

(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
2025年2月13日(13.02.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/032955 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 125/10 (2006.01) C09J 109/06 (2006.01)
C09J 7/35 (2018.01) H05K 1/03 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021197
- (22) 国際出願日: 2024年6月11日(11.06.2024)
- (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 2023-130948 2023年8月10日(10.08.2023) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊原 めぐみ (IHARA Megumi);
〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 大旗 亮平(OOHATA Ryouhei); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 谷井 翔太(TANII Shota); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 駒井 慎二(KOMAI Shinji); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-6-7 田中衡機ビル3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, 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, 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))

(54) Title: THERMOSETTING ADHESIVE SHEET AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 熱硬化型接着シート及びプリント配線板

(57) Abstract: [Problem] To provide a thermosetting adhesive sheet, the cured product of which exhibits excellent adhesive properties, dielectric properties, and heat resistance. [Solution] A thermosetting adhesive sheet having an adhesive layer composed of an adhesive composition that contains component A and component B, below, wherein the cured product of the thermosetting adhesive sheet exhibits a dielectric loss tangent of 0.0001-0.01 and a relative permittivity of 1.0-3.0 at 23°C, 50% RH, and 28 GHz. Component A: A resin composition containing more than 35 mass% of a styrene elastomer (a1) containing less than 30 mass% structural units derived from aromatic vinyl compounds, and a resin (a2) that has multiple reactive functional groups in the structure thereof Component B: An inorganic filler

(57) 要約: 【課題】その硬化物が接着性に優れ、誘電特性及び耐熱性に優れる熱硬化型接着シートを提供すること。【解決手段】下記の成分A及び成分Bを含有する接着剤組成物からなる接着層を有する熱硬化型接着シートであって、その硬化物の23°C、50%RH、28GHzにおける比誘電率が1.0~3.0であり、誘電正接が0.0001~0.01である、熱硬化型接着シート。成分A:芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が30質量%未満であるスチレン系エラストマー(a1)を35質量%超、及び構造中に反応性官能基を複数有する樹脂(a2)を含有する樹脂組成物成分B:無機フィラー

WO 2025/032955 A1

明 細 書

発明の名称：熱硬化型接着シート及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は熱硬化型接着シート、及び該熱硬化性接着シートの硬化物を含むプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、情報通信の高速化及び大容量化に伴い電気信号の高周波数化が進んでいる。これに伴い、高速通信速度に対応した電子機器で使用されるプリント配線板には、高周波領域での出力低下の抑制や低誘電特性が求められる。中でも、フレキシブルプリント配線板（FPC）の構成材料においては、低誘電特性をはじめ、優れた耐熱性や加工性が要求されている。

特許文献1には、スチレン系エラストマーを含む樹脂組成物及び特定の無機フィラーを所定量含む、その硬化物の比誘電率及び誘電正接が所定範囲である、電子部品用途の接着剤組成物が開示されている。

また、特許文献2には、酸変性スチレン系ポリマーと、シリカ又は水酸化アルミニウムである特定粒径の無機フィラーと、硬化剤とを所定量含む、フィルム形態で所定の光吸収率及びヘイズを有する樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2022/045157号

特許文献2：特開2019-199612号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 文献1に開示される組成物は、熱圧着時の樹脂流れを抑制でき、良好な電気特性を示すとされる。文献2に開示される組成物は、高湿度下における誘電特性、密着性及びUVレーザー加工性に優れるとされる。しかしながら、

いずれも、高周波領域に対応した低誘電特性や耐熱性と、プリント配線板に用いられるポリイミド等の耐熱性樹脂や金属箔等の材料との接着性との両立について、なお改善の余地を有している。

[0005] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のスチレン系エラストマーを構成成分とする樹脂組成物と無機フィラーとを含有してなる、接着剤組成物が硬化後の接着性に優れ、また得られる硬化物の比誘電率及び誘電正接が低く良好な誘電特性を示し、さらに耐熱性等にも優れることを見出した。

本発明の目的は、その硬化物が接着性に優れ、誘電特性及び耐熱性に優れた熱硬化型接着シートを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] 下記の成分A及び成分Bを含有する接着剤組成物からなる接着層を有する熱硬化型接着シートであって、その硬化物の23℃、50%RH、28GHzにおける比誘電率が1.0～3.0であり、誘電正接が0.0001～0.01である、熱硬化型接着シート。

成分A：芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が30質量%未満であるスチレン系エラストマー(a1)を35質量%超、及び構造中に反応性官能基を複数有する樹脂(a2)を含有する樹脂組成物

成分B：無機フィラー

[2] 前記無機フィラーの形状が、鱗片状又は板状である、[1]の熱硬化型接着シート。

[3] 前記無機フィラーの含有量が、前記接着剤組成物に対して1～50体積%である、[1]又は[2]の熱硬化型接着シート。

[4] 前記無機フィラーが、窒化ホウ素又はマイカより選択される少なくとも1種以上である、[1]～[3]のいずれかの熱硬化型接着シート。

[5] 前記樹脂組成物が、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が30質量%以上であるスチレン系エラストマーをさらに含有する、[1]～[4]のいずれかの熱硬化型接着シート。

[6] 前記熱硬化型接着シートをポリイミドフィルムに貼付し、硬化させた後の90°ピール接着力が0.5N/mm以上である、[1]～[5]のいずれかの熱硬化型接着シート。

[7] 前記樹脂(a2)がその構造中に複数有する反応性官能基が、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、又はエチレン性不飽和結合を含む官能基からなる群より選択される1種以上である、[1]～[6]のいずれかの熱硬化型接着シート。

[8] プリント配線板に用いられる、[1]～[7]のいずれかの熱硬化型接着シート。

[9] [1]～[8]のいずれかの熱硬化型接着シートの硬化物を含む、プリント配線板。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、その硬化物が接着性に優れ、比誘電率及び誘電正接が低く良好な誘電特性を示し、耐熱性に優れる熱硬化型接着シートを提供できる。また、かかる熱硬化型接着シートの硬化物を含むプリント配線板を提供できる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明は、下記の成分A及び成分Bを含有する接着剤組成物からなる接着層を有する熱硬化型接着シートであって、その硬化物の23℃、50%RH、2.8GHzにおける比誘電率が1.0～3.0であり、誘電正接が0.0001～0.01である、熱硬化型接着シートである。

成分A：芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が30質量%未満であるスチレン系エラストマー(a1)を35質量%超、及び構造中に反応性官能基を複数有する樹脂(a2)を含有する樹脂組成物

成分B：無機フィラー

以下、本発明の熱硬化型接着シートを、単に「本熱硬化型接着シート」とも称する。

[0009] 本熱硬化型接着シートは、その硬化物が接着性に優れ、比誘電率及び誘電

正接が低く良好な誘電特性を示し、耐熱性に優れる。また、本熱硬化型接着シートの硬化物を含むプリント配線板は良好な誘電特性を示し、耐熱性に優れる。

以下、本熱硬化型接着シートの構成について説明する。

[0010] [接着剤組成物]

