

(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6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/116571 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 179/08 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 7/35 (2018.01) H05K 1/03 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/034529

(22) 国際出願日: 2023年9月22日(22.09.2023)

(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 2022-189567 2022年11月28日(28.11.2022) JP

(71) 出願人: 東洋紡エムシー株式会社 (TOYOBO MC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP). 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪府中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP). 住友電工プリントサーキット株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC PRINTED CIRCUITS, INC.) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘30番地 Shiga (JP).

(72) 発明者: 家根 武久 (YANE, Takehisa); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡エムシー株式会社内 Shiga (JP). 川楠 哲生 (KAWAKUSU, Tetsuo); 〒5200292 滋賀県大津

市堅田二丁目1番1号 東洋紡エムシー株式会社内 Shiga (JP). 米澤 隆幸 (YONEZAWA, Takayuki); 〒5410041 大阪府大阪府中央区北浜4丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 柿本 正也 (KAKIMOTO, Masaya); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘30番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 山本 真 (YAMAMOTO, Makoto); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘30番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 風早 信昭, 外 (KAZAHAYA, Nobuaki et al.); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目6番20号 新栄ビル 6階 Osaka (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.

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 接着剤組成物

(57) Abstract: Provided is an adhesive composition that sufficiently and simultaneously satisfies the adhesiveness, insulation reliability, and soldering heat resistance suitable for flexible printed wiring board applications. The adhesive composition contains an imide group-containing resin (A) and an epoxy resin (B) and is characterized in that the imide group-containing resin (A) has, as constituent units, an acid dianhydride compound (C) having an ester group or an ether group, and a dimer acid (D). The adhesive composition according to the present invention can further contain a phosphorus-based flame retardant (E). The adhesive composition according to the present invention can be suitably used in flexible printed wiring board applications such as, in particular, a copper-clad laminate, a coverlay film, and an adhesive sheet.

(57) 要約: フレキシブルプリント配線板の用途に好適な、接着性や絶縁信頼性、半田耐熱性を同時に十分に満足する接着剤組成物を提供する。イミド基含有樹脂 (A) およびエポキシ樹脂 (B) を含有する接着剤組成物であって、前記イミド基含有樹脂 (A) が、エステル基またはエーテル基を有する酸二無水物化合物 (C)、およびダイマー酸 (D) を構成単位として有することを特徴とする接着剤組成物。本発明の接着剤組成物は、リン系難燃剤 (E) をさらに含有することができる。本発明の接着剤組成物は、特に銅張積層板、カバーレイフィルム、接着剤シートなどのフレキシブルプリント配線板用途に好適に使用することができる。

(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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド系樹脂および硬化剤を組み合わせた接着剤組成物に関するものであり、さらに詳しくは、接着性、絶縁信頼性、半田耐熱性に優れ、銅張積層板、カバーレイフィルム、接着剤シートなどのフレキシブルプリント配線板用途に好適な接着剤組成物に関するものである。

背景技術

[0002] フレキシブルプリント配線板は、柔軟性や省スペースが求められる電子機器、例えばスマートフォン、タブレット、デジタルカメラなどに広く使用されている回路基板である。機器の小型化や、高機能化による搭載部品数の増加に伴い、フレキシブルプリント配線板には、従来よりもより狭いピッチで配線を形成することが求められている。

[0003] フレキシブルプリント配線板で使用される材料として、ポリイミド系樹脂が挙げられる。ポリイミド系樹脂は、主として芳香族系のモノマーから合成され、高い耐熱性、絶縁信頼性、機械強度を示すことから、銅張積層板やカバーレイフィルムのベースフィルムとして使用されている。

[0004] 一方で、ベースフィルムと配線となる銅箔を貼り合わせた銅張積層板や、回路を保護するためのカバーレイフィルム、基板同士の貼り合わせを行う接着剤シートでは、接着剤が必要であり、その生産工程より熱硬化の接着剤を用いることとなるが、芳香族系のモノマーからなるポリイミド系樹脂は、ガラス転移温度が高いために通常の熱プレスで張り合わせを行うことが困難であり、接着剤として使用することは困難であった。

[0005] そこで、ポリイミド系樹脂の耐熱性や絶縁信頼性、機械強度といった特徴を維持しつつ接着剤として使用する方法として、脂肪族などの長鎖のモノマーやオリゴマーを共重合することで、貼り合わせ時の流動性や柔軟性を付与したうえで、硬化剤と組み合わせる方法が検討されている。

[0006] 特許文献1では、反応性官能基であるアミンを有するシロキサンを分子鎖末端に導入したポリイミド系樹脂である変性ポリアミドイミドを接着剤の主剤として使用することが提案されている。

[0007] また、特許文献2においては、反応性官能基であるカルボン酸を有するアクリロニトリルブタジエンゴムを分子鎖末端に導入したポリイミド系樹脂である変性ポリアミドイミドを接着剤の主剤として使用することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2005-179513

特許文献2：特許3931387号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1に記載のシロキサン構造を導入したポリイミド系樹脂は、接着剤としての使用を可能にするレベルの柔軟性付与のために非常に高価なシロキサン結合を有する出発原料を用いる必要があり、経済性に劣っていた。また、シロキサン構造の導入量が増加するに伴い、樹脂の接着性が低下する懸念があった。また、特許文献2に記載の変性ポリアミドイミドで十分な接着性を発現させるためには、アクリロニトリルブタジエンゴムの導入量を多くする必要があり、その結果としてアクリロニトリルブタジエンゴム中のニトリルによる吸湿の影響で絶縁信頼性が低下するため、狭いピッチの配線に使用することは困難であった。したがって、フレキシブルプリント配線板の用途では、接着剤として使用可能なポリイミド系樹脂が望まれているが、従来の技術では、接着性や絶縁信頼性を同時に十分に満足する樹脂は得られていなかった。

[0010] 本発明は、上記の従来技術の問題点を解消するためになされたものであり、その目的は、フレキシブルプリント配線板の用途に好適な、接着性や絶縁

信頼性、半田耐熱性を同時に十分に満足する接着剤組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、アクリロニトリルブタジエンゴムのような吸湿性の高い原料を使用せずとも、ポリイミド系樹脂を構成する長鎖のモノマーとしてダイマー酸を導入し、さらにエステル基またはエーテル基を有する酸二無水物化合物を導入すると、貼り合わせ時の流動性や柔軟性が付与され、その結果、このようなポリイミド系樹脂とエポキシ樹脂とを組み合わせた接着剤組成物が前記課題を解決できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0012] すなわち本発明は、以下の〔１〕～〔９〕の構成からなるものである。

