

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年11月24日 (24.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/111168 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 167/06, 7/00, 1号株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP), 9/02, H01R 11/01, H05K 3/32, 3/34
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009136
- (22) 国際出願日: 2005年5月19日 (19.05.2005)
- (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2004-149372 2004年5月19日 (19.05.2004) JP  
特願2004-360078 2004年12月13日 (13.12.2004) JP  
特願2004-360079 2004年12月13日 (13.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松瀬貴裕 (MAT-SUSE, Takahiro) [JP/JP]; 〒1870031 東京都小平市小川東町三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 半澤健太郎 (HANZAWA, Kentaro) [JP/JP]; 〒1870031 東京都小平市小川東町三丁目1番
- (74) 代理人: 重野剛 (SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADHESIVE AGENT COMPOSITION AND ADHESIVE FILM FOR ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 電子部品用接着剤組成物及び接着用フィルム

(57) Abstract: An adhesive agent composition for adhering an electronic component contains a polyester unsaturated compound having a number average molecular weight of 2,000-6,000. The electronic component is adhered by using a film formed of the composition.

(57) 要約: 電子部品を接着するための接着剤組成物は、数平均分子量が2,000~6,000のポリエステル不飽和化合物を含有する。この組成物を成膜したフィルムによって電子部品が接着される。



WO 2005/111168 A1

## 明 細 書

### 電子部品用接着剤組成物及び接着用フィルム

#### 発明の分野

- [0001] 本発明は、電子部品の接着に用いられる接着剤組成物と、この接着剤組成物を成膜してなる接着用フィルムに関するものである。

#### 発明の背景

- [0002] フレキシブルプリント基板(FPC)やTABと液晶パネルのガラス基板上に形成されたITO(スズインジウム酸化物)端子との接続等、各種の回路基板同士を、回路の導通を確保した上で接着するために、異方性導電性フィルム(ACF: Anisotropic Conductive Film)が用いられている。
- [0003] 特開2003-20464号公報、特開2001-202831号公報には、ポリエステル不飽和化合物を主成分とする熱又は光硬化性接着剤に導電性粒子が分散されたACFが記載されている。
- [0004] ACFに配合される導電性粒子は、金属粒子やプラスチック粒子に金属メッキを施したものであるが、高価である。
- [0005] 導電性粒子を含まない非導電性フィルム(NCF: Non Conductive Film)も用いられている。しかし、従来のNCFは、加熱して軟化させたときの流動性が不十分である。
- #### 発明の概要
- [0006] 第1及び第2アスペクトは、接着性及び流動性に優れた接着剤組成物及び接着用フィルムを提供することを目的とする。
- [0007] 第1アスペクトに係る、電子部品を接着するための接着剤組成物は、熱硬化性化合物を含み、該熱硬化性化合物は、数平均分子量が2,000~6,000のポリエステル不飽和化合物である。
- [0008] 第2アスペクトに係る接着用フィルムは、第1アスペクトの接着剤組成物を成膜することにより製造される。
- [0009] 第3、第4アスペクトは、接着力の耐熱、耐湿熱耐久性に優れ、高温ないし高温高

湿条件下でも、長期に亘り高い接着力を維持し得る接着剤組成物及び接着用フィルムを提供することを目的とする。

[0010] 第3アスペクトに係る、電子部品を接着するための接着剤組成物は、熱硬化性樹脂を含み、さらに多官能グリシジルモノマーを含む。

[0011] 第4アスペクトに係る接着用フィルムは、第3アスペクトの接着剤組成物を成膜することにより製造される。

発明の好ましい形態の詳細な説明

[0012] [第1及び第2アスペクトの好ましい形態]

第1アスペクトの接着剤組成物は、数平均分子量2,000～6,000のポリエステル不飽和化合物を含む。

[0013] 分子量2,000～6,000の数平均分子量を持つ低分子量ポリエステル不飽和化合物は、フィルムに良好な流動性を与える。このポリエステル不飽和化合物を主成分とする熱硬化性接着剤は、次の長所を有する。

- 1) 耐湿耐熱性に優れ、高温高湿下で長時間保持した後においても、ACFの特性を有効に発揮し、耐久性に優れている。
- 2) リペア性が良好である。
- 3) 従来品に比べ、安定して高い接着性を発揮し、特に従来品では接着困難であった無接着剤タイプ2層フレキシブルプリント基板の非電極面のポリイミドに対し高い接着性を発揮する。
- 4) エポキシ系等の従来品は、150℃以上の加熱が必要であったが、このACFによれば、130℃以下、特に100℃以下で硬化接着も可能である。
- 5) 従来用いられているエポキシ系、フェノール系のACFは、粘着性がなく、フィルムが電極に粘着力で仮止めしにくく、剥がれ易く、作業性が悪いが、このACFは、仮止め時の粘着力が高いため、作業性が良好である。

[0014] 第1アスペクトの接着剤組成物を成膜してなる第2アスペクトの接着用フィルムは、接着性及び流動性に優れる。このフィルムは、複雑、微細なバンプ間を十分に流動し、回路同士の接続、導通を十分に確保する。このフィルムは、回路基板同士を強固に接着する。

- [0015] このポリエステル不飽和化合物は、多塩基酸と多価アルコールとを反応させることによって得られる不飽和ポリエステルであってもよく、溶剤に可溶な飽和共重合ポリエステルに(メタ)アクリロキシ基を導入した化合物であってもよい。(メタ)アクリロキシ基は、アクリロキシ基及び/又はメタアクリロキシ基である。
- [0016] ポリエステル不飽和化合物は、アセトン、MEK、酢酸エチル、酢酸セロソルブ、ジオキサン、THF、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、ソルベッソ100等の有機溶剤に可溶である。
- [0017] 溶剤に可溶な飽和共重合ポリエステルは、酸とアルコールとを共重合させて得られる。酸は、好ましくは主にテレフタル酸を含み、さらに酸の全体のうちの5~50モル%の量のフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン酸等を含む。アルコールは、好ましくは、エチレングリコール及び/又は1,4-ブタンジオールを含み、さらに、アルコールの全体のうちの5~50モル%の量の1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール等の少なくとも1種を含む。
- [0018] 飽和共重合ポリエステルに対し(メタ)アクリロキシ基は、次の(1)、(2)又は(3)の方法によって導入される。
- (1) イソシアネートアルキル(メタ)アクリレートの前記飽和共重合ポリエステルの水酸基と反応させる方法。
  - (2) アルキル(メタ)アクリレートと前記飽和共重合ポリエステルの水酸基とのエステル交換反応による方法。
  - (3) ジイソシアネート化合物とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応によるイソシアネートアルキル(メタ)アクリレートの前記飽和共重合ポリエステルの水酸基と反応させる方法。
- [0019] ポリエステル不飽和化合物は、2,000~6,000好ましくは3,000~5,000の数平均分子量を有する。数平均分子量が6,000を超える化合物は、十分な流動性を与えず、2,000未満の化合物は十分な接着性を与えない。
- [0020] 飽和共重合ポリエステルに(メタ)アクリロキシ基を導入したポリエステル不飽和化合

