

(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2014-177632
(P2014-177632A)

(43) 公開日 平成26年9月25日(2014.9.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 183/04 (2006.01)	C09J 183/04	4J004
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02	4J040
C08G 77/20 (2006.01)	C08G 77/20	4J246
C08G 77/14 (2006.01)	C08G 77/14	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-79036 (P2014-79036)	(71) 出願人	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町23番23号
(22) 出願日	平成26年4月7日(2014.4.7)	(74) 代理人	100108419 弁理士 大石 治仁
(62) 分割の表示	特願2008-51581 (P2008-51581) の分割	(72) 発明者	別府 史織 東京都板橋区本町23-23 リンテック 株式会社内
原出願日	平成20年3月3日(2008.3.3)	(72) 発明者	榎尾 幹広 東京都板橋区本町23-23 リンテック 株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-52993 (P2007-52993)	(72) 発明者	杉崎 俊夫 東京都板橋区本町23-23 リンテック 株式会社内
(32) 優先日	平成19年3月2日(2007.3.2)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

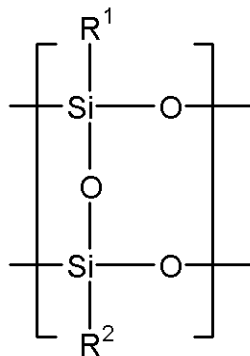
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラダー型ポリシルセスキオキサンを含有する接着剤及び接着シート

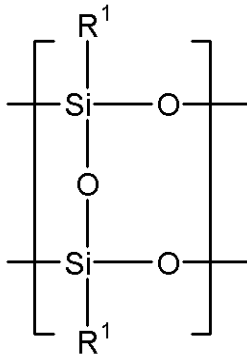
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 金属や合成樹脂を強固に接着する接着剤を提供する。

【解決手段】 下記(A)成分、(B)成分、及び(C)成分からなる接着剤。(A)成分：分子内に、下記(i)の繰り返し単位、及び/又は(ii)の繰り返し単位を有するラダー型ポリシルセスキオキサンの一種、或いは二種以上



(i)



(ii)

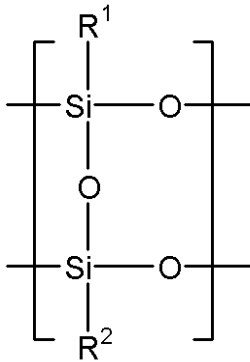
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

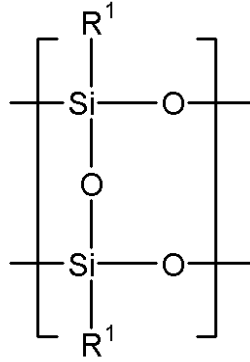
下記 (A) 成分、(B) 成分、および (C) 成分からなることを特徴とする接着剤。

(A) 成分：分子内に、分子内に、下記 (i) で示される繰り返し単位、(ii) で示される繰り返し単位、または、(i) および (ii) で示される繰り返し単位を有するポリシロセスキオキサン化合物の一種若しくは二種以上

【化 1】



(i)



(ii)

〔式中、 R^1 は重合性官能基を有する基を表し、 R^2 は、 R^1 で表される基；

エポキシ基、グリシジルオキシ基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、シアノ基、メルカプト基、オキソ基、アセトアセトキシ基、および、置換されていてもよいアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも一種の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；

エポキシ基、グリシジルオキシ基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、シアノ基、メルカプト基、オキソ基、アセトアセトキシ基、および、置換されていてもよいアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも一種の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基；または、

ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基および炭素数 1 ~ 6 のアルキル基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基；を表す。〕

(B) 成分：硬化剤

(C) 成分：溶剤

【請求項 2】

前記 R^1 の重合性官能基が、エポキシ基、グリシジルオキシ基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基またはビニル基である請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 3】

前記 R^1 が、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、または置換基を有していてもよいフェニレン基に、前記重合性官能基が結合した基である請求項 1 または 2 に記載の接着剤。

【請求項 4】

接着する材料が、ガラス、セラミックス、金属および合成樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の接着剤。

【請求項 5】

前記金属が、銅、アルミニウム、金、白金およびこれらの金属の合金のうちのいずれかである請求項 4 に記載の接着剤。

【請求項 6】

基材の少なくとも一方の面に、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の接着剤を用いて形成さ

10

20

30

40

50

れた接着剤層を有する接着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラダー型ポリシルセスキオキサンを含有する、金属や合成樹脂を強固に接着する接着剤、及びこの接着剤を用いて形成された接着剤層を有する接着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、絶縁性基材の表面に回路が形成されたプリント配線板が、電子部品や半導体素子に広く用いられている。近年においては、電子機器の小型化、高機能化の要求に伴い、該プリント配線板に対しては、回路の高密度化、薄型化が要望されている。

10

【0003】

このような微細回路を実現する高精細プリント配線板の製造方法としては、セミアディティブ法と呼ばれる方法が提案されている。この方法は、高分子材料よりなる絶縁基板の表面に無電解銅めっきを行い、無電解めっきにより形成された銅薄層をエッチング除去して回路パターンを形成するため、微細な回路パターンを精度良く形成することが可能となる。

