

(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1月11日(11.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/009969 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 177/12 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/024689

(22) 国際出願日: 2023年7月3日(03.07.2023)

(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 2022-109188 2022年7月6日(06.07.2022) 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1丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安藤 勝 (ANDO, Masaru); 〒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). 鳥居 雅弘 (TORII, Masahiro); 〒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). 岩田 愛 (IWATA, Ai); 〒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); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, BONDING FILM, LAMINATE WITH ADHESIVE COMPOSITION LAYER, LAMINATE, AND ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELD FILM

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、ボンディングフィルム、接着剤組成物層付き積層体、積層体、及び、電磁波シールドフィルム

(57) Abstract: This adhesive composition includes: a polyester polyamide resin (A) that has a polyester portion and a polyamide portion; and an epoxy resin (B). There are 1-60 parts by mass of the epoxy resin (B) per 100 parts by mass of the polyester polyamide resin (A).

(57) 要約: 本開示の接着剤組成物は、ポリエステル部分とポリアミド部分を有するポリエステルポリアミド樹脂 (A) と、エポキシ樹脂 (B) とを含む。前記ポリエステルポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対し、前記エポキシ樹脂 (B) の量が1質量部~60質量部である。



WO 2024/009969 A1

明 細 書

発明の名称：

接着剤組成物、ボンディングフィルム、接着剤組成物層付き積層体、積層体、及び、電磁波シールドフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物、ボンディングフィルム、接着剤組成物層付き積層体、積層体、及び、電磁波シールドフィルムに関する。

背景技術

[0002] フレキシブルプリント配線板は、限られたスペースでも立体的且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。近年、電子機器の小型化、軽量化等に伴い、フレキシブルプリント配線板の関連製品は多様化して、その需要が増大している。このような関連製品としては、ポリイミドフィルムに銅箔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又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等がある。フレキシブル銅張積層板を製造する場合、ポリイミドフィルムと銅箔とを接着させるために、通常、接着剤が用いられる。

[0003] 従来の接着剤組成物、又は、従来の積層体としては、特許文献1～6に記載の方法が知られている。

特許文献1には、接着剤が記載されている。特許文献1に記載の接着剤は、酸価が100～2000当量/tであるポリエステルアミド樹脂(A)とエポキシ化合物(B)からなる。

[0004] 特許文献2には、TAB用接着テープが記載されている。特許文献2に記載の接着テープは、有機絶縁フィルム上に、少なくとも、ポリアミド樹脂とエポキシ樹脂とフェノール樹脂を含有する接着層を設けてなる。該接着層の100℃における弾性率が200～500MPaであり、且つ、180℃に

おける弾性率が10～100MPaである。

[0005] 特許文献3には、接着剤樹脂組成物が記載されている。特許文献3に記載の接着剤樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂及び硬化剤を含む硬化成分と、(B) 非プロトン性溶媒に可溶なポリアミドと、(C) 難燃剤と、(D) 溶媒とを含む。前記エポキシ樹脂がフェノールアラルキル型のエポキシ樹脂を含む。前記溶媒が非プロトン性溶媒で構成される。前記(A)成分及び前記(B)成分の合計重量に対する前記(A)成分の重量分率が41～70重量%である。

[0006] 特許文献4には、熱硬化性接着組成物が記載されている。特許文献4に記載の熱硬化性接着組成物は、ガラス転移温度が5℃以上である(メタ)アクリルポリマーと、液状エポキシ樹脂と、固形樹脂と、末端に反応性官能基を有するポリアミドエラストマーと、エポキシ樹脂硬化剤とを含有する。前記固形樹脂は、固形エポキシ樹脂、固形フェノール樹脂から選択される1種以上である。前記固形樹脂は、前記液状エポキシ樹脂と相溶性を示す。前記固形樹脂は、50℃以上100℃以下の軟化点を有する。

[0007] 特許文献5には、ポリエステルアミド樹脂組成物が記載されている。特許文献5に記載のポリエステルアミド樹脂組成物は、特定構造のポリアミド繰り返し単位を有するポリエステルアミド樹脂1～50重量部と、正又は負の電極活物質99～50重量部と、を含有する。

[0008] 特許文献6には、接着剤組成物が記載されている。特許文献6に記載の接着剤組成物は、ポリエーテルエステルアミド100重量部に対し、スチレン-イソブチレン-スチレン系オレフィンエラストマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン系オレフィンエラストマー及びこれらの無水マレイン酸変性物のうちの1種又は2種以上を総量で1～300重量部含有してなる。

[0009] 特許文献1：特開2006-152015号公報
特許文献2：特開2009-40814号公報
特許文献3：特開2012-25888号公報

特許文献4：特開2015-193683号公報

特許文献5：特開2010-31099号公報

特許文献6：国際公開第2012/011265号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] フレキシブルプリント配線板等のはんだリフロー工程では、急激な加熱を行うと、用いられる接着剤の吸湿や分解ガスにより、外観異常（例えば、膨れ等）又は強度低下を生じることがある。そのため、通常、はんだリフロー工程の直前に乾燥処理を行う。しかし近年、生産性向上のために、この乾燥処理を必要としない接着剤が求められている。フレキシブル配線板等の使用環境から、高温高湿下に長期保管後も強度等が低下しない接着剤が求められる。

[0011] 本発明が解決しようとする課題は、得られる硬化物が、常湿環境下においてもはんだ耐熱性に優れ、かつ長期の耐湿熱性にも優れる接着剤組成物を提供することである。

本発明が解決しようとする他の課題は、前記接着剤組成物を用いたボンディングフィルム、接着剤組成物層付き積層体、積層体又は電磁波シールドフィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 前記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> ポリエステル部分とポリアミド部分を有するポリエステルポリアミド樹脂（A）と、

エポキシ樹脂（B）と

を含み、

前記ポリエステルポリアミド樹脂（A）100質量部に対し、前記エポキシ樹脂（B）の量が1質量部～60質量部である

接着剤組成物。

<2> 前記ポリエステルポリアミド樹脂（A）のアミン価が、1.0m

g KOH/g ~ 12.0 mg KOH/g である前記<1>に記載の接着剤組成物。

<3> 前記ポリエステルポリアミド樹脂(A)の前記ポリエステル部分が、炭素数6~22の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6~22の芳香族ジカルボン酸及び/又は炭素数6~22の脂環式ジカルボン酸と、炭素数2~54の脂肪族ジオール、炭素数2~54の芳香族ジオール又は炭素数2~54の脂環式ジオールとの重縮合物であり、

前記ポリエステルポリアミド樹脂(A)の前記ポリアミド部分が、炭素数6~22の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6~22の芳香族ジカルボン酸及び/若しくは炭素数6~22の脂環式ジカルボン酸並びに/又は炭素数20~48の二量化脂肪族二酸を含むジカルボン酸と、炭素数6~44の芳香族及び/又は炭素数6~44の脂環式骨格を有するジアミンとの重縮合物である前記<1>又は<2>に記載の接着剤組成物。

<4> ポリウレタン樹脂(C)を更に含む前記<1>~<3>のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

<5> 硬化物を23℃の水に24時間浸漬させたときの吸水率が、3%以下である前記<1>~<4>のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

<6> 導電性フィラー(D)を更に含む前記<1>~<5>のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

<7> 前記導電性フィラー(D)の含有量が、前記接着剤組成物における前記ポリエステルポリアミド樹脂(A)、前記エポキシ樹脂(B)及び任意成分として含有してもよいポリエステルウレタン樹脂(C)の合計量100質量部に対して、10質量部~350質量部である前記<6>に記載の接着剤組成物。

<8> アルコキシシリル基を有するイミダゾール系化合物(E)を更に含む前記<1>~<7>のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

<9> 導電性を有しない無機フィラー(F)を更に含む前記<1>~<8>のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

<10> 導電性を有しない有機フィラー（G）を更に含む前記<1>～<9>のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

<11> 前記<1>～<10>のいずれか1つに記載の接着剤組成物を一部硬化してなるBステージ状の接着剤組成物層と、前記接着剤組成物層の少なくとも一方の面に接する離型フィルムとを備えるボンディングフィルム。

<12> 接着剤組成物層と、前記接着剤組成物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、

前記接着剤組成物層が、前記<1>～<10>のいずれか1つに記載の接着剤組成物の未硬化物からなる接着剤組成物層、前記接着剤組成物の一部が硬化してなるBステージ状の接着剤組成物層、又は前記接着剤組成物が硬化してなる硬化層である、接着剤組成物層付き積層体。

<13> 前記<1>～<10>のいずれか1つに記載の接着剤組成物を硬化してなる硬化層を備える積層体。

<14> 前記<1>～<10>のいずれか1つに記載の接着剤組成物を硬化してなる硬化層を備える電磁波シールドフィルム。

発明の効果

[0013] 本発明の一実施形態によれば、得られる硬化物が、常湿環境下においてもはんだ耐熱性に優れ、かつ長期の耐湿熱性にも優れる接着剤組成物を提供することができる。

本発明の一実施形態によれば、前記接着剤組成物を用いたボンディングフィルム、接着剤組成物層付き積層体、積層体又は電磁波シールドフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する前記複数の物質の合計量を意味する。

本開示において、「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本明細書において、「(メタ)アクリル」はアクリル及びメタクリルの双方、又は、いずれかを表す。

本明細書における化合物の一部において、炭化水素鎖を炭素(C)及び水素(H)の記号を省略した簡略構造式で記載する場合もある。

以下において、本開示の内容について詳細に説明する。

[0015] (接着剤組成物)

本開示の接着剤組成物は、ポリエステル部分とポリアミド部分を有するポリエステルポリアミド樹脂(A)と、エポキシ樹脂(B)とを含む。ポリエステルポリアミド樹脂(A)100質量部に対し、エポキシ樹脂(B)の量が1質量部～60質量部である。

本開示の接着剤組成物は、ポリイミド接着用又は金属接着用接着剤組成物として好適に用いることができ、ポリイミドと金属との接着用接着剤組成物として特に好適に用いることができる。

[0016] 従来の接着剤組成物の硬化物は、常湿環境下において、はんだ耐熱性が十分でないことを本発明者らは見出した。前述したように、高温高湿下に長期保管後も強度等が低下しない接着剤組成物が求められている。

本発明者らが鋭意検討した結果、ポリエステル部分とポリアミド部分を有するポリエステルポリアミド樹脂（A）と、エポキシ樹脂（B）とを含み、ポリエステルポリアミド樹脂（A）100質量部に対し、エポキシ樹脂（B）の量が1質量部～60質量部であることにより、得られる硬化物が、常湿環境下においてもはんだ耐熱性に優れ、かつ長期の耐湿熱性にも優れる接着性組成物を提供できることを見出した。

この効果の詳細な機構は不明であるが、以下の理由によると推測される。ポリエステルポリアミド樹脂（A）とエポキシ樹脂（B）とが互いに協奏的に作用し、互いに補完し合う。更に、ポリエステルポリアミド樹脂（A）を構成するポリエステル部分により、樹脂の疎水性が向上し、耐湿性が向上する。そのため、得られる硬化物は、吸湿率が低い。得られる硬化物の吸水は、高温高湿下であっても、長期にわたって抑制される。得られる硬化物の接着性も長期にわたり維持される。得られる硬化物は、常湿環境下においてもはんだ耐熱性に優れ、かつ長期の耐湿熱性にも優れる。

[0017] 本開示の接着剤組成物は、ポリエステル部分とポリアミド部分を有するポリエステルポリアミド樹脂（A）と、エポキシ樹脂（B）とを含む。ポリエステルポリアミド樹脂（A）100質量部に対し、エポキシ樹脂（B）の量が1質量部～60質量部である。本開示の接着剤組成物は、上記の構成を有することにより、接着性、及び、貯蔵安定性にも優れる。

[0018] 以下、本開示について詳細に説明する。

本明細書においては、「ポリエステルポリアミド樹脂（A）」等を「成分（A）」等ともいう。

[0019] <ポリエステルポリアミド樹脂（A）>

本開示の接着剤組成物は、ポリエステルポリアミド樹脂（A）を含有する

。

ポリエステルポリアミド樹脂（A）は、ポリエステル部分とポリアミド部分とを含む。

ポリエステル部分は、2以上のエステル結合を有する。ポリアミド部分は、2以上のアミド結合を有する。ポリエステル部分とポリアミド部分とは、エステル結合またはアミド結合を介して結合してよい。ポリエステルポリアミド樹脂（A）は、2以上のエステル結合と2以上のアミド結合とを有する樹脂であればよい。ポリエステルポリアミド樹脂（A）は、ポリエステル鎖と2以上のアミド結合とを有する樹脂、ポリアミド鎖と2以上のエステル結合とを有する樹脂、ポリエステル鎖とポリアミド鎖とを有する樹脂などであることが好ましい。ポリエステル鎖の重量平均分子量は、1,000以上であってよい。ポリアミド鎖の重量平均分子量は、1,000以上であってよい。ポリエステル鎖及びポリアミド鎖の各々の重量平均分子量の上限は特に限定されるものではなく、例えば150,000以下であってよい。

ポリエステルポリアミド樹脂（A）は、その原料として、ポリカルボン酸と、ポリオールと、ポリアミンとを少なくとも反応させてなる樹脂であることが好ましく、ジカルボン酸と、ジオールと、ジアミンとを少なくとも反応させてなる樹脂であることがより好ましい。

ポリエステルポリアミド樹脂（A）は、直鎖状の樹脂であることが好ましい。

ポリエステルポリアミド樹脂（A）は、芳香環を有しないことが好ましい。直鎖状で、芳香環を有しないポリエステルポリアミド樹脂（A）を用いることで、熱プレスや熱ラミネートでの加工性を向上できる。

[0020] ポリエステルポリアミド樹脂（A）におけるポリエステル部分は、酸成分とアルコール成分とから形成されることが好ましい。

酸成分としては、多価カルボン酸化合物が好ましく、ジカルボン酸化合物がより好ましい。酸成分としては、スルホカルボン酸化合物等も用いることができる。更に、酸成分としては、脂肪族酸が好ましく挙げられる。

