

(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7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/143120 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 153/02 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/045750

(22) 国際出願日: 2023年12月20日(20.12.2023)

(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 2022-209964 2022年12月27日(27.12.2022) JP

(71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 北 晋次 (KITA Shinji); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 平川 真 (HIRAKAWA Makoto); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 あいち 国際 特許 事務所 (AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市 中村区 名駅 3 丁目 2 6 番 1 9 号 名駅永田ビル Aichi (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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, LAMINATE WITH ADHESIVE LAYER, FLEXIBLE COPPER CLAD LAMINATE, AND FLEXIBLE FLAT CABLE

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、接着剤層付き積層体、フレキシブル銅張積層板、および、フレキシブルフラットケーブル

(57) Abstract: This adhesive composition comprises a styrene-based resin (A) containing a styrene-ethylene-butylene/styrene-styrene copolymer (A2) and an epoxy resin (B), wherein: the content of the styrene-ethylene-butylene/styrene-styrene copolymer (A2) is 3-99.9 parts by mass relative to 100 parts by mass of the resin components; and the content of a modified resin, into which a reactive functional group reacting with an epoxy group has been introduced, is 25-99.9 parts by mass relative to 100 parts by mass of the resin components. This laminate with an adhesive layer is provided with a base film on at least one surface of the adhesive layer made of the aforesaid adhesive composition. This flexible copper clad laminate or flexible flat cable is provided with the aforesaid laminate with an adhesive layer.

(57) 要約: 接着剤組成物は、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体 (A2) を含有するスチレン系樹脂 (A) とエポキシ樹脂 (B) とを含有し、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体 (A2) の含有量が、樹脂成分100質量部に対して3~99.9質量部であり、樹脂成分100質量部のうちエポキシ基と反応する反応性官能基が導入されている樹脂である変性樹脂の含有量が、25~99.9質量部である。接着剤層付き積層体は、上記接着剤組成物からなる接着剤層の少なくとも一方の面に基材フィルムを備える。フレキシブル銅張積層板またはフレキシブルフラットケーブルは、上記接着剤層付き積層体を備える。



WO 2024/143120 A1

明 細 書

発明の名称：

接着剤組成物、接着剤層付き積層体、フレキシブル銅張積層板、および、
フレキシブルフラットケーブル

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2022年12月27日に出願された日本出願番号2022-209964号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、接着剤組成物、接着剤層付き積層体、フレキシブル銅張積層板、および、フレキシブルフラットケーブルに関する。さらに詳しくは、電子部品等の接着用途、特に、フレキシブルプリント配線板の関連製品の製造に適した接着剤組成物、これを用いた接着剤層付き積層体、これを用いたフレキシブル銅張積層板およびフレキシブルフラットケーブルに関する。

背景技術

[0003] フレキシブルプリント配線板（以下、「FPC」ともいう）は、限られたスペースでも立体的かつ高密度の実装が可能であるため、その用途が拡大しつつある。そして、近年、電子機器の小型化、軽量化等に伴い、FPCの関連製品は多様化して、その需要が増大している。

[0004] このようなFPCの関連製品としては、例えば、ポリイミドフィルムと銅箔とを貼り合わせたフレキシブル銅張積層板、フレキシブル銅張積層板に電子回路を形成したフレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板と補強板とを貼り合せた補強板付きフレキシブルプリント配線板、フレキシブル銅張積層板またはフレキシブルプリント配線板を重ねて接合した多層板、基材フィルムに銅配線を貼り合わせたフレキシブルフラットケーブル（以下、「FFC」ともいう）等があり、これらを製造する場合に、通常、接着剤が用いられる。

[0005] また、上記FPCを製造する場合、配線部分を保護するために、通常、「

カバーレイフィルム」と呼ばれる接着剤層付き積層体が用いられる。このカバーレイフィルムは、絶縁性の基材フィルムと、その表面に形成された接着剤層とを備え、基材フィルムの材料には、ポリイミド樹脂が広く用いられている。そして、例えば、熱プレス等を利用して、配線部分を有する面に、接着剤層を介してカバーレイフィルムを貼り付けることにより、フレキシブルプリント配線板が製造される。このとき、カバーレイフィルムの接着剤層は、配線部分および基材フィルムの両方に対して、強固な接着性が必要である。

[0006] また、プリント配線板としては、基板の表面に、導体層と有機絶縁層とを交互に積層するビルドアップ方式の多層プリント配線板が知られている。このような多層プリント配線板を製造する場合、導体層および有機絶縁層を接合するために、「ボンディングシート」と呼ばれる、絶縁接着層形成材料が用いられる。絶縁接着層には、配線部分への埋め込み性や回路を形成している導体部の構成材料（銅等）および有機絶縁層（ポリイミド樹脂等）の両方に対して、強固な接着性が必要である。

[0007] このようなFPCの関連製品に使用される接着剤組成物としては、エポキシ樹脂およびこのエポキシ樹脂との反応性を有する熱可塑性樹脂を含有するエポキシ系接着剤組成物が広く用いられている。また、特許文献1に記載されるように、容易に剥離できる易剥離性を備え、かつ、FPCに強固に固着する接着剤組成物として、エポキシ系接着剤に難燃性を付与した難燃性樹脂と架橋剤とで構成される樹脂成分に導電性フィラーを混ぜてなる接着剤組成物等も提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2018-78337号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述した接着剤組成物は、所望の基材同士を貼り合わせるため等に使用されることが一般的であり、生産等の観点から層状で使用されることが多い。この場合、所望の基材上に接着剤組成物より形成したBステージ状の接着剤層を貼り合わせる。この貼り合わせ時に位置ずれが生じた場合には、被着体から接着剤層を剥がして再度位置調整することが必要になる。また他にも、貼り合わせ作業中に接着剤層同士が偶発的に触れて引っ付いた場合には、両者を簡単に剥がすことができる必要がある。そのため、接着剤組成物には再剥離性が求められる。

[0010] 上記再剥離性を確保するため、接着剤組成物にフィラーを配合することが考えられる。しかしながら、接着剤組成物にフィラーを配合すると、接着剤層の形成前の母液の段階においてフィラーの再分散性に劣る。フィラーの再分散性が悪いと、接着剤層の接着性、はんだ耐熱性等が低下する原因になる。また、接着剤組成物中にフィラー凝集物が発生し、接着剤組成物の塗工性が悪化して、接着剤層を薄膜にすることが困難になる。

[0011] 本開示は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、フィラーを使わなくても再剥離性を改善することが可能な接着剤組成物、また、これを用いた接着剤層付き積層体、また、これを用いたフレキシブル銅張積層板またはフレキシブルフラットケーブルを提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本開示に係る接着剤組成物、接着剤層付き積層体、フレキシブル銅張積層板、および、フレキシブルフラットケーブルは、以下の通りである。

[0013] [1]

スチレン系樹脂(A)と、エポキシ樹脂(B)と、を含有しており、
上記スチレン系樹脂(A)は、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)を含有し、
上記スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)の含有量が、樹脂成分100質量部に対して3質量部以上99.9質量部以下であり、

樹脂成分100質量部のうち、エポキシ基と反応する反応性官能基が導入されている樹脂である変性樹脂の含有量が、25質量部以上99.9質量部以下である、

接着剤組成物。

[2]

上記スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)のスチレン含有比率が、40質量%以上である、

上記[1]に記載の接着剤組成物。

[3]

上記スチレン系樹脂(A)は、スチレン系エラストマー(A1)をさらに含有する、

上記[1]または上記[2]に記載の接着剤組成物。

[4]

