

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-307152

(P2005-307152A)

(43) 公開日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int.Cl.⁷

C09J 125/12

B32B 27/00

B32B 27/34

B32B 27/38

C09J 11/06

F I

C09J 125/12

B32B 27/00 104

B32B 27/34

B32B 27/38

C09J 11/06

テーマコード (参考)

4F100

4J040

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-264970 (P2004-264970)

(22) 出願日 平成16年9月13日 (2004. 9. 13)

(31) 優先権主張番号 2004-26527

(32) 優先日 平成16年4月19日 (2004. 4. 19)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 502087057

サエハン マイクロニクス インコーポレ
ーション大韓民国 キョンキード アンソンーシ
ヤンソンーミョン トンハンーリ 820
ー6

(74) 代理人 100096459

弁理士 橋本 剛

(74) 代理人 100092613

弁理士 富岡 潔

(72) 発明者 チャン, ケオン ホ

大韓民国, キュンキード, ヨンギンーシ,
クサンーエウプ, マブークーリ, イェオン
ウォンマエウル 624, サムソン シャ
ービル アパート 230-802

最終頁に続く

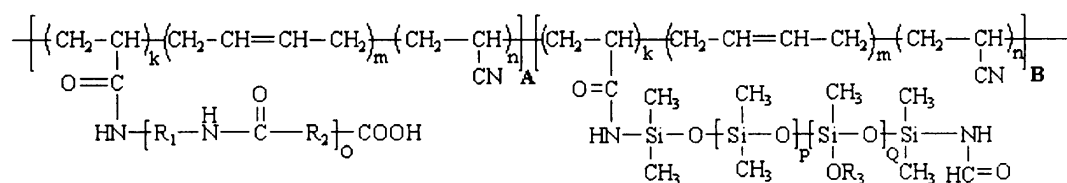
(54) 【発明の名称】 熱硬化性接着剤用組成物及びそれを用いた電子部品用接着テープ

(57) 【要約】

【課題】 基材フィルム及び接着剤間の界面密着性を増大させて耐屈曲性及び高温信頼性の物性を改善することが可能な、フレキシブルプリント回路基板に有用な熱硬化性接着剤用組成物を提供する。

【解決手段】 1) 下記化学式1で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基 (A) 及びポリシロキサンアミノカルボニル基 (B) 含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体と、2) エポキシ樹脂とを含んだ、フレキシブルプリント回路基板に有用な熱硬化性接着剤用組成物を提供する。

【化1】



式中、A = 100 - Bであり、この際、Aは1～99であり、それぞれモル比を示し、k、m及びnはk = 1に対し、m = 3～200及びn = 0.20～100であり、それぞ

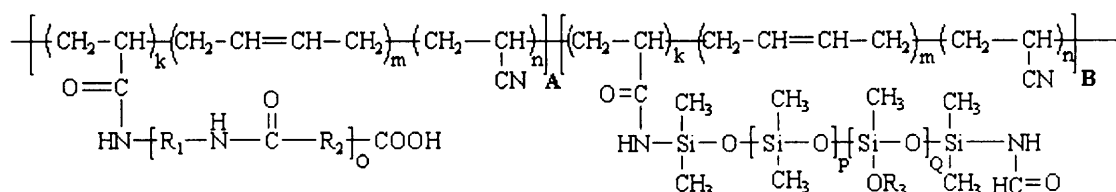
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1) 下記化学式 1 で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基 (A) 及びポリシロキサンアミノカルボニル基 (B) 含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体と、

2) エポキシ樹脂とを含んだことを特徴とする熱硬化性接着剤用組成物。

【化 1】



10

式中、 $A = 100 - B$ であり、この際、 A は1～99であり、それぞれモル比を示し、 k 、 m 及び n は $k = 1$ に対し、 $m = 3 \sim 200$ 及び $n = 0.20 \sim 100$ であり、それぞれモル比を示し、 R_1 及び R_2 は $C_1 \sim C_{20}$ の脂肪族炭化水素であり、 R_3 は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基であり、 O 、 P 及び Q は1～20の整数である。

20

【請求項 2】

前記ブタジエン・アクリロニトリル共重合体は、重量平均分子量が10,000～200,000であり、アクリロニトリル単位の含有率が2～40重量%であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性接着剤用組成物。

【請求項 3】

前記熱硬化性接着剤用組成物が、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体100重量部に対し、エポキシ樹脂を10～900重量部含有することを特徴とする請求項1記載の熱硬化性接着剤用組成物。

【請求項 4】

前記エポキシ樹脂が、少なくとも一つ以上のブロムで置換されたエポキシハロゲン化物よりなる群から選択された1種以上をさらに含有することを特徴とする請求項1記載の熱硬化性接着剤用組成物。

30

【請求項 5】

前記熱硬化性接着剤用組成物が、エポキシ樹脂と、レゾールフェノール樹脂、フェノールノブラック樹脂、クレゾールノブラック樹脂、レゾルシノール樹脂及びキシレン樹脂よりなる群から選択された1種以上のフェノール樹脂とを1:0.5～1:1.5の当量比でさらに含有することを特徴とする請求項1記載の熱硬化性接着剤用組成物。

【請求項 6】

前記熱硬化性接着剤用組成物が、エポキシ樹脂100重量部に対し、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、酸無水物化合物、ジシアンジアミド及び三フッ化硼素よりなる群から選択された1種以上のエポキシ硬化剤2～20重量部をさらに含有したことを特徴とする請求項1記載の熱硬化性接着剤用組成物。

40

【請求項 7】

前記熱硬化性接着剤用組成物が、エポキシ樹脂100重量部に対し、2-アルキル-4-メチルイミダゾール化合物や2-アルキル-4-エチルイミダゾール化合物、2-フェニルイミダゾール化合物などのイミダゾール化合物、錫フッ化硼素や亜鉛フッ化硼素などの金属フッ化硼素化合物、及びオクチル酸錫やオクチル酸亜鉛などのオクチル酸金属化合物よりなる群から選択されたいずれかを単独又は組合わせた形の促進剤0.01～3重量部をさらに含有したことを特徴とする請求項1記載の熱硬化性接着剤用組成物。

【請求項 8】

50

前記熱硬化性接着剤用組成物が、エポキシ樹脂 100 重量部に対し、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミニウム酸化物、亜鉛酸化物及びマグネシウム酸化物よりなる群から選択された粒径 5 μm 以下の無機充填剤 1～50 重量部をさらに含有したことを特徴とする請求項 1 記載の熱硬化性接着剤用組成物。

【請求項 9】

ポリイミド樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂からなる基材層、前記フィルム上に請求項 1 の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層、及び保護フィルムが順次積層されてなるカバーレイフィルム。

【請求項 10】

第 1 保護フィルム、前記フィルム上に請求項 1 の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層、及び前記接着剤層上に積層された第 2 保護フィルムを含んでなることを特徴とするボンディングシート。 10

【請求項 11】

ポリイミド樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂からなる基材層と、前記基材層の片面に請求項 1 の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層と、前記接着剤層の片面に積層されて製造された金属ホイルとを含んでなるフレキシブルプリント回路基板用複合テープ。

【請求項 12】

ポリイミド樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂からなる基材層と、前記基材層の両面に請求項 1 の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層と、前記接着剤層の両面に積層されて製造された金属ホイルとを含んでなるフレキシブルプリント回路基板用複合テープ。 20

【発明の詳細な説明】

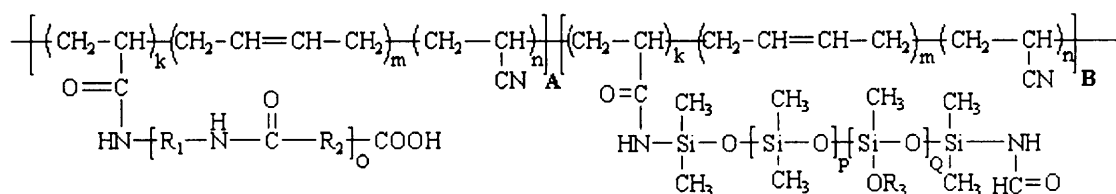
【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性接着剤用組成物及びそれを用いた電子部品用接着テープに関し、さらに詳しくは、1) 下記化学式 1 で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基 (A) 及びポリシロキサンアミノカルボニル基 (B) 含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体と、2) エポキシ樹脂とを含んだ、フレキシブルプリント回路基板に有用な熱硬化性接着剤用組成物及びそれを用いた電子部品用接着テープに関する。 30

【0002】

【化 1】



40

【0003】

式中、A = 100 - B であり、この際、A は 1～99 であり、それぞれモル比を示し、k、m 及び n は k = 1 に対し、m = 3～200 及び n = 0.20～100 であり、それぞれモル比を示し、R₁ 及び R₂ は C₁～C₂₀ の脂肪族炭化水素であり、R₃ は C₁～C₂₀ のアルキル基であり、O、P 及び Q は 1～20 の整数である。