物は、好ましくは、数平均分子量2,000~6,000程度の飽和共重合ポリエステルに(メタ)アクリロキシ基を導入することにより製造される。

- [0021] 上記範囲の数平均分子量を持つポリエステル不飽和化合物と、上記範囲外の数平均分子量を持つポリエステル不飽和化合物とがブレンドされてもよい。
- [0022] 耐熱、耐湿熱耐久性の向上のために、接着剤組成物は、多官能グリシジルモノマーを含有してもよい。多官能グリシジルモノマーは、グリシジル基を分子内に平均で2個以上有するモノマー化合物である。
- [0023] 分子内に平均2個のグリシジル基を有する化合物は：脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル；脂環式系の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、水素化イソフタル酸ジグリシジルエステル、3,4-エポキシ・シクロヘキシル・メチル-3,4-エポキシ・シクロヘキサン・カルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ・シクロヘキシル)アジペートまたヘテロ環式系のジグリシジル・ヒダントイン、ジグリシジル・オキシアルキル・ヒダントイン；芳香族系のビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルの初期縮合物、ジフェニルメタンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、又はジグリシジル・アニリン等であつてもよい。
- [0024] 分子内に平均3個のグリシジル基を有する化合物は：脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル；ヘテロ環式系のトリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジル・ヒダントイン；芳香族系のトリグリシジル・パラ-またはメタ-アミノフェノール等であつてもよい。
- [0025] 分子内に平均4個のグリシジル基を有する化合物は、テトラグリシジル・ベンジルエタン、ソルビトール・テトラグリシジルエーテル、テトラグリシジル・ジアミノフェニルメタン、又はテトラグリシジル・ビスアミノメチルシクロヘキサン等であつてもよい。
- [0026] 多官能グリシジルモノマーは、好ましくは、多官能グリシジルエーテル系化合物の少なくとも1種であり、これは、エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、トリメチロー

ルプロパン・トリグリシジルエーテル等であってもよく、最も好ましくはトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテルである。

- [0027] 多官能グリシジルモノマーの配合量は、ポリエステル不飽和化合物100重量部に対して0.1～20重量部、特に1～10重量部であることが好ましい。
- [0028] 数平均分子量が2,000～6,000の低分子量ポリエステル不飽和化合物を主成分とし、多官能グリシジルモノマーを含む接着用フィルムは、耐熱、耐湿熱条件下においても長期に亘り高い接着力を維持する。
- [0029] 多官能グリシジルモノマーを配合することによる接着力の耐熱、耐湿熱耐久性の向上効果の作用機構の詳細は明らかではないが、グリシジル基とアミド基の付加反応、もしくは挿入反応、あるいはその両方により、化学結合が生成することにより、熱硬化性接着剤層の耐熱、耐湿熱耐久性が向上することによるものと考えられる。
- [0030] 接着用フィルムの物性(機械的強度、接着性、光学的特性、耐熱性、耐湿性、耐候性、架橋速度等)の改良や調節のために、接着剤組成物にアクリロキシ基、メタクリロキシ基又はエポキシ基を有する少なくとも1種の反応性化合物(モノマー)を配合することが好ましい。反応性化合物は、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体、例えばそのエステル又はアミドであってもよく、エステル残基は、メチル、エチル、ドデシル、ステアリル、ラウリルのようなアルキル基;又は、シクロヘキシル基、テトラヒドロフルフリル基、アミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基等であってもよい。反応性化合物は、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能アルコールとのエステルであってもよい。アミドは、ダイアセトンアクリルアミドであってもよい。
- [0031] 多官能架橋助剤は、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等のアクリル酸又はメタクリル酸エステルであってもよい。エポキシ基含有化合物は、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノール(EO)グリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジ

ピン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテルであってもよい。エポキシ基含有化合物は、エポキシ基を含有するポリマーアロイであってもよい。

[0032] 反応性化合物は、前記ポリエステル不飽和化合物100重量部に対し、好ましくは0.5~80重量部、より好ましくは0.5~70重量部添加される。この配合量が80重量部を超えると接着剤の調製時の作業性や成膜性を低下させることがある。

[0033] 接着剤組成物は、硬化剤として有機過酸化物を含有する。有機過酸化物は、好適には、70℃以上の温度で分解してラジカルを発生し、さらに、好適には、半減期10時間の分解温度が50℃以上のものである。

[0034] 有機過酸化物は、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン3,ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル-4,4'-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、メチルエチルケトンパーオキシド、2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ビスパーオキシベンゾエート、ブチルヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、ヒドロキシヘブチルパーオキシド、クロロヘキサンパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クミルパーオキシオクトエート、サクシニックアシッドパーオキシド、アセチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、m-トルオイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、及び2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシドの少なくとも1種であってもよい。

[0035] 有機過酸化物はポリエステル不飽和化合物100重量部に対して好ましくは0.1~10重量部配合される。

[0036] 有機過酸化物の配合量を制御することにより、組成物の反応開始温度(硬化開始

温度)を制御することができる。例えば、接着用フィルム、有機過酸化物の配合量を減らすことにより、組成物の反応開始温度を遅延させ、その結果として、反応開始時の組成物の流動性を改良することが可能である。

- [0037] 接着剤組成物は、接着促進剤としてシランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(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、ビニルトリクロロシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランの少なくとも1種であってもよい。
- [0038] シランカップリング剤の添加量は、ポリエステル不飽和化合物100重量部に対し好ましくは0.01~5重量部である。
- [0039] 接着剤組成物は、加工性や貼り合わせ性等の向上の目的で炭化水素樹脂を含有してもよい。炭化水素樹脂は天然樹脂系、合成樹脂系のいずれでもよい。天然樹脂系では、ロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンではガム系樹脂、トール油系樹脂、ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水素化、不均一化、重合、エステル化、金属塩化したものを用いることができる。テルペン系樹脂では $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン等のテルペン系樹脂の他、テルペンフェノール樹脂を用いることができる。その他の天然樹脂としてダンマル、コバル、シェラックを用いてもよい。合成樹脂系では石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂は脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマロンインデン樹脂を用いることができる。フェノール系樹脂はアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。
- [0040] 炭化水素樹脂の添加量は、ポリエステル不飽和化合物100重量部に対して好ましくは1~200重量部、更に好ましくは1~100重量部である。
- [0041] 接着剤組成物は、老化防止剤、紫外線吸収剤、染料、加工助剤等を含有してもよ