上記反応性官能基は、少なくとも上記スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)に導入されている、

上記[1]から上記[3]のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

[5]

上記反応性官能基は、少なくともスチレン系エラストマー(A1)に導入されている、

上記[3]に記載の接着剤組成物。

[6]

上記エポキシ樹脂(B)の含有量が、上記変性樹脂100質量部に対して1質量部以上20質量部以下である、

上記[1]から上記[5]のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

[7]

上記[1]から上記[6]のいずれか1つに記載の接着剤組成物からなる接着剤層と、上記接着剤層の少なくとも一方の面に接する基材フィルムとを備える接着剤層付き積層体。

[8]

上記 [7] に記載の接着剤層付き積層体における上記接着剤層の一方の面に上記基材フィルムを備え、上記接着剤層の他方の面に銅箔を備える、フレキシブル銅張積層板。

[9]

上記 [7] に記載の接着剤層付き積層体における上記接着剤層の一方の面に上記基材フィルムを備え、上記接着剤層の他方の面に銅配線を備える、フレキシブルフラットケーブル。

発明の効果

[0014] 上記接着剤組成物は、上記構成を有している。そのため、上記接着剤組成物は、フィラーを使わなくても、Bステージ状の接着剤層の貼り合わせ時における再剥離性を改善することができる。また、上記接着剤組成物は、再剥離性確保のためにフィラーを使わなくてもよいため、接着剤層を形成する前の母液の段階におけるフィラー再分散性を気にする必要がなくなり、母液の液加工性が容易になる。また、上記接着剤組成物は、再剥離性確保のためにフィラーを使わなくてもよいため、フィラー再分散性の悪化による接着性やはんだ耐熱性等の低下を抑制することができ、フィラー凝集物も発生し難く塗工性もよいため、接着剤層を薄膜にすることも容易になる。

[0015] 上記接着剤層付き積層体は、上記再剥離性が良好な上記接着剤組成物を用いて接着剤層が構成されている。そのため、上記接着剤層付き積層体は、接着剤層の貼り合わせ時に位置ずれが生じた場合でも、被着体から接着剤層を剥がして再度位置調整しやすい。また、上記接着剤層付き積層体は、貼り合わせ作業中に接着剤層同士が偶発的に触れて引っ付いた場合でも、両者を簡単に剥がすことができる。

[0016] 上記フレキシブル銅張積層板は、上記構成を有している。そのため、上記フレキシブル銅張積層板は、接着剤層中のフィラー低減により、フィラー分散性の悪化による接着剤層の接着性やはんだ耐熱性の低下を抑制することができ、また、フィラー凝集物も発生し難くなるため接着剤層の薄膜化を図る

ことができる。

[0017] 上記フレキシブルフラットケーブルは、上記構成を有している。そのため、上記フレキシブル銅張積層板は、接着剤層中のフィラー低減により、フィラー分散性の悪化による接着剤層の接着性やはんだ耐熱性の低下を抑制することができ、また、フィラー凝集物も発生し難くなるため接着剤層の薄膜化を図ることができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本開示の一実施形態について説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。

[0019] 1. 接着剤組成物

本実施形態の接着剤組成物は、スチレン系樹脂（A）と、エポキシ樹脂（B）と、を含有しており、スチレン系樹脂（A）は、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体（A2）を含有している。また、本実施形態の接着剤組成物は、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体（A2）の含有量が、樹脂成分100質量部に対して3質量部以上99.9質量部以下であり、樹脂成分100質量部のうち、エポキシ基と反応する反応性官能基が導入されている樹脂である変性樹脂の含有量が、25質量部以上99.9質量部以下である。以下に、接着剤組成物の組成について、具体的に説明する。

[0020] 1. 1 スチレン系樹脂（A）

1. 1. 1 スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体（A2）

スチレン系樹脂（A）は、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体（A2）を含有する。スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体は、SEBSSと略記されることがある。なお、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体（A2）は、その全部または一部が、エポキシ基と反応する反応性官能基が導入された変性スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体（変性SEB

SS)とされうるが、これについては後述の変性樹脂との関係において詳述する。

[0021] スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体 (A2) のスチレン含有比率は、Bステージ状の接着剤層の貼り合わせ時における再剥離性を確実なものとする等の観点から、33質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましい。また、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体 (A2) のスチレン含有比率は、Bステージ状の接着剤層の貼り合わせ時における再剥離性をより向上させる等の観点から、40質量%以上であることが好ましく、45質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、55質量%以上であることがさらにより好ましく、60質量%以上であることが最も好ましい。また、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体 (A2) のスチレン含有比率は、Bステージ状の接着剤層の貼り合わせ時の密着性を確実なものとする等の観点から、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがさらに好ましい。なお、スチレン含有比率は、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体 (A2) に占めるスチレン単位の質量比率 (百分率) である。

[0022] 1. 1. 2 スチレン系エラストマー (A1)

スチレン系樹脂 (A) は、スチレン系エラストマー (A1) (但し、上記スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体 (A2) を除く。) をさらに含有することができる。この場合には、接着剤層を形成する前の母液の段階における接着剤組成物の再分散性を確保しやすくなる。また、この場合には、接着剤層の流動 (レジフロー) を抑制しやすくなる。

[0023] スチレン系エラストマー (A1) としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (SB)、スチレン-エチレンプロピレンブロック共重合体 (SEP)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体 (SIS)、スチレン-エ

チレンブチレン-スチレンブロック共重合体 (SEBS)、スチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体 (SEPS)、スチレン- (エチレン-エチレン/プロピレン) -スチレンブロック共重合体 (SEEPS) 等が挙げられる。これらのスチレン系エラストマー (A1) は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのうち、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体 (A2) との相溶性等の観点から、好ましくは、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体 (SEBS) である。なお、スチレン系エラストマー (A1) は、その全部または一部が、スチレン系エラストマー (A1) にエポキシ基と反応する反応性官能基が導入された変性スチレン系エラストマーとされうるが、これについては後述の変性樹脂との関係において詳述する。

[0024] 1. 1. 3 スチレン系樹脂 (A) に含まれ得るその他の成分

スチレン系樹脂 (A) は、上述したように少なくともスチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体 (A2) を含有していれば、スチレン系エラストマー (A1) をさらに含有していてもよいし、さらには、スチレン系エラストマー (A1) に加え、または、スチレン系エラストマー (A1) に代えて、その他のスチレンポリマ成分を含有していてもよい。

[0025] その他のスチレンポリマ成分としては、例えば、ポリスチレン等が挙げられる。これらのスチレンポリマ成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0026] 1. 2 エポキシ樹脂 (B)

次に、エポキシ樹脂 (B) について説明する。エポキシ樹脂 (B) は、後述する変性樹脂が備えるカルボキシ基等のエポキシ基と反応する反応性官能基と反応し、被着体に対する接着性や、接着剤組成物の硬化物の耐熱性を発現させる成分である。

[0027] エポキシ樹脂 (B) 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、またはそれらに水素添加したもの；オルト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、

テレフタル酸ジグリシジルエステル、*p*-ヒドロキシ安息香酸グリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル系エポキシ樹脂；エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオ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、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン、トリフェニルグリシジルエーテルエタン、ソルビトールのポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールのポリグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定するものではない。また、フェノールノボラックエポキシ樹脂、オークレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂も用いることができる。