【0004】

しかしながら、セミアディティブ法においては、絶縁基板と回路パターンとの間に無電解めっきによる銅薄層が存在するが、この層は本質的には絶縁基板に対する接着性を有さない。そのため、絶縁基板表面の凹凸が比較的大きい場合には、回路パターンと絶縁基板間の接着は銅薄層のアンカー効果により良好に保たれるものの、絶縁基板として表面平滑なものを用いた場合、接着性が不十分であり、形成された回路の基板に対する接着強度が十分ではないという問題がある。

20

【0005】

そこで、回路の接着強度を向上させる目的で、絶縁基板の表面を粗面化することが行われている（特許文献1等）。

このような絶縁基板表面の凹凸は、形成される回路パターンのライン/スペースの値が大きい場合には問題となりにくい、より精細な回路パターンを形成する場合には、高密度の極細線回路線が、絶縁基板表面の凹凸の影響を受けることになる。

30

【0006】

上述のように、近年においては、プリント配線板に形成する回路の高密度化、薄型化が要望されており、平滑性を有する絶縁基板を用いる場合においても、接着性が低下しない回路形成技術が切望されている。

【0007】

本発明に関連して、ラダー型構造を有するポリシルセスキオキサンは、硬度、耐熱性、耐候性等に優れた薄膜を形成する高分子として知られている（特許文献2～5等）。

また、特許文献6には、水酸基を含有するポリオルガノシルセスキオキサン、アルコール性水酸基を有するアクリル共重合体樹脂、及びポリイソシアナート化合物を含有する樹脂組成物は、金属、特にアルミニウムとの密着性に優れることが開示されている。

40

しかしながら、特許文献2～6には、ラダー型構造を有するポリシルセスキオキサンが、金属や合成樹脂を強固に接着する接着剤となることは記載されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2003-49079号公報

【特許文献2】特開昭58-59222号公報

【特許文献3】特開平7-70321号公報

【特許文献4】特開平8-92374号公報

【特許文献5】特開平6-306173号公報

50

【特許文献6】特開平10-87834号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、ある種のラダー型ポリシルセスキオキサンを含有する、金属や合成樹脂を強固に接着する接着剤、及びこの接着剤を用いて形成された接着剤層を有する接着シートを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等の分子末端に重合性官能基を有するアルコキシシラン化合物を縮重合することにより、ラダー型ポリシルセスキオキサンを合成した。そして、このものに、2-エチル-4-メチルイミダゾール等の硬化剤を添加して得られる組成物は、金属や合成樹脂を強固に接着する接着剤となることを見出し、本発明を完成するに至った。

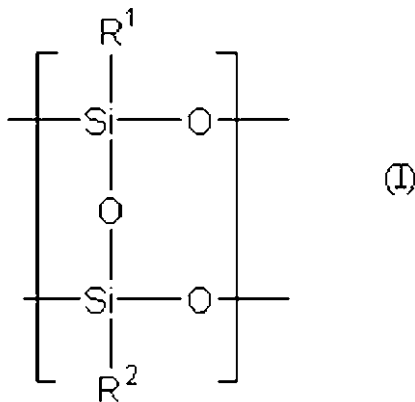
【0011】

かくして本発明の第1によれば、下記(1)~(6)の接着剤が提供される。

(1) 分子内に、式(I)

【0012】

【化1】



【0013】

〔式中、R¹は重合性官能基を有する基を表し、

R²は、R¹で表される基、置換基を有していてもよい炭素数1~6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1~6のアルコキシ基、または置換基を有していてもよいフェニル基を表す。〕

で示される繰り返し単位を有するラダー型ポリシルセスキオキサンを含有することを特徴とする接着剤。

【0014】

(2) 前記R¹の重合性官能基が、エポキシ基、グリシジルオキシ基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基またはビニル基である(1)に記載の接着剤。

(3) 前記R²が、エポキシ基、グリシジルオキシ基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、シアノ基、メルカプト基、オキソ基(=O)、アセトアセトキシ基〔CH₃C(=O)CH₂C(=O)O-〕、および、置換されていてもよいアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有していてもよい、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基またはフェニル基である(1)又は(2)に記載の接着剤。

【0015】

(4) 前記R¹が、置換基を有していてもよい炭素数1~6のアルキレン基、または置換

基を有していてもよいフェニレン基に、前記重合性官能基が結合した基である(1)~(3)のいずれかに記載の接着剤。

(5) 接着する材料が、ガラス、セラミックス、金属及び合成樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種である(1)~(4)のいずれかに記載の接着剤。

(6) 前記金属が、銅、アルミニウム、金、白金及びこれらの金属の合金のうちのいずれかである(5)に記載の接着剤。

【0016】

本発明の第2によれば、下記(7)の接着シートが提供される。

(7) 基材の少なくとも一方の面に、前記(1)~(4)のいずれかに記載の接着剤を用いて形成された接着剤層を有する接着シート。

【発明の効果】

【0017】

本発明の接着剤によれば、金属や合成樹脂を強固に接着することができる。

また、本発明の接着剤を用いて形成された接着剤層を有する接着シートは、各種接着対象材料に対する接着力に優れる。

本発明によれば、絶縁基板として表面平滑なものを用いて、その表面に金属からなる導体回路を形成した場合であっても、形成された回路は、基板に対して十分な接着強度を有する。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

