

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-208315
(P2008-208315A)

(43) 公開日 平成20年9月11日(2008.9.11)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09J 163/00 (2006.01)	C09J 163/00	4 J 005
H05K 3/28 (2006.01)	H05K 3/28	F 4 J 040
H05K 3/46 (2006.01)	H05K 3/46	T 5 E 314
H05K 3/38 (2006.01)	H05K 3/38	E 5 E 343
C09J 171/10 (2006.01)	C09J 171/10	5 E 346
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

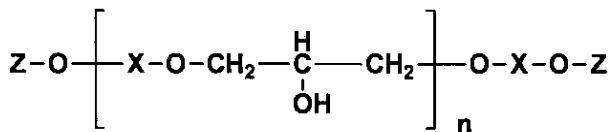
(21) 出願番号	特願2007-49126 (P2007-49126)	(71) 出願人	000221557 東都化成株式会社 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
(22) 出願日	平成19年2月28日 (2007.2.28)	(74) 代理人	100089406 弁理士 田中 宏
		(74) 代理人	100096563 弁理士 樋口 榮四郎
		(74) 代理人	100110168 弁理士 宮本 晴視
		(72) 発明者	横山 直樹 千葉県袖ヶ浦市北袖11番地5 東都化成 株式会社エポキシ開発センター内
		(72) 発明者	会田 勝之 千葉県袖ヶ浦市北袖11番地5 東都化成 株式会社エポキシ開発センター内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ノンハロゲン難燃性接着剤およびそれを用いたフレキシブルプリント配線板用材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】フレキシブルプリント配線基板用難燃性接着剤であって、難燃剤としてハロゲン化合物を使わずにピール接着力、はんだ耐熱性、低流れ性等の接着剤特性に優れた難燃性接着剤を提供する。

【解決手段】エポキシ樹脂(A)、一般式(1)で表されリン含有率が1重量%から6重量%であるリン含有フェノキシ樹脂(B)、硬化剤(C)および硬化促進剤(D)を必須成分として含有するノンハロゲン難燃性接着剤(a)である。



(1)

10

式中、Xは、リン含有基であり、Zは、水素原子またはエポキシ基のいずれかであり、nの平均値は21以上の値である。

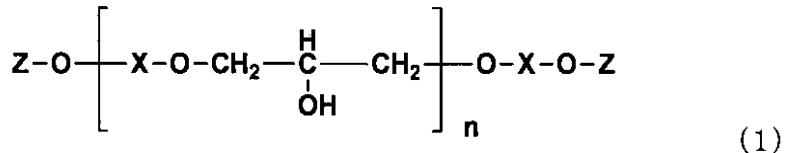
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂(A)、一般式(1)で表されリン含有率が 1 重量 % から 6 重量 % であるリ
ン含有フェノキシ樹脂(B)、硬化剤(C)および硬化促進剤(D)を必須成分として含
有するノンハロゲン難燃性接着剤(a)。

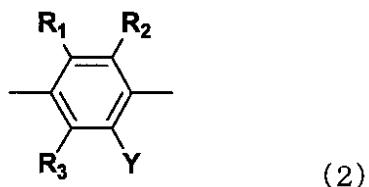
【化 1】



10

式中、 X は、一般式(2)、(3)、(4)、(5)から選ばれるものであり、かつ、少
なくとも一般式(2)または一般式(3)の何れかは必須成分であり、 Z は、水素原子ま
たは式(6)のいずれかであり、 n の平均値は 2 1 以上の値である。

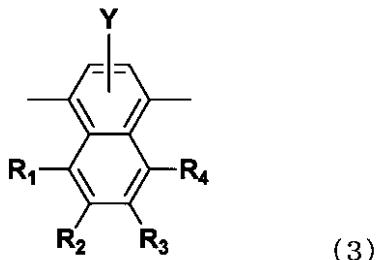
【化 2】



20

式中、 Y は、一般式(7)、(8)から選ばれるものであり、 R₁ ~ R₃ は、水素原子、
炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 R₁ ~ R₃ のうちの 2 個以上
が同一であっても良い。

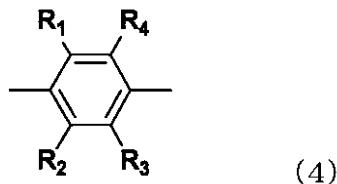
【化 3】



30

式中、 Y は、一般式(7)、(8)から選ばれるものであり、 R₁ ~ R₄ は、水素原子、
炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 R₁ ~ R₄ のうちの 2 個以上
が同一であっても良い。

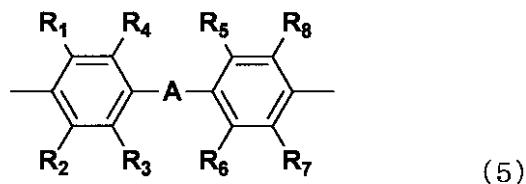
【化 4】



40

式中、 R₁ ~ R₄ は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基のいずれかを表
し、 R₁ ~ R₄ のうちの 2 個以上が同一であっても良い。

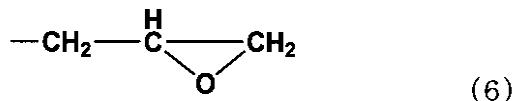
【化5】



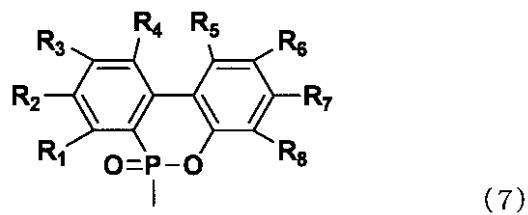
式中、Aは、単結合、または、 CH_2 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、
 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、一般式(9)のいずれかの2価の基から選ばれるものであり、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