アルコール成分としては、多価アルコール化合物が好ましく、ジオール化

合物がより好ましい。

前記ポリエステル部分は、ヒドロキシカルボン酸化合物により形成されていてもよい。

[0021] 芳香族酸としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、及び芳香族オキシカルボン酸等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、スルホン酸基及びスルホン酸塩基の少なくとも一方を有しない芳香族ジカルボン酸、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。

スルホン酸基及びスルホン酸塩基の少なくとも一方を有しない芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、及び5-ヒドロキシイソフタル酸等が挙げられる。

スルホン酸基又はスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸としては、例えば、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸、スルホテレフタル酸、それらの金属塩、及びそれらのアンモニウム塩等が挙げられる。

芳香族オキシカルボン酸としては、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、及び4,4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)バレリック酸等を挙げられる。

前記酸成分は、樹脂合成時においては、エステル等の酸化合物の誘導体であってもよい。

[0022] 脂肪族酸成分としては、例えば、脂環族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

脂環族ジカルボン酸としては、例えば、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、及び1,2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物などが挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライ

ン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、及びダイマー酸など等を挙げられる。

これらの中でも、はんだ耐久性、及び、接着性の観点から、酸成分としては、アゼライン酸、及び／又は、ダイマー酸を含むことが好ましく、アゼライン酸を含むことが特に好ましい。

はんだ耐久性、及び、接着性の観点から、酸成分としては、炭素数6～22の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6～22の芳香族ジカルボン酸又は炭素数6～22の脂環式ジカルボン酸が好ましく、炭素数6～22の脂肪族ジカルボン酸又は炭素数6～22の脂環式ジカルボン酸がより好ましい。

[0023] 多価アルコール成分としては、脂肪族ジオール化合物、脂環族ジオール化合物、芳香族含有ジオール化合物、及びエーテル結合含有ジオール化合物などが好ましく挙げられる。

脂肪族ジオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサレンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ジメチロールヘプタン、及び2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール等を挙げられる。

脂環族ジオール化合物としては、例えば、1, 4-シクロヘキサレンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメチロール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物等を挙げられる。

芳香族含有ジオール化合物としては、例えば、パラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、1, 4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物等の、ビスフェノール類の2つのフェノール性水酸

基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ1～数モル付加して得られるグリコール類等が挙げられる。

エーテル結合含有ジオール化合物としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールエチレンオキサイド付加物、及びネオペンチルグリコールプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

これらジオールの中でも、側鎖を有するジオール（例えば、ネオペンチルグリコールや2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等）が、エポキシ樹脂等との相溶性及び溶液安定性の理由で好ましい。

すなわち、ポリエステルポリアミド樹脂（A）を構成するジオール成分は、エポキシ樹脂等との相溶性及び溶液安定性の観点から、側鎖を有するジオールを含むことが好ましい。

側鎖を有するジオールにおける側鎖は、好ましくはアルキル基であり、アルキル基の炭素数は、例えば、1、2、3、4、5の何れかであってよい。これは、以降で記載される側鎖を有するジオールにおいても同様である。

側鎖を有するジオールとしては、例えば、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、及び、2,2-ジメチロールプロピオン酸などが挙げられる。

[0024] ポリエステル原料として、分子構造の中にヒドロキシ基とカルボキシ基とを有するヒドロキシカルボン酸化合物を使用することができる。当該ヒドロキシカルボン酸化合物としては、例えば、5-ヒドロキシイソフタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシフェニルアルコール、p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、及び4,4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)バレリク酸等が挙げられる。

[0025] ポリエステルポリアミド樹脂（A）のポリエステル部分を構成する成分に、必要により分岐骨格を導入する目的で、3官能以上のポリカルボン酸類及

び／又はポリオール類を共重合してもよい。3官能以上のポリカルボン酸類及び／又はポリオール類の量は、ポリエステル部分を構成する全酸成分又は全多価アルコール成分に対し、0.1モル%～5モル%程度である。特に硬化剤と反応させて硬化層を得る場合、分岐骨格を導入することにより、樹脂の末端基濃度（反応点）が増え、架橋密度が高い、硬化層を得ることができる。

3官能以上のポリカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸（PMDA）、オキシジフタル酸二無水物（ODPA）、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）、3, 3', 4, 4' -ジフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（DSDA）、4, 4' -（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（6FDA）、2, 2' -ビス〔（ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン二無水物（BSAA）などが挙げられる。3官能以上のポリオールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

3官能以上のポリカルボン酸及び／又はポリオールの量は、全酸成分又は全多価アルコール成分に対し、好ましくは0.1モル%～5モル%、より好ましくは0.1モル%～3モル%である。

中でも、ポリエステルポリアミド樹脂（A）のポリエステル部分は、はんだ耐熱性、及び、接着性の観点から、炭素数6～22の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6～22の芳香族ジカルボン酸及び／又は炭素数6～22の脂環式ジカルボン酸と、炭素数2～54の脂肪族、炭素数2～54の芳香族又は炭素数2～54の脂環式ジオールとの重縮合物であることが好ましい。

[0026] 本開示において、「炭素数6～22の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6～22の芳香族ジカルボン酸及び／又は炭素数6～22の脂環式ジカルボン酸」

は、

炭素数 6 ~ 22 の脂肪族ジカルボン酸、炭素数 6 ~ 22 の芳香族ジカルボン酸及び炭素数 6 ~ 22 の脂環式ジカルボン酸と、

炭素数 6 ~ 22 の脂肪族ジカルボン酸及び炭素数 6 ~ 22 の芳香族ジカルボン酸と、

炭素数 6 ~ 22 の脂肪族ジカルボン酸及び炭素数 6 ~ 22 の脂環式ジカルボン酸と、

炭素数 6 ~ 22 の芳香族ジカルボン酸及び炭素数 6 ~ 22 の脂環式ジカルボン酸と、

炭素数 6 ~ 22 の脂肪族ジカルボン酸と、

炭素数 6 ~ 22 の芳香族ジカルボン酸と、

炭素数 6 ~ 22 の脂環式ジカルボン酸と、

を包含する。

本開示において、「炭素数 2 ~ 54 の脂肪族ジオール、炭素数 2 ~ 54 の芳香族ジオール又は炭素数 2 ~ 54 の脂環式ジオール」は、

炭素数 2 ~ 54 の脂肪族ジオールと、

炭素数 2 ~ 54 の芳香族ジオールと、

炭素数 2 ~ 54 の脂環式ジオールと、

を包含する。

[0027] ポリエステルポリアミド樹脂 (A) のポリエステル部分には、必要によりカルボキシ基を導入する目的で、酸付加が行われていてもよい。酸付加の量は、ポリエステル部分を構成する全酸成分又は全多価アルコール成分に対し、0.1モル%~10モル%程度である。酸付加にモノカルボン酸、ジカルボン酸、多官能カルボン酸化合物を用いると、エステル交換により分子量の低下が起こるおそれがある。そのため、酸付加に酸無水物を用いることが好ましい。

酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、オルソフタル酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル

酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸（PMDA）、オキシジフタル酸二無水物（ODPA）、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）、3, 3', 4, 4' -ジフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（DSDA）、4, 4' -（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（6FDA）、2, 2' -ビス〔（ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン二無水物（BSAA）などが挙げられる。

酸付加の方法は、例えば、ポリエステル重縮合後、バルク状態で直接行う方法、及び、ポリエステルの溶液化し付加する方法等が挙げられる。バルク状態での反応速度は、速い。しかしながら、バルク状態での反応では、ポリエステルポリアミド樹脂（A）のポリエステル部分に多量に酸付加を行うとゲル化が起こることがあり、かつバルク状態での反応温度は、高温である。そのため、バルク状態での反応では、酸素ガスを遮断し酸化を防ぐなどの注意が必要である。溶液状態での酸付加では、反応は遅いが、ポリエステルポリアミド樹脂（A）のポリエステル部分に多量のカルボキシ基を安定に導入することができる。

[0028] ポリエステルポリアミド樹脂（A）におけるポリアミド部分は、酸成分とアミン成分とから形成されることが好ましい。

酸成分としては、多価カルボン酸化合物が好ましく、ジカルボン酸化合物がより好ましい。酸成分としては、スルホカルボン酸化合物、及び脂肪族酸を用いることができる。

酸成分としては、ポリエステル部分の酸成分として前述したものが好ましく挙げられる。

中でも、ポリエステルポリアミド樹脂（A）のポリアミド部分は、はんだ耐熱性、及び、接着性の観点から、炭素数6～22の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6～22の芳香族ジカルボン又は炭素数6～22の脂環式ジカルボン酸及び／又は炭素数20～48の二量化脂肪族二酸を含むジカルボン酸を含

むことが好ましく、炭素数 6～22 の脂肪族ジカルボン酸又は炭素数 6～22 の脂環式ジカルボン酸及び／又は炭素数 20～48 の二量化脂肪族二酸を含むジカルボン酸を含むことがより好ましく、アゼライン酸を含むことが特に好ましい。

前記脂肪族、芳香族又は脂環式ジカルボン酸の炭素数は、6～12 であることが好ましく、8～10 であることがより好ましい。

前記二量化脂肪族二酸の炭素数は、30～48 であることが好ましく、32～40 であることがより好ましい。

[0029] アミン成分としては、ポリアミン化合物が好ましく、ジアミン化合物がより好ましい。

前記ポリアミド部分は、アミノカルボン酸化合物により形成されていてもよい。

[0030] ジアミン化合物としては、ジアミノシクロヘキサン、ピペリジン、イソホロンジアミン、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、o- (又は m-, p-) フェレンジアミン、o- (又は m-, p-) キシレンジアミン、3, 3' - (又は 3, 4' -) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - (又は 3, 4' -) ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - (又は 3, 4' -, 4, 4' -) ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3' - (又は 3, 4' -, 4, 4' -) ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - (又は 3, 4' -, 4, 4' -) ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - (又は 3, 4' -, 4, 4' -) ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス (3-アミノフェニル) プロパン、2, 2' - (3, 4' -ジアミノジフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2- (3, 4' -ジアミノジフェニル) ヘキサフルオロプロパ

ン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3- (又は1, 4-)ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'- (1-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'- (1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'- (1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、及び2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。

[0031] 中でも、アミン成分としては、はんだ耐熱性の観点から、炭素数6~44の芳香族又は炭素数6~44の脂環式骨格を有するジアミンを含むことが好ましく、炭素数6~44の脂環式骨格を有するジアミンを含むことがより好ましく、イソホロンジアミンを含むことが特に好ましい。

前記ジアミンの炭素数は、8~30であることが好ましく、10~24であることがより好ましい。

[0032] 中でも、ポリエステルポリアミド樹脂(A)のポリアミド部分は、はんだ耐熱性、接着性、及び、導電性の観点から、炭素数6~22の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6~22の芳香族ジカルボン酸及び/若しくは炭素数6~22の脂環式ジカルボン酸並びに/又は炭素数20~48の二量化脂肪族二酸を含むジカルボン酸と、炭素数6~44の芳香族及び/又は炭素数6~44の脂環式骨格を有するジアミンとの重縮合物であることが好ましく、炭素数6~22の脂肪族ジカルボン酸又は炭素数6~22の脂環式ジカルボン酸及び/又は炭素数20~48の二量化脂肪族二酸を含むジカルボン酸と、炭素数6~44の脂環式骨格を有するジアミンとの重縮合物であることがより好ましい。

[0033] 本開示において、「炭素数6~22の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6~22の芳香族ジカルボン酸及び/若しくは炭素数6~22の脂環式ジカルボン酸並びに/又は炭素数20~48の二量化脂肪族二酸」は、

炭素数 6～22 の脂肪族ジカルボン酸、炭素数 6～22 の芳香族ジカルボン酸、炭素数 6～22 の脂環式ジカルボン酸及び炭素数 20～48 の二量化脂肪族二酸と、

炭素数 6～22 の脂肪族ジカルボン酸及び炭素数 20～48 の二量化脂肪族二酸と、

炭素数 6～22 の芳香族ジカルボン酸及び炭素数 20～48 の二量化脂肪族二酸と、

炭素数 6～22 の脂環式ジカルボン酸及び炭素数 20～48 の二量化脂肪族二酸と、

炭素数 6～22 の脂肪族ジカルボン酸、炭素数 6～22 の芳香族ジカルボン酸、炭素数 6～22 の脂環式ジカルボン酸と、

炭素数 6～22 の脂肪族ジカルボン酸と、

炭素数 6～22 の芳香族ジカルボン酸と、

炭素数 6～22 の脂環式ジカルボン酸と、

炭素数 20～48 の二量化脂肪族二酸と、

を包含する。

[0034] 前記ポリエステルポリアミド樹脂 (A) の前記ポリエステル部分が、炭素数 6～22 の脂肪族ジカルボン酸、炭素数 6～22 の芳香族ジカルボン酸及び／又は炭素数 6～22 の脂環式ジカルボン酸と、炭素数 2～54 の脂肪族ジオール、炭素数 2～54 の芳香族ジオール又は炭素数 2～54 の脂環式ジオールとの重縮合物であり、

前記ポリエステルポリアミド樹脂 (A) の前記ポリアミド部分が、炭素数 6～22 の脂肪族ジカルボン酸、炭素数 6～22 の芳香族ジカルボン酸及び／若しくは炭素数 6～22 の脂環式ジカルボン酸並びに／又は炭素数 20～48 の二量化脂肪族二酸を含むジカルボン酸と、炭素数 6～44 の芳香族及び／又は炭素数 6～44 の脂環式骨格を有するジアミンとの重縮合物であることが好ましい。

これにより、吸水率が低く、長期の耐湿熱性に優れる接着剤組成物を提供

できる。

[0035] ポリエステルポリアミド樹脂（A）を製造する上で、必要により鎖延長剤を使用してもよい。

鎖延長剤としては、例えば、ポリエステル部分の構成成分として既に記載したジオール化合物、及び1つのカルボキシ基と2つのヒドロキシ基とを有する化合物（例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等）等が挙げられる。

中でも、鎖延長剤としては、導電性の観点から、ジオール化合物が好ましく、側鎖を有するジオール化合物がより好ましく、分岐鎖を有するジオール化合物が特に好ましい。

側鎖を有するジオール化合物は、導電性の観点から、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、及び、2,2-ジメチロールプロピオン酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。側鎖を有するジオール化合物は、ネオペンチルグリコール及び2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物と、2,2-ジメチロールプロピオン酸とを含むことが特に好ましい。