[0028] さらに、エポキシ樹脂（B）としては、例えば、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ターシャリーブチルカテコール型エポキシ樹脂、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、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等を例示することができる。これらのエポキシ樹脂（B）は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。エポキシ樹脂（B）の中でも、グリシジルアミノ基を有しないエポキシ樹脂が好ましい。接着剤層付き積層体の貯蔵安定性が向上するからである。また、エポキシ樹脂（B）としては、誘電特性に優れた接着剤組成物が得られることから、脂環骨格を有する多官能エポキシ樹脂が好ましく、ジシク

ロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂がより好ましい。

[0029] エポキシ樹脂（B）としては、一分子中に2個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。後述の変性樹脂との反応で架橋構造を形成し、高い耐熱性を発現させることができるからである。また、エポキシ基が2個以上のエポキシ樹脂を用いた場合、後述の変性樹脂との架橋度が十分であり、十分な耐熱性が得られる。

[0030] 1. 3 変性樹脂

変性樹脂は、接着剤組成物中における樹脂成分のうち、エポキシ基と反応する反応性官能基が導入されている樹脂である。変性樹脂は、具体的には、スチレン系樹脂（A）に反応性官能基が導入されたものであってもよいし、スチレン系樹脂（A）およびエポキシ樹脂（B）以外の樹脂成分（以下、樹脂成分（C）という。）にエポキシ基と反応する反応性官能基が導入されたものであってもよい。なお、変性樹脂は、エポキシ樹脂（B）を含まない樹脂である。また、接着剤組成物中における樹脂成分のうち、どの程度の量が変性樹脂とされる必要があるかについては後述する。

[0031] エポキシ基と反応する反応性官能基としては、活性水素を有する基、活性エステル基等が挙げられ、活性水素を有する基としては、カルボキシ基、アミノ基、水酸基、酸無水物基、チオール基等が挙げられる。これらは1種または2種以上併用することができる。エポキシ基と反応する反応性官能基は、反応性等の観点から、カルボキシ基、アミノ基であることが好ましく、カルボキシ基であることがより好ましい。

[0032] 変性樹脂が、スチレン系樹脂（A）に反応性官能基が導入されたものである場合、反応性官能基は、少なくともスチレンーエチレンーブチレン／スチレンースチレン共重合体（A2）の全部または一部に導入されることができる。この場合には、Bステージ状の接着剤層の貼り合わせ時における再剥離性、接着剤組成物を用いて構成した積層体の剥離接着強さを確保しやすくなる。

[0033] 変性樹脂が、スチレン系樹脂（A）に反応性官能基が導入されたものであ

る場合において、スチレン系樹脂（A）がスチレン系エラストマー（A1）をさらに含有する場合、反応性官能基は、少なくともスチレン系エラストマー（A1）の全部または一部に導入されることができる。この場合には、接着剤組成物を用いて構成した積層体の剥離接着強さを確保しやすくなる。

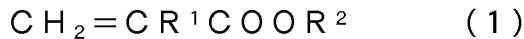
[0034] エポキシ基と反応する反応性官能基は、未変性の上述した所望の樹脂（エラストマー含む、以下省略）を変性剤にて変性することにより導入することができる。この場合、変性樹脂は、未変性の上述した所望の樹脂がエポキシ基と反応する反応性官能基を有する変性剤にて変性された樹脂ということができる。具体的には、変性樹脂は、未変性の上述した所望の樹脂に由来する部分と、変性剤に由来するグラフト部分とを有する樹脂であることができ、好ましくは、未変性の上述した所望の樹脂が α , β -不飽和カルボン酸またはその誘導体を含む変性剤にてグラフト変性された樹脂であるとよい。

[0035] グラフト変性（グラフト重合）による変性樹脂の製造は、公知の方法で行うことが可能であり、製造の際にはラジカル開始剤を用いてもよい。上記変性樹脂の製造方法としては、例えば、未変性の上述した所望の樹脂をトルエン等の溶剤に加熱溶解し、上記変性剤およびラジカル開始剤を添加する溶液法や、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機等を使用して未変性の上述した所望の樹脂、変性剤、および、ラジカル開始剤を溶融混練する溶融法等が挙げられる。未変性の上述した所望の樹脂、変性剤、および、ラジカル開始剤の使用方法は、特に限定されず、これらを、反応系に一括添加しても、逐次添加してもよい。また、上記変性樹脂を製造する場合には、 α , β -不飽和カルボン酸等の変性剤によるグラフト効率を向上させるための変性助剤、樹脂安定性の調整のための安定剤等をさらに使用することができる。

[0036] 変性剤は、 α , β -不飽和カルボン酸およびその誘導体を含むことができる。 α , β -不飽和カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、アコニット酸、ノルボルネンジカルボン酸等が挙げられる。また、不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステル等が挙げられ

る。上記変性剤としては、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水アコニット酸、および、無水シトラコン酸が好ましく、無水イタコン酸および無水マレイン酸が、接着性の点で特に好ましい。変性剤を用いる場合、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる1種以上であればよく、 α 、 β -不飽和カルボン酸1種以上とその誘導体1種以上の組み合わせ、 α 、 β -不飽和カルボン酸2種以上の組み合わせ、または、 α 、 β -不飽和カルボン酸の誘導体2種以上の組み合わせ等とすることができる。

[0037] 変性剤は、目的に応じて、 α 、 β -不飽和カルボン酸等に加えて、他の化合物（他の変性剤）を含むことができる。他の化合物（他の変性剤）としては、例えば、下記式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、他の（メタ）アクリル酸誘導体、芳香族ビニル化合物、シクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。これらの他の化合物は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。



（式（1）中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は炭化水素基である。）

[0038] 上記（メタ）アクリル酸エステルを表す式（1）において、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、好ましくは、メチル基である。 R^2 は炭化水素基であり、好ましくは、炭素数8～18のアルキル基である。上記式（1）で示される化合物としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2つ以上を組み合わせ用いてもよい。本実施形態では、耐熱接着性が改良されることから、炭素数8以上18以下のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エ

ステルをさらに含む変性剤を用いることが好ましく、特に、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、または、(メタ)アクリル酸ステアリルを含むことが好ましい。

[0039] (メタ)アクリル酸エステル以外の(メタ)アクリル酸誘導体としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、イソシアネート含有(メタ)アクリル酸等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。上記変性剤として、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体と、他の変性剤とを併用することで、変性剤によるグラフト率を向上させたり、溶媒に対する溶解性を向上させたり、接着性をさらに向上させたりすることができる。なお、上記式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルを除く他の変性剤を用いる場合、その使用量は、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびその誘導体および(メタ)アクリル酸エステル使用量の合計を超えないことが望ましい。

[0040] 上記のように、変性樹脂は、少なくとも変性剤に由来するグラフト部分を有することができる。以下、変性樹脂に含まれるグラフト部分の含有割合(以下、「グラフト質量」ともいう)について、説明する。

[0041] 変性樹脂は、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体に由来するグラフト部分を有することができる。変性樹脂において、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体に由来するグラフト部分のグラフト質量は、接着性の観点から、変性樹脂100質量%に対して0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.2質量%以上18質量%以下である。グラフト質量が0.1質量%以上であると、溶媒に対する溶解性に優れ、金属等からなる被着体に対する接着性に特に優れる。また、グラフト質量が20質量%以下であると、樹脂等からなる被着体に対する十分な接着性を得ることができる。

[0042] 変性樹脂における α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体に由来するグラフト質量は、アルカリ滴定法により求めることができるが、 α 、 β -不