10

【化6】



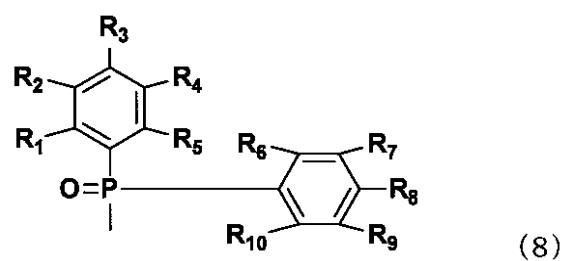
【化7】



20

式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

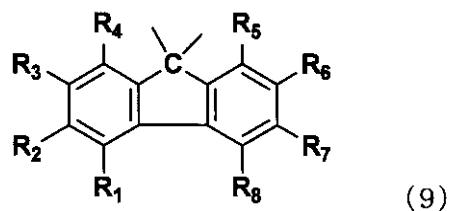
【化8】



30

式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_{10}$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【化9】



40

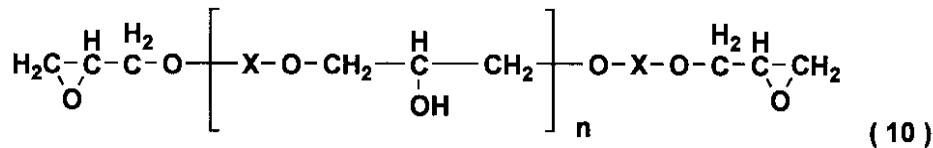
式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【請求項2】

エポキシ樹脂(A)が一般式(10)で表されるエポキシ樹脂で、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した重合度 $m=0$ 体の含有率がクロマトグラムの面積パーセントで50%以上である請求項1記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)。

50

【化10】



式中、Wは、一般式(2)、(3)、(4)、(5)から選ばれる少なくとも1種であり、mは0以上の整数を表す。

【請求項3】

リン含有フェノキシ樹脂(B)が一般式(1)で表され、かつ一般式(1)中のXが一般式(2)及び一般式(5)で表され、一般式(2)のYが一般式(7)で、R₁～R₃が水素原子であり、一般式(5)のAが-C(CH₃)₂-で、R₁～R₈が水素原子であり、かつリン含有率が1重量%から6重量%である、請求項1もしくは請求項2記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)。
10

【請求項4】

リン含有フェノキシ樹脂(B)が、一般式(1)で表され、かつ一般式(1)中のXが一般式(3)及び一般式(5)で表され、一般式(3)のYが一般式(7)でR₁～R₃が水素原子であり、一般式(5)のAが-C(CH₃)₂-でR₁～R₈が水素原子であり、かつリン含有率が1重量%から6重量%である、請求項1もしくは請求項2記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)。
20

【請求項5】

リン含有フェノキシ樹脂(B)が、一般式(1)で表され、かつ一般式(1)中のXが一般式(2)及び一般式(5)で表され、一般式(2)のYが一般式(8)でR₁～R₃が水素原子であり、一般式(5)のAが一般式(9)でR₁～R₈が水素原子であり、かつリン含有率が1重量%から6重量%である、請求項1もしくは請求項2記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)。
30

【請求項6】

リン含有フェノキシ樹脂(B)が、一般式(1)で表され、かつ一般式(1)中のXが一般式(3)及び一般式(5)で表され、一般式(3)のYが一般式(8)でR₁～R₃が水素原子であり、一般式(5)のAが-C(CH₃)₂-でR₁～R₈が水素原子であり、かつリン含有率が1重量%から6重量%である、請求項1もしくは請求項2記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)。
30

【請求項7】

請求項1～請求項5のいずれかに記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)を用いて製造されるフレキシブルプリント配線板用材料であるカバーレイ(b)。

【請求項8】

請求項1～請求項5のいずれかに記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)を用いて製造されるフレキシブルプリント配線板用材料であるボンディングシート(c)。

【請求項9】

請求項1～請求項5のいずれかに記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)を用いて製造されるフレキシブルプリント配線板用材料である3層フレキシブル銅張積層板(d)。
40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ノンハロゲン難燃性接着剤およびそれを用いたカバーレイ、ボンディングシートおよび3層フレキシブル銅張り積層板等のフレキシブルプリント配線板(以下、FPCと略称)用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

環境問題の高まりにより、FPC製造に用いられる材料も、従来の臭素等のハロゲンを
50

含んだ難燃材からノンハロゲン系難燃材への転換が求められている。

【0003】

一般にFPC製造には、カバーレイ、ボンディングシートおよびフレキシブル銅張り積層板が材料として用いられる。ここで、カバーレイとは、ポリイミドフィルムに接着剤を塗布した材料で、FPCの回路パターン面に熱プレス接着して絶縁性や耐屈曲性を向上させるために用いられる。ボンディングシートとは、FPCを多層化する場合の層間接着剤および層間絶縁材料として用いられるシート状接着剤である。3層フレキシブル銅張り積層板とは、銅箔とポリイミドフィルムを接着剤を用いて貼り合わせた3層材料であり、銅箔面をエッチングで回路加工し、FPCの回路基板として用いられる。これらのFPC用材料に用いられる接着剤には、前記の通り、環境問題の高まりからノンハロゲン系への転換が求められている。10

【0004】

FPC用材料に使用される接着剤は、特許文献1～5等で知られている。

【特許文献1】特開平10-102025号公報

【特許文献2】特開2001-164226号公報

【特許文献3】特開2001-323242号公報

【特許文献4】特開2001-354936号公報

【特許文献5】特開2003-181993号公報

【0005】

前記特許文献は、いずれもエポキシ樹脂、硬化剤、アクリロニトリルブタジエンゴムもしくはフェノキシ樹脂を主要成分とするものであり、難燃化の手段はいずれも臭素化工エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂を配合することによっている。20

【0006】

一方、FPC用ノンハロゲン難燃性接着剤としては、特許文献6～10等が既に知られている。

【特許文献6】特開2001-339131号公報

【特許文献7】特開2002-60720号公報

【特許文献8】特開2003-176470号公報

【特許文献9】特開2004-331783号公報

【特許文献10】特開2005-290229号公報30

【0007】

特許文献6、7、9は、有機リン化合物を、特許文献8および10は、公知のリン含有エポキシ樹脂、リン含有フェノキシ樹脂をノンハロゲン難燃化の手段として各々配合することとしている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、FPC用材料に用いられる難燃性接着剤として、ピール接着力、ハンダ耐熱性、低流れ性等の接着剤特性を損なわずに、環境に対応するためノンハロゲン化難燃性接着剤を提供することである。40

