

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4600640号
(P4600640)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 J 133/04 (2006.01) C O 9 J 133/04
C O 9 J 7/00 (2006.01) C O 9 J 7/00
C O 9 J 133/02 (2006.01) C O 9 J 133/02
C O 9 J 133/18 (2006.01) C O 9 J 133/18
C O 9 J 161/06 (2006.01) C O 9 J 161/06

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-379817 (P2003-379817)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成15年11月10日(2003.11.10)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-139387 (P2005-139387A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成17年6月2日(2005.6.2)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成17年12月19日(2005.12.19)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	近藤 和紀
			茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信
			越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研
			究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系接着剤シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (a) アルキル基の炭素数が1～4のアクリル酸アルキルエステル及び/又はメ
 タクリル酸アルキルエステル50～80質量%、(b) アクリロニトリル及び/又はメタ
 クリロニトリル15～45質量%、及び(c) 不飽和カルボン酸2～10質量%を共重合
 することにより得られたガラス転移温度が5～30であるアクリル系ポリマー：100
 質量部、

(B) レゾール型フェノール樹脂：1～7.0質量部、

(C) エポキシ樹脂：1～7.0質量部、

(D) 硬化促進剤：0.1～3質量部

を含有するアクリル系接着剤組成物からなるアクリル系接着剤シート。

【請求項 2】

エポキシ樹脂(C)が、エポキシ基を2個以上含有し、そのエポキシ当量が100～1
 , 000であることを特徴とする請求項1に記載のアクリル系接着剤シート。

【請求項 3】

硬化促進剤(D)が、イミダゾール化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記
 載のアクリル系接着剤シート。

【請求項 4】

更に、無機充填剤を(A)アクリル系ポリマー100質量部に対して10～40質量部
 含有してなる組成物を用いる請求項1乃至3のいずれか1項に記載のアクリル系接着剤シ

ート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い密着性を有しながら耐熱性、加工性、ハンドリング性に優れた、フレキシブル印刷回路基板などに使用可能なアクリル系接着剤シートに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化、軽量化、回路の高密度化等が進み、フレキシブル印刷回路基板（以下、「FPC」という）を4層以上重ねた多層FPCの需要が高まっている。多層FPCは、接着剤シートを用いて、片面銅箔もしくは両面銅箔FPCを2枚以上積層することにより多層構造とするものである。

10

多層化に使用される接着剤シートには、密着性、耐熱性、加工性、ハンドリング性等の性能向上が望まれている。しかしながら、これらの要求特性を同時に満足する接着剤シートを得ることは極めて困難であった。

【0003】

例えば、これまでFPC用接着剤シートとして広く使用されているものに、NBR系及びアクリル系等の接着剤シートがあるが、これらの接着剤シートには以下のような問題点がある。

NBR系接着剤シートは、加工性が良好であるものの、熱劣化により接着強度が低下しやすいという欠点を有している。また、アクリル系接着剤シートは、密着性に優れたものの、高温、長時間のプレス加工が必要で加工性に劣り、吸湿熱後の耐熱性が劣る等の欠点を有している。

20

【0004】

なお、本発明に関連する公知文献としては、下記のものがある。

【特許文献1】特公平7-93497号公報

【特許文献2】特開昭61-261307号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

本発明は、前記諸問題を解消した密着性、耐熱性、加工性及びハンドリング性に優れた新規アクリル系接着剤シートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、特定のガラス転移温度を有するカルボキシル基含有アクリル系ポリマーを主成分とした接着剤シートが、密着性、耐熱性、加工性及びハンドリング性に優れたものとなり得ることを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】

即ち、本発明は、

40

(A) (a) アルキル基の炭素数が1~4のアクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステル50~80質量%、(b) アクリロニトリル及び/又はメタクリロニトリル15~45質量%、及び(c) 不飽和カルボン酸2~10質量%を共重合することにより得られたガラス転移温度が5~30であるアクリル系ポリマー：100質量部、