飽和カルボン酸の誘導体が酸基を持たないイミド等であった場合、グラフト質量は、フーリエ変換赤外分光法で求めることができる。

[0043] 変性樹脂が、上記式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルに由来するグラフト部分を含む場合、そのグラフト質量は、変性樹脂(A)100質量%に対して0.1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.3質量%以上25質量%以下である。グラフト質量が0.1質量%以上30質量%以下であると、溶媒に対する溶解性に優れ、他の樹脂等との相溶性に優れ、被着体に対する接着性をさらに向上させることができる。

[0044] 上記変性剤が、上記式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルを含む場合、得られた変性樹脂におけるグラフト質量は、フーリエ変換赤外分光法で求めることができる。

[0045] 変性樹脂の製造に用いるラジカル開始剤は、公知のものから、適宜選択できるが、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物を用いることが好ましい。

[0046] 変性樹脂の製造に用いることができる変性助剤としては、ジビニルベンゼン、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン等が挙げられる。安定剤としては、ヒドロキノン、ベンゾキノン、ニトロソフェニルヒドロキシ化合物等が挙げられる。

[0047] 1.4 樹脂成分(C)

本実施形態の接着剤組成物は、上述したスチレン系樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)に加えて、樹脂成分(C)を含有することができる。樹脂成分(C)としては、熱可塑性樹脂等が挙げられる。

[0048] 上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂；フェノキシ樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリフェニレンオキシド樹脂；ポ

リウレタン樹脂；ポリアセタール樹脂；ポリビニル系樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、樹脂成分（C）にエポキシ基と反応する反応性官能基を導入する方法については上述の方法と同様である。

[0049] 以下に、本実施形態の接着剤組成物における樹脂成分に含まれる各成分の具体的な組み合わせ例を示すが、これに限定されるものではない。なお、以下における「+」の記号は、樹脂成分が、足し合わされた各成分を含んで構成されることを意味する。

- <1>未変性SEBSS + 変性スチレン系エラストマー + エポキシ樹脂
- <2>変性SEBSS + エポキシ樹脂
- <3>変性SEBSS + 未変性SEBSS + エポキシ樹脂
- <4>変性SEBSS + 未変性SEBSS + 未変性スチレン系エラストマー + エポキシ樹脂
- <5>変性SEBSS + 未変性スチレン系エラストマー + エポキシ樹脂
- <6>変性SEBSS + 変性スチレン系エラストマー + エポキシ樹脂
- <7>変性SEBSS + 変性スチレン系エラストマー + 未変性スチレン系エラストマー + エポキシ樹脂
- <8>変性SEBSS + 変性スチレン系エラストマー + 未変性SEBSS + 未変性スチレン系エラストマー + エポキシ樹脂
- <9>未変性SEBSS + 未変性スチレン系エラストマー + 変性ポリオレフィン系樹脂（変性ポリプロピレン系樹脂等） + エポキシ樹脂
- <10>未変性SEBSS + 変性スチレン系エラストマー + 変性ポリオレフィン系樹脂（変性ポリプロピレン系樹脂等） + エポキシ樹脂

[0050] 1. 5 成分含有量

1. 5. 1 スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体（A2）の含有量

接着剤組成物において、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体（A2）の含有量は、樹脂成分100質量部に対して3質量部

以上99.9質量部以下とされる。スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)の含有量が上記範囲外になると、Bステージ状の接着剤層の貼り合わせ時における再剥離性を改善することが困難になる。

[0051] 反応性官能基がスチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)に導入されていない場合、つまり、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)が未変性である場合には、未変性スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)の含有量は、Bステージ状の接着剤層の貼り合わせ時における再剥離性の改善効果を高める等の観点から、樹脂成分100質量部に対して、3質量部以上99.9質量部以下であることが好ましく、5質量部以上75質量部以下であることがより好ましく、5質量部以上60質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以上50質量部以下であることがさらにより好ましく、10質量部以上35質量部以下であることが最も好ましい。なお、この場合には、例えば、反応性官能基はスチレン系エラストマー(A1)等に導入されることができる。

[0052] 反応性官能基がスチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)に導入されている場合、つまり、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)が変性されている場合には、変性スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)の含有量は、Bステージ状の接着剤層の貼り合わせ時における再剥離性の改善効果を高める、接着剤組成物を用いて構成した積層体の剥離接着強さを確保しやすくする等の観点から、樹脂成分100質量部に対して、25質量部以上99.9質量部以下であることが好ましく、30質量部以上99.9質量部以下であることがより好ましく、35質量部以上99.9質量部以下であることがさらに好ましい。なお、この場合には、例えば、反応性官能基は、スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(A2)にのみ導入されていてもよいし、スチレン系エラストマー(A1)にも導入されて

いてもよい。

[0053] 1. 5. 2 変性樹脂の含有量

接着剤組成物において、樹脂成分100質量部のうち、エポキシ基と反応する反応性官能基が導入されている樹脂である変性樹脂の含有量は、25質量部以上99.9質量部以下とされる。

[0054] 変性樹脂の含有量が上記範囲外になると、接着剤組成物を用いて構成した積層体の剥離接着強さ、はんだ耐熱性が悪くなる。変性樹脂の含有量は、剥離接着強さ、はんだ耐熱性等の観点から、30質量部以上99.9質量部以下であることが好ましく、35質量部以上99.9質量部以下であることがより好ましい。

[0055] 1. 5. 3 エポキシ樹脂（B）の含有量

エポキシ樹脂（B）の含有量は、変性樹脂（A）100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下であることが好ましく、1.5質量部以上15質量部以下であることがより好ましく、2質量部以上15質量部以下であることがさらに好ましい。エポキシ樹脂（B）の含有量が上記範囲内であると、接着剤組成物を用いて構成した積層体の剥離接着強さ、はんだ耐熱性、誘電特性が良好になる。

[0056] 1. 6 その他の成分

本実施形態の接着剤組成物は、上述したスチレン系樹脂（A）およびエポキシ樹脂（B）、さらには、任意に配合される上述した反応性官能基が導入された樹脂成分（C）に加えて、樹脂成分（C）として例示した熱可塑性樹脂、粘着付与剤、難燃剤、硬化剤、硬化促進剤、カップリング剤、熱老化防止剤、無機充填剤、レベリング剤、消泡剤、顔料、紫外線吸収剤、および、溶媒等を、接着剤組成物の機能に影響を与えない程度に含有することができる。

[0057] （粘着付与剤）

上記粘着付与剤としては、例えば、クマロンーインデン樹脂、テルペン樹脂、テルペンーフェノール樹脂、ロジン樹脂、p-tert-ブチルフェノールー

アセチレン樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、石油系炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂、テレピン系樹脂等を挙げることができる。これらの粘着付与剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0058] (難燃剤)

上記難燃剤は、有機系難燃剤および無機系難燃剤のいずれでもよい。有機系難燃剤としては、例えば、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸グアニジン、ポリリン酸グアニジン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸アミドアンモニウム、ポリリン酸アミドアンモニウム、リン酸カルバメート、ポリリン酸カルバメート、トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスジエチルホスフィン酸チタン、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスメチルエチルホスフィン酸チタン、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル、テトラキスジフェニルホスフィン酸チタン等のリン系難燃剤；メラミン、メラム、メラミンシアヌレート等のトリアジン系化合物や、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、トリアゾール系化合物、テトラゾール化合物、ジアゾ化合物、尿素等の窒素系難燃剤；シリコン化合物、シラン化合物等のケイ素系難燃剤等が挙げられる。また、無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化ニッケル等の金属酸化物；炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、ホウ酸亜鉛、水和ガラス等が挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0059] (硬化剤)

