

(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
2024年3月14日(14.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/053614 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 7/30 (2018.01) C09J 133/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 163/02 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) C09J 163/04 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/032263

(22) 国際出願日: 2023年9月4日(04.09.2023)

(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 2022-140657 2022年9月5日(05.09.2022) JP

(71) 出願人: 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 神谷 昌克 (KANTANI, Masakatsu); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 櫻山 隆夫 (SAKURAYAMA, Takao); 〒1628001 東

京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 弘幸 (ITO, Hiroyuki); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 桜井 玲子 (SAKURAI, Reiko); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 吉野 修弘 (YOSHINO, Nobuhiro); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山下 昭彦, 外 (YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 V P O 京橋3階 東京セントラル特許事務所内 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, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: ADHESIVE SHEET, ADHESIVE AGENT COMPOSITION, AND STRUCTURE

(54) 発明の名称: 接着シート、接着剤組成物および構造物



(57) Abstract: The present disclosure provides an adhesive sheet which is used to attach a first member and a second member together, and in which the tensile elastic modulus of the first member is smaller than the tensile elastic modulus of the second member, the elongation at break of the adhesive sheet is at least 60%, the tensile elastic modulus of the adhesive sheet after being cured is equal to or greater than the tensile elastic modulus of the first member, and the tensile shear adhesion strength of the adhesive sheet after being cured is at least 10 MPa.

(57) 要約: 本開示においては、第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、上記第一部材の引張弾性率が、上記第二部材の引張弾性率よりも小さく、上記接着シートの破断時の伸びが60%以上であり、上記接着シートの硬化後の引張弾性率が、上記第一部材の引張弾性率以上であり、上記接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが10 MPa以上である、接着シートを提供する。

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.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 接着シート、接着剤組成物および構造物

技術分野

[0001] 本開示は、接着シート、接着剤組成物および構造物に関する。

背景技術

[0002] 2つの部材を接着する接着剤は、様々な分野で用いられている。近年、異種材料の接着に用いられる接着剤の開発が進められている。このような接着剤として、例えば特許文献1および特許文献2には、エポキシ樹脂系接着剤が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5888349号公報

特許文献2：特許第6067828号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 異種材料からなる2つの被着体の間に、接着剤組成物の硬化物からなる硬化接着層を有する構造物において、外力や温度変化により硬化接着層にはひずみが生じ得る。このとき、硬化接着層のひずみが大きいと、上記構造物において、被着体の位置ずれが起こる。

[0005] 例えば、ひずみセンサについて、ひずみセンサを接着剤により測定対象物に接着した場合、硬化接着層のひずみが大きいと、ひずみを正確に測定できないという問題がある。また、ひずみセンサを接着剤により起歪体に接着した場合も、硬化接着層のひずみが大きいと、ひずみを正確に測定できないという問題がある。これは誤作動の要因になる。

[0006] また、近年の電子機器の小型化、多機能化の流れの中、電子部品の高密度化が一層求められている。そのため、部品内蔵基板においては、電子部品の高密度化に伴い、高い位置精度が求められる。しかし、部品内蔵基板におい

て、電子部品を接着剤により接着した場合、硬化接着層のひずみが大きいと、電子部品がずれたり、傾いたりするおそれがある。電子部品のずれや傾きは、短絡の原因となり、層間接続の信頼性、絶縁性を低下させる。

[0007] 本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、硬化接着層のひずみによる被着体の位置ずれを抑制できる接着シートおよび接着剤組成物を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一実施形態は、接着シートの硬化後の引張弾性率が3.5 GPa以上であり、上記接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが10 MPa以上である、接着シートを提供する。

[0009] 本開示の他の実施形態は、接着シートの破断時の伸びが60%以上であり、上記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着シートを提供する。

[0010] 本開示の他の実施形態は、第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、上記第一部材の引張弾性率が、上記第二部材の引張弾性率よりも小さく、上記接着シートの破断時の伸びが60%以上であり、上記接着シートの硬化後の引張弾性率が、上記第一部材の引張弾性率以上であり、上記接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが10 MPa以上である、接着シートを提供する。

[0011] 本開示の他の実施形態は、第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、上記第一部材の引張弾性率が、上記第二部材の引張弾性率よりも小さく、上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、上記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着シートを提供する。

[0012] 本開示の他の実施形態は、第一部材と第二部材との接着に用いられる接着剤組成物であって、上記第一部材の引張弾性率が、上記第二部材の引張弾性率よりも小さく、上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、上記接着剤組成物が、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、上記接着剤組成物の固形分中の上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着剤組成物を提供する。

[0013] 本開示の他の実施形態は、第一部材と、第二部材と、上記第一部材および上記第二部材を接着する硬化接着層と、を有する構造物であって、上記第一部材が樹脂部材であり、上記硬化接着層の引張弾性率が3.5GPa以上であり、上記硬化接着層の引張りせん断接着強さが10MPa以上である、構造物を提供する。

発明の効果

[0014] 本開示においては、硬化接着層のひずみによる被着体の位置ずれを抑制できる接着シートおよび接着剤組成物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本開示における接着シートの一例を示す概略断面図である。

[図2]本開示における構造物の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 下記に、図面等を参照しながら本開示の実施の形態を説明する。ただし、本開示は多くの異なる態様で実施することが可能であり、下記に例示する実施の形態の記載内容に限定して解釈されない。また、図面は説明をより明確にするため、実際の形態に比べ、各部の幅、厚さ、形状等について模式的に表わされる場合があるが、あくまで一例であって、本開示の解釈を限定しない。また、本明細書と各図において、既出の図に関して前述したものと同様の要素には、同一の符号を付して、詳細な説明を適宜省略することがある。

[0017] 本明細書において、ある部材の上に他の部材を配置する態様を表現するに

あたり、単に「上に」あるいは「下に」と表記する場合、特に断りの無い限りは、ある部材に接するように、直上あるいは直下に他の部材を配置する場合と、ある部材の上方あるいは下方に、さらに別の部材を介して他の部材を配置する場合との両方を含む。また、本明細書において、ある部材の面に他の部材を配置する態様を表現するにあたり、単に「面に」と表記する場合、特に断りの無い限りは、ある部材に接するように、直上あるいは直下に他の部材を配置する場合と、ある部材の上方あるいは下方に、さらに別の部材を介して他の部材を配置する場合との両方を含む。

[0018] また、本明細書において、「シート」には、「フィルム」と呼ばれる部材も含まれる。また、「フィルム」には、「シート」と呼ばれる部材も含まれる。

[0019] 以下、本開示における接着シート、接着剤組成物および構造物について、詳細に説明する。

[0020] A. 接着シート

本開示における接着シートは、4つの実施態様を有する。以下、各実施態様について説明する。

[0021] 1. 接着シートの第1実施態様

本開示における接着シートの第1実施態様は、第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、上記第一部材の引張弾性率が、上記第二部材の引張弾性率よりも小さく、上記接着シートの破断時の伸びが60%以上であり、上記接着シートの硬化後の引張弾性率が、上記第一部材の引張弾性率以上であり、上記接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが10MPa以上である。

[0022] 図1は、本実施態様の接着シートを例示する概略断面図である。本実施態様の接着シート1は、図1に例示するように、通常、接着層のみを有する。接着シート1は、所定の物性を有している。

[0023] 本実施態様においては、第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートにおいて、第一部材の引張弾性率が、第二部材の引張弾性率よりも小さ

い場合に、接着シートの硬化後の引張弾性率が、第一部材の引張弾性率以上であることにより、接着シートの硬化後の剛性を高くできる。よって、第一部材と第二部材との間に、接着シートの硬化物からなる硬化接着層を有する構造物において、外力や温度変化により硬化接着層に生じるひずみを小さくできる。これにより、硬化接着層のひずみに起因して、第二部材に対する第一部材の位置ずれが生じるのを抑制できる。

[0024] ここで、接着シートの硬化後の剛性を高める手段としては、例えば、無機充填剤を添加することが考えられる。しかし、無機充填剤の添加により、接着シートの伸びや硬化後の接着強さが低下する傾向にある。接着シートの伸びが低いと、加工性が低下するため、例えば接着シートの切断時に、クラックまたは破断が生じる可能性がある。

[0025] これに対し、本実施態様においては、接着シートの破断時の伸びが所定の値以上であり、接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが所定の値以上である。よって、接着シートの硬化後の剛性を高めつつ、加工性を良好にし、硬化後の接着強さを向上できる。

[0026] 以下、本実施態様の接着シートの各構成について説明する。

[0027] 1. 接着シートの物性

(1) 破断時の伸び

本実施態様の接着シートの破断時の伸びは、60%以上であり、100%以上であることが好ましく、200%以上であることがより好ましい。上記破断時の伸びが上記範囲であることにより、加工性を向上できる。一方、上記破断時の伸びが小さすぎると、例えば接着シートの切断時に、クラックまたは破断が生じる可能性がある。また、上記破断時の伸びは、例えば、1000%以下であり、500%以下であってもよく、300%以下であってもよい。上記破断時の伸びが大きすぎると、接着シートが柔らかくなりすぎて、取り扱いが困難になる可能性がある。具体的には、上記破断時の伸びは、60%以上1000%以下であり、100%以上500%以下であってもよく、200%以上300%以下であってもよい。

[0028] ここで、接着シートの破断時の伸びは、J I S K 7 1 2 7 : 1 9 9 9 に準拠して測定する。具体的な測定条件を下記に示す。引張試験機としては、例えば、エー・アンド・デイ社製「テンシロン R T F 1 1 5 0」を使用する。

[0029] (測定条件)

- ・試験片：幅 1 5 m m、長さ 1 5 0 m m の短冊型
- ・チャック間距離：1 0 0 m m
- ・引張速度：1 0 0 m m / m i n
- ・温度：2 3 ℃
- ・湿度：5 0 % R H

[0030] また、破断時の伸びは、下記式により求められる。

$$\text{破断時の伸び (\%)} = (L - L_0) / L_0 \times 100$$

(上記式中、 L_0 は引張試験前の試料長さ、 L は破断時の試料長さ、である。)

[0031] 接着シートの破断時の伸びを制御する方法としては、例えば、接着シートがエポキシ樹脂系接着剤を含有する場合において、アクリル樹脂を含有させる方法が挙げられる。アクリル樹脂は、靱性を高め、接着シートの破断時の伸びを大きくできる。

[0032] (2) 硬化後の引張弾性率

本実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率は、第一部材の引張弾性率以上であり、第一部材の引張弾性率よりも大きいことが好ましい。本明細書において、第一部材の引張弾性率とは、第一部材の主要材料の引張弾性率をいう。すなわち、本実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率は、第一部材の主要材料の引張弾性率以上であり、第一部材の主要材料の引張弾性率よりも大きいことが好ましい。これにより、接着シートの硬化後の剛性を高くできる。よって、第一部材と第二部材との間に、接着シートの硬化物からなる硬化接着層を有する構造物において、外力や温度変化により硬化接着層にひずみが生じた場合に、硬化接着層のひずみを小さくできる。これにより、

硬化接着層に起因して、第二部材に対する第一部材の位置ずれが生じるのを抑制できる。

[0033] また、本実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率は、第一部材の引張弾性率以上であればよく、例えば、第二部材の引張弾性率以下であってもよく、第二部材の引張弾性率以上であってもよい。本明細書において、第二部材の引張弾性率とは、第二部材の主要材料の引張弾性率をいう。すなわち、本実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率は、第一部材の主要材料の引張弾性率以上であればよく、例えば、第二部材の主要材料の引張弾性率以下であってもよく、第二部材の主要材料の引張弾性率以上であってもよい。