(B) レゾール型フェノール樹脂：1~7.0質量部、

(C) エポキシ樹脂：1~7.0質量部、

(D) 硬化促進剤：0.1~3質量部

を含有するアクリル系接着剤組成物からなるアクリル系接着剤シートを提供する。

【発明の効果】

50

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、密着性、耐熱性、加工性及びハンドリング性に優れたアクリル系接着剤シートが得られ、これは、F P C、特に多層F P Cの接着剤シートとして極めて有用である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 9 】

本発明のアクリル系接着剤組成物に用いられるカルボキシル基を有する、ガラス転移温度が5 ~ 30 °であるアクリル系ポリマー (A) は、基本的には、アクリル酸エステルを主成分とし、これと少量のカルボキシル基を有するモノマーから構成されるものであればよく、通常の溶液重合、エマルジョン重合、懸濁重合、塊状重合のいずれで調製されたものであってもよい。

10

【 0 0 1 0 】

このアクリル系ポリマーの好ましい例としては、(a) アクリル酸エステル及び / 又はメタクリル酸エステル、(b) アクリロニトリル及び / 又はメタクリロニトリル、及び (c) 不飽和カルボン酸の3成分を共重合することにより得られたアクリル系ポリマーが挙げられる。

【 0 0 1 1 】

このうち、(a) 成分のアクリル酸エステル及び / 又はメタクリル酸エステルは、アクリル系接着剤組成物に柔軟性を付与するものであり、アクリル酸エステルの具体的な化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 - n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸 - n - ヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸 - n - オクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸 - n - デシル、アクリル酸イソデシル等が挙げられ、メタクリル酸エステルの具体的な化合物としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 - n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸 - n - ヘキシル、メタクリル酸イソオクチル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 - n - オクチル、メタクリル酸イソノニル、メタクリル酸 - n - デシル、メタクリル酸イソデシル等が挙げられ、アルキル基の炭素数が1 ~ 12、特に1 ~ 4のアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルが好ましい。これらの1種を単独でもしくは2種以上を混合して使用することができる。

20

30

【 0 0 1 2 】

これら (a) 成分の使用割合は、この (a) 成分に基づく単位の割合が (A) アクリル系ポリマー中、50 ~ 80 質量%、特に55 ~ 75 質量%であることが好ましい。使用割合が50 質量%未満の場合は柔軟性が損なわれるおそれがあり、また逆に80 質量%を超える場合にはプレス加工時のはみ出しが発生するおそれがある。

【 0 0 1 3 】

また、(b) 成分であるアクリロニトリル及び / 又はメタクリロニトリルは、耐熱性、接着性、耐薬品性を付与するものであり、アクリロニトリルとメタクリロニトリルは単独で用いることも、併用して用いることも可能である。(b) 成分の使用割合は、この (b) 成分に基づく単位の割合が (A) アクリル系ポリマー中に15 ~ 45 質量%、特に20 ~ 40 質量%であることが好ましい。使用割合が15 質量%未満では耐熱性に劣る場合があり、また45 質量%を超えると柔軟性を損ねるおそれがある。

40

【 0 0 1 4 】

更に、(c) 成分の不飽和カルボン酸は、接着性を付与すると同時に、加熱時の架橋点となるものであり、カルボキシル基を有する共重合可能なビニルモノマーであればよく、具体的な化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

この (c) 成分の使用割合は、この (c) 成分に基づく単位の割合が (A) アクリル系ポリマー中、2 ~ 10 質量%、特に4 ~ 8 質量%が好ましく、使用量が2 質量%未満では

50

架橋効果が少なくなるおそれがあり、また10質量%を超えると架橋しすぎて被着体へのなじみが悪く、加熱キュア処理時又はハンダ浴処理時に泡やふくれの原因となる場合がある。

【0016】

また、本発明において、アクリル系ポリマーのガラス転移温度は、5～30であることが必須である。ガラス転移温度が5～30、好ましくは10～25のアクリル系ポリマーを使用することにより、接着剤シートとした際にフィルム強度があり、仮留め後の貼り替えが可能で、ハンドリング性に優れた接着剤シートが得られる。ガラス転移温度が5未満では、タックが大きくフィルム強度のない接着剤シートとなるため、ハンドリング性に劣る。またガラス転移温度が30を超えると、タックのないフィルム強度のある接着剤シートが得られるものの、接着性に劣る。なお、ガラス転移温度の測定法は、示差走査熱量計(DSC)の測定によるものとする。また、アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC、ポリスチレン標準換算値)による測定法で10万～100万、特に30万～60万であることが好ましい。