上記硬化剤としては、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられる

が、これらに限定されるものではない。アミン系硬化剤としては、例えば、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のメラミン樹脂、ジシアンジアミド、4, 4'-ジフェニルジアミノスルホン等が挙げられる。また、酸無水物としては、芳香族系酸無水物、および、脂肪族系酸無水物が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0060] 硬化剤の含有量は、エポキシ樹脂（B）100質量部に対して、1質量部以上100質量部以下であることが好ましく、5質量部以上70質量部以下であることがより好ましい。

[0061]（硬化促進剤）

上記硬化促進剤は、樹脂成分のうち、エポキシ基と反応する反応性官能基が導入された変性樹脂と、エポキシ樹脂（B）との反応を促進させる目的で使用するものであり、第三級アミン系硬化促進剤、第三級アミン塩系硬化促進剤、および、イミダゾール系硬化促進剤等を使用することができる。

[0062] 第三級アミン系硬化促進剤としては、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン等が挙げられる。

[0063] 第三級アミン塩系硬化促進剤としては、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセンの、ギ酸塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、o-フタル酸塩、フェノール塩、または、フェノールノボラック樹脂塩や、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネンの、ギ酸塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、o-フタル酸塩、フェノール塩、または、フェノールノボラック樹脂塩等が挙げられる。

[0064] イミダゾール系硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール

ール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0065] 本実施形態の接着剤組成物が硬化促進剤を含有する場合、硬化促進剤の含有量は、エポキシ樹脂(B)100質量部に対して、1質量部以上15質量部以下であることが好ましく、1質量部以上10質量部以下であることがより好ましく、2質量部以上5質量部以下であることがさらに好ましい。硬化促進剤の含有量が上記範囲内であれば、優れた接着性および耐熱性を発揮することができる。

[0066] (カップリング剤)

上記カップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イミダゾールシラン等のシラン系カップリング剤；チタネート系カップリング剤；アルミネート系カップリング剤；ジルコニウム系カップリング剤等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

用いてもよい。

[0067] (熱老化防止剤)

上記熱老化防止剤としては、例えば、酸化防止剤が挙げられ、その具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール系酸化防止剤；ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-ジチオプロピオネート等のイオウ系酸化防止剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0068] (無機充填剤)

上記無機充填剤としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、カーボンブラック、シリカ、タルク、銅、および、銀等からなる粉体が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、これら無機充填剤は、再剥離性確保のためではなく、接着剤層の機械的特性(例えば、レジンフロー)等の調整等のために本開示の作用効果を損なわない範囲内で適宜添加することができる。

[0069] (溶媒)

本実施形態の接着剤組成物は、各樹脂成分、必要に応じて添加されるその他の添加剤等の成分を混合することにより製造することができる。混合方法は、特に限定されず、接着剤組成物が均一になればよい。接着剤組成物は、溶液または分散液の状態でもよく用いられることから、通常は、有機溶剤等の溶媒も使用される。

[0070] 溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル類；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。接着剤組成物が溶媒を含み、各成分が溶媒に溶解または分散した溶液または分散液（樹脂ワニス）であると、基材フィルムへの塗工および接着剤層の形成を円滑に行うことができ、所望の厚さの接着剤層を容易に得ることができる。

[0071] 接着剤組成物が有機溶剤等の溶媒を含む場合、接着剤層の形成を含む作業性等の観点から、固形分濃度は、好ましくは、5質量%以上50質量%以下、より好ましくは、10質量%以上40質量%以下の範囲内である。固形分濃度が80質量%以下であると、溶液の粘度が適度であり、均一に塗工し易い。なお、本開示において、「固形分」とは、溶剤を除いた成分を意味する。

[0072] 2. 接着剤層付き積層体

本実施形態に係る接着剤層付き積層体は、上述した接着剤組成物からなる接着剤層と、接着剤層の少なくとも一方の面に接する基材フィルムとを備えている。接着剤層は、Bステージ状であることができる。接着剤層がBステージ状であるとは、接着剤組成物の一部が硬化し始めた半硬化状態をいい、加熱等により、接着剤組成物の硬化がさらに進行する状態をいう。

[0073] 接着剤層付き積層体の一態様としては、カバーレイフィルムが挙げられる。カバーレイフィルムは、通常、基材フィルムの少なくとも一方の表面に接

着剤層が形成されているものであり、基材フィルムと接着剤層の剥離が困難な積層体である。

[0074] 接着剤層付き積層体が備える基材フィルムとしては、ポリイミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、アラミドフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、液晶ポリマーフィルム等が挙げられる。これらの中でも、接着性および電気特性の観点から、ポリイミドフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、液晶ポリマーフィルムが好ましい。

[0075] 接着剤層付き積層体を製造する方法としては、例えば、上記接着剤組成物および溶媒を含有する樹脂ワニス、ポリイミドフィルム等の基材フィルムの表面に塗布して樹脂ワニス層を形成した後、この樹脂ワニス層から溶媒を除去することにより、Bステージ状の接着剤層が形成された接着剤層付き積層体を製造することができる。

[0076] 溶媒を除去するときの乾燥温度は、40～250℃であることが好ましく、70～170℃であることがより好ましい。乾燥は、接着剤組成物が塗布された積層体を、熱風乾燥、遠赤外線加熱、および、高周波誘導加熱等がなされる炉の中を通過させることにより行うことができる。

[0077] なお、必要に応じて、接着剤層の表面には、保管等のため、離型性フィルムを積層してもよい。離型性フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、シリコーン離型処理紙、ポリオレフィン系樹脂コート紙、ポリメチルペンテン（TPX）フィルム、フッ素樹脂フィルム等の公知のものを用いることができる。

[0078] 接着剤層付き積層体の別の態様としては、ボンディングシートが挙げられる。ボンディングシートも、基材フィルムの表面に上記接着剤層が形成されたものであるが、基材フィルムは離型性フィルムとして機能する。また、ボンディングシートは、2枚の離型性フィルムの中に接着剤層を備える態様であってもよい。離型性フィルムは、ボンディングシートを使用するときに剥離される。離型性フィルムは、上記と同様なものを用いることができる。

[0079] ボンディングシートを製造する方法としては、例えば、離型性フィルムの表面に上記接着剤組成物および溶媒を含有する樹脂ワニス塗布し、上記カバーレイフィルムの場合と同様にして乾燥する方法がある。

[0080] 接着剤層の厚さは、接着剤層付き積層体の薄膜化等の観点から、好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下とすることができる。また、基材フィルムの厚さは、接着剤層付き積層体の薄膜化等の観点から、好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0081] 3. フレキシブル銅張積層板

本実施形態に係るフレキシブル銅張積層板は、上記接着剤層付き積層体における接着剤層の一方の面に基材フィルムを備え、接着剤層の他方の面に銅箔を備えている。フレキシブル銅張積層板は、具体的には、上記接着剤層付き積層体を用いて、基材フィルムと銅箔とが貼り合わされている構成とすることができる。すなわち、フレキシブル銅張積層板は、基材フィルム、接着剤層、および、銅箔の順に積層されたものとすることができる。なお、接着剤層および銅箔は、基材フィルムの両面に形成されていてもよい。上述した接着剤組成物は、銅を含む物品との接着性に優れるので、フレキシブル銅張積層板は、一体化物として安定性に優れる。