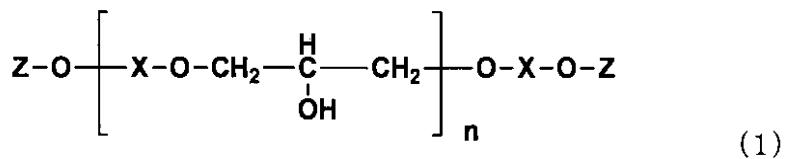
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の要旨は、エポキシ樹脂(A)、一般式(1)で表されリン含有率が1重量%から6重量%であるリン含有フェノキシ樹脂(B)、硬化剤(C)および硬化促進剤(D)を必須成分として含有するノンハロゲン難燃性接着剤(a)および同接着剤を用いて製造されるフレキシブルプリント配線板用材料であるカバーレイ(b)、ボンディングシート(c)もしくは3層フレキシブル銅張り積層板(d)である。

【0010】

【化1】

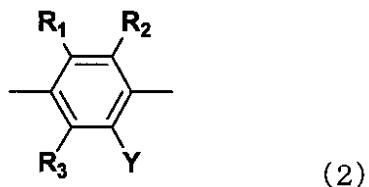


式中、Xは、一般式(2)、(3)、(4)、(5)から選ばれるものであり、かつ、少なくとも一般式(2)または一般式(3)の何れかは必須成分であり、Zは、水素原子または式(6)のいずれかであり、nの平均値は21以上の値である。

【0011】

10

【化2】

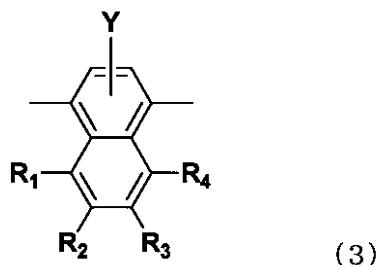


式中、Yは、一般式(7)、(8)から選ばれるものであり、R₁～R₃は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、R₁～R₃のうちの2個以上が同一であっても良い。

20

【0012】

【化3】

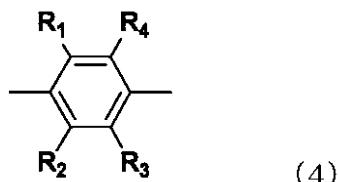


30

式中、Yは、一般式(7)、(8)から選ばれるものであり、R₁～R₄は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、R₁～R₄のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0013】

【化4】

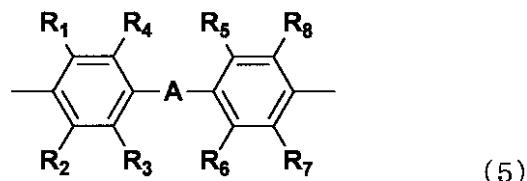


40

式中、R₁～R₄は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、R₁～R₄のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0014】

【化5】

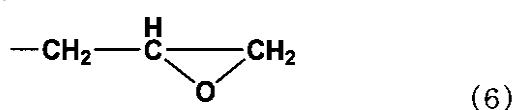


式中、Aは、単結合、または、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-CH(C₂H₅)-、
-S-、-SO₂-、-O-、-CO-、一般式(9)のいずれかの2価の基から選ばれる
ものであり、R₁～R₈は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のい
ずれかを表し、R₁～R₈のうちの2個以上が同一であっても良い。

10

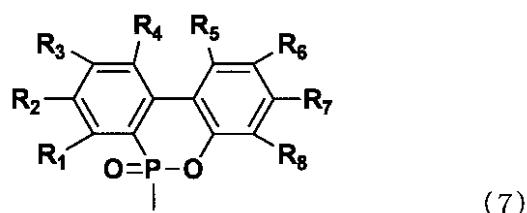
【0015】

【化6】



【0016】

【化7】

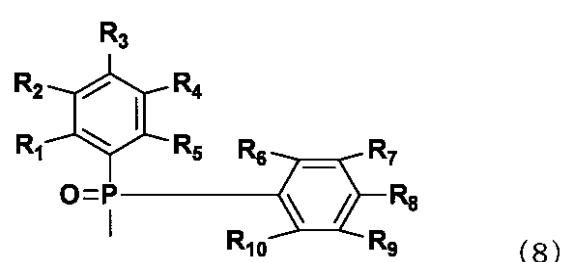


20

式中、R₁～R₈は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のい
ずれかを表し、R₁～R₈のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0017】

【化8】

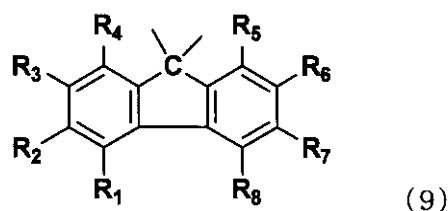


30

式中、R₁～R₁₀は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のい
ずれかを表し、R₁～R₁₀のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0018】

【化9】



40

式中、R₁～R₈は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のい
ずれかを表し、R₁～R₈のうちの2個以上が同一であっても良い。

50

【発明の効果】

【0019】

本発明の接着剤およびそれを用いたカバーレイ、ポンディングシートおよび3層銅張積層板は、ノンハロゲン難燃性であるため環境問題対策に有効である上、耐折性、耐マイグレーション性およびスルーホールメッキ導通信頼性等のFPC特性にも優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明について詳細に述べる。

