

(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10月10日(10.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/209940 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/35 (2018.01) C09J 171/12 (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010925
- (22) 国際出願日: 2024年3月21日(21.03.2024)
- (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 2023-061961 2023年4月6日(06.04.2023) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目35番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊原 めぐみ (IHARA Megumi);
〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 大旗 亮平(OOHATA Ryouhei); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 谷井 翔太(TANII Shota); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (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.
- (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,

(54) Title: THERMOSETTING ADHESIVE SHEET AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 熱硬化型接着シート及びプリント配線板

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a thermosetting adhesive sheet that has a low dielectric constant, facilitates positioning work, and has excellent heat resistance; and a printed wiring board including a cured product of the thermosetting adhesive sheet. The present invention is a thermosetting adhesive sheet having an adhesive layer comprising an adhesive composition, wherein: the adhesive layer contains 75-90 parts by mass of a styrene-based elastomer with respect to 100 parts by mass of the adhesive composition; the styrene-based elastomer contains at least a styrene-based elastomer (A) having a styrene ratio of 30% or more; the adhesive layer contains a polyfunctional resin having, in a structure thereof, at least two functional groups having reactivity; and a cured product of the thermosetting adhesive sheet has a dielectric constant of 1.0-3.0 at 23°C, 50%RH, and a frequency of 28 GHz.

(57) 要約: 本発明は、誘電率が低く、位置決め作業が容易であり、かつ耐熱性に優れる熱硬化型接着シート及び熱硬化型接着シートの硬化物を含むプリント配線板を提供することを課題とする。本発明は、接着剤組成物からなる接着層を有する熱硬化型接着シートであって、前記接着層が、前記接着剤組成物100質量部に対して、スチレン系エラストマーを75~90質量部含有し、前記スチレン系エラストマーは、スチレン比率が30%以上であるスチレン系エラストマー(A)を少なくとも含有し、前記接着層が、構造中に反応性を有する官能基を少なくとも2つ以上有する多官能樹脂を含有し、前記熱硬化型接着シートの硬化物は、23°C、50%RH、周波数28GHzにおける誘電率が1.0~3.0である、熱硬化型接着シートである。

WO 2024/209940 A1

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：熱硬化型接着シート及びプリント配線板

技術分野

- [0001] 本発明は、熱硬化型接着シート及びプリント配線板に関する。
- [0002] 近年、情報通信の高速・大容量化の実現に伴い、電気信号の高周波数化が進んでいる。しかしながら、電気信号が高周波数化すると、電気信号の出力が低下しやすく誘電損失が増大する傾向にある。そこで、高速通信で用いられる電子機器には、高周波数化した電気信号であっても高出力・低損失を發揮するといった低誘電性が要求される。高速通信用の電子機器で使用されるプリント配線板においても、上述した低誘電性が求められ、中でもフレキシブルプリント配線板（FPC）の構成材料は、低誘電性をはじめ、耐熱性や加工性などの特性が要求される。
- [0003] 高速通信で使用されるフレキシブルプリント配線板（FPC）の構成材料として、誘電率及び誘電正接が低い熱硬化型接着シートが提案されている（例えば、特許文献1、2）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2019-135280号公報
特許文献2：国際公開第2021/024364号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、文献1、2に開示されている熱硬化型接着シートはタックが強く、熱硬化型接着シートの貼付位置を確認するための位置決め作業の際に、熱硬化型接着シートが部品に強く接着しすぎてしまい、貼付位置を修正したい場合に貼り直すことが困難である場合がある。また、文献1、2に開示されている熱硬化型接着シートは、はんだリフロー工程で熱硬化型接着シートの硬化物に膨れや流動が起きてしまい、リフロー耐熱性が十分でない

場合がある。

[0006] そこで、本発明は、誘電率が低く、位置決め作業が容易であり、かつ耐熱性に優れる熱硬化型接着シート及び熱硬化型接着シートの硬化物を含むプリント配線板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の態様を包含するものである。

[1] 接着剤組成物からなる接着層を有する熱硬化型接着シートであって、前記接着層が、前記接着剤組成物100質量部に対して、スチレン系エラストマーを75～90質量部含有し、前記スチレン系エラストマーは、スチレン比率が30%以上であるスチレン系エラストマー(A)を少なくとも含有し、前記接着層が、構造中に反応性を有する官能基を少なくとも2つ以上有する多官能樹脂を含有し、前記熱硬化型接着シートの硬化物は、23℃、50%RH、周波数28GHzにおける誘電率が1.0～3.0である、熱硬化型接着シート。

[0008] [2] 前記スチレン系エラストマーは、スチレン比率が30%未満であるスチレン系エラストマー(B)を含有する、前記[1]に記載の熱硬化型接着シート。

[0009] [3] 前記スチレン系エラストマー(A)の含有量が、前記接着剤組成物100質量部に対して5質量部以上である、前記[1]又は前記[2]に記載の熱硬化型接着シート。

[0010] [4] 前記スチレン系エラストマー(B)の含有量が、前記接着剤組成物100質量部に対して35質量部以上である、前記[2]又は前記[3]に記載の熱硬化型接着シート。

[0011] [5] 前記多官能樹脂として、末端に重合性基を有する変性ポリフェニレンエーテル樹脂を、前記接着剤組成物100質量部に対して5～20質量部含有する、前記[1]から前記[4]の何れかに記載の熱硬化型接着シート。

[0012] [6] 前記多官能樹脂として、エポキシ樹脂を、前記接着剤組成物100

質量部に対して合計で1～15質量部含有する、前記[1]から前記[5]の何れかに記載の熱硬化型接着シート。

[0013] [7] 有機過酸化物を前記接着剤組成物100質量部に対して0.1～10質量部含有する、前記[1]から前記[6]の何れかに記載の熱硬化型接着シート。

[0014] [8] 前記接着層の30℃における貯蔵弾性率 E' が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9$ Paである、前記[1]から前記[7]の何れかに記載の熱硬化型接着シート。

[0015] [9] 前記熱硬化型接着シートのポリイミドに対する初期接着力が0.5 N/mm以下である、前記[1]から前記[8]の何れかに記載の熱硬化型接着シート。

[0016] [10] 前記熱硬化型接着シートをポリイミドに貼付し、硬化させた後のT字ピール接着力が0.25 N/mm以上である、前記[1]から前記[9]の何れかに記載の熱硬化型接着シート。

[0017] [11] プリント配線板に用いられる、前記[1]から前記[10]の何れかに記載の熱硬化型接着シート。

[0018] [12] 前記[1]から前記[11]の何れかに記載の熱硬化型接着シートの硬化物を含むプリント配線板。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、誘電率が低く、タックが弱く位置決め作業が容易であり、かつ耐熱性に優れる熱硬化型接着シートを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に本発明の熱硬化型接着シートを、その構成要素に基づいて、更に詳しく説明する。

[0021] 「熱硬化型接着シート」

本発明の熱硬化型接着シートは、接着剤組成物からなる接着層を有する。本発明における接着剤組成物からなる接着層は、前記接着剤組成物100質量部に対して、スチレン系エラストマーを75～90質量部と、構造中に反