[0082] フレキシブル銅張積層板を製造する方法としては、例えば、上記接着剤層付き積層体の接着剤層と銅箔とを面接触させ、例えば、 80°C 以上 150°C 以下の温度にて熱ラミネートを行い、さらにアフターキュアにより接着剤層を硬化する方法がある。アフターキュアの条件は、例えば、 100°C ~ 200°C 、 30 分~ 4 時間とすることができる。なお、銅箔は、特に限定されるものではなく、電解銅箔、圧延銅箔等を用いることができる。

[0083] 4. フレキシブルフラットケーブル

本実施形態に係るフレキシブルフラットケーブルは、上記接着剤層付き積層体における接着剤層の一方の面に基材フィルムを備え、接着剤層の他方の

面に銅配線を備えている。フレキシブルフラットケーブルは、具体的には、上記接着剤層付き積層体を用いて、基材フィルムと銅配線とが貼り合わされている構成とすることができる。すなわち、フレキシブルフラットケーブルは、基材フィルム、接着剤層、および、銅配線の順に積層されたものとしてすることができる。なお、接着剤層および銅配線は、基材フィルムの両面に形成されていてもよい。上述した接着剤組成物は、銅を含む物品との接着性に優れるので、フレキシブルフラットケーブルは、一体化物として安定性に優れる。

[0084] フレキシブルフラットケーブルを製造する方法としては、例えば、上記接着剤層付き積層体の接着剤層と銅配線とを接触させ、例えば、80℃以上150℃以下の温度にて熱ラミネートを行い、さらにアフターキュアにより接着剤層を硬化する方法がある。アフターキュアの条件は、例えば、100℃～200℃、30分～4時間とすることができる。なお、銅配線の形状は、特に限定されるものではなく、所望に応じ、適宜選択することができる。

実施例

[0085] 本開示を、実施例に基づいてより具体的に説明するが、本開示は、これに限定されるものではない。なお、下記において、部および%は、特に断らない限り、質量基準である。

[0086] 1. 評価方法

(1) 重量平均分子量Mw

下記の条件で、GPC測定を行い、酸変性SEBS（SEBS：スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体）（a1）の重量平均分子量Mwを求めた。

重量平均分子量Mwは、GPCにより測定したリテンションタイムを標準ポリスチレンのリテンションタイムを基準にして換算した。

装置：アライアンス2695（Waters社製）

カラム：TSK gel Super Multipore HZ-H 2本、
TSK gel Super HZ 2500 2本（東ソー社製）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン 0.35 ml/分

検出器：RI（示差屈折率検出器）

[0087] (2) 酸価

酸変性SEBS (a1) 1gをトルエン30mlに溶解し、京都電子工業社製自動滴定装置「AT-510」にビュレットとして同社製「APB-510-20B」を接続したものを使用した。滴定試薬としては0.01 mol/Lのベンジルアルコール性KOH溶液を用いて電位差滴定を行い、樹脂1gあたりのKOHのmg数を算出した。

(3) 再分散性

液状の接着剤組成物100gをガラス容器に入れ、室温(23℃)にて一日静置した。次いで、ミックスローターを用いて接着剤組成物を攪拌し、PETフィルム上に乾燥後の塗膜厚みが25μmとなるようロール塗布した。次いで、乾燥後の塗膜を目視で確認した。30分攪拌後の液を塗工し、フィラーおよび固形成分の溶け残りによる塊がない場合には、接着剤層を形成する前の塗液の段階における再分散性に優れるとして「A」と記載した。また、60分攪拌後の液を塗工し、フィラーおよび固形成分の溶け残りによる塊がない場合には、接着剤層を形成する前の塗液の段階における再分散性が良好であるとして「B」と記載した。一方、60分攪拌後の接着剤組成物で、フィラーおよび固形成分の溶け残りによる塊があったものを、接着剤層を形成する前の塗液の段階における再分散性に劣るとして「C」と記載した。

[0088] (4) 再剥離性

厚さ38μmの離型PETフィルムを用意し、その一方の表面に、液状の接着剤組成物をロール塗布した。次いで、この接着剤層付きフィルムをオーブン内に静置して、90℃で3分間乾燥させ、Bステージ状の接着剤層(厚さ25μm)を形成した。次いで、圧延銅箔1(厚さ35μm)に接着剤層を温度120℃、圧力0.4MPa、速度0.5m/分の条件でラミネートを行った後、離型PETフィルムを剥がした。次いで、圧延銅箔1/接着剤

層からなる積層体Aの接着剤層面にさらに圧延銅箔2を置き、しばらく放置した後、圧延銅箔2の再剥離性を評価した。10秒放置後、圧延銅箔2がそのまま剥がせた場合を、再剥離性に優れるとして「A」と記載した。また、5秒放置後、圧延銅箔2がそのまま剥がせた場合を、再剥離性が良好であるとして「B」と記載した。また、5秒放置後、圧延銅箔2がべたつき、剥離時に圧延銅箔2銅箔が変形した場合を、再剥離性に劣るとして「C」と記載した。

[0089] (5) はんだ耐熱性

厚さ38 μ mの離型PETフィルムを用意し、その一方の表面に、液状の接着剤組成物をロール塗布した。次いで、この接着剤層付きフィルムをオーブン内に静置して、90 $^{\circ}$ Cで3分間乾燥させ、Bステージ状の接着剤層（厚さ25 μ m）を形成した。次いで、フレキシブル基板材料（パナソニック社製、「FELIOS R-F705S」、以下、基板1という）の片側表面にある銅箔をエッチングし、LCP（液晶ポリマー）-銅箔からなる基板2を作製した。次いで、基板2のLCP面に接着剤層を置き、温度120 $^{\circ}$ C、圧力0.4MPa、速度0.5m/分の条件でラミネートを行った。次いで、離型PETフィルムを剥がした。次いで、接着剤層面に、基板1を重ね合わせ、温度120 $^{\circ}$ C、圧力0.4MPa、速度0.5m/分の条件でラミネートを行った。この状態の積層体を基板3とした。その後、基板3（基板2/接着剤層/基板1）を、温度180 $^{\circ}$ C、圧力3MPaの条件で60分間加熱圧着した。加熱圧着後、基板3から20mm角に切断した試験片を得た。次いで、この試験片を、一定の条件下（温度23 $^{\circ}$ C、基板2側を上）にて、288 $^{\circ}$ Cのはんだ浴に10秒間浮かべ、試験片の発泡状態を確認した。試験片に10秒以上発泡が見られなかった場合を、はんだ耐熱性が良好であるとして「A」と記載した。試験片に10秒未満で発泡が見られた場合を、はんだ耐熱性に劣るとして「C」と記載した。

[0090] (6) 剥離接着強さ

「(5) はんだ耐熱性」と同様にして準備した基板3から10mm \times 10

0 mmの大きさに切断した接着試験片を得た。次いで、接着性を評価するために、温度23℃および引張速度50 mm/分の条件で、90°剥離接着強さ(N/mm)を測定し、これを剥離接着強さ(常態)(N/mm)とした。また、当該接着試験片を40℃、90%RHの条件下に96時間置いた後、常態調整してから、温度23℃および引張速度50 mm/分の条件で、90°剥離接着強さ(N/mm)を測定し、これを剥離接着強さ(湿熱後)(N/mm)とした。なお、上記測定時の接着試験片の幅はいずれも10 mmとした。

[0091] 2. 接着剤組成物の原料

接着剤組成物の原料として、以下を準備した。

(1) スチレン系樹脂(A)

(1-1) スチレン系エラストマー(A1)