10

【0017】

一方、本発明に用いられるレゾール型フェノール樹脂(B)は、アクリル系接着剤シートに熱硬化性、耐熱性、接着性等を付与するものであり、その具体的な例としては、フェノールやビスフェノールA、p-t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、p-クミルフェノール等のアルキルフェノール、p-フェニルフェノール、クレゾール等を原料として調製したレゾール型フェノール樹脂などが挙げられる。

20

【0018】

レゾール型フェノール樹脂の配合量は、アクリル系ポリマー100質量部に対し、1～20質量部であり、1～13質量部とすることが好ましい。フェノール樹脂の配合量が1質量部未満の場合は熱硬化性が不足するし、また20質量部を超える場合は接着力が低下する。

【0019】

更に、本発明に用いられるエポキシ樹脂(C)は、アクリル系接着剤シートに熱硬化性と接着力を付与するものである。好ましいエポキシ樹脂としては、エポキシ基を2個以上含有し、そのエポキシ当量が100～1,000のものである。このようなエポキシ樹脂として、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。エポキシ当量が100～1,000、好ましくは100～500のものを利用した場合は、優れた接着力が得られるが、エポキシ当量100未満のものをを用いた場合は接着力が低下する場合があります、逆にエポキシ当量1,000を超えるものをを用いた場合は反応性が低く、熱硬化性が不足する場合がある。また、上記条件を満たすフェノール樹脂、エポキシ樹脂を組み合わせた形のエポキシ変性フェノール樹脂を用いてもよい。

30

【0020】

エポキシ樹脂の配合量は、アクリル系ポリマー100質量部に対し、1～20質量部、好ましくは2～10質量部である。エポキシ樹脂の配合量が1質量部未満の場合は熱硬化性が不足し、またエポキシ樹脂の配合量が20質量部を超える場合は架橋しすぎて被着体へのなじみが悪く、加熱キュア処理時又はハンダ浴処理時に泡やふくれの原因となる。

40

【0021】

また、本発明に用いられる硬化促進剤(D)としては、第3アミン類、芳香族アミン類、イミダゾール類等が挙げられる。第3アミン類としては、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、-メチルベンジルジメチルアミン等が挙げられる。また、芳香族アミンとしては、m-フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。また、イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2

50

- 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 - (2 - シアノエチル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等が挙げられる。これらの中でもより好ましいものとしては、イミダゾール類が挙げられ、中でも、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

硬化促進剤の配合量は、アクリル系ポリマー100質量部に対し、0.1～3質量部、好ましくは0.5～2質量部である。硬化促進剤の添加量が0.1質量部未満では十分な効果が得られず、耐熱性が低下し、3質量部を超えても硬化促進効果はほとんど向上せず、逆に接着力や耐熱性の低下が起こってしまう。

10

【0023】

この他、本発明のアクリル系接着剤組成物には、必要に応じて半田耐熱性等を向上する目的で無機充填剤を添加してもよい。無機充填剤は、樹脂よりも弾性率が高く、電気絶縁性のものであれば何れのものも使用することができ、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、タルク、アルミナ、マグネシア、シリカ、二酸化チタン、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、クレイ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、硼酸アルミニウム、合成雲母等の粉末状の充填剤や、ガラス、アスベスト、ロックウール、アラミド等の短繊維状の充填剤や、炭化ケイ素、アルミナ、硼酸アルミニウム等のウイスカ等が使用できる。

20

【0024】

無機充填剤の配合量は、アクリル系ポリマー100質量部に対し、10～40質量部、特に15～35質量部配合することが好ましい。無機充填剤の添加量が10質量部未満では十分な効果が得られない場合があり、40質量部を超えても効果はほとんど向上せず、逆に接着力や耐熱性の低下が起こる場合がある。

【0025】

また、本発明では、難燃性を付与する目的で、接着性や耐熱性等の特性を低下させない範囲で難燃剤を用いてもよい。しかし、環境問題等により、三酸化アンチモンやブロム化エポキシ樹脂等のハロゲン含有物の使用は避けることが好ましく、リン系及び/又は窒素系等の難燃剤を使用することが好ましい。