応性を有する官能基を少なくとも2つ以上有する多官能樹脂とを含有し、前記スチレン系エラストマーは、スチレン比率が30%以上であるスチレン系エラストマー（A）を少なくとも含有する。前記接着剤組成物をこのような構成にすることにより、タックが弱く、かつ耐熱性に優れる熱硬化型接着シートとすることができる。

[0022] <接着剤組成物>

本発明における接着剤組成物は、前記接着剤組成物100質量部に対して、スチレン系エラストマーを75～90質量部と、構造中に反応性を有する官能基を少なくとも2つ以上有する多官能樹脂とを含有する。

[0023] （スチレン系エラストマー）

スチレン系エラストマーとは、スチレンとオレフィン（例えば、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン）との共重合体、及び／又は、その水素添加物である。スチレン系エラストマーは、スチレンをハードセグメント、共役ジエンをソフトセグメントとしたブロック共重合体である。スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレンーエチレンーブチレン共重合体（SEB）等のスチレン系AB型ジブロック共重合体；スチレンーブタジエンーエチレン共重合体（SBS）、SBSの水素添加物（スチレンーエチレンーブチレンーエチレン共重合体（SEBS）、スチレンーブタジエンーブチレンーエチレン共重合体（SBBS））、スチレンーイソプレンーエチレン共重合体（SIS）、SISの水素添加物（スチレンーエチレンープロピレンーエチレン共重合体（SEPS））、スチレンーイソブチレンーエチレン共重合体（SIBS）等のスチレン系ABA型トリブロック共重合体；スチレンーブタジエンーエチレンーブタジエン（SBSB）等のスチレン系ABAB型テトラブロック共重合体；スチレンーブタジエンーエチレンーブタジエンーエチレン（SBSBS）等のスチレン系ABABA型ペンタブロック共重合体；これら以上のAB繰り返し単位を有するスチレン系マルチブロック共重合体；スチレンーブタジエンラバー（SBR）等のスチレン系ランダム共重合体のエチレン性二重結合を水素添加した水素添加物；これらの共重合体

の末端をアミン変性した末端アミン変性体；これらの共重合体の一部を無水マレイン酸変性した無水マレイン酸変性体等を使用することが好ましい。スチレン系エラストマーは市販品を用いてもよい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] これらの中でも、上記スチレン系エラストマーは、SBSの水素添加物、SBSの水素添加物の無水マレイン酸変性体、及びSBSの水素添加物の末端アミン変性体からなる群から選択される少なくとも1種であることが、熱硬化型接着シートのタックが弱く、かつ耐熱性をより良好にすることができ、さらに、熱硬化型接着シートが良好な低誘電性を示すため好ましい。

[0025] 前記スチレン系エラストマーの重量平均分子量は、50000以上が好ましく、80000～1000000がより好ましい。前記スチレン系エラストマーの重量平均分子量を前記好ましい範囲内とすると、熱硬化型接着シートのタックが弱く、かつ耐熱性をより良好にすることができるという点で好ましい。前記接着剤組成物がスチレン系エラストマーとして2種以上のスチレン系エラストマーを含む場合、スチレン系エラストマーの重量平均分子量とは、2種以上のスチレン系エラストマーのそれぞれの重量平均分子量のことをいう。

[0026] ここで、GPC法による前記スチレン系エラストマーの重量平均分子量の測定は、GPC装置（HLC-8329GPC、東ソー株式会社製）を用いて測定される、標準ポリスチレン換算値であり、測定条件は以下のとおりである。

—測定条件—

- ・ サンプル濃度：0.5質量%（テトラヒドロフラン（THF）溶液）
- ・ サンプル注入量：100 μ L
- ・ 溶離液：THF
- ・ 流速：1.0mL/分
- ・ 測定温度：40 $^{\circ}$ C
- ・ 本カラム：TSKgel GMHHR-H（20）2本

- ・ガードコラム：TSK gel HXL-H
- ・検出器：示差屈折計
- ・標準ポリスチレン分子量：1万～2,000万（東ソー株式会社製）

[0027] 本発明における接着剤組成物は、前記接着剤組成物100質量部に対して、前記スチレン系エラストマーを75～90質量部を含有する。前記接着剤組成物がスチレン系エラストマーとして2種以上のスチレン系エラストマーを含む場合は、2種以上のスチレン系エラストマーの含有量の合計が、前記接着剤組成物100質量部に対して上記の範囲である。中でも前記接着剤組成物100質量部に対して、前記スチレン系エラストマーの含有量は80～90質量部がより好ましい。前記スチレン系エラストマーの含有量を前記好ましい範囲内とすると、熱硬化型接着シートのタックが弱く、かつ耐熱性をより良好にすることができ、さらに、熱硬化型接着シートが良好な低誘電性を示すことができる点で好ましい。

[0028] 前記スチレン系エラストマーは、スチレン比率が30%以上であるスチレン系エラストマー（A）を少なくとも含有する。前記スチレン系エラストマー（A）のスチレン比率は30%以上が好ましく、30～80%がより好ましく、30～70%が特に好ましい。このような構成とすることにより、誘電率が低く、タックが弱く、かつ耐熱性をより良好にすることができる。

[0029] 前記スチレン系エラストマー（A）の含有量は、前記接着剤組成物100質量部に対して5質量部以上であることが好ましく、7～90質量部であることがより好ましく、9～50質量部であることがさらに好ましい。前記スチレン系エラストマー（A）の含有量を前記好ましい範囲内とすると、熱硬化型接着シートのタックが弱く、かつ硬化させた後の接着性を良好にすることができるという点で好ましい。

[0030] 前記スチレン系エラストマーは、スチレン比率の異なるスチレン系エラストマーを2種以上含んでも良い。前記スチレン系エラストマーが、スチレン比率の異なるスチレン系エラストマーを2種以上含む場合、前記スチレン系エラストマーは、スチレン比率が30%以上であるスチレン系エラスト

マー（A）の他に、前記スチレン系エラストマー（A）とはスチレン比率の異なるスチレン系エラストマー（B）を更に含むことが好ましい。スチレン系エラストマー（B）を併用すると、熱硬化型接着シートのタックが弱く、かつ硬化させた後の接着性を強固にすることができる。

[0031] 前記スチレン系エラストマー（A）と前記スチレン系エラストマー（B）とを併用する場合、前記スチレン系エラストマー（B）のスチレン比率は30%未満が好ましく、5～25%がより好ましく、7～20%がさらに好ましく、10～15%が特に好ましい。スチレン系エラストマー（B）のスチレン比率を上記範囲とすると、熱硬化型接着シートの硬化後の接着性をより良好にすることができる。

[0032] 前記スチレン系エラストマー（A）と前記スチレン系エラストマー（B）とを併用する場合、前記スチレン系エラストマー（B）の含有量は、前記接着剤組成物100質量部に対して35質量部以上であることが好ましく、40～80質量部であることがより好ましく、50～75質量部であることがさらに好ましい。前記スチレン系エラストマー（B）の含有量を前記好ましい範囲内とすると、熱硬化型接着シートのタックが弱く、かつ硬化させた後の耐熱性と接着性をより良好にすることができるという点で好ましい。

[0033] 前記スチレン系エラストマー（A）と前記スチレン系エラストマー（B）とを併用する場合、その質量比〔（A）／（B）〕としては特に限定されるものではないが、10／73～48／35の範囲であることが好ましく、17／65～48／35の範囲であることがより好ましく、28／55～48／35の範囲であることがさらに好ましい。前記範囲の質量比とすると、熱硬化型接着シートのタックを弱くすることができ、被着体に貼合する際の熱硬化型接着シートの位置決め作業が容易となる点で好ましい。