1) 接着剤

本発明の接着剤は、分子内に、前記式(I)で示される繰り返し単位を有するラダー型ポリシルセスキオキサンを含有することを特徴とする。

【0019】

前記式(I)中、

R¹は、重合性官能基を有する基を表す。

重合性官能基は、光重合反応、熱重合反応、ラジカル重合反応、架橋反応を起こす性質を有する基である。

重合性官能基の具体例としては、エポキシ基、グリシジルオキシ基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基またはビニル基等が挙げられる。

【0020】

これらの中でも、前記R¹としては、より優れた接着力を有する接着剤が得られることから、エポキシ基やグリシジルオキシ基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基等の重合性官能基が、下記に示すような連結基と結合した基であることが特に好ましい。

【0021】

連結基は、ポリシルセスキオキサン分子中のSi原子と重合性官能基とを連結する基である。

連結基の具体例としては、置換基を有していてもよい炭素数1~6のアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよい炭素数1~6のアルキレン基と置換基を有していてもよいフェニレン基の組み合わせ等が挙げられる。

【0022】

前記置換基を有していてもよい炭素数1~6のアルキレン基のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。

【0023】

前記炭素数1~6のアルキレン基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0024】

前記置換基を有していてもよいフェニレン基のフェニレン基としては、o-フェニレン基、p-フェニレン基、m-フェニレン基等が挙げられる。

前記フェニレン基の置換基としては、ニトロ基；シアノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；等が挙げられる。

【0025】

また、連結基は、上述した、置換基を有していてもよい（炭素数1～6のアルキレン基、フェニレン基、及びこれらの組み合わせ）に、さらに、酸素原子を介して結合していてもよい。

10

【0026】

これらの中でも、本発明においては、前記R¹が、3-グリシジルオキシプロピル基または3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル基であるのが好ましい。

【0027】

R²は、R¹で表される基、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す。

【0028】

前記R²の置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基の炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。

20

【0029】

前記R²の置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基の炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。

【0030】

前記R²の炭素数1～6のアルキル基、及び炭素数1～6のアルコキシ基の置換基としては、エポキシ基、グリシジルオキシ基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、シアノ基、メルカプト基、オキソ基、アセトアセトキシ基、および、置換されていてもよいアミノ基等が挙げられる。

30

【0031】

前記フェニル基の置換基としては、ニトロ基；シアノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；等が挙げられる。

【0032】

前記R²の炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、及びフェニル基は、任意の位置に置換基を有していてもよく、又、同一または相異なる複数個の置換基を有していてもよい。

【0033】

これらの中でも、本発明においては、前記R²が、R¹で表される基、フェニル基、2-シアノエチル基、3-メルカプトプロピル基、3-(アセトアセトキシ)プロピル基、アセトアセトキシ基、又は3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル基のいずれかであることが好ましい。

40

【0034】

ポリシルセスキオキサン化合物(I)は、例えば、次のようにして製造することができる。すなわち、式(1)： $(R^1)_3Si(OR^4)_p(X^1)_{3-p}$ で表されるシラン化合物(以下、「シラン化合物(1)」と略記する。)及びシラン化合物(1)1質量部に対し、0～100倍量の、式(2)： $R^2Si(OR^5)_q(X^2)_{3-q}$ で表されるシラン化合物(以下、「シラン化合物(2)」と略記する。)を、酸触媒又は塩基触媒の存在下に縮合させることにより、ポリシルセスキオキサン化合物(I)を得ることができ

50

る。

【0035】

上記式(1)及び式(2)中、 R^1 及び R^2 は前記と同じ意味を表す。

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立してメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基等の炭素数1~6のアルキル基を表し、メチル基又はエチル基がそれぞれ好ましい。

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を表し、塩素原子がそれぞれ好ましい。

また、 p 及び q は0~3の整数を表す。

【0036】

シラン化合物(1)の具体例としては、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - グリシジルプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシジルプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物；

10

【0037】

アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン、
 2-アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-アクリロキシエチルトリエトキシシラン、
 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 4-アクリロキシブチルトリメトキシシラン、4-アクリロキシブチルトリエトキシシラン等のアクリロキシ基を有するアルコキシシラン化合物；

20

【0038】

メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、
 メタクリロキシメチルトリプロポキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、
 2-メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリプロポキシシラン、
 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 3-メタクリロキシブチルトリメトキシシラン、4-メタクリロキシブチルトリエトキシシラン等のメタクリロキシ基を有するアルコキシシラン化合物；

30

【0039】

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル基を有するアルコキシシラン化合物；等が挙げられる。

これらのシラン化合物(1)は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0040】

また、シラン化合物(2)の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、
 エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、
 n -プロピルトリエトキシシラン等のアルキル基を有するアルコキシシラン化合物；

