



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월30일  
(11) 등록번호 10-2723829  
(24) 등록일자 2024년10월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 153/02 (2006.01) B32B 25/08 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)  
C08L 71/12 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)  
C09J 7/22 (2018.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C09J 153/02 (2013.01)  
B32B 25/08 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7002765
- (22) 출원일자(국제) 2019년08월06일  
심사청구일자 2022년01월25일
- (85) 번역문제출일자 2022년01월25일
- (65) 공개번호 10-2022-0025000
- (43) 공개일자 2022년03월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/030802
- (87) 국제공개번호 WO 2021/024364  
국제공개일자 2021년02월11일
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020170040184 A\*  
KR1020170071470 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
데쿠세리아루즈 가부시카가이샤  
일본국 도치기켄 시모쓰케시 시모쓰보야마 1724
- (72) 발명자  
야마모토 준  
일본국 도치기켄 시모쓰케시 시모쓰보야마 1724  
데쿠세리아루즈 가부시카가이샤 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
(유)한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 기광용

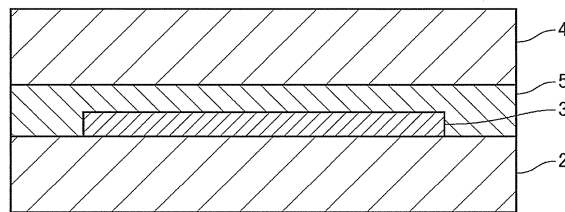
(54) 발명의 명칭 **접착제 조성물, 열경화성 접착 시트 및 프린트 배선판**

(57) 요약

유전율 및 유전 탄젠트가 낮고, 내굴곡성, 내열성이 양호한 접착제 조성물을 제공한다. 접착제 조성물은, 접착제 조성물의 합계 100질량부에 대하여, 스티렌계 엘라스토머를 70~90질량부와, 말단에 중합성기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지를 5~25질량부와, 에폭시 수지 및 에폭시 수지 경화제를 합계로 10질량부 이하를 함유하고, 스티렌계 엘라스토머의 스티렌 비율이 42% 이하이다.

대표도 - 도1

1



(52) CPC특허분류

*B32B 27/00* (2021.01)  
*C08L 63/00* (2013.01)  
*C08L 71/12* (2013.01)  
*C09J 11/06* (2013.01)  
*C09J 7/22* (2021.08)  
*C09J 7/387* (2018.01)  
*H05K 1/03* (2019.01)

(72) 발명자

**미네기시 도시유키**

일본국 도치기켄 시모쓰케시 시모쓰보야마 1724 테  
쿠세리아루즈 가부시키키가이샤 내

**다테 가즈히로**

일본국 도치기켄 시모쓰케시 시모쓰보야마 1724 테  
쿠세리아루즈 가부시키키가이샤 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

당해 접착제 조성물의 합계 100질량부에 대하여,  
스티렌계 엘라스토머를 70~90질량부와,  
말단에 라디칼 중합성기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지를 5~25질량부와,  
에폭시 수지 및 과산화물을 합계로 0질량부 초과 10질량부 이하를 함유하고,  
상기 스티렌계 엘라스토머의 스티렌 비율이 42% 이하이며,  
상기 스티렌계 엘라스토머가, 상기 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 관능기를 갖고,  
상기 스티렌계 엘라스토머가, 아민 변성된 스티렌계 엘라스토머인, 접착제 조성물.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서,  
경화 후의 유리 전이 온도가 80~170℃인, 접착제 조성물.

**청구항 10**

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,  
상기 스티렌계 엘라스토머의 스티렌 비율이 10~30%인, 접착제 조성물.

**청구항 11**

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 과산화물이, 반감기가 1분간이 되기 위한 분해 온도가 170℃ 이상인 유기 과산화물인, 접착제 조성물.

**청구항 12**

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 변성 폴리페닐렌에테르 수지를 10~20질량부 함유하는, 접착제 조성물.

**청구항 13**

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 변성 폴리페닐렌에테르 수지가, 말단에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는, 접착제 조성물.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

기재(基材) 상에, 청구항 8 또는 청구항 9에 기재된 접착제 조성물로 이루어지는 열경화성 접착층이 형성되어 있는, 열경화성 접착 시트.

**청구항 16**

청구항 8 또는 청구항 9에 기재된 접착제 조성물의 경화물을 개재하여, 기재와 배선 패턴을 구비하는 배선을 갖는 수지 기판의 상기 배선 패턴 측과, 커버레이가 적층되어 있는, 프린트 배선판.

**청구항 17**

청구항 16에 있어서,

상기 기재가 액정 폴리머 필름인, 프린트 배선판.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 기술은, 접착제 조성물, 열경화성 접착 시트 및 프린트 배선판에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 정보 통신의 고속, 대용량화에 의하여, 프린트 배선판에 흐르는 신호의 고주파화의 경향이 가속하고 있다. 그에 대응하기 위하여, 리지드 기판이나 플렉시블 프린트 배선판(FPC)의 구성 재료(예를 들면 접착제 조성물)에, 저유전율, 저유전 탄젠트라고 하는 저유전 특성이 요구되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1, 2 참조). 또, 고주파용 프린트 배선판에 있어서도, 종래의 것과 동일하게, 예를 들면 뿔납 리플로우 공정이나 핫 바 뿔납의 공정에 의하여 부품 실장이나 다른 프린트 배선판과의 접속을 행하기 위하여, 높은 내열성이 요구되고 있다.

[0003] 그런데, 폴리페닐렌에테르는, 저유전 특성을 갖는 기판용 재료로서 우수한 점도 많지만, 용점(연화점)이 매우 높고, 상온에서는 딱딱한 성질을 갖기 때문에, 내굴곡성이 뒤떨어진다고 하는 난점이 있다. 예를 들면 특허문헌 2에 기재된 수지 조성물과 같이, 수지 전체에 대하여 3~5할 정도를 폴리페닐렌에테르로 구성하면, 내굴곡성이 뒤떨어지는 경향이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2017-57346호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2016-79354호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 기술은, 이와 같은 종래의 실정을 감안하여 제안된 것이고, 유전율 및 유전 탄젠트가 낮고, 내굴곡성, 내열성이 양호한 접착제 조성물, 열경화성 접착 시트 및 프린트 배선판을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 본 기술에 따른 접착제 조성물은, 당해 접착제 조성물의 합계 100질량부에 대하여, 스티렌계 엘라스토머를 70~90질량부와, 말단에 라디칼 중합성기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지를 5~25질량부와, 에폭시 수지 및 에폭시 수지 경화제, 과산화물을 합계로 10질량부 이하를 함유하고, 스티렌계 엘라스토머의 스티렌 비율이 42% 이하이다.

