

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-196458

(P2019-196458A)

(43) 公開日 令和1年11月14日(2019.11.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 175/04 (2006.01)	C09J 175/04	4J004
C09J 9/02 (2006.01)	C09J 9/02	4J040
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	5E321
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	
C09J 7/35 (2018.01)	C09J 7/35	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-92207 (P2018-92207)  
 (22) 出願日 平成30年5月11日 (2018.5.11)

(71) 出願人 000002886  
 D I C株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (74) 代理人 100177471  
 弁理士 小川 眞治  
 (74) 代理人 100163290  
 弁理士 岩本 明洋  
 (74) 代理人 100149445  
 弁理士 大野 孝幸  
 (72) 発明者 永浜 定  
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株  
 式会社 堺工場内  
 (72) 発明者 髭白 朋和  
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株  
 式会社 堺工場内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】産業用や自動車などの車載用の使用に耐え得る、高温高湿環境後の密着性、耐熱性に優れた導電性接着剤、それを用いた導電性接着剤シート及び電磁波シールドフィルムを提供することである。

【解決手段】ポリオール及びポリイソシアネートの反応物であるポリウレタン樹脂(A)と、カルボキシ基と反応しうる官能基を2つ以上有する架橋剤(B)と、導電性フィラー(C)を少なくとも含む接着剤組成物であって、前記ポリウレタン樹脂の酸価が1mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であり、前記ポリウレタン樹脂におけるウレア結合基濃度が、100mmol/kg以下である接着剤組成物を用いる。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリオール及びポリイソシアネートの反応物であるポリウレタン樹脂(A)と、カルボキシ基と反応しうる官能基を2つ以上有する架橋剤(B)と、導電性フィラー(C)とを少なくとも含む接着剤組成物であって、前記ポリウレタン樹脂(A)の酸価が1mg KOH/g以上70mg KOH/g以下であり、

前記ポリウレタン樹脂(A)におけるウレア結合基濃度が、100mmol/kg以下である接着剤組成物。

**【請求項 2】**

前記ポリウレタン樹脂(A)におけるウレタン結合基濃度が1000mmol/kg以上5000mmol/kg以下である請求項1記載の接着剤組成物。

**【請求項 3】**

前記ポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基と前記ポリオールに含まれるヒドロキシ基のモル比[NC O / OH]が、0.5以上1.1以下である請求項1又は2記載の接着剤組成物。

**【請求項 4】**

前記架橋剤(B)が、エポキシ架橋剤を含む請求項1～3のいずれか1項記載の接着剤組成物。

**【請求項 5】**

前記ポリオール中、ポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオールの合計含有率が50質量%以上である請求項1～4のいずれか1項記載の接着剤組成物。

**【請求項 6】**

請求項1～5のいずれか1項記載の接着剤組成物の硬化物であるシート。

**【請求項 7】**

請求項6記載のシートを含む電磁波シールドフィルム。

**【請求項 8】**

請求項7記載の電磁波シールドフィルムを含むプリント配線板。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、導電性接着剤組成物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

フレキシブルプリント配線板は、屈曲性を有することから、近年のOA機器、通信機器などの高性能化、小型化の要請により、狭く複雑な電子回路を組み込むために多用されている。電子回路のダウンサイズ化により、発生する電磁ノイズに対する対策が重要となってきている。そこで、フレキシブルプリント配線板に、電子回路から発生する電磁ノイズを遮蔽する導電性接着シートを貼着している。

**【0003】**

プリント配線板や導電性接着シート、電磁波シールドフィルムには、導電性フィラーと樹脂組成物を含む導電性接着剤が用いられている。この電磁波シールドフィルムには、電磁波シールド性に加えて、貼り合わせたフレキシブルプリント配線板全体の耐屈曲性、耐熱性、物理的強度、耐水性、耐湿性、電気的性質等の多くの物性の向上が求められる。

**【0004】**

特に、導電性接着剤には、フレキシブルプリント配線板全体の耐屈曲性に加え、高い耐熱性、高温高湿環境下での高い密着性、低い接続抵抗値を維持できる耐久性が求められることから、耐屈曲性及び耐熱性に優れたウレタン系熱硬化性樹脂と、膜硬化後の架橋密度を高くすることで、反応点を増やすことを目的として、官能基量が多いエポキシ化合物を併用する方法が用いられていた。

10

20

30

40

50

## 【0005】

このように電磁波シールドフィルムとして、特許文献1には、ポリウレタンポリウレア樹脂とエポキシ樹脂とを含有する導電性接着剤が記載されている。特許文献2～5には、ポリウレタンポリウレア樹脂とエポキシ樹脂とを含有する接着剤組成物として記載されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

- 【特許文献1】特許第4114706号公報
- 【特許文献2】特開2010-143981号公報
- 【特許文献3】特許第4957550号公報
- 【特許文献4】特許第4806944号公報
- 【特許文献5】特許第5931305号公報

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかしながら、上記文献に記載の導電性樹脂組成物は、耐熱性や高温高湿環境に曝した後の密着性等に関して改良は見られるものの、産業用や自動車などの車載用の使用に耐えうる高温高湿環境下に置かれた後の密着性、耐熱性を満足させることはできなかった。