40

【0041】

シアノメチルトリメトキシシラン、シアノメチルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、
 2-シアノエチルトリエトキシシラン、3-シアノプロピルトリメトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、
 4-シアノブチルトリメトキシシラン、4-シアノブチルトリエトキシシラン等のシアノ基を有するアルコキシシラン化合物；

【0042】

-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプト基を有するアルコキシシラン化合物；

【0043】

50

3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
(2 - アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) -
3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキ
シシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミ
ノ基を有するアルコキシシラン化合物；

【0044】

3 - (N, N - ジメチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3 - (N, N - ジメチル
アミノ)プロピルトリエトキシシラン等のジメチルアミノ基を有するアルコキシシラン化
合物；

【0045】

アセトアセトキシトリメトキシシラン、アセトアセトキシトリエトキシシラン、3 - アセ
トアセトキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アセトアセトキシプロピルトリエトキシ
シラン等のアセトアセトキシ基〔 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 〕を有するアル
コキシシラン化合物；

【0046】

アセトキシメチルトリメトキシシラン、アセトキシメチルトリエトキシシラン、3 - アセ
トキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アセトキシプロピルトリエトキシシラン等のア
セトキシ基を有するアルコキシシラン化合物；等が挙げられる。

これらのシラン化合物(2)は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いること
ができる。

【0047】

シラン化合物(1)とシラン化合物(2)との混合割合は任意に設定することができる
が、通常、質量比で、シラン化合物(1)：シラン化合物(2) = 100：0 ~ 1：99
の範囲である。

【0048】

ポリシルセスキオキサン化合物(I)を得る反応に用いる有機溶媒としては、例えば、
ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブ
ロピル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイ
ソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール
、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、イソブチ
ルアルコール、sec - ブチルアルコール、t - ブチルアルコール等のアルコール類；水
；等が挙げられる。

これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0049】

用いる酸触媒としては、塩酸、硫酸等の無機酸；p - トルエンスルホン酸、p - トルエン
スルホン酸1水和物、スルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、酢酸、蟻酸等
の有機酸が挙げられる。

【0050】

また用いる塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウ
ム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド
、カリウムメトキシド、カリウムt - ブトキシド、マグネシウムメトキシド、マグネシウ
ムエトキシド等の金属アルコキシド；メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン等の1
級アミン；ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン；トリエチルアミン、ジイソ
プロピルエチルアミン等の3級アミン；ピリジン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]
ウンデセ - 7 - エン(DBU)等の含窒素複素環化合物；等が挙げられる。

【0051】

酸触媒又は塩基触媒の使用量は、シラン化合物(1)100質量部に対して、通常、0
・001質量部 ~ 25質量部、好ましくは0・01質量部 ~ 20質量部の範囲である。

反応温度は、通常0 から用いられる溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは40 ~
130 の範囲である。反応温度があまりに低いと縮合反応の進行が不十分となる場合が

10

20

30

40

50

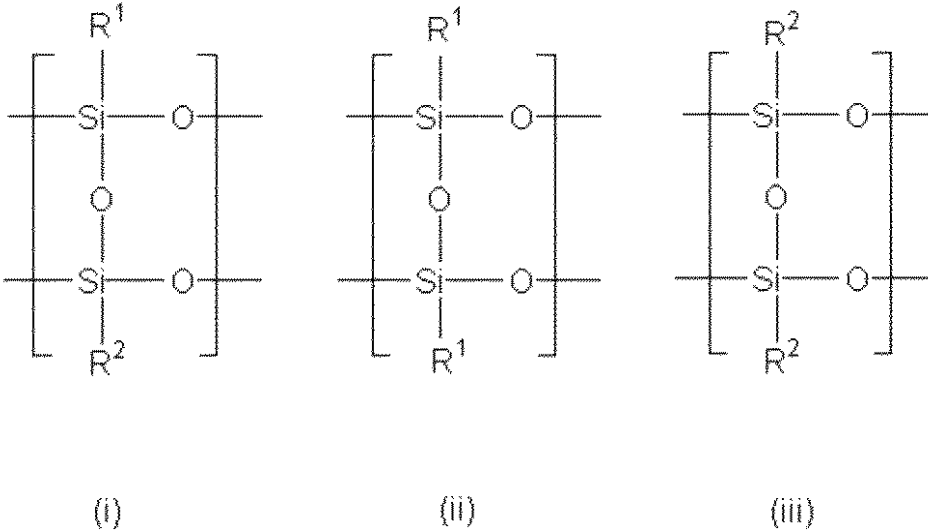
ある。一方、反応温度が高くなりすぎるとゲル化抑制が困難となる。反応は、通常数分から数時間で完結する。

【0052】

シラン化合物(1)及び/又はシラン化合物(2)から得られる(共)重縮合物の繰り返し単位は、下記式(i)~(iii)のいずれかで表される。

【0053】

【化2】



10

20

【0054】

(式中、R1及びR2は前記と同じ意味を表す。)