〔１〕イミド基含有樹脂（Ａ）およびエポキシ樹脂（Ｂ）を含有する接着剤組成物であって、前記イミド基含有樹脂（Ａ）が、エステル基またはエーテル基を有する酸二無水物化合物（Ｃ）、およびダイマー酸（Ｄ）を構成単位として有することを特徴とする接着剤組成物。

〔２〕前記酸二無水物化合物（Ｃ）が、アルキレングリコールビスアンヒドロトリメリートであることを特徴とする、〔１〕に記載の接着剤組成物。

〔３〕前記酸二無水物化合物（Ｃ）が、４，４′－（４，４′－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸二無水物又はオキシジフタル酸二無水物であることを特徴とする、〔１〕に記載の接着剤組成物。

〔４〕前記イミド基含有樹脂（Ａ）を構成する全ポリカルボン酸成分量を１００モル％としたとき、前記酸二無水物化合物（Ｃ）および前記ダイマー酸（Ｄ）の共重合量がそれぞれ１～８０モル％の範囲であることを特徴とする、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

〔５〕リン系難燃剤（Ｅ）をさらに含有することを特徴とする、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

〔６〕絶縁性プラスチックフィルムの少なくとも片面に、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の接着剤組成物を介して銅箔が積層されてなることを特徴と

する銅張積層板。

〔 7 〕 〔 1 〕 ～ 〔 3 〕 のいずれかに記載の接着剤組成物からなる接着剤層と絶縁性プラスチックフィルムとが積層されてなることを特徴とするカバーレイフィルム。

〔 8 〕 〔 1 〕 ～ 〔 3 〕 のいずれかに記載の接着剤組成物からなる接着剤層と、剥離可能な保護フィルムとが積層されてなることを特徴とする接着剤シート。

〔 9 〕 〔 1 〕 ～ 〔 3 〕 のいずれかに記載の接着剤組成物からなる層を有することを特徴とするフレキシブルプリント配線板。

発明の効果

〔 0013 〕 本発明の接着剤組成物は、優れた接着性、高い絶縁信頼性および半田耐熱性を同時に発現することができる。このため、本発明の接着剤組成物は、フレキシブルプリント配線板用の接着剤として好適に使用することができる。特に、本発明の接着剤組成物は、硬化後の高い絶縁信頼性と硬化前の高い流動性を有しているため、回路間の配線間隔が狭いファインピッチ向けフレキシブルプリント配線板や強い磁力を発生するコイル向けフレキシブルプリント配線板のカバーレイフィルムおよび積層用接着剤フィルムとして好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

〔 0014 〕 以下、本発明の実施形態について詳述するが、本発明は、これに限定されるものではない。

〔 0015 〕 本発明の接着剤組成物は、イミド基含有樹脂（ A ）およびエポキシ樹脂（ B ）、必要により難燃剤を含有するものであり、イミド基含有樹脂（ A ）が、エステル基またはエーテル基を有する酸二無水物化合物（ C ）（以下、酸二無水物化合物（ C ）または単に（ C ）成分とも言う）、およびダイマー酸（ D ）を構成単位として有することを特徴とする。

〔 0016 〕 ＜イミド基含有樹脂（ A ）＞

イミド基含有樹脂（ A ）は、イミド基を繰り返し単位として有する樹脂で

あり、いわゆるポリイミド樹脂を指すが、イミド基以外に、例えばアミド基、ウレタン基、エステル基、エーテル基などのその他の結合も繰り返し単位として有していてもよい。

[0017] <酸二無水物化合物 (C)>

エステル基またはエーテル基を有する酸二無水物化合物 (C) は、得られるイミド基含有樹脂 (A) を接着剤組成物として使用する際に、そのエステル基またはエーテル基の極性によって、接着剤と被着体表面との相互作用を高め、より強固な接着強度を発現できる効果を有する。また、その結果として、半田耐熱評価においても剥がれや膨れを発生しにくくなる効果を有する。

[0018] エステル基を有する酸二無水物化合物 (C) としては、例えば、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、1,4-ブタンジオールビスアンヒドロトリメリテート、ヘキサメチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリプロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート等のアルキレングリコールビスアンヒドロトリメリテートが挙げられる。また、エーテル基を有する酸二無水物化合物 (C) としては、例えば、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物などが挙げられる。また、これらの化合物のいずれかを水素添加したものを用いることもできる。これらは、単独で使用することもできるし、複数を組み合わせて使用しても良い。(C)成分の共重合量は、イミド基含有樹脂 (A) を構成する全ポリカルボン酸成分量を100モル%としたとき、好ましくは1~80モル%であり、より好ましくは10~60モル%であり、さらに好ましくは15~50モル%である。(C)成分の共重合量が前記下限未満では、接着性に劣る恐れがあり、前記上限より多いと、原料価格が高くなり工業的に不利となる恐れがある。

[0019] <ダイマー酸 (D)>

ダイマー酸（D）は、炭素数が18の不飽和脂肪酸の二量化によって生成される炭素数36のジカルボン酸である。ダイマー酸（D）としては、不飽和結合を水素添加したものをを用いることもできる。

[0020] 芳香族を主体とするポリイミド系樹脂では、接着剤貼り合わせ工程において流動性および柔軟性が乏しく、結果として十分な接着強度を得ることが難しかった。本発明に用いられるイミド基含有樹脂（A）は、構成単位としてダイマー酸（D）が共重合されることで、その脂肪族鎖により流動性および柔軟性が付与され、熱圧着の際に被着体表面凹凸を埋めることができ、結果として接着性を向上できる。ダイマー酸（D）の共重合量は、イミド基含有樹脂（A）を構成する全ポリカルボン酸成分量を100モル%としたとき、好ましくは1～80モル%であり、より好ましくは10～70モル%であり、さらに好ましくは30～60モル%である。ダイマー酸（D）の共重合量が前記下限未満では、接着性に劣る恐れがあり、前記上限より多いと、イミド基含有樹脂が良好な耐熱性を得られない恐れがある。

[0021] イミド基含有樹脂（A）は、前記（C）成分およびダイマー酸（D）以外のポリカルボン酸成分を有していてもよい。そのようなポリカルボン酸成分としては、得られるイミド基含有樹脂（A）および接着剤組成物の耐熱性を向上させる観点から、芳香環を有するポリカルボン酸成分を用いることが好ましい。芳香環を有するポリカルボン酸成分としては、例えば、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ペリレンテトラカルボン酸二無水物、（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、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などが挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、複数を組み合わせて使用しても構わない。芳香環を有するポリカルボン酸成分の共重合量は、耐熱性や柔軟性、接着強度とのバランスから、イミド基含有樹脂（A）を構成する全ポリカルボン酸成分量を100モル%としたとき、20～90モ