## 【0008】

そこで、本発明では、産業用や自動車などの車載用の使用に耐え得る、高温高湿環境後の密着性、耐熱性に優れた導電性接着剤、それを用いた導電性接着剤シート及び電磁波シールドフィルムを提供することを目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明の接着剤組成物は、ポリオール及びポリイソシアネートの反応物であるポリウレタン樹脂(A)と、カルボキシ基と反応しうる官能基を2つ以上有する架橋剤(B)と、導電性フィラー(C)を少なくとも含む接着剤組成物であって、前記ポリウレタン樹脂の酸価が1mg KOH/g以上70mg KOH/g以下であり、前記ポリウレタン樹脂におけるウレア結合基濃度が、100mmol/kg以下である。

30

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明の接着剤組成物は、高温高湿環境下における密着性と、耐熱性のいずれにも優れたものである。その結果、本発明の接着剤組成物、導電性接着剤シート及び電磁波シールドフィルムは、産業用や自動車などの車載用の使用に耐えうるものとなる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

## 接着剤組成物

本発明の接着剤組成物は、ポリウレタン樹脂(A)と、カルボキシ基と反応しうる官能基を2つ以上有する架橋剤(B)と、導電性フィラー(C)とを含む。

40

## 【0012】

前記ポリウレタン樹脂(A)は、ポリオール(a1)及びポリイソシアネート(a2)の反応物である。なお本発明において、成分X及び成分Yの反応物という場合、該反応物には、成分Xと、成分Yと、成分X及び成分Y以外の成分Zとの反応物も含まれるものとする。

## 【0013】

前記ポリオール(a1)としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、高分子量ポリオール、親水性基を有するポリオールを含むことが好ましい。

## 【0014】

前記高分子量ポリオールの数平均分子量は、好ましくは300以上、より好ましくは5

50

00以上、さらに好ましくは600以上であり、好ましくは5,000以下、より好ましくは3,000以下、さらに好ましくは2,500以下である。

本明細書において、ポリオールの数平均分子量は、水酸基価に基づいて算出される値を表すものとする。

【0015】

前記高分子量ポリオールとしては、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、ポリオレフィンポリオール等が挙げられる。中でも、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を含むことが好ましい。

前記高分子量ポリオールに含まれる水酸基の数は、2個以上であり、好ましくは5個以下、より好ましくは3個以下である。

【0016】

前記ポリ/2エーテルポリオールとしては、活性水素原子を2個以上有する化合物の1種又は2種以上を開始剤として、アルキレンオキシドを付加重合させたもの；環状エーテルを開環重合させたもの等が挙げられる。

【0017】

前記開始剤としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチレングリコール、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、1,6-ヘキサジオール等の直鎖状ジオール；ネオペンチルグリコール等の分岐鎖状ジオール；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ピロガロール等のトリオール；ソルビトール、蔗糖、アコニット糖等のポリオール；アコニット酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸等のトリカルボン酸；リン酸；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のポリアミン；トリイソプロパノールアミン；ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸等のフェノール酸；1,2,3-プロパントリチオールなどが挙げられる。

【0018】

前記アルキレンオキシドとしては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン等が挙げられる。前記環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0019】

前記ポリエーテルポリオールとしては、前記開始剤にテトラヒドロフランを付加重合（開環重合）させたポリオキシテトラメチレングリコールを使用することが好ましい。

【0020】

ポリエーテルポリオールを含む場合、前記ポリオール(a1)中、ポリエーテルポリオールの含有率は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上であり、上限は100質量%である。

【0021】

前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、低分子量ポリオール（例えば、分子量50以上300以下のポリオール）とポリカルボン酸とをエステル化反応して得られるポリエステルポリオール； $\gamma$ -カプロラク톤等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルポリオール；これらの共重合ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【0022】

前記低分子量ポリオールとしては、分子量が50以上300未満程度のポリオールを用いることができ、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール等の炭素原子数2以上6以下の脂肪族ポリオール；1

10

20

30

40

50

、4-シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式構造含有ポリオール；ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール化合物及びそれらのアルキレンオキシド付加物等の芳香族構造含有ポリオールなどが挙げられる。

【0023】

前記ポリカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸；並びに前記脂肪族ポリカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸の無水物又はエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0024】

ポリエステルポリオールを含む場合、前記ポリオール(a1)中、ポリエステルポリオールの含有率は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上であり、上限は100質量%である。

【0025】

前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸エステルとポリオールとの反応物；ホスゲンとビスフェノールA等との反応物などが挙げられる。

【0026】

前記炭酸エステルとしては、例えば、メチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等が挙げられる。

【0027】

前記炭酸エステルと反応しうるポリオールとしては、例えば、上記低分子量ポリオールとして例示したポリオール；ポリエーテルポリオール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）、ポリエステルポリオール（ポリヘキサメチレンアジペート等）等の高分子量ポリオール（重量平均分子量500以上5,000以下）などが挙げられる。