[0034] 本発明における接着剤組成物は、スチレン系エラストマーの他に、構造中に反応性を有する官能基を少なくとも2つ以上有する多官能樹脂を含有する。前記反応性を有する官能基とは、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、例えば水酸基、ハロゲン基、アミノ基、カルボキシル

基、エポキシ基、エチレン性不飽和結合を含む官能基等が挙げられる。中でも、熱硬化型接着シートの硬化後の耐熱性の観点から、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、エチレン性不飽和結合を含む官能基を有することが好ましい。また、前記多官能樹脂としては、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、例えば、変性ポリフェニレンエーテル樹脂やエポキシ樹脂等が挙げられる。前記多官能樹脂は、1種又は2種以上含有してもよい。さらに、本発明における接着剤組成物は、変性ポリフェニレンエーテル樹脂の重合開始剤として有機過酸化物を含有してもよく、エポキシ樹脂の硬化剤としてエポキシ樹脂硬化剤を含有してもよい。

[0035] 前記多官能樹脂の含有量は、前記接着剤組成物100質量部に対して、1～20質量部が好ましく、2～20質量部がより好ましく、5～20質量部がさらに好ましく、10～20質量部が特に好ましい。前記多官能樹脂の含有量を前記好ましい範囲に調整すると、熱硬化型接着シートが硬化する際、前記多官能樹脂が反応して架橋構造をとることによって、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより良好にすることができるという点で好ましい。

[0036] (変性ポリフェニレンエーテル樹脂)

上記接着剤組成物は、構造中に反応性を有する官能基を少なくとも2つ以上有する多官能樹脂として、例えば変性ポリフェニレンエーテル樹脂を1種又は2種以上含むことができる。上記変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、ポリフェニレンエーテル鎖を分子中に有し、末端に重合性基を有していることが好ましい。変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、1分子中に、重合性基として、エポキシ基及びエチレン性不飽和結合を含む官能基の少なくとも1種を2つ以上有していることが好ましい。特に、上述したスチレン系エラストマーとの相溶性や、接着剤組成物の誘電特性の観点から、変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、両末端に、エポキシ基及びエチレン性不飽和結合を含む官能基の少なくとも1種を有することが好ましい。エチレン性不飽和結合を含む官能基とは、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニルベンジル基等

が挙げられる。

[0037] これらの中でも、両末端に（メタ）アクリロイル基を有する変性ポリフェニレンエーテル樹脂が、熱硬化型接着シートを硬化させた後の耐熱性をより良好にし、かつ優れた低誘電性を付与することができるという点で好ましい。

[0038] 前記変性ポリフェニレンエーテル樹脂の数平均分子量は、1000～10000が好ましく、1000～3000がより好ましい。前記変性ポリフェニレンエーテル樹脂の数平均分子量を前記好ましい範囲内とすると、熱硬化型接着シートの硬化させた後の耐熱性と接着性をより良好にし、かつ優れた低誘電性を付与することができるという点で好ましい。なお、変性ポリフェニレンエーテル樹脂の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用い、標準ポリスチレン換算で測定した。測定条件は、上述した重量平均分子量の測定条件と同様のものを用いた。

[0039] 本発明における接着剤組成物が変性ポリフェニレンエーテル樹脂を含む場合、前記変性ポリフェニレンエーテル樹脂の含有量は、前記接着剤組成物100質量部に対して、5～20質量部が好ましく、9～15質量部が特に好ましい。前記変性ポリフェニレンエーテル樹脂の含有量を前記好ましい範囲内とすると、熱硬化型接着シートの硬化させた後の耐熱性と接着性をより良好にし、かつ優れた低誘電性を付与することができるという点で好ましく、特に、熱硬化型接着シートが硬化する際、前記変性ポリフェニレンエーテル樹脂が反応して架橋構造をとることによって、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより良好にすることができるという点で好ましい。

[0040] （有機過酸化物）

有機過酸化物は、上述した変性ポリフェニレンエーテル樹脂の重合開始剤として用いることができる。有機過酸化物としては、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-

ーブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド等を使用することが好ましい。有機過酸化物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0041] これらの中でも、ジクミルペルオキシドを使用することが、熱硬化型接着シートの硬化させた後の耐熱性と接着性をより良好にすることができるという点で好ましい。

[0042] 本発明における接着剤組成物が有機過酸化物を含む場合、前記有機過酸化物の含有量は、前記接着剤組成物100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、0.5~7質量部がより好ましく、1~5質量部がさらに好ましく、1.5~3質量部が特に好ましい。前記有機過酸化物の含有量を前記好ましい範囲内とすると、熱硬化型接着シートの硬化させた後の耐熱性と接着性をより良好にすることができるという点で好ましく、特に、熱硬化型接着シートが硬化する際、前記有機過酸化物が反応して架橋構造をとることによって、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより良好にすることができるという点で好ましい。

[0043] (エポキシ樹脂)

上記接着剤組成物は、構造中に反応性を有する官能基を少なくとも2つ以上有する多官能樹脂として、例えばエポキシ樹脂を含むことができる。上記エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上エポキシ基を有する化合物を使用することができる。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型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂やその変性樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド変性エポキシ樹脂、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、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ヘキサジオール型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、エポキシ基を有するアクリル樹脂、エポキシ基を有するポリウレタン樹脂、エポキシ基を有するポリエステル樹脂、可とう性を有するエポキシ樹脂等を使用することができる。エポキシ樹脂は1種単独で用いても良く、2種以上を併用して用いても良い。

[0044] これらの中でも、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、を使用することが、熱硬化型接着シートの硬化させた後の耐熱性と接着性をより良好にすることができるという点で好ましい。

[0045] 本発明における接着剤組成物がエポキシ樹脂を含む場合、エポキシ樹脂の含有量は、前記接着剤組成物100質量部に対して、1~15質量部が好ましく、2~10質量部がより好ましい。前記エポキシ樹脂の含有量を前記好ましい範囲内とすると、熱硬化型接着シートを硬化させた後の耐熱性をより良好にし、かつ優れた低誘電性を付与することができるという点で好ましく

、特に、熱硬化型接着シートが硬化する際、前記エポキシ樹脂が反応して架橋構造をとることによって、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより良好にすることができるという点で好ましい。

[0046] (エポキシ樹脂硬化剤)

エポキシ樹脂硬化剤は、上述したエポキシ樹脂の硬化反応を促進する触媒として使用することができる。エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、イミダゾール系、フェノール系、アミン系、酸無水物系、有機過酸化物系等を用いることができる。特に、エポキシ樹脂硬化剤は、接着剤組成物の常温での保管性の観点から、潜在性をもった硬化剤であることが好ましく、カプセル化されて潜在性をもったイミダゾール系の硬化剤であることがより好ましい。常温での保管性が良好となることにより、接着剤組成物の供給や使用における管理をより簡便にすることができる。具体的に、エポキシ樹脂硬化剤としては、潜在性イミダゾール変性体を核としその表面をポリウレタンで被覆してなるマイクロカプセル型潜在性硬化剤を用いることができる。エポキシ樹脂硬化剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0047] 本発明における接着剤組成物がエポキシ樹脂硬化剤を含む場合、エポキシ樹脂硬化剤の含有量は、前記接着剤組成物100質量部に対して、1～10質量部が好ましく、1～7質量部がより好ましく、2～5質量部がさらに好ましく、2～3質量部が特に好ましい。前記エポキシ樹脂硬化剤の含有量を前記好ましい範囲内とすると、熱硬化型接着シートの加熱時の良好な硬化性と硬化後の耐熱性をより良好にすることができるという点で好ましく、特に、熱硬化型接着シートが硬化する際、前記エポキシ樹脂硬化剤が反応して架橋構造をとることによって、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより良好にすることができるという点で好ましい。