い。

- [0042] 接着剤組成物は、好ましくは、平行プレートを用いた剪断型粘弾性測定により、反応開始温度における粘度として $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下、特に $50\sim 800\text{Pa}\cdot\text{s}$ であるような流動性を有する。
- [0043] 接着用フィルムは、前記接着剤組成物を押出機、ロール等で混練した後、カレンダーロール、Tダイ押出、インフレーション等の成膜法により所定の形状に成膜することにより製造される。接着用フィルムは、接着剤組成物を溶媒に溶解ないし分散させ、セパレーターの表面に塗付した後、溶媒を蒸発させることによっても成膜することができる。ブロッキング防止、被着体との圧着を容易にするため等の目的で、フィルムにエンボス加工を施してもよい。
- [0044] 接着用フィルムを被着体と貼り合わせるには、熱プレスによる貼り合わせ法や、押出機、カレンダーによる直接ラミネート法、フィルムラミネーターによる加熱圧着法等の手法を用いることができる。
- [0045] 各構成成分を溶媒に均一に溶解させ、セパレーターの表面に均一に塗布し、他の被着体(ポリイミド・銅箔等)を仮圧着した後、熱硬化させることにより接着することもできる。
- [0046] 接着剤は、好ましくは、通常 $70\sim 170^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $70\sim 150^\circ\text{C}$ で、好ましくは10秒～120分、特に好ましくは20秒～60分で硬化される。
- [0047] 接着時の加圧力は $1\sim 4\text{MPa}$ 、特に $2\sim 3\text{MPa}$ が好ましい。
- [0048] 接着用フィルムが導電性粒子を含む場合、フィルム厚さ方向に $10\ \Omega$ 以下、特に $5\ \Omega$ 以下の導電性を有し、面方向の抵抗は $10^6\ \Omega$ 以上、特に $10^9\ \Omega$ 以上であることが好ましい。
- [0049] この組成物を成膜した接着用フィルムは、例えばFPCやTABと液晶パネルのガラス基板上のITO端子との接続、FPC基板上の金属電極同士の接続など、種々の端子間の接続に使用される。
- [0050] 接着剤組成物は、導電性粒子を含んでいても良い。導電性粒子は、銅、銀、ニッケル等の金属ないし合金粉末、このような金属又は合金で被覆された樹脂又はセラミック粉体等であってもよい。粒子は、りん片状、樹枝状、粒状、ペレット状等の任意の形

状をとることができる。

- [0051] 導電性粒子は、好ましくは $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{10}$  Paの弾性率を有する。この範囲の弾性率を有する導電性粒子を含有した接着用フィルムは、接着後のスプリングバックが抑制される。導電性粒子は、合成樹脂粒子の表面を前述の金属又は合金で被覆したものが好適に用いられる。
- [0052] 導電性粒子の配合量は、好ましくは、接着剤組成物中において、0.1～15容量%である。導電性粒子の平均粒径は0.1～100  $\mu$  mであることが好ましい。
- [0053] [第1、第2アスペクトの実施例及び比較例]  
実施例1, 2, 比較例1, 2(非導電性フィルムを用いた接着の実施例)  
表1に示すポリエステル樹脂を各々トルエンとメチルエチルケトンの混合溶媒に溶かし40重量%溶液を調製した。各ポリエステル樹脂100重量部に対して表1に示す成分を表1に示す量で混合し、これをバーコーターによりポリテレフタル酸エチレン製セパレーター上に塗布し、幅2mm、厚さ20  $\mu$  mのフィルムを得た。
- [0054] 得られたフィルムを無接着剤タイプ2層フレキシブルプリント基板と透明電極ガラスとの間に配置し、セパレーターを剥離してモニターで位置決めをした。次いで、基板とガラスとを130°Cで30秒間、2MPaにおいて加熱圧着してサンプルとした。
- [0055] 得られたサンプルについて、引張試験機による90°剥離試験(50mm/min)により接着力を測定すると共に、デジタルマルチメータにより接続抵抗を測定し、結果を表1に示した。
- [0056] 接着用フィルムに用いた接着剤組成物について、平行プレートを用いた剪断型粘弾性測定(ThermoHakke RheoStress300を使用、周波数:1Hz、変位量:1.0%、昇温速度:6°C/min)により、反応開始温度における粘度を測定し、結果を表1に併記した。
- [0057] [表1]

			実施例		比較例	
			1	2	1	2
配合 (重量部)	ポリエステル 不飽和 化合物	配合量 (種類)	100 (*1)	100 (*2)	100 (*3)	100 (*4)
		数平均分子量	5000	3000	12000	1000
	有機過酸化物 *5		2	2	2	2
	アクリロキシ基含有化合物 *6		5	5	5	5
	メタクリロキシ基含有化合物 *7		3	3	3	3
	炭化水素樹脂 *8		3	3	3	3
	シランカップリング剤 *9		0.5	0.5	0.5	0.5
	反応開始時の接着剤組成物の 粘度(Pa·s)			900	500	2000
非導電性 接着用フィルム の評価	接着力 (gf/cm)		500	550	550	100
	接続抵抗 (Ω)		5	4	100	3

- \*1: ユニカ株式会社製飽和共重合ポリエステル「エーテルUE3600」  
の解重合物のメタクリロキシ基導入化合物  
\*2: 「エーテルUE3600」の解重合物のメタクリロキシ基導入化合物  
\*3: 「エーテルUE3600」のメタクリロキシ基導入化合物  
\*4: 「エーテルUE3600」の解重合物のメタクリロキシ基導入化合物  
\*5: ベンゾイルパーオキサイド  
\*6: ペンタエリストールテトラアクリレート  
\*7: ネオペンチルグリコールジメタクリレート  
\*8: 荒川化学社製炭化水素樹脂「アルコンP70」  
\*9: γ-メタクリロキシプロピルトリメキシラン

[0058] 表1の結果から明らかなように、数平均分子量2,000~6,000のポリエステル不飽和化合物を用いた非導電性接着用フィルムによれば、その優れた流動性と接着性により、回路基板同士を良好な導通性のもとに強固に接着することができる。これに対して、数平均分子量12000の高分子分子量のポリエステル不飽和化合物を用いた比較例1では、接着性は良好であるものの流動性が悪いために十分な導通を得ることができない。逆に、数平均分子量1000と非常に低分子量のポリエステル不飽和

