ダイ付を用いて、押出し機シリンダー温度、Ｔ－ダイ温度を１００℃、およびエアギャップは２ｃｍに設定した。続いて、表１に記載の重量比率でドライブレンドして得られた樹脂組成物を上記押出し機を用いて離型ＰＥＴフィルム（ユニチカ（株）製「エンブレットＳＣ－３８」、フィルム厚さ ３８μm）の離型処理面上に溶融押出することで、接着性フィルム（厚さ５０μm）／離型ＰＥＴフィルム（厚さ３８μm）の２層フィルムを作成した。

続いて、岩崎電気（株）製、加速電圧１５０ｋＶ、照射線幅６００ｍｍの電子線照射装置を用い、前記２層フィルムの接着性フィルム側から表１に示した線量の電子線を照射し、接着性フィルムを得た。得られたフィルムは積層体の製造に供した。

得られたフィルムを目視で観察し、いずれも「フィッシュアイ」と呼ばれるブツの発生が殆ど確認されなかった。

＜積層体の製造例１＞

被着体としてプリント配線板（松下電工製　両面銅張り積層板　R-1705）を用い、上記の製造例１で得られた、厚さ約５０μmの接着性フィルムを100℃、3MPa、10分の条件で熱圧着したのち、180℃、3MPa、60分の条件で熱硬化させた。熱圧着及び熱硬化の際に、接着性フィルムの樹脂成分が、被着体から流出することはなかった。次いで離型ＰＥＴフィルムを剥離することで積層体を得た。積層体は、次に示す銅配線パターン埋め込み性試験に供した。結果は表１にまとめた。

＜銅配線パターン埋め込み性試験＞

表１に記載の積層体は、カーボンブラックを含まない接着性フィルムを用いていることから、接着性フィルムの側から、接着性フィルム／プリント配線板間の気泡の有無を光学顕微鏡にて観察することができた。いずれの積層体についても気泡が全く認められず、接着性フィルムと被着体との密着性に優れることが確認された。

(表1)

		実施例1	実施例2	実施例3
樹脂組成物 (部)	A－1	75	75	75
	B－1	25	25	25
電子線照射量（kGy）		30	70	90
接着性フィルムにおけるフィッシュアイの有無		無	無	無
被着体からの樹脂成分の流出		無	無	無
銅配線パターン埋め込み性試験		○	○	○
ハンダ耐熱性試験		○	○	○
保管安定性		○	○	○

＜接着性フィルムの製造例2：厚さ15μm＞

表2に記載の重量比率でドライブレンドして得られた樹脂組成物を用いる以外は、製造例1に準じて、約15μm厚みの接着性フィルムを作成した。

得られたフィルムを目視で観察し、いずれも「フィッシュアイ」が殆ど確認されなかった。

＜積層体の製造例2＞

厚さ約15μmの接着性フィルムを用いる以外は、上記の製造例1と同様にして積層体を得た。熱圧着及び熱硬化の際に、接着性フィルムの樹脂成分が、被着体から流出することはなかった。積層体は、次に示す銅配線隠蔽性試験に供した。

＜銅配線隠蔽性試験＞

表2の実施例4～6に記載のように、いずれの積層体についても銅配線パターンが全く認められず、カーボンブラックを含む接着性フィルムによって、被着体が被覆されていることを確認した。

また、銅配線のある断面を切断して、銅配線上のある硬化後の接着性フィルムの厚みを観察し、被着体が完全に被覆されていることを確認した。

（表２）

		実施例４	実施例５	実施例６
樹脂組成物	Ａ－２	７９	７９	７９
（部）	Ｂ－１	２５	２５	２５
電子線照射量（ｋＧｙ）		７０	９０	１１０
接着性フィルムにおけるフィッシュアイの有無		無	無	無
被着体からの樹脂成分の流出		無	無	無
銅配線隠蔽性試験		○	○	○
ハンダ耐熱性試験		○	○	○
保管安定性		○	○	○
銅配線上のある硬化後の接着性フィルムの厚み（μｍ）		２７	２８	３０

＜ハンダ耐熱性試験＞

製造例１および２で得られた積層体を、タバイエスペック製　SOLDERABILITY TESTER　EST-11を用い、260℃のハンダ浴へ10秒浸漬した。これを１サイクルとして６サイクル繰返し後、表面外観を目視観察した。結果を表１および表２にまとめた。

尚、判定は下記の基準に従った。

○：フィルム外観に異常（剥離、膨れ）がなく、ハンダもぐりがないもの

×：フィルム外観に異常（剥離、膨れ）がある、またはハンダもぐりがあるもの

＜保管安定性＞

上記の製造例１および２で得られた、厚さ約５０μｍの接着性フィルムを温度２３℃、湿度５０％の雰囲気で保存し、一週間毎に前記積層体の製造例と同様にして積層体を製造し、得られた積層体表面のフィルムの状態を目視で確認した。結果を表１および表２にまとめた。

尚、判定は下記の基準に従った。

○：熱硬化後にフィルムに皺がないもの

△：熱硬化後にフィルムに皺が１０％未満の面積であるもの

×：熱硬化後にフィルムに皺が１０％以上の面積であるもの

結果は表１にまとめた。

本発明の接着性フィルムは、接着性フィルムを被着体に接着して積層体を製造する際に、接着性フィルムの樹脂成分が流出することもない。また、保管安定性に優れ、フィッシュアイが見られないなどのフィルム加工性にも優れる。さらに、得られた積層体は、ハンダ耐熱性および接着性に優れ、被着体に凹凸部があっても、被着体と接着性フィルムとの密着し、被着体を接着性フィルムが完全に被覆した積層体を得ることができる。