ル％であることが好ましく、30～80モル％であることがより好ましく、さらに好ましくは40～70モル％である。なおここで、酸二無水物化合物(C)が芳香環を有する場合は、この計算に含める。

[0022] また、ポリカルボン酸成分として、すでに説明した芳香環を有するポリカルボン酸成分の他に、本発明の効果を損なわない程度に、脂肪族あるいは脂環族のポリカルボン酸もしくはポリカルボン酸の一無水物もしくは二無水物を用いることができる。例えば、前記の芳香環を有するポリカルボン酸成分のいずれかを水素添加したもの、meso-ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ペンタン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ-1-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカ二酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸などが挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、複数を組み合わせて使用しても良い。

[0023] イミド基含有樹脂(A)は、ポリカルボン酸成分とアミン成分またはイソシアネート成分とを主原料として重合することにより得ることができる。ここで、アミン成分としては二官能以上のアミノ基を持つ化合物、イソシアネート成分としては二官能以上のイソシアネート基を持つ化合物を用いることができる。

[0024] イミド基含有樹脂(A)を構成するイソシアネート成分としては、接着剤組成物の耐熱性を向上させる観点から芳香環を有するものが好ましく、例えば、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートおよびその構造異性体、ならびにジメチルジフェニルメタンジイソシアネート、ジエチルジフェニルメタンジイソシアネート、ジメトキシジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、ジフェニルスルホンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-[2,

2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン]ジイソシアネート、ジメチルビフェニルジイソシアネート、ジエチルビフェニルジイソシアネート、ジメトキシビフェニルジイソシアネート、ジエトキシビフェニルジイソシアネートおよびこれらの構造異性体等が挙げられる。また、アミン成分としては、前記イソシアネート成分のイソシアネート基をアミノ基に置き換えたものが挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、複数を組み合わせて使用しても良い。

[0025] また、イソシアネート成分またはアミン成分として、すでに説明した芳香環を有するイソシアネート成分またはアミン成分の他に、本発明の効果を損なわない程度に、脂肪族あるいは脂環族のイソシアネート成分またはアミン成分を用いることができる。例えば、前記の芳香環を有するイソシアネート成分またはアミン成分のいずれかを水素添加したもの、イソホロンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられ、アミン成分としては、これらのイソシアネート成分のイソシアネート基をアミノ基に置き換えたものが挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、複数を組み合わせて使用しても良い。これらの成分の共重合量は、得られるイミド基含有樹脂(A)を用いた接着剤組成物の耐熱性や難燃性の観点から、全イソシアネート成分およびアミン成分量を100モル%としたとき、50モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは20モル%以下である。

[0026] イミド基含有樹脂(A)には、硬化剤との反応点を増やして、得られる接着剤組成物の耐熱性を向上させるために、官能基を3個以上有する化合物を共重合することが可能である。例えばトリメシン酸等の多官能カルボン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸等の水酸基を有するジカルボン酸、5-アミノイソフタル酸等のアミノ基を有するジカルボン酸、グリセリン、ポリグリセリン等の水酸基を3個以上有するもの、トリス(2-アミノエチル)アミン

等のアミノ基を3個以上有するものが挙げられる。その共重合量は、全ポリカルボン酸成分量、もしくは全イソシアネート成分量および全アミン成分量の合計量を100モル%としたとき、20モル%以下であることが好ましい。20モル%を超えると樹脂重合時にゲル化したり、不溶物を生成したりする恐れがある。

[0027] イミド基含有樹脂(A)には、本発明の効果を損なわない程度に、得られる樹脂の柔軟性を付与する成分として、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリシロキサンなどを共重合することができる。その場合、イミド基含有樹脂(A)中のこれらの成分の共重合量が多いと、耐熱性や絶縁信頼性や経済性が損なわれる恐れがあるため、これらの成分の共重合量は、全ポリカルボン酸成分量、もしくは全イソシアネート成分量および全アミン成分量の合計量を100モル%としたとき、10モル%以下であることが好ましい。

[0028] 本発明の接着剤組成物におけるイミド基含有樹脂(A)の含有量は、接着剤組成物の不揮発分全体を100質量%とした場合、1～80質量%であることが好ましく、さらに好ましくは10～70質量%である。イミド基含有樹脂の含有量が少なすぎると、接着剤組成物中の高分子量成分が少なくなるために脆くなり、取り扱いが困難になる恐れがある。一方、イミド基含有樹脂の含有量が多すぎると、熱硬化性成分であるエポキシ樹脂の比率が少なくなり、硬化が不十分となるために耐熱性が低下する恐れがある。

[0029] <イミド基含有樹脂(A)の製造方法>

イミド基含有樹脂(A)は、ポリカルボン酸成分とイソシアネート成分とを反応させて製造する方法(イソシアネート法)、または、ポリカルボン酸成分とアミン成分とを反応させてアミック酸を形成させた後、閉環させる方法(直接法)、または、カルボン酸無水物およびカルボン酸クロライドを有する化合物とアミン成分とを反応させる方法(酸クロライド法)などの公知の方法で製造することができる。工業的には、副生成物である二酸化炭素が気体として系外へ除かれる点でイソシアネート法が有利である。

[0030] 以下、イミド基含有樹脂の製造法については、代表的にイソシアネート法について述べるが、それぞれ対応するアミン成分やカルボン酸クロライドを有する化合物を用いることで上記の直接法、酸クロライド法でも同様にイミド基含有樹脂を製造することができる。

[0031] イミド基含有樹脂（A）の重合反応は、ポリカルボン酸成分およびイソシアネート成分を溶剤中で60℃～200℃に加熱しながら攪拌することによって行なうことができる。この時、ポリカルボン酸成分／イソシアネート成分のモル比率は、90／100～100／90の範囲であることが好ましい。なお、一般的には、イミド基含有樹脂中のポリカルボン酸成分およびイソシアネート成分の含有量（共重合量）は、重合時の各々の成分の比率と同じである。また、反応を促進するために、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属類、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、1，8-ジアザビシクロ[5，4，0]-7-ウンデセン、1，5-ジアザビシクロ[4，3，0]-5-ノネン等のアミン類やジブチル錫ジラウレート等の触媒を用いることができる。これらの触媒は、少なすぎると目的とする触媒効果が十分に得られず、多すぎると副反応が起きる可能性があるため、ポリカルボン酸成分またはイソシアネート成分のいずれか多い方を100モル%として、0.01～5モル%を使用することが好ましく、より好ましくは0.1～3モル%である。