鎖延長剤として、ポリアミン化合物を使用してもよい。

[0036] ポリエステルポリアミド樹脂（A）の製造方法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、ポリカルボン酸、ポリオール及びポリアミン、必要により前記鎖延長剤を一括して反応容器に仕込んでよいし、分割して仕込んでよい。いずれにしても、系内のポリオール及びポリアミンの水酸基価及びアミン価の合計と、ポリカルボン酸のカルボキシ基の合計に対して、カルボキシ基／ヒドロキシ基及びアミノ基の官能基の比率が、好ましくは0.9以上1.1以下、より好ましくは0.98以上1.02以下、特に好ましくは1である。この反応は、溶媒の存在下又は非存在下に反応させることにより製造することができる。溶媒としては、例えば、エステル系溶媒（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酪酸エチルなど）、エ

ーテル系溶媒（例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなど）、ケトン系溶媒（例えば、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、芳香族炭化水素系溶媒（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなど）及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。溶媒としては、環境負荷の低減の観点から、酢酸エチル又はメチルエチルケトンが好ましい。反応装置としては、攪拌装置の具備した反応缶に限らず、ニーダー、二軸押出機のような混合混練装置も使用できる。

エステル化又はアミド化反応を促進させるため、通常のエステル化及び／又はアミド化反応において用いられる触媒（例えば、テトラブトキシチタネート等）を使用することができる。必要に応じ、縮合剤等も用いてもよい。

[0037] ポリエステルポリアミド樹脂（A）におけるポリエステル部分のガラス転移温度（ T_g ）は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $45^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $50^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましく、 $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。

ポリエステルポリアミド樹脂（A）のガラス転移温度（ T_g ）は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $40^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $50^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましく、 $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。

[0038] ポリエステルポリアミド樹脂（A）の重量平均分子量（ M_w ）は、はんだ耐熱性、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $5,000\sim 150,000$ であることが好ましく、 $10,000\sim 100,000$ であることがより好ましく、 $30,000\sim 80,000$ であることが更に好ましく、 $40,000\sim 60,000$ であることが特に好ましい。ポリエステルポリアミド樹脂（A）の数平均分子量（ M_n ）は、はんだ耐熱性、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $1,500\sim 50,000$ であることが好ましく、 $10,000\sim 25,000$ であることがより好ましく、 $13,000\sim 20,000$ であることが更に好ましい。

本開示における樹脂の数平均分子量 (M_n)、及び、重量平均分子量 (M_w) の値は、下記の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、「GPC」ともいう) により測定した分子量をポリスチレン換算した値を意味する。

<測定条件>

装置：東ソー (株) 製型式名「HLC-8320」

カラム：東ソー (株) 製TSK gel SuperMultiporeHZ-M×4本

溶媒：テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

検出器：RI

流速：600 μ L/min

[0039] ポリエステルポリアミド樹脂 (A) のアミン価は、はんだ耐熱性、接着性、及び、導電性の観点から、1.0 mg KOH/g ~ 12.0 mg KOH/g であることが好ましく、3.0 mg KOH/g ~ 11.0 mg KOH/g であることがより好ましく、6.0 mg KOH/g ~ 10.0 mg KOH/g であることが更に好ましく、7.0 mg KOH/g ~ 8.0 mg KOH/g であることが特に好ましい。

本開示における樹脂のアミン価は、JIS K 7237 (1995) に準拠し、電位差測定法により測定及び算出するものとする。

[0040] 本開示の接着剤組成物は、ポリエステルポリアミド樹脂 (A) を、1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

ポリエステルポリアミド樹脂 (A) の含有量は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、接着剤組成物の全固形分量に対し、5質量% ~ 98質量% であることが好ましく、10質量% ~ 95質量% であることがより好ましく、20質量% ~ 90質量% であることが更に好ましく、30質量% ~ 85質量% であることが特に好ましい。

[0041] <エポキシ樹脂 (B)>

本開示の接着剤組成物は、エポキシ樹脂（B）を含有する。

エポキシ樹脂（B）は、接着性や接着後の硬化部における耐熱性等を与える成分である。本開示におけるエポキシ樹脂（B）には、エポキシ基を有する高分子化合物だけでなく、エポキシ基を有する低分子化合物も含まれる。エポキシ樹脂（B）におけるエポキシ基の数は、2以上であることが好ましい。

エポキシ樹脂（B）としては、例えば、グリシジルエステル、グリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

グリシジルエステルとしては、例えば、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ジ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が挙げられる。

グリシジルエーテル類としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル及びそのオリゴマー、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が挙げられる。

ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、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が挙げられる。

エポキシ樹脂（B）としては、難燃性を付与した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、トリスフェノールメタン骨格含有エポキシ樹脂、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、ビフェニル型エポキシ樹脂及びビスフェノールS型エポキシ樹脂等も用いることができる。

中でも、エポキシ樹脂（B）は、接着性、及び、はんだ耐熱性の観点から、トリスフェノールメタン骨格含有エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0042] 本開示においては、硬化後における高い耐熱性を発現させるために、エポキシ樹脂（B）は、1分子中に3個以上のエポキシ基を有する化合物を含むことが好ましい。このような化合物を用いると、1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を用いた場合に比べて、ポリエステルウレタン樹脂（A）と、カルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を有する樹脂（C）との架橋反応性が高くなり、十分な耐熱性が得られる。

エポキシ樹脂（B）における1分子中に3個以上のエポキシ基を有する化合物の含有量は、耐熱性の観点から、エポキシ樹脂（B）の全質量に対し、15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることが特に好ましい。

[0043] 本開示の接着剤組成物は、エポキシ樹脂（B）を、1種単独含有していても、2種以上を含有していてもよい。

エポキシ樹脂（B）の含有量は、前記接着剤組成物におけるポリエステルポリアミド樹脂（A）の含有量100質量部に対して、1質量%～60質量%であり、はんだ耐熱性、接着性、及び、導電性の観点から、2質量%～50質量%であることが好ましく、5質量%～40質量%であることがより好ましく、10質量%～40質量%であることが特に好ましい。

[0044] ポリエステルポリアミド樹脂（A）及びエポキシ樹脂（B）の総量は、はんだ耐熱性、接着性、及び、導電性の観点から、接着剤組成物のフィラーを除く全固形分量に対して、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0045] <ポリウレタン樹脂（C）>

本開示の接着剤組成物は、ポリウレタン樹脂（C）を更に含むことが好ま

しい。これにより、さらに吸水率を低くすることができる。

ポリウレタン樹脂（C）として、ポリエステルポリウレタン樹脂を更に含むことがより好ましい。

ポリウレタン樹脂（C）としては、特に制限はなく、公知のポリウレタン樹脂を用いることができる。ポリウレタン樹脂（C）は、はんだ耐熱性、接着性、及び、導電性の観点から、ポリエステルポリウレタン樹脂であることが好ましい。

ポリエステルポリウレタン樹脂を構成するジイソシアネート成分は、炭素数8～14の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物を含むことが好ましい。

ポリエステルポリウレタン樹脂は、2以上のエステル結合と2つ以上のウレタン結合とを有する樹脂であればよく、ポリエステル鎖と2以上のウレタン結合とを有する樹脂であることが好ましい。

ポリエステルポリウレタン樹脂は、ポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートと、鎖延長剤とを少なくとも反応させてなる樹脂であることが好ましい。ポリエステルポリウレタン樹脂は、ポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートと、ジオール化合物とを少なくとも反応させてなる樹脂であることがより好ましい。

[0046] ポリエステルポリウレタン樹脂におけるポリエステル部分は、酸成分とアルコール成分とから形成されることが好ましい。

酸成分としては、多価カルボン酸化合物が好ましく、ジカルボン酸化合物がより好ましい。酸成分としては、スルホカルボン酸化合物等も用いることができる。更に、酸成分としては、芳香族酸が好ましく挙げられる。

酸成分の具体例としては、ポリエステルポリアミド樹脂（A）において前述した酸成分の具体例が挙げられる。

アルコール成分としては、多価アルコール化合物が好ましく、ジオール化合物がより好ましい。

アルコール成分の具体例としては、ポリエステルポリアミド樹脂（A）に

において前述したアルコール成分の具体例が挙げられる。

前記ポリエステル部分は、ヒドロキシカルボン酸化合物により形成されていてもよい。

ポリエステルポリウレタン樹脂のポリエステル部分を構成する全酸成分の合計量100モル%に対する芳香族酸の量は、接着性、耐熱性及び耐湿熱性の観点から、30モル%以上であることが好ましく、45モル%以上であることがより好ましく、60モル%以上であることが特に好ましい。

[0047] ポリエステルポリウレタン樹脂のポリエステル部分を構成する成分に、必要により分岐骨格を導入する目的で、3官能以上のポリカルボン酸類及び／又はポリオールを共重合してもよい。3官能以上のポリカルボン酸類及び／又はポリオール類の量は、ポリエステル部分を構成する全酸成分又は全多価アルコール成分に対し、0.1モル%～5モル%程度である。特に硬化剤と反応させて硬化層を得る場合、分岐骨格を導入することにより、樹脂の末端基濃度（反応点）が増え、架橋密度が高い、硬化層を得ることができる。

3官能以上のポリカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸（PMDA）、オキシジフタル酸二無水物（ODPA）、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）、3, 3', 4, 4' -ジフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（DSDA）、4, 4' -（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（6FDA）、2, 2' -ビス〔（ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン二無水物（BSAA）などが挙げられる。3官能以上のポリオールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

3官能以上のポリカルボン酸及び／又はポリオールの量は、全酸成分又は全多価アルコール成分に対し、好ましくは0.1モル%～5モル%、より好

ましくは0.1モル%～3モル%である。

[0048] ポリエステルポリウレタン樹脂のポリエステル部分には、必要によりカルボキシ基を導入する目的で、酸付加が行われていてもよい。酸付加の量は、ポリエステル部分を構成する全酸成分又は全多価アルコール成分に対し、0.1モル%～10モル%程度である。酸付加にモノカルボン酸、ジカルボン酸、多官能カルボン酸化合物を用いると、エステル交換により分子量の低下が起こるおそれがある。そのため、酸付加に酸無水物を用いることが好ましい。

酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、オルソフタル酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸(PMDA)、オキシジフタル酸二無水物(ODPA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA)、2,2'-ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物(BSAA)などが挙げられる。

酸付加の方法は、ポリエステル重縮合後、バルク状態で直接行う方法、及び、ポリエステルの溶液化し付加する方法等が挙げられる。バルク状態での反応速度は、速い。しかしながら、バルク状態での反応では、ポリエステルポリアミド樹脂(A)のポリエステル部分に多量に酸付加を行うとゲル化が起こることがあり、かつバルク状態での反応温度は、高温である。そのため、バルク状態での反応では、酸素ガスを遮断し酸化を防ぐなどの注意が必要である。溶液状態での酸付加では、反応は遅いが、ポリエステルポリアミド樹脂(A)のポリエステル部分に多量のカルボキシ基を安定に導入することができる。

[0049] ポリエステルポリウレタン樹脂のポリウレタン部分は、ジイソシアネート

成分から少なくとも構成される。

前記ジイソシアネート成分は、炭素数 8～14 の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物を含む。炭化水素基中のメチレン基は非反応性の結合（例えば、は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ など）で置き換えられてもよい。ジイソシアネート成分における炭素数 8～14 の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物の量は、通常 70 モル%以上であり、好ましくは 90 モル%以上であり、100 モル%であってもよい。

ポリエステルポリウレタン樹脂のポリウレタン部分は、ジイソシアネート成分以外に、1 官能又は 3 官能以上のイソシアネート成分から構成されていてもよい。

前記炭素数 8～14 の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物における炭化水素基の炭素数は、得られる硬化物のはんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、8～12 であることが好ましく、8～10 であることがより好ましい。

前記炭素数 8～14 の炭化水素基を有するジイソシアネート化合物は、得られる硬化物のはんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、脂環式構造を有することが好ましい。

[0050] ポリエステルポリウレタン樹脂においては、接着性の観点から、ポリエステル部分 1 モル当量に対するジイソシアネート成分の量が 5 モル当量～50 モル当量であることが好ましい。言い換えると、ポリエステルポリウレタン樹脂においては、接着性の観点から、ポリエステル部分 1 モル当量に対するウレタン結合の量が 10 モル当量～100 モル当量であることが好ましい。

[0051] ポリエステルポリウレタン樹脂の製造に使用するポリイソシアネートは、ジイソシアネート、その二量体（ウレトジオン）、その三量体（イソシアヌレート、トリオール付加物、ビューレット）等の一種、又は、それらの二種以上の混合物であってもよい。ジイソシアネート成分としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 6

ーナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、メチレンビス（4-シクロヘキシルジイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、及びノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。

中でも、透明性、得られる硬化物のはんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、脂肪族又は脂環族のジイソシアネート化合物が好ましく、脂環族ジイソシアネート化合物が特に好ましい。入手のし易さ、及び、冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、メチレンビス（4-シクロヘキシルジイソシアネート）、又は、ノルボルナンジイソシアネート好ましく、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが特に好ましい。

[0052] ポリエステルポリウレタン樹脂を製造する上で、必要により鎖延長剤を使用してもよい。

鎖延長剤としては、例えば、ポリエステル部分の構成成分として既に記載したジオール化合物、1つのカルボキシ基と2つのヒドロキシ基とを有する化合物（例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等）等が挙げられる。

中でも、鎖延長剤としては、導電性の観点から、ジオール化合物が好ましく、側鎖を有するジオール化合物がより好ましく、分岐鎖を有するジオール化合物が特に好ましい。

側鎖を有するジオール化合物は、導電性の観点から、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、及び、2, 2-ジメチロールプロピオン酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。側鎖を有するジオール化合物は、ネオペンチルグリコール及び2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールよりなる

群から選ばれた少なくとも1種の化合物と、2, 2-ジメチロールプロピオン酸とを含むことが特に好ましい。

鎖延長剤として、ポリアミノ化合物を使用してもよい。一実施形態においては、ポリエステルポリウレタン樹脂は、ウレア結合を含まないものが好ましい場合がある。

[0053] ポリエステルポリウレタン樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、ポリエステルポリオール及びポリイソシアネート、必要により前記鎖延長剤を一括して反応容器に仕込んでよいし、分割して仕込んでよい。いずれにしても、系内のポリエステルポリオール及び鎖延長剤の水酸基価の合計と、ポリイソシアネートのイソシアネート基の合計に対して、イソシアネート基/ヒドロキシ基の官能基の比率が、好ましくは0.9以上1.1以下、より好ましくは0.98以上1.02以下、特に好ましくは1である。この反応は、イソシアネート基に対して不活性な溶媒の存在下又は非存在下に反応させることにより製造することができる。その溶媒としては、エステル系溶媒（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酪酸エチルなど）、エーテル系溶媒（例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなど）、ケトン系溶媒（例えば、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、芳香族炭化水素系溶媒（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなど）及びこれらの混合溶媒が挙げられる。溶媒としては、環境負荷の低減の観点から、酢酸エチル又はメチルエチルケトンが好ましい。反応装置としては、攪拌装置の具備した反応缶に限らず、ニーダー、二軸押出機のような混合混練装置も使用できる。

[0054] ウレタン反応を促進させるため、通常のウレタン反応において用いられる触媒を用いてもよい。このような触媒としては、例えば、錫系触媒（例えば、トリメチルチンラウレート、ジメチルチンジラウレート、トリメチルチンヒドロキサイド、ジメチルチンジヒドロキサイド、スタナスオクトエートなど）、鉛系触媒（例えば、レッドオレート、レッド-2-エチルヘキソエー

トなど) アミン系触媒 (例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、モルホリン、ジアザビスクロオクタン、ジアザビスクロウンデセンなど) 等を使用することができる。

[0055] ポリエステルポリウレタン樹脂におけるポリエステル部分のガラス転移温度 (T_g) は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $45^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $50^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましく、 $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。

ポリエステルポリウレタン樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $40^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $50^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましく、 $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。

[0056] ポリエステルポリウレタン樹脂の数平均分子量 (M_n) は、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $5,000\sim 100,000$ であることが好ましく、 $10,000\sim 80,000$ であることがより好ましく、 $20,000\sim 60,000$ であることが更に好ましく、 $25,000\sim 50,000$ であることが特に好ましい。ポリエステルポリウレタン樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $20,000\sim 400,000$ であることが好ましく、 $40,000\sim 320,000$ であることがより好ましく、 $80,000\sim 240,000$ であることが更に好ましい。

[0057] ポリエステルポリウレタン樹脂におけるウレタン結合1個当たりの分子量は、導電性、及び、耐熱性の観点から、 $200\sim 8,000$ であることが好ましく、 $200\sim 5,000$ であることがより好ましく、 $300\sim 2,000$ であることが更に好ましく、 $400\sim 1,500$ であることが特に好ましく、 $700\sim 1,000$ であることが最も好ましい。

ポリエステルポリウレタン樹脂において、1分子当たり40個のウレタン結合が存在し、数平均分子量が32,000である場合は、ウレタン結合1個あたりの分子量は800 ($32,000/40=800$) である。ポリエ

ステルポリウレタン樹脂が、1分子当たりX個のウレタン結合を有し、数平均分子量がYである場合、ポリエステルポリウレタン樹脂におけるウレタン結合1個当たりの分子量は Y/X となる。原料組成から算出する場合に、ポリエステルポリウレタン樹脂(C)の原料であるポリエステルポリオール1モルに対して反応させたイソシアネート基のモル数を「ポリエステルポリウレタン樹脂におけるウレタン結合の個数」とみなすこともできる。

[0058] ポリウレタン樹脂(C)の酸価(好ましくはポリエステルポリウレタン樹脂の酸価)は、接着性、及び、導電性の観点から、 $0\text{ mg KOH/g} \sim 50\text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $0.1\text{ mg KOH/g} \sim 20\text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $0.1\text{ mg KOH/g} \sim 5\text{ mg KOH/g}$ であることが更に好ましく、 $1.0\text{ mg KOH/g} \sim 5.0\text{ mg KOH/g}$ であることが特に好ましい。

ポリエステルポリウレタン樹脂(C)の酸価は、耐熱性の観点からは、 20 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 5.0 mg KOH/g 以下であることが特に好ましい。

本開示における樹脂の酸価の測定方法は、フェノールフタレイン溶液を指示薬として用い、試料を水酸化カリウムベンジルアルコール溶液で中和滴定して酸価を求める方法である。

[0059] 中でも、ポリエステルポリウレタン樹脂は、接着性、導電性、及び、耐熱性の観点から、数平均分子量が $1,000 \sim 50,000$ のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂を含むことが好ましく、数平均分子量が $2,000 \sim 40,000$ のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂を含むことがより好ましく、数平均分子量が $3,000 \sim 30,000$ のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂を含むことが更に好ましく、数平均分子量が $8,000 \sim 30,000$ のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂を含むことが特に好ましく、数平均分子量が $15,000 \sim 30,000$ のポリエステル構造を有するポリエステルポリウレタン樹脂が最も好ましい。

[0060] 本開示の接着剤組成物は、ポリウレタン樹脂（C）を含有してもよい。ポリウレタン樹脂（C）は、1種単独であってもよいし、2種以上であってもよい。

ポリウレタン樹脂（C）の含有量（好ましくはポリエステルポリウレタン樹脂の含有量）は、はんだ耐熱性、接着性、及び、導電性の観点から、接着剤組成物の全固形分量に対し、1質量%～50質量%であることが好ましく、5質量%～40質量%であることがより好ましく、15質量%～35質量%であることが特に好ましい。

[0061] <導電性フィラー（D）>

本開示の接着剤組成物は、導電性、及び、はんだ耐熱性の観点から、導電性フィラー（G）を更に含むことが好ましい。

導電性フィラーの体積抵抗率は、 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であることが好ましい。

導電性フィラー（D）としては、導電性金属（例えば、金、白金、銀、銅、ニッケルなど）又はその合金からなる金属粒子が好ましく挙げられる。導電性フィラー（D）は、コストダウンの観点から、単一組成の粒子ではない粒子であってもよい。単一組成の粒子ではない粒子（以下、「被覆粒子」ともいう）は、核体と、核体に付着した被覆層とを有する。核体は、金属又は樹脂からなる。被覆層は、導電性が高い素材で形成されている。前記核体は、ニッケル、シリカ、銅及び樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種の材質からなることが好ましく、導電性の金属又はその合金からなることがより好ましい。前記被覆層は、導電性が優れる材質からなる層であることが好ましく、導電性金属又は導電性ポリマーからなる層であることが好ましい。

導電性金属は、例えば、金、白金、銀、錫、マンガン、及び、インジウム等、並びにその合金が挙げられる。導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリアセチレン等が挙げられる。これらの中でも、導電性の面から、銀が好ましい。

酸化インジウムスズ等の導電性金属酸化物、カーボンブラック等も挙げられる。

[0062] 被覆粒子の被覆層の割合は、コスト及び導電性の観点から、核体100質量部に対して、1質量部～40質量部が好ましく、5質量部～30質量部がより好ましい。

[0063] 前記被覆粒子は、被覆層が核体を完全に覆っている粒子であることが好ましい。核体の一部が露出している場合、核体の一部が露出している場合、核体の表面面積に対する核体の被覆層に被覆されている面積の割合は、導電性が維持されやすい観点から、70%以上であることが好ましい。

[0064] 導電性フィラー(D)の形状は、所望の導電性が得られれば限定されない。導電性フィラー(D)の形状は、球状、フレーク状、葉状、樹枝状、プレート状、針状、棒状、又は、ブドウ状が好ましい。

[0065] 導電性フィラー(D)の平均粒子径は、導電性、及び、貯蔵安定性の観点から、1 μ m～100 μ mであることが好ましく、3 μ m～50 μ mであることがより好ましく、4 μ m～15 μ mであることが特に好ましい。

本明細書におけるフィラーの平均粒子径は、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置LS 13320(ベックマン・コールター社製)を使用し、トルネードドライパウダーサンプルモジュールにて、フィラーを測定して得た体積基準の粒度分布におけるD50平均粒子径である。D50平均粒子径は、体積基準の粒度分布の微粒子側からの粒子の積算値が50体積%である粒度の直径の平均粒子径を示す。

[0066] 本開示の接着剤組成物は、導電性フィラー(D)を更に含むことが好ましい。これにより、導電性を有する接着剤組成物を提供できる。導電性フィラー(D)は、1種単独であってもよいし、2種以上であってもよい。

導電性フィラー(D)の含有量は、導電性、耐熱性、及び、貯蔵安定性の観点から、前記接着剤組成物におけるポリエステルポリアミド樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)及び任意成分として含有されていてもよいポリエステルポリウレタン樹脂(C)の合計量100質量部に対して、1質量部～500

質量部であることが好ましく、10質量部～350質量部であることがより好ましく、10質量部～200質量部であることが特に好ましい。

[0067] 本開示において、「前記接着剤組成物におけるポリエステルポリアミド樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)及び任意成分として含有されていてもよいポリエステルポリウレタン樹脂(C)の合計量100質量部」とは、

接着剤組成物がポリエステルポリウレタン樹脂(C)を含有する場合は、ポリエステルポリアミド樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)及びポリエステルポリウレタン樹脂(C)の合計量100質量部を示し、

接着剤組成物がポリエステルポリウレタン樹脂(C)を含有しない場合は、ポリエステルポリアミド樹脂(A)及びエポキシ樹脂(B)の合計量100質量部を示す。

[0068] <イミダゾールシラン化合物(E)>

本開示の接着剤組成物は、導電性、及び、接着性の観点から、イミダゾールシラン化合物(E)を更に含むことが好ましい。

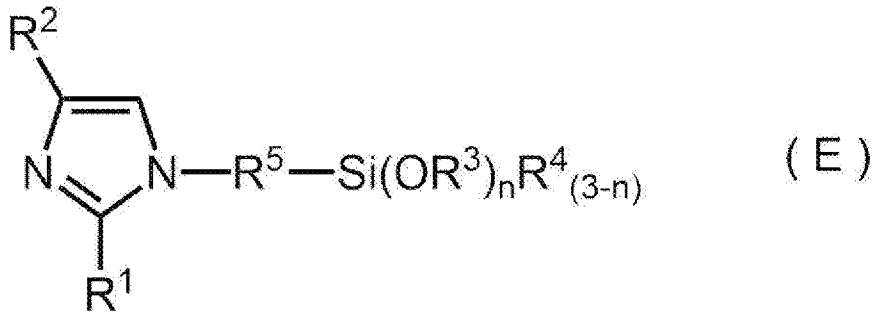
イミダゾールシラン化合物(E)は、1以上のイミダゾール環構造と1以上のシラン構造とを有する化合物を示す。イミダゾールシラン化合物(E)は、エポキシ樹脂(B)の硬化剤として作用すると推定される。

イミダゾールシラン化合物(E)は、導電性、及び、接着性の観点から、1つのイミダゾール環構造と1つのシリル基とを有する化合物であることが好ましい。

イミダゾールシラン化合物(E)としては、導電性、及び、接着性の観点から、下記式(E)で表される化合物、又は、その酸付加物が好ましく挙げられる。

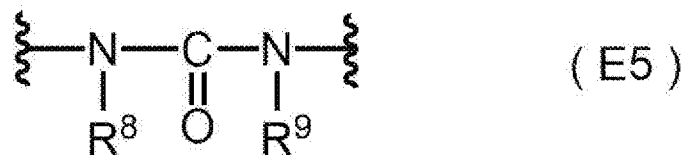
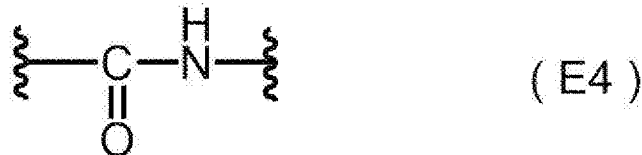
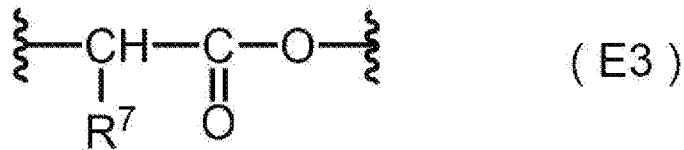
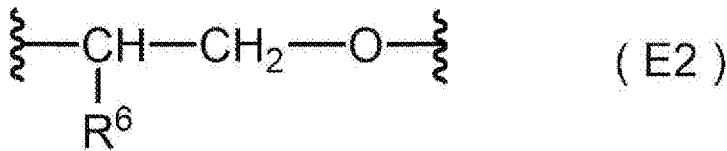
[0069]

[化1]



[0070] 式 (E) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基又はアリール基を表し、前記各基は置換基を有してもよい。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 R^3 の少なくとも 1 つは、アルキル基であり、前記アルキル基は置換基を有してもよい。 n は、1~3 の整数を表す。 R^5 は、アルキレン基、又は、アルキレン基の一部が式 (E2) ~ 式 (E5) の少なくともいずれかで置換されている基を表す。

[0071] [化2]



[0072] 式 (E2)、式 (E3) 及び式 (E5) 中、 R^6 は、水素原子又はヒドロキシ基を表す。 R^7 は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 R^8 及び

R⁹は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリアル基を表し、前記各基は置換基を有していてもよい。波線部分は、他の構造との結合位置を表す。

[0073] 接着剤組成物がイミダゾールシラン化合物（E）（特に前記式（E）で表される化合物）を含有すると、金属（特に金メッキされた銅箔）に対する接着性が向上する。これは、シラン構造及びイミダゾール環構造が金属表面と高い親和性を示す。そのために、その相互作用により接着性が向上すると推定される。更に、イミダゾール環構造は、エポキシ樹脂（B）とも反応し得る。そのため、後述するリフロー工程でもこの接着性向上作用を維持することができるかと推定される。

[0074] イミダゾールシラン化合物（E）は、イミダゾール環構造と、アルコキシシリル基とを一分子中に共に有する化合物であることが好ましい。本開示の接着性組成物が、アルコキシシリル基を有するイミダゾールシラン化合物（E）を更に含むことで、はんだ耐熱性をより高めることができる。