【背景技術】

【0004】

最近、表面実装など半導体パッケージ関連技術の発展が驚くべき進展を示すにつれて、通信向け光学用電子部品の小型化、軽量化及び様々な機能の高集積化に対する要求が日増 50

しに増加しつつある趨勢である。特に、最新の電子部品は自体の柔軟性(flexibility)が求められており、このような特性を備えたフレキシブルプリント回路基板(Flexible Printed Circuit)は比較的狭い空間でも挿脱可能であって、限定された空間にある部品ケース内で効果的に三次元的空間利用を実現することができる。このようなフレキシブルプリント回路基板は、回路配線装置だけでなく、ケーブル及びコネクタ装置に機能を与える複合部品であって、年々応用分野が拡大しつつある。

【0005】

通常、フレキシブルプリント回路基板は、高耐熱性及び優れた電氣的、機械的特性を有するプラスチック樹脂からなるフレキシブルベースフィルム及び回路配線層として金属ホイルがパターンニングされ、接着剤層が前記ベースフィルムの片面に結合した後、金属ホイルが完全積層された板材の形に製造される。このようなフレキシブルプリント回路基板は、優れた加工性、優れた柔軟性、高耐熱性及び優れた電氣的特性だけでなく、ベースフィルム及び金属ホイル間の優れた界面接着力に対する要求が先行されるべきである。

10

【0006】

最近、様々なフレキシブルプリント回路基板は、回路配線層である金属ホイルを保護し、柔軟性を改善するために、加圧方法を用いて圧力敏感性接着剤カバーレイ(Coverlay)フィルムを上部に付着させる。この際、使用されたカバーレイフィルムは、半硬化状態の接着剤の両面に保護フィルムが付着される形であり、使用前には、接着剤の表面が工程時に取り外すことが可能なカバーレイフィルムによって保護される。カバーレイフィルムは、耐熱性、電氣的特性及び加工性だけでなく、接着剤層の優れた貯蔵安定性が要求される。

20

【0007】

また、ボンディングシート(Bonding Sheet)は、上述した2枚のフレキシブルプリント回路基板を同時に結合することにより、多層のフレキシブルプリント回路基板を製造することができる。すなわち、前記ボンディングシートは、半硬化性状態の接着剤をフレキシブルプリント回路基板の片面の表面に均一に塗布し、他のフレキシブルプリント回路基板を付着させた後、2枚のプリント回路基板の間にボンディングシート接着剤層を挿入させることにより製造される。この際、要求される物性は、前記カバーレイフィルムの場合とほぼ同様であり、すなわち耐熱性、電氣的特性及び加工性だけでなく、接着剤層の優れた貯蔵安定性である。

【0008】

したがって、フレキシブルプリント回路基板を始めとしたカバーレイフィルム及びボンディングシートのいずれも、優れた耐屈曲特性及び高温信頼性特性が求められている。特に、このような特性を提供するためには、フレキシブルプリント回路基板において、基材フィルムと接着剤層間の界面密着性が伴わなければならない。すなわち、基材フィルムと接着層間の界面密着性が低下すると、長時間の屈曲性評価、及び吸湿後の高温はんだ付け性評価においては、界面間の浮き上がり現象によって、優れた耐屈曲特性及び高温信頼性特性を期待することができない。

30

【0009】

上述したように、配線板用フレキシブルプリント回路基板、カバーレイフィルム及びボンディングシートを含む表面実装型製品の基板材料として用いられる接着剤組成物は、優れた基材フィルムと接着剤層間の界面密着性を提供しなければならない。

40

【0010】

特許文献1、特許文献2、特許文献3及び特許文献4には、様々な接着剤組成物が提案されており、フレキシブルプリント回路基板に適した組成物の一例として、ナイロン樹脂とエポキシ樹脂、アクリル樹脂とフェノール樹脂、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂、アクリロニトリルゴムとエポキシ樹脂などに基づいた組成物が公知になっている。ところが、アクリロニトリルゴムを含有する接着剤用組成物を高温で長期間熱処理するとき、容易に分解されて分子構造において多数のエチレンで不飽和された結合を含むことにより、剥離抵抗性が急激に減少する結果をもたらす。それにも拘わらず、現在、アクリロニトリルゴム及びエポキシ樹脂に基づいた接着剤用組成物を最も普遍的に活用している。

50

【0011】

しかしながら、前記接着剤組成物のみではフィルムと接着剤間の界面密着性と高温信頼性の面で満足すべき物性を得ることが難しい。したがって、フィルムと接着剤間の界面密着性を増大させるために、コロナー、プラズマ処理によってフィルムの表面粗さを増大させる方法が公知になっている。ところが、前記方法は物理的方法であって、接着力の増大に限界が認められる。このため、特許文献5では、フィルムの表面と親和力のある接着剤で1次コートした後、その上に接着剤で2次コートする化学的方法を提示した。この方法は、生産性及び生産コストの面における競争力が微々であって、商用性の面で限界が指摘された。

【0012】

その他の方法としては、オリゴマー型のカップリング剤を接着剤組成物に入れて接着力を増大させる方法がある。ところが、この方法はプラスチック基材のフィルムと接着剤間の接着力増大の面よりは金属基材と接着剤層との接着力増大にさらに効果的であり、接着剤組成物のうち、一部成分とカップリング剤がより選択的に結合することにより、接着剤全体の均一なカップリング効果を得ることが難しい。

【特許文献1】特開平5-62156号公報

【特許文献2】特開昭63-297483号公報

【特許文献3】特開平4-206112号公報

【特許文献4】特開昭64-26690号公報

【特許文献5】米国特許第5084124号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、従来の問題点を解決するために案出されたもので、その目的は、基材フィルム及び接着剤間の界面密着性を増大させて耐屈曲性及び高温信頼性の物性を改善することが可能な新規の、フレキシブルプリント回路基板に有用な熱硬化性接着剤用組成物を提供することにある。

【0014】

本発明の他の目的は、本発明の熱硬化性接着剤用組成物を用いて製作された電子部品用接着テープを提供することにある。

【0015】

本発明のさらに他の目的は、前記熱硬化性接着剤用組成物を用いて製作されたカバーレイフィルム、ボンディングシート及びフレキシブルプリント回路基板用複合テープを提供することにある。

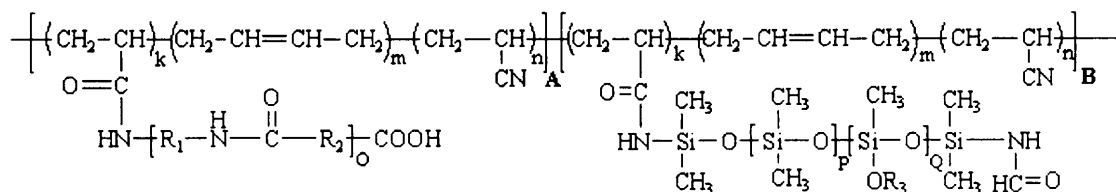
【課題を解決するための手段】

【0016】

上記目的を達成するために、本発明は、1) 下記化学式1で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基(A)及びポリシロキサンアミノカルボニル基(B)含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体と、2) エポキシ樹脂とを含んだ、フレキシブルプリント回路基板に有用な熱硬化性接着剤用組成物を提供する。

【0017】

【化 1】



10

【0018】

式中、A = 100 - Bであり、この際、Aは1～99であり、それぞれモル比を示し、k、m及びnはk = 1に対し、m = 3～200及びn = 0.20～100であり、それぞれモル比を示し、R₁及びR₂はC₁～C₂₀の脂肪族炭化水素であり、R₃はC₁～C₂₀のアルキル基であり、O、P及びQは1～20の整数である。

【0019】

前記ブタジエン・アクリロニトリル共重合体の重量平均分子量は、10,000～200,000であり、前記ブタジエン・アクリロニトリル共重合体におけるアクリロニトリル単位の含有率は2～40重%である。

20

【0020】

本発明の熱硬化性接着剤用組成物は、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体100重量部に対し、エポキシ樹脂を10～900重量部含有する。エポキシ樹脂は少なくとも一つ以上のブロムで置換された化合物1種以上をさらに含むことができる。

【0021】

また、熱硬化性接着剤用組成物は、エポキシ樹脂と、レゾールフェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、レゾルシノール樹脂及びキシレン樹脂よりなる群から選択された1種以上のフェノール樹脂とを1：0.5～1：1.5の当量比でさらに含有することができる。

【0022】

また、本発明の熱硬化性接着剤用組成物は、エポキシ樹脂100重量部に対し、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、酸無水物化合物、ジシアンジアミド及び三フッ化硼素からなる群より選択された1種以上のエポキシ硬化剤2～20重量部をさらに含むことができる。