化合物を用いた比較例2では、導通性は良いものの接着性が劣る。

- [0059] 数平均分子量の測定は、GPC測定で行い、ポリスチレン検量線の使用により求めた。後述の実施例及び比較例においても同様である。
- [0060] 実施例3, 4、比較例3, 4(導電性フィルムを用いた接着の実施例)
- 表2に示すポリエステル樹脂を各々トルエンとメチルエチルケトンの混合溶媒に溶かし35重量%溶液を調製した。各ポリエステル樹脂100重量部に対して表2に示す成分を表2に示す量で混合し、これをバーコーターによりポリテレフタル酸エチレン製セパレーターに塗布し、幅2mm、厚さ25  $\mu$  mのフィルムを得た。
- [0061] 得られたフィルムを3層フレキシブルプリント基板と透明電極ガラスとの間に配置し、セパレーターを剥離してモニターで位置決めをした。次いで、基板とガラスとを170  $^{\circ}$ Cで15秒間、2MPaにおいて加熱圧着してサンプルとした。
- [0062] 得られたサンプルについて、引張試験機による90 $^{\circ}$  剥離試験(50mm/min)により接着力を測定すると共に、デジタルマルチメータにより接続抵抗を測定し、結果を表2に示した。
- [0063] 接着用フィルムに用いた接着剤組成物について、平行プレートを用いた剪断型粘弾性測定(ThermoHakke RheoStress300を使用、周波数:1Hz、変位量:1.0%、昇温速度:6 $^{\circ}$ C/min)により、反応開始温度における粘度を測定し、結果を表2に併記した。
- [0064] [表2]

			実施例		比較例	
			3	4	3	4
配合 (重量部)	ポリエステル 不飽和 化合物	配合量 (種類)	100 (*1)	100 (*2)	100 (*3)	100 (*4)
		数平均分子量	5000	4000	12000	1000
	有機過酸化物 *5		1.5	1.5	1.5	1.5
	アクリロキシ基含有化合物 *6		5	5	5	5
	マクリロキシ基含有化合物 *7		3	3	3	3
	炭化水素樹脂 *8		1	1	1	1
	シランカップリング剤 *9		1	1	1	1
	導電性粒子 *10		4	4	4	4
反応開始時の接着剤組成物の粘度 (Pa·s)			1200	1100	3000	150
非導電性 接着用フィルムの 評価	接着力 (gf/cm)		800	900	850	300
	接続抵抗 (Ω)		2	1.5	20	1

\*1: エニチカ株式会社製飽和共重合ポリエステル「エーテルUE3600」の解重合物のマクリロキシ基導入化合物

\*2: 「エーテルUE3600」の解重合物のマクリロキシ基導入化合物

\*3: 「エーテルUE3600」のマクリロキシ基導入化合物

\*4: 「エーテルUE3600」の解重合物のマクリロキシ基導入化合物

\*5: ベンゾイルパーオキサイド

\*6: ペンタエリエストールテトラアクリレート

\*7: ネオペンチルグリコールジマクリレート

\*8: 荒川化学社製炭化水素樹脂「アルコンP70」

\*9: γ-マクリロキシプロピルトリメトキシシラン

\*10: 平均粒径5 μmの金メッキプラスチック粒子。配合量は熱硬化性樹脂に対する容量%。

[0065] 表2の結果から明らかなように、数平均分子量2,000~6,000のポリエステル不飽和化合物を用いた接着用フィルムによれば、回路基板同士を良好な導通性のもとに強固に接着することができる。これに対して、数平均分子量12000の高分子分子量のポリエステル不飽和化合物を用いた比較例3では、接着性は良好であるものの流動性が悪いために、配合された導電性粒子と回路との十分なコンタクトを得ることができず、その結果、十分な導通を得ることができない。逆に、数平均分子量1000と

非常に低分子量のポリエステル不飽和化合物を用いた比較例4では、導通性は良いものの接着性が劣る。

[0066] 実施例5～8、比較例5(非導電性フィルムによる接着の実施例)

表3に示すポリエステル樹脂を各々トルエンとメチルエチルケトンの混合溶媒に溶かし40重量%溶液を調製し、各ポリエステル樹脂100重量部に対して表3に示す成分を表3に示す量で混合し、これをバーコーターによりセパレーターであるポリテフタル酸エチレンフィルム上に塗布し、幅2mm、厚さ20 $\mu$ mのフィルムを得た。

[0067] 得られたフィルムをガラス基板とポリアミド基板との接着用として、セパレーターを剥離してモニターで位置決めをし、170°Cで15秒間、2MPaにおいて加熱圧着した。

[0068] 得られたサンプルについて、加熱圧着直後(初期)、通常条件(室温)に24時間放置した後、高熱条件(85°C)に24時間放置した後、高湿熱条件(60%, 95%RH)に24時間放置した後に、それぞれ引張試験機による90°剥離試験(50mm/min)により接着力を測定し、結果を表3に示した。

[0069] [表3]

		実施例				比較例	
		5	6	7	8	5	
配合 (重量部)	ポリエステル不飽和化合物 *1	100	100	100	100	100	
	多官能 グリシジル モノマー	エチレングリコール・ ジグリシジルエーテル *2	1	10	—	—	—
		トリメチロールプロパン・ トリグリシジルエーテル *3	—	—	1	10	—
	有機過酸化物 *4	2	2	2	2	2	
	アクリロキシ基含有化合物 *5	5	5	5	5	5	
	マクロロキシ基含有化合物 *6	3	3	3	3	3	
	炭化水素樹脂 *7	3	3	3	3	3	
	シランカップリング剤 *8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
非導電性 フィルムの 接着力 (gf/cm)	初期	880	880	880	880	880	
	通常条件 (室温×24hr)	801	814	777	789	800	
	耐熱性 (85°C×24hr)	499	717	454	727	307	
	耐湿熱性 (60°C,95%RH×24hr)	551	609	574	689	418	

\*1: ユニカ株式会社製飽和共重合ポリエステル「エーテルUE3600」  
の解重合物のマクロロキシ基導入化合物(数平均分子量3000)

\*2: 共栄社化学株式会社製「40E」

\*3: 共栄社化学株式会社製「100MF」

\*4: ベンゾイルパーオキサイド

\*5: ペンタエリストールテトラアクリレート

\*6: ネオペンチルグリコールジマクリレート

\*7: 荒川化学工業株式会社製炭化水素樹脂「アルコンP70」

\*8:  $\gamma$ -マクロロキシプロピルトリメチシラン

[0070] 表3の結果から明らかなように、数平均分子量2,000~6,000の低分子量ポリエステル不飽和化合物を用いた非導電性フィルムでは、室温での接着力の耐久性には大きな問題はないものの、耐熱、耐湿熱耐久性に劣る。これに対して、この低分子量ポリエステル不飽和化合物に多官能グリシジルモノマーを配合した非導電性フィルムは、接着力の耐熱、耐湿熱耐久性に優れる。

[0071] 実施例9~12、比較例6(導電性フィルムを用いた接着の実施例)

表4に示すポリエステル樹脂を各々トルエンとメチルエチルケトンの混合溶媒に溶かし35重量%溶液を調製し、各ポリエステル樹脂100重量部に対して表4に示す成

分を表1に示す量で混合し、これをバーコーターによりセパレーターであるポリテフタル酸エチレンフィルム上に塗布し、幅2mm、厚さ30 $\mu$ mのフィルムを得た。

