

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5928556号
(P5928556)

(45) 発行日 平成28年6月1日(2016.6.1)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl. F I

C O 9 J 163/00 (2006.01) C O 9 J 163/00

C O 9 J 175/04 (2006.01) C O 9 J 175/04

C O 9 J 175/02 (2006.01) C O 9 J 175/02

C O 9 J 133/00 (2006.01) C O 9 J 133/00

C O 9 J 161/04 (2006.01) C O 9 J 161/04

請求項の数 8 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-226400 (P2014-226400)	(73) 特許権者	000222118
(22) 出願日	平成26年11月6日 (2014.11.6)		東洋インキ S Cホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2015-110769 (P2015-110769A)		東京都中央区京橋三丁目7番1号
(43) 公開日	平成27年6月18日 (2015.6.18)	(73) 特許権者	711004506
審査請求日	平成27年11月4日 (2015.11.4)		トーヨーケム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-231200 (P2013-231200)		東京都中央区京橋二丁目7番19号
(32) 優先日	平成25年11月7日 (2013.11.7)	(72) 発明者	西之原 聡
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーケム株式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	小林 英宣
			東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーケム株式会社内
		(72) 発明者	松戸 和規
			東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーケム株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性接着シート、配線デバイス、および配線デバイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

剥離性シートと、
該剥離性シートの一側の面側に設けられた導電性接着剤から形成した導電性接着剤層とを備える導電性接着シートであって、
前記導電性接着剤層のゲル分率が、60～95%であり、かつ
前記導電性接着剤が、
カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂(A)(ただし、反応性官能基を有するエラストマー(C)に該当する場合を除く)と、
エポキシ樹脂(B)と、
反応性官能基を有するエラストマー(C)と、
導電性フィラー(D)と、
硬化剤(E)とを含み、
前記カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂(A)が、ウレタン樹脂、ウレタンウレア樹脂、アクリル樹脂またはフェノール樹脂であって、
前記反応性官能基を有するエラストマー(C)が、ポリアミド系エラストマーであって、かつガラス転移温度が-70～0であり、
前記カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂(A)100重量部に対して、3～200重量部の前記反応性官能基を有するエラストマー(C)を含むことを特徴とする導電性接着シート。

【請求項 2】

カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂（A）が、ウレタンウレア樹脂である請求項 1 に記載の導電性接着シート。

【請求項 3】

カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂（A）の酸価が、 $3 \sim 25 \text{ mg KOH / g}$ である請求項 1 または 2 に記載の導電性接着シート。

【請求項 4】

信号配線を備える配線板と、
該配線板の一方の面側に設けられた補強板と、
前記配線板と前記補強板との間に設けられ、これらを接合する接合層であって、導電性
接着剤から形成した導電性接着剤層の硬化物で構成された接合層とを備え、
前記導電性接着剤層のゲル分率が、 $60 \sim 95\%$ であり、かつ
前記導電性接着剤が、
カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂（A）（ただし、反応性官能基を有するエラスト
マー（C）に該当する場合を除く）と、
エポキシ樹脂（B）と、
反応性官能基を有するエラストマー（C）と、
導電性フィラー（D）と、
硬化剤（E）とを含み、
前記カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂（A）が、ウレタン樹脂、ウレタンウレア樹
脂、アクリル樹脂またはフェノール樹脂であって、
前記反応性官能基を有するエラストマー（C）が、ポリアミド系エラストマーであって
、かつガラス転移温度が $-70 \sim 0$ であり、
前記カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂（A） 100 重量部に対して、 $3 \sim 200$ 重
量部の前記反応性官能基を有するエラストマー（C）を含む
ことを特徴とする配線デバイス。

【請求項 5】

前記補強板は、導電性を有し、
前記配線板は、さらに、前記補強板に接続されたグラウンド配線を備える請求項 4 に記載
の配線デバイス。

【請求項 6】

前記配線板は、フレキシブルプリント配線板である請求項 4 または 5 に記載の配線デバ
イス。

【請求項 7】

請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の配線デバイスの製造方法であって、
前記配線板と、前記導電性接着剤層と、前記補強板とを用意する工程と、
前記導電性接着剤層を介して前記配線板と前記補強板とを積層して、積層体を得る工程
と、
該積層体を $130 \sim 210$ で加熱して、前記導電性接着剤層を硬化させることにより
前記接合層を形成し、前記配線デバイスを得る工程とを備えることを特徴とする配線デバ
イスの製造方法。

【請求項 8】

前記積層体を加熱する工程において、前記積層体を $0.2 \sim 1.2 \text{ MPa}$ で加圧する請求
項 7 に記載の配線デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性接着剤、導電性接着シート、配線デバイス、および配線デバイスの製
造方法に関する。具体的には、本発明は、電子部品等を実装する工程等において使用可能

であり、優れた硬化後の耐熱性を有する導電性接着剤、かかる導電性接着剤から形成した導電性接着剤層を備える導電性接着シート、配線板と補強板とを、導電性接着剤層の硬化物で構成される接合層で接合してなる配線デバイス、およびかかる配線デバイスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

OA機器、通信機器、携帯電話などの電子機器の更なる高性能化、小型化が進行している。フレキシブルプリント配線板は、湾曲可能な特性を有する。このため、フレキシブルプリント配線板は、電子回路を組み込むことにより、電子機器の狭く複雑な空間に配置する内部基板等として使用されている。この場合、発生する電磁波から、電子回路を遮蔽するために、フレキシブルプリント配線板（以下、「FPC」と表記する。）に、電磁波シールド層を設けることが一般的である。しかしながら、近年の電子回路に供給される情報量の増大による高周波化、および電子回路の小型化に起因して、電磁波対策は、さらに重要度を増している。

10

【0003】

電磁波シールド層を設けたFPCとして、特許文献1には、導電性補強板とグランド回路とを導電性接着剤層で接続したFPCが開示されている。具体的には、導電性接着剤を用いて、ステンレス等の金属を使用した導電性補強板をFPCに貼り付けることにより、導電性補強板をグランド回路に電氣的に相互接続する。これにより、電磁波シールド性が得られるため、FPCは、回路信号を安定的に伝送することができる。

20

【0004】

一方、電子部品の実装工程では、例えば、ハンダリフロのようなハンダ接合が広く利用されている。このハンダリフロでは、予め印刷や塗布によりハンダ部分を形成したプリント配線板上の所定の位置に、電子部品を搭載した後、プリント配線板を電子部品ごと、赤外線リフロー等により230～280程度に加熱する。これにより、ハンダを溶融させて、電子部品をプリント配線板に接合する。FPC等との接着に導電性接着剤を使用した場合、この導電性接着剤の硬化物も、ハンダリフロにおいて前述のような高温環境に晒される。このため、導電性接着剤の硬化物にも、高い耐熱性が求められている（特許文献2参照）。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-317946号公報

【特許文献2】特開2008-108625号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

導電性接着剤は、例えば、FPCと導電性補強板とをラミネート等により仮に貼り付け（「仮貼り」ともいう）して積層体を作製した後に、この積層体を高温（例えば150～180）に加熱して、導電性接着剤の硬化（以下、「本硬化」ともいう）を行うことがある。この場合、従来の導電性接着剤は、仮貼り状態での接着強度（仮貼り適正）が低いため、本硬化工程までの間に、導電性補強板がFPCに対して位置ズレしたり、FPCから脱落するという問題があった。