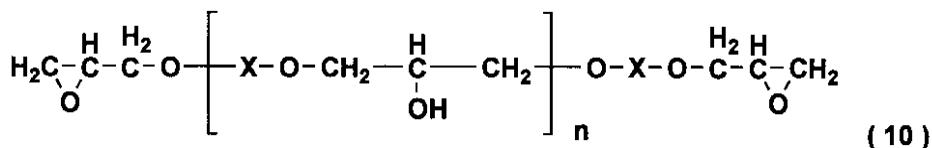
本発明におけるエポキシ樹脂(A)としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等を特に制限なく使用することができるが、Bステージ状態接着剤の耐割れ性向上を考慮すると、一般式(10)で表されるエポキシ樹脂で、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーの面積パーセントを用いて測定した重合度m中のm=0体含有率が50%以上である、常温で液状ないし半固形状であるものが好ましい。また、本発明におけるエポキシ樹脂(A)の接着剤中の含有率は、20重量%から60重量%の範囲であることが好ましい。エポキシ樹脂(A)がこの範囲より少ない場合には、架橋密度が低下して接着剤の耐熱性が低下し、反対に多すぎる場合には、接着剤の可とう性が低下して接着剤のはく離接着力が低下する、という問題が生ずる。

10

【0021】

【化10】

20



式中、Wは、一般式(2)、(3)、(4)、(5)から選ばれる少なくとも1種であり、mは0以上の整数を表す。

【0022】

本発明は、リン含有フェノキシ樹脂(B)が一般式(1)で表され、かつ一般式(1)中のXが一般式(2)及び一般式(5)で表され、かつ一般式(2)中のYが一般式(7)で、R₁～R₃が水素原子でおのの表され、かつ一般式(5)中のAが-C(CH₃)₂-で、R₁～R₈が水素原子でおのの表され、かつリン含有率が1重量%から6重量%である、前項記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)および同接着剤を用いて製造されるフレキシブルプリント配線板用材料であるカバーレイ(b)、ポンディングシート(c)もしくは3層フレキシブル銅張積層板(d)に関するものである。

30

【0023】

本発明は、また、リン含有フェノキシ樹脂(B)が、一般式(1)で表され、かつ一般式(1)中のXが一般式(3)及び一般式(5)で表され、かつ一般式(3)中のYが一般式(7)でR₁～R₃が水素原子でおのの表され、かつ一般式(5)中のAが-C(CH₃)₂-でR₁～R₈が水素原子でおのの表され、かつリン含有率が1重量%から6重量%である、請求項1記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)および同接着剤を用いて製造されるフレキシブルプリント配線板用材料であるカバーレイ(b)、ポンディングシート(c)もしくは3層フレキシブル銅張積層板(d)に関するものである。

40

【0024】

本発明は、また、リン含有フェノキシ樹脂(B)が、一般式(1)で表され、かつ一般式(1)中のXが一般式(2)及び一般式(5)で表され、一般式(2)についてはYが一般式(8)でR₁～R₃が水素原子であり、一般式(5)についてはAが一般式(9)でR₁～R₈が水素原子で表され、かつリン含有率が1重量%から6重量%である場合、或いはリン含有フェノキシ樹脂(B)が、一般式(1)で表され、かつ一般式(1)中のXが一般式(3)及び一般式(5)で表され、一般式(2)についてはYが一般式(8)

50

で $R_1 \sim R_3$ が水素原子であり、一般式(5)についてはAが一般式(9)で $R_1 \sim R_8$ が水素原子で表され、かつリン含有率が1重量%から6重量%である場合がある。

【0025】

一般式(1)で表されリン含有率が1重量%から6重量%であるリン含有フェノキシ樹脂(B)としては、例えば、特開2001-310939号公報に記載されているように、フェノキシ樹脂中のリン含有量が1重量%～6重量%になるように、2価のリン含有フェノール類の単独または他の2価フェノール類との混合物を2価フェノール類グリシジルエーテル類の単独または混合物と反応させることによって作製されたもの等を使用することができる。そして、2価のリン含有フェノール類として好ましい化合物は後述の一般式(11)又は一般式(12)で表されるような化合物である。得られたリン含有フェノキシ樹脂(B)の重量平均分子量は10,000から200,000のものが使用できるが、好ましい重量平均分子量は10,000から60,000未満である。重量平均分子量が10,000未満では、熱可塑性樹脂としての特性が失われ、また重量平均分子量が60,000以上では溶剤に溶解した粘度が高くなり作業性等に劣る場合がある。リン含有フェノキシ樹脂(B)の接着剤全体に対する配合率は、固体分濃度の40～70重量%を占めるように配合するのが好ましい。固体分濃度が40重量%未満では熱可塑性樹脂としての特性の発現が失われる場合があり、固体分濃度が70重量%を超えると作業性等に劣る場合がある。10

【0026】

硬化剤(C)としては、ノボラック型フェノール樹脂、ジアンジアミド、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等、エポキシ樹脂硬化剤として知られているものが使用でき、エポキシ樹脂(A)に対し当量比((C)/(A))が0.5～1.5となるように配合することが好ましい。一般に、フェノール樹脂系硬化剤を用いる場合は、0.8～1.2、アミン系硬化剤を用いる場合は、0.5～1.0とすることがよい。20

【0027】

硬化促進剤(D)としては、トリフェニルホスフィン等の有機リン系化合物や2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類等を用いることができる。その配合率は、求められる硬化時間に応じて適宜選定されるが、一般的には、接着剤総量に対して、0.01～0.3重量%の範囲で用いられる。30

【0028】

本発明のノンハロゲン難燃性接着剤(a)は、上記必須成分以外の成分として、無機系難燃剤としての水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム、補強剤もしくは增量剤としてのシリカ、炭酸カルシウム等の体质顔料を配合することができる。その添加率は、求められる特性に応じて適宜選定される。30

【0029】

上記のようにして得られるノンハロゲン難燃性接着剤(a)は、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、2-エトキシエタノール等の有機溶剤に溶解又は分散した接着剤溶液として使用に供される。その場合の固体分濃度は、使用条件によって適宜選定されるが、20～60重量%とするのが一般的である。40

【0030】

本発明では前項記載のノンハロゲン難燃性接着剤(a)および同接着剤を用いて製造されるフレキシブルプリント配線板用材料であるカバーレイ(b)、ボンディングシート(c)もしくは3層フレキシブル銅張積層板(d)を製造する。