前記イミダゾール環構造におけるイミダゾール環は、置換基（例えば、飽和炭化水素基、及び不飽和炭化水素基等）を有していてもよい。

式（E）において、R¹、R²、R³及びR⁴がアルキル基の場合に、その炭素数は1～3であることが好ましい。

イミダゾールシラン化合物（E）を構成するイミダゾール環構造としては、イミダゾール環構造、2-アルキルイミダゾール環構造、2,4-ジアルキルイミダゾール環構造及び4-ビニルイミダゾール環構造等が挙げられる。

イミダゾールシラン化合物（E）において、前記アルコキシシリル基とイミダゾール環構造とは、アルキレン基、又は、アルキレン基の一部が式（E2）～式（E5）のいずれかで置換されている基を介して結合されていることが好ましい。

式（E）のR⁵における前記アルキレン基の炭素数は、1～10であることが好ましく、3～7であることがより好ましい。

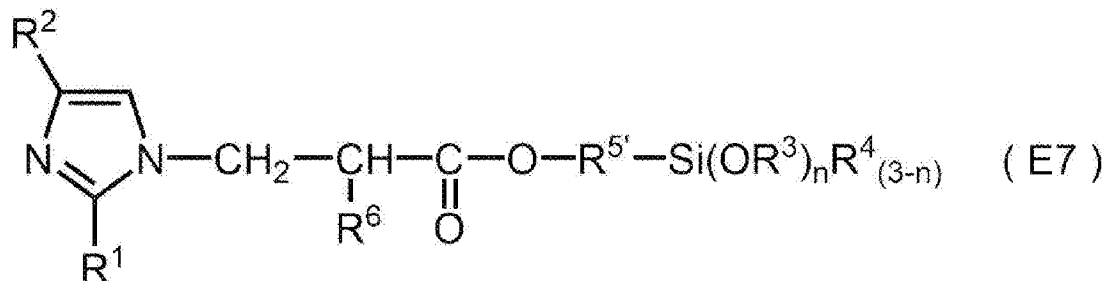
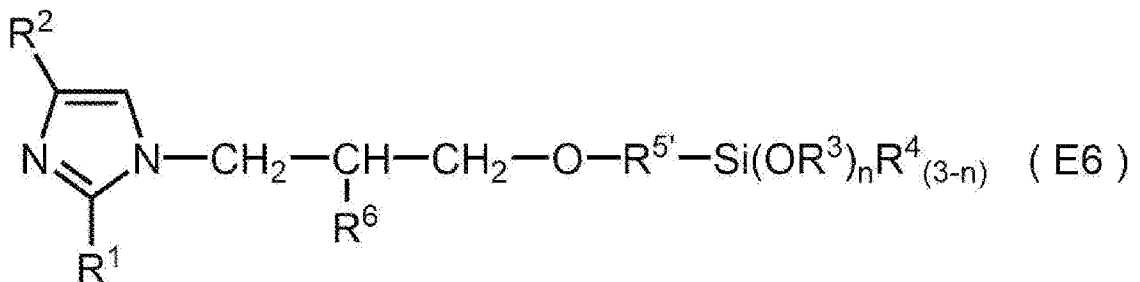
イミダゾールシラン化合物（E）は、例えば、イミダゾール化合物と3-グリシドキシアルキルシラン化合物等との反応により好適に合成することができる。

イミダゾールシラン化合物（E）は、アルコキシシリル基の加水分解により生じるシラノール化合物であってもよいし、シラノール化合物の脱水縮合反応により生じるポリオルガノシロキサン化合物であってもよく、これらの混合物であってもよい。

式（E）で表される化合物に付加する酸としては、例えば、酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸、リン酸及びイソシアヌル酸等が挙げられる。これらは、1種単独で、又は、2種以上を併せて用いることができる。

[0075] イミダゾールシラン化合物（E）としては、導電性、及び、接着性の観点から、下記式（E6）又は式（E7）で表される化合物、又は、その酸付加物であることがより好ましい。

[0076] [化3]



[0077] 式（E6）及び式（E7）中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基又はアリール基を表し、前記各基は置換基を有していてもよい。R³及びR⁴は、それぞれ独立に、水素原子又はア

ルキル基を表す。R³の少なくとも1つは、アルキル基であり、前記アルキル基は置換基を有していてもよい。nは、1～3の整数を表す。R^{5'}は、アルキレン基を表す。R⁶は、水素原子又はヒドロキシ基を表す。

[0078] 式(E6)及び式(E7)のR^{5'}におけるアルキレン基の炭素数は、1～10であることが好ましく、3～7であることがより好ましい。

[0079] イミダゾールシラン化合物(E)としては、例えば、1-(2-ヒドロキシ-3-トリメトキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-トリエトキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-トリプロポキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-トリブトキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-トリエトキシシリルプロポキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-トリエトキシシリルプロポキシプロピル)-4-メチルイミダゾール、1-(3-オキソ-4-トリメトキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール、及び1-(3-トリメトキシシリルプロピルアミノ)イミダゾール等が挙げられる。

[0080] 中でも、前記式(E6)又は式(E7)で表される化合物又はその酸付加物は、耐熱性が良好で、溶剤に対する溶解性を向上させる観点から、式(D6)で表される化合物の酸付加物がより好ましい。

[0081] 前記式(E6)で表される化合物は、イミダゾール化合物と、3-グリシドキシプロピルシラン化合物とを反応させる等により好適に得ることができる。

イミダゾール化合物としては、例えば、イミダゾール、2-アルキルイミダゾール、2,4ジアルキルイミダゾール、及び4-ビニルイミダゾール等が挙げられる。

3-グリシドキシプロピルシラン化合物としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-グリシドキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3-グリシドキシプロピルアルコキシジアルキルシラン

等が挙げられる。

これらのうち特に好ましいのは、イミダゾールと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応物である。

前記式(E7)で表される化合物は、イミダゾール化合物と、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等とを反応させる等により好適に得ることができる。

[0082] 本開示の接着剤組成物は、イミダゾールシラン化合物(E)を、1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

イミダゾールシラン化合物(E)の含有量は、導電性、及び、接着性の観点から、前記接着剤組成物におけるポリエステルポリアミド樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)、及び、任意に含有していてもよいポリエステルポリウレタン樹脂(C)の合計量100質量部に対して、0.05質量部~20質量部であることが好ましく、0.1質量部~10質量部であることがより好ましく、1質量部~5質量部であることが特に好ましい。

[0083] <無機フィラー(F)>

本開示の接着剤組成物は、はんだ耐熱性、及び、導電性の観点から、導電性を有しない無機フィラー(F)(以下、単に「無機フィラー(F)」ともいう。)を更に含むことが好ましく、導電性を有しない無機フィラー(F)及び後述する導電性を有しない有機フィラー(G)を更に含むことがより好ましい。

本明細書における導電性を有しない無機フィラー(F)及び後述する導電性を有しない有機フィラー(G)は、前述した導電性フィラー(D)以外の無機フィラー又は有機フィラーとする。

[0084] 無機フィラー(F)としては、特に制限はないが、例えば、非導電性無機フィラー、及び導電性無機フィラーが挙げられる。非導電性無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム粒子、酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化亜鉛粒子、タルク粒子、シリカ粒子等が挙げられる。導電性無機フィラーとしては、例えば、カーボンブラック粒子等が挙げられる。

中でも、得られる硬化物の初期、はんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性の観点から、無機フィラー（F）としては、タルク粒子、及び、シリカ粒子よりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子が好ましく、タルク粒子がより好ましい。

[0085] 無機フィラー（F）の平均粒子径は、特に限定されないが、得られる硬化物の初期、はんだ後、長期信頼性試験後及び冷熱サイクル試験後の導電性、塗布性、並びに、塗布厚調整性の観点から、 $0.001\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.005\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0086] 無機フィラー（F）は、1種単独であってもよいし、2種以上であってもよい。無機フィラー（F）は、はんだ耐熱性、及び、導電性の観点から、2種以上であることが好ましく、2種であることがより好ましい。

無機フィラー（F）の含有量は、接着性、導電性、及び、硬化性の観点から、前記接着剤組成物におけるポリエステルポリアミド樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）、及び、任意に含有していてもよいポリエステルポリウレタン樹脂（C）の合計量100質量部に対して、0.1質量部～50質量部であることが好ましく、0.5質量部～20質量部であることがより好ましく、1質量部～10質量部であることが特に好ましい。

[0087] <有機フィラー（G）>

本開示の接着剤組成物は、はんだ耐熱性、導電性、及び、耐湿熱性の観点から、導電性を有しない有機フィラー（G）（以下、単に「有機フィラー（G）」ともいう。）を含有することが好ましい。

有機フィラー（G）としては、例えば、（メタ）アクリル樹脂粒子、ポリブタジエン粒子、ナイロン粒子、ポリオレフィン粒子、ポリエステル粒子、ポリカーボネート粒子、ポリビニルアルコール粒子、ポリビニルエーテル粒子、ポリビニルブチラール粒子、シリコーンゴム粒子、ポリウレタン粒子、フェノール樹脂粒子、及びポリ四弗化エチレン粒子等が挙げられる。

有機フィラーは、ポリエステルポリアミド樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）

）、及び、任意に含有していてもよいポリエステルポリウレタン樹脂（C）と溶解させた場合に、これら樹脂の相溶性を高めることができる。更に、これら樹脂の相溶性及び液安定性をより向上させる観点から、シリコーン粒子、ポリブタジエン粒子、（メタ）アクリル樹脂粒子、又は、ポリウレタン粒子が特に好ましい。

[0088] 有機フィラー（G）の平均粒子径は、特に限定されないが、塗布性、及び、塗布厚調整性の観点から、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0089] 本開示の接着剤組成物は、有機フィラー（G）を含有してもよい。有機フィラー（G）は、1種単独であってもよいし、2種以上であってもよい。

有機フィラー（G）の含有量は、接着性、導電性、及び、硬化性の観点から、前記接着剤組成物におけるポリエステルポリアミド樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）、及び、任意に含有していてもよいポリエステルポリウレタン樹脂（C）の合計量100質量部に対して、1質量部～50質量部であることが好ましく、5質量部～40質量部であることがより好ましく、10質量部～20質量部であることが特に好ましい。

[0090] 本開示の樹脂剤組成物は、前述した成分以外の他の添加剤を、接着剤組成物の機能に影響を与えない程度に含有していてもよい。

他の添加剤としては、例えば、前述した以外の他の熱可塑性樹脂、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、レベリング剤、消泡剤及び溶剤等が挙げられる。

[0091] 前記他の熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、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、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及び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、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0092] 前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、テルペナーフェノール樹脂、ロジン樹脂、p-t-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、及びテレピン系樹脂等を挙げられる。これらの粘着付与剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0093] 前記難燃剤は、有機系難燃剤及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、リン系難燃剤、窒素系難燃剤及びケイ素系難燃剤等が挙げられる。

リン系難燃剤としては、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ン、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ン、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ン、テトラキスジフェニルホスフィン酸チタン等が挙げられる。

窒素系難燃剤としては、例えば、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、尿素等が挙げられる。

ケイ素系難燃剤としては、例えば、シリコン化合物、シラン化合物等が挙げられる。

無機系難燃剤としては、例えば、金属水酸化物、金属酸化物、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、ホウ酸亜鉛、水和ガラス等が挙げられる。

金属水酸化物としては、例えば、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が挙げられる。

金属酸化物としては、例えば、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、酸化ニッケル等が挙げられる。

これらの難燃剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用することができる。

[0094] 前記硬化剤は、エポキシ樹脂（B）との反応により架橋構造を形成するための成分である。硬化剤は、例えば、酸系硬化剤、塩基性活性水素系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤、ノボラック樹脂系硬化剤、ユリア樹脂系硬化剤、及びメラミン樹脂系硬化剤等が挙げられる。

酸系硬化剤としては、例えば、アミン系硬化剤（例えば、脂肪族ジアミン、脂肪族系ポリアミン、環状脂肪族ジアミン及び芳香族ジアミン等）、ポリアミドアミン系硬化剤、脂肪族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸及びそれらの酸無水物等が挙げられる。

塩基性活性水素系硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド等が挙げられる。

これらの硬化剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0095] 脂肪族ジアミン系硬化剤としては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、ポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、及びトリメチルヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

[0096] 脂肪族ポリアミン系硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、イミノビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリヘキサテトラミン、テトラエチレンペンタミン、アミノエチルエタノールアミン、トリ（メチルアミノ）ヘキサン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、及びメチルイミノビスプロピルアミン等が挙げられる。

- [0097] 環状脂肪族ジアミン系硬化剤としては、例えば、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（４－アミノ－３－メチルジシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、N－エチルアミノピペラジン、3，9－ビス（3－アミノプロピル）2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン、及びメタキシリレンジアミンの水添物等が挙げられる。
- [0098] 芳香族ジアミン系硬化剤としては、例えば、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、及びメタキシリレンジアミン等が挙げられる。
- [0099] 脂肪族多価カルボン酸系硬化剤及び酸無水物系硬化剤としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、及びポリセバシン酸無水物等が挙げられる。
- [0100] 脂環式多価カルボン酸系硬化剤及び酸無水物系硬化剤としては、例えば、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルハイミック酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリアルキルトetraヒドロフタル酸、メチルシクロジカルボン酸及びそれらの酸無水物等が挙げられる。
- [0101] 芳香族多価カルボン酸系硬化剤及び酸無水物系硬化剤としては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールグリコールビストリメリット酸、グリセロールトリメリット酸及びそれらの酸無水物等が挙げられる。
- [0102] ポリメルカプタン系硬化剤としては、例えば、メルカプト化エポキシ樹脂、及びメルカプトプロピオン酸エステル等が挙げられる。
- [0103] ノボラック系硬化剤としては、例えば、フェノールノボラック系硬化剤、及びクレゾールノボラック系硬化剤等が挙げられる。
- [0104] 本開示の接着剤組成物が前記硬化剤を含有する場合、硬化剤の含有量は、その官能基当量が、接着性、及び、耐熱性の観点から、エポキシ樹脂（B）のエポキシ基1モル当量に対して、好ましくは0.2モル当量～2.5モル

当量、より好ましくは0.4モル当量～2.0モル当量である。

[0105] 前記硬化促進剤は、エポキシ樹脂（B）の反応を促進させる目的で使用される成分であり、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及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。

これらの硬化促進剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0106] 第三アミン系硬化促進剤としては、例えば、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、及び1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン等が挙げられる。