[0072] 得られたフィルムを無接着剤タイプ2層フレキシブルプリント基板と透明電極ガラスとの接着用として、セパレーターを剥離してモニターで位置決めをし、170°Cで15秒間、2MPaにおいて加熱圧着した。

[0073] 得られたサンプルについて、加熱圧着直後(初期)、通常条件(室温)に24時間放置した後、高熱条件(85°C)に24時間放置した後、高湿熱条件(60%, 95%RH)に24時間放置した後に、それぞれ引張試験機による90°剥離試験(50mm/min)により接着力を測定し、結果を表4に示した。

[0074] [表4]

		実施例				比較例	
		9	10	11	12	6	
配合 (重量部)	ポリエステル不飽和化合物 *1	100	100	100	100	100	
	多官能 グリシジル モノマー	エチレングリコール・ ジグリシジルエーテル *2	1	10	—	—	—
		トリメチロールプロパン・ トリグリシジルエーテル *3	—	—	1	10	—
	有機過酸化物 *4	2	2	2	2	2	
	アクリロキシ基含有化合物 *5	5	5	5	5	5	
	メタクリロキシ基含有化合物 *6	3	3	3	3	3	
	炭化水素樹脂 *7	1	1	1	1	1	
	シランカップリング剤 *8	1	1	1	1	1	
	導電性粒子 *9	4	4	4	4	4	
非導電性 フィルムの 接着力 (gf/cm)	初期	1000	1100	1000	1200	900	
	通常条件 (室温×24hr)	900	950	950	1000	800	
	耐熱性 (85°C×24hr)	800	850	850	900	300	
	耐湿熱性 (60°C,95%RH×24hr)	750	800	800	850	350	

\*1: エニチ株式会社製飽和共重合ポリエステル「エーテルUE3600」  
の解重合物のメタクリロキシ基導入化合物(数平均分子量3000)

\*2: 共栄社化学株式会社製「40E」

\*3: 共栄社化学株式会社製「100MF」

\*4: ベンゾイルパーオキサイド

\*5: ペンタエリストールテトラアクリレート

\*6: ネオペンチルグリコールジメタクリレート

\*7: 荒川化学工業株式会社製炭化水素樹脂「アルコンP70」

\*8:  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメチルシラン

\*9: 平均粒径5 $\mu$ mの金メッキプラスチック粒子。配合量は熱硬化性樹脂に対する容量%。

[0075] 表4から明らかなように、多官能グリシジルモノマーを含まない比較例6の異方性導電フィルムでは、室温での接着力の耐久性には大きな問題はないものの、耐熱、耐湿熱耐久性に劣る。これに対して、多官能グリシジルモノマーを配合した9~12のフィルムは、接着力の耐熱、耐湿熱耐久性に優れる。

[0076] [第3、第4アスペクトの好ましい形態]

第3、第4アスペクトの電子部品用接着剤組成物及びフィルムは、熱硬化性樹脂と多官能グリシジルモノマーとを含む。この接着剤は、耐熱、耐湿熱条件下においても

長期に亘り高い接着力を維持することができる。

- [0077] 熱硬化性樹脂は、ポリビニルアルコールをアセタール化して得られるポリアセタール化樹脂及び／又はこのポリアセタール化樹脂の側鎖に脂肪族不飽和基を導入してなる変性ポリアセタール化樹脂であってもよい。熱硬化性樹脂は、溶剤に可溶なポリエステル不飽和化合物であってもよい。
- [0078] ポリアセタール化樹脂は、好ましくはアセタール基を30モル%以上含む。アセタール基の割合が30モル%より少ないと耐湿性が悪くなる恐れが生じる。ポリアセタール化樹脂としては、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等が挙げられるが、特にポリビニルブチラールが好ましい。ポリアセタール化樹脂としては、電気化学工業社製「デンカPVB3000-1」「デンカPVB2000-L」などを用いることができる。
- [0079] 変性ポリアセタール化樹脂としても、変性ポリビニルブチラールが好ましい。
- [0080] ポリビニルブチラール樹脂は、下記式(1)に示すように、ビニルブチラール単位A、ビニルアルコール単位B及び酢酸ビニル単位Cから構成されている。脂肪族不飽和基はこれら単位A, B, Cのいずれの側鎖に導入されていてもよいが、ポリビニルアルコール単位Bの側鎖に導入されているものが好ましい。脂肪族不飽和基は、好ましくは、ビニル基、アリル基、メタアクリル基、アクリル基等である。
- [0081] ポリビニルアルコール単位Bの側鎖に対し脂肪族不飽和基は、好ましくは、該側鎖水酸基を酸変性することによって導入される。この酸変性に用いる酸は、アクリル酸、メタクリル酸、ステアリン酸、マレイン酸、フタル酸であってもよい。下記式(2)に示すように脂肪族不飽和結合が導入される。

[化1]



さらに、アルコールの全体のうちの5~50モル%の量の1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール等の少なくとも1種を含む。

[0085] 飽和共重合ポリエステルに対し(メタ)アクリロキシ基は、次の(1)、(2)又は(3)の方法によって導入される。

(1) イソシアネートアルキル(メタ)アクリレートの前記飽和共重合ポリエステルの水酸基と反応させる方法。

(2) アルキル(メタ)アクリレートと前記飽和共重合ポリエステルの水酸基とのエステル交換反応による方法。

(3) ジイソシアネート化合物とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応によるイソシアネートアルキル(メタ)アクリレートの前記飽和共重合ポリエステルの水酸基と反応させる方法。

[0086] 熱硬化性樹脂は、硬化剤として有機過酸化物を含有する。有機過酸化物は、70°C以上の温度で分解してラジカルを発生する。有機過酸化物は、好ましくは、半減期10時間の分解温度が50°C以上である。

[0087] 有機過酸化物は、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジ(ヒドロパーオキシド)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル-4, 4'-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、メチルエチルケトンパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキシル-2, 5-ビスパーオキシベンゾエート、ブチルヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、ヒドロキシヘブチルパーオキシド、クロロヘキサンパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド

、ラウロイルパーオキサイド、クミルパーオキシオクトエート、サクシニクアシッドパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、m-トルオイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイドの少なくとも1種であつてもよい。

[0088] 有機過酸化物は熱硬化性樹脂100重量部に対して好ましくは0.1~10重量部配合される。

[0089] 接着力の耐熱、耐湿熱耐久性の向上のために、接着剤組成物は多官能グリシジルモノマーを含有する。多官能グリシジルモノマーは、グリシジル基を分子内に平均で2個以上有する。

[0090] 分子内に平均2個のグリシジル基を有する化合物は：脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル；脂環式系の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、水素化イソフタル酸ジグリシジルエステル、3, 4-エポキシ・シクロヘキシル・メチル-3, 4-エポキシ・シクロヘキサン・カルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシ・シクロヘキシル)アジペート；ヘテロ環式系のジグリシジル・ヒダントイン、ジグリシジル・オキシアルキル・ヒダントイン；芳香族系のビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルの初期縮合物、ジフェニルメタンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル・アニリン等であつてもよい。