30

【0023】

本発明の熱硬化性接着剤用組成物は、エポキシ樹脂100重量部に対し、2-アルキル-4-メチルイミダゾール化合物や2-アルキル-4-エチルイミダゾール化合物、2-フェニルイミダゾール化合物などのイミダゾール化合物、錫フッ化硼素や亜鉛フッ化硼素などの金属フッ化硼素化合物、及びオクチル酸錫やオクチル酸亜鉛などのオクチル酸金属化合物よりなる群から選ばれた1種以上の促進剤0.01～3重量部をさらに含むことができる。

40

【0024】

本発明の熱硬化性接着剤用組成物は、エポキシ樹脂100重量部に対し、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミニウム酸化物、亜鉛酸化物及びマグネシウム酸化物よりなる群から選択された粒径5 μm以下の無機充填剤1～50重量部を含むことも好ましい。

【0025】

本発明は、ポリイミド樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂からなる基材層、前記フィルム上に本発明の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層、及び保護フィルムが順次積層されてなるカバーレイフィルムを提供する。

【0026】

50

また、本発明は、第1保護フィルム、前記フィルム上に本発明の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層、及び前記接着剤層上に積層された第2保護フィルムを含んでなるボンディングシートを提供する。

【0027】

また、本発明は、ポリイミド樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂からなる基材層と、前記基材層の片面に本発明の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層と、前記接着剤層の片面に積層されて製造された金属ホイルとを含んでなるフレキシブルプリント回路基板用複合テープを提供する。

【0028】

また、本発明は、ポリイミド樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂からなる基材層と、前記基材層の両面に本発明の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層と、前記接着剤層の両面に積層されて製造された金属ホイルとを含んでなるフレキシブルプリント回路基板用複合テープを提供する。

【発明の効果】

【0029】

本発明は、1) 上記化学式1で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基(A)及びポリシロキサンアミノカルボニル基(B)含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体と、2) エポキシ樹脂とを含んだ熱硬化性接着剤用組成物は、(1) ブタジエン・アクリロニトリル共重合体自体の基材との接着力を向上させ且つエポキシ樹脂との相溶性を向上させ、(2) 接着力、耐湿性、耐化学性及び信頼性が増加し、特に耐湿性後の接着力、耐はんだ付け性、バー(burr) (切断断面において滑らかでないギザギザに荒い部分) 特性及び耐屈曲特性に優れることが確認されることにより、これを用いた電子部品用接着テープに有用に活用することができ、(3) 特に基材フィルム及び接着剤間の界面密着性が増大して耐屈曲性及び高温信頼性が改善されることにより、フレキシブルプリント回路基板に有用に活用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

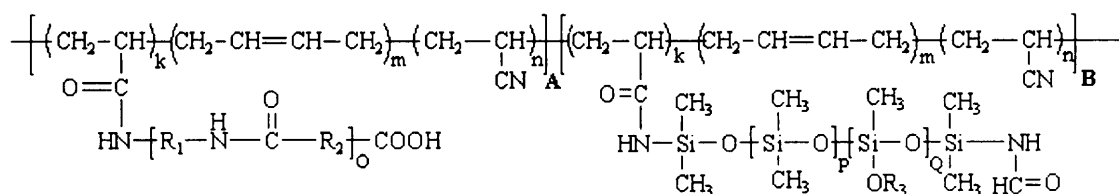
以下、本発明を詳細に説明する。

【0031】

本発明は、1) 下記化学式1で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基(A)及びポリシロキサンアミノカルボニル基(B)含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体と、2) 1種以上のエポキシ樹脂とを含んだ、フレキシブルプリント回路基板に有用な熱硬化性接着剤用組成物を提供する。

【0032】

【化1】



【0033】

式中、A = 100 - Bであり、この際、Aは1～99であり、それぞれモル比を示し、k、m及びnはk = 1に対し、m = 3～200及びn = 0.20～100であり、それぞれモル比を示し、R₁及びR₂はC₁～C₂₀の脂肪族炭化水素であり、R₃はC₁～C₂₀のアルキル基であり、O、P及びQは1～20の整数である。

【0034】

10

20

30

40

50

本発明の化学式 1 で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基 (A) 及びポリシロキサンアミノカルボニル基 (B) 含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体において、アクリロニトリル単位の含有率は 2 ～ 40 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは 5 ～ 35 重量%である。この際、2 重量%未満であれば、共重合体の溶解性が低下し、40 重量%超過であれば、絶縁性が不安定になる。

【0035】

また、前記ブタジエン・アクリロニトリル共重合体の重量平均分子量は 10,000 ～ 200,000 である。前記重量平均分子量が 10,000 未満であれば、熱安定性が不良であって耐熱性が低下し、前記重量平均分子量が 200,000 超過であれば、共重合体の溶解性が低下して溶融粘度が増大し、接着剤として用いた場合には作業性が低下して接着特性が不良になる。

10

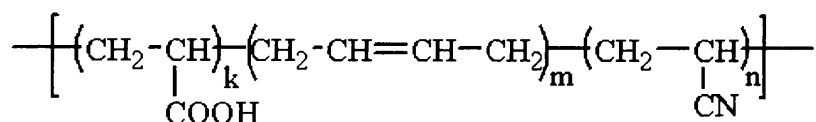
【0036】

本発明の化学式 1 で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基 (A) 及びポリシロキサンアミノカルボニル基 (B) 含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体の製造方法は、下記化学式 2 で表わされる重量平均分子量 5,000 ～ 180,000 のカルボキシル基含有ブタジエン・アクリロニトリル共重合体を亜リン酸エステル及び有機溶媒の存在下に溶解させ、下記化学式 3 で表わされるカルボキシルポリアミン及び下記化学式 4 で表わされるポリシロキサン構造を含むジアミンを添加した後、60 ～ 200℃で 1 分～ 24 時間縮合反応して製造される。

【0037】

20

【化 2】



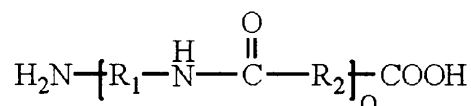
【0038】

式中、k、m 及び n は k = 1 に対し、m = 3 ～ 200 及び n = 0.2 ～ 100 であり、それぞれモル比を示す。

30

【0039】

【化 3】



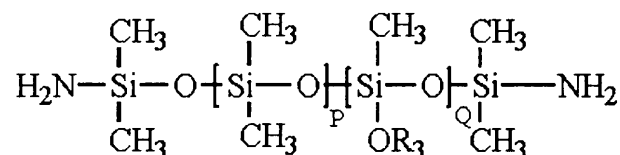
【0040】

40

式中、R₁ 及び R₂ は C₁ ～ C₂₀ の脂肪族炭化水素であり、O は 1 ～ 20 の整数である。

【0041】

【化 4】



50

【0042】

式中、 R_3 は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基であり、P及びQは1～20の整数である。

【0043】

化学式2で表わされるカルボキシル基含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体において、k、m及びnは $k=1$ に対し、 $m=3 \sim 200$ 及び $n=0.2 \sim 100$ であり、それぞれモル比を示す。より好ましくは、 $k=1$ に対し、 $m=5 \sim 180$ 及び $n=0.8 \sim 95$ であり、最も好ましくは $k=1$ に対し、 $m=9 \sim 170$ 及び $n=1.5 \sim 75$ の範囲の共重合体である。

【0044】

この際、 $k=1$ に対し、mの値が3未満であれば、共重合体の溶解性が低下し、200 10
超過であれば、接着成分としてエポキシ基を有する化合物と混合する場合に反応性が低下して接着剤の高耐熱性物性が低下するという問題点が発生する。また、 $k=1$ に対し、nの値が0.2未満であれば、共重合体の溶解性が低下し、100超過であれば、電気的絶縁性が不安定になるという問題点が発生する。

【0045】

化学式3で表わされるカルボキシルポリアミドアミンは、側鎖にアミド基の反復単位を導入し、この際、Oは1～20の整数であり、20を超過する場合、導入される側鎖の長さがあまり長くなって全体共重合体の分子量をあまり増加させて共重合体の溶解性が低くなり、他の共重合体との相溶性が低下する。

【0046】

化学式4で表わされるポリシロキサン構造を含むジアミンは、側鎖にシロキサン基の反復単位を導入し、この際、P、Qは1～20の整数であり、20を超過する場合、導入されるシロキサン側鎖の長さがあまり長くなって接着特性が却って低下し、他の共重合体との相溶性が低下する。 20

【0047】

この際、使用可能な好ましい有機溶媒は、n-メチル-2-ピロリドン、n-ブタノール、t-ブタノール、イソプロピルアルコール、無水酢酸、ジクロロメタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ピリジン、アセトニトリル、ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、ベンゼンなどを使用することができる。さらに好ましくは、ピリジン、2 30
-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジン及び3,5-ルチジンからなる群より選択されたいずれか一つのピリジン誘導体を使用する。