30

【0026】

アクリル系接着剤組成物は、常法に従い、上記各成分及び必要に応じて更に公知の配合成分を配合して混合せしめればよく、得られたアクリル系接着剤組成物を、常法に従い、離型基材に塗布、乾燥せしめた後、必要に応じて別の離型基材を貼付することにより、本発明のアクリル系接着剤シートとすることができる。

【0027】

ここで、本発明の組成物を塗布する離型基材としては、ポリエチレン(PE)フィルム、ポリプロピレン(PP)フィルム、ポリメチルペンテン(TPX)フィルム、離型剤付きポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム等のプラスチックフィルム、及びこれらのフィルムを原紙の片面、あるいは両面にコートした離型紙等が挙げられる。

40

【0028】

なお、本発明のアクリル系接着剤シートの膜厚は特に制限されるものではないが、10～100 μm 、特に15～75 μm とすることが好ましい。

また、シートとする際の乾燥条件としては、使用する溶剤等に応じて60～140程度で短時間加熱乾燥することが望ましい。

【実施例】

【0029】

次に、実施例、比較例等を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例で重量平均分子量、ガラス転移温度の測定条件は実施例1に示した通りである。

50

【0030】

[実施例1]

ブチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸の質量比が67/29/4であり、重量平均分子量が45万(GPC;東ソー(株)製 HLC-8020、カラム;東ソー(株)製 TSKgel GMH_{XL}2本、THF、ポリスチレンスタンダード換算)、ガラス転移温度が7(示差走査熱量計;セイコー電子工業製 DSC-200)であるアクリル系ポリマーの15wt%-メチルエチルケトン(MEK)溶液を固形分質量で100質量部に対し、レゾール型フェノール樹脂(フェノライト J-325、OH当量65;大日本インキ化学工業(株)製)2.0質量部、エポキシ樹脂(エピコート 1001;ビスフェノールA型、エポキシ当量450~500、ジャパンエポキシレジン(株)製)4.0質量部、硬化促進剤2-エチル-4-メチルイミダゾール(キュアゾール 2E4MZ;四国化成(株)製)1.0質量部を加え、これを常法に従って混合してアクリル系接着剤組成物を得た(本発明接着剤1)。

10

【0031】

[実施例2]

ブチルアクリレート/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸の質量比が36/29/28/7であり、重量平均分子量が47万、ガラス転移温度が14であるアクリル系ポリマー100質量部に、レゾール型フェノール樹脂(フェノライト J-325)5.0質量部、エポキシ樹脂(エピコート 1001)7.0質量部、硬化促進剤2-エチル-4-メチルイミダゾール(キュアゾール 2E4MZ)1.0質量部を加え、これを常法に従って混合してアクリル系接着剤組成物を得た(本発明接着剤2)。

20

【0032】

[参考例1]

レゾール型フェノール樹脂(フェノライト J-325)5.0質量部をレゾール型フェノール樹脂(フェノライト 5592、エポキシ変性、OH当量72;大日本インキ化学工業(株)製)12質量部、エポキシ樹脂(エピコート 1001)7.0質量部を18質量部とする以外は実施例2と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た(参考接着剤1)。

【0033】

[実施例3]

硬化促進剤2-エチル-4-メチルイミダゾール(キュアゾール 2E4MZ)1.0質量部を0.5質量部に代える以外は実施例2と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た(本発明接着剤3)。

30

【0034】

[実施例4]

ブチルアクリレート/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸の質量比が31/29/35/5であり、重量平均分子量が60万、ガラス転移温度が21であるアクリル系ポリマー100質量部に、レゾール型フェノール樹脂(フェノライト J-325)3.0質量部、エポキシ樹脂(エピコート 1001)5.0質量部、硬化促進剤2-エチル-4-メチルイミダゾール(キュアゾール 2E4MZ)1.0質量部を加え、これを常法に従って混合してアクリル系接着剤組成物を得た(本発明接着剤4)。

40

【0035】

[実施例5]