[0048] (その他の成分)

本発明における接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の成分をさらに含有してもよい。その他の成分としては、例えば、粘着付与樹脂；架橋剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、表面調整剤、帯

電防止剤、発泡剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、レベリング剤、導電性粒子、有機顔料、無機顔料、顔料分散剤、シリカビーズ、有機ビーズ等の添加剤；酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、ジルコニア、五酸化アンチモン等の充填剤などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記その他の成分の含有量としては、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択することができる。

[0049] <接着層>

本発明における接着層は、単層構造であってもよく、2層以上の複層構造であってもよい。

[0050] 本発明における接着層の厚さは、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、10～75 μm が好ましく、15～50 μm がより好ましく、15～25 μm がさらに好ましい。前記接着層の厚さを前記好ましい範囲とすると、熱硬化型接着シートを硬化させた後の耐熱性と接着性を良好に維持しつつ、プリント配線板等の、熱硬化型接着シートの硬化物を含む部品を薄くすることができるという点で好ましい。

[0051] 本発明における接着層は、30℃における貯蔵弾性率 E' が、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^8 \text{ Pa}$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^7 \sim 5 \times 10^8 \text{ Pa}$ であることがさらに好ましい。前記接着層の貯蔵弾性率 E' を前記好ましい範囲とすると、熱硬化型接着シートのタックを弱くすることができ、被着体に貼合する際の熱硬化型接着シートの位置決め作業が容易となる。

前記接着層の30℃での貯蔵弾性率 E' は、例えば接着層に含まれるスチレン系エラストマー(A)及びスチレン系エラストマー(B)の種類やスチレン比率、及び含有量を調整することにより前記の好ましい範囲内に調整することができる。

[0052] 前記接着層の貯蔵弾性率 E' は、下記の方法に従って測定することができる。

本発明における接着層を重ねあわせて厚さ100mmの接着層を作製する。次に、前記接着層をダンベルカッターを用いてJIS K 7127の試験片タイプ5の形状に打ち抜いたものを試験片とする。次に、引張粘弾性試験機（レオメトリックス社製、商品名：RSA-11）を用い、下記の条件にて測定する。

- ・荷重モード：sin波（荷重変化周波数3.5Hz）
- ・引張歪み：0.1%
- ・昇温速度：5℃/分

[0053] 本発明における接着層の硬化物は、前記接着層の硬化物を290℃で10分加熱した後の硬化率が、10～100%であることが好ましく、15～95%であることがより好ましく、30～90%であることがさらに好ましい。前記接着層の硬化物を290℃で10分加熱した後の硬化率を前記好ましい範囲とすると、硬化後の接着層の高温下での流動性を抑制し、耐熱性をより良好にすることができる。

前記接着層の硬化物を290℃で10分加熱した後の硬化率は、例えば前記接着剤層中に含まれる多官能樹脂の種類や含有量や、有機過酸化物の種類や含有量を調整することにより前記の好ましい範囲内に調整することができる。

[0054] 前記接着層の硬化物を290℃で10分加熱した後の硬化率とは、ゲル分率で表され、下記の方法に従って測定することができる。

本発明における接着層を180℃で60分間加熱し、硬化物とする、次に前記硬化物を290℃で10分間加熱し、試験片とする。その後、前記試験片を23℃に調整されたトルエン溶液へ24時間浸漬し、前記溶媒中に残存した前記試験片の乾燥後の質量と、トルエン浸漬前の試験片の質量とを用いて以下の式に基づいて算出した値をさす。

ゲル分率（質量%）＝{（トルエンに浸漬後溶解せずに残存した試験片の乾燥後質量）／（トルエン浸漬前の試験片の質量）}×100

[0055] 前記接着層の硬化後の誘電率（Dk）は、1.0～3.0であることが好

ましく、1.0～2.8であることがより好ましい。また、上記接着層の硬化後の誘電正接(Df)は、0.01以下であることが好ましく、中でも0.0001～0.01であることがより好ましく、0.0001～0.005であることがさらに好ましく、0.0001～0.003であることが特に好ましい。前記接着層の硬化後の誘電率(Dk)及び/又は誘電正接(Df)を前記好ましい範囲とすることで、硬化後の接着層が良好な低誘電性を示すことができる。

前記接着層の硬化後の誘電率(Dk)及び誘電正接(Df)は、例えば接着層に含まれるスチレン系エラストマー(A)及びスチレン系エラストマー(B)の種類やスチレン比率、及び含有量を調整することにより前記の好ましい範囲内に調整することができる。

[0056] 前記誘電率(Dk)及び前記誘電正接(Df)は、下記の方法に従って測定することができる。

前記接着層を35mm×50mmのサイズに裁断したものを、180℃の条件で1時間硬化させ、評価用試験片を作製する。この評価用試験片について、誘電率測定装置(キーサイト社製、スプリットシリンダ共振器)を用い、測定温度23℃、50%RHの環境下で、測定周波数28GHzにおける誘電率(Dk)及び前記誘電正接(Df)を求める。

[0057] <熱硬化型接着シート>

本発明の熱硬化型接着シートは、上述した接着剤組成物からなる接着層を有する。本発明の熱硬化型接着シートは、単一の接着層によって構成されるものを使用してもよく、また、同一または異なる2以上の接着層が積層したものを使用することもできる。

[0058] 本発明の熱硬化型接着シートは、前記接着層の両面がそれぞれ熱硬化型接着シートの接着面である基材レスの接着シートであってもよく、前記接着層に基材が積層されていてもよい。基材が積層されている場合、本発明の熱硬化型接着シートは前記基材の片面に前記接着層が積層されている片面接着シートでもよく、また、前記基材の両面に前記接着層が積層されている両面接

着シートでもよい。

[0059] 前記基材としては、樹脂フィルム、発泡体フィルム、紙、布、金属箔、これらの複合体等を用いることができる。樹脂フィルムの例としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン製フィルム；PET等のポリエステルフィルム；塩化ビニル樹脂フィルム；酢酸ビニル樹脂フィルム；ポリイミド樹脂フィルム；ポリアミド樹脂フィルム；フッ素樹脂フィルム；セロハン等が挙げられる。紙の例としては、和紙、クラフト紙、グラシン紙、上質紙、合成紙、トップコート紙等が挙げられる。布の例としては、各種繊維状物質の単独または混紡等による織布や不織布等が挙げられる。前記繊維状物質としては、綿、スフ、マニラ麻、パルプ、レーヨン、アセテート繊維、ポリエステル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維等が例示される。ゴムシートの例としては、天然ゴムシート、ブチルゴムシート等が挙げられる。発泡体シートの例としては、発泡ポリウレタンシート、発泡ポリクロロプレンゴムシート等が挙げられる。金属箔の例としては、アルミニウム箔、銅箔等が挙げられる。