【0028】

ポリカーボネートポリオールを含む場合、前記ポリオール(a1)中、ポリカーボネートポリオールの含有率は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上であり、上限は100質量%である。

【0029】

前記ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、ポリイソブテンポリオール、水素添加（水添）ポリブタジエンポリオール、水素添加（水添）ポリイソブレンポリオール等が挙げられる。

【0030】

オレフィンポリオールを含む場合、前記ポリオール(a1)中、オレフィンポリオールの含有率は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上であり、上限は100質量%である。

【0031】

前記ポリオール(a1)中、高分子量ポリオール（好ましくは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、より好ましくはポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール）の合計の含有率は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上であり、上限は100質量%である。

【0032】

前記高分子量ポリオール(a1)のガラス転移温度(Tg)は、好ましくは-20以上、より好ましくは0以上、さらに好ましくは30以上であり、好ましくは100以下、より好ましくは80以下、さらに好ましくは70以下である。

前記高分子量ポリオール(a1)のガラス転移温度(Tg)は、示差走査型熱量分析に基づいて測定することができる。

【0033】

10

20

30

40

50

前記ポリオールとしては、例えば、上記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及びポリオレフィンポリオール以外のポリオールを用いることができ、具体的には、アニオン性基を有するポリオール、カチオン性基を有するポリオール、及び、ノニオン性基を有するポリオール等の親水性基を有するポリオールを使用することができ、アニオン性基を有するポリオールを含むことが好ましい。

【0034】

前記アニオン性基を有するポリオールとしては、例えば、カルボキシ基を有するポリオール及びスルホン酸基を有するポリオール等が挙げられる。

【0035】

前記カルボキシ基を有するポリオールとしては、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸等のヒドロキシ酸；及び前記カルボキシ基を有するポリオールと前記ポリカルボン酸との反応物などが挙げられる。前記ヒドロキシ酸としては、2,2-ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

10

【0036】

前記ポリオール(a1-1)にカルボキシ基を有するポリオールが含まれる場合、その含有量は、ポリオール(a1-1)の合計100質量部中、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

【0037】

前記スルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸等のスルホン酸基を有するジカルボン酸；前記ジカルボン酸の塩と、前記芳香族構造含有ポリオールとを反応させて得られるポリエステルポリオールなどが挙げられる。

20

【0038】

良好な水分散性を発現する観点から、前記アニオン性基の一部又は全部は、塩基性化合物等によって中和されていてよい。

【0039】

前記アニオン性基を中和する際に使用可能な塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の有機アミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を含む金属水酸化物などが挙げられる。ウレタン樹脂組成物の水分散安定性を向上させる観点から、前記塩基性化合物とアニオン性基とのモル比(塩基性基/アニオン性基)は、好ましくは0.5以上3.0以下、より好ましくは0.8以上2.0以下である。

30

【0040】

前記アニオン性基を有するポリオールの含有率は、前記親水性基を有するポリオール中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、好ましくは100質量%以下である。

【0041】

前記親水性基を有するポリオールの含有率は、前記ポリオール(a1-1)の合計100質量%中、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

40

【0042】

前記ポリオール(a1)としては、高分子量ポリオール、親水性基を有するポリオール以外に、必要に応じてその他のポリオールを使用してもよい。

【0043】

前記ポリオール(a1)と反応しうるポリイソシアネート(a2)としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジ

50

イソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリ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等の芳香族ポリイソシアネート；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の脂肪族ポリイソシアネート；シクロヘキサンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロ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等の脂環式構造含有ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0044】

前記ポリイソシアネート(a2)に含まれるイソシアネート基と、前記ポリオール(a1)に含まれるヒドロキシ基とのモル比 $[NCO/OH]$ は、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上であり、好ましくは1.1以下である。

10

【0045】

前記ポリウレタン樹脂(A)は、前記ポリオール(a1)、ポリイソシアネート(a2)及び鎖伸長剤(a3)の反応物であってもよい。前記鎖伸長剤としては、活性水素原子を有する化合物であればよく、具体的には、ヒドラジン化合物、ポリオール化合物等が挙げられる。

【0046】

前記ヒドラジン化合物としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、ヒドラジン、N,N'-ジメチルヒドラジン、1,6-ヘキサメチレンビスヒドラジン；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド； $\gamma$ -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド等が挙げられる。

20

【0047】

前記ポリオール化合物としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、メチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、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、ヘキサメチレングリコール等のアルキレングリコール化合物；グリセリン等のトリオール化合物；水素添加ビスフェノールA等の脂環式ポリオール；サッカロース等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ヒドロキノン等のフェノール性水酸基含有化合物；水などが挙げられ、本発明の水性樹脂組成物の保存安定性が低下しない範囲内で用いることもできる。