ブチルアクリレート/メチルメタクリレート/メタクリロニトリル/アクリル酸の質量比が48/20/24/8であり、重量平均分子量が53万、ガラス転移温度が28であるアクリル系ポリマー100質量部に、レゾール型フェノール樹脂(フェノライト J-325)7.0質量部、エポキシ樹脂(エピコート 1001)6.0質量部、硬化促進剤2-エチル-4-メチルイミダゾール(キュアゾール 2E4MZ)1.0質量部を加え、これを常法に従って混合してアクリル系接着剤組成物を得た(本発明接着剤5)。

【0036】

50

[実施例 6]

レゾール型フェノール樹脂（フェノライト J - 3 2 5 ） 5 . 0 質量部をレゾール型フェノール樹脂（フェノライト 5 5 9 2 ; 大日本インキ化学工業（株）製） 5 . 0 質量部、エポキシ樹脂（エピコート 1 0 0 1 ） 7 . 0 質量部を 5 . 0 質量部とする以外は実施例 2 と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た（本発明接着剤 6 ）。

【 0 0 3 7 】

[参考例 2]

レゾール型フェノール樹脂（フェノライト J - 3 2 5 ） 5 . 0 質量部をレゾール型フェノール樹脂（ショウノール B L S - 7 2 2 、ブチラル変性、OH 当量 1 , 0 0 0 ; 昭和高分子（株）製） 1 5 質量部、エポキシ樹脂（エピコート 1 0 0 1 ） 7 . 0 質量部を 1 2 質量部とする以外は実施例 2 と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た（参考接着剤 2 ）。

【 0 0 3 8 】

[参考例 3]

エポキシ樹脂（エピコート 1 0 0 1 ） 7 . 0 質量部をエポキシ樹脂（エピコート 1 0 0 3 ; ビスフェノール A 型、エポキシ当量 6 7 0 ~ 7 7 0 、ジャパンエポキシレジン（株）製） 1 2 質量部、硬化促進剤 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール（キュアゾール 2 E 4 M Z ） 1 . 0 質量部を 1 - （ 2 - シアノエチル ） - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール（キュアゾール 2 E 4 M Z - C N ; 四国化成（株）製） 1 . 0 質量部とする以外は実施例 2 と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た（参考接着剤 3 ）。

【 0 0 3 9 】

[実施例 7]

レゾール型フェノール樹脂（フェノライト J - 3 2 5 ） 3 . 0 質量部を 5 . 0 質量部、エポキシ樹脂（エピコート 1 0 0 1 ） 5 . 0 質量部をエポキシ樹脂（エピコート 1 5 4 ; フェノールノボラック型、エポキシ当量 1 7 6 ~ 1 8 0 、ジャパンエポキシレジン（株）製） 5 . 0 質量部、硬化促進剤 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール（キュアゾール 2 E 4 M Z ） 1 . 0 質量部を 1 - （ 2 - シアノエチル ） - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール（キュアゾール 2 E 4 M Z - C N ） 1 . 0 質量部とする以外は実施例 5 と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た（本発明接着剤 7 ）。

【 0 0 4 0 】

[実施例 8]

エポキシ樹脂（エピコート 1 5 4 ） 5 . 0 質量部をエポキシ樹脂（エピコート 6 0 4 ; グリシジルアミン型、エポキシ当量 1 1 0 ~ 1 3 0 、ジャパンエポキシレジン（株）製） 5 . 0 質量部とする以外は実施例 7 と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た（本発明接着剤 8 ）。

【 0 0 4 1 】

[実施例 9]

アクリル系ポリマー 1 0 0 質量部に、無機充填剤として水酸化アルミニウム（ハイジライト H - 4 3 S T E ; 昭和電工（株）製） 5 質量部を加える以外は実施例 2 と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た（本発明接着剤 9 ）。

【 0 0 4 2 】

[実施例 1 0]

アクリル系ポリマー 1 0 0 質量部に、無機充填剤として水酸化アルミニウム（ハイジライト H - 4 3 S T E ） 1 5 質量部を加える以外は実施例 2 と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た（本発明接着剤 1 0 ）。

【 0 0 4 3 】

[実施例 1 1]