【0048】

また、亜リン酸エステルは、縮合剤の機能を行い、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリ-*o*-トリル、亜リン酸トリ-*m*-トリル、亜リン酸ジ-*m*-トリル、亜リン酸トリ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-クロロフェニル、亜リン酸トリ-*p*-クロロフェニル及び亜リン酸ジ-*p*-クロロフェニルよりなる群から選択されたいずれか一つを使用する。その他に、ジシクロヘキシルカルボジイミド、リン酸トリフェニル又はホスホン酸ジフェニルを使用することができる。

【0049】

必要に応じて、プロトン性溶媒との親和力を増加させ且つ副反応を制御するために、塩化リチウム、塩化カルシウムなどの無機塩類を添加することが好ましい。 40

【0050】

本発明の化学式1で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基(A)及びポリシロキサンアミノカルボニル基(B)含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体は、ブタジエン・アクリロニトリルの側鎖にポリアミドが導入されることにより、基材フィルムとの接着特性が向上するという効果を与え、側鎖に導入されたポリアミドの末端でさらにカルボキシル基がエポキシと付加的な反応を行うので、全体的な接着剤の接着力及び耐熱特性増大の効果を与える。

【0051】

また、ブタジエン・アクリロニトリルの側鎖にシロキサン基が導入されることにより、基材フィルムとの接着特性が非常に向上するという効果、特に一般的なシランカップリング剤の導入時に比べて、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体とのより根源的な結合を成して共重合体と基材（金属と基材フィルムを含む）間の接着力の増大に効果を与えると共に、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体の主鎖間を結合させることにより、重合体の全体的なネットワーク効果を高め且つ形成された大きな空隙率(free volume)でエポキシを含んだ他の樹脂の相互浸透(Interpenetrating)効果を増大させて全般的な基材フィルムとの接着力の向上に効果を与える。また、導入されたシロキサン基にアルコキシ基が添加されているため、アルコキシ基はさらに金属層との接着力の向上効果も付加的に増大させる役目をする。

10

【0052】

本発明の熱硬化性接着剤用組成物は、前記ブタジエン・アクリロニトリル共重合体100重量部に対し、エポキシ樹脂を10～900重量部含有する。この際、使用可能なエポキシ樹脂とは、分子内に2つ以上のオキシラン環(oxiran rings)を備える構造の樹脂、例えばグルシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、線形脂肪族エポキシト(epoxite)及び脂環族エポキシトなどの樹脂が単独又は組み合わせの形で使用できる。より具体的に、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂などの二作用基(bifunctional)エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリグリシジルー

p-アミノフェノール型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラグリシジルm-キシレンジアミン型エポキシ樹脂及びテトラグリシジルー1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型エポキシ樹脂などの多作用基グリシジルアミン型エポキシ樹脂、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン型エポキシ樹脂、トリフェニルグリシジルエーテルメタン型エポキシ樹脂などの多作用基グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノール型エポキシ樹脂、アルキルフェノール型エポキシ樹脂などの多作用基レゾール型エポキシ樹脂、フェノール型エポキシ樹脂及びクレゾール型エポキシ樹脂などの多作用基ノボラック型エポキシ樹脂を例として挙げることができる。特に、前記絶縁性及び耐熱性に優れた多作用基エポキシ樹脂を使用することが最も好ましい。

20

【0053】

本発明で使用されたエポキシ樹脂の一例としては、油化シェルエポキシ（株）社製：商品名：エピコート806、828、834及び1001のビスフェノール型樹脂、YX-4000及びYX-4000H（ビフェニル型）の二作用基エポキシ樹脂、エピコート152、154、180S65、1032H60及び157S70（多作用基ノボラック型）、604（テトラグリシジルジフェニルメタン型）、大日本インキ化学社製：商品名：HP-7200、HP-7200H（ジシクロ型）などの多作用基エポキシ樹脂、日本化薬社製：商品名：EOCNI02S、103S、104S、1020（o-クレゾールノボラック型）、EPPN501H、502H（トリフェニルメタン型）などの多作用基エポキシ樹脂を挙げることができる。

30

【0054】

この際、使用されたエポキシ樹脂の好ましい当量は50～5000であり、さらに好ましくは100～4000、最も好ましくは100～2000である。この際、前記エポキシ当量が50未満であれば、樹脂が完全硬化する前、Bステージ状態で加熱圧着の条件で樹脂の流動性があまり大きくて接着剤の流れ程度をあまり大きくし、硬化工程後にも部分的に未硬化したまま残って発泡の原因になる。また、前記エポキシ当量が5000を超過すると、樹脂の溶媒に対する溶解度及び他の樹脂との相溶性が悪くなる。

40

【0055】

接着剤組成物の難燃性を所望するとき、エポキシ樹脂はエポキシハロゲン化物を使用することができ、特にブロム化エポキシ樹脂から選択することができる。最も高い難燃性がエポキシ樹脂中にブロム化エポキシ樹脂を100%使用することにより得られるとしても、ブロム化エポキシ樹脂を単独で使用することは接着剤組成物の耐熱性及び耐溶剤性の減

50

少をもたらすため、混合時にブROM化エポキシ樹脂及び非ハロゲン化エポキシ樹脂を共に使用することが有利である。ブROM化エポキシ樹脂生成物の様々な商業用等級は、それぞれブROMの約49重量%、26重量%、25重量%及び19重量%含有するエピコート5050、4049、5048及び5045（それぞれ油化シェルエポキシ（株）製）、ブROMの35重量%を含有するブレンーS（日本化薬（株）製）及びその他の商標名にて市場で実用化されている。市場で流通している適切な非ハロゲン化エポキシ樹脂生産物の例は、エピコート828、1001、152及び154（それぞれ油化シェルエポキシ（株）製）、エコン102S、103S及び104S（それぞれ日本化薬（株）製）などの商標名の製品が含まれる。これらの非ハロゲン化及びブROM化エポキシ樹脂は、1種又は必要に応じては2種以上の組み合わせを使用できる。

10

【0056】

本発明の熱硬化性接着剤用組成物は、1) 下記化学式1で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基（A）及びポリシロキサンアミノカルボニル基（B）含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体、及び2) エポキシ樹脂の他に、硬化剤をさらに含有することができる。

【0057】

この際、硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化を助ける機能を行い、硬化剤として使用できる一例としては、特に限定されないが、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、酸無水物化合物、ジシアンジアミド、三フッ化硼素及びアミン化合物の混合物などを含むエポキシ樹脂の硬化剤として使用される様々な公知の化合物から選択することができる。特に、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン（DD S）及び4,4'-ジアミノジフェニルメタン（DD M）は、それと共に混合された組成物の優れた耐熱性及び貯蔵安定性の面で好ましい。この際、好ましい硬化剤の量はエポキシ樹脂100重量部に対し、2～20重量部、さらに好ましくは5～15重量部の範囲を使用する。硬化剤の量が2重量部未満であれば、エポキシ樹脂は当然、完全硬化が不可能なので、接着剤組成物のはんだ付け耐熱性及び電気的特性において減少をもたらす可能性がある。一方、硬化剤の量が100重量部を超過してあまり多く使用されると、エポキシ樹脂の硬化作用が、硬化した接着剤組成物のはんだ付け耐熱性の面で硬化剤の超過量に対して却って耐熱性の低下をもたらす可能性がある。

20

【0058】

また、本発明の熱硬化性接着剤用組成物は、1) 化学式1で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基（A）及びポリシロキサンアミノカルボニル基（B）含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体、及び2) エポキシ樹脂の他に、促進剤をさらに含むことができる。

30

【0059】

前記促進剤は、硬化促進機能を行い、例えば2-アルキル-4-メチルイミダゾール化合物や2-アルキル-4-エチルイミダゾール化合物、2-フェニルイミダゾール化合物などのイミダゾール化合物、錫フッ化硼素や亜鉛フッ化硼素などの金属フッ化硼素化合物、及びオクチル酸錫やオクチル酸亜鉛などのオクチル酸金属化合物からなる群より選択されたいずれかを単独又は組合わせて使用することができる。特に、フッ化硼素化合物及びオクチル酸金属化合物は、これらの硬化促進剤が優れた貯蔵安定性及び流動性の易しい調節能を有する接着剤組成物を提供するために好ましい。この際、好ましい促進剤の量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0.01～3重量部、さらに好ましくは0.2～1.5重量部の範囲である。硬化促進剤の量があまり少なければ、接着剤組成物の硬化作用が優れた速度で進行できないため、結果として、接着剤組成物のはんだ付け耐熱性及び電気的特性が減少する。一方、硬化促進剤があまり多ければ、接着剤組成物の硬化反応があまり速く行われて組成物の貯蔵安定性が減少するという欠点と共に、調節可能な接着剤結合力を示さない。

