

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7690474号
(P7690474)

(45)発行日 令和7年6月10日(2025.6.10)

(24)登録日 令和7年6月2日(2025.6.2)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 J 153/02 (2006.01)	C 0 9 J 153/02
C 0 9 J 163/00 (2006.01)	C 0 9 J 163/00
C 0 9 J 7/30 (2018.01)	C 0 9 J 7/30
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 1 0 3
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 B
請求項の数 10 (全27頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2022-533885(P2022-533885)	(73)特許権者	000190116 信越ポリマー株式会社 東京都千代田区大手町一丁目1番3号
(86)(22)出願日	令和3年6月22日(2021.6.22)	(74)代理人	100114775 弁理士 高岡 亮一
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/023522	(74)代理人	100121511 弁理士 小田 直
(87)国際公開番号	WO2022/004476	(74)代理人	100193725 弁理士 小森 幸子
(87)国際公開日	令和4年1月6日(2022.1.6)	(72)発明者	片桐 航 埼玉県さいたま市北区吉野町1-406 - 1 信越ポリマー株式会社内
審査請求日	令和5年10月12日(2023.10.12)	(72)発明者	門間 菜 埼玉県さいたま市北区吉野町1-406 - 1 信越ポリマー株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2020-113800(P2020-113800)		
(32)優先日	令和2年7月1日(2020.7.1)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 接着剤組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アミノ基を含有するスチレン系エラストマーとエポキシ変性樹脂とを含有する接着剤組成物であって、

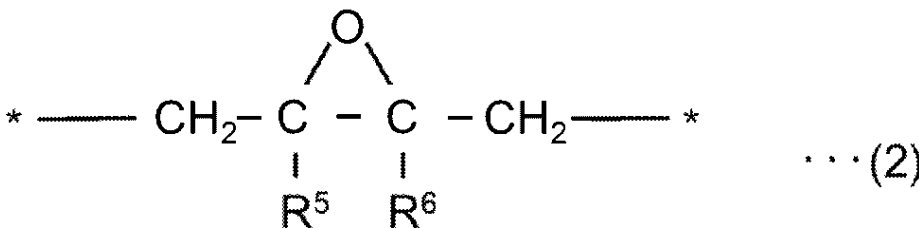
前記エポキシ変性樹脂の含有量は、前記接着剤組成物100質量部に対して0.5～5.0質量部であり、

前記エポキシ変性樹脂は、下記式(2)で表される構造と、下記式(3)で表される構造とを有し、

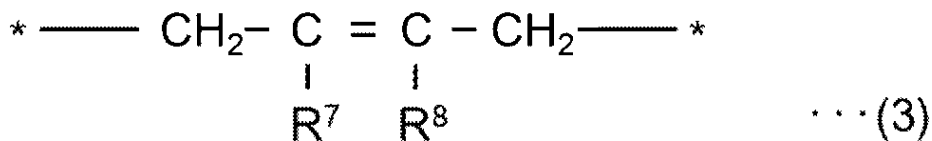
前記エポキシ変性樹脂は、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化ポリブタジエン、及びスチレン-ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化合物の中から選ばれるいずれかであり、

前記エポキシ変性樹脂のエポキシ当量は、200g/eq.以上20,000g/eq.以下である、接着剤組成物。

【化1】



(R⁵とR⁶とは、それぞれ独立に水素、又は炭素数が10以下のアルキル基を表す。前記エポキシ変性樹脂中に前記式(2)で表される構造が複数存在する場合、それぞれの式(2)におけるR⁵は、それぞれ同一であっても異なってもよく、それぞれの式(2)におけるR⁶は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合基を表す。)
【化2】



10

(R⁷とR⁸とは、それぞれ独立に水素、又は炭素数が10以下のアルキル基を表す。前記エポキシ変性樹脂中に前記式(3)で表される構造が複数存在する場合、それぞれの式(3)におけるR⁷は、それぞれ同一であっても異なってもよく、それぞれの式(3)におけるR⁸は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合基を表す。)
【請求項2】

前記エポキシ変性樹脂の含有量が、前記接着剤組成物100質量部に対して1~50質量部である、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

前記式(2)中のR⁵とR⁶が、ともに水素である、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

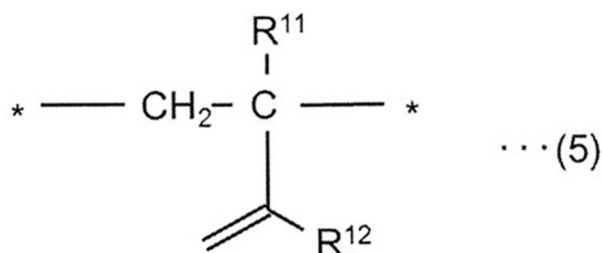
前記エポキシ変性樹脂が、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化合物である、請求項1に記載の接着剤組成物。

20

【請求項5】

前記エポキシ変性樹脂が、さらに下記式(5)で表される構造を有する、請求項1に記載の接着剤組成物。

【化3】



30

(R¹¹とR¹²とは、それぞれ独立に水素、又は炭素数が10以下のアルキル基を表す。前記エポキシ変性樹脂中に前記式(5)で表される構造が複数存在する場合、それぞれの式(5)におけるR¹¹は、それぞれ同一であっても異なってもよく、それぞれの式(5)におけるR¹²は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合基を表す。)
【請求項6】

前記エポキシ変性樹脂の重量平均分子量(Mw)が、30,000以上200,000以下である、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項7】

前記接着剤組成物が、ラジカル重合開始剤を含有する、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項8】

請求項1~7のいずれか一項に記載の接着剤組成物を硬化させてなる接着剤層に対し、周波数28GHzで測定した前記接着剤層の比誘電率が3以下であり、かつ誘電正接が0.004以下である、接着剤層。

【請求項9】

40

50

基材フィルムと、

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の接着剤組成物からなる接着剤層、又は請求項 8 に記載の接着剤層と、を有する積層体。

【請求項 10】

前記基材フィルムが、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂を含有する、請求項 9 に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着剤組成物に関する。詳しくは、電子部品等の接着用途に使用することができる接着剤組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電子機器の小型化、軽量化等に伴い、電子部品等の接着用途は多様化し、接着剤層付き積層体の需要は増大している。

また、電子部品の 1 つであるフレキシブルプリント配線板（以下、FPC ともいう）では、大量のデータを高速で処理する必要があり、高周波数への対応が進んでいる。FPC の高周波数化には構成要素の低誘電化が必要であり、低誘電の基材フィルムや低誘電の接着剤の開発が行われている。特に、第 5 世代移動通信システム（以下、5G ともいう）で使われる 3.5 GHz 及び 28 GHz 帯域の周波数を有する信号を効率的に伝送するためには、28 GHz のミリ波帯域でも損失が小さい基材フィルムや接着剤の重要性が大きくなっている。

20

【0003】

しかし、低誘電の接着剤は、主剤分子の極性が低いため基材フィルムや電子部品関連の他の構成要素との密着性（接着性）が発現しづらく、また低誘電の基材フィルムも同様に接着剤との密着性（接着性）が悪いことがあり、密着性の向上が求められている。

そこで、良好な電気特性（低比誘電率、及び低誘電正接）を有しつつ、高い接着性に応えるため、カルボキシ基含有スチレン系エラストマー（A）と、エポキシ樹脂（B）とを含有する接着剤組成物を用い、該接着剤組成物からなる接着剤層と基材フィルムとからなる積層体についての提案がなされている（例えば、特許文献 1 参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第 2016/017473 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、低誘電の接着剤は、主剤分子に反応基が少ないため、硬化剤との反応性が悪い。さらに硬化剤として、エポキシ樹脂を用いると誘電正接が高くなる傾向がある。これらの要因により、接着剤組成物の密着性、耐熱性、耐薬品（耐溶剤）性に影響する硬化性と低誘電化との両立を図ることは極めて難しい。

40

【0006】

そこで、本発明は、5G 対応可能な良好な電気特性（誘電特性）を有しつつ、密着性の悪い低誘電基材フィルムに対しても良好な密着性を示し、耐熱性、耐薬品（耐溶剤）性を兼ね備えた低誘電接着層を形成するための接着剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、スチレン系エラストマーと特定のエポキシ変性樹脂とを含有する接着剤組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

