

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-143217

(P2004-143217A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C09J 123/08	C09J 123/08	4J040
C09J 123/06	C09J 123/06	
C09J 163/00	C09J 163/00	
C09J 193/04	C09J 193/04	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-307222 (P2002-307222)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(22) 出願日	平成14年10月22日 (2002.10.22)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100092624 弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100087871 弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性接着剤組成物

## (57) 【要約】

【課題】優れた電気特性を有し、かつ初期のみならず高温での長期連続使用時にも高い接着力を有する熱接着性のポリエチレン系熱硬化性接着剤を提供すること。

【解決手段】エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、低密度ポリエチレン、エチレン-オレフィン共重合体及び前記エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体に対する熱硬化剤を組み合わせ含んでなるように構成する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エチレン - グリシジル (メタ) アクリレート共重合体、  
低密度ポリエチレン、  
エチレン - - オレフィン共重合体、及び

前記エチレン - グリシジル (メタ) アクリレート共重合体に対する熱硬化剤、を含んでなることを特徴とする熱硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 2】

前記低密度ポリエチレンが、ASTM D 1248 - 84 に記載の方法で測定した時に 0.910 ~ 0.925 の範囲に含まれる密度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 3】

前記エチレン - - オレフィン共重合体において、エチレンと - オレフィンの重合比が 90 : 10 ~ 10 : 90 の範囲に含まれることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 4】

前記エチレン - - オレフィン共重合体が、ASTM D 1248 - 84 に記載の方法で測定した時に 0.850 ~ 0.909 の範囲に含まれる密度を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 5】

前記熱硬化剤が、分子内にカルボキシル基を有するロジンであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 6】

5 ~ 80 μm の厚さをもった薄膜の形態を有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 7】

ポストキュア後 1 GHz の値で測定した時、誘電率が 2.5 以下であり、かつ誘電正接が 0.015 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化性接着剤組成物に関し、さらに詳しく述べると、耐熱性、電気特性 (特に、低誘電率及び低誘電正接)、接着力等に優れ、薄膜あるいはフィルムの形態で使用でき、高温環境下で長期間にわたって連続的に使用した時にも高い接着力を維持できる熱硬化性接着剤組成物に関する。本発明の熱硬化性接着剤組成物は、例えば、半導体装置等の電子装置の製造においてフィルム接着剤として有利に使用することができる。

## 【0002】

## 【従来の技術】

熱接着が可能な、いわゆるホットメルト接着剤の 1 種として、ポリエチレン系重合体 (共重合体も含む) を主成分とする接着剤が知られており、主として電子装置の製造に用いられている。このようなポリエチレン系接着剤は、化学的に安定であり、半導体装置などに課せられるプレッシャークッカーテスト等の過酷な条件下でのテストでも、その安定性が証明されている。かかる接着剤の一例として、例えば、ポリエチレン系重合体としてのエチレン - グリシジルメタクリレート共重合体と、ロジンとを含んでなるホットメルト接着剤を挙げることができる (特許文献 1 を参照)。この接着剤において、上記ロジンは、タッキファイヤー (粘着付与剤) として添加されており、エチレン - グリシジルメタクリレート共重合体のグリシジル基の極性作用とあいまって、金属表面に対する接着性を改善する。ちなみに、この接着剤では、ロジンとエチレン - グリシジルメタクリレート共重合体との熱硬化反応が積極的に利用されていない。

10

20

30

40

50

## 【0003】

また、上述のような接着剤は、ICのリードフレームのリードピンを固定するためのフィルム接着剤として利用する場合、フィルム接着剤を熱圧着した後はんだ浴に漬けられ、さらには230～260の高温環境下で長期間にわたって放置し、使用される。したがって、この接着剤には高い耐熱性を有することが要求されるが、上記特許文献には耐熱性の改良についての具体的な教示が含まれていない。

## 【0004】

一方、高耐熱性を有するようにするために、ホットメルト接着剤の反応性を高めることが有利であるので、接着後の架橋反応(ポストキュア)を可能にした、いわゆる反応性(硬化性)ホットメルト接着剤も知られている。例えば、ポリオレフィンの後架橋させるために、シリル基を有するオレフィンを用いるシラノール縮合型ホットメルト接着剤が知られている(特許文献2を参照)。また、エチレン系共重合体にウレタンプレポリマーを配合した、湿気硬化型ホットメルト接着剤も知られている(特許文献3を参照)。しかしながら、これらの材料を架橋するためには水分が必要であり、ICパッケージ製造等の用途には適さない。

10

## 【0005】

また、ポリオレフィンに、酢酸ビニル、エチレンアクリル酸エステル、マレイン酸、スチレン等の極性成分を共重合により導入し、接着力を高めた接着性ポリオレフィンが知られている(特許文献4～8を参照)。しかしながら、このようなポリオレフィンには、そのままでは耐熱性が極めて低く、十分な接着力を得るためには、ポリオレフィン分子中の極性基(反応性官能基等)の量を多くする必要がある。

20

## 【0006】

また、ポリエチレンを含む接着剤で耐熱性を有するものとしては、ポリエチレンに、エポキシ樹脂及び潜在性硬化剤を配合したものが知られている(特許文献9を参照)。

## 【0007】

さらには、(a)第1ポリエチレン系重合体としてのエチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体と、(b)第2ポリエチレン系重合体としてのエチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体と、(c)分子内にカルボキシル基を有するロジンとを含んでなり、上記共重合体分子のエチレン単位間に形成された架橋構造を有する、ホットメルト可能な接着剤組成物も知られている(特許文献10を参照)。この架橋構造は、上記成分(a)～(c)を含有する混合物に、電子線を照射して形成することができる。この組成物では、従来の反応性(硬化性)ホットメルト接着剤が有する、遅い架橋反応、反応副生成物の発生による接着力の経時劣化、加熱時のゲル化などの問題を解決でき、溶剤を用いなくてもフィルム状接着剤に成形できる点で優れている。

30

## 【0008】

## 【特許文献1】

特開平9-25371号公報(特許請求の範囲)

## 【特許文献2】

特開平5-295126号公報(特許請求の範囲)

## 【特許文献3】

特開平4-8786号公報(特許請求の範囲)

40

## 【特許文献4】

特開平5-17735号公報(特許請求の範囲)

## 【特許文献5】

特開平4-227982号公報(特許請求の範囲)

## 【特許文献6】

特開平2-261876号公報(特許請求の範囲)

## 【特許文献7】

特開平2-255884号公報(特許請求の範囲)

## 【特許文献8】

50

特開平 2 - 1 8 0 9 7 9 号公報 ( 特許請求の範囲 )