本熱硬化型接着シートにおける接着層は、下記の成分 A 及び成分 B を含有する接着剤組成物からなる接着層を有する。

成分 A：芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が 30 質量%未満であるスチレン系エラストマー (a 1) を 35 質量%超、及び構造中に反応性官能基を複数有する樹脂 (a 2) を含有する樹脂組成物

成分 B：無機フィラー

[0011] <樹脂組成物：スチレン系エラストマー (a 1) >

成分 A である樹脂組成物を構成する、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が 30 質量%未満であるスチレン系エラストマー (a 1) (以下、単に「スチレン系エラストマー (a 1)」とも記す。) において、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は 25 質量%以下が好ましく、20 質量%以下がさらに好ましい。かかる芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は 5 質量%以上であるのが好ましく、7 質量%以上がより好ましく、10 質量%以上がさらに好ましい。芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が前記範囲内であることで、本熱硬化型接着シートの硬化物の接着性を向上できる。

[0012] スチレン系エラストマー (a 1) としては、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック (i)、及び共役ジエンに由来する構造単位を含有する重合体ブロック (i i) を有するブロック共重合体又はその水素添加物；芳香族ビニル化合物と共役ジエンのランダム共重合体 (スチレン-ブタジエンラバー等) 又はそのエチレン性二重結合を水素添加した水素添加物；芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック、及びイソブチレンに由来する構造単位を有するブロック共重合体 (ポリ

スチレンーポリイソブチレンーポリスチレン共重合体（SIBS）等）が挙げられる。

中でも、前記重合体ブロック（i）及び前記重合体ブロック（ii）を有するブロック共重合体又はその水素添加物が好ましい。ブロック共重合体が有する芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック（i）がハードセグメントとして、共役ジエンに由来する構造単位を含有する重合体ブロック（ii）がソフトセグメントとしてそれぞれ作用し、成分Aである樹脂組成物及び接着性組成物、ひいては接着層の耐熱性が向上し、さらに硬化物の接着性が向上しやすい。特に、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が前記好ましい範囲であると、接着層の弾性率が低くなり被着体への濡れ性が良好となることから、接着性が向上しやすいと考えられる。

[0013] 芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4-メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。

[0014] 共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,3,7-オクタトリエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、ミル

セン、ファルネセン、1, 3-シクロヘキサジエン、クロロプレン等が挙げられる。これらの共役ジエンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、ブタジエン、イソプレンが好ましい。

[0015] スチレン系エラストマー (a 1) の具体例としては、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック (i) を (i) で、及び共役ジエンに由来する構造単位を含有する重合体ブロック (i i) を (i i) で表したとき、(i) - (i i) で示される、ポリスチレン-ポリブタジエンジブロック共重合体 (S B)、S Bの水素添加物 (ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)ジブロック共重合体 (S E B)) 等のジブロック共重合体又はその水素添加物；

(i) - (i i) - (i) で示される、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体 (S B S)、S B Sの水素添加物 (ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレントリブロック共重合体 (S E B S))、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレントリブロック共重合体 (S I S)、S I Sの水素添加物 (ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレントリブロック共重合体 (S E P S)) 等の、トリブロック共重合体又はその水素添加物；

(i) - (i i) - (i) - (i i) で示されるテトラブロック共重合体又はその水素添加物；(i) - (i i) - (i) - (i i) - (i) で示されるペンタブロック共重合体又はその水素添加物；これら以上のマルチブロック共重合体又はその水素添加物が挙げられる。

また、スチレン系エラストマー (a 1) は官能基を有していてもよく、例えば上述したブロック共重合体の末端をアミン変性した末端アミン変性体；上述した共重合体の一部を無水マレイン酸変性した無水マレイン酸変性体等が挙げられる。

スチレン系エラストマー (a 1) は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

スチレン系エラストマー (a 1) は、市販品を用いてもよい。

[0016] 本熱硬化型接着シートを硬化させた際の接着性及び耐熱性をより向上でき、良好な低誘電性を発揮できる観点から、スチレン系エラストマー（a1）として、ポリスチレンーポリ（エチレンーブチレン）ーポリスチレントリブロック共重合体（SEBS）、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレントリブロック共重合体（SBS）、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体（SIS）、ポリスチレンーポリ（エチレンープロピレン）ーポリスチレントリブロック共重合体（SEPS）がより好ましい。

[0017] スチレン系エラストマー（a1）の重量平均分子量（Mw）は、50000以上が好ましく、80000～1000000がより好ましい。成分Aである樹脂組成物が2種以上のスチレン系エラストマー（a1）を含む場合は、それぞれのMwが前記範囲であることが好ましい。スチレン系エラストマー（a1）のMwを前記範囲とすると、本熱硬化型接着シートを硬化させた際の接着性及び耐熱性をより向上でき、良好な低誘電性を発揮できる観点から好ましい。

ここで、スチレン系エラストマー（a1）のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される標準ポリスチレン換算値であり、測定条件は以下のとおりである。

<測定条件>

GPC装置：HLC-8329GPC（東ソー株式会社製）

試料濃度：0.5質量%テトラヒドロフラン（THF）溶液

試料注入量：100 μ L

溶離液及び流速：THF、1.0mL/分

測定温度：40 $^{\circ}$ C

本カラム：TSKgel GMHHR-H（20）2本

ガードカラム：TSKgel HXL-H

検出器：示差屈折計

標準ポリスチレンのMw：1万～2000万（東ソー株式会社製）

[0018] 成分Aである樹脂組成物は、スチレン系エラストマー（a1）を35質量%超含有し、45質量%以上含有するのが好ましく、55質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。樹脂組成物におけるスチレン系エラストマー（a1）の含有量は、95質量%以下であるのが好ましく、90質量%以下がより好ましい。成分Aである樹脂組成物が2種以上のスチレン系エラストマー（a1）を含む場合は、それらの合計含有量が前記範囲であることが好ましい。スチレン系エラストマー（a1）の含有量が前記範囲であると、本熱硬化型接着シートを硬化させた際の接着性及び耐熱性をより向上でき、良好な低誘電性を発揮できる。

[0019] <樹脂組成物：構造中に反応性官能基を複数有する樹脂（a2）>

成分Aである樹脂組成物は、構造中に反応性官能基を複数有する樹脂（a2）（以下、単に「樹脂（a2）」とも記す。）を含有する。

樹脂（a2）がその構造中に複数有する反応性官能基は、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、又はエチレン性不飽和結合を含む官能基からなる群より選択される1種以上であるのが好ましい。中でも、架橋密度を高めて本熱硬化型接着シートの硬化後の耐熱性をより向上させる観点から、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、エチレン性不飽和結合を含む官能基からなる群より選択される1種以上であるのが、重合反応性が高く架橋構造を形成しやすいためより好ましい。ここで、エチレン性不飽和結合を含む官能基としては、例えば（メタ）アクリル基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。なお、本明細書中において「（メタ）アクリル」はアクリル、メタアクリル及びそれらの双方を総称する用語である。「（メタ）アクリロイル基」は、アクリロイル基、メタクリロイル基及びそれらの双方を総称する用語である。