[0091] 分子内に平均3個のグリシジル基を有する化合物は：脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル；ヘテロ環式系のトリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジル・ヒダントイン；芳香族系のトリグリシジル・パラ-またはメタ-アミノフェノール等であつてもよい。

[0092] 分子内に平均4個のグリシジル基を有する化合物は、テトラグリシジル・ベンジルエタン、ソルビトール・テトラグリシジルエーテル、テトラグリシジル・ジアミノフェニールメタン、テトラグリシジル・ビスアミノメチルシクロヘキサン等であつてもよい。

- [0093] 多官能グリシジルモノマーは、好ましくは、多官能グリシジルエーテル系化合物の少なくとも1種であり、これは、エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル等であってもよく、最も好ましくはトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテルである。
- [0094] 多官能グリシジルモノマーの配合量は少な過ぎると多官能グリシジルモノマーを配合したことによる耐熱、耐湿熱耐久性の向上効果を十分に得ることができず、多過ぎると相対的に他の成分の配合量が減ることにより、本来の接着性が損なわれるおそれがある。従って、多官能グリシジルモノマーの配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.1～20重量部、特に1～10重量部であることが好ましい。
- [0095] 接着性の向上のためにメラミン系樹脂及びアルキド樹脂の少なくとも1種が配合されてもよい。
- [0096] メラミン系樹脂は、メラミン樹脂、イソブチル化メラミン樹脂、n-ブチル化メラミン樹脂等のブチル化メラミン樹脂、メチル化メラミン樹脂の少なくとも1種であってもよい。メラミン系樹脂は、熱硬化性樹脂100重量部に対して1～200重量部、特に1～100重量部配合するのが好ましい。
- [0097] アルキド樹脂としては、純粋アルキド樹脂、変性アルキド樹脂のいずれでも良いが、オイルフリー、或いは短油性ないし中油性のものが好ましい。アルキド樹脂は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.01～10重量部、特に0.5～5重量部配合するのが好ましい。
- [0098] 接着剤組成物には、接着層への気泡の混入を防止してより一層高い導電性と接着力を確保するために尿素系樹脂を配合してもよい。尿素系樹脂は、尿素樹脂、ブチル化尿素系樹脂等であってよい。同様の目的でフェノール樹脂、ブチル化ベンゾグアナミン樹脂、エポキシ樹脂等が配合されてよい。
- [0099] 尿素系樹脂等の気泡混入防止のための樹脂は、接着剤樹脂成分100重量部に対して0.01～10重量部、特に0.5～5重量部とするのが好ましい。
- [0100] 機械的強度、接着性、光学的特性、耐熱性、耐湿性、耐候性、架橋速度等の改良や調節のために、接着剤組成物にアクリロキシ基、メタクリロキシ基又はエポキシ基を有する少なくとも1種の反応性化合物(モノマー)を配合することが好ましい。反応性

化合物は、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体、例えばそのエステル及びアミドであってもよい。エステル残基はメチル、エチル、ドデシル、ステアシル、ラウリルのようなアルキル基のほか、シクロヘキシル基、テトラヒドロフルフリル基、アミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基等であってもよい。反応性化合物は、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能アルコールとのエステルであってもよい。アミドは、ダイアセトンアクリルアミドであってもよい。

[0101] 多官能架橋助剤としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル等が挙げられる。エポキシ基含有化合物としては、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノール(EO)<sub>5</sub>グリシジルエーテル、p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテル等であってもよい。エポキシ基含有化合物は、エポキシ基を含有するポリマーアロイであってもよい。

[0102] 反応性化合物は、熱硬化性樹脂100重量部に対し、0.5~80重量部、好ましくは0.5~70重量部添加して用いられる。この配合量が80重量部を超えると接着剤の調製時の作業性や成膜性を低下させることがある。

[0103] 接着剤組成物には、接着促進剤としてシランカップリング剤を添加することが好ましい。シランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(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、ビニルトリクロロシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等の少なくとも1種であってもよい。

- [0104] シランカップリング剤の添加量は、熱硬化性樹脂100重量部に対し0.01～5重量部で充分である。
- [0105] 接着剤組成物には、加工性や貼り合わせ性等の向上の目的で炭化水素樹脂を含有してもよい。添加される炭化水素樹脂は天然樹脂系、合成樹脂系のいずれでもよい。天然樹脂系では、ロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンではガム系樹脂、トール油系樹脂、ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水素化、不均一化、重合、エステル化、金属塩化したものを用いることができる。テルペン系樹脂では $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン等のテルペン系樹脂の他、テルペンフェノール樹脂を用いることができる。その他の天然樹脂としてダンマル、コバル、シェラックを用いてもよい。合成樹脂系では石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂では脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマロンインデン樹脂を用いることができる。フェノール系樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。
- [0106] 炭化水素樹脂の添加量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して1～200重量部が好ましく、更に好ましくは5～150重量部である。
- [0107] 接着剤組成物は、導電性粒子を含んでいてもよい。導電性粒子は、銅、銀、ニッケル等の金属ないし合金粉末、このような金属又は合金で被覆された樹脂又はセラミック粉体等であってもよい。粒子は、りん片状、樹枝状、粒状、ペレット状等の任意の形状をとることができる。
- [0108] 導電性粒子は、弾性率が $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{10}$  Paであるものが好ましい。この範囲の弾性率を有する導電性粒子を含有した接着剤用フィルムは、接着後のスプリングバックが抑制される。導電性粒子は、合成樹脂粒子の表面を前述の金属又は合金で被覆したものが好適に用いられる。
- [0109] 導電性粒子の配合量は、好ましくは接着剤樹脂組成物中において、0.1～15容量%である。導電性粒子の平均粒径は0.1～100  $\mu$ mであることが好ましい。
- [0110] 以上の添加剤のほか、接着剤組成物には、老化防止剤、紫外線吸収剤、染料、加