【特許文献 9】

特開昭 6 3 - 3 0 1 2 8 3 号等 ( 特許請求の範囲 )

【特許文献 1 0】

特開平 1 0 - 3 1 6 9 5 5 号公報 ( 特許請求の範囲 )

【 0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年、半導体チップのクロック周波数の増加と高集積化に伴い、低誘電率で、かつ低誘電損失 ( 誘電正接、 $\tan \delta$  ) の、すなわち、電気特性に優れた IC パッケージ用接着剤が要求されている。エチレンホモポリマーは、誘電率が低いという特徴を有するが、接着性と耐熱性に乏しい。接着性及び耐熱性を改善するためには、上記のように、分子内に極性基 ( 反応性基を含む ) が導入されたポリエチレン系重合体 ( エチレン単位と他の重合単位とを有する共重合体 ) を利用する必要がある。しかしながら、十分な接着力及び耐熱性を得るためには、ポリオレフィン分子中の極性基の量を多くする必要があり、結果として誘電率及び誘電正接が大きくなる。また、エポキシ樹脂を併用した場合、エポキシ樹脂に由来する芳香族成分を含むので誘電率が大きくなる。

【 0 0 1 0】

電子装置等の製造に熱硬化性接着剤を使用する場合、上記した接着性、耐熱性及び電気特性以外にも優れた特性を有することが必要である。例えば、化学的安定性、低吸湿性、低イオン汚染性、耐熱リフロー性などが、このような接着剤に求められる典型的な特性である。

【 0 0 1 1】

また、かかる接着剤は、装置の小型化、薄型化、軽量化などのため、厚さ 1 0 0  $\mu\text{m}$  未満の薄膜あるいはフィルムの形で、換言すると、フィルム接着剤として使用できることが望ましい。

【 0 0 1 2】

さらに、かかる接着剤は、初期段階のみならず、高温環境下で長期間にわたって連続的に使用した時にも高い接着力を維持できることが望ましい。なぜなら、近年における電子装置の高機能化にともない、チップなどの発熱による高温環境下での長時間の使用が装置一般に課せられており、接着剤も、高温環境での長期接着寿命が必須となっているからである。

【 0 0 1 3】

そこで、本発明の目的は、誘電率及び誘電正接が低く、ポストキュアが可能な、ポリエチレン系重合体を含む熱硬化性接着剤組成物を提供することにある。

【 0 0 1 4】

また、本発明の目的は、耐熱性、化学的安定性、低吸湿性、低イオン汚染性、耐熱リフロー性などに優れた熱硬化性接着剤組成物を提供することにある。

【 0 0 1 5】

さらに、本発明の目的は、薄膜あるいはフィルムの形で使用できる熱硬化性接着剤組成物を提供することにある。

【 0 0 1 6】

さらにまた、本発明の目的は、初期段階のみならず、高温環境下で長期間にわたって連続的に使用した時にも高い接着力を維持できる熱硬化性接着剤組成物を提供することにある。

【 0 0 1 7】

本発明の上記した目的やその他の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

【 0 0 1 8】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、複数の成分から接着剤組成物を構成するとともに、それらの成分を相互に

組み合わせることで、今までにまったく予想できなかったことであるが、上記のようないろいろな目的を同時に達成できることを見出した。

【0019】

したがって、本発明によれば、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、低密度ポリエチレン、

エチレン- -オレフィン共重合体、及び

前記エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体に対する熱硬化剤、を組み合わせ含んでなることを特徴とする熱硬化性接着剤組成物が提供される。

【0020】

【発明の実施の形態】

従来から数々の熱接着タイプのポリエチレン系熱硬化性接着剤が知られており、主として電子装置の製造に使用されていることは、上述の通りである。本発明者らは、上記した目的を達成するため、本発明者らがその有効性をすでに見出している同様なタイプの接着剤の見直しを試みた。

【0021】

見直し対象とした第1の熱硬化性接着剤は、特開2000-290627号公報に記載されるように、(a)分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体と、(b)エチレンホモポリマーを含む、分子内にエポキシ基を持たない第2ポリエチレン系重合体と、(c)前記第1ポリエチレン系重合体に対する熱硬化剤(分子内にカルボキシル基を有するロジン)とを含んでなる熱硬化性接着剤組成物である。この接着剤組成物では、特に上記成分(a)~(c)を組み合わせたことで、誘電率及び誘電正接を低下できるばかりでなく、ポストキュアによって接着力と耐熱性を高めることができるという効果がある。

【0022】

また、見直し対象の第2の熱硬化性接着剤は、いまだ出願公開がなされていない、(a)ポリオレフィン、(b)エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、及び(c)前記エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体に対する熱硬化剤(好ましくは、分子内にカルボキシル基を有するロジン)を含有する熱硬化性接着剤組成物である。この接着剤組成物では、特に上記成分(a)~(c)を組み合わせたことで、低い毒性及び誘電率、優れた耐熱酸化安定性をもたらすだけではなく、ポストキュアによって接着力と耐熱性を高めることができるという効果がある。

【0023】

これらの熱硬化性接着剤組成物は、上記したように、電気特性(特に、誘電率及び誘電正接)や接着力及び耐熱性においては満足し得る効果をもたらすことができる。しかし、第1の接着剤組成物の場合、0.001~5mmの厚さをもったフィルム接着剤として好適であると開示されているけれども、実施例1~9に記載の100µmの厚さが一般的であり、より薄いフィルム接着剤の形態で提供できることが望ましい。また、第2の接着剤組成物の場合、通常の使用条件では満足すべき接着力を示すことができるが、100以上の高温条件下で長期間にわたって使用した時には接着力が不足する傾向にある。

【0024】

これらの接着剤組成物とは対照的に、本発明の熱硬化性接着剤組成物は、上記したように、下記の4成分：

(1)エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、

(2)低密度ポリエチレン、

(3)エチレン- -オレフィン共重合体、及び

(4)前記エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体に対する熱硬化剤、を組み合わせ含むことに特徴がある。

【0025】

以下においてそれぞれの成分とその機能を詳細に説明するけれども、簡潔に述べると、本発明の接着剤組成物では、成分(1)及び(4)を含ませたことで、化学的安定性、低吸湿性、低イオン汚染性といったポリエチレン系材料の使用に由来する様々な効果を奏する

10

20

30

40

50

ことができることに加えて、成分(2)及び(3)を同時に含ませたことことで、電気特性(誘電率及び誘電正接)を顕著に改善することができ、80 μmもしくはそれ以下の厚さで使用しても各種の優れた特性に悪影響がでることがなく、さらには100 もしくはそれ以上の高温環境下で使用した場合、初期のみならず長期間連続使用した時にも高い接着力を安定に得ることができるという効果がある。