40

また、従来の導電性接着剤を用いた場合、仮貼り後に積層体（導電性補強板付FPC）を、所定の形状に打ち抜き加工すると、その際の衝撃で導電性補強板がFPCから脱落したり、積層体を所望の形状に打ち抜けない（打ち抜き加工性が低い）という問題もあった。

【0007】

したがって、本発明の目的は、優れた仮貼り適正および打ち抜き加工性ととともに、ハンダリフロー温度で耐えうる高い硬化後の耐熱性を有する導電性接着剤を提供することにあ

50

る。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の導電性接着剤は、カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂（Ａ）と、エポキシ樹脂（Ｂ）と、反応性官能基を有するエラストマー（Ｃ）と、導電性フィラー（Ｄ）と、硬化剤（Ｅ）とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

上記構成の本発明の導電性接着剤によれば、反応性官能基を有するエラストマー（Ｃ）（以下、「エラストマー（Ｃ）」という）を含むことで、優れた仮貼り適正が得られる。また、エラストマー（Ｃ）を含むことで、導電性接着剤から形成した導電性接着剤層が適度な伸び率有するようになり、優れた打ち抜き加工性が得られる。さらに、エラストマー（Ｃ）の反応性官能基が架橋反応に関与することで、硬化後の導電性接着剤層は、良好な耐熱性を維持することができる。

【0010】

したがって、本発明により、優れた仮貼り適正および打ち抜き加工性ととともに、ハンダリフロー温度で耐えうる高い硬化後の耐熱性を有する導電性接着剤を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の導電性接着剤は、カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂（Ａ）（以下、「熱硬化性樹脂（Ａ）」という）と、エポキシ樹脂（Ｂ）と、エラストマー（Ｃ）と、導電性フィラー（Ｄ）と、硬化剤（Ｅ）とを含む。本発明の導電性接着剤は、そのまま、一般的な接着剤と同様に所望の場所に塗布して、部材同士を接着するために使用することができる。また、その他、導電性接着剤は、剥離性シートのような基材等に塗工して導電性接着シートを形成した後、部材同士を接着するために使用することも好ましい。

【0012】

導電性接着剤の硬化方法としては、例えば、これをシート状に形成する際に、硬化剤（Ｅ）を熱硬化性樹脂（Ａ）およびエラストマー（Ｃ）と硬化反応させ、導電性接着剤をいわゆる半硬化状態とした後、本硬化工程で、さらにエポキシ樹脂（Ｂ）を熱硬化性樹脂（Ａ）およびエラストマー（Ｃ）と硬化反応させることで、ハンダリフロー温度に耐えうる高い耐熱性を有する硬化状態とする硬化方法、または、本硬化工程で硬化剤（Ｅ）およびエポキシ樹脂（Ｂ）を、熱硬化性樹脂（Ａ）やエラストマー（Ｃ）と硬化反応させる硬化方法が挙げられる。なお、導電性接着剤の硬化方法には、他の硬化方法を任意に採用することはいうまでもない。

【0013】

本発明において熱硬化性樹脂（Ａ）は、導電性接着剤の用途で使用可能であり、硬化後において優れた耐熱性を発現しうる熱硬化性樹脂である。そのため、熱硬化性樹脂（Ａ）は、反応性官能基としてカルボキシル基を含むことが必要である。具体的には、熱硬化性樹脂（Ａ）としては、例えば、ウレタン樹脂、ウレタンウレア樹脂、エポキシエステル樹脂、アクリル樹脂およびフェノール樹脂等にカルボキシル基を導入することで得られた樹脂が好ましい。これらの中でも、熱硬化性樹脂（Ａ）としては、その硬化後の耐熱性と加工性との面から、ウレタンウレア樹脂、エポキシエステル樹脂、およびアクリル樹脂にカルボキシル基を導入することで得られた樹脂がより好ましい。

【0014】

熱硬化性樹脂（Ａ）の酸価は、 $3 \sim 25 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $7 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましい。酸価が 3 mg KOH/g 以上であると、エポキシ樹脂（Ｂ）との架橋効率（反応効率）が高まり、導電性接着剤の硬化後の耐熱性がより向上する。また、酸価が 25 mg KOH/g 以下であると、導電性接着剤の接合すべき部材（特に、後述する導電性補強板）に対する接着強度がより向上する。

【 0 0 1 5 】

熱硬化性樹脂（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、５，０００～３００，０００であることが好ましい。重量平均分子量が５，０００以上であると、導電性接着剤の硬化後の耐熱性がより向上する。また、重量平均分子量が３００，０００以下であると、導電性接着剤の粘度が低下し、取り扱いより容易になる。

【 0 0 1 6 】

以下、熱硬化性樹脂（Ａ）の１例としてポリウレタンウレア樹脂の合成方法について説明する。しかしながら、熱硬化性樹脂（Ａ）は、ポリウレタンウレア樹脂に限定して解釈されないことはいうまでもない。

【 0 0 1 7 】

ポリウレタンウレア樹脂は、カルボキシル基を有するポリウレタンウレア樹脂で有ればよい。かかるポリウレタンウレア樹脂は、まず、カルボキシル基を有するジオール化合物（ａ）と、カルボキシル基を有しないポリオール化合物（ｂ）と、有機ジイソシアネート（ｃ）とを反応させて、カルボキシル基およびイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（ｄ）を得る第一の工程と、次に、得られたカルボキシル基およびイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（ｄ）とポリアミノ化合物（ｅ）とを反応させる第二の工程とを経て得ることができる。なお、前記第二の工程では、必要に応じて、反応停止剤を使用することもできる。

【 0 0 1 8 】

カルボキシル基を有するジオール化合物（ａ）としては、例えば、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールペンタン酸のようなジメチロールアルカン酸、ジヒドロキシコハク酸、ジヒドロキシ安息香酸等が挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基を有するジオール化合物（ａ）としては、ジメチロールプロピオン酸およびジメチロールブタン酸が好ましい。これらは、反応性、溶解性が特に高いためである。

【 0 0 1 9 】

カルボキシル基を有しないポリオール化合物（ｂ）としては、一般にポリウレタン樹脂を構成するポリオール成分として知られている各種のポリオール類が挙げられる。かかるポリオール類としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエングリコール等が挙げられる。なお、これらのポリオール類は、単独でまたは２種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 2 0 】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等の単独重合体または共重合体などが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、１）飽和または不飽和の低分子ジオール類と、ジカルボン酸類および／またはこれらの無水物とを脱水縮合して得られるポリエステルポリオール、２）環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

飽和または不飽和の低分子ジオール類としては、例えば、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、１，４－ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ダイマージオール等が挙げられる。

一方、ジカルボン酸類としては、例えば、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、１）ジオールまたはビスフェノールと

10

20

30

40

50

炭酸エステルとの反応生成物、2) ジオールまたはビスフェノールにアルカリの存在下でホスゲンを作用させて得られる反応生成物等を使用することができる。炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

また、ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1 , 8 - オクタンジオール、3 , 3 ' - ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、プロパンジオール、1 , 3 - ブタンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサジオール、1 , 9 - ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、3 , 9 - ビス (1 , 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル、2 , 2 , 8 , 10 - テトラオキソスピロ [5 . 5] ウンデカン等が挙げられる。