[0034] なお、接着シートの硬化後の引張弾性率とは、MD方向の引張弾性率およびTD方向の引張弾性率の両方をいう。

[0035] MD方向とは、接着シートの製膜時における流れ方向をいう。TD方向とは、MD方向に対して垂直な方向をいう。例えば、接着シートが長尺状である場合、MD方向は接着シートの長さ方向、TD方向は接着シートの幅方向を示す。

[0036] ここで、接着シートの硬化後の引張弾性率は、JIS K7127:1999に準拠して測定する。具体的な測定条件を下記に示す。引張試験機としては、例えば、エー・アンド・デイ社製「テンシロンRTF1150」を使用する。

[0037] (測定条件)

- ・試験片：幅15mm、長さ150mmの短冊型
- ・チャック間距離：100mm
- ・引張速度：1mm/min
- ・温度：23℃
- ・湿度：50%RH

[0038] また、接着シートの硬化後の引張弾性率を測定する際、接着シートの硬化条件は、接着シートの材料に応じて適宜設定される。

[0039] 第一部材の主要材料は、第一部材の構成に応じて異なる。例えば、第一部

材が単一の部材で構成されている場合、第一部材の主要材料は、その単一の部材の主成分をいう。また、例えば、第一部材が複数の部材で構成されている場合、第一部材の主要材料とは、各部材の主成分の引張弾性率のうち、最も小さい引張弾性率を有する部材をいう。なお、主成分とは、最も多く含まれる成分をいう。

[0040] 第二部材の主要材料は、第二部材の構成に応じて異なる。例えば、第二部材が単一の部材で構成されている場合、第二部材の主要材料は、その単一の部材の主成分をいう。また、例えば、第二部材が複数の部材で構成されている場合、第二部材の主要材料とは、各部材の主成分の引張弾性率のうち、最も小さい引張弾性率を有する部材をいう。なお、主成分とは、最も多く含まれる成分をいう。

[0041] 第一部材の主要材料の引張弾性率は、第一部材の構成に応じて異なる。例えば、第一部材が単一の部材で構成されている場合、第一部材の主要材料の引張弾性率とは、その単一の部材の主成分の引張弾性率をいう。また、例えば、第一部材が複数の部材で構成されている場合、第一部材の主要材料の引張弾性率とは、各部材の主成分の引張弾性率のうち、最も小さい引張弾性率をいう。

[0042] また、第二部材の主要材料の引張弾性率は、第二部材の構成に応じて異なる。例えば、第二部材が単一の部材で構成されている場合、第二部材の主要材料の引張弾性率とは、その単一の部材の主成分の引張弾性率をいう。また、例えば、第二部材が複数の部材で構成されている場合、第二部材の主要材料の引張弾性率とは、各部材の主成分の引張弾性率のうち、最も小さい引張弾性率をいう。

[0043] 第一部材の主要材料の引張弾性率および第二部材の主要材料の引張弾性率は、文献値を採用する。例えば、「理科年表」（丸善出版）、機械工学便覧（日本機械学会）に記載の文献値を採用できる。なお、引張弾性率はヤング率とも称される。

[0044] 参考として、一部の材料の引張弾性率（ヤング率）を示す。

ポリイミド系樹脂：3.5 GPaから4.5 GPa

アルミニウム合金：65 GPaから80 GPa

ガラスエポキシ：20 GPaから30 GPa

[0045] なお、第一部材を構成する材料の分析方法としては、一般的な分析方法を適用でき、材料に応じて適宜選択される。第二部材を構成する材料の分析方法も同様とする。

[0046] 本実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率は、第一部材の主要材料の引張弾性率以上であればよく、第一部材の主要材料の引張弾性率に応じて適宜設定される。

[0047] 例えば、第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂である場合、接着シートの硬化後の引張弾性率は、例えば、3.5 GPa以上が好ましく、4.0 GPa以上がより好ましく、5.0 GPa以上がさらに好ましい。

[0048] 例えば、第一部材の主要材料がポリエステル樹脂である場合、接着シートの硬化後の引張弾性率は、例えば、3.0 GPa以上が好ましく、3.5 GPa以上がより好ましく、4.0 GPa以上がさらに好ましい。

[0049] また、本実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率の上限は、特に限定されないが、例えば、30 GPa以下であり、20 GPa以下であってもよく、10 GPa以下であってもよい。具体的には、第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂である場合、接着シートの硬化後の引張弾性率は、3.5 GPa以上30 GPa以下が好ましく、4.0 GPa以上20 GPa以下がより好ましく、5.0 GPa以上10 GPa以下がさらに好ましい。また、具体的には、第一部材の主要材料がポリエステル樹脂である場合、接着シートの硬化後の引張弾性率は、例えば、3.0 GPa以上30 GPa以下が好ましく、3.5 GPa以上20 GPa以下がより好ましく、4.0 GPa以上10 GPa以下がさらに好ましい。

[0050] 接着シートの硬化後の引張弾性率を制御する方法としては、例えば、無機充填剤を含有させる方法、接着シートの硬化後の架橋密度を調整する方法が挙げられる。

- [0051] 無機充填剤は、接着シートの硬化後の引張弾性率を大きくできる。
- [0052] 接着シートの硬化後の架橋密度を調整する方法においては、架橋密度が高くなると、引張弾性率が大きくなる傾向にある。接着シートの硬化後の架橋密度を調整する方法としては、例えば、多官能の樹脂成分を含有させる方法が挙げられる。
- [0053] (3) 硬化後の引張りせん断接着強さ
- 本実施態様の接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さは、10MPa以上であり、15MPa以上であることがより好ましく、20MPa以上であることがさらに好ましい。上記引張りせん断接着強さが上記範囲であることにより、優れた接着性が得られる。また、上記引張りせん断接着強さの上限は、特に限定されない。
- [0054] ここで、接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さは、JIS K6850：1999に準拠して測定する。被着材としては、厚さ25mm、大きさ100mm×16mm、標準調質、表面仕上げDの冷間圧延鋼板（SPCC-S D）を用いる。また、引張試験機としては、例えば、エー・アンド・デイ社製「テンシロンRTF1350」を使用する。具体的な測定条件を下記に示す。
- [0055] (測定条件)
- ・試験片：長さ187.5mm、幅25mm
 - ・引張速度：10mm/min
 - ・温度：23℃
 - ・湿度：50%RH
- [0056] 接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さを制御する方法としては、例えば、接着シートの硬化後の架橋密度を調整する方法が挙げられる。架橋密度が高くなると、引張りせん断接着強さが大きくなる傾向にある。接着シートの硬化後の架橋密度を調整する方法としては、例えば、多官能の樹脂成分を含有させる方法が挙げられる。
- [0057] (4) 硬化後の損失係数（ $\tan \delta$ ）のピーク値

本実施態様の接着シートの硬化後の損失係数 ($\tan \delta$) のピーク値は、例えば、 120°C 以上が好ましく、 130°C 以上であってもよく、 150°C 以上であってもよい。上記 $\tan \delta$ のピーク値が上記範囲であれば、耐熱性を向上できる。また、上記 $\tan \delta$ のピーク値は、例えば、 250°C 以下であり、 230°C 以下であってもよく、 200°C 以下であってもよい。具体的には、上記 $\tan \delta$ のピーク値は、 120°C 以上 250°C 以下であり、 130°C 以上 230°C 以下であってもよく、 150°C 以上 200°C 以下であってもよい。

[0058] ここで、接着シートの硬化後の $\tan \delta$ は、JIS K7244-1:1998に準拠する動的粘弾性測定 (DMA) によって測定し、下記式から求められる。

$$\text{損失係数} (\tan \delta) = \text{損失弾性率} (M''') / \text{貯蔵弾性率} (M')$$

[0059] 動的粘弾性測定装置としては、例えば、ティー・エイ・インスツルメント社製「RSA-III」を使用する。具体的な測定条件を下記に示す。

[0060] (測定条件)

- ・アタッチメントモード：圧縮モード
- ・周波数：1 Hz
- ・温度： -50°C ～ 300°C
- ・昇温速度： $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

[0061] なお、 $\tan \delta$ のピークが複数存在する場合は、高い温度の方を $\tan \delta$ のピーク値とする。

[0062] 接着シートの硬化後の $\tan \delta$ のピーク値を制御する方法としては、例えば、接着シートの硬化後の架橋密度を調整する方法が挙げられる。架橋密度が高くなると、 $\tan \delta$ のピーク値が大きくなる傾向にある。接着シートの硬化後の架橋密度を調整する方法としては、例えば、多官能の樹脂成分を含有させる方法が挙げられる。

[0063] 2. 接着シートの材料

本実施態様の接着シートは、熱硬化型接着剤を含有することが好ましい。

熱硬化型接着剤であれば、第一部材および第二部材が透明性を有さない場合でも適用可能である。

[0064] 本実施態様の接着シートは、エポキシ樹脂系接着剤を含有することが好ましい。具体的には、本実施態様の接着シートは、エポキシ樹脂と、硬化剤とを含有することが好ましい。一般に、エポキシ樹脂系接着剤は、硬化膜が硬く強靱であり、金属部材やガラス部材のように硬い素材の部材の接着に適している。また、エポキシ樹脂系接着剤は、一般に、耐熱性、絶縁性、耐薬品性等に優れており、硬化収縮が小さく、幅広い用途に使用できる。

[0065] 中でも、本実施態様の接着シートは、エポキシ樹脂と、硬化剤と、アクリル樹脂と、無機充填剤とを含有することが好ましい。アクリル樹脂が含有されていることにより、靱性が高くなるため、破断時の伸びが大きくなる傾向にある。また、無機充填剤が含有されていることにより、強度が高いため、硬化後の引張弾性率が大きくなる傾向にある。

[0066] 特に、エポキシ樹脂が、3官能以上のエポキシ樹脂を含むことが好ましい。3官能以上のエポキシ樹脂が含有されていることにより、硬化後において架橋密度が高くなるため、硬化後の引張弾性率および硬化後の引張りせん断接着強さが大きくなる傾向にある。

[0067] (1) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は、少なくとも1つ以上のエポキシ基またはグリシジル基を有し、硬化剤との併用により架橋重合反応を起こして硬化する化合物である。エポキシ樹脂には、少なくとも1つ以上のエポキシ基またはグリシジル基を有する単量体も含まれる。

[0068] エポキシ樹脂としては、例えば、芳香族系エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環系エポキシ樹脂が挙げられる。具体的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フ

エノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂が挙げられる。ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が挙げられる。ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。変性エポキシ樹脂としては、例えば、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0069] 中でも、ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂がより好ましい。ビスフェノール骨格を有する剛直なエポキシ樹脂が含有されていることにより、耐熱性を向上できる。

[0070] ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、ビスフェノール骨格の繰り返し単位の数によって、常温で液体の状態、または常温で固体の状態で存在できる。例えば、主鎖のビスフェノール骨格が0以上1以下であるビスフェノールA型エポキシ樹脂は、常温で液体である。また、主鎖のビスフェノール骨格が2以上10以下であるビスフェノールA型エポキシ樹脂は、常温で固体である。

[0071] エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、常温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂のみを含んでもよく、常温で液体のビスフェノールA型エポキシ樹脂のみを含んでもよく、常温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂と、常温で液体のビスフェノール型エポキシ樹脂とを含んでもよい。

[0072] 常温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂は、融点以上の温度になると、急速に融解して低粘度の液状に変化する。そのため、第一部材および第二部材を接着する際に、加熱によって接着剤組成物が第一部材および第二部材に密着し、固化することによって、接着剤組成物と第一部材および第二部材とが強固に接着する、また、このようなビスフェノールA型エポキシ樹脂は、硬化後において架橋密度が高くなるため、機械的強度が高く、耐薬品性