アクリル系ポリマー 1 0 0 質量部に、無機充填剤として水酸化アルミニウム（ハイジライト H - 4 3 S T E ） 3 5 質量部を加える以外は実施例 2 と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た（本発明接着剤 1 1 ）。

【 0 0 4 4 】

[実施例 1 2]

アクリル系ポリマー 1 0 0 質量部に、無機充填剤として水酸化アルミニウム（ハイジライト H - 4 3 S T E ） 4 5 質量部を加える以外は実施例 2 と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た（本発明接着剤 1 2 ）。

【 0 0 4 5 】

[比較例 1]

アクリル系ポリマーをブチルアクリレート / アクリロニトリル / メタクリル酸の質量比が 8 0 / 1 5 / 5 であり、重量平均分子量が 4 2 万、ガラス転移温度が - 1 3 であるアクリル系ポリマーに代える以外は実施例 4 と同様な組成でアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 1 ）。

10

【 0 0 4 6 】

[比較例 2]

アクリル系ポリマーをブチルアクリレート / アクリロニトリル / メタクリル酸の質量比が 7 2 / 2 3 / 5 であり、重量平均分子量が 5 5 万、ガラス転移温度が - 3 であるアクリル系ポリマーに代える以外は実施例 4 と同様な組成でアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 2 ）。

【 0 0 4 7 】

[比較例 3]

アクリル系ポリマーをブチルアクリレート / メチルメタクリレート / アクリロニトリル / メタクリル酸の質量比が 4 5 / 2 5 / 2 5 / 5 であり、重量平均分子量が 3 5 万、ガラス転移温度が 3 3 であるアクリル系ポリマーに代える以外は実施例 4 と同様な組成でアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 3 ）。

20

【 0 0 4 8 】

[比較例 4]

レゾール型フェノール樹脂（フェノライト J - 3 2 5 ） 5 . 0 質量部をノボラック型フェノール樹脂（フェノライト T D - 2 0 9 3 ; 大日本インキ化学工業（株）製） 5 . 0 質量部に代える以外は実施例 3 と同様な組成でアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 4 ）。

【 0 0 4 9 】

[比較例 5]

レゾール型フェノール樹脂（フェノライト J - 3 2 5 ） 3 . 0 質量部をノボラック型フェノール樹脂（フェノライト L F - 7 9 1 1 ; 大日本インキ化学工業（株）製） 3 . 0 質量部に代える以外は実施例 4 と同様な組成でアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 5 ）。

30

【 0 0 5 0 】

[比較例 6]

レゾール型フェノール樹脂（フェノライト J - 3 2 5 ） 3 . 0 質量部を 2 5 質量部に代える以外は実施例 4 と同様な組成でアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 6 ）。

【 0 0 5 1 】

[比較例 7]

エポキシ樹脂（エピコート 1 0 0 1 ） 5 . 0 質量部を 2 5 質量部に代える以外は実施例 4 と同様な組成でアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 7 ）。

40

【 0 0 5 2 】

[比較例 8]

硬化促進剤 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール（キュアゾール 2 E 4 M Z ） 1 . 0 質量部を 4 . 0 質量部に代える以外は実施例 2 と同様にしてアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 8 ）。

【 0 0 5 3 】

[比較例 9]

50

レゾール型フェノール樹脂（フェノライト J - 3 2 5 ） 5 . 0 質量部を 0 質量部に代える以外は実施例 3 と同様な組成でアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 9 ）。

【 0 0 5 4 】

[比較例 1 0]

エポキシ樹脂（エピコート 1 0 0 1 ） 7 . 0 質量部を 0 質量部に代える以外は実施例 3 と同様な組成でアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 1 0 ）。

【 0 0 5 5 】

[比較例 1 1]

硬化促進剤 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール（キュアゾール 2 E 4 M Z ） 0 . 5 質量部を 0 質量部に代える以外は実施例 3 と同様な組成でアクリル系接着剤組成物を得た（比較接着剤 1 1 ）。

【 0 0 5 6 】

[試験例]

実施例及び比較例により調製されたアクリル系接着剤組成物について、これを離型基材上に乾燥後の厚みが 2 5 μ m になるよう塗布し、1 2 0 で 1 0 分間乾燥させ、次いで別の離型基材をあてて接着剤シートを作製した。