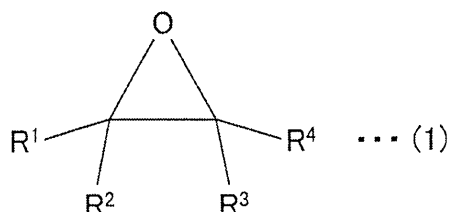
50

【 0 0 0 8 】

本発明は、以下の態様を包含するものである。

[1] スチレン系エラストマーと下記式 (1) で表される構造を有するエポキシ変性樹脂とを含有する接着剤組成物。

【化 1】



10

(R¹ と R² と R³ と R⁴ は、それぞれ独立に水素、又は有機基を表す。ただし、R¹ と R² のうち少なくとも一方が有機基であり、かつ、R³ と R⁴ のうち少なくとも一方が有機基である。)

[2] 前記スチレン系エラストマーが、カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーである、[1] に記載の接着剤組成物。

[3] 前記スチレン系エラストマーが、アミノ基を含有するスチレン系エラストマーである、[1] に記載の接着剤組成物。

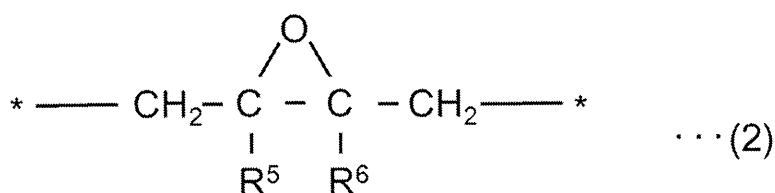
20

[4] 前記エポキシ変性樹脂の含有量が、前記接着剤組成物 100 質量部に対して 1 ~ 50 質量部である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[5] 前記エポキシ変性樹脂のエポキシ当量が、200 g / eq . 以上 20,000 g / eq . 以下である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[6] 前記エポキシ変性樹脂が、下記式 (2) で表される構造を有する、[1] ~ [5] のいずれかに記載の接着剤組成物。

【化 2】



30

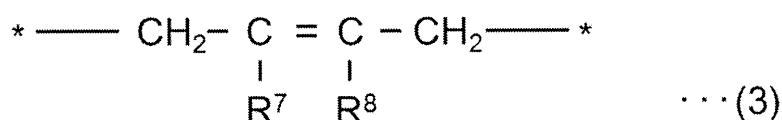
(R⁵ と R⁶ とは、それぞれ独立に水素、又は炭素数が 10 以下のアルキル基を表す。前記エポキシ変性樹脂中に前記式 (2) で表される構造が複数存在する場合、それぞれの式 (2) における R⁵ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、それぞれの式 (2) における R⁶ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。* は結合基を表す。)

40

[7] 前記エポキシ変性樹脂が、芳香環以外の不飽和結合を含む、[1] ~ [6] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[8] 前記エポキシ変性樹脂が、下記式 (3) で表される構造を有する、[7] に記載の接着剤組成物。

【化 3】



50

[1 5] 前記エポキシ変性樹脂の重量平均分子量 (M w) が、 3 0 , 0 0 0 以上 2 0 0 , 0 0 0 以下である、 [1] ~ [1 4] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[1 6] 前記接着剤組成物が、フィラーを含有する、 [1] ~ [1 5] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[1 7] 前記接着剤組成物が、ラジカル重合開始剤を含有する、 [1] ~ [1 6] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[1 8] 前記接着剤組成物が、有機過酸化物を含有する、 [1] ~ [1 7] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[1 9] [1] ~ [1 8] のいずれかに記載の接着剤組成物を硬化させてなる接着剤層に対し、周波数 2 8 G H z で測定した前記接着剤層の比誘電率が 3 以下であり、かつ誘電正接が 0 . 0 0 4 以下である、接着剤層。

10

[2 0] 基材フィルムと、

[1] ~ [1 8] のいずれかに記載の接着剤組成物からなる接着剤層、又は [1 9] に記載の接着剤層と、を有する積層体。

[2 1] 前記基材フィルムが、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K) 樹脂を含有する、 [2 0] に記載の積層体。

[2 2] [2 0] 又は [2 1] に記載の積層体を含む接着剤層付きカバーレイフィルム。

[2 3] [2 0] 又は [2 1] に記載の積層体を含む銅張積層板。

[2 4] [2 0] 又は [2 1] に記載の積層体を含むプリント配線板。

[2 5] [2 0] 又は [2 1] に記載の積層体を含むシールドフィルム。

20

[2 6] [2 0] 又は [2 1] に記載の積層体を含むシールド付きプリント配線板。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、5 G 対応可能な良好な電気特性 (誘電特性) を有しつつ、密着性の悪い低誘電基材フィルムに対しても良好な密着性を示し、耐熱性、耐薬品 (耐溶剤) 性を兼ね備えた低誘電接着層を形成するための接着剤組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明の接着剤組成物、該接着剤組成物からなる接着剤層を含む積層体、及び該積層体を含む電子部品関連の構成部材について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の一実施態様としての一例であり、これらの内容に特定されるものではない。

30

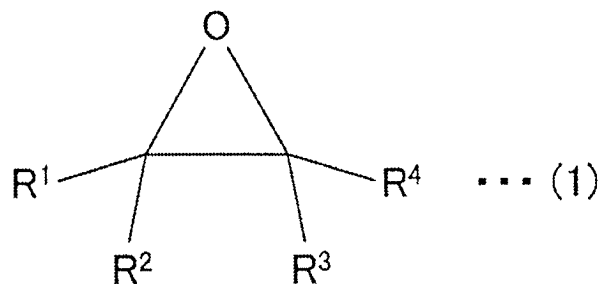
【 0 0 1 1 】

(接着剤組成物)

本発明の接着剤組成物は、スチレン系エラストマーと下記式 (1) で表される構造を有するエポキシ変性樹脂とを含有する。

【 0 0 1 2 】

【化 6 】



40

(R ¹ と R ² と R ³ と R ⁴ は、それぞれ独立に水素、又は有機基を表す。ただし、 R ¹ と R

50

²のうち少なくとも一方が有機基であり、かつ、R³とR⁴のうち少なくとも一方が有機基である。))

本発明の接着剤組成物は、必要に応じて、その他の成分を含有してもよい。

スチレン系エラストマーと上記式(1)で表される構造を有するエポキシ変性樹脂とを含有する本発明の接着剤組成物は、低誘電の接着剤組成物であっても良好な密着性を示し、耐熱性、耐薬品(耐溶剤)性にも優れた接着剤組成物となる。

【0013】

<スチレン系エラストマー>

スチレン系エラストマーとは、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのブロック及びランダム構造を主体とする共重合体、並びにその水素添加物である。

分子内に極性の高い結合基が少なく、組成物に良好な電気特性(誘電特性)を付与できる。また、他の種類のエラストマーと比較して、分子量の制御が容易で、接着剤組成物の特性を安定して生産性できることも利点である。

芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、*t*-ブチルスチレン、*n*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等を挙げることができる。

スチレン系エラストマーの具体例としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-エチレンプロピレンブロック共重合体、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-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体及びスチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体等が挙げられる。

【0014】

スチレン系エラストマーは、変性されているスチレン系エラストマーであっても、変性されていないスチレン系エラストマーであっても、特に制限はなく、目的に応じて選択することができる。硬化後の密着性を付与する成分としては、以下に記載するカルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーやアミノ基を含有するスチレン系エラストマー等の変性スチレン系エラストマーが好ましく、ラミネートによる密着性や温度ごとの弾性率の調整する成分としては、変性されていないスチレン系エラストマーが好ましい。

【0015】

スチレン系エラストマーは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。特に、被着体との表面密着力の良好な変性されたスチレン系エラストマーと接着剤組成物の温度ごとの弾性率の調整できる変性されていないスチレン系エラストマーを併用することで、高い密着性と流動性の制御が可能となる。

上記共重合体の中でも、接着剤組成物に接着性及び電気特性(誘電特性)を付与でき、分子構造の制御が比較的簡易で接着剤組成物の特性を調整しやすい観点から、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体及びスチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体が好ましい。また、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体におけるスチレン/エチレンブチレンの質量比、及びスチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体におけるスチレン/エチレンプロピレンの質量比は、10/90~50/50であることが好ましく、20/80~40/60であることがより好ましい。当該質量比がこの範囲内であれば、優れた接着特性を有する接着剤組成物とすることができる。