・酸変性SEBS(SEBS:スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体)(a1)(旭化成ケミカルズ社製、「タフテックM1913」、マレイン酸変性スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体、酸価:10 mg KOH/g、重量平均分子量 $M_w = 150,000$)

[0092] (1-2) スチレン-エチレン-ブチレン/スチレン-スチレン共重合体(SEBSS)(A2)

・酸変性SEBSS(a2-1)

未変性SEBSS(クレイトンポリマー・ジャパン社製、「A1535」)100質量部、無水マレイン酸1.5質量部、および、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン(日油社製、「パーヘキサ25B」)0.1質量部を混合し、樹脂温度が250℃以下となるように設定した二軸混練押出機を用いて、混練反応した。その後、押出機内にて減圧脱気を行い、残留する未反応物を除去して、酸変性SEBSS(a2-1)を製造した。

・未変性SEBSS(a2-2)(クレイトンポリマー・ジャパン社製、「MD1517」)

- ・未変性SEBSS (a 2-3) (クレイトンポリマー・ジャパン社製、「A 1535」)
- ・未変性SEBSS (a 2-4) (クレイトンポリマー・ジャパン社製、「A 1536」)
- ・未変性SEBSS (a 2-5) (クレイトンポリマー・ジャパン社製、「MD6951」)

[0093] (2) エポキシ樹脂 (B)

- ・ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂 (b 1) (以下、DCPD型エポキシ樹脂 (b 1) ともいう) (DIC社製、「EPICLON HP-7200」)

[0094] (3) その他

- ・硬化促進剤 (イミダゾール系硬化促進剤) (四国化成社製、「キュアゾール C11Z」)
- ・フィラー (水酸化アルミニウム、平均粒径 $2 \mu\text{m}$)
- ・溶媒 (トルエンおよびメチルエチルケトンからなる混合溶媒 (質量比 = 80 : 20))

なお、溶媒は、接着剤組成物の固形分 100 質量部に対して 230 質量部 ~ 1900 質量部の範囲で適宜調整した。

[0095] 3. 接着剤組成物の製造および評価

攪拌装置付き 1000 ml フラスコに、上記の原料を表 1 ~ 表 3 に示す所定割合で添加し、溶媒を加え 50 °C 以下の温度で 3 時間攪拌して溶解することにより、各接着剤組成物を調製し評価を行った。結果を表 1 ~ 表 3 に示す。

[0096] 4. 接着剤層付き積層体の製造および評価

上記接着剤組成物を用いて、上記各評価方法に関する説明に記載の通り、接着剤層付き積層体を製造し評価を行った。結果を表 1 ~ 表 3 に示す。

[0097]

[表1]

| 接着剤組成物(質量部) | スチレン含有比率(質量%) | 試料 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1C | 2C | 3C | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | | |
| スチレン系樹脂(A) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| スチレン系エラストマー(A1) | 30 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 酸変性SEBS(a1) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SEBS(A2) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 酸変性SEBS(a2-1) | - | - | - | - | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBS(a2-2) | 60 | - | - | - | - | 10 | 25 | 50 | 100 | 150 | 160 | 200 | 250 | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBS(a2-3) | 58 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBS(a2-4) | 42 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBS(a2-5) | 35 | - | - | 350 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| エポキシ樹脂(B) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DCPD型エポキシ樹脂(b1) | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| その他 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 硬化促進剤 | | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| フイラー | | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 樹脂成分100質量部に対するSEBS(A2)の含有量(質量部) | | 0 | 0 | 77 | 49 | 95 | 9 | 19 | 32 | 49 | 59 | 60 | 66 | 70 | | | | |
| 樹脂成分100質量部のうちエポキシ基と反応する反応性官能基が導入されている樹脂である変性樹脂の含有量(質量部) | | 95 | 95 | 22 | 98 | 95 | 87 | 77 | 65 | 49 | 39 | 38 | 33 | 28 | | | | |
| 評価結果 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 再分散性 | | C | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 再剥離性 | | A | C | C | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |
| はんだ耐熱性 | | C | A | C | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 剥離接着強さ(常態)(N/mm) | | 0.6 | 0.8 | 0.6 | 1.1 | 1.3 | 1.2 | 1.3 | 1.3 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 0.9 | | | | |
| 剥離接着強さ(湿熱後)(N/mm) | | 0.3 | 0.8 | 0.3 | 1.0 | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 0.9 | 0.9 | 0.8 | | | | |

[表2]

| 接着剤組成物 (質量部) | スチレン含有比率 (質量%) | 試験料 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | | | | | | | | | |
| スチレン系樹脂(A) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| スチレン系エラストマー(A1) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 酸変性SEBS (a1) | 30 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| SEBS(A2) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 酸変性SEBSS (a2-1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBSS (a2-2) | 60 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBSS (a2-3) | 58 | 25 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBSS (a2-4) | 42 | - | 5 | 10 | 25 | 50 | 100 | 150 | 160 | 200 | 250 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBSS (a2-5) | 35 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| エポキシ樹脂(B) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DCPD型エポキシ樹脂 (b1) | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| その他 | | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 硬化促進剤 | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| フィラー | | 19 | 5 | 9 | 19 | 32 | 49 | 59 | 60 | 66 | 70 | | | | | | | | | |
| 樹脂成分100質量部に対するSEBS(A2)の含有量 (質量部) | | 77 | 91 | 87 | 77 | 65 | 49 | 39 | 38 | 33 | 28 | | | | | | | | | |
| 樹脂成分100質量部のうちエポキシ基と反応する反応性官能基が導入されている樹脂である変性樹脂の含有量 (質量部) | | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | | | | | | | | | |
| 評価結果 | | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | | | | | | | | | |
| 再分散性 | | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | | | | | | | | | |
| 再剥離性 | | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | | | | | | | | | |
| はんだ耐熱性 | | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | | | | | | | | | |
| 剥離接着強さ(常態) (N/mm) | | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 0.9 | | | | | | | | | |
| 剥離接着強さ(湿熱後) (N/mm) | | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 0.9 | 0.9 | 0.8 | | | | | | | | | |

[0099]

[表3]

| [表3] | スチレン含有比率(質量%) | 試料 | | | | | | | | | | | |
|---|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | | | |
| スチレン系樹脂(A) | | | | | | | | | | | | | |
| スチレン系エラストマー(A1) | | | | | | | | | | | | | |
| 酸変性SEBS(a1) | 30 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| SEBS(A2) | | | | | | | | | | | | | |
| 酸変性SEBSS(a2-1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBSS(a2-2) | 60 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBSS(a2-3) | 58 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBSS(a2-4) | 42 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 未変性SEBSS(a2-5) | 35 | 5 | 10 | 25 | 50 | 100 | 150 | 160 | 200 | 250 | | | |
| エポキシ樹脂(B) | | | | | | | | | | | | | |
| DCPD型エポキシ樹脂(b1) | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | | |
| その他 | | | | | | | | | | | | | |
| 硬化促進剤 | | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | | | |
| フィラー | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | |
| 樹脂成分100質量部に対するSEBS(A2)の含有量(質量部) | | 5 | 9 | 19 | 32 | 49 | 59 | 60 | 66 | 70 | | | |
| 樹脂成分100質量部のうちエポキシ基と反応する反応性官能基が導入されている樹脂である変性樹脂の含有量(質量部) | | 91 | 87 | 77 | 65 | 49 | 39 | 38 | 33 | 28 | | | |
| 評価結果 | | | | | | | | | | | | | |
| 再分散性 | | A | A | A | A | A | A | A | A | A | | | |
| 再剥離性 | | B | B | B | B | B | B | B | B | B | | | |
| はんだ耐熱性 | | A | A | A | A | A | A | A | A | A | | | |
| 剥離接着強さ(常態)(N/mm) | | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 0.9 | | | |
| 剥離接着強さ(湿熱後)(N/mm) | | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 0.9 | 0.8 | 0.7 | | | |