本発明に用いるポリシルセスキオキサン化合物(I)は、分子内に、少なくとも(i)及び/又は(ii)の繰り返し単位を有していれば特に制限されない。本発明に用いるポリシルセスキオキサン化合物(I)が、上記に示す(i)及び(ii)、(i)及び(ii)、(ii)及び(ii)、又は(i)、(ii)及び(ii)の繰り返し単位を有する共重合体の場合、この共重合体は、ランダム共重合体、部分ブロック共重合体、完全ブロック共重合体等、どのような共重縮合物であってもよい。さらには、上記(共)重合体のいずれか1種と(i)、(ii)及び(ii)の繰り返し単位を有する(共)重合体のうちのいずれか1種以上との混合物であってもよい。

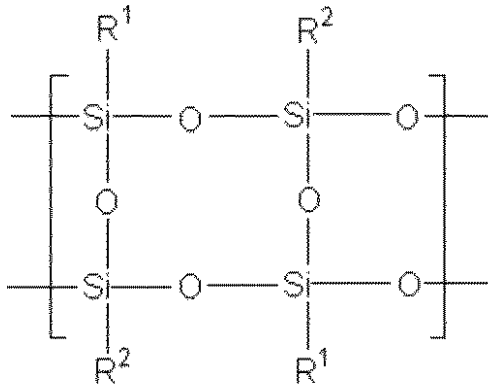
30

【0055】

また、本発明においては、前記(i)で表される繰り返し単位は、下記(iv)に示す繰り返し単位等であってもよい。

【0056】

【化 3】



(iv)

10

【0057】

以上のようにして、線状にのびたラダー構造と称される繰り返し単位構造を有するポリシルセスキオキサン化合物(I)を得ることができる。ラダー構造を有しているか否かは、例えば、反応生成物の赤外線吸収スペクトルやX線回折測定を行うことによって確認することができる。

20

【0058】

得られるポリシルセスキオキサン化合物(I)の数平均分子量(Mn)は、通常500~30,000、好ましくは1,000~20,000の範囲である。数平均分子量は、例えば、SEC(サイズ・エクスクルージョン・クロマトグラフィー)によるポリスチレン換算により求めることができる。

【0059】

また、ポリシルセスキオキサン化合物(I)の分子量分布(Mw/Mn)は、特に制限されないが、通常1.0~3.0、好ましくは1.1~2.0の範囲である。

【0060】

本発明の接着剤は、ポリシルセスキオキサン化合物(I)の1種又は2種以上を含有することを特徴とする。

30

本発明の接着剤は、ポリシルセスキオキサン化合物(I)に加えて、硬化剤を含有していてもよい。

【0061】

用いる硬化剤としては、熱硬化剤であっても光重合開始剤であってもよい。本発明においては、硬化剤は、ポリシルセスキオキサン化合物(I)が有する重合性官能基の種類によって使い分けることができる。

【0062】

例えば、ポリシルセスキオキサン化合物(I)がエポキシ基、グリシジルオキシ基を有する場合には、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-エチルイミダゾール-4-ジチオカルボン酸、2-メチルイミダゾール-4-カルボン酸、1-(2-アミノエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-エチル-4-チオカルバモイルイミダゾール等のイミダゾール類；ピラゾール、3-アミノ-4-シアノ-ピラゾール等のピラゾール類；1,2,4-トリアゾール、2-アミノ-1,2,4-トリアゾール、1,2-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール、1-メルカプト-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール類；2-アミノトリアジン、2,4-ジアミノ-6-(6-(2-(2メチル-1-イミダゾリル)エチル)トリアジン)、2,4,6

40

50

- トリメルカプト - s - トリアジン - トリソディウムソルト等のトリアジン類；等の熱硬化剤の使用が好ましい。これらの熱硬化剤の使用によって、ポリシルセスキオキサン化合物（I）を含有する接着剤を熱硬化させることができる。

【0063】

また、ポリシルセスキオキサン化合物（I）が、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基またはビニル基で表される基を有する場合には、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン等のベンジルジメチルケタール系化合物；1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン等の - ヒドロキシケトン系化合物；2 - メチル - 1 [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 等の - アミノケトン系化合物；ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイド等のビスアシルフォスフィンオキサイド系化合物、ビス (- 5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス (2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1 H - ピロール - 1 - イル) - フェニル) チタニウム等のメタロセン系化合物；2, 4 - ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン、2 - (3 - ジメチルアミノ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) 3, 4 - ジメチル - 9 H - チオキサントン - 9 - オン メソクロライド等のチオキサントン系化合物；等の光重合開始剤の使用が好ましい。

これらの光重合開始剤の使用によって、ポリシルセスキオキサン化合物（I）を含有する接着剤を光硬化させることができる。

硬化剤の添加量は、ポリシルセスキオキサン化合物（I）100質量部に対して、0.1 ~ 10質量部、好ましくは0.5 ~ 5質量部である。

【0064】

なお、本発明のポリシルセスキオキサン化合物（I）が、分子内に、重合性官能基（エポキシ基、グリシジルオキシ基等）と、該重合性官能基に対して硬化性を有する基（アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、メルカプト基等）を併せ持つ場合には硬化剤を添加しなくとも、硬化させることができる。