**【0026】**

本発明の熱硬化性接着剤組成物において第1の成分として使用されるエチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体は、エチレンとグリシジル(メタ)アクリレート、すなわち、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートの共重合体である。この共重合体において、エチレン単位は、そのエチレン構造に由来して、接着剤における化学的安定性、低吸湿性、低イオン汚染性、低誘電率、低誘電正接、低温での成形性、熱接着性、放射線による架橋形成性といった多くの注目すべき作用効果を奏することができる。また、このエチレン単位に共重合せしめられたグリシジル(メタ)アクリレート単位は、接着剤組成物を所定の温度に加熱した時、この成分に併用する熱硬化剤(好ましくは、下記のように、ロジン)と硬化反応して、硬化物の凝集力を高めることができる。このような高凝集力は、接着剤組成物の剥離接着力等の接着性能を向上させるのに有利である。また、電子線照射により、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体どうしの分子間、及び/又は併用する低密度ポリエチレンとの分子間での架橋構造を形成し、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させることができる。一方、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体は、接着剤組成物を比較的低温で熔融させ、メルトコーティングを容易にする作用もある。また、接着剤組成物に良好な熱接着性(熔融して被着体に密着した後、冷却、固化した段階での被着体に対する接着性を意味する。)を付与することもできる。

10

20

**【0027】**

エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体は、熱硬化性接着剤組成物を比較的低温で熔融させることができる。また、日本工業規格(JIS)K 6760に従って190 で測定した場合、この共重合体のメルトフローレート(MFR; g/10分)は、通常、1(g/10分)以上であり、好ましくは10以上であり、さらに好ましくは30以上である。このような範囲のMFRを有していると、熱硬化性接着剤組成物をメルトコーティングするのが容易に可能である。しかし、MFRが大きな値を有している場合は硬化した熱硬化性接着剤組成物の凝集力の低下を招くので、好適には、MFRは、50~500(g/10分)の範囲である。換言すると、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体の分子量(重量平均分子量)は、MFRが上記のような範囲になるように適宜選択することが望ましい。

30

**【0028】**

エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体は、例えば、(i)グリシジル(メタ)アクリレートモノマーと、(ii)エチレンモノマーとを含むモノマー混合物を出発物質として使用して、所定の条件下で重合することによって調製することができる。また、本発明の作用効果に悪影響がでない限り、これらのモノマーに追加して、例えばプロピレン、アルキル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル等のモノマーを第3のモノマーとして使用してもよい。この場合、アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基の炭素数は、通常1~8の範囲である。

40

**【0029】**

エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体の具体例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、1)エチレンとグリシジル(メタ)アクリレートの2元共重合体、2)エチレン、グリシジル(メタ)アクリレート及び酢酸ビニルの3元共重合体、3)エチレン、グリシジル(メタ)アクリレート及びアルキル(メタ)アクリレートの3元共重合体などを挙げることができる。これらの共重合体は、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

**【0030】**

50

エチレン - グリシジル (メタ) アクリレート共重合体において、エチレンとグリシジル (メタ) アクリレートからなるモノマー混合物を重合させてなる繰り返し単位は、共重合体の全量を基準にして、通常、約 50 重量% であり、約 75 重量% 以上が好適である。上記繰り返し単位中の、グリシジル (メタ) アクリレート (G) とエチレン (E) の重量比 (G : E) は、好適には 50 : 50 ~ 1 : 99 の範囲であり、特に好適には 20 : 80 ~ 5 : 95 の範囲である。エチレンの含有量が少なすぎると、併用する低密度ポリエチレンやロジンに対する当該共重合体の相溶性が低下し、均一な組成物ができないおそれがあり、また、電子線架橋が困難になるおそれがある。反対に、エチレンの含有量が多すぎると、接着性能が低下するおそれがある。

【0031】

10

エチレン - グリシジル (メタ) アクリレート共重合体は、接着剤組成物においていろいろな量で使用することができる。エチレン - グリシジル (メタ) アクリレート共重合体の使用量は、通常、接着剤組成物の全量を基準にして、約 20 ~ 50 重量% の範囲であり、好ましくは、約 25 ~ 40 重量% の範囲である。この共重合体の量が 20 重量% を下回ると、熱硬化性が低下する恐れがあり、反対に 50 重量% を上回ると、誘電率や誘電正接を低下させることが困難になる。

【0032】

本発明の熱硬化性接着剤組成物において第 2 の成分として用いられる低密度ポリエチレン (LDPE) は、上述のようなエチレン構造に由来する作用効果を接着剤組成物において奏することができるばかりでなく、吸湿率、誘電率及び誘電正接を上記のエチレン - グリシジル (メタ) アクリレート共重合体以上に低下させる効果があり、さらには、高温での長期連続使用時にも高い接着力を発現できる。高温時の接着力の向上に関しては、そのメカニズムはかならずしも明確ではないが、低密度ポリエチレンの分子中には分岐構造が少なく、高温での酸化による劣化に対して化学的に安定な状態が保証されていることに 1 つの要因があるものと推測される。

20

【0033】

第 2 の成分として使用される低密度ポリエチレンの密度は、高分子化学の分野で認識されている範囲のなかで任意に変更できるけれども、通常、ASTM D 1248 - 84 に記載の方法で測定した時に約 0.910 ~ 0.925 の範囲にあるのが好ましい。

【0034】

30

また、低密度ポリエチレンは、JIS K 6760 に従って 190 で測定した時、通常、1 (g / 10 分) 以上の MFR を有しており、好ましくは 10 以上、さらに好ましくは 30 以上の MFR を有している。特に好適な MFR は、35 ~ 1,000 の範囲である。MFR が大きすぎると、硬化した組成物の凝集力が低下するおそれがあるので、回避することが望ましい。換言すると、この低密度ポリエチレンの分子量 (重量平均分子量) は、MFR が上記のような範囲になるように適宜選択することが望ましい。

【0035】

低密度ポリエチレンは、第 2 の成分として単独で使用されるが、もしも本発明の作用効果に悪影響がでないのであれば、中密度ポリエチレン (MDPE) 及び高密度ポリエチレン (HDPE) を併用してもよい。これらのポリエチレンを追加的に使用することによって、接着剤組成物の硬度を効果的に高め、本発明の接着剤組成物を適用して製造した IC パッケージ等の寸法安定性等を向上させることができる。