[0107] 第三アミン塩系硬化促進剤としては、例えば、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、フェノール塩又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、フェノール塩及びフェノールノボラック樹脂塩等が挙げられる。

[0108] イミダゾール系硬化促進剤としては、例えば、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、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、及び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。

[0109] 本開示の接着剤組成物が硬化促進剤を含有する場合、前記硬化促進剤の含有量は、接着性、及び、耐熱性の観点から、エポキシ樹脂（B）100質量部に対して、好ましくは1質量部～10質量部、より好ましくは2質量部～5質量部である。

[0110] 前記カップリング剤としては、例えば、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、及びジルコニウム系カップリング剤等が挙げられる。

シラン系カップリング剤としては、例えば、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が挙げられる。

これらは、1種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。

[0111] 前記熱老化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、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〕メタン等が挙げられる。

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3,3'-チオジブ

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が挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、例えば、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)ホスファイト等が挙げられる。

これらは、1種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。

[0112] 本開示の接着剤組成物は、ポリエステルポリアミド樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)、及び、必要に応じ、その他成分を混合することにより調製することができる。

本開示の接着剤組成物は、溶液又は分散液の状態でもよく用いられることから、溶剤を含有することが好ましい。

溶剤としては、例えば、アルコール類、ケトン類、芳香族炭化水素類、エステル類、及び脂肪族炭化水素類等が挙げられる。

アルコール類としては、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、及びジアセトンアルコール等が挙げられる。

ケトン類としては、例えば、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、及びイソホロン等が挙げられる。

芳香族炭化水素類としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、及びメシチレン等が挙げられる。

エステル類としては、例えば、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が挙げられる。

脂肪族炭化水素類としては、例えば、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が挙げられる。

ポリエステルポリアミド樹脂（A）はプロトン性溶媒に溶解しやすく、これらの中でアルコール類を含む溶剤が好ましい。

これらの溶剤は、1種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。本開示の接着剤組成物が溶剤を含む溶液又は分散液であると、被着体への塗工及び接着剤組成物層の形成を円滑に行うことができ、所望の厚さの接着剤組成物層を容易に得ることができる。

[0113] 本開示の接着剤組成物が溶剤を含む場合、塗膜形成性を含む作業性等の観点から、溶剤の固形分濃度は、好ましくは3質量%～80質量%、より好ましくは10質量%～50質量%である。

[0114] 本開示の接着剤組成物による好適な被着体の材質は、例えば、高分子材料、金属材料等が挙げられる。高分子材料としては、例えば、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、アラミド樹脂、及び液晶ポリマー等が挙げられる。金属材料としては、例えば、銅、アルミニウム、及びステンレス等が挙げられる。被着体の形状は、特に限定されない。被着体としての2つの部材同士を、本開示の接着剤組成物により接着させることで、一体化した複合化物を製造することができる。2つの部材の材質は、同一であってもよいし、異なってもよい。本開示の接着剤組成物を用いることで、接着性を有する接着剤組成物層を有する製品（例えば、カバーレイフィルム、ボンディングシート等）を製造することができる。

[0115] 本開示の接着剤組成物において、本開示の接着剤組成物を硬化させた硬化物を23℃の水に24時間浸漬させたときの吸水率は、はんだ耐熱性、接着性、及び、防湿性の観点から、4%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましく、2.7%以下であることが特に好ましい。前記吸水率の下限値は、0%である。

本開示における接着剤組成物の硬化物の吸水率は、下記のようにして算出される。シート、接着剤組成物層及びシートをこの順に重ね合わせて、重ね

合わせ体を得る。重ね合わせ体を150℃、3MPaの条件で5分間加熱圧着した後、160℃で2時間加熱硬化させ、厚さ100μmの接着剤組成物の硬化物を作製する。これにより、積層体を得る。積層体は、シート、接着剤組成物の硬化物及びシートがこの順に積層されてなる。JIS K 7114(2001)に準拠して、積層体を23℃の水に24時間浸漬させたときの吸水率を、接着剤組成物の硬化物の吸水率とする。

[0116] (接着剤組成物層付き積層体、及び、積層体)

本開示の接着剤組成物層付き積層体は、本開示の接着剤組成物を用いた積層体である。本開示の接着剤組成物層付き積層体は、接着剤組成物層と、前記接着剤組成物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。前記接着剤組成物層は、本開示の接着剤組成物の未硬化物からなる接着剤組成物層、前記接着剤組成物を一部硬化してなるBステージ状の接着剤組成物層、又は、前記接着剤組成物を硬化してなる硬化層である。

本開示において、「接着剤組成物の未硬化物」とは、接着剤組成物の未硬化状態を示す。

本開示において、「接着剤組成物層がBステージ状である」とは、接着剤組成物層の一部が硬化し始めた半硬化状態を示す。換言すると、Bステージ状は、加熱等により、接着剤組成物層の硬化が更に進行する状態である。

本開示の接着剤組成物の未硬化物からなる前記接着剤組成物層は、溶剤を含む接着剤組成物を用いる場合、本開示の接着剤組成物から溶剤の少なくとも一部を除去した層であることが好ましい。

[0117] 本開示の接着剤組成物層付き積層体、及び、本開示の積層体は、基材を有することが好ましく、基材上に本開示の接着剤組成物からなる層を有することがより好ましい。

基材としては、特に制限はなく、公知の基材を用いることができる。

基材としては、フィルム状の基材(基材フィルム)であることが好ましい。

基材フィルムとしては、樹脂フィルムであることが好ましく、ポリイミド

フィルム又はアラミドフィルムであることがより好ましく、ポリイミドフィルムであることが特に好ましい。

前記ポリイミドフィルム又はアラミドフィルムは、電氣的絶縁性を有するものであれば、特に限定されず、ポリイミド樹脂又はアラミド樹脂のみからなるフィルム、ポリイミド樹脂又はアラミド樹脂と添加剤とを含むフィルム等が挙げられる。接着剤組成物層が形成される側には、表面処理が施されていてもよい。

前記基材の厚さは、特に制限はないが、 $3\ \mu\text{m}$ ～ $125\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

前記接着剤組成物層の厚さは、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $40\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0118] 本開示の接着剤組成物層付き積層体を製造する方法としては、例えば、溶剤を含む本開示の接着剤組成物を、基材フィルム（例えば、ポリイミドフィルム等）の表面に塗布して接着剤組成物層を形成した後、前記接着剤組成物層から前記溶剤の少なくとも一部を除去する方法（以下、「第1方法」ともいう）等が挙げられる。第1方法により、Bステージ状の接着剤組成物層を有する積層体を製造することができる。

前記溶剤を除去するときの乾燥温度は、 40°C ～ 250°C であることが好ましく、 70°C ～ 170°C 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、炉の中を通過させることにより行われる。炉では、熱風乾燥、遠赤外線加熱、及び高周波誘導加熱等がなされる。

本開示の接着剤組成物層付き積層体は、必要に応じて、前記接着剤組成物層の表面に、保管等のため、離型性フィルムを更に有していてもよい。

前記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、ポリオレフィン樹脂コート紙、ポリメチルペンテン（TPX）フィルム、フッ素系樹脂フィルム等が挙げられる。離型性フィルムは、公知のものであって

もよい。

[0119] Bステージ状の接着剤組成物層の厚さは、 $5\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}\sim 70\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $10\ \mu\text{m}\sim 40\ \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

前記基材フィルム及び接着剤組成物層の厚さは、用途により選択されるが、電気特性を向上させるために基材フィルムはより薄い厚さであってもよい。前記基材フィルムの好ましい厚さとしては、前述した前記基材の好ましい厚さと同様である。

本開示の接着剤組成物層付き積層体においては、接着剤組成物層の厚さ（A）と、基材フィルムの厚さ（B）との比（ A/B ）は、 $1\sim 10$ であることが好ましく、 $1\sim 5$ であることがより好ましい。更に、接着剤組成物層の厚さが、基材フィルムの厚さより厚いことが好ましい。

[0120] 本開示の積層体を製造する方法としては、例えば、基材フィルムの表面に、溶剤を含む本開示の接着剤組成物を塗工した後、本開示の接着剤組成物層付き積層体の場合と同様にして乾燥し、次いで、形成した接着剤組成物層の表面と被着体とを面接触させ、ラミネート（、例えば、 $80\text{°C}\sim 150\text{°C}$ で熱ラミネート）を行う。これにより、積層体（基材フィルム／接着剤組成物層／被着体）が得られる。積層体（基材フィルム／接着剤組成物層／被着体）は、基材フィルム、接着剤組成物層及び被着体がこの順に積層されてなる。次いで、この積層体（基材フィルム／接着剤組成物層／被着体）を加熱圧着し、更にアフターキュアにより接着剤組成物層を硬化し硬化層とする方法が好適に挙げられる。

加熱圧着の条件は、圧着可能であれば、特に制限はないが、好ましくは、 $150\text{°C}\sim 200\text{°C}$ 、及び、圧力 $1\text{MPa}\sim 3\text{MPa}$ の条件で1分間～60分間とすることができる。アフターキュアの条件は、特に制限はないが、好ましくは $100\text{°C}\sim 200\text{°C}$ 、30分～4時間とすることができる。

硬化層の厚さは、 $5\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}\sim 7$

0 μm であることがより好ましく、5 μm ～50 μm であることが更に好ましく、10 μm ～40 μm であることが特に好ましい。

被着体は、特に制限はなく、前述したものが挙げられる。中でも、金属被着体が好ましく、銅箔、又は、めっきされた銅箔がより好ましく、金めっきされた銅箔が特に好ましい。

被着体の形状及び大きさ等についても、特に制限はなく、公知のものを用いることができる。

[0121] 本開示の積層体は、本開示の接着剤組成物を硬化してなる硬化層を備える。

本開示の積層体の一実施態様としては、フレキシブル銅張積層板が挙げられる。

すなわち、本開示のフレキシブル銅張積層板は、本開示の接着剤組成物からなる接着剤組成物を硬化してなる硬化層を有する。本開示のフレキシブル銅張積層板は、ポリイミドフィルム又はアラミドフィルムと、本開示の接着剤組成物を硬化してなる硬化層と、銅箔とを備える積層体であることが好ましい。

本開示のフレキシブル銅張積層板において、前記硬化層及び前記銅箔は、ポリイミドフィルム又はアラミドフィルムの両面に形成されていてもよい。本開示の接着剤組成物は、銅を含む物品との接着性に優れる。そのため、本開示の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。

[0122] 前記ポリイミドフィルム又はアラミドフィルムの構成は、前述した本開示のカバーレイフィルムにおけるポリイミドフィルム又はアラミドフィルムと同様である。

前記硬化層の厚さは、5 μm ～50 μm であることが好ましく、10 μm ～40 μm であることがより好ましい。

前記銅箔としては、特に限定されず、電解銅箔、及び圧延銅箔等が挙げられる。

前記銅箔は、公知の金属（例えば、金及び銀等）又は合金によりめっきさ

れたものであってもよい。

[0123] 本開示の接着剤組成物層付き積層体の一実施態様としては、後述するボンディングフィルム、電磁波シールドフィルム、及びカバーレイフィルム等が挙げられる。

[0124] −ボンディングフィルム−

本開示のボンディングフィルムは、本開示の接着剤組成物を用いたものである。本開示のボンディングフィルムは、本開示の接着剤組成物を一部硬化してなるBステージ状の接着剤組成物層と、前記接着剤組成物層の少なくとも一方の面に接する離型フィルムとを備えることが好ましい。

本開示のボンディングフィルムは、上述した本開示の接着剤組成物層付き積層体の一実施態様でもある。

本開示のボンディングフィルムは、2枚の離型性フィルムの中に接着剤組成物層を備える態様であってよい。

前記離型性フィルムとしては、前述したような公知のものが用いられる。

前記離型性フィルムの厚さは、 $20\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましい。

前記接着剤組成物層の厚さは、 $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0125] 本開示の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、溶剤を含む本開示の接着剤組成物を塗工した後、前述した本開示の接着剤組成物層付き積層体の場合と同様にして乾燥する方法が好ましく挙げられる。

[0126] −電磁波シールドフィルム−

本開示の電磁波シールドフィルムは、本開示の接着剤組成物を用いたものである。本開示の電磁波シールドフィルムは、接着剤組成物層を有することが好ましい。接着剤組成物層は、本開示の接着剤組成物の未硬化物からなる接着剤組成物層、前記接着剤組成物を一部硬化してなるBステージ状の接着剤組成物層、又は、前記接着剤組成物を硬化してなる硬化層である。本開示

の電磁波シールドフィルムは、前記接着剤組成物を硬化してなる硬化層を有することがより好ましい。

本開示の電磁波シールドフィルムは、前記接着剤組成物層と、保護層とを有することが好ましい。

保護層は、絶縁性接着剤組成物からなる層であれば特に限定されず、公知のものであればよい。保護層は、本開示の接着剤組成物に使用される樹脂成分を使用してもよい。保護層は、組成や硬度が異なる2以上の層から形成されていてもよい。

保護層は、必要に応じて硬化促進剤、粘着性付与剤、酸化防止剤、顔料、染料、可塑剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤、充填剤、難燃剤、粘度調節剤、及びブロッキング防止剤等を含んでもよい。

[0127] 本開示の電磁波シールドフィルムにおける接着剤組成物層の厚さは、特に制限はないが、導電性、及び、グランド回路との接続性の観点から、 $3\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0128] 次に本開示の電磁波シールドフィルムの製造方法の具体的態様について説明する。

本開示の電磁波シールドフィルムの製造方法としては、例えば、はく離性フィルム的一方の面に保護層用接着剤組成物をコーティング及び乾燥し、保護層を形成し、前記保護層上に、本開示の接着剤組成物をコーティング及び乾燥し、接着剤組成物層を形成する方法等を挙げられる。

例示したような製造方法により、接着剤組成物層、保護層及びはく離性フィルムがこの順に積層されてなる電磁波シールドフィルムを得ることができる。

[0129] 接着剤組成物層及び保護層を設ける方法は、公知のコーティング方法であればよい。接着剤組成物層及び保護層を設ける方法として、例えば、グラビアコート方式、キスコート方式、ダイコート方式、リップコート方式、コンマコート方式、ブレードコート方式、ロールコート方式、ナイフコート方式、スプレーコート方式、バーコート方式、スピコート方式、ディップコー