[0007] 또, 본 기술에 따른 접착제 조성물은, 당해 접착제 조성물의 합계 100질량부에 대하여, 스티렌계 엘라스토머를 70~90질량부와, 말단에 라디칼 중합성기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지를 5~25질량부와, 에폭시 수지 및 과산화물을 합계로 10질량부 이하를 함유하고, 스티렌계 엘라스토머의 스티렌 비율이 42% 이하이며, 스티렌계 엘라스토머가 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 관능기를 갖는다.

[0008] 본 기술에 따른 열경화성 접착 시트는, 기재(基材) 상에, 상술한 접착제 조성물로 이루어지는 열경화성 접착층이 형성되어 있다.

[0009] 본 기술에 따른 프린트 배선판은, 상술한 접착제 조성물의 경화물을 개재하여, 기재와 배선 패턴을 구비하는 배선을 갖는 수지 기판의 배선 패턴 층과, 커버레이가 적층되어 있다.

**발명의 효과**

[0010] 본 기술에 의하면, 유전율 및 유전 탄젠트가 낮고, 내굴곡성, 내열성이 양호한 접착제 조성물을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0011] 도 1은, 프린트 배선판의 구성예를 나타내는 단면도이다.
- 도 2는, 다층 프린트 배선판의 구성예를 나타내는 단면도이다.
- 도 3은, 내굴곡성 시험에 이용한 TEG의 구성예를 나타내는 평면도이다.
- 도 4는, 내굴곡성 시험에 이용한 측정 장치를 나타내는 사시도이다.
- 도 5는, 실험에 3의 접착제 조성물을 이용한 열경화성 접착 시트의 유리 전이 온도를 설명하기 위한 그래프이다.
- 도 6은, 실험에 10의 접착제 조성물을 이용한 열경화성 접착 시트의 유리 전이 온도를 설명하기 위한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0012] <접착제 조성물>

[0013] 본 기술에 따른 접착제 조성물의 제1 형태는, 열경화성의 접착제 조성물이며, 당해 접착제 조성물의 합계 100질량부에 대하여, 스티렌계 엘라스토머(성분 A)를 70~90질량부와, 말단에 라디칼 중합성기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지(성분 B; 이하, 간단하게 변성 폴리페닐렌에테르 수지라고도 한다)를 5~25질량부와, 에폭시 수지(성분 C) 및 에폭시 수지 경화제(성분 D) 및 과산화물(성분 E)을 합계로 10질량부 이하를 함유한다. 또, 본 기술에 따른 접착제 조성물 중의 스티렌계 엘라스토머는, 스티렌 비율이 42% 이하이다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 열경화 후에도 유전율 및 유전 탄젠트를 낮게 할 수 있다. 또, 본 기술에 따른 접착제 조성물은, 열경화에 의하여, 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 말단의 라디칼 중합성기가 과산화물에 의하여 가교된다. 이에 의하여, 경화 후의 접착제 조성물의 유리 전이 온도를 예를 들면 80~170℃의 범위로 조정할 수 있고, 열경화 후에도 내굴곡성과 내열성(예를 들면, 뽕납 내열성)이 양호한 접착제 조성물로 할 수 있다. 이와 같은 접착제 조성물

은, 예를 들면, 플렉시블 프린트 배선판용 접착제(층간 접착제)로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0014] [스티렌계 엘라스토머]

[0015] 스티렌계 엘라스토머는, 스티렌과 올레핀(예를 들면, 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔)의 공중합체, 및/또는, 그의 수소 첨가물이다. 스티렌계 엘라스토머는, 스티렌을 하드 세그먼트, 공액 디엔을 소프트 세그먼트로 한 블록 공중합체이다. 스티렌계 엘라스토머의 예로서는, 스티렌/부타디엔/스티렌 블록 공중합체, 스티렌/이소프렌/스티렌 블록 공중합체, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 블록 공중합체, 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌 블록 공중합체, 스티렌/부타디엔 블록 공중합체 등을 들 수 있다. 또, 수소 첨가에 의하여 공액 디엔 성분의 이중 결합을 없앤, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 블록 공중합체, 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌 블록 공중합체, 스티렌/부타디엔 블록 공중합체(수소 첨가된 스티렌계 엘라스토머라고도 한다.) 등을 이용해도 된다.

[0016] 스티렌계 엘라스토머 중의 스티렌 비율은, 42% 미만이면 바람직하고, 5~40%가 보다 바람직하며, 10~35%가 더욱 바람직하고, 12~20%가 특히 바람직하다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 내굴곡성을 보다 양호하게 할 수 있고, 박리 강도(접속 신뢰성), 내열성을 보다 양호하게 할 수 있다.

[0017] 스티렌계 엘라스토머의 구체예로서는, 터프텍 H1221(스티렌 비율 12%), 터프텍 MP10(스티렌 비율 30%), 터프텍 H1051(스티렌 비율 42%), 터프텍 H1043(스티렌 비율 67%, 이상 아사히 화학사 제조)을 들 수 있다. 이들 중에서도, 분자량이나 스티렌 비율의 관점에서, 터프텍 H1221, 터프텍 MP10이 바람직하다.

[0018] 접착제 조성물 중의 스티렌계 엘라스토머의 함유량은, 성분 A와 성분 B와 성분 C와 성분 D와 성분 E의 합계 100 질량부에 대하여, 70~90질량부이며, 80~90질량부여도 된다. 스티렌계 엘라스토머의 함유량이 70질량부 미만이면, 내굴곡성이 뒤떨어지는 경향이 있다. 또, 스티렌계 엘라스토머의 함유량이 90질량부를 초과하면, 상대적으로 다른 성분(예를 들면 성분 B)의 함유량이 적어져 버리기 때문에, 내열성이 뒤떨어지는 경향이 있다. 스티렌계 엘라스토머는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0019] [변성 폴리페닐렌에테르 수지]