[0060] 本発明の熱硬化型接着シートは、その形状・寸法は特に限定されず、例えば、所定の被着体へ貼り付けるために適した形状・寸法を有する接着シート（例えば打ち抜き加工された後の状態の接着シート）、及びシート状の長尺の接着シート（例えば特定の形状に加工される前の接着シート）が含まれる。

[0061] 本発明の熱硬化型接着シートの厚さは、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、10～150 μm が好ましく、中でも10～100 μm が好ましく、10～75 μm がより好ましく、15～50 μm がさらに好ましく、15～25 μm が特に好ましい。熱硬化型接着シートの厚さを前記好ましい範囲とすると、熱硬化型接着シートの硬化させた後の耐熱性と接着性を良好に維持しつつ、熱硬化型接着シートの硬化物を含むプリント配線板を薄くすることができるという点で好ましい。

[0062] 本発明の熱硬化型接着シートは、被着体に貼付したのち、硬化させることで前記被着体と強固に接着できる。本発明の熱硬化型接着シートの硬化条件は特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができる。

[0063] 前記硬化条件は、接着剤組成物の種類等によって適宜設定でき、硬化温度は、例えば、 $100\sim 220^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。硬化時間は、例えば、 $1\sim 180$ 分間が好ましく、 $15\sim 120$ 分間がより好ましく、 $30\sim 60$ 分間がさらに好ましい。前記硬化条件を前記好ましい範囲とすると、かつ硬化させた後に前記被着体と強固に接着できるという点で好ましい。

[0064] 本発明の熱硬化型接着シートは、硬化後の誘電率 (D_k) が $1.0\sim 3.0$ であることが好ましく、 $1.0\sim 2.8$ であることがより好ましい。前記熱硬化型接着シートの硬化後の誘電率 (D_k) を前記好ましい範囲とすると、硬化後の熱硬化型接着シートが良好な低誘電性を示し、高周波用途の部品に用いることにより良好な伝送特性を発揮できる。

前記熱硬化型接着シートの硬化後の誘電率 (D_k) は、例えば接着層に含まれるスチレン系エラストマー (A) 及びスチレン系エラストマー (B) の種類やスチレン比率、及び含有量を調整することにより前記の好ましい範囲内に調整することができる。

[0065] 本発明の熱硬化型接着シートは、硬化後の誘電正接 (D_f) が 0.01 以下であることが好ましく、中でも $0.0001\sim 0.01$ であることがより好ましく、 $0.0001\sim 0.005$ であることがさらに好ましく、 $0.0001\sim 0.003$ であることが特に好ましい。前記熱硬化型接着シートの硬化後の誘電正接 (D_f) を前記好ましい範囲とすると、硬化後の熱硬化型接着シートが良好な低誘電性を示し、高周波用途の部品に用いることにより良好な伝送特性を発揮できる。

前記熱硬化型接着シートの硬化後の誘電正接 (D_f) は、例えば接着層に含まれるスチレン系エラストマー (A) 及びスチレン系エラストマー (B) の種類やスチレン比率、及び含有量を調整することにより前記の好ましい範

囲内に調整することができる。

[0066] 前記誘電率 (D k) 及び前記誘電正接 (D f) は、下記の方法に従って測定することができる。

前記熱硬化型接着シートを 35 mm × 50 mm のサイズに裁断し、試験片を作製する。この試験片を、180 °C の条件で 1 時間硬化させ、評価用試験片を作製する。誘電率測定装置 (キーサイト社製、スプリットシリンダ共振器) を用い、測定温度 23 °C、50 %RH の環境下で、測定周波数 28 GHz における前記誘電率 (D k) 及び前記誘電正接 (D f) を求める。

[0067] 本発明の熱硬化型接着シートは、ポリイミドに対する初期接着力が 0.5 N/mm 以下であることが好ましく、0.46 N/mm 以下であることがより好ましく、0.1 N/mm 以下であることがさらに好ましく、0.05 N/mm 以下であることが特に好ましい。前記ポリイミドに対する熱硬化型接着シートの初期接着力を前記好ましい範囲にすると、タックが弱く熱硬化型接着シートを被着体に貼付する際の位置決め作業が容易となる。

[0068] 前記初期接着力は、硬化前の熱硬化型接着シートの、ポリイミドに対する 90 度ピール接着力をいい、下記に記載の方法に従って測定することができる。

熱硬化型接着シートの両面を、ポリイミドフィルム (東レ・デュポン社製、カプトン 100H、厚さ 0.025 mm) に、23 °C 50 %RH の環境下で貼り合わせ、試験片を作製する。前記試験片を 20 mm × 70 mm のサイズに裁断し 2 kg ローラーで 1 往復加圧し、23 °C 50 %RH の環境下で 1 時間養生する。前記試験片の片面のポリイミドフィルムを SUS 板 (30 mm × 130 mm) に固定する。引張試験機 (株式会社エーアンドディー社製 RTH-1310) にて、前記試験片の前記 SUS 板に固定していない方のポリイミドフィルムの端部をチャッキングし、前記引張試験機を用いて、90 度方向に試験速度 50 mm/min で引張試験をする。このときに得られる値を、熱硬化型接着シートの初期接着力とすることができる。

[0069] 本発明の熱硬化型接着シートは、本発明の熱硬化型接着シートをポリイミ

ドに貼付し、硬化させた後のT字ピール接着力が 0.25 N/mm 以上が好ましく、中でも $0.25\sim 4.00\text{ N/mm}$ であることが好ましく、 $0.35\sim 4.00\text{ N/mm}$ であることがより好ましく、 $0.50\sim 4.00\text{ N/mm}$ であることがさらに好ましい。前記ポリイミドに対する熱硬化型接着シートの硬化後のT字ピール接着力を前記好ましい範囲にすると、硬化後の熱硬化型接着シートと被着体との密着が良好となり、高周波用途の部品に用いたときに良好な伝送特性を発揮しながら優れた接着性能を発揮できる。

[0070] 前記ポリイミドに対する熱硬化型接着シートの硬化後のT字ピール接着力は、下記に記載の方法に従って測定することができる。

熱硬化型接着シートの両面を、ポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製、カプトン100H、厚さ 0.025 mm ）に、 23°C $50\%\text{RH}$ の環境下で貼り合わせ、試験片を作製する。前記試験片に対し、熱プレス機を用い、 180°C で加熱しながら 4.0 MPa で10分間加圧する。その後、 180°C の乾燥機で50分間加熱して試験片を硬化し、評価用試験片を作製する。前記評価用試験片を $10\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ のサイズに裁断し、引張試験機（株式会社エーアンドディー社製RTH-1310）にて、前記評価用試験片の両面に貼り合わされているポリイミドフィルムの端部をそれぞれチャッキングし、前記引張試験機を用いて、T字方向に試験速度 300 mm/min で引張試験をする。このときに得られる値を、熱硬化型接着シートの硬化後のT字ピール接着力とすることができる。