40

【0060】

また、本発明の熱硬化性接着剤用組成物は、剥離抵抗性の減少を防ぎ且つ接着剤結合力

50

再現性を改善するために、好ましくは水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムを含む金属水酸化物、及び好ましくはアルミニウム酸化物、亜鉛酸化物及びマグネシウム酸化物を含む金属酸化物を含有する無機充填剤を使用する。前記無機充填剤は単独で又は必要に応じては2種以上を組合わせて使用でき、平均粒径5 μm を超過せず、さらに好ましくは1 μm を超過しないものを使用する。この際、好ましい無機充填剤の量はエポキシ樹脂100重量部に対し、1～50重量部、さらに好ましくは3～40重量部を使用する。亜鉛酸化物及びマグネシウム酸化物などの一部無機充填剤がニトリルゴムに対する硬化剤としての活性を持つことができ、無機充填剤の粒子の表面が有機シラン系のカップリング剤及び有機チタネート系のカップリング剤などのカップリング剤で処理することにより、疎水化(hydrophobilized)されて樹脂のマトリックス相がある充填剤粒子の一致性を向上させ、接着剤組成物の耐水性及び耐熱性を向上させるという大きい利点がある。無機充填剤はポットミル、ボールミル、ローラミル、ホモジナイザなどの従来の混合機械を使用することにより、接着剤組成物と混合することができる。

10

20

30

40

50

【0061】

上述した様々な成分の他にも、本発明の接着剤組成物をそれぞれ制限された量でフェノール樹脂、抗酸化剤などを含む従来の接着剤組成物に使用された公知の様々な種類の添加剤を選択的に混合することができる。本発明で使用されるフェノール樹脂の例としては、レゾールフェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、レゾルシノール樹脂及びキシレン樹脂などのフェノール誘導体を挙げることができる。エポキシ樹脂とフェノール樹脂の割合は、作用基当量比が1：0.5～1：1.5であり、好ましくは1：0.7～1：1.3であり、さらに好ましくは1：0.8～1：1.2である。前記エポキシ樹脂とフェノール樹脂の割合において、フェノール樹脂の割合が1：0.5より小さければ、硬化した樹脂が壊れ易い反面、フェノール樹脂の割合が1：1.5より大きければ、付着力が減少して好ましくない。

【0062】

難燃性のためのブロム源として提供するための上述したブロム化エポキシ樹脂の他にも、接着剤組成物の難燃性は、その他のハロゲン化合物、三酸化アンチモニ（三酸化アンチモニの使用がアンチモニの毒性で環境汚染を誘発するために常に推薦すべきものではない）などの補助難燃剤と組成物を混合することにより、さらに向上できる。

【0063】

本発明の熱硬化性接着剤用組成物は、1) 化学式1で表わされるカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基(A)及びポリシロキサンアミノカルボニル基(B)含有のブタジエン・アクリロニトリル共重合体、及び2) エポキシ樹脂を必須成分とし、この他に様々な添加剤を有機溶媒に溶解して製造する。この際、使用できる有機溶媒は特に制限されないが、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン及びテトラヒドロフランよりなる群から選択されたいずれかを単独又は組合わせて使用することが好ましい。混合された接着剤溶液は、少なくとも固形分を15重量%以上含むように製造することが好ましく、固形分が15重量%未満であれば、接着シート又は接着テープへの均一なコーティングが難しい。

【0064】

本発明は、前記熱硬化性接着剤用組成物を用いて製作された電子部品用接着テープを提供する。

【0065】

より詳しくは、本発明は、ポリイミド樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂からなる基材層、前記基材層上に本発明の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層、及び保護フィルムが順次積層されたカバーレイフィルムを提供する。

【0066】

カバーレイフィルムの製造に際して、前記基材層は、電氣的に絶縁されたプラスチック樹脂フィルムであり、前記基材層上にリバースロールコーティング機、コンマコーターなどを用いて、適切な粘性を有する流動性液体の熱硬化性接着剤用組成物を均一に塗布し、40℃～160℃で2～20分間インラインドライイングオーブン(in-line drying oven)

によって熱処理して接着剤組成物溶媒を乾燥させ、前記熱硬化性接着剤用組成物を半硬化状態にして接着剤層を製造する。この際、保護フィルムは $0.2 \sim 20 \text{ kg/cm}$ の線圧を加えて $20 \sim 160^\circ\text{C}$ で加熱ローラによって基材層上の半硬化した接着剤層の表面に提供及び結合する。

【0067】

本発明の熱硬化性接着剤用組成物の塗布量は、普通の乾燥状態で接着剤層が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 範囲の厚さを有するようにすることが良い。得られた積層フィルムをさらに硬化させるために、必要に応じては、 $20 \sim 160^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 48$ 時間さらに加熱することができる。

【0068】

この際、厚さが $10 \mu\text{m}$ 以下であれば、接着力が低下するという問題があり、 $50 \mu\text{m}$ 超過であれば、製造コストの上昇と耐屈曲性の低下が発生して好ましくない。

【0069】

本発明は、第1保護フィルム、前記フィルム上に本発明の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層、及び前記接着層上に積層されて製造された第2保護フィルムを含んでなるボンディングシートを提供する。

【0070】

前記ボンディングシートは、第1保護フィルム上に本発明の熱硬化性接着剤用組成物をコートして $40^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ で $2 \sim 20$ 分間インラインドライイングオーブンによって接着剤組成物を表面に均一に乾燥・積層させた後、前記熱硬化性接着剤用組成物を半硬化状態にして接着剤層が製造される。その後、第2保護フィルムは $0.2 \sim 20 \text{ kg/cm}$ の線圧を加えて $20 \sim 160^\circ\text{C}$ 範囲の温度で加熱ローラによって第1保護フィルム上の接着層の表面に積層されて製造される。

【0071】

2枚の保護フィルムの間に挟まれた接着剤層の厚さは、乾燥状態で $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。前記製造された3層積層構造における熱硬化性接着剤用組成物のより効果的な硬化のために $20 \sim 160^\circ\text{C}$ で $0.1 \sim 24$ 時間さらに加熱することができ、これらは特別に計画されたボンディングシートの使用に応じて選択される。

【0072】

本発明は、ポリイミド樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂からなる基材層と、前記基材層の片面に本発明の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層と、前記接着層の片面に積層されて製造された金属ホイルとを含んでなるフレキシブルプリント回路基板用複合テープを提供する。

【0073】

前記金属ホイルは、電解銅ホイル、圧延銅ホイル、アルミニウムホイル、タングステンホイル及び鉄ホイルよりなる群から選択されたいずれか一つを使用することができる。この際、電解銅ホイル／圧延銅ホイルは、自体の優れた柔軟性及び高い電気伝導率によって最も好ましい。得ようとする電子部品用テープに応じて変わるが、前記金属ホイルの厚さは通常 $9 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$ が好ましい。前記フレキシブルプリント回路基板用複合テープの製造において、前記基材層は電氣的に絶縁されたプラスチック樹脂フィルムであり、前記フィルム上にリバースロールコーティング機、コンマコーターなどを用いて、適切な粘性を有する流動性液体の熱硬化性接着剤用組成物を均一に塗布し、 $40 \sim 160^\circ\text{C}$ で $2 \sim 20$ 分間インラインドライイングオーブン(in-line drying oven)によって熱処理して本発明の接着剤組成物を積層させ、半硬化状態にする。その後、アルミニウムホイル又は銅ホイルなどの金属ホイルは $0.2 \sim 20 \text{ kg/cm}$ の線圧を加えて $40 \sim 200^\circ\text{C}$ で加熱ローラを用いて基材層上の半硬化した接着剤層の表面に加圧した後結合する。基材層と金属ホイルとの間に挟まれた接着剤層の厚さは乾燥状態で $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。前記製造された3層積層構造における熱硬化性接着剤用組成物のより効果的な硬化のために、 $20 \sim 160^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 48$ 時間さらに加熱することができる。

【0074】

また、本発明は、ポリイミド樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂からなる基材層と、前記基材層の両面に本発明の熱硬化性接着剤用組成物が塗布されて製造された接着剤層と、前記接着剤層の両面に積層されて製造された金属ホイルとを含んでなるフレキシブルプリント回路基板用複合テープを提供する。

【0075】

この際、基材層と金属ホイルとの間に挟まれた接着剤層の厚さは特に制限されないが、 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ である。

【0076】

本発明の基材層に使用された電気絶縁フィルムの材料としてポリイミド樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂を使用した。これに限定されず、必要に応じては、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリ（パラバン酸）樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリ（フェニレンスルフィド）樹脂及びアラミド樹脂からなる群より選択して使用することができる。前記において、ポリイミド樹脂は自体の優れた耐熱性、寸法安定性及び機械的特性に優れて最も好ましい。得ようとする電子部品用テープによって変わるが、前記電気絶縁プラスチック樹脂からなるフィルムの厚さは通常 $12.5\sim 125\mu\text{m}$ が好ましい。前記プラスチック樹脂フィルムは低温プラズマ処理、コロナー放電処理及びサンドブラストなどの表面処理及び化学的 surface 処理により片面又は両面の表面に当てることを必要に応じて選択することができる。