ト方式等が挙げられる。

- [0130] 本開示の電磁波シールドフィルムは、例えば、熱プレスによってプリント配線板上に接着させることができる。前記接着剤組成物層は、加熱により軟かくなり、加圧により、プリント配線板上に設けられたグランド部に流れ込む。これによって、グランド回路と導電性接着剤とが電氣的に接続される。その結果、シールド効果は向上する。

実施例

- [0131] 以下、実施例に基づいて本開示を具体的に説明する。本開示は、これらの実施例により限定されるものではない。以下において「部」及び「%」は、特に断らない限り、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ意味する。

- [0132] <<使用した原料>>

1. ポリエステルポリアミド樹脂 (A)

<ポリエステルポリアミド樹脂 (a 1) の作製>

攪拌機、還流脱水装置及び蒸留管を備えたフラスコに、ダイマー酸 7 質量部、アゼライン酸 4 0 6 質量部、イソホロンジアミン 3 6 4 質量部及び蒸留水 1 2 0 質量部を仕込んだ。温度を 1 2 0 °C に昇温して水を留出させた後に、2 0 °C / 時間の割合で 2 4 0 °C まで昇温し、1 時間保持した。この反応生成物にさらにアゼライン酸 2 0 0 質量部、ネオペンチルグリコール 1 2 5 質量部、及びエステル化触媒としてテトラブトキシチタネート 2. 1 質量部を添加したところ、温度が 1 5 0 °C まで低下した。再び 2 2 0 °C まで昇温してアミン価が 7. 6 m g K O H / g になるまで反応を継続し、ポリエステルポリアミド樹脂 (a 1) を得た。

- [0133] <ポリエステルポリアミド樹脂 (a 2) の作製>

アミン価が 4. 3 m g K O H / g になるまで反応を継続する以外は、ポリエステルポリアミド樹脂 (a 1) の作製と同様にして、ポリエステルポリアミド樹脂 (a 2) を得た。

- [0134] 2. ポリエステルを含まないポリアミド樹脂 (A')

<ポリエステルを含まないポリアミド樹脂 (a 3) の作製>

攪拌機、還流脱水装置及び蒸留管を備えたフラスコに、アゼライン酸65質量部、ドデカン二酸190質量部、ピペラジン100質量部及び蒸留水120質量部を仕込んだ。温度を120℃に昇温して水を留出させた後に、20℃/時間の割合で240℃にまで昇温し、3時間反応を継続してポリアミド樹脂(a3)を得た。この樹脂のアミン価は4.5mg KOH/gであった。

[0135] 3. エポキシ樹脂(B)

エポキシ樹脂(b1)：三菱ケミカル(株)製トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂「JER 1032H60」(商品名)

エポキシ樹脂(b2)：DIC(株)製ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂「EPICLON N-865」(商品名)

エポキシ樹脂(b3)：三菱ケミカル(株)製ビスフェノールA型エポキシ樹脂「JER 1055」(商品名)

[0136] 4. ポリウレタン樹脂(C)

<ポリウレタン樹脂(c1)の作製>

攪拌機、還流脱水装置及び蒸留管を備えたフラスコに、「PES-360HVXM30」(東亜合成(株)製アロンメルト(登録商標)PES-360HVXM30、数平均分子量：20,000、ガラス転移点：65℃)を600質量部、トルエン100質量部及びネオペンチルグリコール20質量部を仕込んだ。温度を120℃に昇温して水を含む溶媒を100質量部留出させた後、温度を105℃に下げ、2,2-ジメチロールプロピオン酸0.4質量部を仕込み溶解させた。その後、ヘキサメチレンジイソシアネートを34質量部添加し、30分後にジラウリン酸ジブチル錫を0.2質量部加えた。6時間反応を継続した後、トルエン/2-プロパノールで希釈して固形分濃度を30%に調整したポリエステルポリウレタン樹脂(c1)の溶液を得た。ポリエステルポリウレタン樹脂(c1)の数平均分子量は36,000であり、重量平均分子量は140,000であり、酸価は2mg KOH/gであった。

[0137] <ポリウレタン樹脂 (c 2) の作製>

攪拌機、還流脱水装置及び蒸留管を備えたフラスコに、「PES-360 HVXM30」 600質量部、トルエン100質量部、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール30質量部を仕込んだ。温度を120℃に昇温して水を含む溶媒を100質量部留出させた後に、温度を105℃に下げ、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸0.4質量部仕込み溶解させた。その後、ノルボルナンジイソシアネート(NBD1)を42質量部添加し、30分後にジラウリン酸ジブチルズズを0.2質量部加えた。所定の分子量に到達するまで反応を継続した後、トルエン/2-プロパノールで希釈して固形分濃度を30%に調整したポリエステルポリウレタン樹脂(c 2)の溶液を得た。ポリエステルポリウレタン樹脂(c 2)の数平均分子量は35,000であり、重量平均分子量は120,000であり、酸価は2 mg KOH/gであった。

[0138] 5. 導電性フィラー (D)

福田金属箔粉工業(株)製銅粉「FCC-115A」(商品名)

[0139] 6. イミダゾールシラン化合物 (E)

1-(2-ヒドロキシ-3-トリメトキシシリルプロポキシプロピル)イミダゾール

[0140] 6. 導電性を有しない無機フィラー (F)

無機フィラー(f 1):日本アエロジル(株)製「R972」(商品名; 平均粒径16 nm、シリカ粒子)

無機フィラー(f 2):日本タルク(株)製タルク「SG-95」(商品名; 平均粒径2.5 μm、タルク粒子)

[0141] 7. 導電性を有しない有機フィラー (G)

有機フィラー(g 1):根上工業(株)製アクリルビーズ「J-4P」(商品名; 平均粒径2.2 μm、アクリル樹脂粒子)

有機フィラー(g 2):根上工業(株)製ウレタンビーズ「TK-800T」(商品名; 平均粒径8 μm、ポリウレタン樹脂粒子)

[0142] 8. 難燃剤

クラリアント社製ホスフィン酸金属塩「Exolit OP935」（商品名）

[0143] 9. 溶剤

トルエン、メチルイソブチルケトン及び2-プロパノールからなる混合溶媒（質量比＝100：20：20）

[0144] （実施例1～16、及び、比較例1～4）

攪拌装置付きフラスコに、上記の原料を表1に示す割合で添加し、60℃加温下で6時間攪拌して、溶剤にポリエステルポリアミド樹脂（A）又はポリエステルを含まないポリアミド樹脂（A'）、エポキシ樹脂（B）、ポリウレタン樹脂（C）、イミダゾールシラン化合物（E）、及び、硬化促進剤を溶解させ、導電性フィラー（D）、無機フィラー（F）、有機フィラー（G）、及び、難燃剤を分散させることにより、液状接着剤組成物を製造した。その後、これらすべての液状接着剤組成物を用いて、カバーレイフィルム、ボンディングシート、並びに、接着試験片A、及びBを作製し、下記の（i）～（x）の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0145] （1）カバーレイフィルムの作製

厚さ25μmのポリイミドフィルムの表面に、液状接着剤組成物を、乾燥後の厚さが15μmとなるようロール塗布し、120℃で2分間乾燥させて、接着剤層を有するカバーレイフィルムを得た。

[0146] （2）接着試験片Aの作製

福田金属箔粉工業（株）製厚さ35μmの圧延処理銅箔を用意した。鏡面を上記カバーレイフィルムの接着剤層面に接触するように重ね合わせ、150℃、0.3MPa、1m/分の条件でラミネートを行い、積層体（ポリイミドフィルム/接着剤層/銅箔）を得た。得られた積層体（ポリイミドフィルム/接着剤層/銅箔）は、ポリイミドフィルム、接着剤層及び銅箔がこの順に積層されてなる。得られた積層体（ポリイミドフィルム/接着剤層/銅箔）を、150℃、3MPaの条件で5分間加熱して圧着した後、更に、オ

ーブンにて160℃で2時間のアフターキュアを行った。これにより、接着試験片Aを得た。

[0147] (3) ボンディングシートの作製

厚さ35 μ mの離型性PETフィルムを用意した。液状接着剤組成物と福田金属箔粉工業(株)製銅粉「FCC-115A」とを、固形分樹脂全体の15質量%になるように配合した混合物を用意した。離型性PETフィルムの表面に、上記混合物を、乾燥後の厚さが25 μ mとなるようロール塗布し、140℃で2分間乾燥させて、接着剤層を有するボンディングシートを得た。

[0148] (4) 接着試験片Bの作製

フレキシブルプリント配線板を用意した。フレキシブルプリント配線板は、ニッケルめっきされたSUS304板(厚さ:300 μ m)と、ポリイミドフィルム(厚さ:25 μ m)と、回路パターン(材質:銅)と、カバーレイフィルム(厚さ:37.5 μ m)とを備える。SUS304板、ポリイミドフィルム及び回路パターンは、この順に積層されてなる。カバーレイフィルムは、回路パターン上に積層されている。カバーレイフィルムは、直径1mmのスルーホールを有する。

初めに、SUS304板のニッケルめっき処理面を上記ボンディングシートの接着剤層面に接触するように重ね合わせ、150℃、0.3MPa、1m/分の条件でラミネートを行い、積層体(SUS板/接着剤層/離型性PETフィルム)を得た。積層体(SUS板/接着剤層/離型性PETフィルム)は、SUS304板、接着剤層及び離型性PETフィルムがこの順に積層されてなる。その後、積層体(SUS板/接着剤層/離型性PETフィルム)から離型性PETフィルムを剥がして、露出した接着剤層の表面に、フレキシブルプリント配線板(厚み25 μ mのポリイミドフィルム上に銅箔回路が形成されており、その銅箔回路上に直径1mmのスルーホールを有する厚み37.5 μ mのカバーレイフィルムが積層された配線板)に150℃、3MPaの条件で5分間加熱圧着した後、更にオーブンにて160℃で2時

間のアフターキュアを行った。これにより、接着試験片B（SUS板／接着剤層／フレキシブルプリント配線板）を作製した。接着試験片Bは、SUS板、接着剤層及びフレキシブルプリント配線板がこの順に積層されてなる。

[0149] (i) ポリエステルポリアミド樹脂 (A) 等のアミン価

JIS K 7237 (1995) に準拠し、電位差滴定法により樹脂のアミン価を算出した。測定結果を表1に示す。

[0150] (ii) 硬化物の吸水率

ボンディングシートを重ね合わせて150℃、3MPaの条件で5分間加熱圧着した後、160℃で2時間加熱硬化させ、厚さ100μmの接着剤硬化物を作製した。JIS K 7114 (2001) に準拠して、接着剤硬化物を23℃の水に24時間浸漬させたときの吸水率を算出した。測定結果を表1に示す。

[0151] (iii) はく離接着強さ

接着性を評価するために、JIS C 6481「プリント配線板用銅張積層板試験方法」に準拠し、温度23℃及び引張速度50mm/分の条件で、各接着試験片Aの銅箔をポリイミドフィルムから剥がすときの180°はく離接着強さ(N/cm)を測定した。測定時の接着試験片の幅は1.0cmとした。測定結果を表1に示す。

表1中、「はく離接着強さ」の項目を、はく離接着強さの「初期」と表示した。はく離接着強さの測定値が5.0N/cm以上のものを「A」と表示した。はく離接着強さの測定値が3.5N/cm以上5.0N/cm未満のものを「B」と表示した。はく離接着強さの測定値が、3.5N/cm未満のものを「C」と表示した。

[0152] (iv) 長期湿熱試験後のはく離接着強さ (長期の耐湿熱性)

各接着試験片Aを85℃、85%RH、1,000時間保管し、JIS C 6481「プリント配線板用銅張積層板試験方法」に準拠し、温度23℃及び引張速度50mm/分の条件で、保管後の各接着試験片Aの銅箔をポリイミドフィルムから剥がすときの180°はく離接着強さ(N/mm)を

測定した。測定時の接着試験片の幅は1.0cmとした。測定結果を表1に示す。

表1中、「長期湿熱試験後のはく離接着強さ（長期の耐湿熱性）」の項目を、はく離接着強さの「85℃/85%RH1000hr試験後」と表示した。はく離接着強さの測定値が5.0N/cm以上のものを「A」と表示した。はく離接着強さの測定値が3.5N/cm以上5.0N/cm未満のものを「B」と表示した。はく離接着強さの測定値が3.5N/cm未満のものを「C」と表示した。長期湿熱試験後のはく離接着強さ（長期の耐湿熱性）の許容可能な評価結果は、「A」又は「B」である。

[0153] (v) はんだ耐熱性（はんだ時の外観、はんだ処理後のはく離接着強さ）

JIS C 6481（1996）に準拠し、下記の条件で試験を行った。

絶乾はんだ試験：JIS C 6481（1996）に準拠、105±2℃で前処理を行った直後に、ポリイミドフィルムの面を上にして、260℃のはんだ浴に60秒間浮かべた。

常湿はんだ試験：JIS C 6481（1996）に準拠、105±2℃で前処理を行った後、常湿下（23±2℃、50～60%RH）で24時間放置してから、ポリイミドフィルムの面を上にして、260℃のはんだ浴に60秒間浮かべた。

各はんだ試験後の接着試験片Aについて、接着剤層の膨れ、剥がれ等の外観異常の有無を目視によりそれぞれ評価した。評価結果を表1に示す。

表1中、「はんだ時の外観」の項目を、外観の「常湿はんだ試験後」と表示した。マイクロボイドや膨れ及び剥がれ等の外観異常が確認されなかったものを「A」と表示した。マイクロボイドがわずかに見られたものを「B」と表示した。膨れ及び剥がれ等の外観異常が確認されたものを「C」と表示した。

[0154] 更に、常湿はんだ試験後の接着試験片Aについて、JIS C 6481に準拠し、23℃において、ポリイミドフィルムを金めっきされた銅箔から

剥がすときの 180° はく離接着強さ (N/cm) を測定した。測定時の接着試験片の幅は 10 mm とし、引張速度は 50 mm/分 とした。測定時の接着試験片の幅は 10 mm とした。測定結果を表1に示す。