また、ビスフェノールとしては、例えば、ビスフェノール A やビスフェノール F、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドのようなアルキレンオキサイドを付加したビスフェノール類等が挙げられる。

これらのポリオール類の中でも、カルボキシル基を有しないポリオール化合物 (b) としては、ポリエステルポリオールが好ましく、ポリエステルジオールがより好ましい。

【 0 0 2 3 】

カルボキシル基を有しないポリオール化合物 (b) の数平均分子量 (M n) は、通常は 5 0 0 ~ 8 , 0 0 0 であることが好ましく、1 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 であることがより好ましい。カルボキシル基を有しないポリオール化合物 (b) の M n が 5 0 0 以上であると、ポリウレタンポリウレタ樹脂に適度な数のウレタン結合を導入することができ、よって高い接着強度を有する導電性接着剤が得易くなる。また、カルボキシル基を有しないポリオール化合物 (b) の M n が 8 , 0 0 0 以下であると、ウレタン結合同士の間の距離が適切になりやすく、優れた硬化後の耐熱性を有する導電性接着剤が得易くなる。

【 0 0 2 4 】

有機ジイソシアネート (c) としては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート等が好ましい。

芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、1 , 5 - ナフチレンジイソシアネート、4 , 4 ' - ジフェニルメタレンジイソシアネート、4 , 4 ' - ジフェニルジメチルメタレンジイソシアネート、4 , 4 ' - ベンジルイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタレンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタレンジイソシアネート、1 , 3 - フェレンジイソシアネート、1 , 4 - フェレ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等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、ブタン - 1 , 4 - ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナジイソシアネートメチル、ビス (4 - イソシアネートシクロヘキシル) メタン、1 , 3 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、メチルシクロヘキサジイソシアネート等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

なお、これらのジイソシアネートは、単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。これらの中でも、有機ジイソシアネート (c) としては、イソホロンジイソシアネートが好ましい。

【 0 0 2 8 】

第一の工程の反応条件は、イソシアネート基の量が水酸基の量に対して過剰になるように、各成分(a)～(c)を配合しさえすればよく、その他特に限定はない。具体的には、イソシアネート基/水酸基の当量比が、1.05/1～3/1であることが好ましく、1.2/1～2/1であることがより好ましい。また、反応温度は、好ましくは20～150の範囲内、より好ましくは60～120の範囲内で適宜設定される。

【0029】

第二の工程で使用するポリアミノ化合物(e)は、鎖延長剤として使用される。ポリアミノ化合物(e)の具体例としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジアミン、ノルボルナンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等が挙げられる。これらの中でも、ポリアミノ化合物(e)としては、イソホロンジアミンが好ましい。

10

【0030】

第二の工程で使用可能な反応停止剤としては、例えば、ジ-n-ブチルアミンのようなジアルキルアミン類、ジエタノールアミンのようなジアルカノールアミン類、エタノール、イソプロピルアルコールのようなアルコール類等が挙げられる。

【0031】

第二の工程の反応条件は、ウレタンプレポリマー(d)の両末端に存在する遊離のイソシアネート基を1当量とした場合、アミノ基の当量が0.5～1.3であることが好ましく、0.8～1.05であることがより好ましい。アミノ基の当量が0.5以上であると、ポリウレタンウレア樹脂の分子量をより大きくすることができる。また、アミノ基の当量が1.3以下であると、導電性接着剤の保存時の条件等によっては、その保存安定性が低下する恐れがある。

20

なお、アミノ基の当量は、反応停止剤としてアミン類(例えば、ジアルキルアミン類、ジアルカノールアミン類)を使用する場合、ポリアミノ化合物(e)が有するアミノ基と反応停止剤が有するアミノ基との合計当量とされる。

【0032】

ポリウレタンウレア樹脂の重量平均分子量は、5,000～200,000であることが好ましい。重量平均分子量が5,000以上であると、導電性接着剤の硬化後の耐熱性がより向上する。また、重量平均分子量が200,000以下であると、導電性接着剤の粘度が低下し、取り扱いより容易になる。

30

【0033】

ポリウレタンウレア樹脂の合成には、例えば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、脂肪族系溶剤、芳香族系溶剤、アルコール系溶剤、カーボネート系溶剤、水等から適宜選択した溶剤を使用することができる。なお、これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0034】

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル等が挙げられる。

40

【0035】

ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、シクロヘキサンノン等が挙げられる。

【0036】

グリコールエーテル系溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルまたはこれらのモノエーテル類の酢酸エステル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル

50

、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルまたはこれらのモノエーテル類の酢酸エステル等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

脂肪族系溶剤としては、例えば、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

芳香族系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、シクロヘキサノール等が挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

カーボネート系溶剤としては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジ-*n*-ブチルカーボネート等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

本発明において、エポキシ樹脂(B)は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物である。エポキシ樹脂(B)の性状としては、液状および固形状を問わない。

エポキシ樹脂(B)としては、例えば、グリジシルエーテル型エポキシ樹脂、グリジシルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、環状脂肪族(脂環型)エポキシ樹脂等が好ましい。

20

【 0 0 4 2 】

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、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、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、*p*-ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、テトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、トリス(グリシジルオキシフェニル)メタン、テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタン等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール、トリグリシジルメタアミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン等が挙げられる。

30

【 0 0 4 4 】

グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、例えば、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

環状脂肪族(脂環型)エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシシクロヘキシルメチル-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(エポキシシクロヘキシル)アジペート等が挙げられる。

40

これらの中でも、エポキシ樹脂(B)としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、トリス(グリシジルオキシフェニル)メタン、およびテトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタンが好ましい。これらのエポキシ樹脂を用いることにより、導電性接着剤の接着強度および硬化後の耐熱性がより向上する。

【 0 0 4 6 】

導電性接着剤中へのエポキシ樹脂(B)の配合量は、熱硬化性樹脂(A)100重量部に対して、3~200重量部であることが好ましく、5~100重量部であることがより好ましく、5~40重量部であることがさらに好ましい。熱硬化性樹脂(A)100重量

50

部に対して、3～200重量部のエポキシ樹脂(B)を配合することで、より高い硬化後の耐熱性およびより高い接着強度を有する導電性接着剤が得られる。

【0047】

本発明において、エラストマー(C)は、反応性官能基を有するエラストマーである。ここで、エラストマーは、弾性体であればよいが、ブロック共重合体であることが好ましい。かかるエラストマーとしては、例えば、スチレン系エラストマー、エチレン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーおよびスチレンアクリル系エラストマー等が好ましい。前記反応性官能基は、エポキシ樹脂(B)および硬化剤(E)の少なくとも一方と反応可能な官能基であれば良い。具体的には、反応性官能基としては、例えば、カルボキシル基、アミノ基、水酸基等が好ましい。

10

【0048】

スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-イソプレン-スチレンブロック共重合体またはこれらの水素添加物等が挙げられる。

エチレン系エラストマーとしては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、無定形ポリアルファオレフィン共重合体等が挙げられる。