工助剤等を本発明の目的に支障をきたさない範囲で用いてもよい。

- [0111] 導電性粒子を含む接着剤組成物は、メルトインデックス(MFR)が1~3000、特に1~1000、とりわけ1~800であることが好ましく、また、70°Cにおける流動性が $10^5$  Pa·s以下であることが好ましく、従って、このようなMFR及び流動性が得られるように配合を選定することが望ましい。
- [0112] フィルムは、接着剤組成物を押出機、ロール等で混練した後、カレンダーロール、Tダイ押出、インフレーション等の成膜法により所定の形状に成膜することにより製造される。接着剤組成物を溶媒に溶解ないし分散させ、セパレーターの表面に塗付した後、溶媒を蒸発させることによっても成膜することができる。成膜に際しては、ブロッキング防止、被着体との圧着を容易にするため等の目的で、エンボス加工を施してもよい。
- [0113] フィルムによって被着体同士を接着するには、例えば、熱プレスによる貼り合わせ方や、押出機、カレンダーによる直接ラミネート法、フィルムラミネーターによる加熱圧着法等の各種の手法を用いることができる。
- [0114] 接着剤組成物は、好ましくは、70~170°C、特に好ましくは70~150°Cで、好ましくは10秒~120分、特に好ましくは20秒~60分で硬化される。
- [0115] 接着時には、接着方向に1~4MPa特に2~3MPa程度の圧力を加えてもよい。
- [0116] 接着剤組成物が導電性粒子を含む場合、フィルム厚さ方向に $10\ \Omega$ 以下、特に $5\ \Omega$ 以下の導電性を有し、面方向の抵抗は $10^6\ \Omega$ 以上、特に $10^9\ \Omega$ 以上であることが好ましい。
- [0117] 接着剤組成物を成膜して得られるフィルムは、FPCやTABと液晶パネルのガラス基板上のITO端子との接続に好適であるが、その他の用途にも用いることができる。接着剤組成物の硬化時に架橋構造が形成され、高い接着性と、優れた接着力の耐熱、耐湿熱耐久性が得られる。
- [0118] [第3、第4アスペクトの実施例及び比較例]  
実施例13~16、比較例7  
ポリビニルブチラール(電気化学工業社製「デンカPVB3000-1」)のトルエン25重量%溶液を調製した。ベース樹脂としてのポリビニルブチラール100重量部に対し

て表5に示す成分を表5に示す量で混合し、これをバーコーターによりポリテフタル酸エチレン製セパレーター上に塗布した。トルエンを蒸発させることにより、幅5mm、厚さ15 $\mu$ mのフィルムを得た。

[0119] 得られたフィルムをガラス基板とポリアミド基板との接着用として、セパレーターを剥離してモニターで位置決めをし、170°Cで15秒間、3MPaにおいて加熱圧着した。

[0120] 得られたフィルムについて、加熱圧着直後(初期)、通常条件(室温)に24時間放置した後、高熱条件(85°C)に24時間放置した後、高温湿熱条件(60%, 95%RH)に24時間放置した後に、それぞれ引張試験機による90°剥離試験(50mm/min)により接着力を測定し、結果を表5に示した。

[0121] [表5]

		実施例				比較例	
		13	14	15	16	7	
配合 (重量部)	熱硬化性樹脂(ホリビニルアクリレート)	100	100	100	100	100	
	有機過酸化物 *1	2	2	2	2	2	
	多官能 グリシジル モノマー	エチレングリコール・ ジグリシジルエーテル *2	1	10	—	—	—
		トリメチロールプロパン・ トリグリシジルエーテル *3	—	—	1	10	—
	シランカップリング剤 *4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	導電性粒子 *5	4	4	4	4	4	
異方性導電 フィルムの接着力 (gf/cm)	初期	800	800	800	800	792	
	通常条件 (室温×24hr)	721	732	699	710	700	
	耐熱性 (85°C×24hr)	449	646	409	654	276	
	耐湿熱性 (60°C,95%RH×24hr)	496	548	516	620	377	

\*1: 電気化学工業株式会社製「デンカPVB3000-1」

\*2: 共栄社化学株式会社製「40E」

\*3: 共栄社化学株式会社製「100MF」

\*4:  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

\*5: 平均粒径5 $\mu$ mの金メッキプラスチック粒子。配合量は熱硬化性樹脂に対する容量%。

[0122] 表5の結果から明らかなように、多官能グリシジルモノマーを含まない比較例7のフィルムでは、室温での接着力の耐久性には大きな問題はないものの、耐熱、耐湿熱耐久性に劣る。これに対して、多官能グリシジルモノマーを配合した実施例13~16

のフィルムは、接着力の耐熱、耐湿熱耐久性に優れる。

## 請求の範囲

- [1] 電子部品を接着するための、熱硬化性化合物を含む接着剤組成物において、該熱硬化性化合物が数平均分子量が2,000~6,000のポリエステル不飽和化合物であることを特徴とする電子部品用接着剤組成物。
- [2] 請求項1において、該ポリエステル不飽和化合物が、飽和共重合ポリエステルにアクリロキシ基及び／又はメタクリロキシ基を導入した化合物であることを特徴とする接着剤組成物。
- [3] 請求項1において、多官能グリシジルモノマーを含むことを特徴とする接着剤組成物。
- [4] 請求項3において、該多官能グリシジルモノマーの含有量がポリエステル不飽和化合物100重量部に対して0.1~20重量部であることを特徴とする接着剤組成物。
- [5] 請求項3において、該多官能グリシジルモノマーが多官能グリシジルエーテル系化合物であることを特徴とする接着剤組成物。
- [6] 請求項4において、該多官能グリシジルモノマーがエチレングリコール・ジグリシジルエーテル及び／又はトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテルであることを特徴とする接着剤組成物。
- [7] 請求項1において、該熱硬化性化合物100重量部に対して有機過酸化物を0.1~10重量部含有することを特徴とする接着剤組成物。
- [8] 請求項1において、該接着剤樹脂成分100重量部に対して、アクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物及びエポキシ基含有化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性化合物を0.5~80重量部含有することを特徴とする接着剤組成物。
- [9] 請求項1において、該接着剤樹脂成分100重量部に対してシランカップリング剤を0.01~5重量部含有することを特徴とする接着剤組成物。
- [10] 請求項1において、該接着剤樹脂成分100重量部に対して炭化水素樹脂1~200重量部含有することを特徴とする接着剤組成物。
- [11] 請求項1において、導電性粒子を含むことを特徴とする接着剤組成物。
- [12] 請求項11において、該導電性粒子の配合量が接着剤樹脂成分に対して0.1~1

- 5容量%であることを特徴とする接着剤組成物。
- [13] 請求項1の接着剤組成物を成膜してなることを特徴とする電子部品を接着するための電子部品接着用フィルム。
- [14] 電子部品を接着するための、熱硬化性樹脂を含む接着剤組成物において、さらに多官能グリシジルモノマーを含むことを特徴とする接着剤組成物。
- [15] 請求項14において、該多官能グリシジルモノマーの含有量が熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1～20重量部であることを特徴とする接着剤組成物。
- [16] 請求項14において、該多官能グリシジルモノマーが多官能グリシジルエーテル系化合物であることを特徴とする接着剤組成物。
- [17] 請求項14において、該多官能グリシジルモノマーがエチレングリコール・ジグリシジルエーテル及び／又はトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテルであることを特徴とする接着剤組成物。
- [18] 請求項14のいずれか1項において、該熱可塑性樹脂100重量部に対し有機過酸化化合物0.1～10重量部を含むことを特徴とする接着剤組成物。
- [19] 請求項14において、該熱可塑性樹脂が、ポリビニルアルコールをアセタール化して得られるポリアセタール化樹脂及び／又はこのポリアセタール化樹脂の側鎖に脂肪族不飽和基を導入してなる変性ポリアセタール化樹脂であることを特徴とする接着剤組成物。
- [20] 請求項14において、該熱可塑性樹脂が、溶剤に可溶なポリエステル不飽和化合物であることを特徴とする電子部品用接着剤組成物。
- [21] 請求項14において、該熱可塑性樹脂100重量部に対して、アクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物及びエポキシ基含有化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を0.5～80重量部含有することを特徴とする接着剤組成物。
- [22] 請求項14において、該熱可塑性樹脂100重量部に対してシランカップリング剤を0.01～5重量部含有することを特徴とする接着剤組成物。
- [23] 請求項14において、該熱可塑性樹脂100重量部に対して炭化水素樹脂1～200重量部含有することを特徴とする接着剤組成物。
- [24] 請求項14において、導電性粒子を含むことを特徴とする接着剤組成物。