[0020] 변성 폴리페닐렌에테르 수지는, 폴리페닐렌에테르쇄를 분자 중에 갖고, 말단에 라디칼 중합성기를 갖는다. 상술한 바와 같이, 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 말단의 라디칼 중합성기가, 접착제 조성물 중의 과산화물에 의하여 가교됨으로써, 경화 후의 접착제 조성물의 유리 전이 온도를 예를 들면 80~170℃의 범위로 조정할 수 있고, 열경화 후에도 내굴곡성과 땀납 내열성이 양호한 접착제 조성물로 할 수 있다. 변성 폴리페닐렌에테르 수지는, 1분자 중에, 라디칼 중합성기로서, 에틸렌성 불포화 결합을 2개 이상 갖고 있는 것이 바람직하다. 특히, 상술한 스티렌계 엘라스토머와의 상용성이나, 접착제 조성물의 유전 특성의 관점에서, 변성 폴리페닐렌에테르 수지는, 양 말단에, 에틸렌성 불포화 결합(예를 들면, (메타)아크릴로일기, 비닐벤질기) 중 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 말단에 라디칼 중합성기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지 이외의 폴리페닐렌에테르 수지, 예를 들면, 말단에 수산기를 갖는 폴리페닐렌에테르 수지는, 극성이 너무 강하기 때문에, 상술한 스티렌계 엘라스토머와의 상용성이 나빠, 접착제 조성물을 필름화할 수 없을 우려가 있어, 바람직하지 않다.

[0022] 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 일례인, 양 말단에, 비닐벤질기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지는, 예를 들면, 2관능 페놀 화합물과 1관능 페놀 화합물을 산화 커플링시켜 얻어지는 2관능 페닐렌에테르 올리고머의 말단 페놀성 수산기를 비닐벤질에테르화함으로써 얻어진다.

[0023] 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 중량 평균 분자량(또는 수 평균 분자량)은, 상술한 스티렌계 엘라스토머와의 상용성이나, 접착제 조성물의 경화물을 개재하여, 기재와 배선 패턴을 구비하는 배선을 갖는 수지 기판의 배선 패턴 측과 커버레이를 열경화(프레스)할 때의 단차 추종성 등의 관점에서, 1,000~3,000인 것이 바람직하다.

[0024] 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 구체예로서는, OPE-2St(양 말단에 비닐벤질기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지), OPE-2EA(양 말단에 아크릴로일기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 이상, 미쓰비시 가스 화학사 제조), Noryl SA9000(양 말단에 메타크릴로일기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지, SABIC사 제조) 등을 이용할 수 있다.

[0025] 접착제 조성물 중의 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 함유량은, 성분 A와 성분 B와 성분 C와 성분 D와 성분 E의 합계 100질량부에 대하여, 5~25질량부이며, 10~25질량부인 것이 바람직하고, 10~20질량부인 것이 보다 바람직하다. 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 함유량이 25질량부를 초과하면, 내굴곡성이 뒤떨어지는 경향이 있다. 또, 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 함유량을 5질량부 이상으로 함으로써, 내열성을 보다 양호하게 할 수 있다. 변

성 폴리페닐렌에테르 수지는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0026] [과산화물]

[0027] 과산화물은, 불포화 결합의 라디칼 경화 반응을 촉진하는 촉매이다. 본 기술에서는, 과산화물은, 열경화에 의하여, 상술한 말단에 라디칼 중합성기를 갖는 폴리페닐렌에테르 수지의 말단의 라디칼 중합성기를 가교한다. 과산화물로서는, 접착제 조성물의 상온에서의 보관성(라이프)의 관점에서, 반응 개시 온도가 높은 과산화물이 바람직하다. 특히, 과산화물로서는, 반감기가 1분간이 되기 위한 분해 온도가 170℃ 이상인 유기 과산화물이 바람직하다. 이와 같은 유기 과산화물로서는, 예를 들면, 디쿠밀퍼옥사이드(반감기가 1분간이 되기 위한 분해 온도가 175℃), t-부틸쿠밀퍼옥사이드(반감기가 1분간이 되기 위한 분해 온도가 173℃), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산(반감기가 1분간이 되기 위한 분해 온도가 194℃)을 들 수 있다. 과산화물은, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0028] [에폭시 수지]

[0029] 에폭시 수지는, 예를 들면, 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 실록산형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 히단토인형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 특히, 에폭시 수지는, 필름의 성형성의 관점에서, 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 비스페놀 F형 에폭시 수지이며, 상온에서 액상인 것이 바람직하다. 에폭시 수지는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0030] [에폭시 수지 경화제]

[0031] 에폭시 수지 경화제는, 상술한 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 촉매이다. 에폭시 수지 경화제로서는, 예를 들면, 이미다졸계, 페놀계, 아민계, 산무수물계, 유기 과산화물계 등을 이용할 수 있다. 특히, 에폭시 수지 경화제는, 접착제 조성물의 상온에서의 보관성(라이프)의 관점에서, 잠재성을 가진 경화제인 것이 바람직하고, 캡슐화되어 잠재성을 가진 이미다졸계의 경화제인 것이 보다 바람직하다. 상온에서의 보관성이 양호해짐으로써, 접착제 조성물의 공급이나 사용에 있어서의 관리를 보다 간편하게 할 수 있다. 구체적으로, 에폭시 수지 경화제로서는, 잠재성 이미다졸 변성체를 핵으로 하고 그 표면을 폴리우레탄으로 피복하여 이루어지는 마이크로캡슐형 잠재성 경화제를 이용할 수 있다. 시판품으로서, 예를 들면, 노바큐어 3941(아사히 화학 이머티리얼즈사 제조)을 이용할 수 있다. 에폭시 수지 경화제는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0032] 또, 잠재성이 있는 에폭시 수지 경화제의 다른 형태로서, 폴리머층(예를 들면, 스티렌계 엘라스토머)에, 아민이나 산무수물 등의 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 관능기를 도입한 것을 이용해도 된다. 이 경우, 접착제 조성물을 필름화함으로써, 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 관능기를 포함하는 고분자쇄의 움직임이 제한되기 때문에, 폴리머 층에 잠재성을 부여할 수 있다. 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 관능기를 도입한 폴리머의 예로서, 아민 변성된 스티렌계 엘라스토머나, 산 변성된 스티렌계 엘라스토머를 이용할 수 있다. 이와 같은 폴리머로서는, 예를 들면, 터프텍 MP10(아민 변성된 스티렌계 엘라스토머), 터프텍 M1911(산 변성된 스티렌계 엘라스토머) 등을 들 수 있다.