[0032] イミド基含有樹脂（A）の重合反応に用いることのできる溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどが挙げられる。この中でも、得られるイミド基含有樹脂の溶解性と重合反応の効率の良さから、N-メチル-2-ピロリドンまたはジメチルアセトアミドが好ましい。また、重合反応後は重合反応に用いた溶剤または他の低沸点溶剤で希釈して不揮発分濃度や溶液粘度を調整することができる。これらは、単独で使用しても良いし、複数を

組み合わせて使用しても良い。

[0033] 希釈用の低沸点溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶剤などが挙げられる。

[0034] <エポキシ樹脂（B）>

本発明の接着剤組成物は、エポキシ樹脂（B）を含有する。イミド基含有樹脂（A）と、エポキシ樹脂（B）とを組み合わせることで、耐熱性に優れるイミド基含有樹脂（A）が十分に基材に密着した状態を、エポキシ樹脂（B）との反応により強固にすることができ、優れた半田耐熱性が与えられ、フレキシブルプリント配線板用途の接着剤として好適となる。

[0035] エポキシ樹脂（B）としては、シリコーン、ウレタン、ポリイミド、ポリアミド等で変性されていてもよく、また分子骨格内に硫黄原子、窒素原子等を含んでいてもよい。エポキシ樹脂（B）としては、例えば、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステルや前記ビスフェノール型エポキシ樹脂の水素添加物、前記ノボラック型エポキシ樹脂の水素添加物等の脂環族エポキシ樹脂、ダイマー酸グリシジルエステル、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、複数を組み合わせる使用しても構わない。得られる硬化物の耐熱性の観点から、エポキシ樹脂（B）のエポキシ当量は100～300g/eqであることが好ましく、150～200g/eqであることがより好ましい。また、エポキシ樹脂（B）の種類は芳香環

を有するものが好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂およびノボラック型エポキシ樹脂がさらに好ましい。

[0036] エポキシ樹脂（Ｂ）の市販品としては、例えば、三菱ケミカル（株）製の商品名 J E R 8 2 8、1 0 0 1 等のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、日鉄ケミカル&マテリアル（株）製の商品名 S T - 2 0 0 4、2 0 0 7 等の水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、D I C（株）製の E X A - 9 7 2 6、日鉄ケミカル&マテリアル（株）製の商品名 Y D F - 1 7 0、2 0 0 4 等のビスフェノール F 型エポキシ樹脂、三菱ケミカル（株）製の商品名 J E R 1 5 2、1 5 4、ダウケミカル社製の商品名 D E N - 4 3 8 等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、D I C（株）製の商品名 H P 7 2 0 0、H P 7 2 0 0 H 等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、日鉄ケミカル&マテリアル（株）製の商品名 Y D C N - 7 0 0 シリーズ、日本化薬（株）製の商品名 E O C N - 1 2 5 S、1 0 3 S、1 0 4 S 等のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、日鉄ケミカル&マテリアル（株）製の商品名 Y D - 1 7 1 等の可撓性エポキシ樹脂、三菱ケミカル（株）製の商品名 E p o n 1 0 3 1 S、B A S F ジャパン（株）製の商品名 アラルダイト 0 1 6 3、ナガセケムテックス（株）製の商品名 デナコール E X - 6 1 1、E X - 6 1 4、E X - 6 2 2、E X - 5 1 2、E X - 5 2 1、E X - 4 2 1、E X - 4 1 1、E X - 3 2 1 等の多官能エポキシ樹脂、三菱ケミカル（株）製の商品名 エピコート 6 0 4、日鉄ケミカル&マテリアル（株）製の商品名 Y H - 4 3 4、B A S F ジャパン（株）製の商品名 アラルダイト P T 8 1 0 等の複素環含有エポキシ樹脂、ダイセル化学工業（株）製の商品名 セロキサイド 2 0 2 1、E H P E 3 1 5 0、U C C 社製の E R L 4 2 3 4 等の脂環式エポキシ樹脂、D I C（株）製の商品名 エピクロン E X A - 1 5 1 4 等のビスフェノール S 型エポキシ樹脂、日産化学工業（株）製の T E P I C 等のトリグリシジルイソシアヌレート、三菱ケミカル（株）製の商品名 Y X - 4 0 0 0 等のビキシレノール型エポキシ樹脂、三菱ケミカル（株）製の商品名 Y L - 6 0 5 6 等のビスフェノール型エポキシ樹脂、三菱ガス化学（株）製の商品名 T E T R A D - X、T

ETRAD-C、日本化薬（株）製の商品名GAN、住友化学（株）製の商品名ELM-120等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0037] 本発明の接着剤組成物におけるエポキシ樹脂（B）の含有量は、接着剤組成物の不揮発分全体を100質量%とした場合、1～50質量%であることが好ましく、さらに好ましくは10～40質量%である。エポキシ樹脂の含有量が少なすぎると、十分な熱硬化性を得ることができず、結果として接着剤組成物の耐熱性が劣る場合がある。エポキシ樹脂の含有量が多すぎると、接着剤組成物の柔軟性が損なわれて接着強度が低下したり、エポキシ樹脂に含まれる不純物に由来して絶縁信頼性が低下する恐れがある。

[0038] <難燃剤>

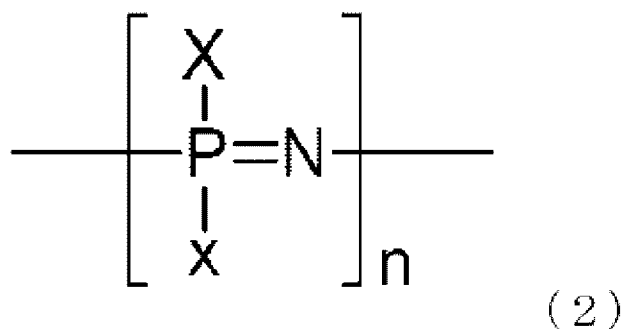
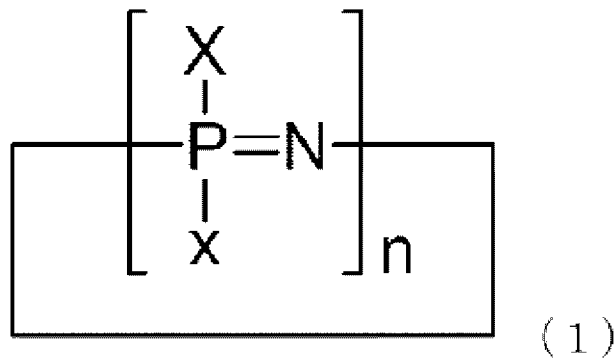
本発明の接着剤組成物には、難燃性を付与する目的で、難燃剤を添加することができる。本発明で使用する難燃剤としては制限はないが、環境志向から非ハロゲン系であることが好ましい。非ハロゲン系難燃剤としては、窒素系や金属水酸化物などの難燃剤もあるが、難燃性の効果に優れる点でリン系難燃剤（E）が好ましい。リン系難燃剤（E）としては、構造中にリン原子を含むものであれば特に限定されないが、耐加水分解性、耐熱性、低ブリードアウト性といった点から、ホスフィン酸誘導体、ホスファゼン系難燃剤が好ましい。これらは単独でまたは2種類以上組み合わせて用いても構わない。本発明の接着剤組成物中における難燃剤の含有量は、接着剤組成物の不揮発分中1～50質量%であることが好ましく、さらに好ましくは10～40質量%である。難燃剤の含有量が少ないと十分な難燃性を得ることができない場合があり、また難燃剤の含有量が多いと接着剤組成物の耐熱性、接着性、絶縁信頼性が低下する恐れがある。