が良く、硬化性が高く、（自由体積が小さくなるため）吸湿性が小さくなる。よって、硬化後の接着強さを向上できる。

[0073] また、常温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂と、常温で固体のビスフェノール型エポキシ樹脂と併用することにより、機械的強度を保ちつつ、柔軟性や製膜性を向上できる。

[0074] エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とともに、上述したように、3官能以上のエポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0075] 3官能以上のエポキシ樹脂としては、例えば、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン構造を有するエポキシ樹脂、テトラキス（ヒドロキシフェニル）エタン構造を有するエポキシ樹脂、アミノフェノール構造を有するエポキシ樹脂、ビス（アミノフェニル）メタン構造を有するエポキシ樹脂が挙げられる。

[0076] ビスフェノールA型エポキシ樹脂と3官能以上のエポキシ樹脂との含有割合は、例えば、質量基準にて、1：1～3：1であり、75：65～115：65であってもよい。上記含有割合が上記範囲内であれば、硬化後において、常温での接着強さが向上するとともに、高温熱水環境下での接着強さも向上する。

[0077] エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂とともに、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。フェノールノボラック型エポキシ樹脂が含まれることにより、耐熱性を向上できる。

[0078] ビスフェノールA型エポキシ樹脂とフェノールノボラック型エポキシ樹脂との含有割合は、例えば、質量基準にて、100：50～100：20であり、100：40～100：30であってもよい。

[0079] エポキシ樹脂の含有量は、例えば、樹脂成分の合計量100質量部に対して、40質量部以上90質量部以下である。なお、樹脂成分には、エポキシ樹脂の他、後述のエポキシ変性シリコーン樹脂、アクリル樹脂が含まれる。

[0080] (2) エポキシ変性シリコーン樹脂

本実施態様の接着シートは、エポキシ変性シリコーン樹脂を含有してもよい。エポキシ変性シリコーン樹脂が含有されることにより、耐水性を向上できる。また、耐熱性と柔軟性（靱性）とを両立できる。

[0081] エポキシ変性シリコーン樹脂は、シリコーン樹脂の一部にエポキシ基またはエポキシ化合物が導入されたものをいう。シリコーン樹脂は、ポリオルガノシロキサン骨格を有する化合物である。シリコーン樹脂は、通常、主骨格（主鎖）部分が主としてオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、その主骨格が少なくとも1つのシラノール基を有する化合物である。このシラノール基とエポキシ化合物との付加反応によりエポキシ変性シリコーン樹脂が得られる。シリコーン樹脂の主骨格は、少なくとも1つのシラノール基を有していれば、分枝状の構造を有していてもよい。また、エポキシ変性シリコーン樹脂は、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂との反応物であってもよい。例えば、エポキシ変性シリコーン樹脂は、エポキシ樹脂骨格中のOH基とシラノールとが反応したものであってもよい。なお、上記反応物において、エポキシ樹脂の方が多くなり、見かけ上、エポキシ樹脂にシリコーンがぶら下がっているようなものであっても、エポキシ変性シリコーン樹脂とする。エポキシ変性シリコーン樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0082] エポキシ変性シリコーン樹脂としては、エポキシ変性シラン化合物の部分縮合物が挙げられる。エポキシ変性シラン化合物としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、(γ -グリシドキシプロピル)(メチル)ジメトキシシラン、(γ -グリシドキシプロピル)(エチル)ジメトキシシラン、(γ -グリシドキシプロピル)(メチル)ジエトキシシラン、(γ -グリシドキシプロピル)(エチル)ジエトキシシラン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル](メチル)ジメトキシシラン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキ

シル) エチル] (エチル) ジメトキシシラン、 [2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル] (メチル) ジエトキシシラン、 [2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル] (エチル) ジエトキシシラン、 (γ -グリシドキシプロピル) (メトキシ) ジメチルシラン、 (γ -グリシドキシプロピル) (メトキシ) ジエチルシラン、 (γ -グリシドキシプロピル) (エトキシ) ジメチルシラン、 (γ -グリシドキシプロピル) (エトキシ) ジエチルシラン、 [2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル] (メトキシ) ジメチルシラン、 [2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル] (メトキシ) ジエチルシラン、 [2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル] (エトキシ) ジメチルシラン、 [2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル] (エトキシ) ジエチルシランが挙げられる。エポキシ変性シリコーン樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0083] エポキシ変性シリコーン樹脂の含有量は、例えば、樹脂成分の合計量100質量部に対して、5質量部以上40質量部以下である。

[0084] (3) アクリル樹脂

本実施態様の接着シートは、上述したように、アクリル樹脂を含有することが好ましい。

[0085] アクリル樹脂は、エポキシ樹脂に対して相溶性を有することが好ましい。アクリル樹脂は、エポキシ樹脂と相溶するため、製膜性を向上できる。また、アクリル樹脂は、エポキシ樹脂と相溶するため、靱性を向上させやすい。そのため、破断時の伸びを大きくできる。また、硬化後の接着強さを向上できる。さらに、高い接着強さを保持できる。

[0086] ここで、硬化性接着シートにおいて、アクリル樹脂がエポキシ樹脂と相溶していることは、例えば、接着シートの表面または断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) または透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したときに、ミクロンサイズの島が発生していないことから確認できる。

[0087] アクリル樹脂は、アクリル酸エステル単量体の単独重合体であり、上記単

独重合体を2種以上含む混合成分であってもよく、2種以上のアクリル酸エステル単量体の共重合体であり、共重合体を1以上含む成分であってもよい。また、アクリル樹脂は、上記単独重合体と上記共重合体との混合成分であってもよい。具体的には、アクリル樹脂は、メタクリレートの重合体とアクリレートの重合体との混合物であってもよく、アクリレート-アクリレート、メタクリレート-メタクリレート、メタクリレート-アクリレート等のアクリル酸エステル重合体であってもよい。中でも、アクリル樹脂は、2種以上のアクリル酸エステル単量体の共重合体を含むことが好ましい。

[0088] なお、アクリル樹脂について、「アクリル酸」には、「メタクリル酸」も含まれる。

[0089] また、以下、「2種以上のアクリル酸エステル単量体の共重合体」を、「(メタ)アクリル酸エステル共重合体」と略称する場合がある。

[0090] (メタ)アクリル酸エステル共重合体を構成する単量体成分としては、例えば、特開2014-065889号公報に記載の単量体成分が挙げられる。上記単量体成分は、後述の極性基を有していてもよい。上記(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、例えば、エチルアクリレート-ブチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体、エチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体、ブチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体が挙げられる。

[0091] 上記(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、ブロック共重合体が好ましく、さらにメタクリレート-アクリレート共重合体等のアクリル系ブロック共重合体が好ましい。アクリル系ブロック共重合体を構成する(メタ)アクリレートとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジジルが挙げられる。

[0092] メタクリレート-アクリレート共重合体の具体例としては、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート(MMA-B A-M

MA) 共重合体等のアクリル系共重合体が挙げられる。なお、MMA-B A-MMA 共重合体には、ポリメチルメタクリレート-ポリブチルアクリレート-ポリメチルメタクリレート (PMMA-PBA-PMMA) のブロック共重合体も含まれる。

[0093] アクリル系共重合体は、極性基を有していなくてもよく、また一部に極性基を導入した変性物であってもよい。上記変性物は、エポキシ樹脂と相溶しやすいため、硬化後の接着強さがより向上する。極性基としては、例えば、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、ニトリル基、アミド基が挙げられる。

[0094] 中でも、アクリル樹脂は、ガラス転移温度 (T_g) が 10℃以下である第一重合体部分と、ガラス転移温度 (T_g) が 20℃以上である第二重合体部分とを有する (メタ) アクリル酸エステル共重合体であることが好ましい。このような (メタ) アクリル酸エステル共重合体は、柔らかいセグメントとなる第一重合体部分と、硬いセグメントとなる第二重合体部分とを有する。このような (メタ) アクリル酸エステル共重合体を添加することにより、硬化前および硬化後の靱性が向上するため、破断時の伸びを高めるとともに、硬化後の接着強さを向上できる。

[0095] 上記の効果の発現は、以下のように推定できる。上記 (メタ) アクリル酸エステル共重合体のような、柔らかいセグメントと、硬いセグメントとを併せ持つアクリル樹脂を用いることで、硬いセグメントが耐熱性に寄与し、柔らかいセグメントが靱性ないし柔軟性に寄与する。そのため、耐熱性、靱性、柔軟性が良好な接着シートが得られる。よって、破断時の伸びが大きくなり、優れた接着性が得られると考えられる。

[0096] 上記 (メタ) アクリル酸エステル共重合体に含まれる第一重合体部分および第二重合体部分の少なくとも一方は、エポキシ樹脂に対して相溶性を有する。第一重合体部分がエポキシ樹脂に対して相溶性を有する場合には、柔軟性を高めることができる。また、第二重合体部分がエポキシ樹脂に対して相溶性を有する場合には、凝集性や靱性を高めることができる。

[0097] 第一重合体部分または第二重合体部分の一方がエポキシ樹脂に対して相溶性を有しない場合、(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、エポキシ樹脂に対して相溶性を有する重合体部分である相溶部位と、エポキシ樹脂に対して相溶性を有しない重合体部分である非相溶部位とを有することになる。この場合、接着剤組成物に上記(メタ)アクリル酸エステル共重合体を添加すると、相溶部位がエポキシ樹脂と相溶し、非相溶部位がエポキシ樹脂と相溶しないため、微細な相分離が起こる。その結果、微細な海島構造が発現する。海島構造は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の種類、(メタ)アクリル酸エステル共重合体に含まれる第一重合体部分および第二重合体部分の相溶性、極性基導入による変性の有無によって異なる。例えば、エポキシ樹脂の硬化物および(メタ)アクリル酸エステル共重合体の相溶部位が海、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の非相溶部位が島であるような海島構造や、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の非相溶部位が海、エポキシ樹脂の硬化物および(メタ)アクリル酸エステル共重合体の相溶部位が島であるような海島構造、(メタ)アクリル酸エステル共重合体が海、エポキシ樹脂の硬化物が島であるような海島構造が挙げられる。このような海島構造を有することで、応力を分散させやすくすることができるので、界面破壊を避けることができ、硬化後に優れた接着性が得られる。

[0098] 上記(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、中でもブロック共重合体であることが好ましく、特に、相溶部位を重合体ブロックA、非相溶部位を重合体ブロックBとするA-B-Aブロック共重合体であることが好ましい。さらには、第一重合体部分が非相溶部位、第二重合体部分が相溶部位であり、第一重合体部分を重合体ブロックB、第二重合体部分を重合体ブロックAとするA-B-Aブロック共重合体であることが好ましい。アクリル樹脂としてこのようなA-B-Aブロック共重合体を用いることにより、エポキシ樹脂の硬化物および(メタ)アクリル酸エステル共重合体の相溶部位が海、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の非相溶部位が島であるような海島構造の場合には、島部分を小さくすることができる。また、(メタ)アクリル

酸エステル共重合体の非相溶部位が海、エポキシ樹脂の硬化物および（メタ）アクリル酸エステル共重合体の相溶部位が島であるような海島構造の場合や、（メタ）アクリル酸エステル共重合体が海、エポキシ樹脂の硬化物が島であるような海島構造の場合には、海部分を小さくすることができる。そのため、硬化後に、見かけ上、エポキシ樹脂およびアクリル樹脂が相溶した状態となる。このような見かけ上の相溶状態が発現されることにより、硬化後に、さらに応力を分散させやすくすることができるので、界面破壊を避けることができ、優れた接着強さを維持できる。