なお、これらのエラストマーは、カルボキシ変性により、カルボキシル基を有することができる。

20

ウレタン系エラストマーとしては、例えば、ウレタン-ウレアブロック共重合体、ウレタン-エステルブロック共重合体、ウレタン-アミドブロック共重合体等が挙げられる。

ポリアミド系エラストマーとしては、例えば、ポリエーテルエステル-アミドブロック共重合体、ポリエステル-アミドブロック共重合体等が挙げられる。

スチレンアクリル系エラストマーとしては、例えば、スチレンアクリロニトリル共重合体、スチレンメタクリル酸等が挙げられる。

【0049】

エラストマー(C)は、そのデュロメーターD硬さが25～40であることが好ましい。デュロメーターD硬さがこの範囲であることで、導電性接着剤の仮貼り適正および打ち抜き加工性をより向上することができる。なお、デュロメーターD硬さは、JIS K 7115:1999に準拠した試験方法で測定することができる。

30

【0050】

また、エラストマー(C)は、25における貯蔵弾性率が5～55MPaであることが好ましく、10～50MPaであることがより好ましい。貯蔵弾性率が前記範囲にあれば、導電性接着剤の仮貼り適正および硬化後の耐熱性がより向上する。

【0051】

エラストマー(C)が酸価を有する場合、その値は、3～8mg KOH/gであることが好ましい。

【0052】

導電性接着剤中へのエラストマー(C)の配合量は、熱硬化性樹脂(A)100重量部に対して、3～200重量部であることが好ましく、5～100重量部であることがより好ましい。熱硬化性樹脂(A)100重量部に対して、3～200重量部のエラストマー(C)を配合することで、導電性接着剤の仮貼り適正および打ち抜き加工性をより向上することができる。

40

【0053】

エラストマー(C)は、そのガラス転移温度(以下、「T_g」という)が-70～10であることが好ましく、-65～5であることがより好ましく、-60～0であることがさらに好ましい。T_gが-70以上であることで、硬化後の導電性接着剤は、そのハンダリフロー温度での耐熱性がより向上する。また、T_gが10以下であることで、導電性接着剤の仮貼り適正がより向上する。

50

【0054】

エラストマー（C）の反応性官能基の量は、2～5 g / e qであることが好ましい。反応性官能基の量が前記範囲であることで、導電性接着剤の硬化後の耐熱性を維持し易くなる。

【0055】

なお、エラストマー（C）としては、ポリアミド系エラストマーがより好ましい。また、導電性接着剤の耐熱性を損なわない範囲であれば、エラストマー（C）とともに、反応性官能基を有さないエラストマーも併用することができる。

【0056】

本発明において、導電性フィラー（D）は、導電性接着剤に導電性を付与する機能を有する。具体的には、導電性フィラー（D）としては、例えば、金、銀、銅、鉛、亜鉛、鉄およびニッケル等の金属またはその合金からなる導電性金属粒子、ならびに前記導電性金属の複合粒子等が挙げられる。前記複合粒子としては、例えば、銀コート銅粒子、銀コートニッケル粒子、金コート銅粒子、金コートニッケル粒子等が挙げられる。

10

【0057】

導電性フィラー（D）の形状としては、例えば、球状、フレーク状、円盤状、樹枝状、針状、不定形状等が挙げられる。導電性フィラー（D）の平均粒子サイズは、1～50 μmであることが好ましい。なお、導電性フィラー（D）の形状が球状である場合、導電性フィラー（D）の平均粒子サイズ（平均粒子径）は、走査型電子顕微鏡による導電性フィラー（D）の拡大画像（例えば、千～一万倍）から、約10～20個程度の粒子を選択し、その粒子の直径を平均した数値である。

20

また、球状の導電性フィラー（D）の長手方向の長さ（長径）と短手方向の長さ（短径）とが大きく異なる場合は、長手方向の長さ（長径）を使用して、導電性フィラー（D）の平均粒子サイズ（平均粒子径）を算出する。さらに、導電性フィラー（D）が球状以外の形状である場合、導電性フィラー（D）の平均粒子サイズは、導電性フィラー（D）の最大長さ（長径）を使用して算出する。

【0058】

導電性接着剤中への導電性フィラー（D）の配合量は、熱硬化性樹脂（A）100重量部に対して、200～1,000重量部であることが好ましく、300～600重量部であることがより好ましい。熱硬化性樹脂（A）100重量部に対して、200～1,000重量部の導電性フィラー（D）を配合することで、導電性接着剤の導電性および導電性接着剤層の膜強度がより向上する。

30

【0059】

本発明において、硬化剤（E）は、導電性接着剤をシート状に形成して導電性接着剤層を得る際に、架橋反応により導電性接着剤層を半硬化状態とする機能を有するが、かかる機能を有さず、本硬化の際に架橋反応する機能を有していてもよい。硬化剤（E）としては、例えば、イソシアネート系硬化剤、アミン系硬化剤、アジリジン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤等が好ましい。

【0060】

イソシアネート系硬化剤としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

40

【0061】

アミン系硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メチレンビス（2-クロロアニリン）、メチレンビス（2-メチル-6-メチルアニリン）、1,5-ナフタレンジイソシアネート、n-ブチルベンジルフタル酸等が挙げられる。

【0062】

アジリジン系硬化剤としては、例えば、トリメチロールプロパン-トリ- -アジリジ

50

ニルプロピオネート、テトラメチロールメタン - トリ - - アジリジニルプロピオネート、N, N' - ジフェニルメタン - 4, 4' - ビス (1 - アジリジンカルボキシアミド)、N, N' - ヘキサメチレン - 1, 6 - ビス (1 - アジリジンカルボキシアミド) 等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

イミダゾール系硬化剤としては、例えば、2 - メチルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

導電性接着剤中への硬化剤 (E) の配合量は、熱硬化性樹脂 (A) 1 0 0 重量部に対して、0 . 3 ~ 2 0 重量部であることが好ましく、1 ~ 1 5 重量部であることがより好ましい。熱硬化性樹脂 (A) 1 0 0 重量部に対して、0 . 3 ~ 2 0 重量部の硬化剤 (E) を配合することで、半硬化後の導電性接着剤層を流動しにくくすることができるため、導電性接着剤層のブロッキングを抑制しやすくなる。

【 0 0 6 5 】

本発明の導電性接着剤は、さらに無機フィラー (F) を含むことが好ましい。無機フィラー (F) を含むことで、導電性接着剤の硬化後の耐熱性がより向上する。

無機フィラー (F) としては、例えば、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、タルク、モンモロリナイト、カオリン、ベントナイト等の無機化合物が挙げられる。これらの中でも、無機フィラー (F) としては、シリカ表面のシラノール基とハロゲン化シランとを反応させることにより得られる疎水性シリカが好ましい。疎水性シリカを使用することにより、導電性接着剤の含水率を低減することができる。なお、本発明において、無機フィラー (F) は、導電性フィラー (D) と異なる。

無機フィラー (F) の平均粒子サイズ (平均粒子径) は、0 . 5 ~ 1 0 μm であることが好ましく、0 . 7 ~ 8 μm であることがより好ましい。無機フィラーの平均粒子サイズが0 . 5 ~ 1 0 μm であることで、打ち抜き加工性をより向上することができる。なお、無機フィラー (F) の平均粒子サイズも、導電性フィラー (D) と同様の方法で特定することができる。