30

【0048】

前記ウレタン樹脂(A)は、酸基(カルボキシ基、スルホン酸基等)を有していてもよく、前記ウレタン樹脂(A)の酸価は、好ましくは1mg KOH/g以上70mg KOH/g以下、より好ましくは2mg KOH/g以上45mg KOH/g以下である。本発明でいう酸価は、前記ウレタン樹脂(A)の製造に使用したカルボキシ基やスルホン酸基を有するポリオール等の酸基含有化合物の使用量に基づいて、前記ウレタン樹脂(A)1gを中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数として算出した理論値である。

【0049】

前記ウレタン樹脂(A)におけるウレア結合基濃度は、好ましくは100mmol/kg以下であり、好ましくは80mmol/kg以下、さらに好ましくは50mmol/kg以下である。

40

本発明において、ウレア結合基とは、 $-NH-CO-NH-$ を意味するものとし、ウレア結合基量は、前記ウレタン樹脂(A)の原料に含まれるイソシアネート基とアミノ基の存在量に基づいて算出した値を表すものとする。

【0050】

前記ウレタン樹脂(A)におけるウレタン結合基濃度は、好ましくは1,000mmol/kg以上、より好ましくは1,300mmol/kg以上、さらに好ましくは1,700mmol/kg以上であり、好ましくは5,000mmol/kg以下、より好ましく

50

は 3,500 mol/kg 以下、さらに好ましくは 3,000 mol/kg 以下である。

なお本願発明において、ウレタン結合基とは、-NH-CO-O-を意味するものとし、ウレタン結合基濃度は、前記ウレタン樹脂(A)の原料に含まれるイソシアネート基とヒドロキシ基の存在量に基づいて算出した値を表すものとする。

【0051】

前記ウレタン樹脂(A)における芳香環濃度は、0 mmol/kg 以上であり、例えば 1,000 mmol/kg 以上、好ましくは 2,000 mmol/kg 以上であってもよく、例えば 5,000 mmol/kg 以下、好ましくは 3,000 mmol/kg 以下であってもよい。

【0052】

前記ウレタン樹脂(A)の重量平均分子量は、好ましくは 5,000 以上、より好ましくは 10,000 以上であり、好ましくは 150,000 以下、より好ましくは 100,000 以下である。

本発明において、重量平均分子量、数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ法を用い、ポリスチレンを標準試料とした換算値として測定することができる。

【0053】

前記架橋剤(B)は、カルボキシ基と反応しうる官能基を2つ以上有する化合物であればよく、前記カルボキシ基と反応しうる官能基としては、エポキシ基、カルボジイミド基、オキサゾリル基、アジリジニル基等が挙げられ、エポキシ基が好ましい。

【0054】

前記架橋剤(B)としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、エポキシ架橋剤、メラミン架橋剤、オキサゾリン架橋剤、アジリジン架橋剤等が挙げられ、エポキシ架橋剤を含むことが好ましい。

【0055】

前記エポキシ架橋剤としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、ビスフェノールAエピクロルヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレングリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジアミングリシジリアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N,N'-ジアミングリシジリアミノメチル)シクロヘキサンや、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トリエトキシシラン、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メチルジメトキシシラン、2-(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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等の加水分解性シリル基含有エポキシ系架橋剤が挙げられる。

【0056】

前記エポキシ架橋剤の含有率は、前記架橋剤(B)中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、好ましくは100質量%以下である。

【0057】

前記カルボジイミド架橋剤としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニルカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニルカルボジイミド)等の芳香族ポリカルボジイミド；ポリ(ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)等の脂環族ポリカルボジイミド、ポリ(ジイソプロピルカルボジイミド)等の脂肪族ポリカルボジイミドなどが挙げられる。また、前記カルボジイミド系架橋剤として用いることのできる市販品としては、日清紡ケミカル株式会社製の「カルボジライトSV-02」、「カルボジライトV-02」、

10

20

30

40

50

「カルボジライトV - 02 - L2」、「カルボジライトV - 04」、「カルボジライトE - 01」、「カルボジライトE - 02」等が挙げられる。

【0058】

前記オキサゾリン系架橋剤としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、1, 2-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)エタン、1, 4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、1, 8-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、1, 4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)シクロヘキサン、1, 2-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン、1, 3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン等の脂肪族あるいは芳香族を含むビスオキサゾリン化合物、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等の付加重合性オキサゾリンの1種または2種以上の重合体などが挙げられる。

10

【0059】

前記アジリジン系架橋剤としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカーボキサミド)、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、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、トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカーボキサミド)、トリエチレンメラミン、ビスイソフタロイル-1-(2-メチルアジリジン)、トリス-1-(2-メチルアジリジン)フォスフィン、トリメチロールプロパントリ-(2-メチルアジリジン)プロピオネート等が挙げられる。

20

【0060】

前記架橋剤(D)の含有量は、前記ポリウレタン樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上であり、好ましくは300質量部以下、より好ましくは200質量部以下、さらに好ましくは180質量部以下である。

【0061】

前記導電性フィラー(C)は、例えば、少なくとも表面に電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ 以下である層を有するものであればよく、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、金属フィラー、金属被覆樹脂フィラー、カーボンフィラー及びそれらの混合物が挙げられる。

