

(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 I	テーマコード (参考)
C09J 163/00 (2006.01)	C09J 163/00	4J005
H05K 3/28 (2006.01)	H05K 3/28	F 4J040
H05K 3/46 (2006.01)	H05K 3/46	T 5E314
H05K 3/38 (2006.01)	H05K 3/38	E 5E343
C09J 171/10 (2006.01)	C09J 171/10	5E346
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)
 (22) 出願日 平成19年2月28日 (2007.2.28)

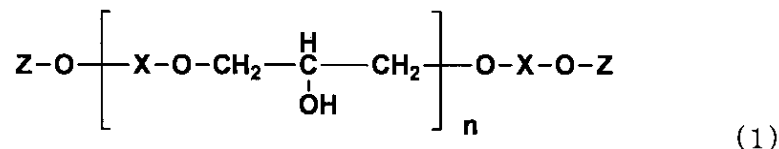
(71) 出願人 000221557
 東都化成株式会社
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
 (74) 代理人 100089406
 弁理士 田中 宏
 (74) 代理人 100096563
 弁理士 樋口 榮四郎
 (74) 代理人 100110168
 弁理士 宮本 晴視
 (72) 発明者 横山 直樹
 千葉県袖ヶ浦市北袖11番地5 東都化成
 株式会社エポキシ開発センター内
 (72) 発明者 会田 勝之
 千葉県袖ヶ浦市北袖11番地5 東都化成
 株式会社エポキシ開発センター内
 最終頁に続く

(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。



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2.1以上の値である。

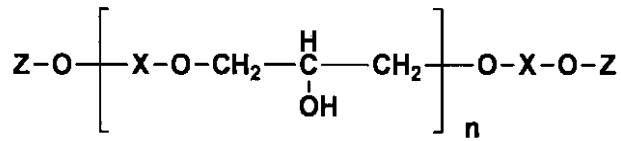
【選択図】 なし

【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】

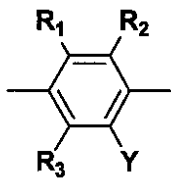


(1)

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以上の値である。

【化２】

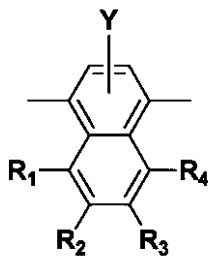


(2)

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】

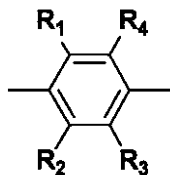


(3)

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】

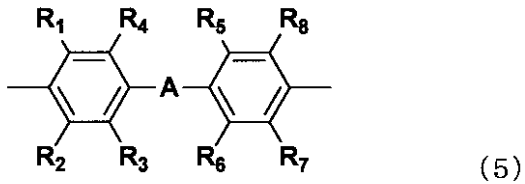


(4)

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。

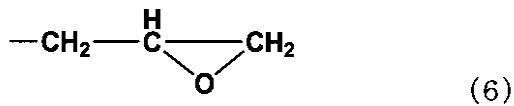
【化 5】



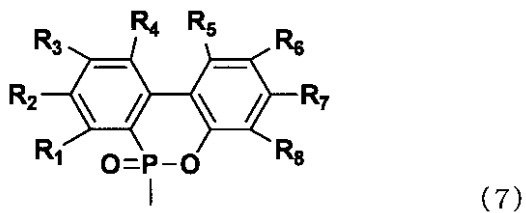
式中、A は、単結合、または、 CH_2 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、一般式(9)のいずれかの2個の基から選ばれるものであり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

10

【化 6】



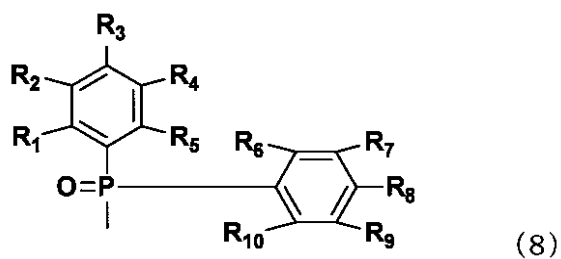
【化 7】



20

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ 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、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