[0033] 접착제 조성물 중의 에폭시 수지 및 에폭시 수지 경화제 및 과산화물의 함유량의 합계는, 성분 A와 성분 B와 성분 C와 성분 D와 성분 E의 합계 100질량부에 대하여, 10질량부 이하이며, 5질량부 이하가 바람직하다. 에폭시 수지 및 에폭시 수지 경화제 및 과산화물의 함유량의 합계가 10질량부를 초과하면, 유전 특성이 뒤떨어지는 경향이 있다. 또, 접착제 조성물 중의 에폭시 수지 및 에폭시 수지 경화제 및 과산화물의 함유량의 하한값은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 성분 A와 성분 B와 성분 C와 성분 D와 성분 E의 합계 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상이어도 되고, 0.5질량부 이상이어도 되며, 1질량부 이상이어도 된다. 또한, 상술한 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 관능기를 도입한 스티렌계 엘라스토머는, 상술한 스티렌계 엘라스토머(성분 A)의 함유량에 포함하는 것으로 하고, 에폭시 수지 경화제(성분 D)의 함유량에는 포함하지 않는 것으로 한다.

[0034] [다른 성분]

[0035] 접착제 조성물은, 본 기술의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상술한 성분 A~성분 E 이외의 다른 성분을 추가로 함유해도 된다. 다른 성분으로서, 유기 용제, 실란 커플링제 등의 접착성 부여제, 유동성 조정이나 난연성 부여를 위한 필러 등을 들 수 있다. 유기 용제는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알코올계 용제, 케톤계 용제, 에테르계 용제, 방향족계 용제, 에스테르계 용제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 용해성의 관점

에서, 방향족계 용제, 에스테르계 용제가 바람직하다. 유기 용제는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0036] 본 기술에 따른 접착제 조성물은, 다른 실시 형태(제2 형태)로서, 접착제 조성물의 합계 100질량부에 대하여, 스티렌계 엘라스토머를 70~90질량부와, 말단에 라디칼 중합성기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지를 5~25질량부와, 에폭시 수지 및 과산화물을 합계로 10질량부 이하를 함유하고, 스티렌계 엘라스토머의 스티렌 비율이 42% 이하이며, 스티렌계 엘라스토머가, 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 관능기를 갖는 접착제 조성물이어도 된다. 이 실시 형태에서는, 스티렌계 엘라스토머가, 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 관능기를 갖기 때문에, 에폭시 수지 경화제(성분 D)의 기능도 구비한다. 그 때문에, 이 외의 실시 형태에서는, 별도 에폭시 수지 경화제(성분 D)를 이용할 필요성은 없지만, 본 기술의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 별도 에폭시 수지 경화제를 병용해도 된다.

[0037] <열경화성 접착 시트>

[0038] 본 기술에 따른 열경화성 접착 시트는, 기재 상에, 상술한 접착제 조성물로 이루어지는 열경화성 접착층이 형성되어 있고, 필름 형상이다. 열경화성 접착 시트는, 예를 들면, 상술한 접착제 조성물을 용제로 희석하고, 건조 후의 두께가 10~60 μm가 되도록, 바 코터, 롤 코터 등에 의하여, 기재의 적어도 한쪽의 면에 도포하고, 50~130 °C 정도의 온도로 건조시킴으로써 얻어진다. 기재는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리이미드 필름 등의 기재에, 필요에 따라 실리콘 등으로 박리 처리가 된 박리 기재를 이용할 수 있다.

[0039] 열경화성 접착 시트를 구성하는 열경화성 접착층의 두께는, 목적에 따라 적절히 설정할 수 있는데, 일례로서, 1~100 μm로 할 수 있고, 1~30 μm로 할 수도 있다.

[0040] 열경화성 접착 시트를 구성하는 열경화성 접착층은, 상술한 바와 같이 열경화 후에도 유전율 및 유전 탄젠트가 낮고, 열경화 후에도 내굴곡성 및 내열성이 양호한 접착제 조성물로 이루어지기 때문에, 예를 들면, 플렉시블 프린트 배선판의 층간 접착제나, 플렉시블 프린트 배선판의 단자부와, 그 라이닝하기 위한 접속용 기재를 접착 고정하는 용도에 적용할 수 있다. 또, 열경화성 접착 시트는, 열경화 후의 박리 강도나 내열성, 상온에서의 보관성도 양호하다.

[0041] <프린트 배선판>

[0042] 본 기술에 따른 프린트 배선판은, 상술한 접착제 조성물(열경화성 접착층)의 경화물을 개재하여, 기재와 배선 패턴을 구비하는 배선을 갖는 기재의 배선 패턴 측과, 커버레이가 적층되어 있다. 프린트 배선판은, 예를 들면, 배선을 갖는 기재의 배선 패턴 측과 커버레이의 사이에 열경화성 접착 시트의 열경화성 접착층을 배치하고, 열압착함으로써, 배선을 갖는 기재와 커버레이를 일체화함으로써 얻어진다.

[0043] 배선을 갖는 기재는, 상술한 접착제 조성물과 동일하게, 고주파 영역의 전기 특성이 우수한, 예를 들면, 주파수 1~10GHz의 영역에 있어서, 유전율 및 유전 탄젠트가 낮은 것이 바람직하다. 기재의 구체예로서는, 액정 폴리머(LCP: Liquid Crystal Polymer), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리이미드 및 폴리에틸렌나프탈레이트 중 어느 하나를 주성분으로 하는 기재를 들 수 있다. 이들 기재 중에서도, 액정 폴리머를 주성분으로 하는 기재(액정 폴리머 필름)가 바람직하다. 액정 폴리머는, 폴리이미드와 비교하여 흡습률이 매우 낮아, 사용 환경에 좌우되기 어렵기 때문이다.

[0044] 본 기술에 따른 접착제 조성물을 이용한 프린트 배선판의 구성예에 대하여 설명한다. 도 1에 나타내는 프린트 배선판(1)은, 액정 폴리머 필름(2)과 동박(압연 동박)(3)을 구비하는 배선을 갖는 기재(동박 적층판: CCL)의 동박(3) 측과, 액정 폴리머 필름(4)이, 상술한 접착제 조성물(열경화성 접착층)로 이루어지는 경화물층(5)을 개재하여 적층되어 있다.

[0045] 또, 프린트 배선판은, 예를 들면 도 2에 나타내는 바와 같은 다층 구조여도 된다. 도 2에 나타내는 프린트 배선판(6)은, 폴리이미드층(7)(두께 25 μm)과 동박(8)(두께 18 μm)과 구리 도금층(9)(두께 10 μm)을 구비하는 배선을 갖는 기재의 구리 도금층(9) 측과, 커버레이(10)(두께 25 μm)가, 상술한 접착제 조성물(열경화성 접착층)로 이루어지는 경화물층(5)(두께 35 μm)을 개재하여 적층되어 있다(합계 두께 201 μm).