[0039] ホスフィン酸誘導体としては、フェナントレン型のホスフィン酸誘導体が好ましく、例えば、9，10-ジヒドロ-9-オキサー-10ホスファフェナントレン-10-オキシド（三光（株）製、商品名：HCA）、10-ベンジルー-10-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（三光（株）製、商品名：BCA）、10-（2，5-ジヒドロキ

シフェニル) - 10H-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド (三光 (株) 製、商品名HCA-HQ)、Olin製XZ-92741等が挙げられる。

[0040] ホスファゼン系難燃剤は下記一般式 (1) または (2) で示される (式中、Xは、同一または異なり、水素、水酸基、アミノ基、アルキル基、アリール基、フェノキシ基、アリル基、シアノフェノキシ基、ヒドロキシフェノキシ基等であり、nは3~25の整数である)。

[化1]



[0041] これらホスファゼン系難燃剤の市販品としては、例えば、環状フェノキシホスファゼン (大塚化学 (株) 製、商品名: SPB-100、SPE-100)、環状シアノフェノキシホスファゼン ((株) 伏見製薬所製、商品名: FP-300)、環状ヒドロキシフェノキシホスファゼン (大塚化学 (株) 製、商品名: SPH-100) 等が挙げられる。

[0042] リン系難燃剤 (E) としては、(i) エポキシ基と反応する官能基を有さないリン系難燃剤と、(ii) エポキシ基と反応する官能基を有するリン系

難燃剤、特にエポキシ基と反応する官能基を2個以上有するリン系難燃剤とを併用することが好ましい。(i)と(ii)のリン系難燃剤の割合は、質量比で好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2である。

(i)のリン系難燃剤が多すぎると絶縁信頼性が低下するおそれがあり、(ii)のリン系難燃剤が多すぎると接着性が低下することがある。

[0043] (i) エポキシ基と反応する官能基を有さないリン系難燃剤は、熱硬化時に架橋構造に取り込まれないので、熱硬化後の接着剤に柔軟性を付与する役割を有する。例えば、前述の環状フェノキシホスファゼン（大塚化学（株）製、商品名：SPB-100、SPE-100）、環状シアノフェノキシホスファゼン（（株）伏見製薬所製、商品名：FP-300）、10-ベンジルー10-ヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（三光（株）製、商品名：BCA）や、リン酸エステル系（大八化学製、商品名：PX-200）などがこれに該当する。(ii) エポキシ基と反応する官能基を有するリン系難燃剤は、熱硬化時に架橋構造に取り込まれることでブリードアウトが抑制されるとともに耐熱性を低下させない役割を有する。例えば、前述の環状ヒドロキシフェノキシホスファゼン（大塚化学（株）製、商品名：SPH-100）、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10-H-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド（三光（株）製、商品名HCA-HQ）、Olin製XZ-92741などがこれに該当する。ここで、エポキシと反応する官能基が1個のものについては、架橋構造の末端となり、ネットワークを切断してしまうため、(ii)の耐熱性を低下させない効果が不十分になる可能性がある。

[0044] 上記のリン系難燃剤のほかに、難燃性、半田耐熱性、低ブリードアウト性を損なわない範囲で必要に応じ、他のリン系難燃剤を単独または2種以上組み合わせて用いても構わない。

[0045] <その他成分>

本発明の接着剤組成物には、エポキシ樹脂（B）を硬化させるためのさらなる硬化剤やエポキシ樹脂（B）とイミド基含有樹脂との反応を促進させる

ための硬化触媒を特性を損なわない範囲で加えることができる。かかる硬化剤としては、エポキシ樹脂（B）と反応する化合物であれば特に制限は無いが、例えば、アミン系硬化剤、フェノール性水酸基を有する化合物、カルボン酸を有する化合物、酸無水物を有する化合物などが挙げられる。これらの硬化剤は、エポキシ樹脂（B）とイミド基含有樹脂との官能基当量の調整のために用いられる。硬化触媒としては、エポキシ樹脂（B）とイミド基含有樹脂および上記硬化剤との反応を促進するものであれば特に制限されないが、例えば、四国化成工業（株）製、2MZ、2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZ等のイミダゾール誘導体、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類、ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド等のポリアミン類、これらの有機酸塩および／またはエポキシアダクト、三フッ化ホウ素のアミン錯体、エチルジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン等のトリアジン誘導体類、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、N-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサ（N-メチル）メラミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノフェノール）、テトラメチルグアニジン、DBU（1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン）、DBN（1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン）等の三級アミン類、これらの有機酸塩および／またはテトラフェニルボロエート、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン類、トリ-n-ブチル（2,5-ジヒドロキシ

フェニル) ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボロエート等の四級ホスホニウム塩類、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩類、前記ポリカルボン酸無水物、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、イルガキュアー261 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株) 製)、オプトマーSP-170 ((株) ADEKA 製) 等の光カチオン重合触媒、スチレン-無水マレイン酸樹脂、フェニルイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物や、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物等が挙げられる。これらの硬化剤および硬化触媒は、単独で用いることもできるし、または2種類以上組み合わせて用いても構わない。