40

【0036】

さらに、低密度ポリエチレンは、熱硬化性接着剤組成物においていろいろな量で使用することができる。低密度ポリエチレンの使用量は、接着剤組成物の全量を基準にして、通常、約 15 ~ 50 重量% の範囲であり、好ましくは、約 25 ~ 40 重量% の範囲である。低密度ポリエチレンの量が 15 重量% を下回ると、高温での長期連続使用時における接着力が高められず、反対に 50 重量% を上回ると、初期の接着力が得られなくなるおそれがある。

【0037】

50

本発明の熱硬化性接着剤組成物において第3の成分として用いられるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、上述のようなエチレン構造に由来する作用効果を接着剤組成物において奏することができるばかりでなく、吸湿率、誘電率及び誘電正接を上記のエチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体以上に低下させる効果があり、さらには、80 $\mu$ mもしくはそれ以下の薄膜あるいはフィルムの状態とした時でも、接着剤組成物に対して初期の高い接着力を付与することができる。また、薄膜等の形態における高い接着力は、この共重合体の $\alpha$ -オレフィン単位に由来しているものと考察される。 $\alpha$ -オレフィンとは、通常、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が低く、結晶性も低いので、常温ではエラストマー的な要素が強いからである。すなわち、この共重合体が接着剤組成物においてやや不均一に分散された場合、ゴム分散相による熱硬化性樹脂のタフニング効果のような作用によって高い接着力が発現するものと考察される。また、このエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体において、エチレン単位は、それに分散された $\alpha$ -オレフィン単位とともに、上記したエチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体や低密度ポリエチレンとの界面で、相互作用を高める作用を発現可能であると考察される。

10

20

30

40

50

#### 【0038】

第3の成分として使用されるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、エチレンと $\alpha$ -オレフィンを適当な重合条件下で共重合させることによって調製することができる。エチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合比は、広い範囲で変更することができるけれども、通常、90:10~10:90の範囲である。また、このようにして得られるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の密度は、通常、ASTM D1248-84に記載の方法で測定した時に約0.85~0.909の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、約0.850~0.890の範囲である。

#### 【0039】

また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、JIS K 6760に従って190で測定した時、通常、1(g/10分)以上のMFRを有しており、好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上のMFRを有している。特に好適なMFRは、20~1,000の範囲である。MFRが大きすぎると、硬化した組成物の凝集力が低下するおそれがあるので、回避することが望ましい。換言すると、このエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子量(重量平均分子量)は、MFRが上記のような範囲になるように適宜選択することが望ましい。

#### 【0040】

このエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体において、使用する $\alpha$ -オレフィンの種類は特に限定されないというものの、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン及び1-ドデセンからなる群から選ばれる少なくとも1種類の $\alpha$ -オレフィンが好適である。

#### 【0041】

これらのエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、熱硬化性接着剤組成物においていろいろな量で使用することができる。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の使用量は、接着剤組成物の全量を基準にして、通常、約15~50重量%の範囲であり、好ましくは、約25~40重量%の範囲である。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の量が15重量%を下回ると、初期の接着力が不足する恐れがあり、反対に50重量%を上回ると、高温での長期連続使用時の接着力が低下する恐れがある。

#### 【0042】

本発明の熱硬化性接着剤組成物において第4の成分として使用される熱硬化剤は、その化合物がエチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体のための熱硬化剤として有利に機能し得る限りにおいて特に限定されるものではなく、高分子化学の分野で公知の各種の熱硬化剤化合物を使用できる。特に好適な熱硬化剤は、分子内に極性基であるカルボキシル基を有するロジンである。

#### 【0043】

熱硬化剤として有利に使用されるロジンは、分子内にカルボキシル基を有しているので、

熱硬化操作において、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体と反応し、接着剤組成物を熱硬化し、接着性能を高めるように作用できる。ロジンの典型例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、または、それらを化学変性したもの(例えば、重合ロジン)を挙げることができる。これらのロジンの酸価は、好適には100~300、特に好適には150~250である。酸価が低すぎると、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、加熱成形時の安定性(粘性の上昇防止効果)が低下するおそれがある。なお、ここで「酸価」とは、試料1gを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数で表される値である。

**【0044】**

本発明の接着剤組成物で使用するロジンの軟化点は、好適には50~200、特に好適には70~150である。軟化点が低すぎると、貯蔵中にエチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体との反応が生じ、貯蔵安定性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがある。なお、ここで「軟化点」とは、JIS K 6730に従って測定される値である。

**【0045】**

ロジンは、熱硬化性接着剤組成物においていろいろな量で使用することができる。ロジンの使用量は、接着剤組成物の全量を基準にして、通常、約0.5~10重量%の範囲であり、好ましくは、約1~5重量%の範囲である。ロジンの量が0.5重量%を下回ると、接着剤組成物の硬化性が低下する恐れがあり、反対に10重量%を上回ると、誘電率や誘電正接を低下させることが困難となる。なお、ロジンは、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、ロジンの分子中に含まれるべきカルボキシル基は、カルボキシル基そのものに加えて、酸無水物から熱や水分の影響で生じ得るカルボキシル基であってもよい。さらに、本発明の効果を損なわない限り、カルボキシル基を実質的に有しないロジンを接着剤組成物で併用してもよい。

**【0046】**

本発明の熱硬化性接着剤組成物は、上記した第1~第4の成分に加えて、1種もしくはそれ以上の添加剤を任意に含有することができる。適当な添加剤としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、充填剤(例えば、無機コロイド、ポリマー粒子、導電性粒子、顔料など)、滑剤(例えば、ワックスなど)、ゴム成分、粘着付与剤、硬化促進剤などを挙げることができる。

**【0047】**

例えば無機コロイドは、通常コロイド粒子の形態で分散液に含有されるので、粒子が重力により沈降することなく、安定に分散可能である。したがって、このような分散液を乾燥して形成した本発明の接着剤組成物では、各成分が均一に混合した状態を実現でき、熱圧着時の流れ抵抗を大きくすること、及びはんだ耐熱性を高めることが特に容易である。無機コロイドの含有割合も、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、接着剤組成物の全量に対して、通常2~30重量%である。2重量%未満であると、寸法安定性が低下するおそれがあり、反対に30重量%を超えると、剥離接着力が低下するおそれがある。ここで、「無機コロイド」とは、通常、平均粒子径が1~100nmの範囲の微粒子である。例えば、無機粒子ゾルと接着成分とを混合し、接着成分中に分散して含有させたものが好適である。無機粒子ゾルは、通常、(a)分散媒と、(b)その分散媒中に分散された前記無機コロイドとの混合物である。