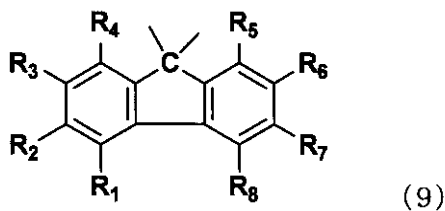
【化 8】



30

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{10}$ 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、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{10}$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【化 9】



40

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ 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、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ 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

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{O} \left[\text{X-O-CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \text{CH}_2 \right]_n \text{O-X-O-C} \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2 \quad (10)$$

【請求項3】

10

20

【請求項 6】

30

【請求項 8】

【請求項 9】

40

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

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は、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

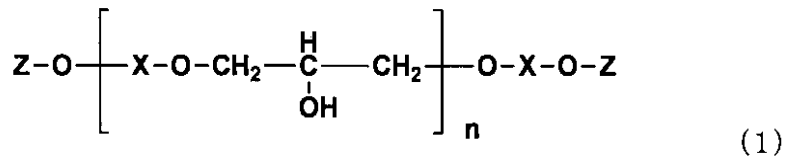
【課題を解決するための手段】

【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】

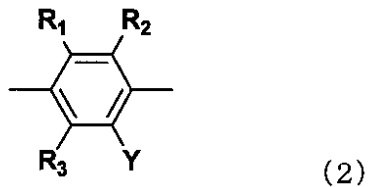


式中、Xは、一般式(2)、(3)、(4)、(5)から選ばれるものであり、かつ、少なくとも一般式(2)または一般式(3)の何れかは必須成分であり、Zは、水素原子または式(6)のいずれかであり、nの平均値は2以上の値である。

【0011】

10

【化 2】

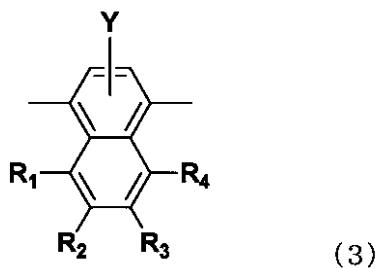


式中、Yは、一般式(7)、(8)から選ばれるものであり、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_3$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0012】

20

【化 3】

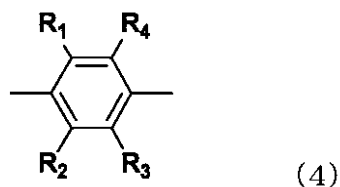


式中、Yは、一般式(7)、(8)から選ばれるものであり、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_4$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0013】

30

【化 4】

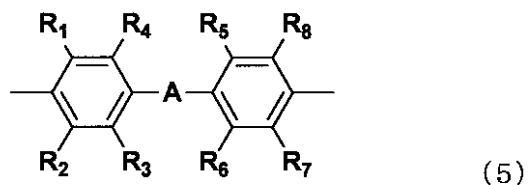


式中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_4$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0014】

40

【化5】

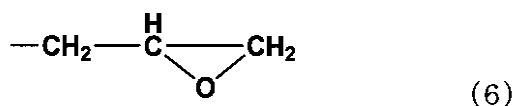


式中、Aは、単結合、または、 CH_2 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、一般式(9)のいずれかの2個の基から選ばれるものであり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

10

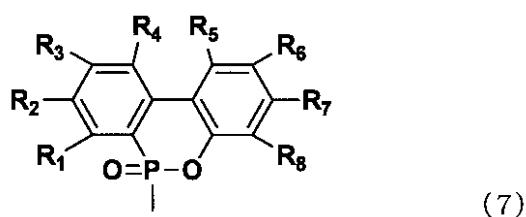
【0015】

【化6】



【0016】

【化7】

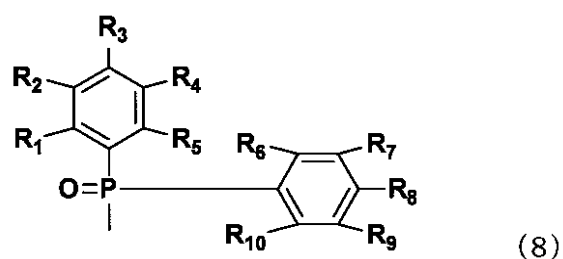


20

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ 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、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0017】