ノンハロゲン難燃性接着剤(a)を用いて製造されるフレキシブルプリント配線板材料であるカバーレイ(b)は、ノンハロゲン難燃性接着剤(a)をメチルエチルケトン等の有機溶剤で希釈して溶液状にした後、ポリイミドフィルム上に塗工し、溶剤を蒸発させてタックフリー化し、かつ接着剤層を構成する樹脂組成物は硬化反応しない温度、時間条件で乾燥して、カバーレイとする。この乾燥条件は、使用する溶剤や樹脂組成物によって変化するが、一般的には130～160、3～10分の温度、時間範囲が選定される。ポリイミドフィルムと接着剤層の厚みの比は、限定されないが、フィルム厚12.5μmに接50

着剤層 15 ~ 20 μm、フィルム厚 25 μm に接着剤層 25 ~ 35 μm、各々設けたカバーレイが一般的である。

【0031】

ノンハロゲン難燃性接着剤 (a) を用いて製造されるフレキシブルプリント配線板材料であるポンディングシート (c) も、ノンハロゲン難燃性接着剤 (a) をメチルエチルケトン等の有機溶剤で希釈して溶液状にした後、ポリエステルフィルム等の離型フィルム上に塗工し、塗工後は、溶剤を蒸発させてタックフリー化し、かつ接着剤層を構成する樹脂組成物は硬化反応しない温度、時間条件で乾燥して、ポンディングシートとする。この乾燥条件は、使用する溶剤や樹脂組成物によって変化するが、一般的には 130 ~ 160 、 3 ~ 10 分の温度、時間範囲が選定される。離型フィルムと接着剤層の厚みの比は、限定されないが、離型フィルム厚 12.5 μm に接着剤層 15 ~ 30 μm を設けたポンディングシートが一般的である。
10

【0032】

ノンハロゲン難燃性接着剤 (a) を用いて製造されるフレキシブルプリント配線板材料である 3 層フレキシブル銅張り積層板 (d) も、ノンハロゲン難燃性接着剤 (a) をメチルエチルケトン等の有機溶剤で希釈して溶液状にした後、ポリイミドフィルムの片面又は両面に塗工し有機溶剤分を乾燥後、熱ロールで銅箔をポリイミドフィルムの片面又は両面に張り合わせた後、加熱硬化することで製造できる。乾燥条件は、使用する溶剤や樹脂組成物によって変化するが、一般的には 130 ~ 160 、 3 ~ 10 分の温度、時間範囲が選定され、硬化条件は、 160 ~ 190 、 10 ~ 120 分の温度、時間範囲から選定されるのが一般的である。ポリイミドフィルム層、接着剤層および銅箔の厚みは、特に限定されないが、ポリイミドフィルム厚 5 ~ 25 μm 、接着剤層 10 ~ 30 μm 、銅箔厚 10 ~ 35 μm とするのが一般的である。
20

【実施例】

【0033】

次に、合成例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。硬化物特性および FPC 用材料特性である、カバーレイ、ポンディングシートおよび 3 層銅張積層板の特性評価方法は、以下の通りである。

【0034】

< 硬化物特性 >

[ガラス転移温度 (Tg)] : 表 1 記載の接着剤をメチルエチルケトン溶剤の 35 重量 % 溶液化した後、たて × 横 × 厚さ = 50 × 150 × 1 mm のテフロンシート上に塗工、 135 で 5 分間乾燥して溶剤を蒸発後、接着剤塗工面に同一形状の別のテフロンシートを重ね、 170 で 1 時間、真空加熱プレスを行って試料となる接着剤硬化物フィルムを調製した。この試料の温度分散 tan δ 曲線を動的粘弾性測定装置 (セイコーインスツルメント(株)製 DMS-6100) を用い、周波数 10 Hz 、温度範囲 -150 ~ 200 、昇温速度 2 / 分の条件で測定し、得られた温度 - tan δ 曲線のピーク温度をガラス転移温度 (Tg) とした。
30

【0035】

[線膨張係数 (α_1 、 α_2)] : 試料および装置は、前記と同じものを用い、温度範囲 -150 ~ 200 、昇温速度 2 / 分の条件下で TMA 曲線を作成し、前記 Tg より低い温度領域の曲線の傾きからガラス状態の線膨張係数 α_1 を、前記 Tg より高い温度領域の曲線の傾きからゴム状態の線膨張係数 α_2 をおのおの算出した。
40

[引張り特性 (強度、伸び)] : 前記硬化フィルムを JIS K 6251 1 号ダンベル片の形状に型抜きしたものを試料とした。この試料を引張り試験機 ((株)島津製作所製 AGS-500) にセットし、JIS K 7161 の手順に従い、室温下、クロスヘッドスピード 1 mm / 分で引張り試験を行い、試料破断時の強度および伸びを測定した。

【0036】

< FPC 用材料特性 >

< カバーレイ特性 >

10

20

30

40

50

[耐割れ性]

表1記載の各接着剤をメチルエチルケトン溶剤の35重量%溶液化した後、たて×よこ×厚さ=200mm×300mm×25μmのポリイミドフィルムの片面に接着剤溶液を塗工、135で5分間乾燥を行い、接着剤層厚さ25μmのカバーレイを調製後、カバーレイの接着剤塗工面が内側になるように、指でカバーレイを折り曲げた時、接着剤に割れが発生するかどうかを目視観察し、激しく割れ発生が認められた場合×、若干の割れ発生が認められたが許容範囲である場合、割れ発生が認められない場合、と判定した。

[耐燃性]

上記と同じ条件でカバーレイを調製後、JPCA-BM02-1991の7.7記載の寸法に切り取った2枚のカバーレイを接着剤面で貼り合わせ、その後、170で1h、加熱プレスを行い、その後190で2h、後硬化を行って試料調製を行った。続いて、JPCA-BM02-1991の7.7の手順に従って耐燃性試験耐燃性測定を行い、UL規格94の判定基準である、VTM-0、VTM-1、VTM-2、耐燃性なし、の4水準で耐燃性を判定した（後になるほど耐燃性が悪い）。

10

【0037】

[引きはがし強さ]