【0016】

<<カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマー>>

カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーは、密着性が高く、硬化物に柔軟性を付与でき、良好な電気特性を与える成分として有効である。

接着剤組成物中にカルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーが含有されていることで、電気特性が良く極性が低い基材フィルムや金属箔等の被着体であっても、柔軟な接

10

20

30

40

50

着剤組成物が被着体の表面に十分に追従できることで、極性の高いカルボキシ基が密着性を発現できるため、接着剤層の密着性が向上する。また、カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーは反応性があるため、エポキシ硬化により接着剤層の耐熱性や耐薬品性も向上する。

また、カルボキシ基を含有していることで、分散液中のフィラーの分散性が向上する。

カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーとは、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのブロック及びランダム構造を主体とする共重合体、並びにその水素添加物を、不飽和カルボン酸で変性したものである。

芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の種類やスチレン系エラストマーの具体例としては、上記<スチレン系エラストマー>の欄で述べたとおりである。

【0017】

カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーの変性は、例えば、スチレン系エラストマーの重合時に、不飽和カルボン酸を共重合させることにより行うことができる。また、スチレン系エラストマーと不飽和カルボン酸を有機パーオキシドの存在下に加熱、混練することにより行うこともできる。

不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等を挙げるができる。

不飽和カルボン酸による変性量は、0.1～10質量%であることが好ましい。

カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーの酸価は、0.1～25mg KOH/gであることが好ましく、0.5～23mg KOH/gであることがより好ましい。この酸価が0.1mg KOH/g以上であると、接着剤組成物の硬化が十分であり、良好な接着性、及び耐熱性が得られる。一方、前記酸価が30mg KOH/g以下であると、接着剤組成物の凝集力が抑えられるため粘着性に優れ、電気特性にも優れる。

【0018】

また、カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーの重量平均分子量は、1～50万であることが好ましく、3～30万であることがより好ましく、5～20万であることが更に好ましい。重量平均分子量が上記下限以上であれば、優れた接着性を発現することができ、溶媒に溶解させて塗工する際の塗工性もよくなる。重量平均分子量が上記上限以下であれば、エポキシ樹脂との相溶性がよくなる。

重量平均分子量は、ゲル・パーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」ともいう）により測定した分子量をポリスチレン換算した値である。

【0019】

カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーの含有量は、接着剤組成物の固形分100質量部に対して15～90質量部であることが好ましい。含有量がこの範囲内であれば、優れた接着特性を有する接着剤組成物とすることができる。

【0020】

<<アミノ基を含有するスチレン系エラストマー>>

接着剤組成物中にアミノ基を含有するスチレン系エラストマーが含有されていることで、アミノ基が低誘電基材フィルムとの強い相互作用を発現し、接着剤組成物の反応性が高くなり、接着剤層の密着性が向上する。また、アミノ基を含有するスチレン系エラストマーは反応性があるため、エポキシ硬化により接着剤層の耐熱性や耐薬品性も向上する。

アミノ基を含有するため金属との密着性が向上する。

アミノ基を含有するスチレン系エラストマーとは、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのブロック及びランダム構造を主体とする共重合体、並びにその水素添加物を、アミン変性したものである。

芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の種類やスチレン系エラストマーの具体例としては、上記<スチレン系エラストマー>の欄で述べたとおりである。

【0021】

スチレン系エラストマーをアミン変性する方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば、アミノ基を有する重合開始剤を用いて（水添）ブロック共重合体

10

20

30

40

50

を重合することによりアミン変性する方法、アミノ基を有する不飽和単量体を、共重合する原料と用いることにより（水添）共重合体をアミン変性する方法、カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマーにアミノ基を2つ以上有するアミン変性剤を反応させ、アミド構造、あるいは、またはイミド構造を形成することでアミン変性する方法等が挙げられる。

【0022】

また、アミノ基を含有するスチレン系エラストマーの重量平均分子量は、1～50万であることが好ましく、3～30万であることがより好ましく、5～20万であることが更に好ましい。重量平均分子量が上記下限以上であれば、優れた接着性を発現することができ、溶媒に溶解させて塗工する際の塗工性もよくなる。重量平均分子量が上記上限以下であれば、エポキシ樹脂との相溶性がよくなる。

10

【0023】

アミノ基を含有するスチレン系エラストマーの含有量は、接着剤組成物の固形分100質量部に対して15～90質量部であることが好ましい。含有量がこの範囲内であれば、優れた接着特性を有する接着剤組成物とすることができる。

【0024】

無変性スチレン系エラストマーと変性スチレン系エラストマーを混ぜることで、接着性を維持しつつ、硬さの調整やMFRの制御、レジフローの抑制が可能である。

【0025】

接着剤組成物の低比誘電率と、密着性（接着性）とを担保するという観点からすると、アミノ基を含有するスチレン系エラストマー中の全窒素量は、50～5000ppmであることが好ましく、200～3000ppmであることがより好ましい。全窒素量が上記下限以上であれば、優れた密着性を発現できる。全窒素量が上記上限以下であれば、電気特性が優れる。

20

アミノ基を含有するスチレン系エラストマー中の全窒素量は、微量窒素分析装置ND100型（三菱化学株式会社製）を使用して、JIS-K2609に従い求めることができる。

【0026】

<エポキシ変性樹脂>

上記式（1）で表される構造を有するエポキシ変性樹脂は、通常のエポキシ樹脂と比較して、エポキシ構造と上記カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマー中のカルボキシ基や上記アミノ基を含有するスチレン系エラストマー中のアミノ基との反応、あるいは自己重合する反応速度が速く、被着体に対する高い接着性や、接着剤硬化物の耐熱性を発現させる成分として有効である。

30

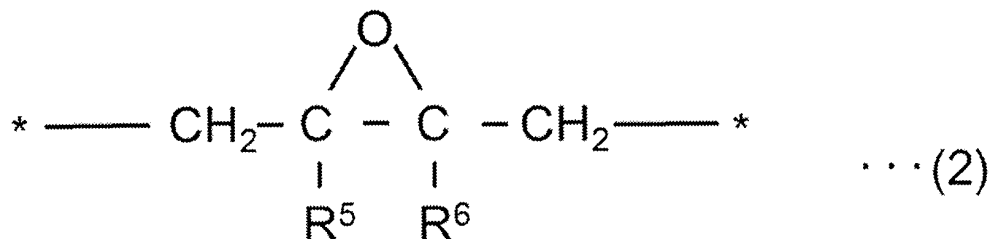
【0027】

エポキシ変性樹脂の好ましい実施態様としては、下記式（2）で表される構造を有するエポキシ変性樹脂が挙げられる。

【0028】

【化7】

40



（R⁵とR⁶とは、それぞれ独立に水素、又は炭素数が10以下のアルキル基を表す。エ

50

ポキシ変性樹脂中に上記式(2)で表される構造が複数存在する場合、それぞれの式(2)における R^5 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、それぞれの式(2)における R^6 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合基を表す。)

エポキシ基近くの立体障害が減少して、反応を十分に進行させることができる観点から、上記式(2)において、 R^5 と R^6 が、ともに水素であるとより好ましい。

【0029】

エポキシ変性樹脂は、オレフィン骨格やビニル基のような芳香環以外の不飽和結合を含むものであることが好ましい。オレフィン骨格やビニル基のような芳香環以外の不飽和結合は、エポキシ基の関わる反応に組み込まれることで、反応速度の促進と架橋密度を高めることができる。結果として、少ない配合量でも耐熱性や耐薬品性を向上することができる。また、後述するように芳香環以外の不飽和結合はラジカル重合にて架橋することで、エポキシ変性樹脂の架橋密度を高めることが可能で、耐熱性や耐薬品性を向上できる。