**【0048】**

無機コロイドとしては、シリカコロイドが好適である。熱圧着時の流れ抵抗と、はんだ耐熱性とを特に効果的に高めることができるからである。一方、無機コロイドは、好適には表面処理剤にて表面処理されたものを用いることもできる。これにより、はんだ耐熱性と、熱圧着時の接着剤の流れ性の改良(流れ抵抗の増大)とを特に効果的に向上させることができる。表面処理剤としては、例えば、有機珪素化合物、有機チタネート等の表面改質

10

20

30

40

50

剤が使用できる。有機珪素化合物としては、アルキルクロロシラン、アルキルアルコキシシラン、ポリジメチルシロキサン、アルキルジシラザン、アミノシラン、チオールシラン、エポキシシラン、ウレアシラン等が好適である。これらの有機珪素化合物は、単独で使用しても、2種類以上を任意に組み合わせて使用してもよい。特に好適な有機珪素化合物は、アルキルジシラザンである。はんだ耐熱性が特にすぐれ、JEDEC (Joint Electron Device Engineering Council; 電子素子技術連合評議会(日本))のはんだ耐熱規格の最高基準であるレベル1をパス可能な接着剤を形成することができるからである。

**【0049】**

無機コロイドの表面処理は、通常、粒子を分散させた分散液に、表面処理剤を加え、さらに分散操作を加えて行う。表面処理後の分散液は、表面処理されたコロイド粒子を含有するゾルとして利用できる。また、上記分散液を乾燥した後、必要に応じて粉碎操作を加え、表面処理された粉体としての粒子を得ることもできる。なお、表面処理剤の量は、無機コロイド100重量部に対して、通常0.001~30重量部である。

10

**【0050】**

上記した第1~第4の成分は、上記した範囲の量で使用する事が好ましいばかりでなく、第1、第2及び第3の成分は、それらの3成分の合計量が、接着剤組成物の全量を基準にして、通常、約80重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは約90重量%以上である。

**【0051】**

本発明の熱硬化性接着剤組成物は、熱硬化性接着剤を提供する。この接着剤は、常温(約25)で固体であるが、所定の温度にて、比較的低压及び短時間(例えば、100~200、0.1~10kg/cm<sup>2</sup>及び0.1~30秒間)で熱圧着でき、圧着時の加熱または圧着後の加熱(ポストキュア)により硬化(架橋)させることができる。したがって、熱接着-熱架橋タイプの接着剤として有用に使用できる。また、かかる接着剤は、ポストキュア後1GHzの値で言えば、誘電率は2.5以下であり、かつ誘電正接は0.015以下である。

20

**【0052】**

本発明の熱硬化性接着剤は、それを被着体に適用した後に熱硬化させるのが一般的である。必要ならば、この熱硬化処理に組み合わせて、被着体に適用する前あるいは適用した後に、放射線の照射によって予備的に硬化させてもよい。この予備硬化処理は、特に、接着時のほみ出し防止や、熱硬化時の相分離による接着性低下の防止に有効である。ここで照射する放射線は、特にその種類が限定されるというわけではないけれども、通常、電子線、紫外線、ガンマ線などが好適である。また、放射線による予備効果を併用する場合には、本発明の効果を損なわない範囲で、光反応開始剤、増感剤などの添加剤を接着剤組成物に添加してもよい。照射効率の向上などの効果が得られるからである。このような予備硬化処理の結果、接着剤組成物に含まれる成分のエチレン単位間が放射線照射によりラジカル的に活性化され、エチレン単位間で架橋反応が進行し、接着剤のはみ出しや相分離が防止されていると考察される。

30

**【0053】**

さらに詳しく述べると、上述のような熱硬化性接着剤は、例えば、接着剤組成物に電子線を照射し、ポリエチレン系重合体分子のエチレン単位間に架橋構造を導入して形成することができる。この場合、従来の放射線架橋タイプのものと異なり、放射線が照射できないか、若しくは照射しにくい被着体の部分に接着剤を配置した後、加熱により架橋完了できる。熱硬化を行う時の加熱温度は通常120以上であり、加熱時間は通常1分以上である。

40

**【0054】**

本発明の接着剤組成物は、通常ホットメルト接着剤等のホットメルト可能な組成物に比べて低い温度(例えば、120以下)で熔融し、容易にホットメルトコーティングできる。また、ホットメルト時の流動性が比較的高く、コーティングまたはフィルム状に成形

50

するために溶剤を必要としない。すなわち、接着完了後の残留溶剤が悪影響を及ぼすこともない、熱硬化性のフィルム接着剤を形成することができる。

【0055】

本発明の接着剤組成物において、メルトコーティングまたは押出成形の際の加熱温度での、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体とロジンとの硬化反応は極めて緩やかであり、接着剤組成物がゲル化したり、その粘性(複素弾性率)が、連続生産が困難になるようなレベルまで上昇することはない。また、90 未満では硬化反応は実質的には進行しないので、接着剤組成物の貯蔵安定性は極めて高い。また、フィルム等の所定の形状への加熱成形工程において、組成物のゲル化を効果的に防止でき、連続生産が容易に可能となる。一方、130 以上、好適には150 以上の温度では硬化反応が急速に進行するので、ポストキュア等の熱硬化処理時間を容易に短縮できる。

10

【0056】

本発明の接着剤組成物は、上記のような熱硬化性を有することに加えて、前記接着成分中に分散された無機コロイドをさらに含んでなる場合、熱圧着時の流れ抵抗が大きくなる。したがって、本発明の接着剤組成物から形成された接着剤は、熱圧着時の流れ抵抗が大きく、かつ高耐熱性を有する、熱硬化性-熱接着タイプの接着剤として利用できる。

【0057】

本発明による接着剤は、好適には、上記接着剤組成物を用い、前記接着成分に含まれるポリエチレン系重合体及び共重合体分子のエチレン単位間に架橋構造を導入して形成される。このような架橋構造は、熱硬化時の巨視的な相分離を効果的に防ぐように作用する。また、このような架橋構造は、接着剤の熱圧着時の弾性率を向上させるように作用する。弾性率の向上により、2つの被着体の間に挟まれた接着剤の層が、熱圧着操作の際に過度に流動することを防ぎ、接着剤が被着体の間からはみ出たり、接着剤の層の厚みが小さくなりすぎて接着性能が低下することを効果的に防止できる。