【 0 0 6 6 】

導電性接着剤が無機フィラー (F) を含む場合、導電性接着剤中への無機フィラー (F) の配合量は、熱硬化性樹脂 (A) 1 0 0 重量部に対して、7 ~ 5 0 重量部であることが好ましく、1 5 ~ 4 0 重量部であることがより好ましい。熱硬化性樹脂 (A) 1 0 0 重量部に対して、7 ~ 5 0 重量部の無機フィラー (F) を配合することで、導電性接着剤 (導電性接着剤層) の S (s t r e s s) - S (s t r a i n) 曲線による伸び率を適切な範囲とすることができるため、打ち抜き加工性をより向上することができる。

【 0 0 6 7 】

本発明の導電性接着剤は、さらにシランカップリング剤 (G) を含むことが好ましい。

シランカップリング剤 (G) のアルコキシシリル基が架橋反応することで、硬化後の導電性接着剤は、そのハンダリフロー温度での耐熱性をさらに向上することができる。その結果、ハンダリフロー温度においても、導電性接着剤層の硬化物に発泡等が発生し難くなる。

シランカップリング剤 (G) としては、例えば、ビニル系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤、イソシアネート系シランカップリング剤等が好ましい。

【 0 0 6 8 】

ビニル系シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

エポキシ系シランカップリング剤としては、例えば、2 - (3 , 4 - エポキシクロヘ

10

20

30

40

50

キシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0070】

アミノ系シランカップリング剤としては、例えば、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メトキシシラン、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-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0071】

イソシアネート系シランカップリング剤としては、例えば、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0072】

導電性接着剤がシランカップリング剤(G)を含む場合、導電性接着剤中へのシランカップリング剤(G)の配合量は、熱硬化性樹脂(A)100重量部に対して、0.5~25重量部であることが好ましく、0.75~15重量部であることがより好ましい。熱硬化性樹脂(A)100重量部に対して、0.5~25重量部のシランカップリング剤(G)を配合することで、導電性接着剤の硬化後の耐熱性がさらに向上する。

【0073】

本発明の導電性接着剤には、他の任意成分として、耐熱安定剤、顔料、染料、粘着付与樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング調整剤等を配合することができる。例えば、耐熱安定剤を配合すると、樹脂の分解を抑制することができるため、導電性接着剤の硬化後の耐熱性をより向上することができる。具体的には、耐熱安定剤としては、ヒンダートフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、ヒドロキシルアミン系化合物、イオウ系化合物等が好ましく、ヒンダートフェノール系化合物がより好ましい。

【0074】

本発明の導電性接着剤は、前記成分(A)~(E)の合計100重量%に対して、3~50重量%の熱硬化性樹脂(A)と、3~50重量%のエポキシ樹脂(B)と、0.5~30重量%のエラストマー(C)と、40~80重量%の導電性フィラー(D)と、0.02~5重量%の硬化剤(E)とを含むことも好ましい。

【0075】

本発明の導電性接着シートは、剥離性シートと、この剥離性シートの一側の面側に設けられた導電性接着剤層とを備えるシートである。導電性接着剤層は、例えば、導電性接着剤を剥離性シート上に塗工して形成され、好ましくは半硬化状態となっている。前記導電性接着シートの導電性接着剤層は、例えば、補強板(導電性補強板)と仮貼りした後に、高温加熱により本硬化することで、高い接着強度およびハンダリフロー温度に耐えられる耐熱性が得られる。

半硬化状態の導電性接着剤層のゲル分率は、60~95%であることが好ましく、65~90%であることがより好ましい。ゲル分率がこの範囲にあることで、導電性接着剤層の凝集力が高まり、その仮貼り適正および打ち抜き加工性がより向上する。また、本発明において、シートは、フィルム、テープと同義語である。また、半硬化状態とは、エポキシ樹脂が未反応状態であることを意味するため、導電性接着剤層のゲル分率が0%である場合を排除する意図はない。

【0076】

導電性接着剤層は、剥離性シートの剥離面に、例えば、ナイフコート、ダイコート、リップコート、ロールコート、カーテンコート、バーコート、グラビアコート、フレキシココート、ディップコート、スプレーコート、スピンコート等の方法で、導電性接着剤を塗工して塗膜を形成した後、通常、40~150の温度で塗膜を加熱することで形成することができる。

導電性接着剤層の厚さは、5~500μmであることが好ましく、10~100μmで

10

20

30

40

50

あることがより好ましい。

導電性接着剤層は、その表面に剥離性シートを貼り合わせることで、その取り扱いが容易になる。

【0077】

本発明の導電性接着シートは、その導電性接着剤層を使用して、例えば、配線板と補強板とを仮貼りして積層体（補強板付配線板）を作製した後、積層体を打ち抜き加工により所望の形状に加工する場合が多い。この場合、半硬化状態の導電性接着剤層は、所定の伸び率を有することで、積層体は、さらに良好な打ち抜き加工性を発揮する。具体的には、25におけるS-S曲線（応力-ひずみ曲線）から算出される導電性接着剤層の伸び率は、50～300%であることが好ましい。伸び率が50%以上であることで、導電性接着剤層は、積層体の打ち抜き加工時に、外部応力を緩和するように変形し易くなるため、破断し難くなる。また、伸び率が300%以下であることで、積層体に打ち抜き不良が生じにくくなる。

10

【0078】

また、本発明の導電性接着シートは、その導電性接着剤層を使用して、本発明の配線デバイスを製造することができる。この配線デバイスは、信号配線を備える配線板と、この配線板の一方の面側に設けられた補強板と、導電性接着剤層の硬化物で構成され、配線板と補強板とを接合する接合層とを備える。

かかる配線デバイスは、例えば、配線板と導電性補強板とを半硬化状態の導電性接着剤層を介して仮貼りして積層体を形成した後、この積層体を高温で加熱することで、導電性接着剤層を本硬化することにより接合層を形成して得ることができる。本硬化により優れた接着強度および耐熱性を有する接合層（導電性接着剤層の硬化物）が得られる。

20

【0079】

また、本硬化での加熱温度は、130～210であることが好ましく、140～200であることがより好ましい。加熱の際に積層体を加圧することができるが、その圧力は、0.2～1.2MPaであることが好ましく、0.3～1.0MPaであることがより好ましい。

なお、配線板は、絶縁性基板と、この絶縁性基板上に設けられた信号配線と、この信号配線を覆うように絶縁性基板上に設けられた絶縁性層とを備える。通常、配線デバイスでは、配線板の絶縁性層と補強板とが接合層により接合される。

30

【0080】

また、配線板は、信号配線に加えて、さらにグラウンド配線を備えることが好ましい。補強板として、導電性を有する補強板（導電性補強板）を用いて、グラウンド配線と電気的な接続を取ることで、この導電性補強板をシールド層（電磁波シールド層）として機能させることができる。導電性補強板の構成材料としては、導電性の金属およびその合金が好ましい。導電性補強板の構成材料の具体例としては、例えば、スレンレス、アルミニウム等が挙げられる。

なお、前記電気的な接続を取る方法としては、絶縁性層に貫通孔を形成し、当該貫通孔内に導電性接着剤を充填する方法、本硬化時の加熱圧着により導電性接着剤層を流動させて貫通孔内に充填する方法等が挙げられる。

40

【0081】

また、配線板は、フレキシブルプリント配線板（FPC）であることが好ましい。配線板がFPCである場合、絶縁性基板および絶縁性の構成材料としては、ポリイミド、液晶ポリマー等の耐熱性を有する樹脂材料が好ましい。一方、配線板がリジッド配線板の場合、絶縁性基板および絶縁性層（絶縁性基材）の構成材料としては、ガラスエポキシが好ましい。このような材料で絶縁性基板および絶縁性層を構成することにより、絶縁性基板および絶縁性層は、高い耐熱性を発揮する。