- [25] 請求項24において、該導電性粒子の配合量が熱可塑性樹脂に対して0.1～15容量%であることを特徴とする電子部品用接着剤組成物。
- [26] 請求項14の接着剤組成物を成膜してなることを特徴とする接着用フィルム。
- [27] 請求項13の接着用フィルムの使用であって、該フィルムによって電子部品が接着されることを特徴とする使用。
- [28] 請求項26の接着用フィルムの使用であって、該フィルムによって電子部品が接着されることを特徴とする使用。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. <sup>7</sup> C09J167/06, 7/00, 9/02, H01R11/01, H05K3/32, 3/34		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>7</sup> C09J167/06, 7/00, 9/02, H01R11/01, H05K3/32, 3/34		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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 Y	JP 63-168478 A (Somar Corp.), 12 July, 1988 (12.07.88), Examples 1 to 3 & EP 273415 A2 & US 5001168 A	1, 3, 5, 7-8, 14, 16, 18, 20-21 2, 4, 6, 9-13, 17, 27
X Y	JP 1-213325 A (Somar Corp.), 28 August, 1989 (28.08.89), Page 2, lower left column, lines 2 to 16; examples 1 to 3 & EP 330115 A2 & US 5250591 A	1, 7 2, 4, 6, 9-13
X Y	JP 3-160077 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 July, 1991 (10.07.91), Exmaples 1 to 3 (Family: none)	1, 7 2, 4, 6, 9-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 August, 2005 (17.08.05)		Date of mailing of the international search report 06 September, 2005 (06.09.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009136

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-338860 A (Bridgestone Corp.), 22 December, 1998 (22.12.98),	14-16, 18-19, 21-26, 28
Y	Claims 1 to 8; Par. No. [0017]; examples 1 to 4 & EP 883329 A2 & US 6194492 B	6, 10, 17
Y	JP 2002-241722 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Column 4, line 34; Par. Nos. [0020] to [0021]; table 1; examples 1 to 26 (Family: none)	4, 6, 9, 11-13, 17, 27
Y	JP 2000-17235 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Par. No. [0030] (Family: none)	2, 17
Y	JP 2003-268052 A (Toyobo Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Par. No. [0055] (Family: none)	6, 17
A	JP 2003-277694 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims 1 to 5 (Family: none)	1-28
A	JP 2001-297631 A (Asahi Kasei Corp.), 26 October, 2001 (26.10.01), Claims 1 to 7 (Family: none)	1-28

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                  Int.Cl.<sup>7</sup> C09J167/06, 7/00, 9/02, H01R11/01, H05K3/32, 3/34</p>												
<p>B. 調査を行った分野                  調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))                  Int.Cl.<sup>7</sup> C09J167/06, 7/00, 9/02, H01R11/01, H05K3/32, 3/34</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>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2005年											
日本国実用新案登録公報	1996-2005年											
日本国登録実用新案公報	1994-2005年											
<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>												
<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 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 63-168478 A (ソマール株式会社) 1988.07.12, 実施例 1-3 &amp; EP 273415 A2 &amp; US 5001168 A</td> <td>1, 3, 5, 7-8, 14 , 16, 18, 20-21 2, 4, 6, 9-13, 1 7, 27</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 1-213325 A (ソマール株式会社) 1989.08.28, 第2頁左下欄第2-16 行目, 実施例 1-3 &amp; EP 330115 A2 &amp; US 5250591 A</td> <td>1, 7 2, 4, 6, 9-13</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X Y	JP 63-168478 A (ソマール株式会社) 1988.07.12, 実施例 1-3 & EP 273415 A2 & US 5001168 A	1, 3, 5, 7-8, 14 , 16, 18, 20-21 2, 4, 6, 9-13, 1 7, 27	X Y	JP 1-213325 A (ソマール株式会社) 1989.08.28, 第2頁左下欄第2-16 行目, 実施例 1-3 & EP 330115 A2 & US 5250591 A	1, 7 2, 4, 6, 9-13	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号										
X Y	JP 63-168478 A (ソマール株式会社) 1988.07.12, 実施例 1-3 & EP 273415 A2 & US 5001168 A	1, 3, 5, 7-8, 14 , 16, 18, 20-21 2, 4, 6, 9-13, 1 7, 27										
X Y	JP 1-213325 A (ソマール株式会社) 1989.08.28, 第2頁左下欄第2-16 行目, 実施例 1-3 & EP 330115 A2 & US 5250591 A	1, 7 2, 4, 6, 9-13										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの											
「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	「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											
「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)	「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											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日 17.08.2005</p>	<p>国際調査報告の発送日 06.9.2005</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先                  日本国特許庁 (ISA/JP)                  郵便番号100-8915                  東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)                  山本 英一                  電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>	<p>4V 2935</p>										

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 3-160077 A (電気化学工業株式会社) 1991.07.10, 実施例 1-3 ファミリーなし	1, 7 2, 4, 6, 9-13
X Y	JP 10-338860 A (株式会社ブリヂストン) 1998.12.22, 請求項 1-8, 【0017】, 実施例 1-4 & EP 883329 A2 & US 6194492 B	14-16, 18-19, 21-26, 28 6, 10, 17
Y	JP 2002-241722 A (住友ベークライト株式会社) 2002.08.28, 第 4 欄第 34 行目, 【0020】 - 【0021】, 表 1, 実施例 1-26 ファミリーなし	4, 6, 9, 11-13, 17, 27
Y	JP 2000-17235 A (株式会社日本触媒) 2000.01.18, 【0030】 ファミリーなし	2, 17
Y	JP 2003-268052 A (東洋紡績株式会社) 2003.09.25, 【0055】 ファミリーなし	6, 17
A	JP 2003-277694 A (日立化成工業株式会社) 2003.10.02, 請求項 1-5 ファミリーなし	1-28
A	JP 2001-297631 A (旭化成株式会社) 2001.10.26, 請求項 1-7 ファミリーなし	1-28