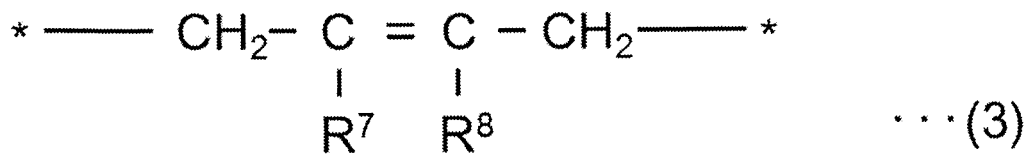
10

【0030】

エポキシ変性樹脂の好ましい実施態様としては、下記式(3)で表される構造を有するエポキシ変性樹脂が挙げられる。

【0031】

【化8】



20

(R^7 と R^8 とは、それぞれ独立に水素、又は炭素数が10以下のアルキル基を表す。エポキシ変性樹脂中に上記式(3)で表される構造が複数存在する場合、それぞれの式(3)における R^7 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、それぞれの式(3)における R^8 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合基を表す。)

上記式(3)において、 R^7 と R^8 が、ともに水素であるとより好ましい。

30

【0032】

エポキシ変性樹脂が、上記式(1)で表される構造と上記式(3)で表される構造とを有するエポキシ変性樹脂であると好ましく、上記式(2)で表される構造と上記式(3)で表される構造とを有するエポキシ変性樹脂であるとより好ましい。

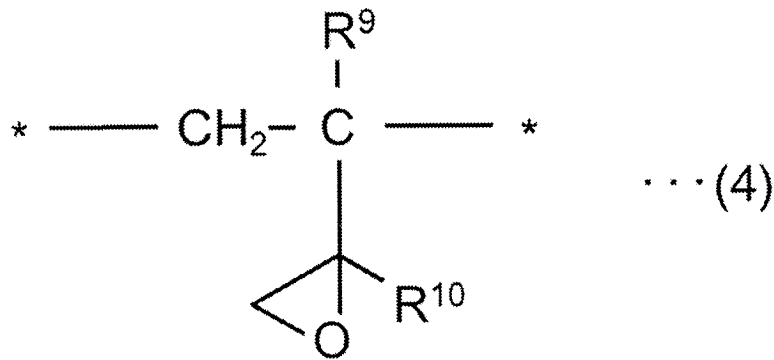
【0033】

エポキシ変性樹脂の好ましい実施態様としては、下記式(4)で表される構造と下記式(5)で表される構造のうち少なくともいずれかの構造を有するエポキシ変性樹脂が挙げられる。下記式(4)で表される構造と下記式(5)で表される構造の両方の構造を有する場合も好ましい。

【0034】

40

【化 9】



10

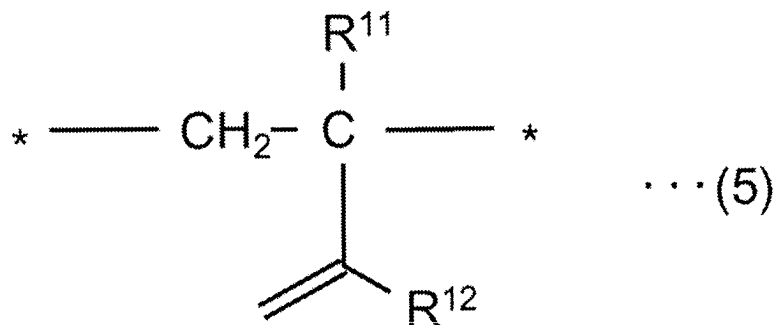
(R^9 と R^{10} とは、それぞれ独立に水素、又は炭素数が10以下のアルキル基を表す。エポキシ変性樹脂中に上記式(4)で表される構造が複数存在する場合、それぞれの式(4)における R^9 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、それぞれの式(4)における R^{10} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合基を表す。)

上記式(4)において、 R^9 と R^{10} が、ともに水素であるとより好ましい。

【0035】

【化10】

20



30

(R^{11} と R^{12} とは、それぞれ独立に水素、又は炭素数が10以下のアルキル基を表す。エポキシ変性樹脂中に上記式(5)で表される構造が複数存在する場合、それぞれの式(5)における R^{11} は、それぞれ同一であっても異なってもよく、それぞれの式(5)における R^{12} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合基を表す。)

上記式(5)において、 R^{11} と R^{12} が、ともに水素であるとより好ましい。

【0036】

エポキシ変性樹脂が、上記式(1)で表される構造と、上記式(4)で表される構造と上記式(5)で表される構造のうち少なくともいずれかの構造とを有するエポキシ変性樹脂であると好ましく、上記式(2)で表される構造と、上記式(4)で表される構造と上記式(5)で表される構造のうち少なくともいずれかの構造とを有するエポキシ変性樹脂とより好ましい。

40

また、上記式(1)や上記式(2)で表される構造と、上記式(3)で表される構造と、さらに上記式(4)で表される構造と上記式(5)で表される構造のうち少なくともいずれかの構造とを有するエポキシ変性樹脂も好ましい。

【0037】

また、エポキシ変性樹脂は、不飽和結合を含有する有機化合物を変性したエポキシ変性有機化合物であることが好ましい。不飽和結合を含有する有機化合物を変性することで、変性率により分子内に上記式(1)で表される構造と不飽和結合とを共存させることがで

50

き、エポキシ構造の反応にオレフィン骨格やビニル基のような芳香環以外の不飽和結合の効果が付与しやすい。

ここで、不飽和結合を含有する有機化合物をエポキシ変性有機化合物へ変性する方法は、過酸化物によりエポキシ骨格の形成する反応が有効である。使用される過酸化物としては、過蟻酸、過酢酸、過プロピオン酸等の過カルボン酸化合物が挙げられる。

エポキシ変性樹脂は、不飽和結合を含有するエラストマーを変性したエポキシ変性エラストマーであることが好ましい。エポキシ変性エラストマーは硬化物に柔軟性を付与することができ、エポキシ硬化による硬化物の韌性低下を抑制することで、積層体を曲げた際の密着性を維持でき、耐熱性や耐薬品性を低下させない。

【0038】

さらにまた、エポキシ変性樹脂は、スチレン系エラストマーであることが好ましい。

上記式(1)や上記式(2)で表される構造を有するエポキシ変性樹脂において、上記式(3)~(5)で表される構造の他に、スチレンの構造単位を有することも好ましい。

本発明の接着樹脂組成物に含有される上記スチレン系エラストマーとともに、エポキシ変性樹脂もスチレン系エラストマーであることにより、両者を混合する際、相溶性を向上させ、上記カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマー中のカルボキシ基や上記アミノ基を含有するスチレン系エラストマー中のアミノ基との反応を効率的に進行することができるからである。

【0039】

エポキシ変性樹脂としては、エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物、エポキシ化ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化合物等が挙げられる。

中でも、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化合物であることがより好ましい。スチレン-ブタジエンブロック共重合体が不飽和結合を含有するため、分子内に上記式(1)で表される構造と不飽和結合とを共存させることができ、エポキシ構造の反応にオレフィン骨格やビニル基のような芳香環以外の不飽和結合の効果が付与しやすい。

エポキシ変性樹脂としては、市販のエポキシ化合物を使用することもでき、例えば、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2000(ダイセル社製)や、エポリードGT401、エポリードPB3600、エポリードPB4700(ダイセル社製)や、エポフレンドAT501、エポフレンドCT310(ダイセル社製)が挙げられる。

【0040】

エポキシ変性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、30,000以上であることが好ましく、50,000以上であることがさらに好ましい。重量平均分子量が30,000以上であれば、接着剤組成物の軟化を抑制でき、加熱圧着した際の樹脂流れを防止できる。重量平均分子量が50,000以上であれば、エポキシ変性樹脂の柔軟性が向上し、硬化物の韌性が向上する。また、エポキシ変性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、200,000以下であることが好ましく、160,000以下であることがさらに好ましい。重量平均分子量が200,000以下であれば、スチレン系エラストマーとの相溶性がさらに向上する。重量平均分子量が160,000以下であれば、接着剤組成物の弾性率を下げる

【0041】

上記エポキシ変性樹脂の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して0.5質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。上記エポキシ変性樹脂の含有量が0.5質量部以上であれば、変性したスチレン系エラストマーとのエポキシ硬化が可能で、接着性が向上する。エポキシ変性樹脂の含有量が1質量部以上であれば、接着剤組成物は十分硬化し、良好な耐熱性を担保することができる。エポキシ変性樹脂の含有量が2質量部以上であれば、接着剤組成物はさらに架橋反応を進めることができ、良好な耐薬品性を担保することができる。また、エポキシ変性樹脂の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して50質量部以下であるこ