20

【0058】

上記のような性能を制御する接着剤の弾性率は、250 における貯蔵弾性率( $G'$ )により規定されるのが望ましい。しかしながら、本発明の接着剤は、加熱により硬化反応が進行するので、通常上記の測定温度では一定の弾性率を示さない。そこで、接着剤の貯蔵弾性率を次のように定義する。すなわち、使用前(熱圧着前等、被着体上へ適用する前)の接着剤を試料とし、動的粘弾性測定装置を用い、試料の温度を90 から300 まで、昇温速度5 /分にて昇温させ、切断速度6.28 rad/秒にて貯蔵弾性率を測定し、250 で測定される貯蔵弾性率を「250 における貯蔵弾性率( $G'$ )」と定義する。

30

【0059】

本発明の接着剤の上記定義による貯蔵弾性率は、通常 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$  Pa、好適には $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  Paの範囲である。この貯蔵弾性率が小さすぎると、熱圧着操作における流動を防止する効果が低下し、反対に大きすぎると、瞬間的な熱圧着(例えば、30秒以下)操作での接着(仮接着)が不良になるおそれがある。このような仮接着が不良であると、接着した部品を後工程(例えば、ポストキュア工程)へ運搬する時に、部品が基材から脱着する。

40

【0060】

分子間架橋は、通常、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体どうしの分子間、低密度ポリエチレンどうしの分子間、及びエチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体と低密度ポリエチレンとの分子間、少なくとも1つの分子間において、エチレン単位間に形成される。このような分子間架橋は、たとえば、電子線照射により、ポリエチレン系重合体及び共重合体分子のエチレン単位がラジカル的に活性化され、エチレン単位間で架橋反応が進行して形成される。

【0061】

本発明の接着剤は、接着剤組成物をフィルム状、またはその他の形状に成形し、その成形物に電子線を照射し、ポリエチレン系重合体の分子間の架橋構造を形成して製造すること

50

ができる。本発明の接着剤は、例えば、次のような方法で製造することができる。まず、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、低密度ポリエチレン及びエチレン-オレフィン共重合体を含むマスターバッチを調製する。マスターバッチは、通常、押出機等の加熱可能な混練装置を用いて調製する。マスターバッチは、この後の混練工程を容易にするために、通常ペレット状に形成する。また、上述のような重合体や共重合体は、最終の接着剤組成物に含まれるべき全量を用いてマスターバッチを調製してもよいし、通常、一部の量の重合体又は共重合体を用いることもできる。また、無機コロイド等の添加剤を添加する場合、このマスターバッチに予め練り込んでおくのがよい。続いて、このマスターバッチペレットを、押出機等の混練装置に投入し、混練しながら、熱溶解させた熱硬化剤(好ましくは、ロジン)を添加し、すべての成分が均一に混合された接着剤組成物を得る。このようにして得た接着剤組成物を、T-ダイコーティング等の塗布方法にてフィルム状に成形し、この成形フィルムに電子線を照射し、上記重合体及び共重合体の分子間に架橋構造を導入し、フィルム状の本発明の接着剤を得ることができる。

10

#### 【0062】

本発明の接着剤組成物は、好ましくは、100 $\mu$ m未満の厚さをもった薄膜もしくはフィルム状の接着剤、すなわち、フィルム接着剤を提供する。本発明の接着剤組成物に由来するフィルム接着剤は、熱接着タイプの接着材料として有利な使用形態あり、同時に前述の従来のホットメルト接着剤が有する問題を解決できる。このフィルム接着剤は、例えば、2枚の被着体の間にそれを挟み、所定の温度で熱圧着を行うだけで容易に熱接着し、さらに所定温度、所定時間のポストキュア処理を施すことにより、すぐれた接着性能を発揮する。硬化反応は、120以上の範囲の温度で進行し、1分~24時間にわたる加熱(圧着時の加熱またはポストキュア)により、十分な接着力(たとえば、4~15kg/25mm以上)を発現することができる。120の温度での硬化反応速度は、緩やかであるものの、十分な時間(例えば、10時間以上)をかければ所望の接着性能を発揮させることが可能である。また、硬化時間を短縮するには、130~300の範囲にて加熱すればよい。

20

#### 【0063】

フィルム接着剤は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、前述の各成分を含有する本発明の接着剤組成物を調製する。次に、その接着剤組成物を、剥離紙(ライナー)等の基材の上にメルトコーティングし、フィルム状の接着剤組成物を形成する。最後に、フィルム状の接着剤組成物に電子線を照射し、エチレン単位を含む重合体及び共重合体の分子間の架橋構造を形成し、本発明の接着剤組成物からなるフィルム接着剤を製造する。本発明の接着剤を製造するための接着剤組成物の調製は、通常、その原料となる成分を、混練または混合装置を用いて行い、実質的に均一になるまで混合する。このような装置には、ニーダー、ロールミル、押出機、プラネタリーミキサー、ホモミキサー等が使用できる。混合時の温度および時間は、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体とロジンとの反応が実質的に進行しないように選択され、通常20~120の範囲の温度、1分~2時間の範囲の時間で行う。

30

#### 【0064】

接着剤組成物の、120、6.28rad/秒の条件にて測定される複素粘性率<sup>\*</sup>は、好適には500~1,000,000ポイズ(poise)、特に好適には1,200~10,000ポイズの範囲である。複素粘性率<sup>\*</sup>が低すぎると所定の厚みに成形(コーティングを含む)するのが困難になるおそれがあり、反対に高すぎると連続的に成形することが困難になるおそれがある。

40

#### 【0065】

メルトコーティングは、通常60~120の範囲の温度にて行う。コーティングには、ナイフコーター、ダイコーター等の通常の塗布手段を用いる。また、押出法により基材を用いずにフィルム状接着剤組成物を形成することもできる。電子線照射は、電子線加速器を用い、通常150~500kVの範囲の加速電圧、通常10~400kGyの範囲の照射量にて行う。

50

## 【0066】

フィルム接着剤の厚みは、好適には100 $\mu$ m未満、特に好適には5~80 $\mu$ mの範囲である。本発明のフィルム接着剤は、このような薄膜状態でも十分に使用することができるという点で、注目に値する。もちろん、接着剤としての特性や信頼性が低下することもないので、必要ならば、100 $\mu$ m以上の厚さで使用してもよい。

## 【0067】

通常、フィルム接着剤の接着面の、片面または両面をライナーで保護して製品化する。また、接着面の粘着性が比較的低い場合、ライナーを備え付けることなく製品化することもできる。ライナー付きフィルム接着剤は、例えば、次のようにして使用する。まず、ライナー付き接着フィルムからライナーを除去し、第1の被着体と、第2の被着体との間に接着フィルムを挟み、第1の被着体、フィルム接着剤、および第2の被着体とがこの順に積層された積層体を形成する。続いて、その積層体を80~300の範囲の温度、0.1~100kg/cm<sup>2</sup>の範囲の圧力にて熱圧着操作を行い、これら3者が互いに密着した接着構造を形成する。この方法によれば、2つの被着体を、0.1~30秒の範囲の時間で十分な接着力で接着することができる。