【化8】

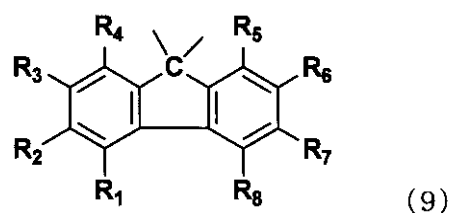


30

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{10}$ 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、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{10}$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0018】

【化9】



式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ 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、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ 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、ボ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】

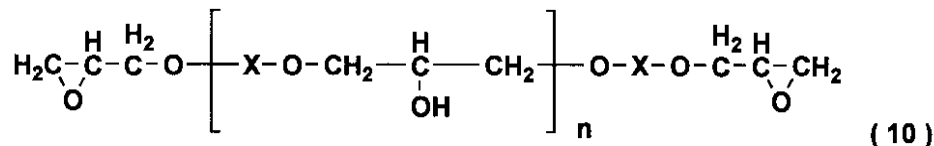
【0020】

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。

【0021】

【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。

【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、 $R_1 \sim R_3$ が水素原子でおのこの表され、かつ一般式(5)中のAが $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で、 $R_1 \sim R_8$ が水素原子でおのこの表され、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)、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)に関するものである。

【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 $R_1 \sim R_3$ が水素原子でおのこの表され、かつ一般式(5)中のAが $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で $R_1 \sim R_8$ が水素原子でおのこの表され、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)、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)に関するものである。

【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 $R_1 \sim R_3$ 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、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)

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 のものを使用できるが、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、固形分濃度の 40 ~ 70 重量 % を占めるように配合するのが好ましい。固形分濃度が 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、固形分濃度が 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、ジシアンジアミド、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、補強剤もしくは増量剤としてのシリカ、炭酸カルシウム等の体質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。

【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。その場合の固形分濃度は、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 12.5 μm 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ボンディングシート (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、ボ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 を設けたボ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、ボ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 >

30

[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 \times 横 \times 厚さ = 50 \times 150 \times 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 $\tan \delta$ 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 - $\tan \delta$ 曲線のピーク温度をガラス転移温度 (Tg) とした。

【0035】

40

[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。

[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 >

50

< カバーレイ特性 >

[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 3 5 重量 % 溶液化した後、たて × よこ × 厚さ = 2 0 0 mm × 3 0 0 mm × 2 5 μ m のポリイミドフィルムの片面に接着剤溶液を塗工、1 3 5 で 5 分間乾燥を行い、接着剤層厚さ 2 5 μ m 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、J P C A - B M 0 2 - 1 9 9 1 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、1 7 0 で 1 h、加熱プレスを行い、その後 1 9 0 で 2 h、後硬化を行って試料調製を行った。続いて、J P C A - B M 0 2 - 1 9 9 1 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 9 4 の判定基準である、V T M - 0、V T M - 1、V T M - 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

【 0 0 3 7 】

[引きはがし強さ]

上記と同じ条件でカバーレイを調製後、J P C A - B M 0 2 - 1 9 9 1 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 1 7 0 で 1 h、加熱プレスを行った後、1 9 0 で 2 h、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、J P C A - B M 0 2 - 1 9 9 1 - 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、1 7 0 で 1 h の加熱プレス後、1 9 0 で 2 時間の後硬化とした。

【 0 0 3 8 】

[耐折性]

上記と同じ条件でカバーレイを調製後、J P C A - B M 0 2 - 1 9 9 1 - 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 1 7 0、1 時間のカバーレイの加熱プレス後、1 9 0、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 1 0 0 0 回以下の場合 ×、1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 回の場合は、3 0 0 0 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、J P C A - B M 0 2 - 1 9 9 1 - 7 . 1 0 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 . 1 mm 以上の場合は ×、0 . 1 mm 未満の場合は、とした。

[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 1 0 0 μ m / 2 0 0 μ m 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、1 7 0 で 1 時間、加熱プレス後、1 9 0 で 2 時間、後硬化させ試料を調製した。同試料を 8 5 8 5 R H % 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 5 0 V を 5 0 0 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。

40

< ボンディングシート特性 >

【 0 0 3 9 】

[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 3 5 重量 % 溶液化した後、たて × よこ × 厚さ = 2 0 0 mm × 3 0 0 mm × 2 5 μ m 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25 μ m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×25 μ m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、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、20～25 μ m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×25 μ m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25 μ mの接着剤層を形成後、たて×よこ×厚さ=200mm×300mm×25 μ m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、シクロヘキサノン(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の固形分濃度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%