【0077】

カバーレイフィルム又はボンディングシートの生産に使用される剥離可能な保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン又はメチルペンテン共重合体樹脂で塗布された紙板を使用することができるが、シリコン基底放出剤(releasing agent)で塗布されたポリエチレン、ポリプロピレン又はメチルペンテン共重合体樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート樹脂などのプラスチック樹脂のフィルムである。特に使用しようとする生成物に大きく左右されても、剥離可能な保護カバーフィルムの厚さは、プラスチックフィルムに基づく $6\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ が好ましく、紙板に基づく $12\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ が好ましい。

【0078】

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。これらの実施例は、本発明をより具体的に説明するためのものに過ぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

【0079】

実施例1～実施例18：フレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物の製造
メチルエチルケトン70mlに表1記載のカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基及びポリシロキサンアミノカルボニル基を含有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(A)、エポキシ樹脂(B)、硬化剤(C)、硬化促進剤(D)、シランカップリング剤(E)及び充填剤のうち、表2のように選択して合計100重量%となるように配合し、常温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ で溶解させて溶液を製造した。溶液が固形分含量30重量%となるように調節し、本発明のフレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物を製造した。

【0080】

比較例1～比較例6：フレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物の製造

前記実施例で使用されたカルボキシルポリアミドアミノカルボニル基及びポリシロキサンアミノカルボニル基を含有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(A)の代わりにカルボキシル基変性アクリルゴム(A'-1)又はスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(A'-2)を使用したことを除いては、前記実施例と同一に行い、フレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物を製造した。

【0081】

10

20

30

40

【表 1】

組成物	記号	内容
(A) カルボキシルポリアミドアミノカルボニル基及びポリシロキサンアミノカルボニル基を含有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体	A-1	$k=1$ 、 $n=55$ 、 $m=1.5$ 、 $O=3$ 、 $P=2$ 、 $Q=2$ 、 R_1 、 R_2 は $-\text{CH}_2-$ 、 R_3 はメチル
	A-2	$k=1$ 、 $n=58$ 、 $m=7.5$ 、 $O=3$ 、 $P=3$ 、 $Q=3$ 、 R_1 、 R_2 は $-\text{CH}_2-$ 、 R_3 はメチル
	A-3	$k=1$ 、 $n=7$ 、 $m=110$ 、 $O=5$ 、 $P=2$ 、 $Q=2$ 、 R_1 、 R_2 は $-\text{CH}_2-$ 、 R_3 はエチル
	A-4	$k=1$ 、 $n=20$ 、 $m=130$ 、 $O=5$ 、 $P=2$ 、 $Q=2$ 、 R_1 、 R_2 は $-\text{CH}_2-$ 、 R_3 はエチル
カルボキシル基変性アクリルゴム	A'-1	カルボキシル基変性アクリルゴム (商品名: NSA-04、日進化学工業)
スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体	A'-2	スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (商品名: TR2000、日本合成ゴム)
(B) エポキシ樹脂	B-1	ビスフェノールA型エポキシ樹脂、当量1750~2100 (商品名: YD-017、KUKDO CHEMICAL Co., LTD.)
	B-2	ビスフェノールA型エポキシ樹脂、当量900~1000 (商品名: YDF2004、KUKDO CHEMICAL Co., LTD.)
	B-3	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、当量215~235 (商品名: KDCN528、KUKDO CHEMICAL Co., LTD.)
	B-4	グリシジルアミン型エポキシ樹脂、当量160~190 (商品名: LER421L、LG化学)
(C) 硬化剤	C-1	ジアミノ化合物: 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン
	C-2	ジアミノ化合物: 4,4'-ジアミノジフェニルメタン
	C-3	テトラアミン: 3,3',4,4'-テトラアミノバイフェニル
(D) 促進剤	D-1	イミダゾール
	D-2	4-メチルイミダゾール
(E) シランカップリング剤	E-1	エポキシ系シランカップリング剤 (商品名: KBM303、信越)
	E-2	アミノ系シランカップリング剤 (商品名: KBM602、信越)
	E-3	アミノ系シランカップリング剤 (商品名: KBE903、信越)
充填剤(filler)		無水シリカ (商品名: エアロジルR972、日本エアロジル)

10

20

30

【0082】

【表 2】

	A				A'		B				C			D		E			充 填 剤
	1	2	3	4	1	2	1	2	3	4	1	2	3	1	2	1	2	3	
実施例1	40	-	-	-	-	-	25	-	-	23	10	-	-	0.5	-	1.5	-	-	-
実施例2	-	40	-	-	-	-	-	25	-	23.5	10	-	-	-	0.5	-	1	-	-
実施例3	-	40	-	-	-	-	20	5	-	23	5	5	-	0.5	-	1.5	-	-	-
実施例4	-	-	40	-	-	-	5	20	-	23.5	5	5	-	-	0.5	-	1	-	-
実施例5	-	-	40	-	-	-	18	-	-	30	-	10	-	-	0.5	-	1.5	-	-
実施例6	-	-	-	40	-	-	-	-	30	18.5	-	10	-	0.5	-	-	-	1	-
実施例7	-	-	40	-	-	-	18	-	-	30	-	10	-	-	0.5	-	1.5	-	-
実施例8	-	-	-	40	-	-	-	-	30	18.5	-	10	-	0.5	-	-	-	1	-
実施例9	30	-	12	-	-	-	-	25	5	13	9	3	-	-	1	-	-	-	2
実施例10	30	12	-	-	-	-	-	25	5	13	9	3	-	-	1	-	-	-	2
実施例11	-	-	20	23	-	-	10	-	25	8	9	-	3	-	2	-	-	-	-
実施例12	-	-	23	20	-	-	10	-	25	8	9	-	3	-	2	-	-	-	-
実施例13	11	-	15	10	-	-	-	25	-	27	7	1.5	2	-	0.5	-	-	-	1
実施例14	7.5	-	15	10	-	-	18	10	-	28	7	1.5	1.5	-	0.5	-	-	-	1
実施例15	11	-	15	12	-	-	-	20	10	18.5	7	1.5	1.5	-	0.5	-	-	-	3
実施例16	-	15	16	5	-	-	25	-	-	27	8	1.5	1	0.5	-	-	-	-	1
実施例17	-	15	5	13	-	-	28	-	-	28	8	1.5	0.5	0.5	-	-	-	-	1
実施例18	-	15	5	18	-	-	20	-	10	18.5	8	1.5	0.5	0.5	-	-	-	-	3
比較例1	-	-	-	-	-	40	25	-	-	23	10	-	-	0.5	-	1.5	-	-	-
比較例2	-	-	-	-	-	40	-	25	-	23.5	10	-	-	-	0.5	-	1	-	-
比較例3	-	-	-	-	40	-	18	-	-	30	-	10	-	-	0.5	-	1.5	-	-
比較例4	-	-	-	-	40	-	-	-	30	18.5	-	10	-	-	-	0.5	-	1	-
比較例5	-	-	-	-	15	20	25.5	-	-	28	8	1.5	0.5	0.5	-	-	-	-	1
比較例6	-	-	-	-	20	18	20	-	10	18.5	8	1.5	0.5	0.5	-	-	-	-	3

【0083】

実験例1：相溶性(compatibility)の測定

前記実施例1～実施例18及び比較例1～比較例6で製造されたフレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物を、予め剥離処理された厚さ38 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して熱風循環型乾燥機内で130℃で5分間乾燥させた後、厚さが25 μ mとなるように接着剤層を形成した。前記組成物を用いて形成された接着剤層上に厚さ50 μ mのポリエチレン保護フィルムを積層し、60℃で5時間エイジングして、ポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層、ポリエチレン保護フィルム層の3層構造を有する接着シートを製作した。

【0084】

前記製作された表面の接着剤組成物を顕微鏡で観察して相溶状態を評価し、その結果を表3に示した。表3で接着剤組成物の相溶状態が良好な場合には○、相分離などのように相溶状態が不良な場合には×と表記した。

【0085】

表3より、実施例1～実施例18で製造されたフレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物を用いて製作された接着シートは、接着剤組成物間の相溶性が良好であるが、これに対し、比較例1～2及び比較例5～6の接着シートは、接着剤組成物間の相溶性が不良であることが観察されるので、実用上の適用問題があることを確認した。

【0086】

実験例2：接着力の測定

前記実験例1で製作されたポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層及びポリエチレン保護フィルム層の3層構造を有する接着シートを用いて、ポリイミドフィルム又

は銅箔への接着力を測定した。

【0087】

A：ポリイミドフィルムに対する接着力の実験

前記実施例1～実施例18及び比較例1～比較例6で製造されたフレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物を用いて製作されたポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層及びポリエチレン保護フィルム層の3層構造の接着シートのうち、ポリエチレン保護フィルムを剥離しながら各接着シートを厚さ50 μ mのポリイミドフィルム（商品名：Apical AH, Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.）に熱圧着した。次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥して厚さ50 μ mのポリイミドフィルム（商品名：Apical AH, Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.）上の接着剤層に熱圧着し、160℃で5時間加熱して接着剤層を硬化させて接着力評価用試料を準備した。接着力は90°ピール試験法で剥離して測定した。 10