[0046] 실시예

[0047] 이하, 본 기술의 실시예에 대하여 설명한다. 또한, 본 기술은, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] <성분 A>

- [0049] 터프텍 H1221: 수소 첨가 스티렌계 열가소성 엘라스토머(스티렌 비율 12%), 아사히 화성사 제조
- [0050] 터프텍 MP10: 아민 변성된 수소 첨가 스티렌계 열가소성 엘라스토머(스티렌 비율 30%), 아사히 화성사 제조
- [0051] 터프텍 H1051: 수소 첨가 스티렌계 열가소성 엘라스토머(스티렌 비율 42%), 아사히 화성사 제조
- [0052] 터프텍 H1043: 수소 첨가 스티렌계 열가소성 엘라스토머(스티렌 비율 67%), 아사히 화성사 제조
- [0053] <성분 B>
- [0054] OPE-2St2200: 양 말단에 비닐벤질기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지(Mn=2200), 미쓰비시 가스 화학사 제조
- [0055] SA9000: 양 말단에 메타크릴로일기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지(Mw1700), SABIC사 제조
- [0056] S201A: 양 말단에 수산기를 갖는 폴리페닐렌에테르 수지, 아사히 화성사 제조
- [0057] <성분 C>
- [0058] JER828: 에폭시 수지, 미쓰비시 케미컬사 제조
- [0059] 4032D: 나프탈렌형 에폭시 수지, DIC사 제조
- [0060] <성분 D>
- [0061] 노바큐어 3941: 이미다졸 변성체를 핵으로 하고 그 표면을 폴리우레탄으로 피복하여 이루어지는 마이크로캡슐형 잠재성 경화제, 아사히 화성 이머티리얼즈사 제조
- [0062] 2E4MZ: 2-에틸-4-메틸이미다졸(잠재성이 없는 이미다졸)
- [0063] <성분 E>
- [0064] 디쿠릴퍼옥사이드: (반감기가 1분간이 되기 위한 분해 온도가 175℃)
- [0065] 디라우로일퍼옥사이드: (반감기가 1분간이 되기 위한 분해 온도가 116℃)
- [0066] [열경화성 접착제 조성물의 조제]
- [0067] 표 1에 나타내는 각 성분을 표 1에 나타내는 질량이 되도록 칭량하고, 톨루엔 및 아세트산 에틸을 포함하는 유기 용제 중에 균일하게 혼합함으로써, 열경화성 접착제 조성물(열경화성 접착층 형성용 도료)을 조제했다.
- [0068] [열경화성 시트의 제작]
- [0069] 얻어진 열경화성 접착제 조성물을, 박리 처리가 실시된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름에 도포하고, 50~130℃의 건조로 중에서 건조함으로써, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름과, 두께 25 μm의 열경화성 접착층을 갖는 열경화성 접착 시트를 제작했다.
- [0070] [평가]
- [0071] <열경화성 접착층 형성용 도료의 도포성(필름의 상태)의 평가>
- [0072] 상술한 열경화성 시트의 제작 시, 열경화성 접착제 조성물의 도포성에 대하여, 이하의 기준에 따라 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0073] A: 접착제 조성물의 상용성이 양호하여, 필름 상태로 후술하는 평가를 행하는 것이 가능
- [0074] B: 접착제 조성물의 상용성이 나빠, 필름 상태로 후술하는 평가를 행하는 것이 불가능
- [0075] <유전율>
- [0076] 실시예 및 비교예에서 제작한 열경화성 접착 시트끼리를 라미네이트하여, 두께 1mm의 시험편을 제작한 후, 이 시험편을, 180℃, 1.0MPa의 조건에서 1시간 열경화시켜, 평가용 시험편을 제작했다. 이 평가용 시험편에 대하여, 유전율 측정 장치(AET사 제조)를 이용하여, 측정 온도 23℃, 측정 주파수 10GHz에 있어서의 유전율을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0077] A: 유전율이 2.3 미만
- [0078] B: 유전율이 2.3 이상, 2.4 미만

- [0079] C: 유전율이 2.4 이상, 2.6 미만
- [0080] D: 유전율이 2.6 이상
- [0081] <유전 탄젠트>
- [0082] 상술한 유전율의 측정과 동일한 방법으로, 평가용 시험편에 대하여 유전 탄젠트를 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0083] A: 유전 탄젠트가 0.002 미만
- [0084] B: 유전 탄젠트가 0.002 이상, 0.0035 미만
- [0085] C: 유전 탄젠트가 0.0035 이상, 0.005 미만
- [0086] D: 유전 탄젠트가 0.005 이상
- [0087] <박리 강도>
- [0088] 얻어진 열경화성 접착 시트를 소정의 크기의 직사각형(2cm×5cm)으로 커트하고, 그 커트한 열경화성 접착층을 2cm×7cm×50 $\mu$ m 두께의 액정 폴리머 필름에 100 $^{\circ}$ C로 설정한 라미네이터로 가부착한 후, 기재(폴리에틸렌테레프탈레이트 필름)를 제거하여 열경화성 접착층을 노출시켰다. 노출한 열경화성 접착층에 대하여, 같은 크기의 동박 적층판(두께 12 $\mu$ m의 압연 동박과 두께 50 $\mu$ m의 액정 폴리머 필름으로 이루어지는 CCL)의 압연 동박면(조면화 처리를 행하고 있지 않은 면)을 위로부터 겹치고, 180 $^{\circ}$ C, 1.0MPa의 조건에서 1시간 열경화시켰다. 이에 의하여, 샘플을 제작했다.
- [0089] 얻어진 샘플에 대하여, 박리 속도 50mm/min로 90도 박리 시험을 행하고, 떼어 낼 때에 필요로 한 힘(초기의 박리 강도 및 신뢰성 시험 후의 박리 강도)을 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0090] [초기(상술한 180 $^{\circ}$ C, 1.0MPa의 조건에서의 열경화 후에 그대로 측정)]
- [0091] A: 박리 강도가 8N/cm 이상
- [0092] B: 박리 강도가 6N/cm 이상, 8N/cm 미만
- [0093] C: 박리 강도가 4N/cm 이상, 6N/cm 미만
- [0094] D: 박리 강도가 4N/cm 미만
- [0095] [신뢰성 시험 후(85 $^{\circ}$ C, 상대 습도 85%, 240시간(즉, 상술한 180 $^{\circ}$ C, 1.0MPa의 조건에서의 열경화 후에, 85 $^{\circ}$ C, 상대 습도 85%의 환경에 240시간 투입하고, 꺼내어 3시간 후에 측정)]
- [0096] A: 박리 강도가 7N/cm 이상
- [0097] B: 박리 강도가 5N/cm 이상, 7N/cm 미만
- [0098] C: 박리 강도가 3N/cm 이상, 5N/cm 미만
- [0099] D: 박리 강도가 3N/cm 미만
- [0100] <내열성(땀납 내열성)>
- [0101] 상술한 샘플을 온도 288 $^{\circ}$ C-10초가 되는 땀납 플롯트 시험을 3회 통과시키고, 통과 후의 샘플의 외관을 확인하여, 박리나 부풀어오름이 발생하고 있지 않은지 여부를 하기 기준에 따라 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0102] A: 3회 통과한 후에도 이상 없음
- [0103] B: 2회 통과에서 이상 없음, 3회째에서 박리나 부풀어오름 등의 이상이 발생
- [0104] C: 1회 통과에서 이상 없음, 2회째에서 박리나 부풀어오름 등의 이상이 발생
- [0105] D: 1회째에서 박리나 부풀어오름 등의 이상이 발생
- [0106] <내굴곡성>
- [0107] 얻어진 열경화성 접착 시트를 소정의 크기의 직사각형(1.5cm×12cm)으로 커트하고, 그 커트한 열경화성 접착층