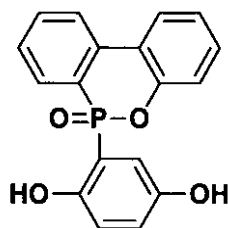
40

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 K gel 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 (20 mM 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

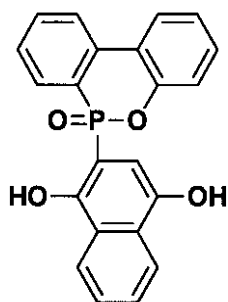
〔合成例 3 (リン含有フェノキシ樹脂の合成)〕

【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 221.6 g/eq、リン含有率 8.2%) を 222 g 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。

【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 171.6 g/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 231 g/eq)

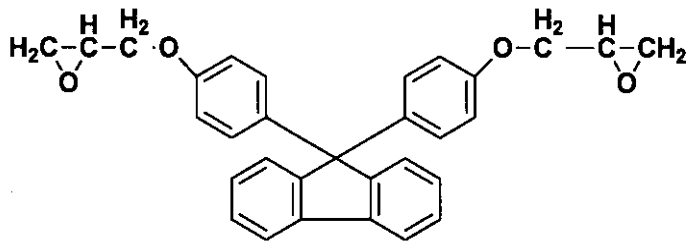
231 部を用いた以外は、合成例 1 と同一の条件でリン含有フェノキシ樹脂の合成を行って、リン含有率 4.4% のリン含有フェノキシ樹脂 D を得た。同様の条件で GPC 分析を行った結果、同樹脂の標準ポリエチレンオキサイド換算重量平均分子量は、37,300

50

であった。

【 0 0 4 7 】

【 化 1 3 】



(13)

10

〔 合成例 5 (リン含有エポキシ樹脂 (A) の合成) 〕

【 0 0 4 8 】

化学式 (1 1) 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) - 10 H - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン 10 H 9 オキサイド (三光化学 (株) 製、H C A - H Q、水酸基当量 1 6 2 g / e q、リン含有量 9 . 5 重量 %) を 8 6 部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (東都化成 (株) 製、Y D - 1 2 8、エポキシ当量 1 8 6 . 0 g / e q) を 1 8 6 部、シクロヘキサノンを 1 4 4 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、1 5 0 ~ 1 7 0 の温度で 5 時間反応させ、リン含有率 3 . 0 %、エポキシ当量 4 8 5 g / e q のリン含有エポキシ樹脂を得た。下記条件で G P C 分析を行った結果、同樹脂中の重合度 m = 0 体の含有量は、5 2 % であった。

20

エポキシ樹脂 (A) の G P C 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 H L C - 8 1 2 0 G P C

カラム ; 東ソー社製、T S K - G E L : S U P E R H Z 2 0 0 0 x 1、S U P E R H Z 3 0 0 0 x 1、S U P E R H Z 4 0 0 0 x 1

カラム温度 ; 4 0

移動相 ; テトラヒドロフラン T H F

流量 ; 0 . 3 5 m l / m i n

検出器 ; R I 検出器

試料濃度 ; 0 . 0 3 g / T H F 1 0 m l

〔 実施例 1 ~ 実施例 6 〕

【 0 0 4 9 】

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、F P C 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 〕

【 0 0 5 0 】

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、F P C 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、F P C 用材料特性の各難燃性が、おのこの不良 (x) 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この不良 (x) であった。