【0088】

同一の評価試料に対し、恒温恒湿オーブンを用いて温度121℃、湿度100%RH、300時間の条件下で行われる恒温恒湿試験によってポリイミドフィルムへの接着力を測定した。

【0089】

B：銅箔に対する接着力の実験

ポリイミドフィルムへの接着力評価において、使用されたポリイミドフィルム（商品名：Apical AH, Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.）の代わりに厚さ18 μ mの銅箔（商品名：JTC-A、日本エネルギー）を使用したことを除いては、前記の方法と同一に行ってポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層及び銅箔層の3層構造の接着シートを製作した。前記接着シートを評価試料として準備し、銅箔への接着力を測定した。 20

【0090】

また、ポリイミドフィルムへの接着力の評価と同一の恒温及び恒湿条件で行って以後の接着力を測定した。

【0091】

ポリイミドフィルム及び銅箔への接着層の接着力評価結果を表3に示した。表3に示すように、前記実施例1～実施例18の接着剤組成物は、恒温及び恒湿試験後にポリイミドフィルム及び銅箔への接着力が1.9kgf/cm以上であり、より具体的には、最小2.1kgf/cm～最高3.3kgf/cmの接着力を有する反面、比較例1～比較例6の接着剤組成物は、ポリイミドフィルムへの接着力が1.0kgf/cm未満であり、銅箔への接着力が1.5kgf/cm未満であって、容易に剥離されるか接着力が相当低下して実用上の問題があることが確認された。 30

【0092】

実験例3：耐化学性の測定

前記実験例1で製作されたポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層、ポリエチレン保護フィルム層の3層構造の接着シートを幅1mmのサンプルシートストリップに製作した後、70℃で10分間トルエンに浸漬させた後、トルエン槽から取り出して直ちに前記接着力実験方法を行って接着力を測定した。前記結果を表3に示した。前記実施例1～実施例18の接着剤組成物を用いた接着シートの場合、比較例1～比較例6の接着剤組成物を用いた場合より2倍～3倍優れた耐化学性を示した。 40

【0093】

実験例4：リフロー耐性の測定

前記実験例1で製作されたポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層、ポリエチレン保護フィルム層の3層構造の接着シートからポリエチレン保護フィルムを剥離しながら、各接着シートを、200 μ mの厚さ、2.5cm×2.5cmのサイズにエッチングされた銅部分を備えるガラスエポキシ基板に熱圧着した。

【0094】

次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離しながら140℃で3分間、0.1MPaの圧力下に0.9cm×0.7cmのガラスチップに熱圧着し、90℃で1時間、さらに170℃で2時間加熱して接着剤層を硬化させることにより、リフロー耐性評価試料を準備した。

【0095】

評価試料に対し、恒温恒湿オープンを用いて85℃、85%RHの条件下に48時間放置した後、260℃及び280℃の条件でIRリフローファークネスに通過させた後、剥離及び発泡の有無を観察した。その結果を表3に示した。

【0096】

各実施例及び比較例では、評価試料を5個ずつ製作し、剥離及び発泡のない評価試料の個数を表3に示した。表3の結果より、本発明の接着剤組成物を用いた場合には剥離及び発泡を発生させない反面、比較例の接着剤組成物を用いた場合には剥離及び発泡を誘発することが分かる。

【0097】

実験例5：熱サイクルテスト

前記実験例1で製作されたポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層及びポリエチレン保護フィルム層の3層構造の接着シートからポリエチレン保護フィルムを剥離しながら、各接着シートを、200μmの厚さ、2.5cm×2.5cmのサイズにエッチングされた銅部分を備えるガラスエポキシ基板に熱圧着した。

【0098】

次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離しながら、140℃で3分間、0.1MPaの圧力下で0.9cm×0.7cmのガラスチップに熱圧着し、90℃で1時間、さらに170℃で2時間加熱して接着剤層を硬化させて熱サイクルテスト用試料を準備した。

【0099】

評価試料を用いて-65℃～150℃の熱サイクルテストを行った。この際、熱サイクルテストは150℃及び-65℃でそれぞれ30分間温度履歴を経ることを1サイクルとして1000サイクルを行った。各実施例及び比較例では、評価試料を10個ずつ製作して熱サイクルテストを行った後、剥離及び発泡の有無を観察して表3にその結果を示した。

【0100】

剥離及び発泡のない評価試料の個数を表3に示した。表3に示すように、剥離及び発泡のない評価試料の個数が、実施例1～実施例18の接着剤組成物を用いた場合には10である反面、比較例1～比較例6の接着剤組成物を用いた場合には3～4であるので、本発明の接着剤組成物は剥離及び発泡を発生させないことが分かった。

【0101】

実験例6：吸湿率の測定

前記実験例1で製作されたポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層及びポリエチレン保護フィルム層の3層構造の接着シートのうち、前記ポリエチレン保護フィルム及びポリエチレンテレフタレートフィルムを順次剥離した後、170℃で1時間加熱して接着剤層を硬化させて5cm×5cmの吸湿率評価試料を製作した。吸湿率試験は恒温及び恒湿オープンを用いて温度121℃、湿度100%RH及び24時間の条件で行って吸湿率を測定した。前記吸水率(%)は数式1から算出した。その結果を表3に示す。

【0102】

10

20

30

40

【数 1】

$$\text{吸収率} = \left[\frac{\text{吸湿後の試料重量} - \text{吸湿前の試料重量}}{\text{吸収前の試料重量}} \right] \times 100$$

【0103】

10

表 3 の結果より、本発明の実施例で製造されたフレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物を用いた場合には、吸湿率が 0.6 % 以下である反面、比較例の接着剤組成物を用いた場合には、相対的に吸湿率が高くて実用上の問題を生じさせることを確認することができた。

【0104】

実験例 7：伸張率の測定

前記実施例 1～実施例 18 及び比較例 1～比較例 6 で製造されたフレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物を、予め剥離処理された厚さ 38 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して熱風循環型乾燥機内で 130℃ で 5 分間乾燥させ、乾燥後厚さ 60 μm の接着剤層を形成した。前記組成物を用いて形成された接着剤層上に厚さ 50 μm のポリエチレン保護フィルムを積層した後、60℃ で 5 時間エイジングし、ポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層、ポリエチレン保護フィルム層の 3 層構造を有する接着シートを製作した。

20

【0105】

前記製作された接着シートのうち、ポリエチレン保護フィルム及びポリエチレンテレフタレートフィルムを順次剥離した後、170℃ で 1 時間加熱して接着剤層を硬化させ、1cm×12cm の伸張率の評価試料を製作した。前記伸張率 (%) は下記数式 2 から算出した。その結果を表 3 に示す。

【0106】

【数 2】

30

$$\text{伸張率} = \left[\frac{\text{伸張後の試料長さ} - \text{伸張前の試料長さ}}{\text{伸張後の試料長さ}} \right] \times 100$$

【0107】

表 3 の結果より、本発明の実施例で製造されたフレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物を用いた場合には伸張率が 130 % 以上を示し、より具体的には最小 150～最大 210 % を示す反面、比較例 1～比較例 2 の接着剤組成物を用いた場合には 100 % 以下の低い伸張率を確認した。

40

【0108】

実験例 8：発泡及び埋没性の測定

前記実験例 1 で製作されたポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層及びポリエチレン保護フィルム層の 3 層構造の接着シートを準備した。

【0109】

一方、フレキシブル基板（商品名：エスパネックス、新日鉄化学）にフォトレジスト膜を熱圧着した後、レジスト膜をエッチング及び剥離し、導体／導体間の距離 50 μm / 50 μm のハシゴ形の回路を製作した。

50

【0110】

その後、前記接着シートのポリエチレン保護フィルムを剥離しながら前記回路上に接着シートを熱圧着した。次に、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離しながら170℃で1時間接着剤層を硬化させた。

【0111】

次いで、顕微鏡を用いて発泡状態（ハシゴ形の回路と接着層との間に発泡が存在するか否かによって判断）及び埋没状態（ハシゴ形の回路の周辺に不完全に接着されて開放空間が存在するか否かによって判断）を評価してその結果を表3に示した。表3において発泡又は埋没性に問題がない場合には○、発泡又は埋没性に問題がある場合には×と表記した。特に、前記発泡及び埋没性の特性はキャリアフィルム又はボンディングシート(Bonding Sheet)への応用時に重要な物性要因になる。 10

【0112】

実験例9：電気的信頼性の測定

前記実験例1で製作されたポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層及びポリエチレン保護フィルム層の3層構造の接着シートを準備した。

【0113】

一方、フレキシブル基板（商品名：エスパネックス、新日鉄化学）にフォトレジスト膜を熱圧着した後、レジスト膜をエッチング及び剥離し、導体／導体間の距離50μm／50μmの楕形の回路を製作した。