[0020] 樹脂（a2）の含有量は、樹脂組成物全体に対して1～20質量%の範囲が好ましく、2～20質量%の範囲がより好ましく、5～20質量%がさらに好ましく、10～20質量%が特に好ましい。樹脂（a2）の含有量を前記範囲とすると、本熱硬化型接着シートを硬化させる際に樹脂（a2）が架

橋構造を形成することで、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより向上できる観点から好ましい。

樹脂（a2）としては、例えば変性ポリフェニレンエーテル樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂等が挙げられる。

中でも、変性ポリフェニレンエーテル樹脂又はエポキシ樹脂が好ましい。

[0021] 変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、ポリフェニレンエーテル鎖を分子中に有し、末端に反応性官能基を有していることが好ましく、1分子中に、反応性官能基として、エポキシ基及びエチレン性不飽和結合を含む官能基の少なくとも1種を2つ以上有していることが好ましい。スチレン系エラストマー（a1）との相溶性や、本熱硬化型接着シートの誘電特性の観点から、変性ポリフェニレンエーテル樹脂が、両末端に、エポキシ基及びエチレン性不飽和結合を含む官能基の少なくとも1種を有することが好ましい。中でも、両末端に（メタ）アクリロイル基を有する変性ポリフェニレンエーテル樹脂が、硬化後の本熱硬化型接着シートの接着性及び耐熱性をより向上しやすく、かつ良好な誘電特性を付与できる観点から好ましい。

変性ポリフェニレンエーテル樹脂の数平均分子量（M_n）は、1000～10000が好ましく、1000～3000がより好ましい。変性ポリフェニレンエーテル樹脂のM_nが前記範囲内であると、硬化後の本熱硬化型接着シートの耐熱性及び接着性をより向上でき、かつ良好な誘電特性を付与できる観点から好ましい。なお、変性ポリフェニレンエーテル樹脂のM_nはGPCによる標準ポリスチレン換算の値であり、前述したスチレン系エラストマー（a1）のM_wの測定条件と同様の条件で測定した値を用いることができる。

[0022] 樹脂（a2）として変性ポリフェニレンエーテル樹脂を用いる場合、その含有量は、成分Aである樹脂組成物に対して、5～20質量%の範囲が好ましく、9～15質量%の範囲がより好ましい。かかる範囲であると、変性ポリフェニレンエーテル樹脂によって接着層の貯蔵弾性率が向上すると推測され、本熱硬化型接着シートの硬化物が接着性及び耐熱性により優れ、かつ良

好な誘電特性を付与できる観点で好ましい。特に、本熱硬化型接着シートを硬化させる際に変性ポリフェニレンエーテル樹脂が架橋構造を形成することで、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより向上できる観点から好ましい。

[0023] 樹脂 (a 2) として変性ポリフェニレンエーテル樹脂を用いる場合、成分 A である樹脂組成物に有機過酸化物をさらに含有させてもよい。有機過酸化物は、変性ポリフェニレンエーテル樹脂の硬化剤 (重合開始剤) として作用する。

有機過酸化物としては、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3, 1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシ) バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド等が挙げられる。有機過酸化物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でも、ジクミルペルオキシドが、硬化後の本熱硬化型接着シートの接着性及び耐熱性をより向上できる観点から好ましい。

成分 A である樹脂組成物が有機過酸化物をさらに含有する場合、その含有量は樹脂組成物全体に対して 0.1~10 質量%の範囲が好ましく、0.5~7 質量%の範囲がより好ましく、1~5 質量%の範囲がさらに好ましく、1.5~3 質量%の範囲が特に好ましい。有機過酸化物の含有量が前記範囲内であると、硬化後の本熱硬化型接着シートの接着性及び耐熱性をより向上

できる観点から好ましい。特に、本熱硬化型接着シートを硬化させる際に有機過酸化物が変性ポリフェニレンエーテル樹脂の架橋構造の形成を促進することで、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより向上できる観点から好ましい。

[0024] エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上エポキシ基を有する化合物を使用できる。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型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂やその変性樹脂；ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド変性エポキシ樹脂、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、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ヘキサンジオール型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、エポキシ基を有するアクリル樹脂、エポキシ基を有するポリウレタン樹脂、エポキシ基を有するポリエステル樹脂、可とう性を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。エポキシ樹脂は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

中でも、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂が、硬化後の本熱硬化型接着シートの接着性及び耐熱性をより向上できる

観点で好ましい。

樹脂（a2）としてエポキシ樹脂を用いる場合、その含有量は、成分Aである樹脂組成物に対して、1～15質量%の範囲が好ましく、2～10質量%の範囲がより好ましい。かかる範囲であると、本熱硬化型接着シートの硬化物が接着性及び耐熱性により優れ、かつ良好な誘電特性を付与できる観点で好ましい。特に、本熱硬化型接着シートを硬化させる際にエポキシ樹脂が架橋構造を形成することで、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより向上できる観点から好ましい。

[0025] 樹脂（a2）としてエポキシ樹脂を用いる場合、成分Aである樹脂組成物にエポキシ樹脂硬化剤をさらに含有させてもよい。エポキシ樹脂硬化剤は、上述したエポキシ樹脂の硬化反応を促進させる触媒として作用する。

エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、イミダゾール系、フェノール系、アミン系、酸無水物系の化合物、上述した有機過酸化物が挙げられる。エポキシ樹脂硬化剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でも、成分Aである樹脂組成物の常温での保管性が向上しやすい観点から、潜在性をもった硬化剤が好ましく、カプセル化されて潜在性をもったイミダゾール系の硬化剤がより好ましい。具体的には、潜在性イミダゾール変性体を核としその表面をポリウレタンで被覆してなるマイクロカプセル型潜在性硬化剤が挙げられる。常温での保管性が向上することにより、樹脂組成物の供給や使用における管理をより簡便にできる。

成分Aである樹脂組成物がエポキシ樹脂硬化剤をさらに含有する場合、その含有量は樹脂組成物全体に対して1～10質量%の範囲が好ましく、1～7質量%の範囲がより好ましく、2～5質量%の範囲がさらに好ましく、2～3質量%の範囲が特に好ましい。エポキシ樹脂硬化剤の含有量が前記範囲内であると、本熱硬化型接着シートの加熱時の硬化性を向上でき、また、硬化後の接着性及び耐熱性をより向上できる観点から好ましい。特に、本熱硬化型接着シートを硬化させる際にエポキシ樹脂硬化剤がエポキシ樹脂の架橋構造の形成を促進することで、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し

、耐熱性をより向上できる観点から好ましい。

[0026] 成分Aである樹脂組成物は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が30質量%以上であるスチレン系エラストマー（a'）をさらに含有していてもよい。スチレン系エラストマー（a'）の芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は30～80質量%であるのが好ましく、30～70質量%がより好ましい。