上記と同じ条件でカバーレイを調製後、JPCA-BM02-1991の7.5引きはがし強さに従ってテストピースを作りそのピール接着強度を測定した。テストピースの接着剤熱硬化条件は、同様に170で1h、加熱プレスを行った後、190で2h、後硬化とした。

20

[はんだ耐熱性(外観)]

上記と同じ条件でカバーレイを調製後、JPCA-BM02-1991-7.9はんだ耐熱性(外観)に従ってテストピース作りとはんだ耐熱性試験を実施した。判定は、目視により、×とした。テストピース作製時の接着剤熱硬化条件は前記同様、170で1hの加熱プレス後、190で2時間の後硬化とした。

20

【0038】

[耐折性]

上記と同じ条件でカバーレイを調製後、JPCA-BM02-1991-7.6.1のA法耐折性試験に従ってテストピース作りと耐折性試験を実施した。硬化条件は、同様に170、1時間のカバーレイの加熱プレス後、190、2時間の後硬化とした。判定は、試料銅回路が断線し、通電不能になるまでの屈曲回数を測定し、断線までの屈曲回数が1000回以下の場合は×、1000~3000回の場合は、3000回以上の場合はとした。

30

[接着剤のフロー]

上記と同じ条件でカバーレイを調製後、JPCA-BM02-1991-7.10に従ってテストピース作りとフロー試験を実施し、接着剤のしみだした長さを測定、0.1mm以上の場合は×、0.1mm未満の場合はとした。

40

[耐マイグレーション性]

上記と同じ条件でカバーレイを調製後、回路のライン/スペースが100μm/200μmとなるように片面銅張り積層板の銅箔をエッチング加工した櫛型回路パターンにカバーレイを、170で1時間、加熱プレス後、190で2時間、後硬化させ試料を調製した。同試料を85~85RH%に温湿度調節した恒温恒湿槽中に入れ、試料中の櫛型回路に直流50Vを500時間通電した後、試料を取り出し、櫛型回路とその周辺を顕微鏡観察し、デンドライト発生が認められた場合は×、認められなかった場合は、と判定した。

<ボンディングシート特性>

【0039】

[耐燃性]

表1記載の各接着剤をメチルエチルケトン溶剤の35重量%溶液化した後、たて×よこ×厚さ=200mm×300mm×25μmのポリエステル剥離フィルムの片面に接着剤溶

50

液を塗工、135で5分間乾燥を行い、厚さ25μmのボンディングシートを調製後、170で1hの前硬化、その後190で2h、後硬化を行って試料調製を行った。続いて、JIS C 6471の手順に従って耐燃性試験を行い、UL規格94の判定基準である、V-0、V-1、耐燃性なし、の3水準で耐燃性を判定した（後になるほど耐燃性が悪い）。

[引きはがし強さ]

上記と同じ条件でボンディングシートを調製後、ボンディングシートをはく離フィルムからはがした後、たて×よこ×厚さ=200mm×300mm×25μmの2枚の銅箔の間に挟み、170で1時間加熱プレスを行った後、190で2h、後硬化を行って試料を作製、引きはがし強さを、JIS C 6471に従って測定した。

10

[スルーホールメッキ導通性]

上記と同じ条件でボンディングシートを調製後、ボンディングシートをはく離フィルムからはがした後、170で1時間の前硬化、190で2時間の後硬化を行い硬化シートを調製した後、同硬化シートにドリリングによって直径0.3mmのスルーホールを開け、同ホールの内側に無電解銅メッキ法にて、20~25μmの銅メッキ層を形成し、試料とした。試料に-40・15分、150・15分の冷熱サイクル暴露を施し、導通不良を生じるまでのサイクル数を測定、500サイクル以下を×、500~2000サイクルを、2000サイクル以上を、と判定した。

【0040】

<3層銅張積層板特性>

20

[耐燃性]

表1記載の各接着剤をメチルエチルケトン溶剤の35重量%溶液化した後、たて×よこ×厚さ=200mm×300mm×25μmのポリイミドフィルムの片面に接着剤溶液を塗工、135で5分間乾燥を行い、厚さ25μmの接着剤層を形成後、たて×よこ×厚さ=200mm×300mm×25μmの銅箔を粗化面で重ね、170で1時間の熱プレス後、190で2時間の後硬化を行って3層フレキシブル銅張積層板を調製した。続いて、JIS C 6471の手順に従って耐燃性試験を行い、UL規格94の判定基準である、V-0、V-1、耐燃性なし、の3水準で耐燃性を判定した（後になるほど耐燃性が悪い）。

[引きはがし強さ]

30

上記と同じ条件で調製した3層フレキシブル銅張積層板試料の引きはがし強さを、JIS C 6471に従って測定した。

[耐折性]

上記と同じ条件で調製した3層フレキシブル銅張積層板試料の耐折性を、JIS C 6471に従って測定した。判定は、試料銅回路が断線し、通電不能になるまでの屈曲回数を測定し、断線までの屈曲回数が1000回以下の場合は×、1000~3000回の場合は、3000回以上の場合は、とした。

[合成例1(リン含有フェノキシ樹脂の合成)]

【0041】

化学式(11)で示されるリン含有フェノールである、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン 10H 9 オキサイド(三光化学(株)製、HCA-HQ、水酸基当量162g/eq、リン含有量9.5重量%)を162部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(東都化成(株)製、YD-8125、エポキシ当量171.6g/eq)を175部、シクロヘキサンノンを144部、触媒として、2-エチル 4 メチルイミダゾール(四国化成工業(株)製、2E4MZ)0.13部を攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコに仕込み、常圧、150~170の温度で5時間反応させた後、シクロヘキサンノン156部、N,N-ジメチルホルムアミド300部を加えて、リン含有フェノキシ樹脂Aの固体分濃度36重量%の溶液937部を得た。本樹脂溶液をポリエステル離型フィルムの上に塗工後、165で5分間乾燥して溶剤を蒸発させ、リン含有率4.6%