30

【0062】

前記金属フィラー(C)としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、金属(金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、アルミニウム等の単一金属；ハンダ等の合金などが挙げられ、好ましくは金、銀、銅等の単一金属)の粒状物(金属粉)等や、前記金属粉(例えば、銅粉等)の表面に、異種金属(例えば、金、銀、パラジウム、白金等)の層を形成した金属被覆金属粉などが挙げられる。

【0063】

前記金属被覆樹脂フィラーとしては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、樹脂(ポリエステル樹脂、ビニル樹脂(アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等)、ABS樹脂、AS樹脂等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂を含む)の粒子の表面に金属(金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト等)の層を被覆したフィラーなどが挙げられる。

40

中でも、前記金属フィラー(C)としては、金属粉又は金属被覆金属粉が好ましい。

【0064】

前記導電性フィラー(C)の形状は、針状、繊維状、樹枝状、板状、粒状等であってもよい。

【0065】

50

前記導電性フィラー(C)の平均粒子径は、好ましくは100nm以上、より好ましくは500nm以上、さらに好ましくは1μm以上、特に好ましくは3μm以上であり、好ましくは100μm以下、より好ましくは50μm以下、さらに好ましくは30μm以下、よりいっそう好ましくは10μm以下である。

前記導電性フィラー(C)の平均粒子径は、例えば、レーザー回折散乱粒度分布測定装置等を用い、動的光散乱法による体積平均値として測定することができる。

【0066】

前記導電性フィラー(C)の含有率は、接着剤組成物の固形分中、好ましくは5質量%以上、好ましくは90質量%以下である。前記導電性フィラー(C)の含有率は、等方性接着剤層を形成する観点からは、接着剤組成物の固形分中、好ましくは40質量%以上、90質量%以下であり、異方性接着剤層を形成する観点からは、接着剤組成物の固形分中、好ましくは5質量%以上、40質量%未満である。

10

【0067】

前記接着剤組成物は、ポリウレタン樹脂(A)、架橋剤(B)及び導電性フィラー(C)以外のその他成分(D)を含んでいてもよい。

前記成分(D)としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、粘着付与樹脂、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、充填剤、難燃剤等が挙げられる。

【0068】

前記成分(D)の含有量は、前記接着剤組成物中、好ましくは30質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下であり、下限は0質量%である。

20

【0069】

前記接着剤組成物の硬化物であるシート(導電性接着シート)も本発明の技術的範囲に包含される。前記導電性接着シートは、剥離性フィルム等の基材に前記接着剤組成物を塗工し、硬化させることにより製造することができる。前記塗工方法としては、例えば、グラビアコート法、キスコート法、ダイコート法、リップコート法、コンマコート法、ブレードコート法、ロールコート法、ナイフコート法、スプレーコート法、パーコート法、スピスコート法、ディップコート法等が挙げられる。

【0070】

前記剥離性フィルムとしては、樹脂(例えば、ポリエステルフィルム等の熱可塑性樹脂)基材の表面に離型剤(シリコン系、非シリコン系)を塗布したフィルム等を用いることができ、前記離型剤を塗布し、離型層を形成した側に前記導電性接着シート層を形成すればよい。

30

【0071】

前記導電性接着シートの厚みは、好ましくは1μm以上、より好ましくは2μm以上、さらに好ましくは3μm以上であり、好ましくは100μm以下、より好ましくは50μm以下、さらに好ましくは30μm以下である。

【0072】

前記導電性接着シートを含む電磁波シールドフィルムも本発明の技術的範囲に包含される。前記電磁波シールドフィルムは、導電性接着シート層を有するものであり、さらに絶縁層、金属層、転写フィルム層、剥離性フィルム層等を有していてもよく、少なくとも絶縁層を有することが好ましく、絶縁層及び金属薄膜層を有することが好ましい。前記電磁波シールドフィルムは、例えば、任意に含まれる剥離性フィルム層と；導電性接着フィルム層と；任意に含まれる金属層、絶縁層及び転写フィルム層とが、この順に積層されたものであることが好ましい。

40

【0073】

前記絶縁層としては、絶縁性樹脂で形成されるものであればよく、1層又は2層以上の積層体であってもよい。前記絶縁層には、必要に応じて上記成分(D)として記載した成分と同様の成分が含まれていてもよい。

50

前記絶縁層は、前記導電性接着シート層と同様の方法により形成することができる。

【0074】

前記金属層を形成する金属としては、ニッケル、銅、銀、錫、金、パラジウム、アルミニウム、クロム、チタン、亜鉛等の単一金属；前記単一金属の2種以上を含む合金などが挙げられる。前記金属層は、金属薄膜から形成されていてもよいし、金属ナノ粒子の集合体から形成されていてもよい。前記金属層は、パターンニングされていてもよい。

【0075】

前記金属層の厚みは、好ましくは100nm以上、10μm以下である。前記金属薄膜層は、電解メッキ法、無電解メッキ法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、CVD法、メタルオーガニック法、印刷法等により形成することができ、これらの2種以上を任意の順序で組み合わせてもよい。例えば、無電解メッキ法と電解メッキ法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、CVD法、メタルオーガニック法、印刷法（好ましくは電解メッキ法、印刷法）を組み合わせてもよく、電解メッキ法と無電解メッキ法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、CVD法、メタルオーガニック法、印刷法（好ましくはスパッタ法）を組み合わせてもよい。