成分Aである樹脂組成物が前記スチレン系エラストマー（a'）をさらに含有する場合、その含有量は、樹脂組成物全体に対して1～50質量%の範囲内であることが好ましく、1～35質量%の範囲がより好ましく、1～25質量%の範囲が特に好ましい。

また、スチレン系エラストマー（a1）と前記スチレン系エラストマー（a'）との合計含有量が、樹脂組成物全体に対して50～90質量%の範囲であるのが好ましく、70～90質量%の範囲がより好ましい。

さらに、スチレン系エラストマー（a1）と前記スチレン系エラストマー（a'）の質量比 $[(a1)/(a')]$ が、 $99/1\sim 42/58$ の範囲であるのが好ましく、 $99/1\sim 66/34$ の範囲がより好ましく、 $99/1\sim 85/15$ の範囲が特に好ましい。

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が前記範囲内であるスチレン系エラストマー（a'）を、前記した範囲内でさらに含有する場合、本熱硬化型接着シートの硬化物の接着性を維持しつつ耐熱性がより向上し、かつ良好な誘電特性を発揮させやすい。

[0027] <無機フィラー>

成分Bとして使用できる無機フィラーとしては、電気絶縁性を有する無機フィラーが好ましい。

無機フィラーの形状は、鱗片状又は板状であるのが好ましい。また、無機フィラーのアスペクト比は2～1000が好ましく、5～500がより好ましい。無機フィラーのアスペクト比は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）又は透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した測定値より求められる

。無機フィラーの平均粒径は、1～10 μm であることが好ましく、2～8 μm の範囲がより好ましい。無機フィラーの平均粒径は、例えばレーザー散乱法により算出でき、体積基準累積50%径(D50)とすることができる。

。無機フィラーの比重は、5未満であるのが好ましい。

無機フィラーのアスペクト比、平均粒径、比重が前記範囲内であると、接着剤組成物又は接着層における無機フィラーの分散性を保ちやすく、本熱硬化型接着シートの硬化性が良好となりやすい。また、硬化物が、機械的特性を維持しつつ、接着性及び耐熱性に優れると共に、特に比誘電率及び誘電正接が低く、良好な誘電特性を示す。

[0028] 無機フィラーとしては、本熱硬化型接着シートの硬化物が電気絶縁性、耐熱性、誘電特性に優れる観点から、マイカ、タルクであるケイ素系無機フィラー、窒化ホウ素、ガラスファイバーが好ましく、窒化ホウ素又はマイカより選択される少なくとも1種以上であるのが好ましい。無機フィラーは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

窒化ホウ素としては、電気絶縁性、熱伝導性、耐熱性、耐食性等に優れる観点から、六方晶窒化ホウ素が好ましい。窒化ホウ素は市販品を用いることもでき、例えばデンカ社製のデンカボロンナイトライド粉「HGP」、「SP-3」、「GP」、「MGP」又は「GHP」グレード；サンゴバン社製のCarboTherm「PCT-UFB」、「PCTP2」、「PCTF5」；JonYe Tech社製の「PW02」等が挙げられる。

マイカとしては、電気絶縁性、熱伝導性、耐熱性、耐食性、電気絶縁性等に優れる観点から、合成マイカが好ましい。合成マイカは市販品を用いることもでき、例えば片倉コープアグリ社製「MK-100」、日本光研社製「NK-8G」、「NK-8G-S1」、ヤマグチマイカ社製「A11」等が挙げられる。

[0029] 無機フィラーの含有量は、前記した接着剤組成物に対して1～50体積%

であるのが好ましく、5～40体積%であるのがより好ましい。

一方、無機フィラーの含有量が、前記した接着剤組成物100質量部に対して、1～1000質量部であるのが好ましく、5～500質量部であるのがより好ましい。

なお、無機フィラーの体積%は以下の式に基づいて算出する。

無機フィラーの体積% = 無機フィラーの体積 [cm³] / 接着剤組成物の体積 [cm³] × 100

体積は、体積 [cm³] = 配合量 [g] / 密度 [g/cm³] (=比重) で求めることができる。無機フィラーを2種類以上含有する場合はそれぞれの体積を求めて合計する。接着剤組成物の体積は、接着剤組成物が含有する各成分毎に体積を求めて合計する。

無機フィラーの含有量が前記範囲内であると、接着剤組成物又は接着層における無機フィラーの分散性を保ちやすく、本熱硬化型接着シートの硬化性が良好となりやすい。また、硬化物が、機械的特性を維持しつつ、接着性及び耐熱性に優れると共に、特に比誘電率及び誘電正接が低く、良好な誘電特性を示す。

[0030] 本熱硬化型接着シートの接着層が成分Bである無機フィラーを含有する接着剤組成物からなることにより、硬化後の本熱硬化型接着シートの比誘電率及び誘電正接が低く、良好な誘電特性を示す。

[0031] 本熱硬化型接着シートが有する接着層は、前述したとおり、成分Aである樹脂組成物、及び成分Bである無機フィラーを含有する接着剤組成物からなる。

本熱硬化型接着シートの硬化性、換言すれば本熱硬化型接着シートが有する接着層の硬化性が良好となり、硬化物の接着性に優れ、比誘電率及び誘電正接が低く良好な誘電特性を示し、耐熱性に優れる観点から、窒化ホウ素又はマイカより選択される少なくとも1種以上である無機フィラーを、前記した接着剤組成物に対して1～50体積%で含む態様の接着剤組成物が好ましい。

[0032] <他の成分>

接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、粘着付与樹脂；架橋剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、表面調整剤、帯電防止剤、発泡剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、レベリング剤、有機顔料、無機顔料、顔料分散剤等の他の成分をさらに含有していてもよい。

[0033] <接着層>

本熱硬化型接着シートが有する接着層は、上述した樹脂組成物（成分A）及び無機フィラー（成分B）を含有する接着剤組成物からなる。接着層は、単層であっても、2層以上の複層であってもよい。接着層の厚さに特に制限はないが、通常、10～75 μm が好ましく、15～50 μm がより好ましく、15～25 μm がさらに好ましい。接着層の厚さが前記範囲であると、硬化後の本熱硬化型接着シートの接着性及び耐熱性を維持しつつ、プリント配線板等の、本熱硬化型接着シートの硬化物を含む部品を薄くできる観点から好ましい。

[0034] 硬化後の接着層の30℃における貯蔵弾性率 E' は、 $5.0 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ の範囲であるのが好ましく、 $8.0 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ の範囲がより好ましく、 $8.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ の範囲がさらに好ましく、 $9.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ の範囲が特に好ましい。

また、硬化後の接着層の30℃における損失正接（ $\tan \delta$ ）は、0.10～0.40の範囲であるのが好ましい。

貯蔵弾性率 E' 及び $\tan \delta$ が前記範囲内であると、硬化後の本熱硬化型接着シートの接着性をより向上できる観点から好ましい。貯蔵弾性率 E' 及び $\tan \delta$ は、例えば、接着剤組成物を構成する成分Aにおけるスチレン系エラストマー（a1）の種類や含有量、あるいはその芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の含有量を調整することにより制御できる。