10

20

30

40

50

とが好ましく、25質量部以下であることがより好ましく、15質量部以下であることがさらに好ましい。上記エポキシ変性樹脂の含有量が50質量部以下であれば、低誘電化と耐熱性、耐薬品性の両立が可能になる。上記エポキシ変性樹脂の含有量が25質量部以下であれば、硬化後の接着剤組成物の柔軟性を確保することができ、密着性が向上する。上記エポキシ変性樹脂の含有量が15質量部以下であれば、さらに低誘電化が可能になる。

【0042】

上記エポキシ変性樹脂のエポキシ当量は、200g/eq.以上であることが好ましく、350g/eq.以上であることがより好ましく、900g/eq.以上であることがさらに好ましい。エポキシ変性樹脂のエポキシ当量が200g/eq.以上であれば、エポキシ変性樹脂にエポキシ骨格が密集しすぎず、変性されたエラストマーとの反応が進行し、接着剤組成物がマトリックスを形成することで、耐熱性や耐薬品性が向上する。エポキシ変性樹脂のエポキシ当量が350g/eq.以上であれば、エポキシ変性樹脂の配合量に対するエポキシ骨格の含有量が減少し、電気特性が向上する。エポキシ変性樹脂のエポキシ当量が900g/eq.以上であれば、接着剤組成物が柔軟になり、密着性が向上する。また、エポキシ変性樹脂のエポキシ当量は、20,000g/eq.以下であることが好ましく、16,000g/eq.以下であることがより好ましく、10,000g/eq.以下がさらに好ましい。エポキシ変性樹脂のエポキシ当量は、20,000g/eq.以下であれば、接着剤組成物のエポキシ硬化が可能になり、密着性が向上する。エポキシ変性樹脂のエポキシ当量は、16,000g/eq.以下であれば、硬化した接着剤組成物の架橋密度が増加して、耐熱性、耐薬品性が向上する。エポキシ変性樹脂のエポキシ当量は、10,000g/eq.以下であれば、エポキシ変性樹脂の配合量が少なくても、変性したエラストマーとマトリックスを形成できるため、耐熱性や耐薬品性を維持しつつ、電気特性を向上することができる。

【0043】

<その他の成分>

本発明の接着剤組成物は、上述したスチレン系エラストマー、及びエポキシ変性樹脂に加えて、その他の樹脂成分を含有することができる。その他の樹脂成分として、例えば、スチレン系エラストマー以外の他の熱可塑性樹脂を、接着剤組成物の機能に影響を与えない程度に含有することができる。

【0044】

上記他の熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びポリビニル系樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0045】

さらに、本発明の接着剤組成物には、その他の樹脂成分以外にも、フィラー、ラジカル重合開始剤、粘着付与剤、難燃剤、硬化剤、硬化促進剤、カップリング剤、熱老化防止剤、レベリング剤、消泡剤、無機充填剤、顔料、及び溶媒等を、接着剤組成物の機能に影響を与えない程度に含有することができる。

【0046】

<<フィラー>>

本発明の接着剤組成物は、フィラーを含有することが好ましい。

本発明に係るフィラーとしては、例えば、耐熱性や接着剤組成物の機械的特性制御の観点から、無機フィラーが好ましく、無機フィラーとしては、電気特性の観点から、ケイ素系無機フィラーおよび窒化ホウ素が好ましい。また、ケイ素系無機フィラーとしては、例えば、少量でも接着剤組成物の機械的物性の制御が可能で、電気特性にも優れるマイカおよびタルクが好ましい。

また、本発明に係るフィラーとしては、例えば、分散性や脆性の観点から、有機フィラーが好ましく、有機フィラーとしては、電気特性の観点から、スチレン系の真球状フィラ

10

20

30

40

50

ーが好ましく、スチレン系中空フィラーがより好ましい。

これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明の接着剤組成物に含有されるフィラーの含有量は、樹脂組成物100体積部に対して0.5~25体積部が好ましく、樹脂組成物100体積部に対して1~15体積部であるとより好ましい。

フィラーの形状としては、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、無機フィラーは、球状無機フィラーでも非球状無機フィラーでもよいが、熱膨張率(CTE)、フィルム強度の観点からは、非球状無機フィラーが好ましい。非球状無機フィラーの形状は、球状(略真円球状)以外の三次元形状であればよく、例えば、板状、鱗片状、柱状、鎖状、繊維状等が挙げられる。中でも、熱膨張率(CTE)、フィルム強度の観点から、板状、鱗片状の無機フィラーが好ましく、板状の無機フィラーがより好ましい。

10

【0047】

<<ラジカル重合開始剤>>

本発明の接着剤組成物は、ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

前述のオレフィン骨格やビニル基のような芳香環以外の不飽和結合は、ラジカル重合でも樹脂成分の架橋が可能であり、より接着剤層の密着性(接着性)や耐熱性や耐薬品性を向上させることができる。

ラジカル重合開始剤の種類としては、特に制限はなく、適宜目的に応じて選択することができるが、例えば、エポキシ硬化と同等の温度で架橋が可能な過酸化物、エポキシ硬化を進行させずに事前架橋が可能な光重合開始剤等が挙げられる。

20

【0048】

ラジカル重合性開始剤の中でも、より好ましい実施態様として、例えば、有機過酸化物が挙げられる。有機過酸化物を含有することにより、極性の高い官能基を含有せずに接着剤組成物の架橋密度を向上して、より接着剤層の密着性(接着性)や耐熱性や耐薬品性を向上させることができる。

有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルパーオキシエチルヘキサノエート、1,1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサノ、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物が挙げられる。

30

【0049】

上記粘着付与剤としては、例えば、クマロン-インデン樹脂、テルペン樹脂、テルペン-フェノール樹脂、ロジン樹脂、p-t-ブチルフェノール-アセチレン樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、石油系炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂、テレピン系樹脂等を挙げることができる。これらの粘着付与剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0050】

上記難燃剤は、有機系難燃剤及び無機系難燃剤のいずれでもよい。有機系難燃剤としては、例えば、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸グアニジン、ポリリン酸グアニジン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸アミドアンモニウム、ポリリン酸アミドアンモニウム、リン酸カルバメート、ポリリン酸カルバメート、トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスジエチルホスフィン酸チタン、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスメチルエチルホスフィン酸チタン、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル、テトラキスジフェニルホスフィン酸チタン等のリン系難燃剤；メラミン、メラム、メラミンシアヌレート等のトリアジン系化合物や、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、トリアゾール系化合物、テトラゾール化合物、ジアゾ化合物、尿素等の窒素系難燃剤；

40

50

シリコン化合物、シラン化合物等のケイ素系難燃剤等が挙げられる。また、無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化ニッケル等の金属酸化物；炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、ホウ酸亜鉛、水和ガラス等が挙げられる。これらの難燃剤は、2種以上を併用することができる。

【0051】

上記硬化剤としては、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アミン系硬化剤としては、例えば、メチルメラミン樹脂、ブチルメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のメラミン樹脂、ジシアンジアミド、4,4'-ジフェニルジアミノスルホン等が挙げられる。また、酸無水物としては、芳香族系酸無水物、及び脂肪族系酸無水物が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0052】

上記硬化促進剤は、例えば、スチレン系エラストマー、特に変性スチレン系エラストマーとエポキシ樹脂との反応を促進させる目的で使用するものであり、第三級アミン系硬化促進剤、第三級アミン塩系硬化促進剤及びイミダゾール系硬化促進剤等を使用することができる。

【0053】

第三級アミン系硬化促進剤としては、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン等が挙げられる。

20

【0054】

第三級アミン塩系硬化促進剤としては、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセンの、ギ酸塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、o-フタル酸塩、フェノール塩又はフェノールノボラック樹脂塩や、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネンの、ギ酸塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、o-フタル酸塩、フェノール塩又はフェノールノボラック樹脂塩等が挙げられる。

【0055】

イミダゾール系硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

40

【0056】

また、上記カップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、p-スチリ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メトキシシラン、3-アクリロキシ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、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネ-トプロピルトリエトキシシラン、イミダゾールシラン等のシラン系カップリング剤；チタネ-ト系カップリング剤；ア

50

ルミネ - ト系カップリング剤；ジルコニウム系カップリング剤等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0057】