表1中、「はんだ処理後のはく離接着強さ」の項目を、はく離接着強さの「常湿はんだ試験後」と表示した。はく離強度の測定値が 5.0 N/cm 以上のものを「A」と表示した。はく離強度の測定値が 3.5 N/cm 以上 5.0 N/cm 未満のものを「B」と表示した。はく離強度の測定値が 3.5 N/cm 未満のものを「C」と表示した。はんだ処理後のはく離接着強さの許容可能な結果は、「A」又は「B」である。

[0155] (v i) 導電性 (初期、接続抵抗)

上記接着試験片B (SUS板/接着剤層/フレキシブルプリント配線板) のSUS板とフレキシブルプリント配線板の銅箔回路との間の接続抵抗値を抵抗値測定器で測定した。測定結果を表1に示す。

表1中、「導電性 (初期、接続抵抗)」の項目を、導電性の「初期」と表示した。接続抵抗値の測定値が $0.3\ \Omega$ 未満のものを「A」と表示した。接続抵抗値の測定値が $0.3\ \Omega$ 以上 $1.0\ \Omega$ 未満のものを「B」と表示した。接続抵抗値の測定値が $1.0\ \Omega$ 以上のものを「C」と表示した。

[0156] (v i i) 長期湿熱試験後の導電性

上記接着試験片Bを 85°C 、 $85\% \text{ RH}$ の恒温恒湿槽に $1,000$ 時間放置した。その後、接着試験片BのSUS板とフレキシブルプリント配線板の銅箔回路との間の接続抵抗値を抵抗値測定器で測定した。測定結果を表1に示す。

表1中、「長期湿熱試験後の導電性」の項目を、導電性の「 $85^\circ\text{C}/85\% \text{ RH } 1000\text{ hr}$ 試験後」と表示した。接続抵抗値の測定値が $0.3\ \Omega$ 未満のものを「A」と表示した。接続抵抗値の測定値が $0.3\ \Omega$ 以上 $1.0\ \Omega$ 未満のものを「B」と表示した。接続抵抗値の測定値が $1.0\ \Omega$ 以上のものを「C」と表示した。

[0157] (v i i i) はんだ処理後の導電性 (はんだ後導電性、接続抵抗)

上記接着試験片Bを260℃のはんだ浴に60秒間浮かべた。その後、はんだ浴から取出した接着試験片BのSUS板とフレキシブルプリント配線板の銅箔回路との間の接続抵抗値を抵抗値測定器で測定した。測定結果を表1に示す。

表1中、「はんだ処理後の導電性（はんだ後導電性、接続抵抗）」の項目を、導電性の「常湿はんだ試験後」と表示した。接続抵抗値の測定値が0.3Ω未満のものを「A」として表示した。接続抵抗値の測定値が0.3Ω以上1.0Ω未満のものを「B」として表示した。接続抵抗値の測定値が1.0Ω以上のものを「C」として表示した。

[0158] (ix) 難燃性

前記カバーレイフィルムを160℃で2時間加熱硬化させ、UL-94に準拠して難燃性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

「VTM-0」の判定基準を満たすもの（VTM-0クラス）を「A」として表示した。「VTM-0」の判定基準を満たさないもの（VTM-1クラス又はVTM-2クラス）を「F」として表示した。

[0159] (x) 接着剤組成物の貯蔵安定性

表1に記載の組成を有する実施例1～16及び比較例1～4の接着剤組成物（接着剤組成物）を、それぞれガラス瓶に入れ密封し、5℃で所定時間保管し組成物の結晶性を観察した。所定時間保管後、接着剤組成物のゲル化又は液分離が確認されたものを貯蔵安定性不良と見なし、下記の評価基準で接着剤組成物の貯蔵安定性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

<評価基準>

A：1週間以上ゲル化又は液分離が確認されなかった。

F：1週間未満でゲル化又は液分離が生じた。

[0160]

[0161] 表 1 に記載の接着剤組成物組成における各成分欄の数値の単位は、質量部である。

[0162] 前記表 1 に示す結果から明らかなように、実施例 1～16 の接着剤組成物は、比較例 1～4 の接着剤組成物に比べ、得られる硬化物が、常湿環境下においてもはんだ耐熱性に優れ、かつ長期の耐湿熱性にも優れる接着剤組成物であった。

実施例 3～16 の接着剤組成物、導電性フィラー（D）及び難燃剤を含んでおり、得られる硬化物が、難燃性及び導電性に優れるものであった。実施例 2～6 ではエポキシ樹脂（B）の添加量を変化させているが、ポリエステルポリアミド樹脂（A）100 質量部に対してエポキシ樹脂（B）35 質量部以上を添加した実施例 4～6 において常湿はんだ試験後におけるはく離接着強さが高かった。特にイミダゾール系化合物（E）を添加した実施例 5 では、得られた接着剤組成物は常湿はんだ試験後の導電性にも優れていた。実施例 11 においては無機フィラー（F）を接着剤組成物に添加し、常湿はんだ試験後におけるはく離接着強さが改善されていた。実施例 12 においては無機フィラー（F）及び有機フィラー（G）を接着剤組成物に添加し、常湿はんだ試験後におけるはく離接着強さ及び導電性が改善されていた。

[0163] 2022 年 7 月 6 日に出願された日本国特許出願 2022-109188 の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステル部分とポリアミド部分を有するポリエステルポリアミド樹脂（A）と、
 エポキシ樹脂（B）と
 を含み、
 前記ポリエステルポリアミド樹脂（A）100質量部に対し、前記エポキシ樹脂（B）の量が1質量部～60質量部である
 接着剤組成物。
- [請求項2] 前記ポリエステルポリアミド樹脂（A）のアミン価が、1.0mg KOH/g～12.0mg KOH/gである請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 前記ポリエステルポリアミド樹脂（A）の前記ポリエステル部分が、炭素数6～22の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6～22の芳香族ジカルボン酸及び／又は炭素数6～22の脂環式ジカルボン酸と、炭素数2～54の脂肪族ジオール、炭素数2～54の芳香族ジオール又は炭素数2～54の脂環式ジオールとの重縮合物であり、
 前記ポリエステルポリアミド樹脂（A）の前記ポリアミド部分が、炭素数6～22の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6～22の芳香族ジカルボン酸及び／若しくは炭素数6～22の脂環式ジカルボン酸並びに／又は炭素数20～48の二量化脂肪族二酸を含むジカルボン酸と、炭素数6～44の芳香族及び／又は炭素数6～44の脂環式骨格を有するジアミンとの重縮合物である請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] ポリウレタン樹脂（C）を更に含む請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 硬化物を23℃の水に24時間浸漬させたときの吸水率が、3%以下である請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 導電性フィラー（D）を更に含む請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項7] 前記導電性フィラー（D）の含有量が、前記接着剤組成物における

前記ポリエステルポリアミド樹脂（A）、前記エポキシ樹脂（B）及び任意成分として含有してもよいポリエステルウレタン樹脂（C）の合計量100質量部に対して、10質量部～350質量部である請求項6に記載の接着剤組成物。

[請求項8] アルコキシシリル基を有するイミダゾール系化合物（E）を更に含む請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項9] 導電性を有しない無機フィラー（F）を更に含む請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項10] 導電性を有しない有機フィラー（G）を更に含む請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項11] 請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の接着剤組成物を一部硬化してなるBステージ状の接着剤組成物層と、前記接着剤組成物層の少なくとも一方の面に接する離型フィルムとを備えるボンディングフィルム。

[請求項12] 接着剤組成物層と、前記接着剤組成物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、

前記接着剤組成物層が、請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の接着剤組成物の未硬化物からなる接着剤組成物層、前記接着剤組成物の一部が硬化してなるBステージ状の接着剤組成物層、又は前記接着剤組成物が硬化してなる硬化層である、接着剤組成物層付き積層体。

[請求項13] 請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の接着剤組成物を硬化してなる硬化層を備える積層体。

[請求項14] 請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の接着剤組成物を硬化してなる硬化層を備える電磁波シールドフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/024689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 177/12</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 163/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/04</i> (2006.01)i FI: C09J177/12; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/00; C09J175/04		
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) C09J177/12; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/00; C09J175/04		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/001949 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 07 January 2016 (2016-01-07) claims 1-3, 18-21, paragraphs [0023], [0050]-[0053], [0074], [0102]-[0103], examples 22-23	1, 3, 6-7, 9-10, 12-14
Y		5
A		2, 4, 8, 11
X	WO 2012/011265 A1 (TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.) 26 January 2012 (2012-01-26) claims 1-2, 5-7, paragraphs [0025], [0056], examples 5, 8, 10	1, 3-4, 6-7, 9-10, 12-13
Y		5, 8
A		2, 11, 14
X	JP 2001-354938 A (TORAY IND., INC.) 25 December 2001 (2001-12-25) claims 1, 3, 5-7, paragraphs [0001], [0015]-[0016], [0024], [0032], examples 1-2	1, 3, 9-13
A		2, 4-8, 14
<input checked="" 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 "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 24 August 2023		Date of mailing of the international search report 05 September 2023
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

International application No.

PCT/JP2023/024689

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103923585 A (XINLUN TECHNOLOGY CHANGZHOU CO., LTD.) 16 July 2014 (2014-07-16) claims 1-2, 7-8, paragraph [0030], examples 2, 4	1, 6-7, 9-13
Y		5, 8
A		2-4, 14
Y	JP 2009-1793 A (KANEKA CORP.) 08 January 2009 (2009-01-08) claims 1-4, paragraphs [0001], [0041], examples	5
A		1-4, 6-14
Y	JP 10-338807 A (HITACHI, LTD.) 22 December 1998 (1998-12-22) claims 1-10, paragraphs [0001], [0030], examples	5
A		1-4, 6-14
Y	WO 2022/085563 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 28 April 2022 (2022-04-28) claims 1, 5-6, 20-21, 24, 26, paragraphs [0001], [0007], [0009], [0054]-[0068], examples	8
A		1-7, 9-14
Y	JP 2015-228457 A (DEXERIALS CORP.) 17 December 2015 (2015-12-17) claim 1, paragraph [0001], examples	8
A		1-7, 9-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/024689

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/001949	A1	07 January 2016	US 2017/0158817 A1 claims 1-3, 18-21, paragraphs [0073], [0129]-[0139], [0173]-[0174], [0215]-[0216], examples 22-23 EP 3165554 A1 KR 10-2017-0029527 A CN 106661222 A	
WO	2012/011265	A1	26 January 2012	CN 102906211 A claims 1-2, 5-7, paragraphs [0034], [0065], examples 5, 8, 10 KR 10-2013-0096636 A	
JP	2001-354938	A	25 December 2001	(Family: none)	
CN	103923585	A	16 July 2014	(Family: none)	
JP	2009-1793	A	08 January 2009	(Family: none)	
JP	10-338807	A	22 December 1998	US 2002/0151659 A1 claims 1-9, paragraphs [0001], [0031], examples	
WO	2022/085563	A1	28 April 2022	(Family: none)	
JP	2015-228457	A	17 December 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 177/12(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i FI: C09J177/12; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/00; C09J175/04		
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）） C09J177/12; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/00; C09J175/04 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2016/001949 A1（東洋インキ S Cホールディングス株式会社）07.01.2016 (2016 - 01 - 07) [請求項1]-[請求項3], [請求項18]-[請求項21], [0023], [0050]-[0053], [0074], [0102]-[0103], 実施例22-23	1, 3, 6-7, 9-10, 12-14 5 2, 4, 8, 11
X Y A	WO 2012/011265 A1（タツタ電線株式会社）26.01.2012 (2012 - 01 - 26) [請求項1]-[請求項2], [請求項5]-[請求項7], [0025], [0056], 実施例5, 8, 10	1, 3-4, 6-7, 9-10, 12-13 5, 8 2, 11, 14
X A	JP 2001-354938 A（東レ株式会社）25.12.2001 (2001 - 12 - 25) [請求項1], [請求項3], [請求項5]-[請求項7], [0001], [0015]-[0016], [0024], [0032], 実施例1-2	1, 3, 9-13 2, 4-8, 14
<input checked="" 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “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	国際調査報告の発送日	
24. 08. 2023	05. 09. 2023	
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） 藤田 雅也 4Z 8381 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 Y A	CN 103923585 A (XINLUN TECHNOLOGY CHANGZHOU CO LTD) 16.07.2014 (2014 - 07 - 16) [請求項1]-[請求項2],[請求項7]-[請求項8],[0030],実施例2,4	1,6-7,9-13 5,8 2-4,14
Y A	JP 2009-1793 A (株式会社カネカ) 08.01.2009 (2009 - 01 - 08) [請求項1]-[請求項4],[0001],[0041],実施例	5 1-4,6-14
Y A	JP 10-338807 A (株式会社日立製作所) 22.12.1998 (1998 - 12 - 22) [請求項1]-[請求項10],[0001],[0030],実施例	5 1-4,6-14
Y A	WO 2022/085563 A1 (東亜合成株式会社) 28.04.2022 (2022 - 04 - 28) [請求項1],[請求項5]-[請求項6],[請求項20]-[請求項21],[請求項24],[請求項26],[0001],[0007],[0009],[0054]-[0068],実施例	8 1-7,9-14
Y A	JP 2015-228457 A (デクセリアルズ株式会社) 17.12.2015 (2015 - 12 - 17) [請求項1],[0001],実施例	8 1-7,9-14

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/JP2023/024689

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2016/001949 A1	07.01.2016	US 2017/0158817 A1 Claims1-3, 18-21, [0073], [0129]-[0139], [0173]-[0174], [0215]- [0216], Examples22-23 EP 3165554 A1 KR 10-2017-0029527 A CN 106661222 A	
WO 2012/011265 A1	26.01.2012	CN 102906211 A [請求項1]-[請求項2], [請 求項5]-[請求項7], [0034], [0065], 実施例5, 8, 10 KR 10-2013-0096636 A	
JP 2001-354938 A	25.12.2001	(ファミリーなし)	
CN 103923585 A	16.07.2014	(ファミリーなし)	
JP 2009-1793 A	08.01.2009	(ファミリーなし)	
JP 10-338807 A	22.12.1998	US 2002/0151659 A1 Claims1-9, [0001], [0031], examples	
WO 2022/085563 A1	28.04.2022	(ファミリーなし)	
JP 2015-228457 A	17.12.2015	(ファミリーなし)	