なお、貯蔵弾性率 E' 及び $\tan \delta$ は、本熱硬化型接着シートが有する接着層を重ね合わせて厚さ100 μm とし、標線間隔1.5 cm及び幅0.5

cmの試験片を作成し、180℃で60分間加熱して硬化させた後、引張粘弾性試験機（レオメトリックス社製、商品名：RSA-11）を用いて荷重モードをsin波（荷重変化周波数3Hz）、引張歪み0.1%、昇温速度5℃/分の条件で測定した値である。

[0035] 本熱硬化型接着シートが有する接着層の硬化物、換言すれば、本熱硬化型接着シートの硬化物の23℃、50%RH、28GHzにおける比誘電率は1.0～3.0であり、誘電正接は0.0001～0.01である。

本熱硬化型接着シートが有する接着層の硬化物の23℃、50%RH、28GHzにおける比誘電率は、1.0～2.8であることがより好ましい。

本熱硬化型接着シートが有する接着層の硬化物の23℃、50%RH、28GHzにおける誘電正接は、0.0001～0.005であることがより好ましく、0.0001～0.003であることがさらに好ましい。

本熱硬化型接着シートが有する接着層の硬化物、換言すれば、本熱硬化型接着シートの硬化物は、接着層が上記したスチレン系エラストマー（a1）、樹脂（a2）及び無機フィラーを含有することにより、比誘電率及び誘電正接が前記した範囲となり、良好な誘電特性を発現できる。

なお、本明細書において、比誘電率（Dk）及び誘電正接（Df）は、本熱硬化型接着シートの接着層、又は本熱硬化型接着シートを35mm×50mmに裁断し180℃で1時間硬化させて試験片を作成し、誘電率測定装置（キーサイト社製、スプリットシリンダ共振器）を用いて、23℃、50%RH、28GHzにおいて測定した値である。

[0036] なお、本熱硬化型接着シートが有する接着層の硬化物をさらに290℃で10分加熱した後のゲル分率は、10～100%であることが好ましく、15～95%であることがより好ましく、30～90%であることがさらに好ましい。ゲル分率が前記範囲内であると、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより向上できる。

ゲル分率は、例えば、接着剤層中に含まれる樹脂（a2）の種類及び含有量、有機過酸化物の種類や含有量を調整することにより調整できる。

なお、ゲル分率は、本熱硬化型接着シートが有する接着層を180℃で60分間加熱して硬化させた後、さらに290℃で10分間加熱し、得られた層より試験片を切り出して質量を測定する(M₀)。この試験片をトルエンに23℃で24時間浸漬後、取り出して乾燥させて質量を測定し(M₁)、以下の式に基づいて算出した。

$$\text{ゲル分率 (質量\%)} = (M_1 / M_0) \times 100$$

M₀ : トルエン浸漬前の試験片の質量

M₁ : トルエンに浸漬後、乾燥させた試験片の質量

[0037] <熱硬化型接着シート>

本熱硬化型接着シートは、上述した接着剤組成物からなる接着層を有する。

本熱硬化型接着シートは、単一の接着層で構成されるものであってもよく、同一または異なる2以上の接着層が積層したものであってもよい。

本熱硬化型接着シートは、接着層の両面がそれぞれ熱硬化型接着シートの接着面である基材レスの接着シートであってもよく、接着層に基材がさらに積層されていてもよい。接着層に基材がさらに積層されている場合、本熱硬化型接着シートは、基材の片面に接着層が積層されている片面接着シートでもよく、基材の両面に接着層が積層されている両面接着シートでもよい。

基材としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン樹脂；ポリエステル樹脂；塩化ビニル樹脂；酢酸ビニル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリアミド樹脂；フッ素系樹脂；セロハン等の樹脂からなる樹脂フィルム；和紙、クラフト紙、グラシン紙、上質紙、合成紙、トップコート紙等の紙；綿、スフ、マニラ麻、パルプ、レーヨン、アセテート繊維、ポリエステル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維等の各種繊維状物質の単独または混紡等による織布や不織布等の布；天然ゴムシート、ブチルゴムシート；発泡ポリウレタンシート、発泡ポリクロロプレンゴムシート等の発泡体シート；アルミニウム箔、銅箔等の金属箔；これらの複合体が挙げられる。

[0038] 本熱硬化型接着シートの形状や寸法は特に限定されない。例えば、所定の被着体へ貼り付けるために適した形状及び寸法を有する、打ち抜き加工等がなされた接着シート、特定の形状に加工される前の長尺の接着シートが含まれる。

本熱硬化型接着シートの厚さは、本発明の効果を損なわない限り特に限定されない。通常、 $10\sim 150\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim 100\mu\text{m}$ がより好ましく、 $10\sim 75\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $15\sim 50\mu\text{m}$ がさらにより好ましく、 $15\sim 25\mu\text{m}$ が特に好ましい。本熱硬化型接着シートの厚さが前記範囲であると、硬化後の本熱硬化型接着シートの接着性及び耐熱性を維持しつつ、本熱硬化型接着シートの硬化物を含むプリント配線板を薄くできる観点から好ましい。

[0039] 本熱硬化型接着シートは、被着体に貼付後、熱により硬化させることで被着体と強固に接着できる。本熱硬化型接着シートの硬化条件は、接着層を構成する接着剤組成物が含有するスチレン系エラストマー（a1）、樹脂（a2）の種類及び含有量等によって適宜設定できる。

硬化温度は、例えば $100\sim 220^\circ\text{C}$ が好ましく、 $120\sim 200^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $150\sim 180^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。

硬化時間は、例えば $1\sim 180$ 分間が好ましく、 $15\sim 120$ 分間がより好ましく、 $30\sim 60$ 分間がさらに好ましい。

[0040] 本熱硬化型接着シートは、ポリイミドフィルムに貼付し、硬化させた後の 90° ピール接着力が $0.5\text{N}/\text{mm}$ 以上であるのが好ましい。かかる 90° ピール接着力は、 $0.8\text{N}/\text{mm}$ 以上であるのがより好ましく、 $1.0\text{N}/\text{mm}$ 以上であるのがさらに好ましい。また、かかる 90° ピール接着力は、 $1.0\text{N}/\text{mm}$ 以下であるのが好ましい。

ポリイミドフィルムに対する本熱硬化型接着シートの硬化後の 90° ピール接着力が前記範囲であると、硬化後の本熱硬化型接着シートと被着体との密着が良好となり、高周波用途の部品に本熱硬化型接着シートを用いた際に、良好な誘電特性に由来する優れた伝送特性を発揮できると共に、接着性に