[0046] 本発明の接着剤組成物には、接着性向上の目的で、シランカップリング剤を添加することができる。その具体例としては、アミノシラン、メルカプトシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、メタクリルシラン、イソシアネートシラン、ケチミンシランもしくはこれらの混合物もしくは反応物、または、これらとポリイソシアネートとの反応により得られる化合物等が挙げられる。このようなシランカップリング剤としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルエチルジエトキシシラン、ビストリメトキシシリルプロピルアミン、ビスリエトキシシリルプロピルアミン、ビスメトキシジメトキシシリルプロピルアミン、ビスエトキシジエトキシシリルプロピルアミン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノ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、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロ

ピルエチルジエトキシシラン等のアミノシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルエチルジエトキシシラン等のメルカプトシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリスー（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン等のビニルシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピ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エトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリルシラン、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等のイソシアネートシラン、ケチミン化プロピルトリメトキシシラン、ケチミン化プロピルトリエトキシシラン等のケチミンシランが挙げられる。これらを1種単独、または2種類以上併用して用いても構わない。これらのシランカップリング剤のうち、エポキシシランは、反応性のエポキシ基を有するため、イミド基含有樹脂と反応できるので、耐熱性、耐湿熱性向上の点で好ましい。シランカップリング剤の配合量は、樹脂剤組成物の不揮発分全体を100質量%とした場合、好ましくは0～3質量%であり、より好ましくは0～2質量%である。配合量が上記範囲を超えると耐熱性が低下する傾向にある。

[0047] 本発明の接着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、半田耐熱性を向上させる目的で、有機フィラーや無機フィラーを添加することができる。有機フィラーとしては、耐熱性樹脂であるポリイミド、ポリアミドイミドなどの粉末が挙げられる。また、無機フィラーとしては、例えば、シリカ

(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、チタニア(TiO_2)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、ジルコニア(ZrO_2)、窒化硅素(Si_3N_4)、チタン酸バリウム($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)、炭酸バリウム(BaCO_3)、チタン酸鉛($\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$)、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛(PLZT)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)、スピネル($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、コーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、タルク($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、チタン酸アルミニウム($\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$)、イットリア含有ジルコニア($\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$)、硅酸バリウム($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$)、窒化ホウ素(BN)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硫酸カルシウム(CaSO_4)、酸化亜鉛(ZnO)、チタン酸マグネシウム($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、硫酸バリウム(BaSO_4)、有機ベントナイト、クレー、マイカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホスフィン酸金属塩などが挙げられる。この中でも分散の容易さや耐熱性向上効果からシリカが好ましい。これらは単独でも二種以上を組み合わせ用いても構わない。また、これらの有機フィラーおよび無機フィラーの添加量は、接着剤組成物の不揮発成分に対して、1～30質量%が好ましく、3～15質量%がさらに好ましい。有機フィラーや無機フィラーの添加量が多すぎると接着剤塗膜が脆化する恐れがあり、添加量が少なすぎると十分な耐熱性向上の効果を得ることができない恐れがある。

[0048] <フレキシブルプリント配線板>

本発明の接着剤組成物は、フレキシブルプリント配線板の用途に好適である。フレキシブルプリント配線板を構成する部材として、本発明の接着剤組成物は、銅張積層板、カバーレイフィルム、接着剤シートに用いられることができる。

[0049] 本発明の銅張積層板は、本発明の接着剤組成物によって絶縁性プラスチックフィルムの少なくとも片面に銅箔を貼り合わせた構成を有する。銅箔は、特に制限されないが、フレキシブルプリント配線板に従来用いられている圧延銅箔、電解銅箔を使用することができる。

[0050] 本発明のカバーレイフィルムは、本発明の接着剤組成物からなる接着剤層と絶縁性プラスチックフィルムとが積層された構成を有し、特に絶縁性プラスチックフィルム／接着剤層または絶縁性プラスチックフィルム／接着剤層／保護フィルムの構成を有する。絶縁性プラスチックフィルムとは、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、フッ素樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、ポリカーボネート、ポリアリレート等のプラスチックからなる厚さ１～２００μmのフィルムであり、これらから選ばれる複数のフィルムを積層してもよい。保護フィルムは、接着剤の特性を損なうことなく剥離可能であれば特に制限はないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフェニレンスルフィド等のプラスチックフィルム、およびこれらをシリコーンあるいはフッ化物あるいはその他の離型剤をコーティング処理したフィルム、これらをラミネートした紙、剥離性のある樹脂を含浸あるいはコーティングした紙などが挙げられる。

[0051] 本発明の接着剤シートは、本発明の接着剤組成物からなる接着剤層と、剥離可能な保護フィルムとが積層された構成を有し、特に保護フィルム／接着剤層または保護フィルム／接着剤／保護フィルムの構成を有する。接着剤層の中に絶縁性プラスチックフィルム層を設ける場合もある。接着剤シートは多層プリント基板に使用されることもできる。

[0052] 上記のいずれの用途においても、本発明の接着剤組成物の溶液を基材となる絶縁性プラスチックフィルムもしくは銅箔の上に塗布、溶剤乾燥を行い、被着体と熱圧着、熱硬化処理を行い使用する。また、熱圧着時の接着剤の流動性を調整する目的で、溶剤乾燥後に加熱処理を行い、イミド基含有樹脂と硬化剤を一部反応させることもある。また、熱圧着前の状態をＢステージと呼ぶ。

[0053] 上記のいずれの用途においても、熱硬化後に耐熱性、接着性、柔軟性、絶

縁性が求められ、難燃性を有していることが好ましい。また、カバーレイフィルムおよび接着剤シートにおいては、Bステージ状態で巻き取り、保存、切断、打ち抜きなどの加工を行うことが一般的であり、Bステージ状態での柔軟性も必要である。一方、銅張積層板においては、Bステージ状態形成後にすぐに熱圧着および熱硬化を行うことが一般的であり、カバーレイフィルムおよび接着剤シートほどはBステージ状態での柔軟性が求められない。本発明の接着剤を用いたカバーレイフィルムおよび接着剤シートは、Bステージ状態での高い流動性と熱硬化後の高い絶縁性を有しており、これを使用したフレキシブルプリント配線板は、回路幅および回路間隔が数 μm ～20 μm 程度のファインピッチパターンに対応することができ、また、回路幅に対する回路高さの比（アスペクト比）が大きく回路間隔が狭いコイル向けフレキシブルプリント配線板にも対応することができる。

実施例

[0054] 以下、本発明の効果を実施例により実証するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の特性の評価は、以下の方法で行なった。