上記熱老化防止剤としては、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、n - オクタデシル - 3 - (3', 5' - ジ - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、テトラキス [メチレン - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノール、トリエチレングリコール - ビス (3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート等のフェノール系酸化防止剤；ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジミリスチル - 3, 3' - ジチオプロピオネート等のイオウ系酸化防止剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0058】

上記無機充填剤としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、カ - ボンブラック、シリカ、銅、及び銀等からなる粉体が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0059】

(接着剤層)

本発明に係る接着剤層は、上記本発明の接着剤組成物からなる。

20

接着剤層を形成する接着剤組成物は、硬化させることができる。

硬化方法としては、特に限定はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱硬化等が挙げられる。

接着剤層の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、3 ~ 100 μmであることが好ましく、3 ~ 50 μmであることがより好ましく、5 ~ 30 μmであることが更に好ましい。

【0060】

< 接着剤層の製造方法 >

上記接着剤組成物を成膜することで接着剤層を製造することができる。

上記接着剤組成物は、スチレン系エラストマー、及び上記式 (1) で表される構造を有するエポキシ変性樹脂を含む樹脂組成物、さらに必要に応じてその他成分を混合することにより製造することができる。混合方法は特に限定されず、接着剤組成物が均一になればよい。接着剤組成物は、溶液又は分散液の状態为好ましく用いられることから、通常は、溶媒も使用される。

30

溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n - プロピルアルコール、イソブチルアルコール、n - ブチルアルコール、ベンジルアルコール、エチ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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート等のエステル類；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

接着剤組成物が溶媒を含む溶液又は分散液 (樹脂ワニス) であると、基材フィルムへの塗工及び接着剤層の形成を円滑に行うことができ、所望の厚さの接着剤層を容易に得ることができる。

接着剤組成物が溶媒を含む場合、接着剤層の形成を含む作業性等の観点から、固形分濃度は、好ましくは3 ~ 80質量%、より好ましくは10 ~ 50質量%の範囲である。固形分濃度が80質量%以下であると、溶液の粘度が適度であり、均一に塗工し易い。

50

接着剤層の製造方法のより具体的な実施態様としては、上記接着剤組成物及び溶媒を含有する樹脂ワニスを、基材フィルムの表面に塗布して樹脂ワニス層を形成した後、該樹脂ワニス層から溶媒を除去することにより、Bステージ状の接着剤層を形成することができる。ここで、接着剤層がBステージ状であるとは、接着剤組成物が未硬化状態あるいは一部が硬化し始めた半硬化状態をいい、加熱等により、接着剤組成物の硬化が更に進行する状態をいう。

ここで、基材フィルム上に樹脂ワニスを塗布する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、ドクターブレード法、カーテンコート法、スリットコート法、スクリーン印刷法、インクジェット法、ディスペンス法等が挙げられる。

10

上記Bステージ状の接着剤層は、さらに加熱等を施し、硬化した接着剤層を形成することができる。

【0061】

<接着剤層の特性>

本発明の接着剤組成物を硬化させてなる接着剤層の周波数28GHzにおける比誘電率(ϵ_r)は3以下が好ましく、2.7以下がより好ましい。該接着剤層の周波数28GHzにおける誘電正接($\tan \delta$)は0.004以下が好ましく、0.0025以下がより好ましく、0.002以下がさらに好ましい。

比誘電率が3以下であり、かつ、誘電正接が0.004以下であれば、電気特性の要求が厳しい高周波FPC関連製品にも用いることができる。また、比誘電率が2.7以下であり、かつ、誘電正接が0.0025以下であれば、5G対応高周波FPC関連製品の構成要素に期待される電気特性を満足することができ、LCP同等の電気特性となり、電気特性の要求が厳しい5G高周波FPC関連製品にも好適に用いることができる。さらに、誘電正接が0.002以下であれば、伝送特性がさらに改善された高周波FPC関連製品が製造可能となる。

20

【0062】

[比誘電率及び誘電正接]

接着剤層の比誘電率及び誘電正接は、ネットワークアナライザーMS46122B(Anritsu社製)と開放型共振器ファブリペローDPS-03(KEYCOM社製)とを使用し、開放型共振器法で、温度23℃、周波数28GHzの条件で測定することができる。

30

【0063】

(積層体)

本発明の積層体は、基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の表面に上記接着剤層とを備える。

【0064】

<基材フィルム>

本発明に用いる基材フィルムは、積層体の用途により選択することができる。例えば、積層体をカバーレイフィルムや銅張積層板(CCL)として用いる場合は、ポリイミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、アラミドフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、及び液晶ポリマーフィルム等が挙げられる。これらの中でも、接着性及び電気特性の観点から、ポリイミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、及び液晶ポリマーフィルムが好ましい。

40

【0065】

また、本発明の積層体をボンディングシートとして用いる場合には、基材フィルムは離型性フィルムである必要があり、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、シリコーン離型処理紙、ポリオレフィン樹脂コート紙、TPX(ポリメチルペンテン)フィルム、及びフッ素系樹脂フィルム等が挙げ

50

られる。

【0066】

本発明の積層体をシールドフィルムとして用いる場合には、基材フィルムは電磁波遮蔽能を有するフィルムである必要があり、例えば、保護絶縁層と金属箔の積層体等が挙げられる。

【0067】

(カバーレイフィルム)

本発明に係る積層体の好ましい一実施態様として、カバーレイフィルムが挙げられる。

FPCを製造する場合、配線部分を保護するために、通常、「カバーレイフィルム」と呼ばれる接着剤層を有する積層体が用いられる。このカバーレイフィルムは、絶縁樹脂層と、その表面に形成された接着剤層とを備えている。

例えば、カバーレイフィルムは、上記基材フィルムの少なくとも一方の表面に上記接着剤層が形成されており、基材フィルムと接着剤層の剥離が一般に困難な積層体である。

カバーレイフィルムに含まれる基材フィルムの厚さは、5～100 μm であることが好ましく、5～50 μm であることがより好ましく、5～30 μm であることが更に好ましい。基材フィルムの厚さが上記上限以下であれば、カバーレイフィルムを薄膜化することができる。基材フィルムの厚さが上記下限以上であれば、プリント配線板の設計が容易にでき、ハンドリングもよい。

カバーレイフィルムを製造する方法としては、例えば、上記接着剤組成物及び溶媒を含有する樹脂ワニスを、上記基材フィルムの表面に塗布して樹脂ワニス層を形成した後、該樹脂ワニス層から溶媒を除去することにより、Bステージ状の接着剤層が形成されたカバーレイフィルムを製造することができる。

溶媒を除去するときの乾燥温度は、40～250 であることが好ましく、70～170 であることがより好ましい。

乾燥は、接着剤組成物が塗布された積層体を、熱風乾燥、遠赤外線加熱、及び高周波誘導加熱等がなされる炉の中を通過させることにより行われる。

なお、必要に応じて、接着剤層の表面には、保管等のため、離型性フィルムを積層してもよい。離型性フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、シリコーン離型処理紙、ポリオレフィン樹脂コート紙、TPXフィルム、フッ素系樹脂フィルム等の公知のものが用いられる。

本発明に係るカバーレイフィルムは、低誘電な本発明の接着剤組成物を使用しているため、電子機器の高速伝送が可能であり、さらに電子機器との接着安定性にも優れたものとなる。

【0068】

(ボンディングシート)

本発明に係る積層体の好ましい一実施態様として、ボンディングシートが挙げられる。

ボンディングシートは、離型性フィルム(基材フィルム)の表面に上記接着剤層が形成されているものである。また、ボンディングシートは、2枚の離型性フィルムの間に接着剤層を備える態様であってもよい。ボンディングシートを使用するとき、離型性フィルムを剥離して使用する。離型性フィルムは、上記(カバーレイフィルム)の欄に記載したものと同様なものを用いることができる。

ボンディングシートに含まれる基材フィルムの厚さは、5～100 μm であることが好ましく、25～75 μm であることがより好ましく、38～50 μm であることが更に好ましい。基材フィルムの厚さが上記範囲内であれば、ボンディングシートの製造が容易であり、ハンドリングもよい。

ボンディングシートを製造する方法としては、例えば、離型性フィルムの表面に上記接着剤組成物及び溶媒を含有する樹脂ワニスを塗布し、上記カバーレイフィルムの場合と同様にして乾燥する方法がある。