[0099] また、上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、第一重合体部分または第二重合体部分の一部に上述の極性基を導入した変性物であってもよい。エポキシ樹脂との相溶性が向上する。

[0100] 上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体に含まれる第一重合体部分の T_g は、 10°C 以下であり、 -150°C 以上、 10°C 以下であってもよく、 -130°C 以上、 0°C 以下であってもよく、 -110°C 以上、 -10°C 以下であってもよい。

[0101] なお、第一重合体部分の T_g は、「POLYMER HANDBOOK 第三版」（John Wiley & Sons, Inc. 発行）に記載された各単独重合体の T_g (K) を基にして、下記式で計算により求める。

$$1/T_g(K) = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$$

W_n ; 各単量体の質量分率

T_{gn} ; 各単量体の単独重合体の T_g (K) であり、ポリマーハンドブック (3rd Ed., J. Brandrup and E. H. Immergut, WILEY INTERSCIENCE) 中の値など、一般に公開されている掲載値を用いればよい。後述の第二重合体部分の T_g も同様である。

[0102] 上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体に含まれる第一重合体部分は、単独重合体であってもよく、共重合体であってもよいが、中でも単独重合体であることが好ましい。第一重合体部分を構成する単量体成分および重合体成分は、 T_g が所定の範囲である第一重合体部分を得ることができる単量体

成分および重合体成分であればよく、例えばアクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル単量体や、酢酸ビニル、アセタール、ウレタン等の他の単量体、上述の極性基を含む極性基含有単量体、EVA等の共重合体が挙げられる。

[0103] 上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体に含まれる第二重合体部分のTgは、20℃以上であり、20℃以上、150℃以下であってもよく、30℃以上、150℃以下であってもよく、40℃以上、150℃以下であってもよい。

[0104] また、上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体に含まれる第二重合体部分は、単独重合体であってもよく、共重合体であってもよいが、中でも単独重合体であることが好ましい。第二重合体部分を構成する単量体成分は、Tgが所定の範囲である第二重合体部分を得ることができる単量体成分であればよく、例えばメタクリル酸メチル等のアクリル酸エステル単量体や、アクリルアミド、スチレン、塩化ビニル、アミド、アクリロニトリル、酢酸セルロース、フェノール、ウレタン、塩化ビニリデン、塩化メチレン、メタクリロニトリル等の他の単量体、上述の極性基を含む極性基含有単量体が挙げられる。

[0105] 上記の第一重合体部分および第二重合体部分を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体の具体例としては、上記のMMA-B A-MMA共重合体が挙げられる。

[0106] MMA-B A-MMA共重合体において、MMAブロックとB Aブロックとの割合は、適宜設定される。B Aブロックの割合が増加すると、靱性や柔軟性が向上する。一方、MMAブロックの割合が増加すると、耐熱性が向上する。靱性および耐熱性の観点から、MMAブロックとB Aブロックとの割合は、モノマー単位の数において、1:1~50:1であることが好ましい。

[0107] アクリル樹脂の含有量は、例えば、上記エポキシ樹脂100質量部に対し

て、4質量部以上20質量部以下であることが好ましい。アクリル樹脂の含有量が上記範囲内であれば、上記のような海島構造を発現させることができる。これにより、硬化後に優れた接着強さを維持できる。

[0108] (4) 硬化剤

エポキシ樹脂、アクリル樹脂および硬化剤は、加熱等により反応が進行して、接着剤組成物が硬化する。本実施態様の接着シートには、硬化反応を促進するために、硬化剤が含有される。

[0109] 硬化剤としては、エポキシ樹脂系接着剤に一般的に用いられる硬化剤であれば特に限定されず、例えば、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、イソシアネート系硬化剤が挙げられる。

[0110] アミン系硬化剤としては、例えば、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミドアミン、ジシアンジアミド (DICY)、有機酸ジヒドラジドが挙げられる。脂肪族ポリアミンとしては、例えば、ジエチレントリアミン (DETA)、トリエチレンテトラミン (TETA)、メタキシレリレンジアミン (MXDA) が挙げられる。芳香族ポリアミンとしては、例えば、ジアミノジフェニルメタン (DDM)、*m*-フェニレンジアミン (MPDA)、ジアミノジフェニルスルホン (DDS) が挙げられる。

[0111] 酸無水物系硬化剤としては、例えば、脂環族酸無水物 (液状酸無水物)、芳香族酸無水物が挙げられる。脂環族酸無水物としては、例えば、ヘキサヒドロ無水フタル酸 (HHPA)、メチルテトラヒドロ無水フタル酸 (MTHPA) が挙げられる。芳香族酸無水物としては、例えば、無水トリメリット酸 (TMA)、無水ピロメリット酸 (PMDA)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸 (BTDA) が挙げられる。

[0112] フェノール系硬化剤としては、例えば、フェノール樹脂が挙げられる。

[0113] イソシアネート系硬化剤としては、例えば、ブロックイソシアネートが挙げられる。

[0114] 中でも、アミン系硬化剤が好ましく、ジシアンジアミド系硬化剤がより好ましい。

- [0115] また、硬化剤と硬化促進剤とを併用してもよい。なお、硬化促進剤には、硬化触媒も含まれる。硬化促進剤としては、例えば、3級アミン化合物、アミンアダクト、イミダゾール化合物、尿素化合物が挙げられる。
- [0116] 硬化剤の含有量は、硬化剤のアミン価や酸価によって適宜設定される。硬化剤としてジシアンジアミドを用いる場合、硬化剤の含有量は、例えば、エポキシ樹脂およびエポキシ変性シリコン樹脂100質量部に対して、5質量部以上30質量部以下であることが好ましい。硬化剤の含有量が上記範囲内であれば、硬化後の耐熱性を高くでき、硬化後の接着強さが温度変化によって劣化するのを抑制できる。また、接着シートの保存安定性（ポットライフ）を維持できる。
- [0117] (5) 無機充填剤
- 本実施態様の接着シートは、上述したように、無機充填剤を含有することが好ましい。
- [0118] 無機充填剤としては、接着剤組成物に一般的に用いられる無機充填剤であれば特に限定されず、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、ガラス、タルク、クレイ、マイカ、カーボンが挙げられる。
- [0119] 無機充填剤の形状としては、特に限定されず、例えば、球状、針状、繊維状、板状が挙げられる。
- [0120] 中でも、無機充填剤は、シリカであることが好ましく、球状シリカであることがより好ましい。分散性を向上できる。
- [0121] シリカ粒子は、表面処理が施されていてもよい。
- [0122] 無機充填剤の平均粒径は、接着シートの厚さ以下であればよく、特に限定されない。

[0123] なお、無機充填剤の平均粒径は、レーザー回折散乱法によって求めた粒度分布における積算値50%での粒径である。また、無機充填剤の平均粒径を測定するに際しては、接着シートを溶剤に溶解させて無機充填剤を分離する。溶剤としては、接着シートに含まれる無機充填剤以外の成分を溶解することが可能な溶剤であれば特に限定されず、接着シートに含まれる各成分の種類等に応じて適宜選択される。例えば、接着シートの形成に用いられる接着剤組成物に使用される溶剤を用いることができる。具体的には、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエンが挙げられる。

[0124] 接着シート中の無機充填剤の含有量は、接着シートの用途に応じて適宜設定される。

[0125] (6) その他の成分

本実施態様の接着シートは、必要に応じて、添加剤を含有していてもよい。添加剤により、例えば、加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度を、改良または改質できる。添加剤としては、例えば、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤、有機充填剤、ゴム粒子が挙げられる。また、本実施態様の接着シートは、必要に応じて、シラン系、チタン系、アルミニウム系等のカップリング剤を含有してもよい。カップリング剤により、接着シートと第一部材および第二部材との密着性を向上できる。

[0126] (7) 材料の好ましい態様

接着シートの材料の好ましい態様については、後述の第2実施態様の接着シートの材料と同様とする。

[0127] 3. 接着シートのその他の点

本実施態様の接着シートは、通常、上記の材料を含有する接着層のみを有する。接着シート（接着層）の厚さは、接着シートの用途に応じて適宜設定される。接着シートの厚さは、例えば、10 μ m以上100 μ m以下であり、15 μ m以上80 μ m以下であってもよく、20 μ m以上60 μ m以下で

あってもよい。

[0128] ここで、接着シートの厚さは、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）または走査透過型電子顕微鏡（STEM）により観察される、接着シートの厚さ方向の断面から測定した値であり、無作為に選んだ10箇所の厚さの平均値とする。

[0129] また、本実施態様においては、接着シートの片面または両面に剥離部材を有していてもよい。剥離部材としては、例えば、剥離フィルム、剥離紙が挙げられる。剥離フィルムは、離型フィルム、セパレートフィルム、リリースフィルム等と呼ばれることもある。また、剥離紙は、離型紙、セパレート紙等と呼ばれることもある。また、剥離部材は、剥離性を有する単一の層であってもよく、基材層の片面または両面に離型層を有していてもよい。基材層としては、例えば、上質紙、コート紙、含浸紙、樹脂フィルムが挙げられる。離型層の材料としては、離型性を有する材料であれば特に限定されず、例えば、シリコン樹脂、有機樹脂変性シリコン樹脂、フッ素樹脂、アミノアルキド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、エマルジョン型、溶剤型または無溶剤型のいずれも使用できる。中でも、安定した剥離性や加工性の点で、ポリジメチルシロキサンを主成分とするシリコン樹脂が好ましい。

[0130] 接着シートの両面に剥離部材が配置されている場合、2つの剥離部材は、同じであってもよく、互いに異なってもよい。

[0131] なお、接着シートの片面または両面に剥離部材が配置されている場合、上記の接着シートの物性は、剥離部材を除く接着シート単体の物性とする。

[0132] 接着シートの製造方法としては、例えば、離型部材の一方の面に、上記の材料を含有する接着剤組成物を塗布し、乾燥する方法が挙げられる。

[0133] 接着剤組成物は、必要に応じて、溶媒を含有していてもよい。

[0134] 接着剤組成物の塗布方法としては、特に限定されず、例えば、ロールコート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、コンマコート、ロッドコート、ブレードコート

、バーコート、ワイヤーバーコート、ダイコート、リップコート、ディップコートが挙げられる。

[0135] 4. 用途

本実施態様の接着シートは、第一部材と第二部材との接着に用いられる。このとき、第一部材の主要材料の引張弾性率は、第二部材の主要材料の引張弾性率よりも小さい。

[0136] 第一部材および第二部材の組み合わせとしては、例えば、樹脂部材同士の組み合わせ、樹脂部材および金属部材の組み合わせ、樹脂部材およびセラミック部材の組み合わせ、樹脂部材およびガラス部材の組み合わせ、セラミック部材および金属部材の組み合わせ、金属部材同士の組み合わせが挙げられる。

[0137] 本実施態様の接着シートは、例えば、ひずみセンサと対象測定物との接着、またはひずみセンサと起歪体との接着に用いられる。この場合、第一部材は、ひずみセンサを構成する基材であり、第二部材は、測定対象物または起歪体である。ひずみセンサを構成する基材としては、例えば、ポリイミド系樹脂フィルムが挙げられる。また、起歪体の材料としては、例えば、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼が挙げられる。なお、ひずみセンサは、ひずみゲージとも称される。

[0138] 例えば、ひずみセンサを構成する基材がポリイミド系樹脂フィルムである場合、接着シートの硬化後の引張弾性率は、ポリイミド系樹脂の引張弾性率以上であればよい。