을 1.5cm×12cm×50 μm 두께의 액정 폴리머 필름에 100℃로 설정한 라미네이터로 가부착한 후, 기재(폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름)를 제거하여 열경화성 접착층을 노출시켰다. 노출한 열경화성 접착층에 대하여, MIT 내굴 시험용 FPC-TEG에 겹치고, 180℃, 1.0MPa의 조건에서 1시간 열경화시켰다. MIT 내굴 시험용 TEG(11)의 구성을 도 3에 나타낸다. TEG(11)는, 기재로서의 액정 폴리머 필름(두께 50 μm)과, 압연 동박(두께 12 μm)으로 이루어지는 CCL로부터 구리 배선을 형성한 것이다. MIT 내굴 시험은, 제작한 시험편(12)을, 도 4에 나타내는 구조의 MIT 내절(耐折) 피로 시험기(13)에 세트하여 행했다. 절곡 각도 135°, 절곡 클램프 각도 R=0.38, 시험 속도 175cpm의 조건에서 행했다. 구리 배선이 파단할 때까지의 절곡 횟수를 확인했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0108]

A: 파단까지의 절곡 횟수가 1200회 이상

[0109]

B: 파단까지의 절곡 횟수가 600회 이상, 1200회 미만

[0110]

C: 파단까지의 절곡 횟수가 300회 이상, 600회 미만

[0111]

D: 파단까지의 절곡 횟수가 300회 미만

[0112]

<라이프 평가>

[0113]

열경화성 시트를 상온에서 4개월 보관한 후, 상술한 박리 강도의 평가와 동일한 평가를 행했다. 열경화성 접착 시트를 제작한 직후에 평가를 행한 박리 강도와 비교한 경우의 저하율을 확인했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0114]

A: 박리 강도의 저하가 10% 미만

[0115]

B: 박리 강도의 저하가 10% 이상, 30% 미만

[0116]

C: 박리 강도의 저하가 30% 이상

[0117]

<유리 전이 온도의 측정>

[0118]

제작한 열경화성 접착 시트끼리를 라미네이트하여, 두께 600 μm의 시험편을 제작한 후, 이 시험편을, 180℃, 1.0MPa의 조건에서 1시간 열경화시켜, 평가용 시험편을 제작했다. 이 시험편을 이용하고, 동적 점탄성 측정 장치(TA 인스트루먼트사 제조)를 이용하여, 10℃/분의 속도로, -60℃에서 250℃까지 승온했을 때에 나타나는 유리 전이 온도를 구했다. 또한, 공중합의 고분자나, 다수의 성분의 혼합물의 경우, 복수의 tan δ 피크가 검출되는 경우가 있는데, 그때는 보다 높은 값을 나타내는 tan δ 피크(탄성률의 변화가 보다 큰 쪽)의 온도를 유리 전이 온도로 했다. 결과를 표 1 및 도 5, 6에 나타낸다. 도 5는, 실험예 3의 접착제 조성물을 이용한 열경화성 접착 시트의 유리 전이 온도를 설명하기 위한 그래프이다. 도 5 중, 가로축이 -50℃ 부근과, 140℃ 부근에 tan δ 피크가 검출되었지만, 보다 높은 값을 나타내는 tan δ 피크의 온도(140℃)를 유리 전이 온도로 했다. 도 6은, 실험예 10의 접착제 조성물을 이용한 열경화성 접착 시트의 유리 전이 온도를 설명하기 위한 그래프이다. 도 6 중, 가로축이 -10℃ 부근과, 120℃ 부근에 tan δ 피크가 검출되었지만, 보다 높은 값을 나타내는 tan δ 피크의 온도(-10℃)를 유리 전이 온도로 했다.

표 1

	실험예 1	실험예 2	실험예 3	실험예 4	실험예 5	실험예 6	실험예 7	실험예 8	실험예 9	실험예 10	실험예 11	실험예 12	실험예 13	실험예 14
성분 A	티프텍 H1221 (스티렌 비율 12%)	75	70	0	0	0	0	0	0	0	70	80	80	80
	티프텍 MP10 (스티렌 비율 30%)	0	0	76	86	76	0	0	0	83	0	0	0	0
	티프텍 H1051 (스티렌 비율 42%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	티프텍 H1043 (스티렌 비율 67%)	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0	0	0	0
	SA9000	20	0	0	0	20	0	20	0	0	15	0	0	0
성분 B	S201A	0	23	20	10	0	0	20	0	30	0	0	13	15
	JER828	2	2	2	2	2	2	2	2	2	10	2	2	2
성분 C	4032D	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	노비쿠어 3941	1	1	0	0	0	1	1	1	0	3	1	0	1
성분 D	2EMZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
	디크민퍼옥사이드	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
성분 E	디라양탈파옥사이드	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
유전율	DK	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	DF	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
내열성	Cu/Cu 초기	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Cu/Cu 신뢰성	B	B	A	A	A	C	B	B	A	A	A	B	B
내굴곡성	내열성	A	A	A	A	A	D	B	C	C	A	A	A	A
	내굴곡성	A	A	A	A	A	D	D	D	B	A	A	A	A
박리 강도	박리 강도	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Tg	110	105	140	90	140	160	-20°C	160	-10°C	115	—	105	100