【0114】

その後、前記接着シートのポリエチレン保護フィルムを剥離しながら、前記回路上に接着シートを熱圧着した。次に、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離しながら170℃で1時間接着剤層を硬化させて電気的信頼性評価用試料を準備した。 20

【0115】

評価試料を温度130℃、湿度85%RHに調整された恒温及び恒湿オーブンで楕形の回路に直流電圧5Vを印加しながら300時間載置した。次いで、楕形の回路の状態を評価してその結果を表3に示した。表3において、楕形の回路（銅箔部分）にマイグレーションが発生した場合には×、マイグレーションが発生していない場合には○と表記した。

【0116】

表3の結果より、本発明に係る接着剤組成物は、マイグレーションが全く観察されない 30
ので、電気短絡による電気的信頼性の問題についてより大きい長所が提供される。

【0117】

実験例10：バー(Burr)特性の評価

前記実験例1で製作されたポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層及びポリエチレン保護フィルム層の3層構造の接着シートにおいて、ポリエチレン保護フィルムを剥離しながら各接着シートを厚さ25μmのポリイミドフィルム（商品名：Apical AH, Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.）に熱圧着した。次いで、前記ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、これを160℃で5時間加熱して接着剤層を硬化させた後、これを直径250μmの円形ツールのパンチング機で微細円形ホールを形成する際に発生するバー（切断断面において滑らかでないギザギザに荒い部分）を観察してその結果 40
を表3に示した。表3において、バーが発生してバー特性が良好ではない場合には×、バーが発生せずバー特性に優れた場合には○と表記した。

【0118】

一般に、バー発生はいろいろの要因が複合的に作用するが、主に接着剤層とポリイミドフィルム層間の界面密着性に優れるほど、バーの発生が少なくて工程性が優秀であった。したがって、表3の結果より、本発明のフレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物を用いた場合、比較例1～比較例6の組成物を用いた場合よりバー特性に優れることを確認することにより、前記効果を得ることができる。

【0119】

実験例11：耐屈曲性の評価

前記実験例1で製作されたポリエチレンテレフタレートフィルム層、接着剤層及びポリエチレン保護フィルム層の3層構造の接着シートにおいて、ポリエチレン保護フィルムを剥離しながら各接着シートを厚さ50 μ mのポリイミドフィルム（商品名：Apical AH, Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.）に熱圧着した。次いで、前記ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離して厚さ18 μ mの銅箔（商品名：JTC-A、日本エネルギー）を前記接着剤層に熱圧着し、160℃で5時間加熱して接着剤層を硬化させた後、さらに銅箔をエッチングによって除去した幅10mmの耐熱性樹脂複合フィルムをKSC6471によって、荷重500g及び屈曲径0.38mmで測定し、複合フィルムが破断するときまでの屈曲回数を測定した。

【0120】

【表3】

フレキシブルプリント回路基板用熱硬化性接着剤組成物を用いて製作された接着シートの特性結果

	相溶性	ポリイミドフィルムの接着力 (Kgf/cm)		銅箔フィルムの接着力 (Kgf/cm)		耐化学性	リフロー耐性		熱サイクルテスト	吸湿率 (%)	伸張率 (%)	発泡	埋没性	電氣的信頼性	バー (Bur) 特性	耐屈曲性 (回)
		恒温恒湿前	恒温恒湿後	恒温恒湿前	恒温恒湿後		260℃	280℃								
実施例1	0	2.9	2.4	2.3	2.0	2.2	5(5)	5(5)	10(10)	0.3	160	0	0	0	0	8750
実施例2	0	2.8	2.3	2.4	2.1	2.5	5(5)	5(5)	10(10)	0.5	150	0	0	0	0	7690
実施例3	0	3.3	3.0	2.9	2.7	3.0	5(5)	5(5)	10(10)	0.3	170	0	0	0	0	8260
実施例4	0	3.2	2.8	3.0	2.9	3.1	5(5)	5(5)	10(10)	0.4	180	0	0	0	0	7720
実施例5	0	2.5	2.1	2.6	2.4	2.5	5(5)	5(5)	10(10)	0.5	160	0	0	0	0	6910
実施例6	0	3.2	2.9	2.8	2.5	2.9	5(5)	5(5)	10(10)	0.4	180	0	0	0	0	7980
実施例7	0	2.7	2.6	3.0	2.8	2.8	5(5)	5(5)	10(10)	0.6	160	0	0	0	0	9150
実施例8	0	2.9	2.5	2.5	2.4	2.7	5(5)	5(5)	10(10)	0.5	190	0	0	0	0	8930
実施例9	0	3.1	2.7	2.9	2.7	3.0	5(5)	5(5)	10(10)	0.5	180	0	0	0	0	7100
実施例10	0	2.3	1.9	2.5	2.3	2.3	5(5)	5(5)	10(10)	0.5	210	0	0	0	0	7570
実施例11	0	2.6	2.3	2.3	2.2	2.5	5(5)	5(5)	10(10)	0.6	160	0	0	0	0	6740
実施例12	0	2.7	2.3	2.8	2.5	2.7	5(5)	5(5)	10(10)	0.6	200	0	0	0	0	7720
実施例13	0	2.7	2.4	3.1	2.8	2.8	5(5)	5(5)	10(10)	0.4	180	0	0	0	0	8830
実施例14	0	3.1	2.8	2.5	2.4	2.7	5(5)	5(5)	10(10)	0.5	170	0	0	0	0	9060
実施例15	0	3	2.6	2.9	2.6	3.0	5(5)	5(5)	10(10)	0.6	190	0	0	0	0	9410
実施例16	0	3.2	2.8	3.3	2.9	3.1	5(5)	5(5)	10(10)	0.5	180	0	0	0	0	6870
実施例17	0	2.9	2.7	2.3	2.2	2.7	5(5)	5(5)	10(10)	0.5	170	0	0	0	0	8330
実施例18	0	2.7	2.4	2.9	2.8	2.8	5(5)	5(5)	10(10)	0.3	170	0	0	0	0	7870
比較例1	X	1.0	0.1	1.0	0.7	1.0	2(5)	1(5)	3(10)	0.9	90	0	X	0	X	3110
比較例2	X	1.1	0.2	1.3	0.8	1.1	3(5)	1(5)	4(10)	0.8	110	X	0	X	X	3270
比較例3	0	1.0	0.3	1.4	0.9	1.2	3(5)	2(5)	4(10)	0.8	210	0	X	0	X	3320
比較例4	0	0.7	0.3	1.2	0.8	1.0	3(5)	2(5)	3(10)	0.9	220	X	0	0	X	2810
比較例5	X	0.9	0.2	1.4	0.9	1.1	2(5)	1(5)	4(10)	0.8	140	0	X	X	X	4100
比較例6	X	0.7	0.3	1.2	0.8	1.0	4(5)	2(5)	4(10)	0.9	190	0	X	0	X	3750

【0121】

以上、本発明は具体例についてのみ詳細に説明されたが、本発明の技術的思想の範囲内で様々な変形及び修正が可能なのは当業者には明らかなことであり、このような変形及び修正も特許請求の範囲に属する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 133/20	C 0 9 J 133/20	
C 0 9 J 161/06	C 0 9 J 161/06	
C 0 9 J 161/18	C 0 9 J 161/18	
C 0 9 J 163/00	C 0 9 J 163/00	
C 0 9 J 177/00	C 0 9 J 177/00	
C 0 9 J 183/04	C 0 9 J 183/04	
(72)発明者 キム, コアン ム		
大韓民国, キュンキード, ヨンギンーシ, キヘウンーエウブ, ボラーリ 5 5 3, ミンソクマエウル エスサンヨン アパート 1 1 7-1 9 0 2		
(72)発明者 ケオン, ジェオン ミン		
大韓民国, キュンキード, スンナムーシ, ジュンゴンーグ, ケウムクワンードン 2 5 0 0, ドンウー アパート 4-3 1 0		
(72)発明者 リー, キュン ロク		
大韓民国, ソウル, ヨンサンーグ, イチョン 2-ドン, ダエリム アパート 1 0 1-1 4 0 6		
(72)発明者 パク, ドック ハ		
大韓民国, ダエグ, スサンーグ, ハンゲウムードン 7 1 2-2		
F ターム(参考) 4F100 AB01C AB33C AK27B AK27J AK28B AK28J AK42A AK48A AK53B AL01B		
AL05B BA03 BA07 BA10A BA10C EJ91C GB41 JB13B JD15 JJ03		
JK06 JK08 JL11B		
4J040 DM001 EB031 EB081 EC151 EG001 EK031 GA07 GA22 HA116 HB22		
HC02 HC06 HC16 HC24 KA16 LA01 MA02 MA10 NA19 NA20		

【要約の続き】

れモル比を示し、 R_1 及び R_2 は $C_1 \sim C_{20}$ の脂肪族炭化水素であり、 R_3 は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基であり、O、P及びQは1～20の整数である。

【選択図】なし