[0139] また、本実施態様の接着シートは、例えば、部品内蔵基板における、電子部品と基板との接着に用いられる。この場合、第一部材が電子部品であり、第二部材が基板であってもよく、第一部材が基板であり、第二部材が電子部品であってもよい。また、この場合、接着シートの硬化物からなる硬化接着層は、層間絶縁層になる。電子部品としては、例えば、半導体等の能動部品であってもよく、抵抗、インダクタンス、コンデンサ等の受動部品であってもよい。基板としては、特に限定されず、例えば、メタルベース基板、メタ

ルコア基板、銅張積層板、ガラスエポキシ基板、金属箔や金属板等の金属材料、樹脂基板が挙げられる。上記基板を構成する金属としては、例えば、銅、アルミニウム、鉄、ステンレス鋼（SUS）等が挙げられる。

[0140] 例えば、部品内蔵基板を構成する基板がガラスエポキシ基板である場合、接着シートの硬化後の引張弾性率は、ガラスエポキシの引張弾性率以上であればよい。また、部品内蔵基板を構成する基板がポリイミド樹脂基板である場合、接着シートの硬化後の引張弾性率は、ポリイミド系樹脂の引張弾性率以上であればよい。また、部品内蔵基板を構成する基板がポリエステル樹脂基板である場合、接着シートの硬化後の引張弾性率は、ポリエステル樹脂の引張弾性率以上であればよい。

[0141] 11. 接着シートの第2実施態様

本開示における接着シートの第2実施態様は、第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、上記第一部材の主要材料の引張弾性率が、上記第二部材の主要材料の引張弾性率よりも小さく、上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、上記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である。

[0142] 図1は、本実施態様の接着シートを例示する概略断面図である。本実施態様の接着シート1は、図1に例示するように、通常、接着層のみを有する。接着シート1は、所定の組成を有している。

[0143] 本実施態様においては、第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートにおいて、第一部材の主要材料の引張弾性率が、第二部材の主要材料の引張弾性率よりも小さく、第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂である場合に、無機充填剤の含有量が所定の範囲内であることにより、接着シートの硬化後の剛性を高くできる。よって、第一部材と第二部材との間に、接着シートの硬化物からなる硬化接着層を有する構造物において、外力や温度変化

により硬化接着層にひずみが生じた場合に、硬化接着層のひずみを小さくできる。これにより、硬化接着層のひずみに起因して、第二部材に対する第一部材の位置ずれが生じるのを抑制できる。

[0144] また、本実施態様においては、上記の場合に、無機充填剤の含有量が所定の範囲内であり、かつ、3官能以上のエポキシ樹脂を含有することにより、接着シートの硬化後の接着強さを向上できる。

[0145] また、本実施態様においては、剛直な骨格を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂が含有されていることにより、硬化後の耐熱性を向上できる。

[0146] また、本実施態様においては、アクリル樹脂が含有されていることにより、製膜性を向上できる。さらに、伸びも向上できる。よって、加工性が良好になるため、例えば接着シートの切断時に、クラックまたは破断が生じるのを抑制できる。

[0147] 以下、本実施態様の接着シートの各構成について説明する。

[0148] 1. 接着シートの材料

本実施態様の接着シートは、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、上記無機充填剤の含有量が、所定の範囲内である。

[0149] (1) エポキシ樹脂

本実施態様において、エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含む。

[0150] また、エポキシ樹脂は、フェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含むことが好ましい。

[0151] ビスフェノールA型エポキシ樹脂、3官能以上のエポキシ樹脂、およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂については、上記第1実施態様におけるビスフェノールA型エポキシ樹脂、3官能以上のエポキシ樹脂、およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂と同様である。

[0152] (2) エポキシ変性シリコーン樹脂

本実施態様の接着シートは、エポキシ変性シリコーン樹脂を含有してもよい。エポキシ変性シリコーン樹脂が含有されることにより、耐水性を向上できる。また、耐熱性と柔軟性（靱性）とを両立できる。

[0153] エポキシ変性シリコーン樹脂については、上記第1実施態様におけるエポキシ変性シリコーン樹脂と同様である。

[0154] (3) アクリル樹脂

アクリル樹脂については、上記第1実施態様におけるアクリル樹脂と同様である。

[0155] (4) 硬化剤

硬化剤については、上記第1実施態様における硬化剤と同様である。

[0156] (5) 無機充填剤

無機充填剤については、上記第1実施態様における無機充填剤と同様である。

[0157] 接着シート中の無機充填剤の含有量は、30.0質量%以上であり、40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。無機充填剤の含有量が上記範囲であることにより、硬化後の引張弾性率を向上できる。また、接着シート中の無機充填剤の含有量は、68.0質量%以下であり、65質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましい。無機充填剤の含有量が上記範囲であることにより、硬化後の接着強さを向上できる。また、無機充填剤の含有量が多いと、剛性が高くなるものの、柔軟性が低くなる。無機充填剤の含有量が上記範囲であれば、柔軟性が低くなりすぎるのを抑えることができる。これにより、ワレの発生が抑制され、取り扱い性が良好になる。

[0158] ここで、接着シート中の無機充填剤の含有量は、熱重量・示差熱同時測定（TG-DTA）により測定する。具体的には、熱重量・示差熱同時測定装置（TG-DTA）を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/minで室温から600℃まで昇温した後、600℃で3時間保持する。そして、サン

プル（接着シート）の加熱前の重量に対する加熱後の重量を百分率で表した値を、無機充填剤の含有量とする。熱重量・示差熱同時測定装置としては、例えばリガク社製のThermo plus TG8120を使用する。

[0159] （6）その他の成分

その他の成分については、上記第1実施態様におけるその他の成分と同様である。

[0160] 2. 接着シートの物性およびその他の点

本実施態様の接着シートは、上記第1実施態様の接着シートの物性を有することが好ましい。

[0161] 本実施態様の接着シートにおいては、硬化後に、被着材としてポリイミド系樹脂フィルムを用い、T形はく離試験を行った場合、ポリイミド系樹脂フィルムの材料破壊により剥離が生じることが好ましい。これにより、主要材料としてポリイミド系樹脂を含有する第一部材と硬化後の接着シートとの接着性を向上できる。

[0162] 上記の場合、本実施態様の接着シートの硬化後のはく離接着強さが、例えば、20N/25mm以上であることが好ましく、25N/25mm以上であることがより好ましく、30N/25mm以上であることがさらに好ましい。硬化後のはく離接着強さが上記範囲であれば、主要材料としてポリイミド系樹脂を含有する第一部材と硬化後の接着シートとの接着性を向上できる。

[0163] ここで、T形はく離試験は、JIS K6854-3:1999に準拠して行う。被着材としては、厚さ0.75mm、大きさ210mm×297mmのポリイミド系樹脂フィルム（東レ・デュポン社製「GF500H」）を用いる。また、引張試験機としては、例えば、エー・アンド・デイ社製「RTF1150H」を使用する。具体的な測定条件を下記に示す。

[0164] （測定条件）

- ・試験片：長さ170mm、幅25mm
- ・引張速度：10mm/min

- ・ 温度：23℃
- ・ 湿度：50%RH

[0165] 接着シートの硬化後のはく離接着強さを制御する方法としては、例えば、アクリル樹脂を含有させる方法、ゴム粒子を含有させる方法が挙げられる。アクリル樹脂およびゴム粒子は、接着シートの硬化後のはく離接着強さを大きくできる。

[0166] 本実施態様の接着シートのその他の点は、上記第1実施態様の接着シートのその他の点と同様とする。

[0167] 3. 用途

本実施態様の接着シートは、第一部材と第二部材との接着に用いられる。このとき、第一部材の主要材料の引張弾性率は、第二部材の主要材料の引張弾性率よりも小さく、第一部材の主要材料はポリイミド系樹脂である。

[0168] 第一部材および第二部材の組み合わせとしては、例えば、樹脂部材同士の組み合わせ、樹脂部材および金属部材の組み合わせ、樹脂部材およびセラミック部材の組み合わせ、樹脂部材およびガラス部材の組み合わせが挙げられる。

[0169] 本実施態様の接着シートは、例えば、ひずみセンサと対象測定物との接着、またはひずみセンサと起歪体との接着に用いられる。この場合、第一部材は、ひずみセンサを構成する基材であり、第二部材は、測定対象物または起歪体である。ひずみセンサについては、上記第1実施態様の項に記載したひずみセンサの内容と同様である。

[0170] また、本実施態様の接着シートは、例えば、部品内蔵基板における、電子部品と基板との接着に用いられる。この場合、第一部材が基板であり、第二部材が電子部品である。また、この場合、接着シートの硬化物からなる硬化接着層は、層間絶縁層になる。部品内蔵基板については、上記第1実施態様の項に記載した部品内蔵基板の内容と同様である。

[0171] 111. 接着シートの第3実施態様

本開示における接着シートの第3実施態様は、接着シートの硬化後の引張

弾性率が3.5 GPa以上であり、上記接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが10 MPa以上である。

[0172] 図1は、本実施態様の接着シートを例示する概略断面図である。本実施態様の接着シート1は、図1に例示するように、通常、接着層のみを有する。接着シート1は、所定の物性を有している。

[0173] 本実施態様においては、接着シートの硬化後の引張弾性率が3.5 GPa以上である。一般的な樹脂の引張弾性率と比べると、接着シートの硬化後の引張弾性率は比較的大きいといえる。そのため、第一部材が樹脂部材であり、第一部材および第二部材の接着に接着シートを用いる場合、接着シートの硬化後の引張弾性率が所定の値以上であることにより、接着シートの硬化後の剛性を比較的高くできる。よって、第一部材が樹脂部材であり、第一部材と第二部材との間に、接着シートの硬化物からなる硬化接着層を有する構造物において、外力や温度変化により硬化接着層に生じるひずみを小さくできる。これにより、硬化接着層のひずみに起因して、第二部材に対する第一部材の位置ずれが生じるのを抑制できる。

[0174] ここで、接着シートの硬化後の剛性を高める手段としては、例えば、無機充填剤を添加することが考えられる。しかし、無機充填剤の添加により、硬化後の接着強さが低下する傾向にある。

[0175] これに対し、本実施態様においては、接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが所定の値以上である。よって、接着シートの硬化後の剛性を高めつつ、硬化後の接着強さを向上できる。

[0176] 以下、本実施態様の接着シートの各構成について説明する。

[0177] 1. 接着シートの物性

(1) 硬化後の引張弾性率

本実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率は、3.5 GPa以上であり、4.0 GPa以上が好ましく、5.0 GPa以上がより好ましい。また、本実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率の上限は、特に限定されないが、例えば、30 GPa以下であり、20 GPa以下であってもよく、1

0 G P a 以下であってもよい。具体的には、本実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率は、3. 5 G P a 以上 3 0 G P a 以下が好ましく、4. 0 G P a 以上 2 0 G P a 以下がより好ましく、5. 0 G P a 以上 1 0 G P a 以下がさらに好ましい。

[0178] 本実施態様の接着シートは、上記第 1 実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率を有することが好ましい。

[0179] (2) 硬化後の引張りせん断接着強さ

本実施態様の接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さは、上記第 1 実施態様の接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さと同様である。