優れる。

ここで、本熱硬化型接着シートをポリイミドフィルムに貼付し、硬化させた後の90°ピール接着力は、下記の方法で測定できる。

すなわち、本熱硬化型接着シートの片面に、ポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製、カプトン100H、厚さ0.025mm）を、もう片面にポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製、カプトン300H、厚さ0.075mm）を、23℃、50%RHの環境下で貼り合わせて、試験片を作製する。この試験片を、熱プレス機を用いて180℃で加熱しながら4.0MPaで10分間加圧し、続いて、180℃の乾燥機で50分間加熱して試験片を硬化し、評価用試験片を作製する。評価用試験片を10mm×100mmに裁断し、厚さ0.075mmのポリイミドフィルム側をSUS板（30mm×130mm）に固定する。引張試験機（株式会社エーアンドディー社製「RTH-1310」）にて、前記試験片の前記SUS板に固定していない方のポリイミドフィルムの端部を挟み、90°方向に50mm/分で引張り、剥離時の強度（N/mm）を90°ピール接着力とする。

[0041] 本熱硬化型接着シートの接着層を構成する接着剤組成物は、例えばビーズミルやスターラー等の通常の分散機を用いて、前記したスチレン系エラストマー（a1）、樹脂（a2）、さらに必要に応じてスチレン系エラストマー（a'）、各種の任意添加成分を供給し、攪拌、混合することによって樹脂組成物を調製し、さらに無機フィラーを供給して製造できる。なお、樹脂組成物の調製の際に、スチレン系エラストマー（a1）、樹脂（a2）、さらに必要に応じてスチレン系エラストマー（a'）を溶解可能な、例えばトルエン等の溶剤を共存させてもよい。

[0042] 本熱硬化型接着シートは、例えば剥離ライナー上に、上述した接着剤組成物からなる接着層をシート状に形成することにより製造できる。ここで、シート状の接着層は、例えば、上述した接着剤組成物を溶剤で希釈し、コーター等を用いて剥離ライナーの表面に所定の厚みで塗工し、乾燥させることによって製造できる。

剥離ライナーに特に制限はなく目的に応じて適宜選択でき、例えばクラフト紙、グラシン紙、上質紙等の紙；ポリエチレン、ポリプロピレン（二軸延伸ポリプロピレン（OPP）、一軸延伸ポリプロピレン（CPP））、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルム；前記紙と樹脂フィルムとを積層したラミネート紙、前記紙にクレーやポリビニルアルコールなどで目止め処理を施したもの；これらの片面若しくは両面に、シリコーン系樹脂等の剥離処理を施したものなどが挙げられる。

剥離ライナーは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

なお、本熱硬化型接着シートの上述した厚さ及び物性は、剥離ライナーを除いた厚さ及び物性である。

[0043] [本熱硬化型接着シートの用途]

本熱硬化型接着シートは、その硬化物の接着性に優れ、比誘電率及び誘電正接が低く良好な誘電特性を発現し、さらに耐熱性に優れるため、例えばプリント配線板の層間接着用途や、プリント配線板の端子部と、該端子部を裏打ちする接続用基材との接着固定用途に好適に適用できる。

すなわち、本発明の一形態は、本熱硬化型接着シートの硬化物を含む、プリント配線板である。プリント配線板は、プリント部品や搭載部品等の回路部品により回路が接続されたプリント回路板であっても、回路部品が形成される前の配線を有するプリント配線板であってもよい。本発明のプリント配線板は、硬質の絶縁基板を有するリジッドプリント配線板であっても、柔軟な絶縁基板を有するフレキシブルプリント配線板であっても、絶縁基板が硬質の部分と柔軟な部分を有するフレックスリジッドプリント配線板であってもよい。

また、本熱硬化型接着シートは、プリント配線板の他にも、フレキシブルフラットケーブル、種々の高速通信対応モジュール等の高周波用途の部品にも好適に使用できる。

なお、本熱硬化型接着シートの用途は上記に限定されず、その特質を利用した種々の製品を製造するために適用可能である。

[0044] 本発明はまた、下記の成分A'及び成分Bを含有する接着剤組成物からなる接着層を有し、その硬化物の23℃、50%RH、28GHzにおける比誘電率が1.0～3.0である、熱硬化型接着シート（以下、「熱硬化型接着シートΣ」とも記す。）である。

成分A'：スチレン系エラストマー及び変性ポリフェニレンエーテル樹脂を含有し、前記変性ポリフェニレンエーテル樹脂の含有量が5～50質量%である樹脂組成物

成分B：無機フィラー

[0045] 熱硬化型接着シートΣの誘電正接は、0.0001～0.01であるのが好ましい。

熱硬化型接着シートΣが有する接着層を構成する接着性組成物は、上記した成分A'及び成分Bを含有する。

成分A'が含有するスチレン系エラストマーの詳細は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量に特に制限がない以外は、上述した本熱硬化型接着シートにおけるスチレン系エラストマー（a1）と同様である。

成分A'が含有する変性ポリフェニレンエーテル樹脂の詳細は、上述した本熱硬化型接着シートにおける樹脂（a2）において説明した変性ポリフェニレンエーテル樹脂と同様であり、有機過酸化物をさらに含有させてもよい点についても同様である。

[0046] 変性ポリフェニレンエーテル樹脂の含有量は、成分A'である樹脂組成物に対して5～50質量%であり、5～20質量%の範囲が好ましく、9～15質量%の範囲がより好ましい。かかる範囲であると、変性ポリフェニレンエーテル樹脂によって接着層の貯蔵弾性率が向上すると推測され、本熱硬化型接着シートΣの硬化物が、接着性及び耐熱性により優れる。特に、熱硬化型接着シートΣを硬化させる際に変性ポリフェニレンエーテル樹脂が架橋構造を形成することで、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより向上できるため、リフロー工程等の該部品の製造工程において高温に晒されることに起因する膨れ等の不具合発生を抑制できる。

無機フィラー（成分B）の詳細は、上述した本熱硬化型接着シートにおける成分Bと同様である。

[0047] 熱硬化型接着シートΣにおける、接着層の硬化物の30℃における貯蔵弾性率 E' 及び損失正接（ $\tan \delta$ ）；23℃、50%RH、28GHzにおける比誘電率及び誘電正接の詳細は、上述した本熱硬化型接着シートにおける接着層の硬化物の、30℃における貯蔵弾性率 E' 及び $\tan \delta$ 、並びに23℃、50%RH、28GHzにおける比誘電率及び誘電正接と同様である。

熱硬化型接着シートΣは、ポリイミドフィルムに貼付し、硬化させた後の90°ピール接着力が0.5N/mm以上であるのが好ましい。90°ピール接着力の詳細は、本熱硬化型接着シートにおいて説明した内容と同様である。

熱硬化型接着シートΣは、比誘電率及び誘電正接が低く良好な誘電特性を示し、プリント配線板等の高周波用途の部品に使用した際に良好な伝送特性を発揮できる。また、熱硬化型接着シートΣの硬化物を含むプリント配線板は耐熱性に優れ、特に、リフロー工程等の該部品の製造工程において高温に晒されることに起因する膨れ等の不具合発生を抑制できる。

[0048] 以上、本熱硬化型接着シート、及び本熱硬化型接着シートの硬化物を含むプリント配線板の一実施形態について説明したが、本発明は、上述した実施形態の構成に限定されない。例えば、本熱硬化型接着シートは、上記実施形態の構成において、他の任意の構成を追加でもよいし、同様の作用を生じる任意の構成と置換されていてもよい。