[0071] 「熱硬化型接着シートの別態様」

本発明の熱硬化型接着シートの別態様は、接着層の 30°C における貯蔵弾性率 E' が $1\times 10^6\sim 1\times 10^9\text{ Pa}$ であり、前記熱硬化型接着シートのポリイミドに対する初期接着力が 0.5 N/mm 以下であり、前記熱硬化型接着シートの硬化物は、 23°C 、 $50\%\text{RH}$ 、周波数 28 GHz における誘電率が $1.0\sim 3.0$ である。

[0072] なお、既に説明した、接着剤組成物100質量部に対してスチレン系エラストマーを75～90質量部を含有する接着層のことを、スチレン系エラス

トマーを主成分とする接着層と称して説明する場合がある。

- [0073] 本態様の熱硬化型接着シートは、被着体に貼付する際の位置決め作業が容易であり貼り直しが可能となり、貼付後硬化することで被着体と強固に接着することができる。また、本態様の熱硬化型接着シートは、誘電率が低く高周波用途の部品に用いたときに良好な伝送特性を発揮でき、更に耐熱性に優れるためリフロー工程等の該部品の製造工程において高温に晒されることによる膨れ等の不具合の発生を抑制することができる。
- [0074] 本態様の熱硬化型接着シートにおいて、上記接着層の30℃における貯蔵弾性率E'は、既に説明したスチレン系エラストマーを主成分とする接着層の、30℃における貯蔵弾性率E'の好ましい範囲と同様とすることができる。
- [0075] 本態様における上記接着層を構成する接着剤組成物は、所望の物性を示すことが可能な組成であれば特に限定されず、上述したスチレン系エラストマーを主成分とする接着剤組成物に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。
- [0076] 本明細書内にて既に説明した、スチレン系エラストマーを主成分とする接着層のその他詳細は、本態様における上記接着層にも適用することができる。
- [0077] 本態様の熱硬化型接着シートのポリイミドに対する初期接着力は、既に説明したスチレン系エラストマーを主成分とする接着層を有する熱硬化型接着シートの、ポリイミドに対する初期接着力の好ましい範囲と同様とすることができる。
- [0078] 本態様の熱硬化型接着シートの硬化物の23℃、50%RH、周波数28GHzにおける誘電率は、既に説明したスチレン系エラストマーを主成分とする接着層を有する熱硬化型接着シートの硬化物の、23℃、50%RHの環境下で、周波数28GHzにおける誘電率の好ましい範囲と同様とすることができる。
- [0079] 本明細書内にて既に説明した、スチレン系エラストマーを主成分とする接

着層を有する熱硬化型接着シートのその他詳細は、本態様の熱硬化型接着シートにも適用することができる。

[0080] 「熱硬化型接着シートの製造方法」

本発明の熱硬化型接着シートの製造方法は、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができる。

[0081] 本発明の熱硬化型接着シートは、例えば剥離ライナー上に、上述した接着剤組成物からなる接着層をシート状に形成することによって製造することができる。シート状の前記接着層は、例えば、上述した接着剤組成物を溶剤で希釈し、剥離ライナーの表面に塗工し乾燥等させることによって製造することができる。

なお、上述した熱硬化型接着シートの厚さ及び物性は、剥離ライナーを除いた厚さ及び物性とする。

[0082] 剥離ライナーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、クラフト紙、グラシン紙、上質紙等の紙；ポリエチレン、ポリプロピレン（二軸延伸ポリプロピレン（OPP）、一軸延伸ポリプロピレン（CPP））、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の樹脂フィルム；前記紙と樹脂フィルムとを積層したラミネート紙、前記紙にクレーやポリビニルアルコールなどで目止め処理を施したもの；これらの片面若しくは両面に、シリコーン系樹脂等の剥離処理を施したものなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0083] 「熱硬化型接着シートの用途」

本発明の熱硬化型接着シートは、上述したように硬化前のタックが弱いことから、製造工程において熱硬化型接着シートを被着体に貼付する際に、位置決め作業が容易であり、かつ熱硬化型接着シートの硬化物は、誘電率及び誘電正接が低く、さらに非常に高温に晒された場合における耐熱性に優れるため、例えば、プリント配線板の層間接着剤や、プリント配線板の端子部と、その裏打ちするための接続用基材とを接着固定する用途に適用できる。また本発明の熱硬化型接着シートは、プリント配線板の他にも、フレキシブ

ルフラットケーブルや、さまざまな高速通信対応モジュール等の高周波用途の部品に用いることができる。

[0084] 「プリント配線板」

本発明のプリント配線板は、前記熱硬化型接着シートの硬化物を備えて作製することができる。プリント配線板は、プリント部品や搭載部品等の回路部品により回路が接続されたプリント回路板であってもよく、また、回路部品が形成される前の配線を有するプリント配線板であってもよい。本発明のプリント配線板は、硬質の絶縁基板を有するリジッドプリント配線板であってもよく、また、柔軟な絶縁基板を有するフレキシブルプリント配線板であってもよい。さらに、絶縁基板が硬質の部分と柔軟な部分を有するフレックスリジッドプリント配線板であってもよい。

実施例

[0085] 次に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。実施例、比較例で用いた各材料等は下記のとおりにある。

[0086] <成分A：スチレン系エラストマー>

A-1：アミン変性された水素添加スチレン系エラストマー（タフテックMP10、スチレン比率30%、旭化成社製）

A-2：マレイン酸変性された水素添加スチレン系エラストマー（タフテックM1913、スチレン比率30%、旭化成社製）

A-3：水素添加スチレン系エラストマー（タフテックH1221、スチレン比率12%、旭化成社製）

A-4：水素添加スチレン系エラストマー（タフテックH1041、スチレン比率30%、旭化成社製）

A-5：水素添加スチレン系エラストマー（タフテックH1043、スチレン比率67%、旭化成社製）

[0087] <成分B：変性ポリフェニレンエーテル樹脂>

B-1：両末端にメタクリロイル基を有する変性ポリフェニレンエーテル樹

脂 (NORYL SA9000、数平均分子量2300、ガラス転移温度160℃、SABIC社製)

<成分C：エポキシ樹脂>

C-1：ナフタレン型エポキシ樹脂 (HP4032D、エポキシ等量136～148g/eq、液状または結晶、DIC社製)

[0088] <成分D：有機過酸化物>

D-1：ジクミルペルオキシド (パーミクルD、半減期が1分間となるための分解温度が175℃、日油社製)

[0089] [接着剤組成物の調製]

表1に示す成分Aを、表1に示す質量部に従って、トルエン溶剤中に濃度25%になるように均一に溶解させる。その後、表1に示す他の各成分B～Dを、表1に示す質量部に従って均一に混合することにより、接着剤組成物を調製した。

[0090] [熱硬化型接着シートの作製]

得られた接着剤組成物を、乾燥後の厚さが25μmとなるように剥離ライナーに塗布した。次に85℃の乾燥機で2分間乾燥することにより、厚さが25μmの接着層を得た。次に前記接着層が露出している面に剥離ライナーを積層させ、熱硬化型接着シートを作製した。

[0091] 上記の方法で作成した接着層及び熱硬化型接着シートの物性の測定及び評価は、次の方法に基づいて行った。なお、特段の断りが無い限り、熱硬化型接着シートを用いる測定は積層されている剥離ライナーを剥離して行った。