【0065】

本発明の接着剤は、ポリシルセスキオキサン化合物（I）、及び所望により硬化剤の所定量を適当な溶剤に溶解させることにより製造することができる。

【0066】

用いる溶剤としては、ポリシルセスキオキサン化合物（I）、及び硬化剤が溶解するものであれば、特に制限されない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、t - ブチルアルコール等のアルコール類；水；等が挙げられる。

これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0067】

本発明の接着剤が接着の対象とする材料としては、特に限定されないが、絶縁物質が好ましい。例えば、ソーダライムガラス、パイレックス（登録商標）ガラス等のガラス；セラミックス；銅、アルミニウム、金、白金及びこれらの金属の合金等の金属；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ポリア

ミド、アクリル樹脂、ノルボルネン系樹脂、シクロオレフィン樹脂、ガラスエポキシ樹脂等の合成樹脂；等が挙げられる。

【0068】

本発明の接着剤を用いることにより、接着の対象とする材料同士、特に、接着性を有さない金属層と絶縁層とを強固に接着させることができる。

すなわち、本発明の接着剤を接着の対象とする材料に塗布・乾燥した後、接着剤を硬化させて、接着の対象とする材料を強固に接着させることができる。

接着剤を硬化するには、接着剤が熱硬化性である場合には、必要により加圧下で、所定温度（100～200）に加熱することにより、また、接着剤が光硬化性である場合には、紫外線を照射（100～1000mJ/cm²）すればよい。

10

【0069】

2) 接着シート

本発明の接着シートは、本発明の接着剤を用いて形成された接着剤層を、基材の少なくとも一方の面上に有する。

【0070】

本発明の接着シートは、より具体的には、金属箔または合成樹脂等からなる基材の一方の面または両面に本発明の接着剤を塗布し、接着剤の塗膜を乾燥して接着剤層を形成する。所望により、接着剤層の表面に保護シートを貼り合わせることににより、運搬・保存に好適な接着シートを得ることができる。

20

【0071】

接着シートの基材としては、例えば、銅、アルミニウム、金、白金及びこれらの金属の合金等の金属箔、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリフェニレンスルフィドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリアミドフィルム、アクリル樹脂フィルム、ノルボルネン系樹脂フィルム、シクロオレフィン樹脂フィルム等の合成樹脂フィルム等が挙げられる。

30

【0072】

保護シートとしては、グラシン紙、コート紙、キャスト紙等の紙；ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等のポリエステルフィルム；ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム；等が挙げられる。これらの保護シートは、表面にシリコーン樹脂等の剥離剤を塗布したものであってもよい。

【0073】

接着シートの基材表面に本発明の接着剤を塗布する方法としては、特に限定されず、従来公知の塗工法が採用できる。塗工法としては、ブレードコーターや、ロールコーター、パーコーター、ダイコーター、スクリーン印刷機等を用いる方法が挙げられる。

40

【0074】

本発明の接着シートの使用方法は、本発明の接着シートを接着の対象とする材料に積層した後、用いる接着剤が熱硬化性である場合には、必要により加圧下で、所定温度（100～200）に加熱することにより、また、接着剤が光硬化性である場合には、紫外線を照射（100～1000mJ/cm²）することにより、接着剤を硬化させて接着を行うものである。

本発明によれば、平滑性を有する絶縁基板を用いる場合においても、接着性が低下しない回路形成技術が提供される。

【実施例】

【0075】

50

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。
ただし、本発明は以下の実施例によって何ら制限されるものではない。

【0076】

(合成例1)

3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (20 g、85 mmol) をトルエン (20 g) に溶解し、水 (10 g) 及びメタンスルホン酸 (0.82 g) を加え、室温にて24時間攪拌した。反応混合物から有機層を分取し、有機層からトルエンを減圧留去して、無色透明の粘稠液体を15 g得た。このものをポリシルセスキオキサンAとする。

ポリシルセスキオキサンAの数平均分子量 (Mn)、及びIRの特性吸収を第1表に示す。

10

【0077】

(合成例2)

合成例1において、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (20 g、85 mmol) に代えて、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (10 g、42 mmol)、及びフェニルトリメトキシシラン (8.4 g、42 mmol) を用いた以外は合成例1と同様にして、無色透明の粘稠液体を13 g得た。このものをポリシルセスキオキサンBとする。

ポリシルセスキオキサンBの数平均分子量 (Mn)、及びIRの特性吸収を第1表に示す。

20

【0078】

(合成例3)

合成例1において、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (20 g、85 mmol) に代えて、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (10 g、42 mmol)、及び2 - シアノエチルトリメトキシシラン (7.4 g、42 mmol) を用いた以外は合成例1と同様にして、無色透明の粘稠液体を13 g得た。このものをポリシルセスキオキサンCとする。

ポリシルセスキオキサンCの数平均分子量 (Mn)、及びIRの特性吸収を第1表に示す。

30

【0079】

(合成例4)