次に、この接着剤シートの物性を測定するために、離型基材を剥がした接着剤シートを 2 枚の 4 3 . 5 μ m の片面 F P C 基板のポリイミドフィルム（カプトン 5 0 H ; デュボン社製）側同士で挟み、1 7 0 で 4 0 分間、4 M P a の圧力でプレス加工した。

また、同様にして 3 5 μ m の電解銅箔の光沢面と 2 5 μ m のポリイミドフィルム（カプトン 1 0 0 H ）で接着剤シートを挟み、1 7 0 で 4 0 分間、4 M P a の圧力でプレス加工した。

このようにして調製された試料について、キュア後の外観を観察し、特性を調べた。この結果を表 1 及び 2 に示す。なお、表 1 及び 2 に示した F P C 積層フィルムの物性測定方法は以下のとおりである。

【 0 0 5 7 】

(1) 剥離強度 :

J I S C 6 4 8 1 に準拠して行った。幅 1 0 mm のサンプルを 9 0 ° 方向に 5 0 mm / m i n の速度で銅箔又は片面 F P C 基板から引き剥がした。

【 0 0 5 8 】

(2) 半田耐熱性 :

電解銅箔とポリイミドフィルムを貼り合わせたサンプルを 2 5 mm 角に切り、サンプル片を作製した。そのサンプル片を半田浴に 3 0 秒間浮かべ、フクレや変色が生じない温度を測定した。また、吸湿半田耐熱性は、サンプル片を 4 0 \times 9 0 % R H \times 1 時間の条件下で吸湿させた後、半田浴に 3 0 秒間浮かべ、フクレや変色が生じない温度を測定した。

【 0 0 5 9 】

(3) 接着剤シートのハンドリング性

(3 - 1) 接着剤シートの離型基材からの剥離性 :

離型基材から接着剤シートを剥がす際の剥離性を確認した。接着剤シートが変形を生じずに剥がせる場合を「良好」、伸び等の変形を生じる場合を「不良」とした。

【 0 0 6 0 】

(3 - 2) 接着剤シートの置き換え性 :

接着剤シートを片面 F P C のポリイミドフィルム面上に置き、その後、接着剤シートが置き換え可能か確認した。接着剤シートの置き換えが可能なものを「良好」、タックが大きく、接着剤シートの置き換えが不可能なものを「不良」とした。

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

【表 1】

	実施例		参考例	実施例				参考例		実施例					
	1	2	1	3	4	5	6	2	3	7	8	9	10	11	12
アクリル系ポリマーのモノマー組成、 接着剤シート組成及び物性															
アクリル系ポリマーの モノマー組成(質量%)	ブチルアクリレート	67	36	36	36	31	48	36	36	31	31	36	36	36	36
	エチルアクリレート		29	29	29	29		29	29	29	29	29	29	29	29
	メチルメタクリレート					20									
	アクリロニトリル	29	28	28	28	35		28	28	28	35	35	28	28	28
	メタクリロニトリル					24									
	アクリル酸					8									
	メタクリル酸	4	7	7	7	5	7	7	7	5	5	7	7	7	7
アクリル系ポリマーのガラス転移温度(°C)	7	14	14	14	21	28	14	14	14	21	21	14	14	14	14
アクリル系ポリマーの 配合量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
レゾール型フェノール樹脂 の配合量(質量部)	フェノライト J-325	2.0	5.0		5.0	3.0	7.0			5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	フェノライト 5592			12				5.0							
	ショウノールBLS- 722							15							
ノボラック型フェノール樹脂 の配合量(質量部)	フェノライト TD-2093														
	フェノライト LF-7911														
エポキシ樹脂の配合量 (質量部)	エピコート 1001	4.0	7.0	18	7.0	5.0	6.0	5.0	12			7.0	7.0	7.0	7.0
	エピコート 1003									12					
	エピコート 154										5.0				
	エピコート 604										5.0				
硬化促進剤の配合量 (質量部)	キュアゾール 2E4MZ	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0			1.0	1.0	1.0	1.0
	キュアゾール 2E4MZ-CN									1.0	1.0	1.0			
無機充填剤の配合量 (質量部)	水酸化アルミニウム											5	15	35	45
剥離強度(N/mm)	ポリイミド-銅箔	1.4	1.5	1.4	1.6	1.5	1.5	1.6	1.6	1.4	1.6	1.5	1.5	1.4	1.2
	ポリイミド-ポリイミド	1.5	1.6	1.5	1.8	1.6	1.5	1.7	1.5	1.3	1.7	1.4	1.6	1.5	1.3
半田耐熱性(°C)	常態	300	310	310	300	300	310	300	310	310	300	300	310	320	300
	吸湿	260	270	270	260	270	280	260	270	260	260	260	270	280	260
接着剤シートの離型基材からの剥離性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
接着剤シートの置き換え性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【 0 0 6 2 】