10

## 【0068】

本発明のフィルム接着剤は、上記のような熱圧着だけでも十分な接着力を発揮するのはいうまでもないが、さらに接着力を高めたい場合はポストキュアを行う。すなわち、上記の接着方法において、上記接着構造に対して通常120以上、好適には130~300の範囲の温度、1分~24時間の範囲の時間にてポストキュアを施す。ポストキュア工程の時間短縮のため、特に好適な条件は140~200、30分~3時間である。この方法は、本発明のフィルム接着剤を用いた接着方法として最良の実施形態の1つである。また、上記フィルム接着剤に代えて、第1または第2の被着体の表面に、接着剤組成物を直接コーティングし、電子線を照射して接着剤組成物の層を形成し、上記接着構造を形成することもできる。

20

## 【0069】

本発明の接着剤組成物又はフィルム接着剤は、IC部品とプリント回路基板との接着など、電子部品等のICパッケージの製造工程において、特に好適に用いることができる。この他、フッ素系ポリマー、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂等のポリマー被着体どうし、または、ポリマー被着体と他の材料(繊維、金属、シリコン等の半導体、セラミック、ガラス等)からなる物品との接着にも好適に使用できる。例えば、金属の具体例としては、銅、鉄、ニッケル、金、銀、アルミニウム、タングステン、モリブデン、白金等を挙げることができる。本発明の接着剤組成物又はフィルム接着剤は、比較的低温で熱圧着可能であり、また、比較的低温、短時間にてポストキュアを行うだけで十分な接着力を発現する。したがって、耐熱性が比較的低い被着体の接着に適している。

30

## 【0070】

また、本発明の接着剤組成物の調製では、出発原料にモノマーを用いた重合工程を含まない。したがって、組成物中に残存する未反応モノマーやモノマー由来の揮発性有機物を可及的に少なくすることができる。すなわち、はんだリフロー時に生じる揮発性成分による発泡や、使用者が比較的不快に感じるモノマー臭気の発生を効果的に防止することができる。一方、本発明の接着剤組成物を、ポリマーフィルム、繊維布、金属箔等の基材に固着させた接着剤層として使用すれば、熱圧着可能な接着テープとして使用できる。また、本発明による接着剤組成物は、接着剤用途の他、シール材としても使用できる。

40

## 【0071】

## 【実施例】

引き続き、本発明をその実施例を参照して説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものでないことは言うまでもない。

出発成分：

本例では、接着剤組成物の調製のため、次のような接着剤成分を使用した。なお、下記の

50

第1表では、簡略化のため、下記の商品名を参照して化合物名の説明に代えることとする。

エチレン - グリシジルメタクリレート共重合体...

MFR : 300 g / 10分、商品名「ボンドファーストCG5001」、住友化学製。

低密度ポリエチレン...

MFR : 70 g / 10分、商品名「ミラソンFL60」、三井化学製。

エチレン - オレフィン共重合体...

MFR : 30 g / 10分、商品名「Engage 8407」、デュポン・ダウ社製。

アクリル酸変性ロジン...

酸価 : 240 mg K<sub>2</sub>H / g、商品名「KE604」、荒川化学製。

10

4 - ヒドロキシベンゾフェノン (4HBP) ...

東京化成製。

#### 実施例 1 ~ 3

接着剤成分を下記の第1表に記載の配合量(重量部)でブラベンダー社製のミキサーに投入し、均一に混練した。混練条件は、120、30 rpm、そして10分間であった。得られた塊状混練物を2枚のポリエステルフィルムの間挟み、130 でプレスして、次のような2種類のフィルム接着剤：

(1) 電気特性測定用の厚さ300 μmのフィルム接着剤

(2) 接着力測定用の厚さ30 μmのフィルム接着剤

を作製した。

20

#### 【0072】

次いで、2枚のポリエステルフィルムによってサンドイッチされたフィルム接着剤から1枚のポリエステルフィルムを剥離し、露出したフィルム接着剤に紫外線照射を施した。ここで使用した紫外線照射装置は、商品名「ユニキュアUV C183」(ウシオ電機製)であり、照射条件は、80 W / cm<sup>2</sup> 及び6000 mJ / cm<sup>2</sup> であった。

〔評価試験I〕

上記のようにして作製したポリエステルフィルム付きのフィルム接着剤を使用して、下記の手順に従って電気特性及び接着力を測定した。

(1) 電気特性の測定

本例では、それぞれのフィルム接着剤の電気特性を誘電率 と誘電正接  $\tan \delta$  に関して測定した。

30

#### 【0073】

片面をポリエステルフィルムで支持されたフィルム接着剤の露出面を再びもう1枚のポリエステルフィルムで覆い、ポリエステルフィルム / フィルム接着剤 / ポリエステルフィルムの3層からなる積層体を150 で2時間ポストキュアした。

#### 【0074】

フィルム接着剤からポリエステルフィルムを剥離した後、室温での1 GHz の誘電率 と誘電正接  $\tan \delta$  をヒューレット・パッカー社製の「誘電体測定用電極(品番)HP16451B」と同社製の「インピータンスアナライザー(品番)4192A」を用いて測定した。下記の第1表に記載のような測定結果が得られた。

40

(2) 接着力の測定

フィルム接着剤から、サイズ：10 mm × 30 mmの矩形サンプルを2枚切り出した。このサンプルを銅板(長さ30 mm × 幅25 mm × 厚さ500 μm)の上に接着剤面が下になるように載置し、120 でラミネートした。

#### 【0075】

フィルム接着剤を覆ったポリエステルフィルムを剥離した後、サイズ：10 mm × 100 mmに切り出した厚さ50 μmのポリイミドフィルム(2枚)をフィルム接着剤に重ね合わせ、200、5 N(ニュートン) / cm<sup>2</sup> にて20秒間にわたって熱圧着した。得られた銅板 / フィルム接着剤 / ポリイミドフィルムの3層からなる積層体を形成し、この積層体を150 で2時間ポストキュアした。

50

## 【0076】

ポストキュア後の積層体を引張り試験機（商品名「RTM-100」、Toyoda Baidwin社製）に架け、50mm/分の引張り速度で90度剥離力（ポリイミドフィルムとフィルム接着剤との界面剥離力）を測定し、測定値の最大値をもって剥離接着力とした。添付の図1にグラフaで示すような測定結果（初期の接着力）が得られた。