[0055] （接着性の評価方法）

接着剤組成物の溶液をポリイミドフィルム（カネカ製 アピカル12.5 NPI）に乾燥後の厚みが20 μm となるように塗布し、140℃で3分間熱風乾燥機で乾燥させ、Bステージ状態のサンプルを得た。このBステージサンプルの接着剤塗布面と銅箔（JX日鉱日石製 BHY 厚み18 μm ）の光沢面とを重ね合わせ、プレス機にセットし、室温から昇温して、180℃到達後60分×30Kg/cm²で熱圧着させた。熱圧着後のサンプルについて、引っ張り試験機（島津製 オートグラフAG-X plus）を用いて25℃の雰囲気下でポリイミドフィルムを180°の方向に50mm/minの速度で引き剥がし、接着強度を測定し、以下の評価基準に従って接着性を評価した。

（評価基準）

◎：接着強度が 0.7 N/mm 以上

○：接着強度が 0.5 N/mm 以上 0.7 N/mm 未満

×：接着強度が 0.5 N/mm 未満

[0056]（難燃性の評価方法）

接着性の評価方法と同様にBステージサンプルを作製し、接着剤塗布面とポリイミドフィルム（カネカ製 アピカル12.5NP1）とを $180^{\circ}\text{C} \times 60$ 分で熱圧着させた。熱圧着後のサンプルについて、UL-94 VTM規格に準拠して、以下の評価基準に従って難燃性を評価した。

（評価基準）

○：VTM-0を満足する

×：VTM-0を満足しない

[0057]（絶縁信頼性-1の評価方法）

接着性の評価方法と同様にBステージサンプルを作製し、銅箔で回路幅であるLと回路間隔であるSが $L/S = 50\text{ }\mu\text{m} / 50\text{ }\mu\text{m}$ のくし型回路パターンに形成したポリイミド製のプリント基板上に $180^{\circ}\text{C} \times 60$ 分で熱圧着させた。その後、温度 85°C 、湿度 85% の環境下、 50 V の電圧を 1000 時間印加し、以下の評価基準に従って絶縁信頼性を評価した。

（評価基準）

○： 1000 時間後の抵抗値が $5 \times 10^8\text{ }\Omega$ 以上であり、デンドライトの発生なし

×： 1000 時間後の抵抗値が $5 \times 10^8\text{ }\Omega$ 未満、またはデンドライトが発生した

（絶縁信頼性-2の評価方法）

絶縁信頼性-2は、くし型回路パターンの L/S を絶縁信頼性-1より狭くして条件を厳しくした評価方法である。

絶縁信頼性-1の評価と同様にBステージサンプルを作製し、セミアディティブ法で回路形成した $L/S = 10\text{ }\mu\text{m} / 10\text{ }\mu\text{m}$ のくし型回路パターン上に $180^{\circ}\text{C} \times 60$ 分で熱圧着させた。その後、温度 85°C 、湿度 85% の

環境下、50Vの電圧を500時間印加し、以下の評価基準に従って絶縁信頼性を評価した。

(評価基準)

◎：500時間後の抵抗値が $1 \times 10^8 \Omega$ 以上であり、デンドライトの発生なし

○：500時間後の抵抗値が $1 \times 10^8 \Omega$ 以上であるが、僅かにデンドライトが発生

×：500時間までに絶縁破壊した

[0058] (半田耐熱性の評価方法)

接着性の評価方法と同様に熱圧着後のサンプルを作製し、20mm角に切断し、280℃もしくは300℃の半田浴にポリイミドフィルム面を上にして1分間フロートさせ、以下の評価基準に従って半田耐熱性を評価した。

(評価基準)

◎：280℃および300℃のいずれの温度においても膨れや剥がれの発生なし

○：280℃では膨れや剥がれの発生なし、300℃では膨れまたは剥がれが発生した

×：280℃で膨れまたは剥がれが発生した

[0059] (イミド基含有樹脂(A1)の製造例)

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を備えた4つ口のセパブルフラスコに、無水トリメリット酸30モル部、BPADA20モル部、ダイマー酸50モル部、ジフェニルメタンジイソシアネート100モル部および脱炭酸後の樹脂分の濃度が40質量%となるよう重合溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを加え、窒素下で100℃まで昇温して2時間反応させ、さらに150℃に昇温して5時間反応させた。その後、樹脂分の濃度が30質量%となるよう希釈溶剤としてシクロヘキサノンを加えて希釈し、イミド基含有樹脂(A1)の溶液を得た。

[0060] (イミド基含有樹脂(A2)～(A12)の製造例)

表1に示す樹脂組成となるように原料および溶剤の種類および量を変更した以外はイミド基含有樹脂1と同様の方法で、イミド基含有樹脂(A2)～(A12)の溶液を作製した。

[0061] 表1で用いた原料の詳細は以下のとおりである。

ダイマー酸：クローダ製 PRIPOL1013

水素添加ダイマー酸：クローダ製 PRIPOL1009

BPADA：富士フイルム和光純薬工業株式会社製 4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物

ODPA：東京化成工業製 オキシジフタル酸二無水物

TMEG：新日本理化株式会社製 エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート

TMPG：Tryleadケミカル製 プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート

TMA：富士フイルム和光純薬工業株式会社製 無水トリメリット酸

NBR：HUNTSMAN製CTBN1300×13NA、両末端にカルボキシ基を有するアクリロニトリルブタジエンゴム

MDI：富士フイルム和光純薬工業株式会社製 ジフェニルメタンジイソシアネート

TDI：東京化成工業製 トリレンジイソシアネート

TODI：日本曹達製 オートリジンジイソシアネート

NMP：富士フイルム和光純薬工業株式会社製 N-メチル-2-ピロリドン

DMAc：富士フイルム和光純薬工業株式会社製 N,N-ジメチルアセトアミド

[0062]

[0063] <実施例 1>

イミド基含有樹脂（A 1）の溶液を固形分として 55 質量部、j E R 8 2 8（エポキシ樹脂（B））を固形分として 25 質量部、B C A（リン系難燃剤（E））を固形分として 10 質量部および Z X-9 2 7 4 1（リン系難燃剤（E））を固形分として 6 質量部混合し、接着剤組成物を作製した。なお、j E R 8 2 8、B C A および Z X-9 2 7 4 1 については事前に固形分 30 質量%のジメチルアセトアミド溶液を調製し、使用した。得られた接着剤組成物について、接着性、難燃性、絶縁信頼性および半田耐熱性の各評価を実施した。結果を表 2 に示す。

[0064] <実施例 2～13、比較例 1～3>

表 2 に示す接着剤組成物配合となるようにイミド基含有樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）およびリン系難燃剤（E）の種類および量を変更した以外は実施例 1 と同様にして接着剤組成物を作製した。なお、エポキシ樹脂（B）およびリン系難燃剤（E）については、事前に固形分 30 質量%のジメチルアセトアミド溶液を調製し、使用した。得られた接着剤組成物について、接着性、難燃性、絶縁信頼性および半田耐熱性の各評価を実施した。結果を表 2 に示す。