このような優れた特性を有する積層体は、例えば、半導体封止材料、太陽電池やＥＬ（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシートおよび基板間の層間絶縁材料として使用し得る。また、接着性フィルムは基板をハンダから保護するソルダーレジスト、電子部品の製造工程で保護シートなどに供することができる。

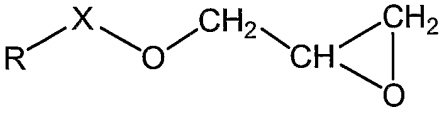
請 求 の 範 囲

1． 下記（A）成分と（B）成分とを含有する樹脂組成物を成形して得られうる成形物を電子線で照射してなる接着性フィルム。

（A）：下記（a_1）と（a_2）とを重合して得られるエポキシ基含有共重合体

（a_1）エチレン及び／又はプロピレン

（a_2）下記式（1）で表される単量体



（1）

（式中、Rは炭素－炭素二重結合を有する炭素数２～１８の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基の水素原子の少なくとも１個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。Xは単結合またはカルボニル基を表す。）

（B）：下記（b_1）と（b_2）とを重合して得られる共重合体

（b_1）エチレン及び／又はプロピレン

（b_2）α，β－不飽和カルボン酸無水物

2． （A）成分のエポキシ基含有共重合体が溶融混練物である請求の範囲１に記載の接着性フィルム。

3． 樹脂組成物における（A）成分と（B）成分との重量比率が、（A）／（B）＝１００／２０～５０である請求の範囲１または２に記載の接着性フィルム。

4． （B）成分が、（b_1）と、（b_2）と、ビニルエステル及びα，β－不飽和カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも１種とを重合して得られる共重合体である請求の範囲１に記載の接着性フィルム。

5． （B）成分における（b_2）に由来する酸無水物基の開環率が１～５０％である請求の範囲１に記載の接着性フィルム。

（ここで、酸無水物基の開環率とは、（B）成分を１５０℃、常圧にて２分間加熱したのち、同温度にて５０ kg/cm^2 加圧下にて２分間加熱して得られた厚さ５０μmのサンプル（1）について１８５０cm^{-1} での吸光度［1］を測定し、別に（B）成分を２３０℃、常圧にて２分間加熱したのち、同温度にて５０ kg/cm^2 加圧

下にて２分間加熱して得られた５０μｍのサンプル（２）について１８５０ｃｍ$^{-1}$で吸光度［２］を測定することにより求められる、［１］／［２］×１００（％）で表される値である。）

６．　樹脂組成物が、さらに酸化防止剤（Ｃ）を含有する請求の範囲１に記載の接着性フィルム。

７．　成形物が、押出成形して得られうるものである請求の範囲１に記載の接着性フィルム。

８．　電子線の加速電圧が５０～３００ kV である請求の範囲１に記載の接着性フィルム。

９．　電子線の照射線量が１０～３００ kGy である請求の範囲１に記載の接着性フィルム。

１０．　請求の範囲１に記載の接着性フィルムを－１０℃以下の温度で保存することを特徴とする接着性フィルムの保管方法。

１１．　請求の範囲１に記載の接着性フィルムと被着体とを積層し、該接着性フィルムを熱硬化してなる積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09J7/00, C08J7/00, B32B27/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C09J7/00, C08J7/00, B32B27/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

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.
Y	JP 8-225778 A (NOF Corp.), 03 September, 1996 (03.09.96), Claims; Par. Nos. [0037] to [0042], [0045] to [0046] (Family: none)	1-11
X	JP 10-273540 A (Bridgestone Corp.), 13 October, 1998 (13.10.98), Claims; Par. Nos. [0051] to [0052] (Family: none)	1-11
Y		1-11
X	JP 11-80682 A (Bridgestone Corp.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims; Par. Nos. [0048] to [0053] (Family: none)	1-11
Y		1-11

☒ 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 document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 September, 2003 (18.09.03)	07 October, 2003 (07.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10479

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-225778 A (NOF Corp.), 03 September, 1996 (03.09.96), Claims; Par. Nos. [0042] to [0046] (Family: none)	1-11 1-11
X Y	US 5932339 A (SAKURAI et al.), 03 August, 1999 (03.08.99), Claims; column 7, line 10 to column 12, line 13 & JP 9-118860 A	1-11 1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／１０４７９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl⁷　Ｃ０９Ｊ７／００，Ｃ０８Ｊ７／００，Ｂ３２Ｂ２７／２８

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl⁷　Ｃ０９Ｊ７／００，Ｃ０８Ｊ７／００，Ｂ３２Ｂ２７／２８

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
日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００３年

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）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 8-225778 A（日本油脂株式会社）1996.09.03 特許請求の範囲【0037】-【0042】【0045】-【0046】 （ファミリーなし）	1-11
X Y	JP 10-273540 A（株式会社ブリジストン）1998.10.13 特許請求の範囲【0051】-【0052】（ファミリーなし）	1-11 1-11
X Y	JP 11-80682 A（株式会社ブリジストン）1999.03.26 特許請求の範囲【0048】-【0053】（ファミリーなし）	1-11 1-11

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１８．０９．０３	07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	山田　泰之　印	４Ｖ	８７２０
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 8-225778 A（日本油脂株式会社）1996.09.03	1-11
Y	特許請求の範囲【0042】-【0045】【0045】-【0046】（ファミリーなし）	1-11
X	US 5932339 A (Sakurai et al.) 1999.08.03	1-11
Y	Claims Column7line10-Column12line13 & JP 9-118860 A	1-11