10

20

30

【表 2】

		比較例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
アクリル系ポリマーのモノマー組成、 接着剤シート組成及び物性												
アクリル系ポリマーの モノマー組成(質量%)	ブチルアクリレート	80	72	45	36	31	31	31	36	36	36	36
	エチルアクリレート				29	29	29	29	29	29	29	29
	メチルメタクリレート			25								
	アクリロニトリル	15	23	25	28	35	35	35	28	28	28	28
	メタクリロニトリル											
	アクリル酸											
	メタクリル酸	5	5	5	7	5	5	5	7	7	7	7
アクリル系ポリマーのガラス転移温度(°C)		-13	-3	33	14	21	21	21	14	14	14	14
アクリル系ポリマーの 配合量(質量部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
レゾール型フェノール樹脂 の配合量(質量部)	フェノライト J-325	3.0	3.0	3.0			25	3.0	5.0		5.0	5.0
	フェノライト 5592											
	ショウノール BLS- 722											
ノボラック型フェノール樹脂 の配合量(質量部)	フェノライト TD-2093				5.0							
	フェノライト LF-7911					3.0						
エポキシ樹脂の配合量 (質量部)	エポコート 1001	5.0	5.0	5.0	7.0	5.0	5.0	25	7.0	7.0		7.0
	エポコート 1003											
	エポコート 154											
	エポコート 604											
硬化促進剤の配合量 (質量部)	キュアゾール 2E4MZ	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	4.0	0.5	0.5	
	キュアゾール 2E4MZ-CN											
無機充填剤の配合量 (質量部)	水酸化アルミニウム											
剥離強度(N/mm)	ポリイミド-銅箔	1.9	1.7	1.0	0.3	0.3	0.8	0.4	1.1	1.2	0.8	1.6
	ポリイミド-ポリイミド	2.1	1.6	0.9	0.3	0.3	0.7	0.3	0.9	0.8	0.6	1.7
半田耐熱性(°C)	常態	260 以下	290	300	260 以下	260 以下	280	260 以下	260 以下	290	260 以下	280
	吸湿	240 以下	250	250	240 以下	240 以下	250	240 以下	240 以下	250	240 以下	240
接着剤シートの離型基材からの剥離性		不良	不良	良好	良好	良好	不良	良好	良好	良好	不良	良好
接着剤シートの置き換え性		不良	不良	良好	良好	良好	不良	良好	良好	良好	不良	良好

【 0 0 6 3 】

この結果から明かなように、本発明の接着剤シートは、ハンドリング性に優れ、短いプレス時間においても密着性、半田耐熱性に優れた F P C 基板を作製できるもので、実用上その利用価値は極めて高い。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 163/00 (2006.01) C 0 9 J 163/00

- (72)発明者 星田 繁宏
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所内
- (72)発明者 相澤 道生
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所内
- (72)発明者 天野 正
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所内

審査官 安藤 達也

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 0 1 8 2 2 4 (J P , A)
特開平 0 3 - 2 5 5 1 8 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 9 1 9 6 4 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 8 8 4 3 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 5 9 0 6 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 3 1 3 5 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 8 0 0 2 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 4 6 3 2 0 (J P , A)
特公平 0 7 - 0 3 9 5 6 9 (J P , B 2)
特開 2 0 0 4 - 3 3 1 7 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 3 7 4 3 7 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 3 9 2 7 4 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 3 8 5 8 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 J 1 / 0 0 ~ C 0 9 J 2 0 1 / 1 0