実施例

[0049] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例等により限定されない。

本実施例等で使用した各材料等を以下に示す。

<スチレン系エラストマー>

a1-1：水素添加スチレン系エラストマー（旭化成社製「タフテックH1

221)、スチレン含有量12質量%、MFR4.5g/10分、比重0.89)

a' - 1 : 水素添加スチレン系エラストマー (旭化成社製「タフテックH1041」、スチレン含有量30質量%、MFR5.0g/10分、比重0.91)

a' - 2 : アミン変性された水素添加スチレン系エラストマー (旭化成社製「タフテックMP10」、スチレン含有量30質量%、MFR4.0g/10分、比重0.91)

a' - 3 : マレイン酸変性された水素添加スチレン系エラストマー (旭化成社製「タフテックM1913」、スチレン含有量30質量%、MFR5.0g/10分、比重0.92)

<樹脂 (a2)>

変性PPE : 両末端にメタクリロイル基を有する変性ポリフェニレンエーテル樹脂 (SABIC社製「NORYL SA9000」、数平均分子量2300、ガラス転移温度160℃、比重1.02)

エポキシ樹脂 : ナフタレン型エポキシ樹脂 (DIC社製「HP4032D」、エポキシ当量136~148g/eq、比重1.1)

<有機過酸化物>

ジクミルペルオキシド (日油社製「パーミクルD」、半減期が1分間となるための分解温度が175℃、比重1.1)

<無機フィラー>

フィラー1 : 窒化ホウ素 (デンカ社製「デンカボロンナイトライドHGP」、鱗片状、D50=5μm、アスペクト比9、比重2.3)

フィラー2 : 窒化ホウ素 (デンカ社製「デンカボロンナイトライドSP-3」、鱗片状、D50=4μm、アスペクト比5~8、比重2.3)

フィラー3 : 合成マイカ (片倉コープアグリ社製「マイクロマイカMK-100」、鱗片状、D50=3~5μm、アスペクト比30~50、比重2.7)

[0050] 1. 熱硬化型接着シートの作製

[例1～例9]

表1に示すスチレン系エラストマー、樹脂(a2)及び有機過酸化物を、表1に示す質量部に従って、トルエン中に総量25質量%になるように均一に溶解させることにより、樹脂組成物を調製した。

得られた樹脂組成物に、表1に示す質量部に従って無機フィラーを添加して均一に混合し、接着剤組成物を調製した。

得られた接着剤組成物を、乾燥後の厚さが25 μ mとなるように剥離ライナー(藤森工業社製「50E-0010 ST-3」、厚さ50 μ m)の表面に塗布し、85 $^{\circ}$ Cの乾燥機で2分間乾燥させることにより、厚さ25 μ mの接着層を得た。さらに、前記接着層の剥離ライナーと接触している面とは反対側の表面(すなわち、露出している表面)に、他の剥離ライナーを積層させて、剥離ライナー、接着層、剥離ライナーがこの順で積層された熱硬化型接着シートを作製した。

[0051] 2. 物性評価

各例で作成した熱硬化型接着シートについて、以下の物性評価を行った。

2-1. 硬化後の90 $^{\circ}$ ピール接着力

各例で作製した熱硬化型接着シートの片面の剥離ライナーを剥離して、ポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製、カプトン100H、厚さ0.025mm)を、23 $^{\circ}$ C、50%RHの環境下で貼り合わせたのち、もう片面の剥離ライナーを剥離して、ポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製、カプトン300H、厚さ0.075mm)を23 $^{\circ}$ C、50%RHの環境下で貼り合わせて、試験片を作製した。この試験片を、熱プレス機を用いて180 $^{\circ}$ Cで加熱しながら4.0MPaで10分間加圧し、続いて、180 $^{\circ}$ Cの乾燥機で50分間加熱して試験片を硬化し、評価用試験片を作製した。得られた評価用試験片を10mm \times 100mmに裁断し、厚さ0.075mmのポリイミドフィルム側をSUS板(30mm \times 130mm)に固定した。引張試験機(株式会社エーアンドディー社製「RTH-1310」)にて、前記試験

片の前記SUS板に固定していない方のポリイミドフィルムの端部を挟み、90°方向に50mm/分で引張り、剥離時の強度(N/mm)を90°ピール接着力とした。

[0052] 2-2. 比誘電率(Dk)及び誘電正接(Df)

各例で作製した熱硬化型接着シートを35mm×50mmに裁断して、180℃で1時間硬化させて試験片を作製した。この試験片について、誘電率測定装置(キーサイト社製、スプリットシリンダ共振器)を用いて、23℃、50%RH、28GHzにおける比誘電率(Dk)及び誘電正接(Df)を測定した。

[0053] 2-3. ゲル分率

各例で作製した熱硬化型接着シートから剥離ライナーを剥離し、接着層を180℃で60分間加熱して硬化させた後、さらに290℃で10分間加熱し、得られた層より試験片を切り出して質量を測定した(M₀)。この試験片をトルエンに23℃で24時間浸漬後、取り出して乾燥後の質量を測定し(M₁)、以下の式に基づいて算出した。

$$\text{ゲル分率(質量\%)} = (M_1 / M_0) \times 100$$

M₀: トルエン浸漬前の試験片の質量

M₁: トルエンに浸漬後、乾燥させた試験片の質量

[0054] 2-4. 貯蔵弾性率(E')及び損失正接(tanδ)

各例で作製した熱硬化型接着シートから剥離ライナーを剥離して接着層を分離し、接着層を重ね合わせて厚さ100μmとし、標線間隔1.5cm及び幅0.5cmの試験片を作成した。得られた試験片を180℃で60分間加熱して硬化させた後、引張粘弾性試験機(レオメトリックス社製、商品名: RSA−11)を用いて、荷重モードをsin波(荷重変化周波数3Hz)、引張歪み0.1%、昇温速度5℃/分の条件で、貯蔵弾性率E'及び損失正接(tanδ)を測定した。

[0055] 2-5. リフロー耐熱性

各例で作製した熱硬化型接着シートの剥離ライナーを剥離し、接着層の両

面に6 μm の圧延銅箔を熱プレスにより貼り合わせ、180°Cで60分間加熱して硬化させて試験片とした。続いて、硬化物を260°C又は290°Cで10分間加熱し、試験片の外観を目視で観察して、下記の基準によりリフロ－耐熱性を評価した。

○：260°C及び290°Cのいずれの加熱後も、試験片に膨れ又は樹脂流動が観察されない。又は、260°Cの加熱後では試験片に膨れ又は樹脂流動は生じなかったが、290°Cの加熱後では試験片の膨れ又は樹脂流動が観察された。

×：260°Cと290°Cの加熱後で試験片に膨れ又は樹脂流動が生じた。
以上の評価結果を纏めて表1に示す。

[0056]