[0180] (3) 破断時の伸び

本実施態様の接着シートは、上記第 1 実施態様の接着シートの破断時の伸びを有することが好ましい。

[0181] (4) 硬化後の損失係数 ($\tan \delta$) のピーク値

本実施態様の接着シートは、上記第 1 実施態様の接着シートの硬化後の損失係数 ($\tan \delta$) のピーク値を有することが好ましい。

[0182] 2. 接着シートの材料

本実施態様の接着シートの材料は、上記第 1 実施態様の接着シートの材料と同様である。

[0183] 3. 接着シートのその他の点

本実施態様の接着シートのその他の点は、上記第 1 実施態様の接着シートのその他の点と同様とする。

[0184] 4. 用途

本実施態様の接着シートは、第一部材と第二部材との接着に用いられる。このとき、第一部材は樹脂部材である。第一部材の主要材料の引張弾性率は、第二部材の主要材料の引張弾性率よりも小さいことが好ましい。中でも、第一部材の主要材料は、ポリイミド系樹脂またはポリエステル樹脂であることが好ましく、ポリイミド系樹脂であることがより好ましい。

[0185] 第一部材および第二部材の組み合わせとしては、例えば、樹脂部材同士の

組み合わせ、樹脂部材および金属部材の組み合わせ、樹脂部材およびセラミック部材の組み合わせ、樹脂部材およびガラス部材の組み合わせが挙げられる。

[0186] 本実施態様の接着シートは、例えば、ひずみセンサと対象測定物との接着、またはひずみセンサと起歪体との接着に用いられる。この場合、第一部材は、ひずみセンサを構成する基材であり、第二部材は、測定対象物または起歪体である。ひずみセンサについては、上記第1実施態様の項に記載したひずみセンサの内容と同様である。

[0187] また、本実施態様の接着シートは、例えば、部品内蔵基板における、電子部品と基板との接着に用いられる。この場合、第一部材が基板であり、第二部材が電子部品である。また、この場合、接着シートの硬化物からなる硬化接着層は、層間絶縁層になる。部品内蔵基板については、上記第1実施態様の項に記載した部品内蔵基板の内容と同様である。

[0188] I V. 接着シートの第4実施態様

本開示における接着シートの第4実施態様は、接着シートの破断時の伸びが60%以上であり、上記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である。

[0189] 図1は、本実施態様の接着シートを例示する概略断面図である。本実施態様の接着シート1は、図1に例示するように、通常、接着層のみを有する。接着シート1は、所定の物性を有しており、かつ、所定の組成を有している。

[0190] 本開示の発明者らは、後述の実施例に記載するように、無機充填剤の含有量が所定の範囲内である場合、一般的な樹脂の剛性と比べると、接着シートの硬化後の剛性が比較的高くなることを見出した。そのため、第一部材が樹脂部材であり、第一部材および第二部材の接着に接着シートを用いる場合、無機充填剤の含有量が所定の範囲内であることにより、接着シートの硬化後

の剛性を比較的高くできる。よって、第一部材が樹脂部材であり、第一部材と第二部材との間に、接着シートの硬化物からなる硬化接着層を有する構造物において、外力や温度変化により硬化接着層に生じるひずみを小さくできる。これにより、硬化接着層のひずみに起因して、第二部材に対する第一部材の位置ずれが生じるのを抑制できる。

[0191] また、本実施態様においては、無機充填剤の含有量が所定の範囲内であり、かつ、3官能以上のエポキシ樹脂を含有することにより、接着シートの硬化後の接着強さを向上できる。

[0192] また、本実施態様においては、剛直な骨格を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂が含有されていることにより、硬化後の耐熱性を向上できる。

[0193] また、本実施態様においては、アクリル樹脂が含有されていることにより、製膜性を向上できる。さらに、本実施態様においては、アクリル樹脂が含有されていることにより、伸びも向上できる。また、本実施態様においては、接着シートの破断時の伸びが所定の値以上である。よって、加工性が良好になるため、例えば接着シートの切断時に、クラックまたは破断が生じるのを抑制できる。

[0194] 以下、本実施態様の接着シートの各構成について説明する。

[0195] 1. 接着シートの材料

本実施態様の接着シートの材料は、上記第2実施態様の接着シートの材料と同様である。

[0196] 2. 接着シートの物性

(1) 破断時の伸び

本実施態様の接着シートの破断時の伸びは、上記第1実施態様の接着シートの破断時の伸びと同様である。

[0197] (2) 硬化後の引張弾性率

本実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率は、上記第1実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率を有することが好ましい。

[0198] (3) 硬化後の引張りせん断接着強さ

本実施態様の接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さは、上記第1実施態様の接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さを有することが好ましい。

[0199] (4) 硬化後の損失係数 ($\tan \delta$) のピーク値

本実施態様の接着シートは、上記第1実施態様の接着シートの硬化後の損失係数 ($\tan \delta$) のピーク値を有することが好ましい。

[0200] 3. 接着シートのその他の点

本実施態様の接着シートのその他の点は、上記第1実施態様の接着シートのその他の点と同様とする。

[0201] 4. 用途

本実施態様の接着シートの用途は、上記第3実施態様の接着シートの用途と同様である。

[0202] B. 接着剤組成物

本開示における接着剤組成物は、第一部材と第二部材との接着に用いられる接着剤組成物であって、上記第一部材の引張弾性率が、上記第二部材の引張弾性率よりも小さく、上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、上記接着剤組成物が、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、上記接着剤組成物の固形分中の上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である。

[0203] 本開示における接着剤組成物は、上記第2実施態様の接着シートと同様の効果を奏する。

[0204] 本開示における接着剤組成物に含有される各成分については、上記第2実施態様の接着シートに含有される各成分と同様とする。

[0205] 接着剤組成物は、必要に応じて、溶媒を含有していてもよい。

[0206] 接着剤組成物は、各成分を混合し、必要に応じて混練、分散して、調製で

きる。混合方法または分散方法は、特に限定されず、通常の混練分散機、例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ペブルミル、トロンミル、ツェグバリ (S z e g v a r i) アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、デスパー、高速ミキサー、リボンブレンダー、コニーダー、インテンシブミキサー、タンブラー、ブレンダー、デスパーザー、ホモジナイザー、超音波分散機等が適用できる。エポキシ樹脂として複数種を用いる場合は、先に硬いエポキシ樹脂を混合攪拌し、次に硬化剤を混合攪拌し、溶媒で希釈した後に、軟かいエポキシ樹脂を混合攪拌し、次いで、アクリル樹脂を混合攪拌することが好ましい。

[0207] 本開示における接着剤組成物の用途は、上記第2実施態様の接着シートの用途と同様である。

[0208] C. 構造物

本開示における構造物は、第一部材と、第二部材と、上記第一部材および上記第二部材を接着する硬化接着層と、を有する構造物であって、上記第一部材が樹脂部材であり、上記硬化接着層の引張弾性率が3.5 GPa以上であり、上記硬化接着層の引張りせん断接着強さが10 MPa以上である。

[0209] 図2は、本開示における構造物を例示する概略断面図である。図2に示すように、構造物10は、第一部材11と、第二部材12と、第一部材11および第二部材12を接着する硬化接着層13と、を有する。第一部材11は、樹脂部材である。硬化接着層13は、所定の物性を有している。

[0210] 本開示においては、硬化接着層の引張弾性率が3.5 GPa以上である。一般的な樹脂の引張弾性率と比べると、硬化接着層の引張弾性率は比較的大きいといえる。そのため、第一部材が樹脂部材である場合、硬化接着層の引張弾性率が所定の値以上であることにより、硬化接着層の剛性を比較的高くできる。よって、第一部材が樹脂部材である場合、外力や温度変化により硬化接着層に生じるひずみを小さくできる。これにより、硬化接着層のひずみに起因して、第二部材に対する第一部材の位置ずれが生じるのを抑制できる。

[0211] ここで、硬化接着層の剛性を高める手段としては、例えば、無機充填剤を添加することが考えられる。しかし、無機充填剤の添加により、接着強さが低下する傾向にある。

[0212] これに対し、本開示においては、硬化接着層の引張りせん断接着強さが所定の値以上である。よって、硬化接着層を高めつつ、接着強さを向上できる。

[0213] 以下、本開示における構造物の各構成について説明する。

[0214] 1. 硬化接着層

本開示においては、第一部材および第二部材が硬化接着層により接着される。

[0215] (1) 硬化接着層の物性

(a) 引張弾性率

本開示における硬化接着層の引張弾性率は、上記第3実施態様の接着シートの硬化後の引張弾性率と同様である。

[0216] 硬化接着層の引張弾性率を測定するに際しては、硬化前の硬化接着層を準備する。例えば、硬化前の硬化接着層が既知である場合、その硬化前の硬化接着層を用いる。また、硬化接着層に用いた接着剤組成物またはその組成が既知である場合、その接着剤組成物を用いて、またはその組成の接着剤組成物を調製して、硬化前の硬化接着層を形成する。この際、硬化前の硬化接着層の厚さは、硬化接着層の厚さとする。

(b) 引張りせん断接着強さ

本開示における硬化接着層の引張りせん断接着強さは、上記第3実施態様の接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さと同様である。

[0218] 硬化接着層の引張りせん断接着強さを測定するに際しては、硬化前の硬化接着層を準備する。硬化前の硬化接着層については、上述した通りである。

[0219] (2) 硬化接着層の材料

本開示における硬化接着層は、上述の接着シートの硬化物である、または上述の接着剤組成物の硬化物を含有することが好ましい。

[0220] (3) 硬化接着層のその他の点

本開示における硬化接着層の厚さは、上記第1実施態様の接着シートの厚さと同様である。

[0221] 2. 第一部材および第二部材

本開示において、第一部材は樹脂部材である。第一部材の主要材料の引張弾性率は、第二部材の主要材料の引張弾性率よりも小さいことが好ましい。中でも、第一部材の主要材料は、ポリイミド系樹脂またはポリエステル樹脂であることが好ましく、ポリイミド系樹脂であることがより好ましい。

[0222] 第一部材および第二部材の組み合わせとしては、例えば、樹脂部材同士の組み合わせ、樹脂部材および金属部材の組み合わせ、樹脂部材およびセラミック部材の組み合わせ、樹脂部材およびガラス部材の組み合わせが挙げられる。

[0223] 本開示における構造物は、例えばひずみセンサである。具体的には、ひずみセンサと対象測定物とが硬化接着層により接着されたもの、またはひずみセンサと起歪体とが硬化接着層により接着されたものが挙げられる。この場合、第一部材は、ひずみセンサを構成する基材であり、第二部材は、測定対象物または起歪体である。ひずみセンサについては、上述の接着シートの項に記載したひずみセンサの内容と同様である。

[0224] また、本開示における構造物は、例えば部品内蔵基板である。この場合、第一部材が基板であり、第二部材が電子部品である。また、この場合、硬化接着層は、層間絶縁層になる。部品内蔵基板については、上記第1実施態様の項に記載した部品内蔵基板の内容と同様である。

[0225] なお、本開示は、上記実施形態に限定されない。上記実施形態は、例示であり、本開示における特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示における技術的範囲に包含される。

実施例

[0226] [材料]