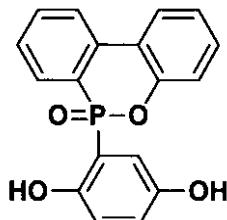
40

50

のリン含有フェノキシ樹脂Aを得た。カラムとしてShodex AD-800P+TS Kgel Super HM-H+Super HM-H+Super H2000を、溶離液としてN,N-ジメチルホルムアミド(20mM臭化リチウム含有品)を使用してリン含有フェノキシ樹脂AのGPC分析を行った結果、同樹脂の標準ポリエチレンオキサイド換算重量平均分子量は、39,200であった。

【0042】

【化11】



(11)

10

〔合成例2(リン含有フェノキシ樹脂の合成)〕

【0043】

反応時間を5時間から2.5時間に変更した以外は、合成例1と同様の条件でリン含有フェノキシ樹脂の合成を行って、リン含有率4.6%のリン含有フェノキシ樹脂Bを得た。同様の条件でGPC分析を行った結果、同樹脂の標準ポリエチレンオキサイド換算重量平均分子量は、13,400であった。

20

〔合成例3(リン含有フェノキシ樹脂の合成)〕

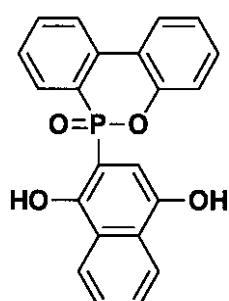
【0044】

化学式(11)で示されるリン含有フェノールの代わりに、化学式(12)で示されるリン含有ナフトール(東都化成(株)製、HCA-NQ、水酸基当量221.6g/eq、リン含有率8.2%)を222g用いた以外は、合成例1と同一の条件でリン含有フェノキシ樹脂の合成を行って、リン含有率4.0%のリン含有フェノキシ樹脂Cを得た。同様の条件でGPC分析を行った結果、同樹脂の標準ポリエチレンオキサイド換算重量平均分子量は、41,500であった。

30

【0045】

【化12】



(12)

40

〔合成例4(リン含有フェノキシ樹脂の合成)〕

【0046】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(東都化成(株)製、YD-8125、エポキシ当量171.6g/eq)175部の代わりに、化学式(13)で示されるビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂(新日鐵化学(株)製、ERF-300、エポキシ当量231g/eq)

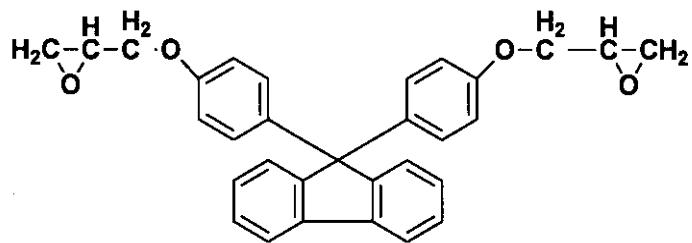
231部を用いた以外は、合成例1と同一の条件でリン含有フェノキシ樹脂の合成を行って、リン含有率4.4%のリン含有フェノキシ樹脂Dを得た。同様の条件でGPC分析を行った結果、同樹脂の標準ポリエチレンオキサイド換算重量平均分子量は、37,300

50

であった。

【0047】

【化13】



(13)

10

〔合成例5(リン含有エポキシ樹脂(A)の合成)〕

【0048】

化学式(11)で示されるリン含有フェノールである、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン 10H 9 オキサイド(三光化学(株)製、HCA-HQ、水酸基当量162g/eq、リン含有量9.5重量%)を86部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(東都化成(株)製、YD-128、エポキシ当量186.0g/eq)を186部、シクロヘキサンノンを144部、触媒として、テトラメチルアンモニウムクロライド0.1部を攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコに仕込み、常圧、150~170

20

の温度で5時間反応させ、リン含有率3.0%、エポキシ当量485g/eqのリン含有エポキシ樹脂を得た。下記条件でGPC分析を行った結果、同樹脂中の重合度m=0成分の含有量は、52%であった。

エポキシ樹脂(A)のGPC分析は以下の条件により、面積百分率によりm=0成分の含有率を求めた。

装置；東ソー社製HLC-8120GPC

カラム；東ソー社製、TSK-GEL：SUPER HZ2000×1、SUPER HZ3000×1、SUPER HZ4000×1

カラム温度；40

移動相；テトラヒドロフランTHF

30

流量；0.35ml/min

検出器；RI検出器

試料濃度；0.03g/THF 10ml

〔実施例1~実施例6〕

【0049】

表1記載の組成を有する接着剤を調製し、前記記載の方法に従い、各接着剤の硬化物特性、FPC用材料特性(カバーレイ特性、ボンディングシート特性、3層銅張積層板特性)を評価し、いずれも優れた特性(○)もしくは許容範囲の特性(△)を示すことを確認した。

〔実施例7~8、比較例1~2〕

【0050】

表2記載の組成を有する接着剤を調製し、前記記載の方法に従い、各接着剤の硬化物特性、FPC用材料特性(カバーレイ特性、ボンディングシート特性、3層フレキシブル銅張積層板特性)を評価したが、FPC用材料特性の各難燃性が、おのおの不良(×)であった。比較例2においては、カバーレイ特性における耐マイグレーション性、3層フレキシブル銅張積層板特性におけるスルーホールメッキ導通信頼性もおのおの不良(×)であった。