[表1]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
樹脂組成物 (質量部)	スチレン系	72.75	72.75	72.75	82.75	72.75	35			80
	エラストマー	10	10	10		10	47.75			12
	樹脂(a1)							82.75		
	樹脂(a2)								82.75	
接着剤組成物	樹脂(a2)	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	4
	有機過酸化物	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	配合量小計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	無機	28			27.5		27.2	27	27	28
物性評価	90°ピール接着力[N/mm]	10	15	15	10	0	10	10	10	10
	比誘電率(Dk)	2.51	2.34	2.56	2.52	2.2	2.42	2.46	2.46	2.5
	誘電正接(Df)	0.00076	0.00082	0.00087	0.00071	0.0012	0.0007	0.001	0.00108	0.00063
物性評価	ゲル分率(%)	76	68	88	80	86	89	63	90	58
	貯蔵弾性率(E')	1.21E+07	1.46E+07	1.36E+07	9.65E+06	2.89E+06	1.23E+08	4.46E+08	2.79E+08	8.71E+06
	損失正接(tanδ)	0.199	0.187	0.211	0.225	0.234	0.0984	0.0636	0.074	0.244
リフロー耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x

[0057] 表1より、例1～例4の熱硬化型接着シートは、芳香族ビニル化合物に由

来する構造単位の含有量が30質量%未満であるスチレン系エラストマー（a1）35質量%超、及び構造中に反応性官能基を複数有する樹脂（a2）を含有する樹脂組成物（成分A）、並びに無機フィラー（成分B）を含有する接着剤組成物からなる接着層を有するため、その硬化物の接着性に優れると共に、比誘電率及び誘電正接が低く、良好な誘電特性を示す。

一方、無機フィラーを含有しない例5の熱硬化型接着シート、樹脂組成物中のスチレン系エラストマー（a1）の含有量が35質量%以下であるか又は含有しない例6及び例7の熱硬化型接着シートは、その硬化物の接着性が例1～4の熱硬化型接着シートと比較して低下する。

例8の熱硬化型接着シートは、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が30質量%であるスチレン系エラストマーを含有する接着層であるが、樹脂組成物を構成するスチレン系エラストマーが酸変性されていること、及び樹脂（a2）として変性ポリフェニレンエーテル樹脂を5～50質量%の範囲で含有することが複合的に作用し、その硬化物の接着性が維持されている。

例9の熱硬化型接着シートは、樹脂（a2）、特に変性ポリフェニレンエーテル樹脂の含有量が5質量%以下であるため、その硬化物の接着性が例1～4の熱硬化型接着シートと比較して低下する。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明の熱硬化型接着シートより得られる硬化物は接着性に優れ、良好な誘電特性を発揮し、耐熱性等の各種物性に優れる。本発明の熱硬化型接着シートは、特にプリント配線板用として有用であり、フレキシブルフラットケーブル、種々の高速通信対応モジュール等の高周波用途の部品にも好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記の成分A及び成分Bを含有する接着剤組成物からなる接着層を有する熱硬化型接着シートであって、その硬化物の23℃、50%RH、28GHzにおける比誘電率が1.0～3.0であり、誘電正接が0.0001～0.01である、熱硬化型接着シート。
- 成分A：芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が30質量%未満であるスチレン系エラストマー（a1）を35質量%超、及び構造中に反応性官能基を複数有する樹脂（a2）を含有する樹脂組成物
- 成分B：無機フィラー
- [請求項2] 前記無機フィラーの形状が、鱗片状又は板状である、請求項1に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項3] 前記無機フィラーの含有量が、前記接着剤組成物に対して1～50体積%である、請求項1に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項4] 前記無機フィラーが、窒化ホウ素又はマイカより選択される少なくとも1種以上である、請求項1に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項5] 前記樹脂組成物が、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が30質量%以上であるスチレン系エラストマーをさらに含有する、請求項1に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項6] 前記熱硬化型接着シートをポリイミドフィルムに貼付し、硬化させた後の90°ピール接着力が0.5N/mm以上である、請求項1に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項7] 前記樹脂（a2）がその構造中に複数有する反応性官能基が、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、又はエチレン性不飽和結合を含む官能基からなる群より選択される1種以上である、請求項1に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項8] プリント配線板に用いられる、請求項1～7のいずれか1項に記載の熱硬化型接着シート。

[請求項9] 請求項1～7のいずれか1項に記載の熱硬化型接着シートの硬化物を含む、プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 125/10(2006.01)i; *C09J 7/35*(2018.01)i; *C09J 11/04*(2006.01)i; *C09J 109/06*(2006.01)i; *H05K 1/03*(2006.01)i
 FI: C09J125/10; C09J7/35; C09J11/04; C09J109/06; H05K1/03 610H; H05K1/03 610R

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)

C09J125/10; C09J7/35; C09J11/04; C09J109/06; H05K1/03

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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2022/255078 A1 (NAMICS CO.) 08 December 2022 (2022-12-08) paragraphs [0001], [0010], [0029]-[0030], [0033]-[0055], [0061], examples, for example, table 1, paragraph [0101], claims	1-9
Y	JP 2022-89494 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 16 June 2022 (2022-06-16) paragraphs [0063]-[0070], [0073]	1-9
Y	JP 2013-145840 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 25 July 2013 (2013-07-25) paragraphs [0046]-[0060]	1-9
Y	JP 2005-277135 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 October 2005 (2005-10-06) paragraph [0026]	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

06 August 2024

Date of mailing of the international search report

20 August 2024

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/JP2024/021197

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/255078	A1	08 December 2022	TW	202313831	A	
JP	2022-89494	A	16 June 2022	(Family: none)			
JP	2013-145840	A	25 July 2013	(Family: none)			
JP	2005-277135	A	06 October 2005	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 125/10(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 109/06(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C09J125/10; C09J7/35; C09J11/04; C09J109/06; H05K1/03 610H; H05K1/03 610R		
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）） C09J125/10; C09J7/35; C09J11/04; C09J109/06; H05K1/03 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2022/255078 A1 (ナミックス株式会社) 08.12.2022 (2022-12-08) 0001, 0010, 0029-0030, 0033-0055, 0061, 実施例、例えば、表1, 0101, 請求 の範囲	1-9
Y	JP 2022-89494 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 16.06.2022 (2022- 06-16) 0063-0070, 0073	1-9
Y	JP 2013-145840 A (三菱化学株式会社) 25.07.2013 (2013-07-25) 0046-0060	1-9
Y	JP 2005-277135 A (東レ株式会社) 06.10.2005 (2005-10-06) 0026	1-9
<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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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	
国際調査を完了した日 06.08.2024	国際調査報告の発送日 20.08.2024	
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） 清水 晋治 4F 3535 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/021197

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
WO 2022/255078 A1	08.12.2022	TW 202313831 A	
JP 2022-89494 A	16.06.2022	(ファミリーなし)	
JP 2013-145840 A	25.07.2013	(ファミリーなし)	
JP 2005-277135 A	06.10.2005	(ファミリーなし)	