下記材料を用いた。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂1：常温で液体、エポキシ当量184 g / eq ~ 194 g / eq、重量平均分子量370
 - ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂2：常温で固体、エポキシ当量450 g / eq ~ 500 g / eq、数平均分子量900、軟化点64℃
 - ・多官能エポキシ樹脂1：高粘調液体、エポキシ当量110 g / eq ~ 130 g / eq、4官能、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂
 - ・多官能エポキシ樹脂2：常温で固体、エポキシ当量200 g / eq ~ 220 g / eq、軟化点70℃、3官能以上、特殊ノボラック型エポキシ樹脂
 - ・ゴム粒子マスターバッチ：ビスフェノールA型エポキシ樹脂にコアシェル型ゴム粒子が分散したマスターバッチ。シェル部がポリメタクリレート、コア部がブタジエン系ゴムである。コアシェル粒子の配合量33質量%
 - ・ナフタレン型エポキシ樹脂：エポキシ当量170 g / eq、軟化点95℃、150℃での溶融粘度9.0 Pa · s
 - ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂：エポキシ当量160 g / eq、軟化点65℃、3官能以上
 - ・エポキシ変性シリコーン樹脂：（エポキシ当量160 g / eq、粘度（25℃）0.15 Pa · s ~ 0.3 Pa · s、不揮発分43.0% ~ 43.7%）
 - ・アクリル樹脂：PMMA - PBuA - PMMA（一部にアクリルアミド基）、Tg：-20℃、120℃、重量平均分子量150,000
- [0227] ・硬化剤1：ジシアンジアミド、粒子径：10 μm以下、融点：209℃（エポニック社製、DYHARD100SH）
- ・硬化剤2：ノボラック型フェノール樹脂、水酸基当量104 g / eq、軟化点78℃ ~ 82℃（DIC社製、TD-2131）
 - ・硬化触媒1：脂肪族系ジメチルウレア（サンアプロ社製、UCAT 35131N）
 - ・硬化触媒2：エポキシ樹脂アミンアダクト（味の素ファインテクノ社製、

アミキュアMY-H)

- [0228] ・無機充填剤1：シリカ粒子、平均粒径0.5 μm
・無機充填剤2：チタン酸カリウム繊維、繊維径0.3 μm ~0.6 μm 、
繊維長10 μm ~20 μm
・無機充填剤3：カーボンミルドファイバー、繊維径5 μm ~15 μm 、
繊維長30 μm ~150 μm
- [0229] ・カップリング剤：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
・酸化防止剤：ヒンダードフェノール系酸化防止剤
・溶剤：メタノール、メチルエチルケトン、トルエン
- [0230] [実施例1~5および比較例1~6]

まず、下記表1に示す組成で接着剤組成物を調製した。次に、離型フィルム（三井化学東セロ社製「SP-PET-O3-BU」、厚さ38 μm ）の離型処理面に、上記接着剤組成物を、乾燥後の厚さが50 μm になるように塗工し、接着シートを形成した。続いて、接着シートの離型フィルムとは反対側の面に、離型フィルム（三井化学東セロ社製「SP-PET-O3-BU」、厚さ38 μm ）の離型処理面をラミネートした。これにより、両面に離型フィルムを有する接着シートを得た。

[0231] [評価]

(1) 硬化前の物性

(1-1) 加工性

接着シートをカッター（オルファ社製「215B」）で切断した。そして、切断部のクラックの有無を目視で確認した。加工性は、以下の基準で評価した。

A：クラックがない。

B：クラックが入るが、クラック部は分離しない。

C：クラックが入り、クラック部が分離する。

[0232] (1-2) 破断時の伸び

引張試験機として、エー・アンド・デイ社製「テンシロンRTF1150

」を用い、JIS K7127:1999に準拠して、下記条件にて、接着シートの破断時の伸びを測定した。

(測定条件)

- ・試験片：幅15mm、長さ150mmの短冊型
- ・チャック間距離：100mm
- ・引張速度：100mm/min
- ・温度：23℃
- ・湿度：50%RH

[0233] (2) 硬化後の物性

(2-1) 引張弾性率

まず、接着シートを、120℃で2時間加熱し、硬化した。次に、引張試験機として、エー・アンド・デイ社製「テンシロンRTF1150」を用い、JIS K7127:1999に準拠して、下記条件にて、接着シートの硬化後の引張弾性率を測定した。

(測定条件)

- ・試験片：幅15mm、長さ150mmの短冊型
- ・チャック間距離：100mm
- ・引張速度：1mm/min
- ・温度：23℃
- ・湿度：50%RH

[0234] (2-2) 引張せん断接着強さ

引張試験機として、エー・アンド・デイ社製「テンシロンRTF1350」を用い、JIS K6850:1999に準拠して、下記条件にて、接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さを測定した。被着材としては、厚さ16mm、大きさ100mm×25mm、標準調質、表面仕上げDの冷間圧延鋼板(SPCC-SD)を用いた。また、接着シートの硬化条件は、120℃、2時間、0.1MPaとした。

(測定条件)

- ・試験片：長さ187.5mm、幅25mm
- ・引張速度：10mm/min
- ・温度：23℃
- ・湿度：50%RH

[0235] (2-3) はく離接着強さ

引張試験機として、エー・アンド・デイ社製「テンシロンRTF1150」を用い、JIS K6854-3:1999に準拠して、下記条件にて、接着シートの硬化後のはく離接着強さ（T形はく離）を測定した。被着材としては、厚さ0.75mm、大きさ210mm×297mmのポリイミド系樹脂フィルム（東レ・デュポン社製「GF500H」）を用いた。また、接着シートの硬化条件は、120℃、2時間、0.1MPaとした。また、はく離について、界面破壊、材料破壊、凝集破壊を目視にて確認した。

（測定条件）

- ・試験片：長さ170mm、幅25mm
- ・引張速度：10mm/min
- ・温度：23℃
- ・湿度：50%RH

[0236] (2-4) $\tan \delta$ のピーク値

まず、接着シートを、120℃で2時間加熱し、硬化した。次に、動的粘弾性測定装置として、ティー・エイ・インスツルメント社製「RSA-111」を用い、JIS K7244-1:1998に準拠する動的粘弾性測定（DMA）により、下記条件にて、接着シートの硬化後の $\tan \delta$ を測定した。なお、 $\tan \delta$ のピークが複数存在する場合は、高い温度の方を $\tan \delta$ のピーク値とした。

（測定条件）

- ・アタッチメントモード：圧縮モード
- ・周波数：1Hz
- ・温度：-50℃～300℃

・昇温速度：5℃/min

[0237] (3) センサの位置ずれ

接着シートから一方の離型フィルムを剥離した。次いで、ラミネーター（アコ・ブランズ・ジャパン社製「GL835PRO」）を用いて、銅箔（福田金属箔粉工業社製「RCF-T5B-35μ」、厚さ35μm）の粗化面に、接着シートの他方の剥離フィルムとは反対側の面を貼り合せた。続いて、3cm×5cmにカットした。次に、接着シートから他方の離型フィルムを剥離した。次いで、接着シート上に、ひずみセンサ（東京測器研究所社製「QFLGB-02-11」）を載せた。続いて、接着シートを、120℃で2時間加熱し、硬化した。画像測定器（Nikon社製「NEXIV V MR-H3030」）を用いて、任意の点で原点を決定し、原点からのひずみセンサの位置を測定した。そして、0℃で1時間保持し、さらに100℃で1時間保持した後のひずみセンサの位置ずれ量を算出した。センサの位置ずれは、以下の基準で評価した。

なし：位置ずれがなかった。

あり：位置ずれが生じた。

[0238]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
組成	ビスフェノールA型エポキシ樹脂1	-	-	10.9	-	10.9	10.9	-	-	-	-	
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂2	46.3	46.3	-	18.5	-	-	18.5	18.5	46.3	46.3	
	多官能エポキシ樹脂1	24	24	24	28.3	24	28.3	24	24	-	-	
	多官能エポキシ樹脂2	-	-	-	5.4	-	5.4	-	-	-	-	
	ゴム粒子マスターバッチ	6	6	6	-	24	-	24	24	6	6	
	エポキシ変性シリコン樹脂	16.4	16.4	16.4	8.7	7.4	8.7	8.7	7.4	16.4	16.4	
	ナフタレン型エポキシ樹脂	-	-	-	-	8	-	-	8	-	-	
	フェノールノック型エポキシ樹脂	12	12	12	-	-	-	-	-	-	-	
	アクリル樹脂	11.1	11.1	11.1	17.4	11.1	-	17.4	11.1	11.1	11.1	
	カップリング剤	0.7	0.7	0.7	0.9	0.7	0.9	0.9	0.7	0.7	0.7	
	酸化防止剤	-	-	-	2.2	-	2.2	2.2	-	-	-	
	硬化剤1	5.7	5.7	5.7	6.1	5.8	6.1	6.1	5.8	5.8	5.7	
	硬化触媒1	3	3	3	-	3	-	-	3	3	3	
硬化触媒2	-	-	-	3.9	-	3.9	3.9	-	-	-		
硬化剤2	-	-	-	5.4	-	5.4	5.4	-	-	-		
無機充填剤1	60	120	210	-	30	-	-	20	40	120	240	
無機充填剤2	-	-	-	-	30	-	-	20	-	-	-	
無機充填剤3	-	-	-	40	-	10.7	10.7	-	-	-	-	
溶媒												
無機充填剤の含有量(質量%)	35.9	52.9	66.3	32.6	38.8	38.0	11.4	29.7	29.7	62.9	69.2	
硬化前	加工性	A	A	B	A	C	A	A	A	A	C	
	破断時の伸び(%)	240	181	84	223	199	測定不能	321	261	252	93	50
硬化後	引張弾性率(GPa)(MD/TD)	3.8/3.8	6.1/5.9	6.6/6.6	6.2/3.9	4.7/3.8	測定不能	4.5/3.2	4.7/3.1	3.2/3.1	6.2/6.2	7.0/7.0
	はく離接着強さ(N/25mm)	>20	>20	>20	>20	>20	測定不能	>20	>20	>20	14	10
	引張りせん断接着強さ(MPa)	18	15	10	19	21	測定不能	25	21	24	8	8
	tanδのピーク値(°C)	156	155	155	161	163	測定不能	163	155	156	103	156
センタの位置ずれ	なし	なし	なし	なし	なし	測定不能	あり	あり	あり	なし	なし	

[0239] 実施例1～5では、第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂である場合に

において、接着シートが所定の物性を有する、または所定の組成を有するため、加工性が良好であり、センサの位置ずれがなかった。一方、比較例1では、アクリル樹脂が含有されていないため、製膜できず、物性について測定不能であった。また、比較例2～4では、無機充填剤の含有量が少ないため、硬化後の引張弾性率が低くなり、センサの位置ずれが生じた。また、比較例5では、3官能以上のエポキシ樹脂が含有されていないため、硬化後の引張りせん断接着強さおよび硬化後のはく離接着強さが低かった。また、比較例6では、無機充填剤の含有量が多いため、加工性に劣り、破断時の伸びが低く、硬化後の引張りせん断接着強さおよび硬化後のはく離接着強さも低かった。

[0240] 本開示は、以下の発明を提供する。

- [1] 接着シートの硬化後の引張弾性率が3.5 GPa以上であり、
上記接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが10 MPa以上である、
接着シート。
- [2] 上記接着シートの破断時の伸びが60%以上である、[1]に記載の
接着シート。
- [3] 上記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無
機充填剤とを含有し、
上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上の
エポキシ樹脂と、を含み、
上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下であ
る、[1]または[2]に記載の接着シート。
- [4] 部品内蔵基板における、電子部品と基板との接着に用いられる、[1]
から[3]までのいずれかに記載の接着シート。
- [5] 接着シートの破断時の伸びが60%以上であり、
上記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充
填剤とを含有し、
上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上の