【0082】

以上説明した本発明の配線デバイスは、タッチパネル式の液晶ディスプレイ等またはこれらを組み込んだ携帯電話、スマートフォン、タブレット端末等に使用することができる

50

。また、本発明の導電性接着剤および導電性接着シートは、配線デバイスの製造に使用することができる他、導電性が必要な各種用途に使用することができる。なお、配線板が有する信号配線およびグランド配線は、所望の機能を備える回路を形成していてもよい。

【実施例】

【0083】

次に、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

なお、例中、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を表すものとする。また、「 M_n 」は数平均分子量を、「 M_w 」は重量平均分子量を表す。

【0084】

<重量平均分子量の測定方法>

重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定で求めたポリスチレン換算の数値である。測定条件は、以下のとおりである。

装置：Shodex GPC System-21（昭和電工社製）

カラム：1本のShodex KF-802（昭和電工社製）と、1本のShodex KF-803L（昭和電工社製）と、1本のShodex KF-805L（昭和電工社製）とを直列に連結した連結カラム

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/min

温度：40

試料濃度：0.2%

試料注入量：100 μ L

【0085】

[合成例1]

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、 M_n 2,029のポリオキシテトラメチレングリコール195.0部と、ジメチロールブタン酸6.70部と、イソホロンジイソシアネート40.8部と、トルエン70.0部とを仕込んだ。次いで、これらを窒素雰囲気下90で4時間反応させて反応液を得た後、この反応液にトルエン250部を加えた。これにより、 M_w 22,000のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する溶液を得た。

次に、イソホロンジアミン6.11部と、ジ-n-ブチルアミン0.59部と、2-プロパノール112.5部と、トルエン184.5部とを混合して混合液を得た。次いで、この混合液に、得られたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する溶液506.3部を添加し、これらを85で4時間反応させた。これにより、 M_w 105,000、酸価10.2 mg KOH/gのポリウレタンウレア樹脂A-1を含有する溶液（不揮発分25%）を得た。

【0086】

[合成例2]

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、テレフタル酸とアジピン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールとを反応させて得られた M_n 2,040のポリエステルポリオール195.2部と、ジメチロールブタン酸6.67部と、イソホロンジイソシアネート40.7部と、トルエン70.0部とを仕込んだ。次いで、これらを窒素雰囲気下、90で4時間反応させて反応液を得た後、この反応液にトルエン250部を加えて、 M_w 21,000のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する溶液を得た。

次に、イソホロンジアミン6.08部と、ジ-n-ブチルアミン0.59部と、2-プロパノール112.5部と、トルエン184.5部とを混合して混合液を得た。次いで、この混合液に、得られたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する溶液506.3部を添加し、これらを85で4時間反応させた。これにより、 M_w 110,000、酸価10.1 mg KOH/gのポリウレタンウレア樹脂A-2を含有する溶液（

不揮発分 25%) を得た。

【0087】

[合成例3]

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、導入管、温度計を備えた4口フラスコに、多塩基酸化合物としてプリオール1009(CRODA社製 水添蒸留ダイマー酸)173.5gと、ポリアミン化合物としてプリアミン1074(CRODA社製 ダイマージアミン)157.9gとを仕込み、発熱の温度が一定になるまで攪拌して混合液を得た。温度が安定したことを確認した後、温度が110 になるまで混合液を加熱し、脱水反応の開始を確認した。

次いで、30分間かけて温度が120 になるまで混合液を加熱した。その後、温度が30分間で10 高くなる速度で混合液を加熱した。温度が230 に到達した後は、温度を230 に維持して3時間反応を継続した。その後、4口フラスコ内を約2kPaの真空下まで減圧した状態を1時間保持した後、混合液を冷却した。次いで、混合液に酸化防止剤を添加し、Mw124,000、酸価4mg KOH/g、ガラス転移温度-58のポリアミド樹脂エラストマーC-1を得た。

【0088】

[合成例4]

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、導入管、温度計を備えた4口フラスコに、多塩基酸化合物としてセバシン酸60.60gと、ポリアミン化合物としてイソホロンジアミン40.86gと、イオン交換水50gとを仕込み、発熱の温度が一定になるまで攪拌して混合液を得た。温度が安定してから、混合液の加熱を開始し、水が除去されたことを確認した。その後、さらに温度が110 になるまで混合液を加熱し、脱水反応の開始を確認した。

次いで、30分間かけて温度が120 になるまで混合液を加熱した。その後、温度が30分間で10 高くなる速度で混合液を加熱した。温度が230 に到達した後は、温度を230 に維持して3時間反応を継続した。その後、4口フラスコ内を約2kPaの真空下まで減圧した状態を1時間保持した後、混合液を冷却した。

混合液の温度が150 まで低下した後、混合液にさらにMn650のポリテトラメチレンエーテルグリコール38.92gと、テトラブチルオルソチタネート0.14gとを添加した。次いで、再度、温度が230 になるまで混合液を加熱し、4口フラスコ内を約2kPaの真空下で1時間、さらに約1kPaの真空下で2~3時間保持し、反応を進行させた。最後に、混合液に酸化防止剤を添加し、Mw85,000、酸価3.5mg KOH/g、ガラス転移温度-58 のポリアミド樹脂エラストマーC-2を得た。

【0089】

[実施例1]

ポリウレタンウレア樹脂A-1を含有する溶液中のポリウレタンウレア樹脂A-1 100部と、エポキシ当量190g/eqのビスフェノールAタイプエポキシ(「アデカレジンEP-4100」、ADEKA社製)30部と、エラストマーとしてポリアミド樹脂C-1(ガラス転移温度-58、25における貯蔵弾性率45MPa、酸価4mg KOH/g、引張弾性率11MPa)75部と、導電性フィラーとして平均粒子径(D50)12.7μmの銀コート銅粒子350部と、硬化剤として2-メチルイミダゾール2部と、無機フィラーとして平均粒子径1.2μmの疎水性シリカ25部と、シランカップリング剤としてn-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン3部とを混合し、導電性接着剤を得た。

この導電性接着剤を剥離性シートに塗工した後、100 で2分間乾燥させ、厚さ40μmの導電性接着剤層を形成し、導電性接着シートを得た。なお、前記導電性接着剤層のゲル分率を後述する方法に従って求めたところ80%であった。

【0090】

[実施例2~15および比較例1~4]

各成分およびその配合量を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、

10

20

30

40

50

導電性接着剤および導電性接着シートを作成した。

ただし、実施例 9 は参考例である。

【 0 0 9 1 】

【 表 1 】

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	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリウレタンウレア樹脂(A)	種類 部 A-1 100	A-2 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
エポキシ樹脂(B)	種類 部 B-1 30	B-1 30	B-1 150	B-1 5	B-2 30	B-1 30	B-1 30	B-1 30	B-1 30	B-1 30
熱可塑性エラストマー(C)	種類 部 C-1 75	C-1 75	C-1 75	C-1 75	C-1 75	C-1 5	C-1 150	C-2 75	C-3 75	C-1 75
導電性フィラー(D)	種類 部 D-1 350	D-1 350	D-1 350	D-1 350	D-1 350	D-1 350	D-1 350	D-1 350	D-1 350	D-1 800
硬化剤(E)	種類 部 E-1 2	E-1 2	E-1 2	E-1 2	E-1 2	E-1 2	E-1 2	E-1 2	E-1 2	E-1 2
無機フィラー(F)	種類 部 F-1 25	F-1 25	F-1 25	F-1 25	F-1 25	F-1 25	F-1 25	F-1 25	F-2 25	F-1 25
シランカップリング剤(G)	種類 部 G-1 3	G-1 3	G-1 3	G-1 3	G-1 3	G-1 3	G-1 3	G-1 3	G-2 3	G-1 3