【0051】

40

【表1】

		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6	
接着剤組成 (重量%)	エボキシ樹脂	ヒスフェノールA型エボキシ樹脂	n=0 体含有量82%、東都化成樹製UD-128	30.2	24.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	0
	ヒスフェノールA型エボキシ樹脂	n=0 体含有量50%、東都化成樹製UD-134	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33.3
	ヒスフェノールF型エボキシ樹脂	n=0 体含有量78%、東都化成樹製UDF-170	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	リソ含有エボキシ樹脂	n=0 体含有量52%、合成例5で合成したもの	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
硬化剤	ノバラック型フジ-1樹脂	超和高分子糊製BRG-555	19.5	15.6	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	16.4
	リソ含有フェノキシ樹脂A	合成例1で合成したもの	50.0	60.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	リソ含有フェノキシ樹脂B	合成例2で合成したもの	0	0	50.0	0	0	0	0	0	0	0	50.0
	リソ含有フェノキシ樹脂C	合成例3で合成したもの	0	0	0	50.0	0	0	0	0	0	0	0
	リソ含有フェノキシ樹脂D	合成例4で合成したもの	0	0	0	0	50.0	0	0	0	0	0	0
	フェニキシ樹脂	東都化成樹製YP-50SC(重量平均分子量50,500)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NBR	カルボキシル基含有NBR	側JIS製PNR1H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
硬化促進剤	2-(エチル-4-メチルジシアノ-4-	四国化成工業糊製T2E4HZ	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ガラス転移温度 Tg [°C]		前記方法		130	125	123	123	123	123	123	123	123	123
線膨張係数	α_1 [ppm]	前記方法		51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
	α_2 [ppm]	前記方法		60	59	62	57	57	61	61	61	61	66
引張り特性	強度 [MPa]	前記方法		61.3	70.7	54.2	88.5	88.5	64.3	64.3	64.3	64.3	51.2
	伸び [%]	前記方法		2.8	3.3	2.6	2.9	2.9	2.1	2.1	2.1	2.1	2.9
耐割れ性		前記方法		○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
		JPCA-BM02-1991およびUL規格94		VTH-0									
耐燃性		JPCA-BM02-1991		1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1
		JPCA-BM02-1991-A法		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引き裂がし強さ [KN/m]		JPCA-BM02-1991-A法		○	○	△	△	△	△	△	△	△	○
		JPCA-BM02-1991		0.1以下									
カバーレイ特性	はんだ耐熱性 (外観)	JPCA-BM02-1991		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐接着剤のフローセンサ	JPCA-BM02-1991		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接着力	耐マイグレーション性	前記方法		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	引き裂がし強さ [KN/m]	JIS C 6471		V-0									
ボンドィングシート特性	スルーホールメッキ導通性	前記方法		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐燃性	JIS C 6471		V-0									
3層フレキシブル鋼強化板特性	引き裂がし強さ [KN/m]	JIS C 6471		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	耐折性	JIS C 6471		○	○	△	△	△	△	△	△	△	○

【0052】

【表2】

		実施例7		実施例8		比較例1		比較例2	
接着剤組成 (重量%)		n=0 ヒスカーラーA型エボキシ樹脂	ヒスカーラーA型エボキシ樹脂YD-128	0	0	30.2	33.5		
		n=0 ヒスカーラーA型エボキシ樹脂	ヒスカーラーA型エボキシ樹脂YD-134	0	0	0	0		
		n=0 ヒスカーラーF型エボキシ樹脂	ヒスカーラーF型エボキシ樹脂YDF-170	29.1	0	0	0		
硬化剤	リ含有エボキシ樹脂	n=0 体含有量52%、合成例5で合成したもの	昭和高分子樹脂BRG-555	0	39.8	0	0		
エボキシ樹脂	リ含有エボキシ樹脂A	合成例1で合成したもの	合成例1で合成したもの	0	0	0	0		
	リ含有エボキシ樹脂B	合成例2で合成したもの	合成例2で合成したもの	50.0	50.0	0	0		
	リ含有エボキシ樹脂C	合成例3で合成したもの	合成例3で合成したもの	0	0	0	0		
	リ含有エボキシ樹脂D	合成例4で合成したもの	合成例4で合成したもの	0	0	0	0		
ヒスカーラーA型エボキシ樹脂	ヒスカーラーA型エボキシ樹脂YD-50SC(重量平均分子量50,500)	東都化成樹脂YD-50SC(重量平均分子量50,500)	東都化成樹脂YD-50SC(重量平均分子量50,500)	0	0	50.0	50.0		
NBR	カルボキシル基含有NBR	標準JPNRTH	標準JPNRTH	0	0	0	0	48.8	
硬化促進剤	2-EH-4-チアミタゾン	四国化成工業樹脂2EAMZ	四国化成工業樹脂2EAMZ	0.3	0.4	0.3	0.3		
合計				100	100	100	100		
ガラス転移温度 Tg [°C]		前記方法		167	167	121	71		
硬化物特性	線膨張係数 α1 [ppm]	前記方法		52	52	51	79		
	α2 [ppm]	前記方法		54	53	66	121		
引張り特性	強度 [MPa]	前記方法		58.4	56.3	51.2	16.5		
	伸び [%]	前記方法		2.7	3.1	2.9	63		
耐離れ性		前記方法		△	○	○	○		
耐燃性		JPCA-BM02-1991およびJUL規格94		VTH-0	VTH-0	なし	なし		
引き剥がし強さ [kN/m]		JPCA-BM02-1991		1.0	1.0	1.1	1.0		
はんだ耐熱性（外観）		JPCA-BM02-1991-A法		○	○	○	○		
耐折性		JPCA-BM02-1991-A法		○	○	△	○		
接着剤のフロー [mm]		JPCA-BM02-1991		0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下		
耐マイグレーション性		前記方法		○	○	○	×		
耐燃性		JIS C 6471		V-0	V-0	なし	なし		
引き剥がし強さ [kN/m]		JIS C 6471		1.0	1.0	1.1	1.0		
スリーホールメッシュ通信顕微鏡性		前記方法		○	○	○	×		
3層フレキシブル鋼板接合部特性		JIS C 6471		V-0	V-0	なし	なし		
引き剥がし強さ [kN/m]		JIS C 6471		1.0	1.0	1.0	1.0		
耐折性		JIS C 6471		○	○	△	○		

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 08 G 65/40 (2006.01) C 08 G 65/40

(72)発明者 軍司 雅男

千葉県袖ヶ浦市北袖11番地5 東都化成株式会社工場開発センター内

Fターム(参考) 4J005 AA24 BA00 BB01 BB02
4J040 EC001 EC171 EC421 EE062 GA23 GA26 JB02 KA16 KA17 KA36
LA08 NA19 NA20
5E314 AA25 AA32 BB03 FF19 GG08 GG26
5E343 BB24 BB67 CC03 GG18 GG20
5E346 AA12 CC09 EE09 HH18 HH40