[0119]

[0120]

표 1의 제1 형태를 나타내는 실험예 1, 2, 6, 13, 14의 결과로부터, 접착제 조성물의 합계 100질량부에 대하여, 스티렌 비율이 42% 이하인 스티렌계 엘라스토머(성분 A)를 70~90질량부와, 말단에 라디칼 중합성기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지(성분 B)를 5~25질량부와, 에폭시 수지(성분 C), 에폭시 수지 경화제(성분 D) 및 과산화물(성분 E)을 합계로 10질량부 이하를 함유하는 접착제 조성물은, 열경화 후에도 유전율 및 유전 탄젠트가 낮고, 내굴곡성과 내열성이 양호한 것을 알 수 있었다.

[0121]

또, 제2 형태를 나타내는 실험예 3~6의 결과로부터, 접착제 조성물의 합계 100질량부에 대하여, 스티렌 비율이 42% 이하임과 더불어, 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 관능기를 갖는 스티렌계 엘라스토머(성분 A)를 70~90질량부와, 말단에 라디칼 중합성기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지(성분 B)를 5~25질량부와, 에폭시 수지(성분 C) 및 과산화물(성분 E)을 합계로 10질량부 이하를 함유하는 접착제 조성물도, 열경화 후에도 유전율 및 유전 탄젠트가 낮고, 내굴곡성과 내열성이 양호한 것을 알 수 있었다.

[0122]

실험예 7의 결과로부터, 스티렌계 엘라스토머의 스티렌 비율을 42% 초과로 하면, 내굴곡성 및 박리 강도를 양호

하게 하는 것이 곤란한 것을 알 수 있었다.

- [0123] 실험예 8의 결과로부터, 과산화물을 함유하지 않는 조성물에서는, 가열에 의하여 변성 폴리페닐렌에테르 수지가 실질적으로 가교하지 않기 때문에, 내열성을 양호하게 하는 것이 곤란한 것을 알 수 있었다.
- [0124] 실험예 9의 결과로부터, 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 함유량을 25질량부 초과로 하면, 내굴곡성이 뒤떨어지는 것을 알 수 있었다.
- [0125] 실험예 10의 결과로부터, 스티렌계 엘라스토머의 함유량을 90질량부 초과로 하면, 상대적으로 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 함유량이 적어지기 때문에, 내열성을 양호하게 하는 것이 곤란한 것을 알 수 있었다.
- [0126] 실험예 11의 결과로부터, 에폭시 수지, 에폭시 수지 경화제 및 과산화물의 합계량을 10질량부 초과로 하면, 유전 탄젠트를 낮게 하는 것이 곤란한 것을 알 수 있었다.
- [0127] 실험예 12의 결과로부터, 말단에 수산기를 갖는 폴리페닐렌에테르 수지를 이용하면, 필름의 상태가 나뉘기 때문에, 유전율, 유전 탄젠트, 박리 강도, 내열성, 내굴곡성의 평가를 행할 수 없었다.
- [0128] 실험예의 결과로부터, 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 함유량을 10~20질량부로 함으로써, 유전율 및 유전 탄젠트가 낮고, 내굴곡성이 보다 양호하며, 또한 내열성도 보다 양호한 것을 알 수 있었다.
- [0129] 실험예의 결과로부터, 스티렌계 엘라스토머의 스티렌 비율을 30% 이하로 함으로써, 유전 특성, 박리 강도, 내열성 및 내굴곡성을 보다 양호하게 할 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [0130] 실험예의 결과로부터, 잠재성이 있는 에폭시 수지 경화제를 이용하거나, 스티렌계 엘라스토머에 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진하는 관능기를 도입함으로써, 상온에서의 보관성이 양호해지는 것을 알 수 있었다.
- [0131] 또, 실험예의 결과로부터, 반감기가 1분간이 되기 위한 분해 온도가 170℃ 이상인 유기 과산화물을 이용함으로써, 상온에서의 보관성이 보다 양호해지는 것을 알 수 있었다.
- [0132] 실험예 3~5의 결과로부터, 10GHz에 있어서 유전율(Dk)이 2.3 이하, 유전 탄젠트(Df)가 0.002 미만으로 매우 낮은 값을 나타냄에도 불구하고, 액정 폴리머 필름과 조면화 처리를 실시하고 있지 않은 압연 동박에 대하여 8N/cm 이상의 매우 높은 접착 강도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

**부호의 설명**

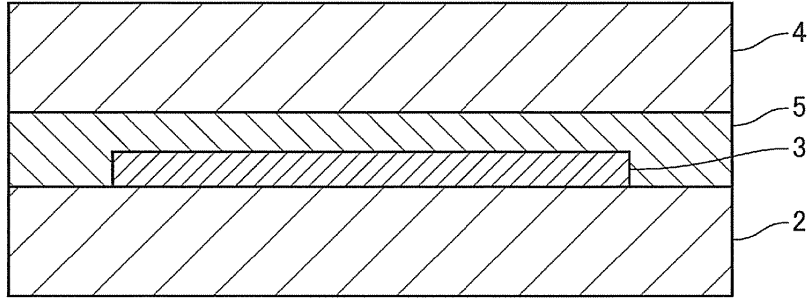
- [0133] 1 프린트 배선판
- 2 액정 폴리머 필름
- 3 동박
- 4 액정 폴리머 필름
- 5 접착제 조성물로 이루어지는 경화물층
- 6 프린트 배선판
- 7 폴리이미드층
- 8 동박
- 9 구리 도금층
- 10 커버레이
- 11 TEG
- 12 시험편
- 13 MIT 내열 피로 시험기
- 14 플런저
- 15 상부 척
- 16 회전 척