合成例1において、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (20 g、85 mmol) に代えて、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (10 g、42 mmol)、及びアセトアセトキシプロピルトリメトキシシラン (10.4 g、42 mmol) を用いた以外は合成例1と同様にして、無色透明の粘稠液体を15 g得た。このものをポリシルセスキオキサンDとする。

得られたポリシルセスキオキサンDの数平均分子量 (Mn)、及びIRの特性吸収を第1表に示す。

40

【0080】

(合成例5)

合成例1において、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (20 g、85 mmol) に代えて、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン (20 g、102 mmol) を用いた以外は合成例1と同様にして、無色透明の粘稠液体を15 g得た。このものをポリシルセスキオキサンEとする。

得られたポリシルセスキオキサンEの数平均分子量 (Mn)、及びIRの特性吸収を第1表に示す。

50

【0081】

(合成例6)

合成例1において、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (20 g、85 mmol) に代えて、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (10 g、42 mmol)、及び (N, N - ジメチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン (8.7 g、42 mmol)

50

1)を用いた以外は合成例1と同様にして、無色透明の粘稠液体を14g得た。このものをポリシルセスキオキサンFとする。

得られたポリシルセスキオキサンFの数平均分子量(Mn)、及びIRの特性吸収を第1表に示す。

【0082】

(合成例7)

合成例1において、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(20g、85mmol)に代えて、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(10g、42mmol)、及び2-シアノエチルトリメトキシシラン(7.0g、40mmol)を用いた以外は合成例1と同様にして、無色透明の粘稠液体を13g得た。このものをポリシルセスキオキサンGとする。

ポリシルセスキオキサンGの数平均分子量(Mn)、及びIRの特性吸収を第1表に示す。

【0083】

(合成例8)

合成例1において、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(20g、85mmol)に代えて、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(10g、40mmol)、及びアセトアセトキシトリメトキシシラン(9.9g、40mmol)を用いた以外は合成例1と同様にして、無色透明の粘稠液体を15g得た。このものをポリシルセスキオキサンHとする。

ポリシルセスキオキサンHの数平均分子量(Mn)、及びIRの特性吸収を第1表に示す。

【0084】

【表1】

第1表

ポリシルセスキオキサン	Mn	IR (cm ⁻¹)
A	2,200	3070、3050、2940、2870、1130
B	2,000	3070、3050、2940、2870、1590、1130、740
C	1,700	3070、3050、2940、2870、2100、1130
D	1,800	3070、3050、2940、2870、1720、1130
E	1,700	3070、3050、2940、2870、2600
F	1,900	3070、3050、2940、2870、1130
G	2,000	3070、3050、2940、2870、2100、1740、1600、1130
H	2,100	3070、3050、2940、2870、1740、1720、1600、1130

【0085】

(実施例1)

合成例1で得たポリシルセスキオキサンA(10g)をトルエン(20g)に溶解させ、触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール(0.2g)を加え、室温で3分間攪拌することにより、接着剤Aを得た。

次いで、接着剤Aを、厚み50μmのポリイミドフィルム(商品名:カプトン、東レ・デュポン社製)表面に、アプリケーターを使用して、乾燥後の厚みが20μmとなるように塗布し、100℃で1分間乾燥して溶媒を除去した。

次いで、厚み38μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにシリコーン系剥離処理を施した保護シート(商品名:PET3811、リンテック社製)を貼り合わせて、試験片A1を作製した。

【0086】

(実施例2)

実施例1において、ポリシルセスキオキサンA(10g)に代えて、ポリシルセスキオキサンB(10g)を用いた以外は実施例1と同様にして、接着剤B及び試験片B1を作製した。

【0087】

(実施例3)

実施例1において、ポリシルセスキオキサンA(10g)に代えて、ポリシルセスキオキサンC(10g)を用いた以外は実施例1と同様にして、接着剤C及び試験片C1を作製した。

10

【0088】

(実施例4)

実施例1において、ポリシルセスキオキサンA(10g)に代えて、ポリシルセスキオキサンD(10g)を用いた以外は実施例1と同様にして、接着剤D及び試験片D1を作製した。

【0089】

(実施例5)

実施例1において、ポリシルセスキオキサンA(10g)に代えて、ポリシルセスキオキサンA(5g)及びポリシルセスキオキサンE(5g)を使用し、かつ、触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール(0.2g)を加えない以外は実施例1と同様にして、接着剤E及び試験片E1を作製した。

20

【0090】

(実施例6)

実施例1において、ポリシルセスキオキサンA(10g)に代えて、ポリシルセスキオキサンB(5g)及びポリシルセスキオキサンE(5g)を使用し、かつ、触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール(0.2g)を加えない以外は実施例1と同様にして、接着剤F及び試験片F1を作製した。

【0091】

(実施例7)

実施例1において、ポリシルセスキオキサンA(10g)に代えて、ポリシルセスキオキサンF(10g)を使用し、かつ、触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール(0.2g)を加えない以外は実施例1と同様にして、接着剤G及び試験片G1を作製した。

30

【0092】

(実施例8)