## 【0077】

次いで、フィルム接着剤の耐熱接着寿命を測定するため、上記のようにして作製したポストキュア後の積層体を125のオープンに入れて、168時間にわたって熱処理した。熱処理後の積層体について、上記と同様な手法に従って90度剥離力を測定したところ、添付の図1にグラフbで示すような測定結果（168時間経時後の接着力）が得られた。

10

## 【0078】

さらに続けて、実施例2において、上記のようにして作製したポストキュア後の積層体を125のオープンに入れて、500時間にわたって熱処理した。熱処理後の積層体について、上記と同様な手法に従って90度剥離力を測定したところ、添付の図1にグラフcで示すような測定結果（500時間経時後の接着力）が得られた。

## 〔評価試験II〕

実施例2において作製したポリエステルフィルム付きのフィルム接着剤を使用して、下記の手順に従ってはんだ耐熱性（耐熱接着力）を測定した。

## 【0079】

フィルム接着剤から、サイズ：10mm×30mmの矩形サンプルを2枚切り出した。このサンプルを銅板（長さ30mm×幅25mm×厚さ500μm）の上に接着剤面が下になるように載置し、120でラミネートした。

20

## 【0080】

フィルム接着剤を覆ったポリエステルフィルムを剥離した後、サイズ：10mm×100mmに切り出した厚さ18μmの銅箔をフィルム接着剤に重ね合わせ、200、5N（ニュートン）/cm<sup>2</sup>にて20秒間にわたって熱圧着した。得られた銅板/フィルム接着剤/銅箔の3層からなる積層体を形成し、この積層体を150で2時間ポストキュアした。

## 【0081】

ポストキュア後の積層体を引張り試験機（商品名「RTM-100」、Toyoda Baidwin社製）に架け、50mm/分の引張り速度で90度剥離力（銅箔とフィルム接着剤との界面剥離力）を測定し、測定値の最大値をもって剥離接着力とした。6.2N/cmの90度剥離力（初期の接着力）が得られた。

30

## 【0082】

次いで、フィルム接着剤のはんだ耐熱性を測定するため、上記のようにして作製したポストキュア後の積層体を銅板を下にして260のホットプレート上に載置し、30秒間にわたって熱処理した。熱処理後の積層体について、上記と同様な手法に従って90度剥離力を測定したところ、7.9N/cmの90度剥離接着力（熱処理後の接着力）が得られた。すなわち、このフィルム接着剤は、はんだリフロー相当の高い温度をかけられたとしても、その良好な接着力を維持できることがわかる。

40

比較例1

前記実施例1に記載の手法を繰り返したが、本例では、比較のため、下記の第1表に記載するように、エチレン-オレフィン共重合体（商品名「Engage8407」）の添加を省略し、低密度ポリエチレン（商品名「ミラソンFL60」）の配合量を45重量部から60重量部に変更した。

## 【0083】

前記実施例1と同様に電気特性及び接着力を測定したところ、下記の第1表に記載し、かつ図1にプロットするような測定結果が得られた。なお、図1において、グラフaは初期の接着力を示し、グラフbは168時間経時後の接着力を示す。

## 【0084】

50

【表 1】

第 1 表

例番号	接着剤組成物の成分（重量部）					電気特性	
	CG5001	FL60	Engage8407	KE604	4HBP	誘電率	誘電正接
実施例 1	30	45	15	2.1	0.5	2.45	0.010
実施例 2	30	30	30	2.1	0.5	2.42	0.010
実施例 3	30	15	45	2.1	0.5	2.39	0.010
比較例 1	30	60	-	2.1	0.5	2.44	0.010

10

## 【0085】

上記第 1 表の測定結果から理解されるように、いずれの実施例も良好な電気特性（低誘電率及び低誘電正接）を示した。

## 【0086】

また、図 1 にプロットした測定結果から理解されるように、実施例 1～3 に記載のように低密度ポリエチレンとエチレン-オレフィン共重合体を同時に含む接着剤組成物の場合、ポストキュア後の接着力が 10 N/cm 以上であり、満足すべきものであった。また、耐熱性を評価するために 125 で 168 時間にわたって熱処理した後の接着力は、5 N/cm 以上であり、これも満足すべきものであった。さらに、125 で 500 時間にわたって熱処理した後の接着力も、125 で 168 時間にわたって熱処理した後の接着力に比較可能な程度に良好であった。これらの満足すべき接着力とは対照的に、比較例 1 の場合、ポストキュア後の接着力において顕著な低下が認められた。

20

## 【0087】

## 【発明の効果】

以上に詳細に説明したように、本発明によれば、誘電率及び誘電正接が低く、ポストキュアが可能な、ポリエチレン系重合体を含む熱硬化性接着剤組成物を提供することができる。

30

## 【0088】

また、この接着剤組成物は、耐熱性、化学的安定性、低吸湿性、低イオン汚染性、耐熱リフロー性に優れている。

## 【0089】

さらに、この接着剤組成物は、薄膜あるいはフィルムの形で使用でき、よって、半導体装置を始めとした各種の電子装置やその他の装置、例えば高周波 IC パッケージ、プリント配線基板等の製造において有利に使用することができる。

## 【0090】

さらにまた、この接着剤組成物は、初期段階のみならず、高温環境下で長期間にわたって連続的に使用した時にも高い接着力を維持できる。

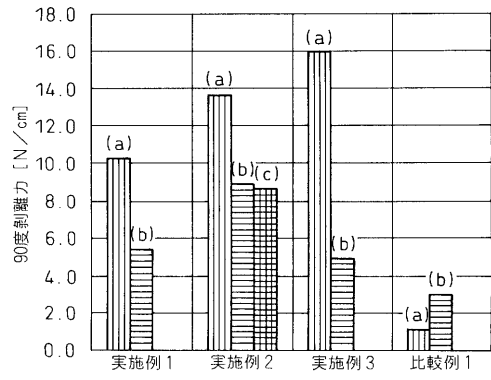
40

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例における接着力測定結果をプロットしたグラフである。

【 図 1 】

図 1



---

フロントページの続き

- (74)代理人 100081330  
弁理士 樋口 外治
- (72)発明者 鳥海 尚之  
神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内
- (72)発明者 川手 恒一郎  
神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内
- (72)発明者 藤田 淳  
神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内
- (72)発明者 石井 栄美  
神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内
- Fターム(参考) 4J040 BA202 DA022 DA031 DA042 EC231 JB02 KA16