10

【0076】

前記転写フィルム層は、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等のポリエステル樹脂；ポリプロピレン、架橋又は非架橋のポリエチレン等のポリオレフィン樹脂；ポリベンゾイミダゾール樹脂；アラミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリイミドアミド樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂等で形成されてよく、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、アラミド樹脂、ポリイミド樹脂等が好ましい。

20

【0077】

前記剥離性フィルム層としては、導電性接着シートに含まれる剥離性フィルムと同様の構成を採用することができる。

【0078】

前記電磁波シールドフィルムを含むプリント配線板も本発明の技術的範囲に包含される。前記プリント配線板の構成としては、例えば、リジッドプリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板等の回路基板と電磁波シールドフィルム（加熱及び/又は加圧処理後のものも含む）と補強板を含むものであればよく、前記回路基板と、電磁波シールドフィルムと、前記補強板がこの順に積層されていることが好ましく、前記回路基板と前記補強板とが、電磁波シールドフィルムの加熱及び/又は加圧等により貼着された構成が好ましい。前記電磁波シールドフィルム及び補強板は、前記回路基板の片面又は両面に積層されてもよい。

30

【0079】

前記補強板としては、金属板が好ましく、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム等の金属板が好ましい。前記補強板の表面には、ニッケル等の金属層が形成されていてもよい。前記補強板の厚みは、好ましくは25μm以上、より好ましくは100μm以上であり、好ましくは2mm以下、より好ましくは500μm以下である。

【0080】

前記プリント配線板は、高温高湿環境に置かれた後にも、導電性接着フィルム層の密着性、耐熱性が維持されたものであり、特に産業用や自動車などの車載用途において、コネクタ、IC、抵抗器、コンデンサー等の電子部品に好適に使用できる。

40

【実施例】

【0081】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0082】

（合成例1：ウレタンポリマー組成物（1）の調製）

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸の脱水縮合反応

50

により得られたポリマー主鎖末端にOH基を有する平均分子量1,000のポリエステルポリオール200質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート47質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸11質量部、メチルエチルケトン315質量部の混合溶剤中で反応させることによって、ウレタン樹脂(1)を含む不揮発分45質量%のウレタンポリマー組成物(1)を得た。

このウレタンポリマー組成物(1)における前記ウレタン樹脂(1)中の芳香環濃度は2,344mmol/kgであり、ウレア結合基濃度は0mmol/kg、ウレタン結合基濃度は2,172mmol/kg、酸価は17.4mgKOH/g、重量平均分子量が20,000であった。

#### 【0083】

(合成例2:ウレタンポリマー組成物(2)の調製)

合成例1と同様の方法により、芳香環濃度、ウレア結合基濃度、ウレタン結合基濃度、酸価が前記ウレタン樹脂(1)と同一であり、重量平均分子量7,500であるウレタン樹脂(2)を含む不揮発分45質量%のウレタンポリマー組成物(2)を得た。

#### 【0084】

(合成例3:ウレタンポリマー組成物(3)の調製)

合成例1と同様の方法により、芳香環濃度、ウレア結合基濃度、ウレタン結合基濃度、酸価が前記ウレタン樹脂(1)と同一であり、重量平均分子量が120,000であるウレタン樹脂(3)を含む不揮発分45質量%のウレタンポリマー組成物(3)を得た。

#### 【0085】

(合成例4:ウレタンポリマー組成物(4)の調製)

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、合成例1と同じ分子量1,000のポリエステルポリオール200質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート36質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸1.5質量部、メチルエチルケトン290質量部の混合溶剤中で反応させることによって、ウレタン樹脂(4)を含む不揮発分45質量%のウレタンポリマー組成物(4)を得た。

このウレタンポリマー組成物(4)における前記ウレタン樹脂(4)中の芳香環濃度は2,549mmol/kgであり、ウレア結合基濃度は0mmol/kg、ウレタン結合基濃度が1,783mmol/kg、酸価は2.7mgKOH/g、重量平均分子量は28,000であった。

#### 【0086】

(合成例5:ウレタンポリマー組成物(5)の調製)

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、合成例1と同じ分子量1,000のポリエステルポリオール200質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート56質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸18質量部、メチルエチルケトン334質量部の混合溶剤中で反応させることによって、ウレタン樹脂(5)を含む不揮発分45質量%のウレタンポリマー組成物(5)を得た。

このウレタンポリマー組成物(5)における前記ウレタン樹脂(5)中の芳香環濃度は2,210mmol/kgであり、ウレア結合基濃度は0mmol/kg、ウレタン結合基濃度は2,426mmol/kg、酸価は27mgKOH/g、重量平均分子量は41,000であった。

(合成例6:ウレタンポリマー組成物(6)の調製)