合成例7で得たポリシルセスキオキサンG(10g)をトルエン(20g)に溶解させ、光重合開始剤(商品名:IRGACURE651、チバ・スペシャリティケミカルズ社製)(0.2g)を加え、全容を室温で1時間攪拌することにより、接着剤Hを得た。

次いで、接着剤Hを、厚み50 μ mのポリエチレンナフタレートフィルム(商品名:テオネックス、帝人デュポンフィルム社製)に、アプリケーションナーを使用して、乾燥後の厚みが20 μ mとなるように塗布し、100 $^{\circ}$ Cで1分間乾燥して溶媒を除去した。

40

次いで、厚み38 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムにシリコン系剥離処理を施した保護シート(商品名:PET3811、リンテック社製)を貼り合わせて、紫外線を照射(500mJ/cm²)して試験片H1を作製した。

【0093】

(実施例9)

実施例8において、ポリシルセスキオキサンG(10g)に代えて、ポリシルセスキオキサンH(10g)を使用する以外は実施例8と同様にして、接着剤I及び試験片I1を作製した。

【0094】

50

(接着力の評価試験)

実施例 1 ~ 9 で得た試験片 A 1 ~ I 1 を使用して、以下のようにして、J I S Z 0 2 3 7 に準じた接着力の評価試験を行った。

試験片 A 1 ~ I 1 のそれぞれを 2 0 m m 幅に切断したのち、保護シートをはがし、試験板に、2 k g 荷重のゴムロールを用いて室温にて圧着した。次いで、試験片 A 1 ~ G 1 については 1 6 0 で 3 0 分間放置し、試験片 H 1 , I 1 については、紫外線 (1 0 0 0 m J / c m 2) を照射してそれぞれ硬化させた。その後、試験片を端部から 1 8 0 度の方向に試験板から引き剥がして、その接着力を測定した。

測定結果を第 2 表に示す。

【 0 0 9 5 】

なお、第 2 表の試験板の種類欄中、1 は S U S 3 0 4 鋼板、2 はガラス板、3 はガラスエポキシ樹脂フィルム、4 はポリエチレンテレフタレートフィルム、5 は銅板をそれぞれ表す。

【 0 0 9 6 】

(碁盤目試験)

実施例 1 ~ 9 で得た試験片 A 1 ~ I 1 を使用して、以下のようにして、J I S K - 5 4 0 0 に準じた碁盤目評価試験を行った。

試験片 A 1 ~ G 1 については、保護シートを剥離除去後、1 6 0 で 3 0 分間放置し、試験片 H 1 , I 1 については、保護シートを剥離除去後、紫外線 (1 0 0 0 m J / c m 2) を照射して硬化させ、試験片 A 2 ~ I 2 をそれぞれ得た。碁盤目試験法 (J I S K - 5 4 0 0) に従って、各々の接着剤層の密着の程度を目視にて観察した。

目視観察の結果、接着剤層の脱落が認められない場合を ○ 、脱落が認められる場合を × として評価した。

評価結果を第 2 表に示す。

なお、第 2 表中「 B C 」は、接着力の評価試験を行った結果、強固に接着しているために基材破壊が起こったことを示す。

【 0 0 9 7 】

【 表 2 】

第 2 表

実施例	接着剤	試験片	接着力(N/20mm)					碁盤目試験	
			試験板					試験片	評価結果
			1	2	3	4	5		
1	A	A1	8.5	11.5(BC)	9.0	4.0	7.0	A2	○
2	B	B1	6.5	12.0	9.5	4.0	7.5	B2	○
3	C	C1	7.0(BC)	10.5(BC)	9.0	3.5	6.0(BC)	C2	○
4	D	D1	7.5(BC)	11.0	8.5(BC)	4.5	6.5	D2	○
5	E	E1	7.0	10.0	8.0(BC)	4.5	6.5(BC)	E2	○
6	F	F1	8.0	12.0(BC)	10.0	4.0	7.0	F2	○
7	G	G1	8.5	13.0	9.5	4.0	7.5(BC)	G2	○
8	H	H1	7.0	11.0(BC)	9.0	5.0	7.5	H2	○
9	I	I1	6.5	12.0	9.0	4.5	7.0	I2	○

【 0 0 9 8 】

第 2 表より、本発明の接着剤を使用して得られた実施例 1 ~ 9 の試験片 A 1 ~ I 1 (本

発明の接着シート)は、各種接着対象材料に対する優れた接着力を有していた。

フロントページの続き

(72)発明者 影山 俊文

横浜市金沢区六浦東 1 - 5 0 - 1 関東学院大学内

(72)発明者 守谷 治

横須賀市走水 1 - 1 0 - 2 0

Fターム(参考) 4J004 AA11 AB01 AB07

4J040 EK031 GA01 GA11 JA09 JB08 JB09 KA16 KA23 MA02 MA05
MA10

4J246 AA03 AB06 BA12X BA120 BB02X BB020 BB022 CA13U CA13X CA130
CA40X CA400 CA57X CA570 CA65X CA650 CA68X CA680 CA77X CA770
CA78X CA780 CA83X CA830 FA071 FA131 FA451 FB091 GB04 HA32
HA69

【要約の続き】

【選択図】なし