【 0 0 5 1 】

30

40

【表 1】

接着剤組成 (重量%)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
エポキシ樹脂	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	n=0 体含有量82%、東都化成樹脂製YD-128	30.2	24.2	30.2	30.2	0
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	n=0 体含有量50%、東都化成樹脂製YD-134	0	0	0	0	33.3
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	n=0 体含有量78%、東都化成樹脂製YDF-170	0	0	0	0	0
	リン含有エポキシ樹脂	n=0 体含有量52%、合成例5で合成したもの	0	0	0	0	0
硬化剤	芳香族型フェノール樹脂	昭和高分子樹脂製BRG-555	19.5	15.6	19.5	19.5	16.4
フェノキシ樹脂	リン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
	リン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	50.0
	リン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
	リン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
	フェノキシ樹脂	東都化成樹脂製YP-50SC(重量平均分子量50,500)	0	0	0	0	0
NBR	カルボキシル基含有NBR	株式会社JNR製PNR1H	0	0	0	0	0
硬化促進剤	2-Ethyl-4-methyl-6-tert-butyl-phenol	四国化成工業樹脂製2E4MZ	0.3	0.2	0.3	0.3	0.5
合計		100	100	100	100	100	100
硬化物特性		前記方法					
ガラス転移温度 Tg [°C]		前記方法					
線膨張係数	α1 [ppm]	前記方法					
	α2 [ppm]	前記方法					
引張り特性	強度 [MPa]	前記方法					
	伸び [%]	前記方法					
FPC用材料特性	耐割れ性	前記方法					
	耐燃性	JPCA-BM02-1991およびUL規格94					
	引き剥がし強さ [kN/m]	JPCA-BM02-1991					
	はんだ耐熱性 (外觀)	JPCA-BM02-1991					
	耐折性	JPCA-BM02-1991-A法					
	接着剤のフロー [mm]	JPCA-BM02-1991					
	耐マイグレーション性	前記方法					
	耐燃性	JIS C 6471					
	引き剥がし強さ [kN/m]	JIS C 6471					
	スルーホールメッキ導通信頼性	前記方法					
3層フレキシブル銅箔層板特性	耐燃性	JIS C 6471					
	引き剥がし強さ [kN/m]	JIS C 6471					
	耐折性	JIS C 6471					

【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

【表 2】

成分組成 (重量%)		実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
硬化剤組成	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	n=0 体含有量82%、東都化成樹脂YD-128	0	30.2	33.5
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	n=0 体含有量50%、東都化成樹脂YD-134	0	0	0
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	n=0 体含有量78%、東都化成樹脂YDF-170	29.1	0	0
	リン含有エポキシ樹脂	n=0 体含有量52%、合成例 5 で合成したもの	0	39.8	0
	ベンゾグ型フェノール樹脂	昭和分子樹脂BRG-555	20.5	9.8	17.4
	リン含有フェノキシ樹脂A	合成例 1 で合成したもの	0	0	0
	リン含有フェノキシ樹脂B	合成例 2 で合成したもの	50.0	50.0	0
	リン含有フェノキシ樹脂C	合成例 3 で合成したもの	0	0	0
	リン含有フェノキシ樹脂D	合成例 4 で合成したもの	0	0	0
	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	東都化成樹脂YP-50SC (重量平均分子量50,500)	0	50.0	0
NBR		加本キシル基含有NBR	0	0	48.8
硬化促進剤		2-エチル-4-ジメチルタリ-	0.3	0.4	0.3
合計			100	100	100
硬化物特性		前記方法	167	121	71
FPC用材料特性	ガラス転移温度 Tg [°C]	前記方法	52	51	79
	線膨張係数	前記方法	54	58	121
	引張り特性	前記方法	58.4	56.3	16.5
	伸び [%]	前記方法	2.7	3.1	63
	耐割れ性	前記方法	△	○	○
	耐燃性	JPCA-BM02-1991およびUL規格94	VTM-0	VTM-0	なし
	引き剥がし強さ [kN/m]	JPCA-BM02-1991	1.0	1.0	1.0
	はんだ耐熱性 (外観)	JPCA-BM02-1991	○	○	○
	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
ボンディングシート特性	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
	引き剥がし強さ [kN/m]	JIS C 6471	1.0	1.0	1.0
	スルーホールメッキ導通信頼性	前記方法	○	○	×
	耐燃性	JIS C 6471	V-0	V-0	なし
	引き剥がし強さ [kN/m]	JIS C 6471	1.0	1.0	1.0
	耐折性	JIS C 6471	○	○	△
	3層フレキシブル銅張り層特性	JIS C 6471	V-0	V-0	なし
	引き剥がし強さ [kN/m]	JIS C 6471	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 0 8 G 65/40 (2006.01) C 0 8 G 65/40

(72)発明者 軍司 雅男

千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番地 5 東都化成株式会社エボキシ開発センター内

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