[0092] <誘電率(Dk)>

実施例及び比較例で作製した熱硬化型接着シートを35mm×50mmのサイズに裁断したものを、180℃の条件で1時間硬化させ、評価用試験片を作製した。この評価用試験片について、誘電率測定装置(キーサイト社製、スプリットシリンダ共振器)を用い、測定温度23℃、50%RHの環境下で、測定周波数28GHzにおける誘電率(Dk)を求めた。結果を表1に示す。

[0093] <誘電正接 (D f) >

上述した誘電率 (D k) の測定と同様の方法で、評価用試験片について誘電正接 (D f) を求めた。結果を表 1 に示す。

[0094] <貯蔵弾性率 E' >

実施例及び比較例で作製した接着層を重ねあわせて厚さ 100 mm の接着層を作製した。次に、前記接着層をダンベルカッターを用いて J I S K 7 1 2 7 の試験片タイプ 5 の形状に打ち抜いたものを試験片とした。得られた試験片に対し、引張粘弾性試験機 (レオメトリックス社製、商品名: R S A - 1 1) を用い、下記の条件にて貯蔵弾性率 E' を測定した。結果を表 1 に示す。

- ・荷重モード: s i n 波 (荷重変化周波数 3. 5 H z)
- ・引張歪み: 0. 1 %
- ・昇温速度: 5 °C / 分

[0095] <ポリイミドに対する初期接着力>

実施例及び比較例で作製した熱硬化型接着シートの両面を、ポリイミドフィルム (東レ・デュポン社製、カプトン 100 H) に 23 °C 50 % R H の環境下で貼り合わせ、試験片を作製した。前記試験片を 20 mm × 70 mm のサイズに裁断し 2 k g ロールで 1 往復加圧し、23 °C 50 % R H の環境下で 1 時間養生したものを評価用試験片とした。

[0096] 前記の評価用試験片の片面のポリイミドフィルムを S U S 板 (30 mm × 130 mm) に固定した。引張試験機 (株式会社エーアンドディー社製 R T H - 1 3 1 0) にて、前記の評価用試験片の前記 S U S 板に固定していない方のポリイミドフィルムの端部をチャッキングし、前記引張試験機を用いて、90 度方向に試験速度 50 mm / m i n で引張試験をした。このときに得られる値を、熱硬化型接着シートの初期接着力とした。結果を表 1 に示す。

[0097] <熱硬化型接着シートの硬化後の T 字ピール接着力>

実施例及び比較例で作製した熱硬化型接着シートの両面を、ポリイミドフィルム (東レ・デュポン社製、カプトン 100 H) に 23 °C 50 % R H の環

境下で貼り合わせ、試験片を作製した。前記試験片に対し、熱プレス機を用い、180℃で加熱しながら4.0MPaで10分間加圧した。その後、180℃の乾燥機で50分間加熱して試験片を硬化し、評価用試験片を作製した。

[0098] 前記試験片を10mm×100mmのサイズに裁断し、引張試験機（株式会社エーアンドディー社製RTH-1310）にて、前記試験片の両面に貼り合わされているポリイミドフィルムの端部をそれぞれチャッキングし、前記引張試験機を用いて、T字方向に試験速度300mm/minで引張試験をした。このときに得られる値を、熱硬化型接着シートの硬化後のT字ピール接着力とした。結果を表1に示す。

[0099] <硬化率>

実施例及び比較例で作製した接着層の硬化物の硬化率とは、ゲル分率で表され、下記の方法に従って測定することができる。

実施例及び比較例で作製した接着層を180℃で60分間加熱し、硬化物とした。次に前記硬化物を290℃で10分間加熱し、試験片とした。前期試験片を23℃に調整されたトルエン溶液へ24時間浸漬し、上記溶媒中に残存した前記試験片の乾燥後の質量と、トルエン浸漬前の試験片の質量とを用いて以下の式に基づいて算出した値をさす。

[0100] ゲル分率（質量％）＝ {（トルエンに浸漬後溶解せずに残存した試験片の乾燥後質量）／（トルエン浸漬前の接着層の質量）} × 100

結果を表1に示す。

[0101] <位置決め性>

実施例及び比較例で作製した熱硬化型接着シートの片側の剥離ライナーを剥離し、ポリイミドフィルム上に置く。次に前記熱硬化型接着シートの片側に剥離ライナーが積層されている状態で、ポリイミドフィルムに対して前記熱硬化型接着シートをすべらせたり再剥離したりして位置決めができるかどうかを下記基準に従って評価した。結果を表1に示す。

○：ポリイミドフィルムに対し接着せず、かつすべらせることができ、位

置決めを行うことができた。

△：ポリイミドフィルムに対し接着し、すべらせることはできないが、剥離の際に糊残りせず位置決めを行うことができた。

×：ポリイミドフィルムに対し接着し、すべらせることはできず、剥離の際に糊残りしたため、位置決めに適当でなかった。

[0102] <リフロー耐熱性>

実施例及び比較例で作製した熱硬化型接着シートの両面をポリイミドまたは銅箔に貼り合わせ、180℃で60分間加熱して硬化物を作製した。次に前記硬化物を260℃または290℃で15分間加熱し、試験片とした。前記試験片の外観を確認し、下記基準に従って目視で評価した。結果を表1に示す。

- ：試験片の外観に変化なし
- △：試験片に膨れが発生した
- ×：試験片に樹脂流動が発生した

[0103] 前記リフロー耐熱性の結果より、下記の基準に従ってリフロー耐熱性の合格判断をした。結果を表1に示す。

合格：260℃と290℃の加熱前後で試験片に膨れもしくは樹脂流動は発生しなかった。又は、260℃の加熱前後で試験片に膨れもしくは樹脂流動は発生しなかったが、290℃の加熱後に試験片の膨れもしくは樹脂流動が発生した。

不合格：260℃と290℃の加熱前後で試験片に膨れや樹脂流動が発生した。

[0104]

[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	比較例1	比較例2
成分A	A-1 (スチレン比率30%)	86.5	0	0	0	0	0	0	0
	A-2 (スチレン比率30%)	0	90	0	0	0	0	0	0
	A-3 (スチレン比率12%)	0	0	65	35	65	45	82	100
	A-4 (スチレン比率30%)	0	0	17.75	47.75	0	0	0	0
	A-5 (スチレン比率67%)	0	0	0	0	18	38	0	0
成分B	B-1	9.5	0	13.25	13.25	13	13	14	0
成分C	C-1	2	10	2	2	2	2	2	0
成分D	D-1	2	0	2	2	2	2	2	0
合計 [質量部]		100	100	100	100	100	100	100	100
誘電率 (D k)		2.12	2.22	2.30	2.69	2.20	2.29	2.10	2.08
誘電正接 (D f)		0.0013	0.0022	0.0015	0.00076	0.0017	0.0011	0.0001	0.00063
貯蔵弾性率E' [Pa]		2.6×10 ⁸	5.4×10 ⁷	6.4×10 ⁶	1.3×10 ⁸	6.4×10 ⁶	2.1×10 ⁸	8.1×10 ⁶	1.1×10 ⁶
ポリイミドに対する初期接着力 [N/mm]		0	0	0.46	0.05	0.08	0	0.6	0.52
硬化後のT字ピール接着力 [N/mm]		0.25	1.07	0.57	0.31	0.68	0.26	1.18	0.33
硬化率 [%]		72	100	83	85	92	31	59	82
位置決め性		○	○	△	○	△	○	×	×
リフロー耐熱性	260℃/被着体: ポリイミド	○	○	○	○	○	○	○	×
	260℃/被着体: 銅箔	○	○	○	○	○	○	○	×
	290℃/被着体: ポリイミド	○	○	△	△	○	○	○	×
	290℃/被着体: 銅箔	△	△	○	○	○	○	○	×
	合否判断		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