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、合成例1と同じ分子量1,000のポリエステルポリオール200質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート75質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸33質量部、メチルエチルケトン377質量部の混合溶剤中で反応させることによって、ウレタン樹脂(6)を含む不揮発分45質量%のウレタンポリマー組成物(6)を得た。

このウレタンポリマー組成物(6)における前記ウレタン樹脂(6)中の芳香環濃度は1,959mmol/kgであり、ウレア結合基濃度は0mmol/kg、ウレタン結合

10

20

30

40

50

基濃度は 2,901 mmol/kg、酸価は 45 mg KOH/g、重量平均分子量は 25,000 であった。

(合成例 7 : ウレタンポリマー組成物 (7) の調製)

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、合成例 1 と同じ分子量 1,000 のポリエステルポリオール 200 質量部、イソホロンジイソシアネート 140 質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 52 質量部、ネオペンチルグリコール 5.8 質量部、メチルエチルケトン 487 質量部の混合溶剤中で反応させることによって、ウレタン樹脂 (7) を含む不揮発分 45 質量%のウレタンポリマー組成物 (7) を得た。

このウレタンポリマー組成物 (7) における前記ウレタン樹脂 (7) 中の芳香環濃度は 1,517 mmol/kg であり、ウレア結合基濃度は 0 mmol/kg、ウレタン結合基濃度は 3,166 mmol/kg、酸価は 55 mg KOH/g、重量平均分子量は 25,000 であった。

【0087】

(合成例 8 : ウレタンポリマー組成物 (8) の調製)

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリカーボネートジオール (宇部興産製、エタナコール UH-100) 200 質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート 47 質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 11 質量部、メチルエチルケトン 315 質量部の混合溶剤中で反応させることによって、ウレタン樹脂 (8) を含む不揮発分 45 質量%のウレタンポリマー組成物 (8) を得た。

このウレタンポリマー組成物 (8) における前記ウレタン樹脂 (8) 中の芳香環濃度は 0 mmol/kg であり、ウレア結合基濃度は 0 mmol/kg、ウレタン結合基濃度は 2,172 mmol/kg、酸価は 17.4 mg KOH/g、重量平均分子量は 35,000 であった。

【0088】

(合成例 9 : ウレタンポリマー組成物 (9) の調製)

合成例 8 と同様の方法により、芳香環濃度、ウレア結合基濃度、ウレタン結合基濃度、酸価がウレタン樹脂 (8) と同一であり、重量平均分子量が 4,500 であるウレタン樹脂 (9) を含む不揮発分 45 質量%のウレタンポリマー組成物 (9) を得た。

(合成例 10 : ウレタンポリマー (10) 組成物の調製)

合成例 8 と同様の方法により、芳香環濃度、ウレア結合基濃度、ウレタン結合基濃度、酸価がウレタン樹脂 (8) と同一であり、重量平均分子量が 15,500 であるウレタン樹脂 (10) を含む不揮発分 45 質量%のウレタンポリマー (10) 組成物を得た。

【0089】

(比較合成例 1 : ウレタンポリマー組成物 (11) の調製)

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、合成例 1 と同じ平均分子量 1,000 のポリエステルポリオール 200 質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート 63 質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 11 質量部、メチルエチルケトン 352 質量部の混合溶剤中で反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。

次いで、このウレタンプレポリマーにイソホロンジアミン 15 質量部を加えることで、前記ウレタンプレポリマーが有する分子末端のイソシアネート基と鎖伸長することによって、ウレタン樹脂 (11) を含む不揮発分 45 質量%のウレア基を有するウレタンポリマー組成物 (11) を得た。

このウレタンポリマー組成物 (11) における前記ウレタン樹脂 (11) 中の芳香環濃度は 2,096 mmol/kg、ウレア結合基濃度は 609 mmol/kg、ウレタン結合基濃度が 2,725 mmol/kg、酸価は 15.6 mg KOH/g、重量平均分子量は 55,000 であった。

【0090】

(比較合成例 2 : ウレタンポリマー組成物 (12) の調製)

10

20

30

40

50

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、合成例 1 と同じ平均分子量 1,000 のポリエステルポリオール 200 質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート 47 質量部、ネオペンチルグリコール 8.3 質量部、メチルエチルケトン 312 質量部の混合溶剤中で反応させることによって、ウレタン樹脂 (12) を含む不揮発分 45 質量%のウレタンポリマー組成物 (12) を得た。

このウレタンポリマー組成物 (12) における前記ウレタン樹脂 (12) 中の芳香環濃度は 2,366 mmol/kg であり、ウレア結合基濃度は 0 mmol/kg、ウレタン結合基濃度が 2,192 mmol/kg、酸価は 0 mg KOH/g、重量平均分子量は 38,000 であった。

#### 【0091】

(比較合成例 3 : ウレタンポリマー組成物 (13) の調製)

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、合成例 1 と同じ平均分子量 1,000 のポリエステルポリオール 200 質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート 150 質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 80 質量部、ネオペンチルグリコール 14 質量部、メチルエチルケトン 543 質量部の混合溶剤中で反応させることによって、ウレタン樹脂 (13) を含む不揮発分 45 質量%のウレタンポリマー組成物 (13) を得た。