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリウレタンウレア樹脂(A)	種類 部 A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-2 100	A-1 100	A-1 100
エポキシ樹脂(B)	種類 部 B-1 30	B-1 30	B-1 30	B-1 30	B-1 30	B-1 30	B-2 30	— 0	B-1 30
熱可塑性エラストマー(C)	種類 部 C-1 75	C-1 75	C-1 75	C-1 75	C-1 75	C-4 75	C-2 75	C-2 75	— 0
導電性フィラー(D)	種類 部 D-1 250	D-2 350	D-1 350	D-1 350	D-1 350	D-1 350	D-2 350	D-1 350	D-2 350
硬化剤(E)	種類 部 E-1 2	E-1 0.8	E-1 0.3	E-1 15	E-2 2	E-1 2	— 0	E-2 2	E-2 2
無機フィラー(F)	種類 部 F-1 25	F-1 25	F-1 25	F-1 25	F-1 25	F-2 25	F-1 25	F-1 25	F-1 25
シランカップリング剤(G)	種類 部 G-1 3	G-1 3	G-1 3	G-1 3	G-1 3	G-2 3	G-1 3	G-1 3	G-1 3

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

表 1 中の略号は、それぞれ以下の通りである。

エポキシ樹脂 B - 1 : エポキシ当量 190 g / e q のビスフェノール A タイプエポキシ (「アデカレジン E P - 4 1 0 0」、A D E K A 社製)

エポキシ樹脂 B - 2 : エポキシ当量 150 g / e q の 3 官能反応型エポキシ (「E D - 5 0 5」、A D E K A 社製)

エラストマー C - 3 : ガラス転移温度 4 、酸価 9 m g K O H / g のアクリル酸エステル共重合体 (「テイサンレジンシリーズ S G - 7 0 8 - 6」、ナガセケムテックス社製)

エラストマー C - 4 : ガラス転移温度 4 5 、酸価を有さない水添スチレン系熱可塑性エラストマー (「ハイトレル 2 5 2 1」、東レ・デュポン社製) 10

導電性フィラー D - 1 : 平均粒子径 (D 5 0) 1 2 . 7 μ m の市販銀コート銅粒子

導電性フィラー D - 2 : 平均粒子径 (D 5 0) 1 2 μ m の市販銀コート銅粒子

硬化剤 E - 1 : 2 - メチルイミダゾール

硬化剤 E - 2 : トリメチロールプロパン - トリ - アジリジニルプロピオネート

無機フィラー F - 1 : 平均粒子径 1 . 2 μ m の市販疎水性シリカ

無機フィラー F - 2 : 平均粒子径 3 . 8 μ m の市販超微粒子タルク

シランカップリング剤 G - 1 : 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

シランカップリング剤 G - 2 : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 20

【 0 0 9 3 】

なお、エラストマーの T g および貯蔵弾性率は、次の方法で求めた。

エラストマー 20 部と、トルエン 40 部と、イソプロピルアルコール 40 部とを配合し、エラストマーが溶解するまで攪拌してエラストマー溶液を得た。このエラストマー溶液を、剥離性シートに乾燥後の厚さが 40 μ m になるように塗工して塗膜を得た後、塗膜を乾燥した。この乾燥後の塗膜を幅 10 mm × 長さ 100 mm の大きさに切断し、剥離性シートを剥がして測定試料とした。

動的弾性率測定装置 D V A - 200 (アイティー計測制御社製)を用いて、測定試料に対して変形様式「引張り」、周波数 10 H z、昇温速度 10 / 分、測定温度範囲 - 50 ~ 300 の条件での測定を行い、ガラス転移温度と、25 における貯蔵弾性率とを求めた。 30

【 0 0 9 4 】

得られた導電性接着剤および導電性接着シートについて、下記物性を評価した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 5 】

< ゲル分率 >

100 メッシュのステンレス金網を幅 30 mm × 長さ 100 mm に切断し、その重量 (W 1) を測定した。続いて、導電性接着シートを幅 10 mm × 長さ 80 mm の大きさに切断した後、剥離性シートを剥がして導電性接着剤層を得た。この導電性接着剤層を前記ステンレス金網で見えないように包んで試験片とし、その重量 (W 2) を測定した。作製した試験片を室温 (25) でメチルエチルケトン (M E K) 中に浸漬し、1 時間放置した。次いで、試験片を M E K から取り出し、150 で 10 分間乾燥した後、その重量 (W 3) を測定した。そして、下記計算式 (1) を用いて、導電性接着剤層のゲル分率を算出した。 40

(W 3 - W 1) / (W 2 - W 1) × 100 [%] … 計算式 (1)

【 0 0 9 6 】

< 接着強度 >

導電性接着シートを幅 25 mm × 長さ 100 mm の大きさに切断した後、剥離性シートを剥がして導電性接着剤層を得た。この導電性接着剤層を、厚さ 40 μ m の銅張積層板 (「エスパーフレックス」、住友金属鉱山社製) のポリイミド面と、厚さ 200 μ m のステ 50

ンレス板（SUS304）との間に挟んで積層体を形成した。その後、得られた積層体を170、2MPa、5分の条件で圧着した後、160の電気オーブンで60分間加熱した。これにより、「銅張積層板/導電性接着剤層の硬化物/SUS板」の積層体を得た。この積層体に対して、23、相対湿度50%の雰囲気下、引っ張り速度50mm/minでTピール剥離試験を行い、その接着強度（N/cm）を測定した。

【0097】

<ハンダ耐熱性>

前記と同様にして得られた積層体を、そのSUS面を下にして、260の溶融ハンダに1分間浮かべた。その後、積層体を溶融ハンダから取り出し、その導電性接着剤層の硬化物の外観を目視で確認し、次の基準に従って評価した。なお、評価は、5つの積層体について行った。

A：5つの積層体のいずれにおいても、導電性接着剤層の硬化物に気泡が発生せず、接着状態に異常が無かった。すなわち、導電性接着剤層の硬化物は、ハンダ耐熱性に優れており、導電性接着剤は、実用において何ら問題がない。

B：3～4つの積層体において、導電性接着剤層の硬化物に気泡が発生せず、接着状態に異常が無かった。すなわち、導電性接着剤層の硬化物は、ハンダ耐熱性が若干劣るものの、導電性接着剤は、実用可能である。

C：2つ以下の積層体においてのみ、導電性接着剤層の硬化物に気泡が発生せず、接着状態に異常が無かった。すなわち、導電性接着剤層の硬化物は、ハンダ耐熱性が劣り、導電性接着剤は、実用不可能である。