エポキシ樹脂と、を含み、

上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着シート。

[6] 第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、

上記第一部材の引張弾性率が、上記第二部材の引張弾性率よりも小さく、

上記接着シートの破断時の伸びが60%以上であり、

上記接着シートの硬化後の引張弾性率が、上記第一部材の引張弾性率以上であり、

上記接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが10MPa以上である、接着シート。

[7] 上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、

上記接着シートの硬化後の引張弾性率が、3.5GPa以上である、[6]に記載の接着シート。

[8] 上記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、

上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、

上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、[6]または[7]に記載の接着シート。

[9] 上記接着シートが、部品内蔵基板における、電子部品と基板との接着に用いられ、

上記第一部材および上記第二部材のうち、一方が上記電子部品であり、他方が上記基板である、[6]から[8]までのいずれかに記載の接着シート。

[10] 第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、

上記第一部材の引張弾性率が、上記第二部材の引張弾性率よりも小さく、

上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、

上記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充

填剤とを含有し、

上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、

上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着シート。

[11] 上記エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含む、[10]に記載の接着シート。

[12] 第一部材と第二部材との接着に用いられる接着剤組成物であって、

上記第一部材の引張弾性率が、上記第二部材の引張弾性率よりも小さく、

上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、

上記接着剤組成物が、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、

上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、

上記接着剤組成物の固形分中の上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着剤組成物。

[13] 上記エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含む、[12]に記載の接着剤組成物。

[14] 第一部材と、第二部材と、上記第一部材および上記第二部材を接着する硬化接着層と、を有する構造物であって、

上記第一部材が樹脂部材であり、

上記硬化接着層の引張弾性率が3.5GPa以上であり、

上記硬化接着層の引張りせん断接着強さが10MPa以上である、構造物

。

[15] 上記硬化接着層が、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有する接着剤組成物の硬化物を含有し、

上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、

上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、[14]に記載の構造物。

[16] 上記構造物が部品内蔵基板であり、上記第一部材が基板であり、上記第二部材が電子部品である、[14]または[15]に記載の構造物。

[17] 上記第一部材の引張弾性率が、上記第二部材の引張弾性率よりも小さく、

上記硬化接着層の引張弾性率が、上記第一部材の引張弾性率以上である、[14]から[16]までのいずれかに記載の構造物。

[18] 上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂である、[14]から[17]までのいずれかに記載の構造物。

[0241] 本開示は、以下の発明を提供する。

[2-1] 第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、
上記第一部材の主要材料の引張弾性率が、上記第二部材の主要材料の引張弾性率よりも小さく、

上記接着シートの破断時の伸びが60%以上であり、

上記接着シートの硬化後の引張弾性率が、上記第一部材の主要材料の引張弾性率以上であり、

上記接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが10MPa以上である、接着シート。

[2-2] 上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、

上記接着シートの硬化後の引張弾性率が、3.5GPa以上である、[2-1]に記載の接着シート。

[2-3] 上記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、

上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、

上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、[2-1]または[2-2]に記載の接着シート。

[2-4] 第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、
上記第一部材の主要材料の引張弾性率が、上記第二部材の主要材料の引張弾性率よりも小さく、

上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、

上記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、

上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、

上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着シート。

[2-5] 上記エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含む、[2-3] または [2-4] に記載の接着シート。

[2-6] 第一部材と第二部材との接着に用いられる接着剤組成物であって、

上記第一部材の主要材料の引張弾性率が、上記第二部材の主要材料の引張弾性率よりも小さく、

上記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、

上記接着剤組成物が、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、

上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、

上記接着剤組成物の固形分中の上記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着剤組成物。

[2-7] 上記エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含む、[2-6] に記載の接着剤組成物。

符号の説明

- [0242] 1 … 接着シート
10 … 構造物

- 1 1 ... 第一部材
- 1 2 ... 第二部材
- 1 3 ... 硬化接着層

請求の範囲

- [請求項1] 接着シートの硬化後の引張弾性率が3.5 GPa以上であり、前記接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが10 MPa以上である、接着シート。
- [請求項2] 前記接着シートの破断時の伸びが60%以上である、請求項1に記載の接着シート。
- [請求項3] 前記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、
前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、
前記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、請求項1または請求項2に記載の接着シート。
- [請求項4] 部品内蔵基板における、電子部品と基板との接着に用いられる、請求項1から請求項3までのいずれかに記載の接着シート。
- [請求項5] 接着シートの破断時の伸びが60%以上であり、
前記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、
前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、
前記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着シート。
- [請求項6] 第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、
前記第一部材の引張弾性率が、前記第二部材の引張弾性率よりも小さく、
前記接着シートの破断時の伸びが60%以上であり、
前記接着シートの硬化後の引張弾性率が、前記第一部材の引張弾性率以上であり、
前記接着シートの硬化後の引張りせん断接着強さが10 MPa以上

である、接着シート。

[請求項7] 前記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、
前記接着シートの硬化後の引張弾性率が、3.5 GPa以上である、請求項6に記載の接着シート。

[請求項8] 前記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、
前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、
前記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、請求項6または請求項7に記載の接着シート。

[請求項9] 前記接着シートが、部品内蔵基板における、電子部品と基板との接着に用いられ、
前記第一部材および前記第二部材のうち、一方が前記電子部品であり、他方が前記基板である、請求項6から請求項8までのいずれかに記載の接着シート。

[請求項10] 第一部材と第二部材との接着に用いられる接着シートであって、
前記第一部材の引張弾性率が、前記第二部材の引張弾性率よりも小さく、
前記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、
前記接着シートが、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、
前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、
前記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着シート。

[請求項11] 前記エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含む、請求項10に記載の接着シート。

[請求項12] 第一部材と第二部材との接着に用いられる接着剤組成物であって、

前記第一部材の引張弾性率が、前記第二部材の引張弾性率よりも小さく、

前記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂であり、

前記接着剤組成物が、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有し、

前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、

前記接着剤組成物の固形分中の前記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、接着剤組成物。

[請求項13] 前記エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含む、請求項12に記載の接着剤組成物。

[請求項14] 第一部材と、第二部材と、前記第一部材および前記第二部材を接着する硬化接着層と、を有する構造物であって、

前記第一部材が樹脂部材であり、

前記硬化接着層の引張弾性率が3.5GPa以上であり、

前記硬化接着層の引張りせん断接着強さが10MPa以上である、構造物。

[請求項15] 前記硬化接着層が、エポキシ樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、無機充填剤とを含有する接着剤組成物の硬化物を含有し、

前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂と、を含み、

前記無機充填剤の含有量が、30.0質量%以上68.0質量%以下である、請求項14に記載の構造物。

[請求項16] 前記構造物が部品内蔵基板であり、前記第一部材が基板であり、前記第二部材が電子部品である、請求項14または請求項15に記載の構造物。

[請求項17] 前記第一部材の引張弾性率が、前記第二部材の引張弾性率よりも小さく、

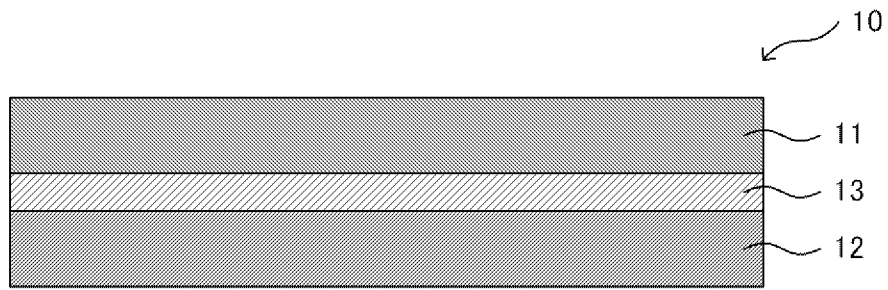
前記硬化接着層の引張弾性率が、前記第一部材の引張弾性率以上である、請求項 1 4 から請求項 1 6 までのいずれかに記載の構造物。

[請求項18] 前記第一部材の主要材料がポリイミド系樹脂である、請求項 1 4 から請求項 1 7 までのいずれかに記載の構造物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/032263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C09J 7/30</i>(2018.01)i; <i>B32B 27/00</i>(2006.01)i; <i>B32B 27/38</i>(2006.01)i; <i>C09J 11/04</i>(2006.01)i; <i>C09J 11/06</i>(2006.01)i; <i>C09J 133/00</i>(2006.01)i; <i>C09J 163/02</i>(2006.01)i; <i>C09J 163/04</i>(2006.01)i; <i>C09J 201/00</i>(2006.01)i FI: C09J7/30; C09J201/00; C09J133/00; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/02; B32B27/00 M; B32B27/38; C09J163/04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J1/00-201/10; B32B27/00; B32B27/38		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 A	WO 2020/144877 A1 (YOSHIKAWA KOGYO CO., LTD.) 16 July 2020 (2020-07-16) claim 1, paragraphs [0016], [0018], [0021], [0023], table 1, examples 2, 4, 8-9, fig. 1	1-3, 5 4, 6-18
X A	JP 2016-79304 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 16 May 2016 (2016-05-16) claim 1, paragraphs [0053], [0096], table 1, examples 1-7	1, 4 2-3, 5-18
A	JP 6-306140 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 01 November 1994 (1994-11-01) claim 1, paragraphs [0046]-[0048], example 6	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 October 2023		Date of mailing of the international search report 07 November 2023
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/032263

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/144877	A1	16 July 2020	(Family: none)	
JP	2016-79304	A	16 May 2016	(Family: none)	
JP	6-306140	A	01 November 1994	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09J 7/30(2018.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 133/00(2006.01)i; C09J 163/02(2006.01)i; C09J 163/04(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i FI: C09J7/30; C09J201/00; C09J133/00; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/02; B32B27/00 M; B32B27/38; C09J163/04</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09J1/00-201/10; B32B27/00; B32B27/38</p> <p>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</p> <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>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2023年													
日本国実用新案登録公報	1996-2023年													
日本国登録実用新案公報	1994-2023年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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 A</td> <td>WO 2020/144877 A1 (吉川工業株式会社) 16.07.2020 (2020-07-16) 請求項1、[0016][0018][0021][0023]、表1、実施例2,4,8-9、図1</td> <td>1-3,5 4,6-18</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2016-79304 A (日立化成株式会社) 16.05.2016 (2016-05-16) 請求項1、[0053][0096]、表1、実施例1-7</td> <td>1,4 2-3,5-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-306140 A (日立化成工業株式会社) 01.11.1994 (1994-11-01) 請求項1、[0046]-[0048]、実施例6</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>			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 A	WO 2020/144877 A1 (吉川工業株式会社) 16.07.2020 (2020-07-16) 請求項1、[0016][0018][0021][0023]、表1、実施例2,4,8-9、図1	1-3,5 4,6-18	X A	JP 2016-79304 A (日立化成株式会社) 16.05.2016 (2016-05-16) 請求項1、[0053][0096]、表1、実施例1-7	1,4 2-3,5-18	A	JP 6-306140 A (日立化成工業株式会社) 01.11.1994 (1994-11-01) 請求項1、[0046]-[0048]、実施例6	1-18
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 A	WO 2020/144877 A1 (吉川工業株式会社) 16.07.2020 (2020-07-16) 請求項1、[0016][0018][0021][0023]、表1、実施例2,4,8-9、図1	1-3,5 4,6-18												
X A	JP 2016-79304 A (日立化成株式会社) 16.05.2016 (2016-05-16) 請求項1、[0053][0096]、表1、実施例1-7	1,4 2-3,5-18												
A	JP 6-306140 A (日立化成工業株式会社) 01.11.1994 (1994-11-01) 請求項1、[0046]-[0048]、実施例6	1-18												
国際調査を完了した日	27.10.2023	国際調査報告の発送日	07.11.2023											
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）	澤村 茂実 4Z 9158 電話番号 03-3581-1101 内線 3480											

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/JP2023/032263

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/144877 A1	16.07.2020	(ファミリーなし)	
JP 2016-79304 A	16.05.2016	(ファミリーなし)	
JP 6-306140 A	01.11.1994	(ファミリーなし)	