17 절곡 피스

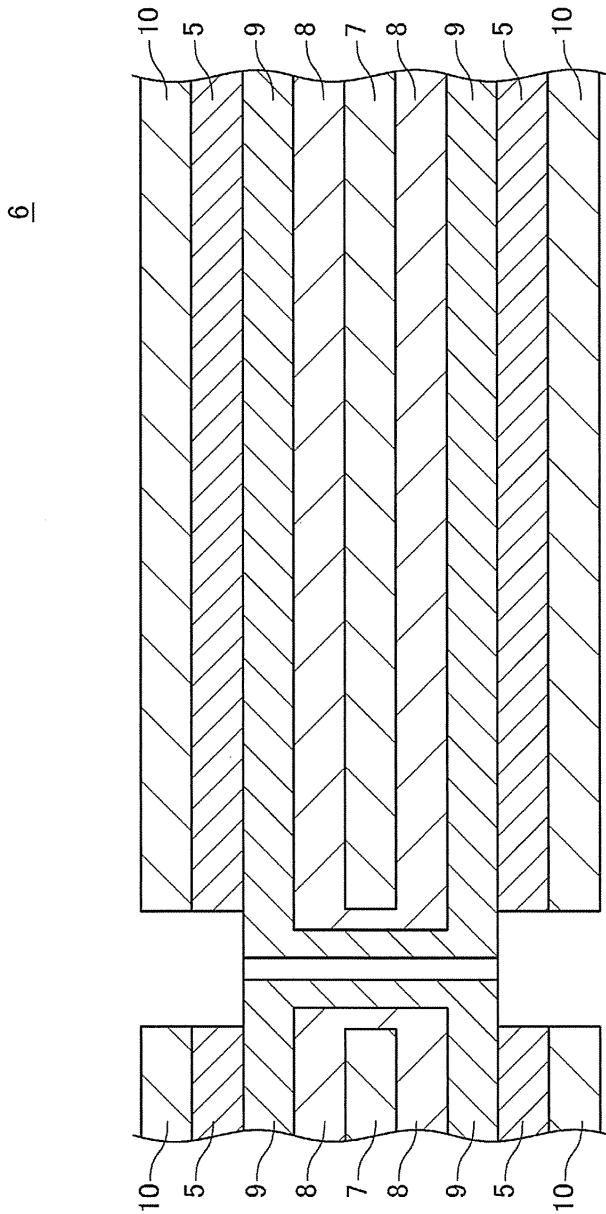
도면

도면1

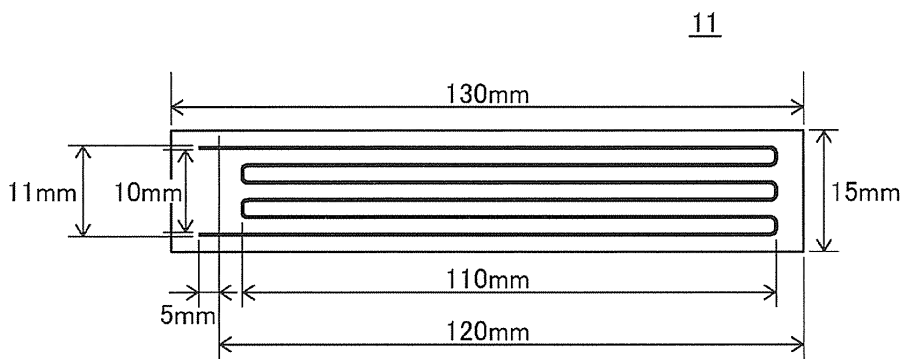
1



도면2

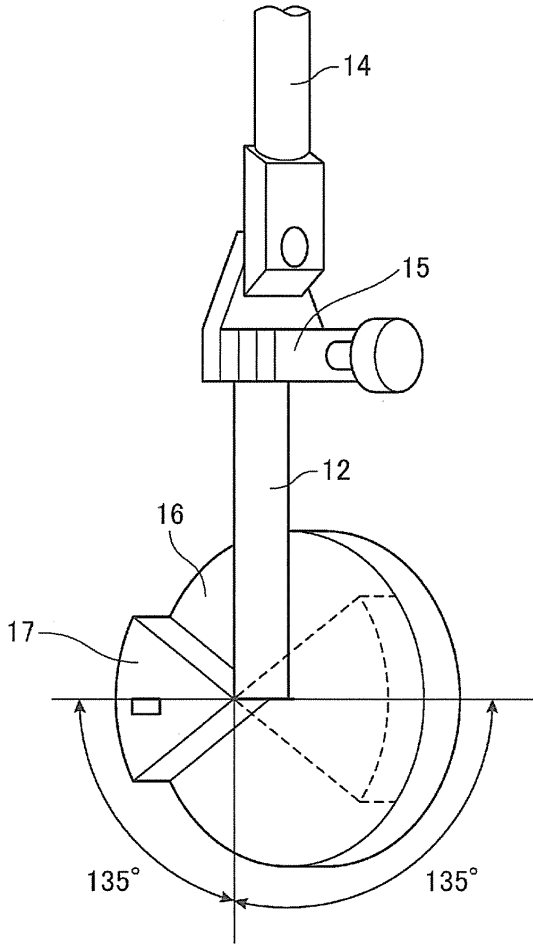


도면3

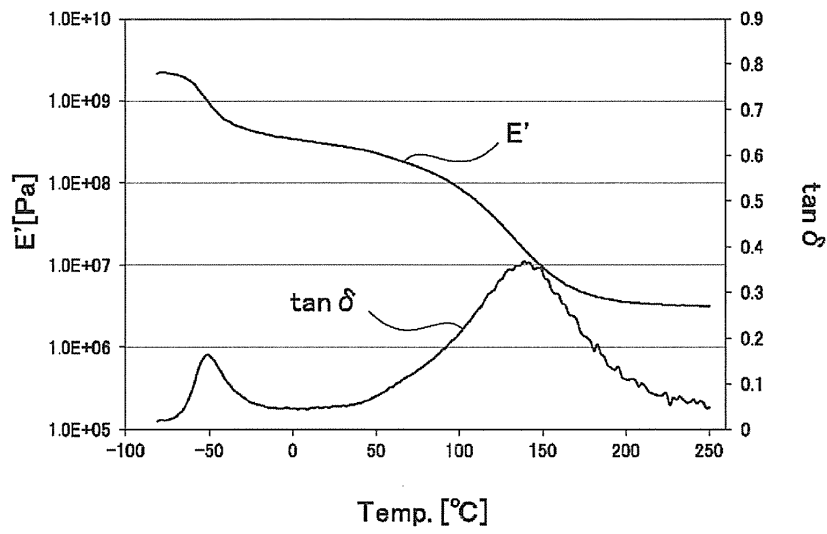


도면4

13



도면5



도면6