【0098】

<仮貼り性>

導電性接着シートを幅25mm×長さ100mmの大きさに切断し、その導電性接着剤層が幅30mm×長さ150mmのSUS板に接触するように、導電性接着シートをSUS板に重ねた。次いで、これらをロールラミネートした後、導電性接着剤層から剥離性シートを剥がして導電性接着剤層付SUS板を得た。

別途、幅30mm×長さ200mmに切断した銅張積層板のポリイミド面に、導電性接着剤層が接触するように、導電性接着剤層付SUS板を銅張積層板に重ねて積層体を得た。その後、表面温度を200に設定した市販アイロンを使用して、積層体を3秒間加熱プレスした。次いで、この積層体に対して、引張試験機を使用して、引っ張り速度50mm/minで、Tピール剥離試験を行い、接着強度を測定した。

A：接着強度が0.5N/cm以上である。すなわち、導電性接着剤は、仮貼り性に優れており、実用において何ら問題がない。

B：接着強度が0.3～0.5N/cmである。すなわち、導電性接着剤は、仮貼り性が若干劣るものの、実用可能である。

C：接着強度が0.3N/cm未満である。すなわち、導電性接着剤は、仮貼り性が劣り、実用不可能である。

【0099】

<表面抵抗値>

導電性接着シートを幅50mm×長さ80mmの大きさに切断した後、その導電性接着剤層に剥離性シートを貼着した。これを2枚の厚さ125μmのポリイミドフィルム（東レ・デュポン（株）「カプトン500H」）で挟みこみ、「ポリイミドフィルム/剥離性シート/導電性接着剤層/剥離性シート/ポリイミドフィルム」の積層体を得た。この積層体を170、2MPa、5分の条件で圧着した後、160の電気オーブンで60分間加熱した。得られた導電性接着剤層の硬化物について、抵抗率計（三菱化学（株）「ロレスターGP MCP-T600」）を用い、4端子法で表面抵抗値を測定した。

【0100】

<フロー量>

導電性接着シートを幅10mm×長さ60mmの大きさに切断し、その導電性接着剤層が厚さ50μmのポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製「カプトン200EN」）に

10

20

30

40

50

接触するように、導電性接着シートをポリイミドフィルムに重ねた。その後、穴あけ機で導電性接着シートの中心付近に直径 5 mm の孔を貫通させた。

次いで、剥離性シートを導電性接着剤層から剥がした後、この導電性接着剤層付ポリイミドフィルムを、導電性接着剤層が接触するように、別途準備したポリイミドフィルムに 100 で熱ラミネートして積層体を得た。続いて、積層体を 170 、2.0 MPa、5 分間の条件で圧着した。こうして得られた「ポリイミドフィルム（孔有り）/導電性接着剤層の硬化物（孔有り）/ポリイミドフィルム」の積層体について、導電性接着剤層の硬化物の孔を、拡大鏡を用いて観察し、孔内にはみ出した導電性接着剤の量（フロー量）を測定した。

A：フロー量が 0.15 mm 未満である。すなわち、導電性接着剤は、フロー量が十分に少なく、実用において何ら問題がない。

B：フロー量が 0.15 mm 程度である。すなわち、導電性接着剤は、フロー量が若干多いものの、実用可能である。

C：フロー量が 0.15 mm 超である。すなわち、導電性接着剤は、フロー量が多過ぎ、実用不可能である。

【0101】

< 伸び率 >

導電性接着シートを幅 200 mm × 長さ 600 mm の大きさに切断した後、導電性接着剤層から剥離性シートを剥がして測定試料とした。測定試料について小型卓上試験機 EZ-TEST（島津製作所社製）を用いて、温度 25 、相対湿度 50 % の条件下で引っ張り試験（試験速度 50 mm/min）を実施した。得られた S - S 曲線（Stress - Strain 曲線）から導電性接着剤層の伸び率（%）を算出した。

【0102】

10

20

【表 2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
接着強度 (N/cm)	10	10	8	8	10	10	10	10	8	8
ハンダ耐熱性	A	A	B	B	A	A	B	A	B	B
仮貼り性	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B
表面抵抗 (mΩ/□)	100	100	300	80	100	50	120	100	100	20
フロー量	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
S-S曲線 伸び率(%)	200	200	200	200	200	100	200	200	200	100
ゲル分率(%)	85	85	85	85	85	85	85	85	88	90

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
接着強度 (N/cm)	10	10	10	8	10	8	12	5	10
ハンダ耐熱性	A	A	A	A	A	C	A	C	A
仮貼り性	A	A	A	B	A	A	A	A	C
表面抵抗 (mΩ/□)	150	100	100	100	100	100	150	100	100
フロー量	A	A	B	A	A	A	C	A	A
S-S曲線 伸び率(%)	200	200	200	200	200	500	100	200	200
ゲル分率(%)	85	85	70	95	85	88	30	85	85

【0103】

本発明の導電性接着剤は、カルボキシル基を有する熱硬化性樹脂（A）と、エポキシ樹

10

20

30

40

50

脂（Ｂ）と、反応性官能基を有するエラストマー（Ｃ）と、導電性フィラー（Ｄ）と、硬化剤（Ｅ）とを含む。かかる本発明によれば、優れた仮貼り適正および打ち抜き加工性とともに、ハンダリフロー温度で耐えうる高い硬化後の耐熱性を有する導電性接着剤、かかる導電性接着剤から形成した導電性接着剤層を備える導電性接着シート、配線板と補強板とを、導電性接着剤層の硬化物で構成される接合層で接合してなる配線デバイス、およびかかる配線デバイスの製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 177/00	(2006.01)	C 0 9 J 177/00	
C 0 9 J 11/04	(2006.01)	C 0 9 J 11/04	
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 J 9/02	(2006.01)	C 0 9 J 9/02	
C 0 9 J 7/00	(2006.01)	C 0 9 J 7/00	
H 0 1 B 1/20	(2006.01)	H 0 1 B 1/20	D
H 0 1 B 5/16	(2006.01)	H 0 1 B 5/16	
H 0 5 K 1/03	(2006.01)	H 0 5 K 1/03	6 5 0
H 0 5 K 1/02	(2006.01)	H 0 5 K 1/02	D

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 国際公開第2012/011265(WO,A1)
 特開2003-168323(JP,A)
 特開2009-263590(JP,A)
 特開平07-157740(JP,A)
 国際公開第00/046315(WO,A1)
 特開2006-124531(JP,A)
 特開平11-195326(JP,A)
 特開昭63-280785(JP,A)
 国際公開第2014/003159(WO,A1)
 特開2012-149274(JP,A)
 特開2002-368043(JP,A)
 特開2004-352785(JP,A)
 特開2011-111474(JP,A)
 特開2000-100872(JP,A)
 国際公開第2014/010524(WO,A1)
 特開2010-143981(JP,A)
 国際公開第2009/090997(WO,A1)
 特開2002-285103(JP,A)
 特開2006-318990(JP,A)
 特開2010-219039(JP,A)
 特開2013-125598(JP,A)
 特開2013-143292(JP,A)
 米国特許出願公開第2003/0144381(US,A1)
 中国特許出願公開第1427035(CN,A)
 韓国特許第10-2004-0029932(KR,B1)
 中国特許出願公開第101940080(CN,A)
 韓国特許第10-2010-0107043(KR,B1)
 中国特許出願公開第1339055(CN,A)
 韓国特許第10-2004-0002810(KR,B1)
 特許第4469089(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0