[0100] 表1～表3によれば、以下のことがわかる。すなわち、試料1Cは、接着剤組成物中に、再剥離性確保のためにフィラーを含有している。そのため、試料1Cは、再剥離性を確保することはできたが、フィラーに起因して再分散性に劣り、また、はんだ耐熱性、接着性も悪かった。

[0101] 試料2Cは、接着剤組成物中に再剥離性確保のためのフィラーを含んでいないので、再分散性は良好であった。しかしながら、試料2Cは、接着剤組

成物中に、スチレン系エラストマー（A1）の一つであるSEBSが酸変性されてなる酸変性SEBSを含んでいるものの、SEBSS（A2）を一つも含んでいない。そのため、試料2Cは、再剥離性を確保することができなかった。

[0102] 試料3Cは、接着剤組成物中に、スチレン系エラストマー（A1）の一つであるSEBSが酸変性されてなる酸変性SEBSと、未変性のSEBSS（A2）とを含んではいない。この試料3Cにおいて、樹脂成分のうち、エポキシ基と反応する反応性官能基が導入されている樹脂である変性樹脂は、酸変性SEBSになる。しかしながら、試料3Cは、樹脂成分100質量部のうち変性樹脂の含有量が、本開示で規定される25質量部以上99.9質量部以下の範囲内にはない。そのため、試料3Cは、フィラーを使わずに再剥離性を改善することができなかった。また、試料3Cは、はんだ耐熱性、接着性も悪かった。

[0103] これらに対し、試料1～試料29は、接着剤組成物が本開示で規定される要件を満たしている。なお、試料1は、スチレン系樹脂（A）がSEBSS（A2）とスチレン系エラストマー（A1）の一つであるSEBSとからなり、SEBSSおよびSEBSの両方が変性されている。同様に、試料2は、スチレン系樹脂（A）がSEBSS（A2）からなり、このSEBSSが変性されている。試料3～試料29は、スチレン系樹脂（A）がSEBSS（A2）とスチレン系エラストマー（A1）の一つであるSEBSとからなり、SEBSが変性されている。

[0104] そのため、試料1～試料29は、接着剤組成物にフィラーを使わなくても再剥離性を改善することができた。また、試料1～試料29は、接着剤組成物中に再剥離性を確保するためのフィラーを用いていないので、再分散性、はんだ耐熱性、および、剥離接着強さも良好なものとなった。

[0105] 以上の結果によれば、本開示により、フィラーを使わなくても再剥離性を改善することが可能な接着剤組成物、これを用いた接着剤層付き積層体、これを用いたフレキシブル銅張積層板やフレキシブルフラットケーブルを提供

することができるといえる。

[0106] 本開示は、上記実施形態、実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。また、上記実施形態、実施例に示される各構成は、それぞれ任意に組み合わせることができる。

請求の範囲

- [請求項1] スチレン系樹脂（A）と、
エポキシ樹脂（B）と、を含有しており、
上記スチレン系樹脂（A）は、スチレンーエチレンーブチレン／スチレンー
スチレン共重合体（A2）を含有し、
上記スチレンーエチレンーブチレン／スチレンー
スチレン共重合体（A2）の含有量が、樹脂成分100質量部に対して3質量部以上99.9質量部以下であり、
樹脂成分100質量部のうち、エポキシ基と反応する反応性官能基が導入されている樹脂である変性樹脂の含有量が、25質量部以上99.9質量部以下である、
接着剤組成物。
- [請求項2] 上記スチレンーエチレンーブチレン／スチレンー
スチレン共重合体（A2）のスチレン含有比率が、40質量%以上である、
請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 上記スチレン系樹脂（A）は、スチレン系エラストマー（A1）をさらに含有する、
請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 上記反応性官能基は、少なくとも上記スチレンーエチレンーブチレン／スチレンー
スチレン共重合体（A2）に導入されている、
請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 上記反応性官能基は、少なくともスチレン系エラストマー（A1）に導入されている、
請求項3に記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 上記エポキシ樹脂（B）の含有量が、上記変性樹脂100質量部に対して1質量部以上20質量部以下である、
請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項7] 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の接着剤組成物からな

る接着剤層と、上記接着剤層の少なくとも一方の面に接する基材フィルムとを備える接着剤層付き積層体。

[請求項8] 請求項7に記載の接着剤層付き積層体における上記接着剤層の一方の面に上記基材フィルムを備え、上記接着剤層の他方の面に銅箔を備える、フレキシブル銅張積層板。

[請求項9] 請求項7に記載の接着剤層付き積層体における上記接着剤層の一方の面に上記基材フィルムを備え、上記接着剤層の他方の面に銅配線を備える、フレキシブルフラットケーブル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/045750

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J 153/02</i> (2006.01)i; <i>C09J 163/00</i> (2006.01)i FI: C09J153/02; C09J163/00 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) C09J153/02; C09J163/00 | | |
| 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) CAplus/REGISTRY (STN) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 2022/255136 A1 (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 08 December 2022 (2022-12-08) claims, examples 8-9 | 1-3, 5-9 |
| A | claims, examples 8-9 | 4 |
| X | WO 2022/255141 A1 (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 08 December 2022 (2022-12-08) claims, example 7 | 1-3, 5-9 |
| A | claims, example 7 | 4 |
| X | WO 2022/163284 A1 (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 04 August 2022 (2022-08-04) claims, examples 9-13, paragraph [0033] | 1-3, 5-9 |
| A | claims, examples 9-13, paragraph [0033] | 4 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 "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 12 March 2024 | | Date of mailing of the international search report 19 March 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/JP2023/045750

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| WO 2022/255136 A1 | 08 December 2022 | (Family: none) | |
| WO 2022/255141 A1 | 08 December 2022 | (Family: none) | |
| WO 2022/163284 A1 | 04 August 2022 | (Family: none) | |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 153/02(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i FI: C09J153/02; C09J163/00 | | |
|--|--|----------------|
| 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）） C09J153/02; C09J163/00 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） CAplus/REGISTRY (STN) | | |
| 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 |
| X | WO 2022/255136 A1 (信越ポリマー株式会社) 08.12.2022 (2022 - 12 - 08) | 1-3, 5-9 |
| A | 請求の範囲, 実施例 8-9 | 4 |
| X | WO 2022/255141 A1 (信越ポリマー株式会社) 08.12.2022 (2022 - 12 - 08) | 1-3, 5-9 |
| A | 請求の範囲, 実施例 7 | 4 |
| X | WO 2022/163284 A1 (信越ポリマー株式会社) 04.08.2022 (2022 - 08 - 04) | 1-3, 5-9 |
| A | 請求の範囲, 実施例 9-13, [0033] | 4 |
| <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、一般的技術水準を示すもの “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 12.03.2024 | 国際調査報告の発送日 19.03.2024 | |
| 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） 小久保 敦規 4Z 4512 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/JP2023/045750

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|-------------------|------------|-------------|-----|
| WO 2022/255136 A1 | 08.12.2022 | (ファミリーなし) | |
| WO 2022/255141 A1 | 08.12.2022 | (ファミリーなし) | |
| WO 2022/163284 A1 | 04.08.2022 | (ファミリーなし) | |