本発明に係るボンディングシートは、低誘電な本発明の接着剤組成物を使用しているため、電子機器の高速伝送が可能であり、さらに電子機器との接着安定性にも優れたものと

10

20

30

40

50

なる。

【0069】

(銅張積層板(CCL))

本発明に係る積層体の好ましい一実施態様として、本発明の積層体中の接着剤層に、銅箔を貼り合せてなる銅張積層板が挙げられる。

銅張積層板は、上記積層体を用いて、銅箔が貼り合わされており、例えば、基材フィルム、接着剤層及び銅箔の順に構成されている。なお、接着剤層及び銅箔は、基材フィルムの両面に形成されていてもよい。

本発明で用いる接着剤組成物は、銅を含む物品との接着性にも優れている。

本発明に係る銅張積層板は、低誘電な本発明の接着剤組成物を使用しているため、電子機器の高速伝送を可能とし、かつ接着安定性に優れたものとなる。

10

【0070】

銅張積層板を製造する方法としては、例えば、上記積層体の接着剤層と銅箔とを面接触させ、80 ~ 200 で熱ラミネートを行い、更にアフターキュアにより接着剤層を硬化する方法がある。アフターキュアの条件は、例えば、不活性ガスの雰囲気下で100 ~ 200、30分~4時間とすることができる。なお、上記銅箔は、特に限定されず、電解銅箔、圧延銅箔等を用いることができる。

【0071】

(プリント配線板)

本発明に係る積層体の好ましい一実施態様として、本発明の積層体中の接着剤層に、銅配線を貼り合せてなるプリント配線板が挙げられる。

20

プリント配線板は、上記銅張積層板に電子回路を形成することにより得られる。

プリント配線板は、上記積層体を用いて、基材フィルムと銅配線とが貼り合わされており、基材フィルム、接着層及び銅配線の順に構成されている。なお、接着層及び銅配線は、基材フィルムの両面に形成されていてもよい。

例えば、熱プレス等を利用して、配線部分を有する面に、接着剤層を介してカバーレイフィルムを貼り付けることにより、プリント配線板が製造される。

本発明に係るプリント配線板は、低誘電な本発明の接着剤組成物を使用しているため、電子機器の高速伝送を可能とし、かつ接着安定性に優れたものとなる。

本発明に係るプリント配線板を製造する方法としては、例えば、上記積層体の接着剤層と銅配線とを接触させ、80 ~ 200 で熱ラミネートを行い、更にアフターキュアにより接着剤層を硬化する方法がある。アフターキュアの条件は、例えば、100 ~ 200、30分~4時間とすることができる。上記銅配線の形状は、特に限定されず、所望に応じ、適宜形状等を選択すればよい。

30

【0072】

(シールドフィルム)

本発明に係る積層体の好ましい一実施態様として、シールドフィルムが挙げられる。

シールドフィルムは、コンピュータや携帯電話や分析機器等の各種電子機器に影響し誤作動の原因となる電磁波ノイズをカットするために、各種電子機器にシールドするためのフィルムである。電磁波シールドフィルムともいう。

40

電磁波シールドフィルムは、例えば、絶縁樹脂層、金属層、及び本発明に係る接着層をこの順で積層してなる。

本発明に係るシールドフィルムは、低誘電な本発明の接着剤組成物を使用しているため、電子機器の高速伝送が可能であり、さらに電子機器との接着安定性にも優れたものとなる。

【0073】

(シールドフィルム付プリント配線板)

本発明に係る積層体の好ましい一実施態様として、シールドフィルム付プリント配線板が挙げられる。

シールドフィルム付プリント配線板は、基板の少なくとも片面にプリント回路が設けら

50

れたプリント配線板上に、上記電磁波シールドフィルムが貼付されたものである。

シールドフィルム付プリント配線板は、例えば、プリント配線板と、プリント配線板のプリント回路が設けられた側の面に隣接する絶縁フィルムと、上記電磁波シールドフィルムとを有する。

本発明に係るシールドフィルム付プリント配線板は、低誘電な本発明の接着剤組成物を使用しているため、電子機器の高速伝送を可能とし、かつ接着安定性に優れたものとなる。

【実施例】

【0074】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記において、部及び%は、特に断らない限り、質量基準である。

10

【0075】

(カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマー)

旭化成株式会社製の商品名「タフテックM1911」(マレイン酸変性スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体)を用いた。この共重合体の酸価は2mg KOH/gであり、スチレン/エチレンブチレン比は30/70であり、重量平均分子量は69,000である。

(カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマー)

旭化成株式会社製の商品名「タフテックM1913」(マレイン酸変性スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体)を用いた。この共重合体の酸価は10mg KOH/gであり、スチレン/エチレンブチレン比は30/70であり、重量平均分子量は67,000である。

20

(カルボキシ基を含有するスチレン系エラストマー)

クレイトン社製の商品名「クレイトンFG1901」(マレイン酸変性スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体)を用いた。この共重合体の酸価は19mg KOH/gであり、スチレン/エチレンブチレン比は30/70であり、重量平均分子量は81,000である。

(カルボキシ基を含有しないスチレン系エラストマー)

旭化成株式会社製の商品名「タフテックP1500」(水添スチレン系エラストマー)を用いた。この共重合体の酸価は0mg KOH/gであり、スチレン/エチレンブチレン比は30/70であり、重量平均分子量は67,000である。

30

(変性されていないスチレン系エラストマー)

クレイトン社製の商品名「クレイトンG1651」(スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体)を用いた。この共重合体の酸価は0mg KOH/gであり、スチレン/エチレンブチレン比は33/67であり、重量平均分子量は136,700である。

(アミノ基を含有するスチレン系エラストマー)

旭化成株式会社製の商品名「タフテックMP10」(アミン変性スチレン-エチレンブチレン-スチレン共重合体)を用いた。この共重合体のスチレン/エチレンブチレン比は30/70であり、重量平均分子量は78,000である。この共重合体に含有されている全窒素量は、430ppm($\mu\text{g/g}$)であった。

40

(エポキシ変性樹脂)

株式会社ダイセル製の商品名「エポフレンドAT501」(スチレン-ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化物)を用いた。この共重合体のスチレン/エチレンブチレン比は40/60であり、重量平均分子量は92,000であり、エポキシ当量は1055g/eq.である。

(エポキシ変性樹脂)

株式会社ダイセル製の商品名「エポフレンドCT310」(スチレン-ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化物)を用いた。この共重合体のスチレン/エチレンブチレン比は40/60であり、重量平均分子量は93,000であり、エポキシ当量は2125g/

50

e q . である。

(エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂として、ノボラック型エポキシ樹脂である三菱ケミカル株式会社製の商品名「YX7700」(軟化点65)を用いた。エポキシ当量は270 g / e q . である。

(エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂として、ノボラック型エポキシ樹脂であるDIC株式会社製の商品名「HP-7200」(エポキシ樹脂、軟化点56-66)を用いた。エポキシ当量は259 g / e q . である。

(パーブチルE)

有機過酸化物として、日油株式会社製のパーオキシエステルである商品名「パーブチルE」を用いた。 10

(MK-100DS)

片倉コープアグリ株式会社製の平均粒子径3 μmのマイカである商品名「MK-100DS」を用いた。

(UHP-S2)

昭和電工株式会社製の平均粒子径0.7 μmの鱗片状窒化ホウ素である商品名「UHP-S2」を用いた。

(OP935)

クラリアントケミカルズ株式会社製の難燃剤である商品名「OP935」を用いた。

(溶剤) 20

トルエン及びメチルエチルケトンからなる混合溶媒(質量比=90:10)を用いた。

(基材フィルム)

基材フィルムとして、信越ポリマー社製の「Shin-Etsu Seppla Film PEK」(ポリエーテルエーテルケトン、厚さ50 μm)を用いた。

(電解銅箔)

電解銅箔として、三井金属鉱業製の「TQ-M7-VSP」(電解銅箔、厚さ12 μm、光沢面Rz1.27 μm、光沢面Ra0.197 μm、光沢面Rsm12.95 μm)を用いた。光沢面の表面粗さは、レーザー顕微鏡を用いて粗さ曲線を測定し、この粗さ曲線から、JIS B 0601:2013 (ISO 4287:1997 Amd.1:2009)に基づいて求めた値である。 30

(離型フィルム)