[0065] 表 2 で用いたエポキシ樹脂（B）およびリン系難燃剤（E）の詳細は、以下のとおりである。

j E R 8 2 8：三菱ケミカル製エポキシ樹脂（ビスフェノール型エポキシ樹脂 エポキシ当量 189 g/e q）

j E R 1 5 2：三菱ケミカル製エポキシ樹脂（フェノールノボラック型エポキシ樹脂 エポキシ当量 177 g/e q）

j E R 1 0 0 1：三菱ケミカル製エポキシ樹脂（ビスフェノール型エポキシ樹脂 エポキシ当量 475 g/e q）

B C A：10-ベンジル-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド

H C A：9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレ

ン－１０－オキサイド

ZX－９２７４１：Olin製、フェノール性水酸基を２つ有するリンフェ
ノール化合物

[0066]

[表2]

接着剤組成物の配合 (固形分質量%)		実施例												比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
イミド基 含有樹脂 (A)	A 1	55									65	55	55				
	A 2		55														
	A 3			55													
	A 4				55												
	A 5					55											
	A 6						55										
	A 7							55									
	A 8								55								
	A 9									55							
	A 10														55		
	A 11															55	
	A 12																55
エポキシ 樹脂 (B)	JER828	25	25	25	25	25	25	25	25	25	15		25	15	25	25	25
	JER152											25					
	JER1001													10			
リン系 難燃剤 (E)	BCA	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	HCA												6				
	XZ-92741	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		6	6	6	6
評価結果	接着性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	○	◎
	難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	絶縁信頼性-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	絶縁信頼性-2	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	◎	○	◎	○	○	○	○	×
	半田耐熱性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	×	◎

[0067] 表2からわかるように、本発明の要件を満たす実施例1～13の接着剤組成物は、優れた接着性、高い絶縁信頼性および半田耐熱性を同時に発現することができた。これに対して、比較例1ではイミド基含有樹脂が構成単位としてダイマー酸を有していないため、接着剤としての柔軟性が不足して接着性を満たすことができなかった。比較例2では、イミド基含有樹脂が構成単位としてエステル基またはエーテル基を有する酸二無水物化合物を有していないため、半田耐熱性が劣った。比較例3では、イミド基含有樹脂が構成単位としてダイマー酸を有しておらず、代わりにアクリロニトリル―ブタジエンゴム（NBR）を原料に使用したため、NBR中のニトリルによる吸湿の影響で絶縁信頼性に劣った。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明の接着剤組成物は、接着性、絶縁信頼性、半田耐熱性に優れるため、カバーレイフィルム、接着剤シート、銅張積層板などに好適である。従って、本発明は、当業界において極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] イミド基含有樹脂（A）およびエポキシ樹脂（B）を含有する接着剤組成物であって、前記イミド基含有樹脂（A）が、エステル基またはエーテル基を有する酸二無水物化合物（C）、およびダイマー酸（D）を構成単位として有することを特徴とする接着剤組成物。
- [請求項2] 前記酸二無水物化合物（C）が、アルキレングリコールビスアンヒドロトリメリテートであることを特徴とする、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 前記酸二無水物化合物（C）が、4，4′－（4，4′－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸二無水物又はオキシジフタル酸二無水物であることを特徴とする、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 前記イミド基含有樹脂（A）を構成する全ポリカルボン酸分量を100モル%としたとき、前記酸二無水物化合物（C）および前記ダイマー酸（D）の共重合量がそれぞれ1～80モル%の範囲であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項5] リン系難燃剤（E）をさらに含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 絶縁性プラスチックフィルムの少なくとも片面に、請求項1～3のいずれかに記載の接着剤組成物を介して銅箔が積層されてなることを特徴とする銅張積層板。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれかに記載の接着剤組成物からなる接着剤層と絶縁性プラスチックフィルムとが積層されてなることを特徴とするカバーレイフィルム。
- [請求項8] 請求項1～3のいずれかに記載の接着剤組成物からなる接着剤層と、剥離可能な保護フィルムとが積層されてなることを特徴とする接着剤シート。
- [請求項9] 請求項1～3のいずれかに記載の接着剤組成物からなる層を有することを特徴とするフレキシブルプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/034529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 179/08(2006.01)i; *C09J 7/35*(2018.01)i; *C09J 11/08*(2006.01)i; *C09J 163/00*(2006.01)i; *H05K 1/03*(2006.01)i
 FI: C09J179/08; C09J11/08; C09J7/35; H05K1/03 630H; H05K1/03 650; H05K1/03 610C; C09J163/00

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)

C09J179/08; C09J7/35; C09J11/08; C09J163/00; H05K1/03

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	JP 2011-042730 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 03 March 2011 (2011-03-03) claims, examples, paragraphs [0045], [0064], [0077]	1-5, 8
A	claims, examples, paragraphs [0045], [0064], [0077]	6-7, 9
X	JP 2022-089494 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 16 June 2022 (2022-06-16) claims, comparative example 4, paragraphs [0099]-[0100], [0148]	1, 3-4, 6-9
A	claims, comparative example 4, paragraphs [0099]-[0100], [0148]	2, 5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 November 2023

Date of mailing of the international search report

05 December 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/034529

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-042730	A	03 March 2011	(Family: none)	
JP	2022-089494	A	16 June 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 179/08(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C09J179/08; C09J11/08; C09J7/35; H05K1/03 630H; H05K1/03 650; H05K1/03 610C; C09J163/00		
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）） C09J179/08; C09J7/35; C09J11/08; C09J163/00; H05K1/03		
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	JP 2011-042730 A（日立化成工業株式会社）03.03.2011（2011 - 03 - 03） 特許請求の範囲，実施例，[0045]，[0064]，[0077]	1-5, 8
A	特許請求の範囲，実施例，[0045]，[0064]，[0077]	6-7, 9
X	JP 2022-089494 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）16.06.2022（2022 - 06 - 16） 特許請求の範囲，比較例 4，[0099]-[0100]，[0148]	1, 3-4, 6-9
A	特許請求の範囲，比較例 4，[0099]-[0100]，[0148]	2, 5
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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、一般的技术水準を示すもの “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 24. 11. 2023		国際調査報告の発送日 05. 12. 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） 小久保 敦規 4Z 4512 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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/JP2023/034529

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-042730	A	03.03.2011	(ファミリーなし)	
JP	2022-089494	A	16.06.2022	(ファミリーなし)	