このウレタンポリマー組成物 (13) における前記ウレタン樹脂 (13) 中の芳香環濃度は 1,359 mmol/kg であり、ウレア結合基濃度は 0 mmol/kg、ウレタン結合基濃度は 4,024 mmol/kg、酸価は 75 mg KOH/g、重量平均分子量は 25,000 であった。

#### 【0092】

実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 3

前記ウレタン樹脂 (1) ~ (13) のいずれか 50 質量部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社 (株) 製「エピコート 828」、エポキシ当量 = 189 g/eq) 10 ~ 80 質量部及び導電性フィラー (銀コート銅粉 (平均粒径 15 μm、デンドライト状、福田金属箔粉工業株式会社製)) 30 ~ 65 質量部を混合して、導電性接着剤組成物を作製した。

前記導電性接着剤組成物を離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗工して乾燥させ、25 μm の接着剤層をコートし、さらに離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルムを接着剤層にラミネートして保護フィルム付きの導電性接着シートを得た。

#### 【0093】

前記ウレタン樹脂の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 法により、以下の条件で測定して得られた値を示す。

#### 【0094】

測定装置 : 高速 GPC 装置 (東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」)

カラム : 東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本

「TSK gel G4000」(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本

「TSK gel G3000」(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本

「TSK gel G2000」(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本

検出器 : RI (示差屈折計)

カラム温度 : 40

溶離液 : テトラヒドロフラン (THF)

流速 : 1.0 mL/分

注入量 : 100 μL (試料濃度 0.4 質量%のテトラヒドロフラン溶液)

標準試料 : 下記標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

#### 【0095】

(標準ポリスチレン)

10

20

30

40

50

東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	A - 500」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	A - 1000」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	A - 2500」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	A - 5000」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	F - 1」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	F - 2」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	F - 4」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	F - 10」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	F - 20」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	F - 40」	10
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	F - 80」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	F - 128」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	F - 288」	
東ソー株式会社製「TSKge1	標準ポリスチレン	F - 550」	

## 【0096】

得られた導電性接着シートについて、以下の評価を行った。

## (1) 接着強度

離型基材および保護フィルムを除去した幅10mm、長さ60mmの導電性接着シートを、厚さが50 $\mu$ mのポリイミドフィルム(東レ・デュボン(株)製「カプトン200EN」)2枚の間に挟み、ハンドラミネートし、続いて170 x 0.3MPa x 3分の条件で圧着処理をした後、150 の電気オープンで60分加熱処理した。こうして得られた「PIフィルム/熱硬化した接着剤シート/PIフィルム」の構成物を評価用サンプルとした。この評価用サンプルについて、23、相対湿度50%の雰囲気下で、引張速度50mm/minでTピール剥離試験をおこない、その中心値を接着強度(N/cm)とした。

: 15 N/cm以上

: 8 N/cm以上15 N/cm未満

x : 8 N/cm未満

## 【0097】

## (2) 耐リフロー性の評価

上記の評価用サンプルを、180 の電気オープンで3min、続いて280 の電気オープンで60秒加熱処理した。加熱処理後の評価用サンプルの外観を目視で観察し、接着剤層の発泡、浮き、剥がれ等の接着異常の有無を評価した。

: 接着異常なし

: 接着異常がやや見られる

x : 接着異常あり

## 【0098】

## (3) 耐湿熱性信頼性試験

上記の評価用サンプルを、65 相対湿度90%、と85 相対湿度85%の雰囲気下に、それぞれ200、400時間の高温高湿下で長時間保存した接着剤シートを用いて、接着強度を上記と全く同じ方法で評価し、加熱保存していない接着剤シートで得られる接着強度と比較した。

: 接着強度が変化しない

: 接着強度がやや低下した

x : 接着強度が著しく低下した

## 【0099】

接着強度試験、耐リフロー性試験、耐湿熱性信頼性試験の結果を表1に示す。

## 【0100】

10

20

30

40

【表 1】

		実施例										比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3			
耐湿熱性	接着強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	○
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	耐リフロー性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		200h															
		400h															
		200h															
		400h															

10

20

30

40

【0101】

実施例 1 ~ 10 は、本発明の実施例であり、接着強度、耐リフロー性、耐湿熱性に優れたものであった。一方、比較例 1 はウレア結合基濃度が本発明の範囲外であり、比較例 2、3 は酸価が本発明の範囲外であり、接着強度が十分でない場合があり、耐リフロー性、耐湿熱性にも劣るものであった。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.				F I				テーマコード(参考)
<b>H 0 5 K</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>		H 0 5 K	9/00			R
				H 0 5 K	9/00			W

Fターム(参考) 4J004 AA14 AA17 AA18 AB05 CA06 CB03 CC02 FA05  
4J040 EC062 EF111 EF121 EF282 GA05 GA11 GA20 HA066 KA16 KA32  
KA42 MA10 NA19  
5E321 AA23 BB25 BB32 BB35 BB44 CC11 GG05