離型フィルムとして、パナック社製NP75SA(シリコーン離型PETフィルム、75 μm)を用いた。

【0076】

(窒素含有量の測定)

実施例で使用した上記アミノ基を含有するスチレン系エラストマー中に含有されている全窒素量は以下の方法により求めた。

<測定方法>

微量窒素分析装置ND 100型(三菱化学株式会社製)を使用して、JIS-K2609に従い求めた。 40

【0077】

(実施例1)

表1に示す接着剤層を構成する各成分を表1に示す割合で含有し、これら成分を溶剤に溶かし、固形分濃度が20質量%の樹脂ワニスを作製した。

基材フィルムの表面にコロナ処理を行った。

該樹脂ワニスを基材フィルムの表面に塗布し、110 のオーブンで4分間乾燥させ、トルエンを揮発させることで接着剤層を形成し、接着剤付き基材フィルムを得た。接着剤積層体の接着剤層が電解銅箔の光沢面と接する様に重ね、120 で熱ラミネートを行い、硬化前接着剤積層体を得た。硬化前接着剤積層体をアフターキュアを行うことにより接着剤層を硬化し、硬化後接着剤積層体を得た。 50

実施例 1 の硬化後接着剤積層体の電解銅箔と基材フィルムとの密着力 (N / c m) を測定した。

【 0 0 7 8 】

[密着力 (N / c m)]

密着力は、硬化後接着剤積層体をカットして幅 2 5 m m の試験体とし、 J I S Z 0 2 3 7 : 2 0 0 9 (粘着テープ・粘着シート試験方法) に準拠して、剥離速度 0 . 3 m / 分、剥離角 1 8 0 ° にて支持体に固定した接着剤付き基材フィルムから電解銅箔を剥がす際の剥離強度を測定することにより、密着力を測定した。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 の硬化後接着剤積層体中の接着剤層について、周波数 2 8 G H z における比誘電率、及び誘電正接も測定した。

10

【 0 0 8 0 】

[比誘電率及び誘電正接]

接着剤層の比誘電率及び誘電正接は、ネットワークアナライザー M S 4 6 1 2 2 B (A n r i t s u 社製) と開放型共振器ファブリペロード P S - 0 3 (K E Y C O M 社製) とを使用し、開放型共振器法で、温度 2 3 ° C 、周波数 2 8 G H z の条件で測定した。測定試料は、離型フィルム上に樹脂ワニス、を、ロール塗布し、次いで、この塗膜付きフィルムをオープン内に静置して、 1 1 0 ° C で 4 分間乾燥させて B ステージ状の接着剤層 (厚さ 5 0 μ m) を形成した。次に、この接着剤層を接着面同士が接する様に 1 2 0 ° C で熱ラミネートして硬化前接着剤フィルム (厚さ 1 0 0 μ m) を形成した。この硬化前接着剤フィルム (厚さ 1 0 0 μ m) をオープン内に静置して、 1 5 0 ° C で 6 0 分間加熱硬化処理をして、硬化後接着剤フィルム (1 0 0 m m × 1 0 0 m m) を作製した。硬化後接着剤フィルムから離型フィルムを剥離して接着剤層の比誘電率及び誘電正接を測定した。

20

【 0 0 8 1 】

実施例 1 の積層体中の接着剤層の耐熱性をはんだ耐熱試験により評価した。

【 0 0 8 2 】

[はんだ耐熱試験]

はんだ耐熱試験は基材フィルム面を上にして、硬化後接着剤積層体を 2 8 8 ° C のはんだ浴に 1 0 秒間 × 3 回浮かべ、接着剤層の膨れ、剥がれ等の外観異常を確認した。

以下の評価基準により、積層体の耐熱性を評価した。

30

異常なし (溶解もなし) 。

最終的に異常はないが、試験中に接着剤層の軟化がみられる。

剥離はしていないが、接着剤層の軟化がみられ「シミ模様」ができています。

× 剥離している。

【 0 0 8 3 】

各測定結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 4 】

(実施例 2 ~ 実施例 1 5)

実施例 1 において、接着剤層を構成する成分の種類及び配合量を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 実施例 1 5 の積層体を作製した。

40

作製した積層体に対して、実施例 1 と同様の評価を行った。

結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 5 】

(比較例 1 ~ 比較例 1 1)

実施例 1 において、接着剤層を構成する成分の種類及び配合量を表 2 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 ~ 比較例 1 1 の積層体を作製した。

作製した積層体に対して、実施例 1 と同様の評価を行った。

結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 6 】

50

【表 1】

	接着層配合(質量部)													
	M1911	M1913	FG1901	P1500	G1651	MP10	AT501	CT310	YX7700	HP-7200	ハーブチル E	MK- 100DS	UHP- S2	OP935
実施例1	47.5			47.5				5						
実施例2	47.5			47.5				5			2			
実施例3	47.5			47.5				5				73(20 体積部)		
実施例4	47.5			47.5				5					62(20 体積部)	
実施例5	47.5			47.5				5						37(20 体積部)
実施例6	75.0							25						
実施例7			23.7		71.3			5						
実施例8			47.5		47.5			5						
実施例9			45.0		45.0			10						
実施例10						95.0	5							
実施例11						90.0	10							
実施例12						95.0		5						
実施例13						90.0		10						
実施例14						75.0		25						
実施例15						50.0		50						

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	接着層配合(質量部)													
	M1911	M1913	FG1901	P1500	G1651	MP10	AT501	CT310	YX7700	HP-7200	パーブチル E	MK-100DS	UHP-S2	OP935
比較例 1	47.5			47.5					5					
比較例 2	45.0			45.0				10						
比較例 3	45.0			45.0				10			3			
比較例 4	95.0							5						
比較例 5				100										
比較例 6	50.0			50.0										
比較例 7		94								6				
比較例 8		91								9				
比較例 9						95.0			5					
比較例 10						90.0			10					
比較例 11						100.0								

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	密着力 (N/cm)	誘電特性(28 GHz)		耐熱性
		比誘電率	誘電正接	288°C はんだ浴
実施例1	9.6	2.37	0.0011	○
実施例2	9.6	2.52	0.0018	◎
実施例3	8.1	2.95	0.0013	◎
実施例4	9.5	2.89	0.0011	◎
実施例5	7.7	2.46	0.0015	◎
実施例6	8.6	2.35	0.0023	○
実施例7	11.6	2.40	0.0006	○
実施例8	11.4	2.41	0.0010	○
実施例9	10.9	2.39	0.0010	○
実施例10	8.6	2.41	0.0013	○
実施例11	7.8	2.40	0.0020	○
実施例12	9.5	2.31	0.0010	○
実施例13	9.3	2.36	0.0015	○
実施例14	8.5	2.37	0.0025	○
実施例15	6.8	2.26	0.0039	○

10

20

30

40

【 0 0 8 9 】

50

【表 4】

	密着力 (N/cm)	誘電特性(28 GHz)		耐熱性
		比誘電率	誘電正接	288℃ はんだ浴
比較例1	8.0	2.46	0.0045	○
比較例2	8.0	2.43	0.0070	○
比較例3	9.0	2.45	0.0075	◎
比較例4	9.5	2.45	0.0047	○
比較例5	3.6	2.45	0.0009	△
比較例6	6.9	2.46	0.0010	△
比較例7	8.8	2.36	0.0042	○
比較例8	8.5	2.48	0.0063	○
比較例9	8.8	2.33	0.0042	○
比較例10	8.9	2.44	0.0073	○
比較例11	7.5	2.35	0.0011	△

実施例で示されるように、本発明の接着剤組成物からなる接着剤層は、5 G対応可能な良好な電気特性（誘電特性）を示し、かつ密着性、耐熱性、耐溶剤性にも優れている。

【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明の接着剤組成物からなる接着剤層を有する積層体は、スマートフォン、携帯電話、光モジュール、デジタルカメラ、ゲーム機、ノートパソコン、医療器具等の電子機器用のFPC関連製品の製造に好適に用いられ得る。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
B 3 2 B 27/38 (2006.01) B 3 2 B 27/38

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開平 0 8 - 3 1 9 4 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 5 4 0 0 0 (J P , A)
再公表特許第 2 0 1 4 / 1 4 7 9 0 3 (J P , A 1)
特表 2 0 1 7 - 5 3 8 8 0 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
B 3 2 B 2 7 / 0 0 - 2 7 / 4 2