[0105] 表1に示す結果から、実施例の熱硬化型接着シートは、位置決め性が良好で、かつ熱硬化後の接着性とリフロー耐熱性が良好であった。

[0106] 比較例1、2の結果から、スチレン比率が30%以上であるスチレン系エラストマー(A)を含有しない熱硬化型接着シートは、ポリイミドに対する初期接着力が高くなり、位置決め性が悪化した。

[0107] 比較例2の結果から、ポリフェニレンエーテル樹脂やエポキシ樹脂等の構造中に反応性を有する官能基を少なくとも2つ以上有する多官能樹脂を含有しない熱硬化型接着シートは、260℃以上の高温環境下において樹脂の流動性が高くなり、耐熱性を維持するのが困難であることがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] 接着剤組成物からなる接着層を有する熱硬化型接着シートであって、
- 前記接着層が、前記接着剤組成物100質量部に対して、スチレン系エラストマーを75～90質量部含有し、
- 前記スチレン系エラストマーは、スチレン比率が30%以上であるスチレン系エラストマー（A）を少なくとも含有し、
- 前記接着層が、構造中に反応性を有する官能基を少なくとも2つ以上有する多官能樹脂を含有し、
- 前記熱硬化型接着シートの硬化物は、23℃、50%RH、周波数28GHzにおける誘電率が1.0～3.0である、熱硬化型接着シート。
- [請求項2] 前記スチレン系エラストマーは、スチレン比率が30%未満であるスチレン系エラストマー（B）を含有する、請求項1に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項3] 前記スチレン系エラストマー（A）の含有量が、前記接着剤組成物100質量部に対して5質量部以上である、請求項1又は2に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項4] 前記スチレン系エラストマー（B）の含有量が、前記接着剤組成物100質量部に対して35質量部以上である、請求項2に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項5] 前記多官能樹脂として、末端に重合性基を有する変性ポリフェニレンエーテル樹脂を、前記接着剤組成物100質量部に対して5～20質量部含有する、請求項1又は2に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項6] 前記多官能樹脂として、エポキシ樹脂を、前記接着剤組成物100質量部に対して1～15質量部含有する、請求項1又は2に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項7] 有機過酸化物を前記接着剤組成物100質量部に対して0.1～1

- 0質量部含有する、請求項1又は2に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項8] 前記接着層の30°Cにおける貯蔵弾性率 E' が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9$ Paである、請求項1又は2に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項9] 前記熱硬化型接着シートのポリイミドに対する初期接着力が0.5 N/mm以下である、請求項1又は2に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項10] 前記熱硬化型接着シートをポリイミドに貼付し、硬化させた後のT字ピール接着力が0.25 N/mm以上である、請求項1又は2に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項11] プリント配線板に用いられる、請求項1又は2に記載の熱硬化型接着シート。
- [請求項12] 請求項1又は2に記載の熱硬化型接着シートの硬化物を含むプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 7/35</i> (2018.01)i; <i>C09J 153/02</i> (2006.01)i; <i>C09J 163/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 171/12</i> (2006.01)i; <i>H05K 1/03</i> (2006.01)i FI: C09J7/35; C09J153/02; C09J171/12; C09J163/00; H05K1/03 610H		
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) C09J1/00-201/10; 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	WO 2021/024364 A1 (DEXERIALS CORPORATION) 11 February 2021 (2021-02-11) claim 8, paragraphs [0014], [0016], [0032], [0038]-[0044], [0046], [0055], table 1, experimental examples 3, 4, fig. 5	1, 3, 5-12
Y		2-12
X	WO 2022/255078 A1 (NAMICS CO.) 08 December 2022 (2022-12-08) claims 1, 9-10, paragraphs [0038], [0045], [0085], [0089], [0101], examples 1, 6	1-12
Y		2-12
X	WO 2022/004476 A1 (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 06 January 2022 (2022-01-06) claims 1, 13, paragraph [0075], tables 1-3, example 11	1, 3, 6, 8-12
A	CN 113969122 A (HAISO TECH. CO., LTD.) 25 January 2022 (2022-01-25) claim 1, example 3	1-12
P, X	JP 2023-70763 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 22 May 2023 (2023-05-22) claims 1, 6, paragraphs [0037]-[0044], tables 1, 3, examples 2-3, 5-8	1, 3, 7-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 17 May 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
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/JP2024/010925

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/024364	A1	11 February 2021	US 2022/0267650 A1 claim 8, paragraphs [0020]- [0022], [0038], [0039], [0044]- [0057], [0062], [0063], [0098], table 1, examples 3, 4, fig. 5 CN 114174457 A KR 10-2022-0025000 A	
WO	2022/255078	A1	08 December 2022	TW 202313831 A	
WO	2022/004476	A1	06 January 2022	CN 115996999 A TW 202208577 A	
CN	113969122	A	25 January 2022	(Family: none)	
JP	2023-70763	A	22 May 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 7/35(2018.01)i; C09J 153/02(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 171/12(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C09J7/35; C09J153/02; C09J171/12; C09J163/00; H05K1/03 610H		
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）） C09J1/00-201/10; 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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	WO 2021/024364 A1（デクセリアルズ株式会社）11.02.2021（2021-02-11） 請求項8、[0014][0016][0032][0038]-[0044][0046][0055]、表1、実験例3-4、図5	1,3,5-12
Y		2-12
X	WO 2022/255078 A1（ナミックス株式会社）08.12.2022（2022-12-08） 請求項1,9-10、[0038][0045][0085][0089][0101]、実施例1,6	1-12
Y		2-12
X	WO 2022/004476 A1（信越ポリマー株式会社）06.01.2022（2022-01-06） 請求項1,13、[0075]、表1-3、実施例11	1,3,6,8-12
A	CN 113969122 A（HAISO TECH CO LTD）25.01.2022（2022-01-25） 請求項1、実施例3	1-12
P, X	JP 2023-70763 A（信越化学工業株式会社）22.05.2023（2023-05-22） 請求項1,6、[0037]-[0044]、表1,3、実施例2-3,5-8	1,3,7-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 17.05.2024	国際調査報告の発送日 28.05.2024	
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） 澤村 茂実 4F 9158 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

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/JP2024/010925

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/024364	A1	11.02.2021	US	2022/0267650	A1	
				Claim 8, [0020]-[0022] [0038]-[0039][0044]- [0057][0062]-[0063] [0098], TABLE 1, Examples 3-4, FIG.5			
				CN	114174457	A	
				KR	10-2022-0025000	A	

WO	2022/255078	A1	08.12.2022	TW	202313831	A	

WO	2022/004476	A1	06.01.2022	CN	115996999	A	
				TW	202208577	A	

CN	113969122	A	25.01.2022	(ファミリーなし)			

JP	2023-70763	A	22.05.2023	(ファミリーなし)			
