

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7156267号  
(P7156267)

(45)発行日 令和4年10月19日(2022.10.19)

(24)登録日 令和4年10月11日(2022.10.11)

(51)国際特許分類 F I  
 C 0 9 J 167/00 (2006.01) C 0 9 J 167/00  
 C 0 9 J 163/00 (2006.01) C 0 9 J 163/00  
 C 0 9 J 7/35 (2018.01) C 0 9 J 7/35  
 H 0 5 K 1/03 (2006.01) H 0 5 K 1/03 6 5 0

請求項の数 3 (全22頁)

(21)出願番号	特願2019-508607(P2019-508607)	(73)特許権者	000003160 東洋紡株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号
(86)(22)出願日	平成30年1月22日(2018.1.22)	(72)発明者	園田 遼 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋 紡株式会社内
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/001765	(72)発明者	伊藤 武 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋 紡株式会社内
(87)国際公開番号	WO2018/179707	審査官	高崎 久子
(87)国際公開日	平成30年10月4日(2018.10.4)		
審査請求日	令和3年1月12日(2021.1.12)		
(31)優先権主張番号	特願2017-62976(P2017-62976)		
(32)優先日	平成29年3月28日(2017.3.28)		
(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】 カルボン酸基含有ポリエステル系接着剤組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)およびエポキシ樹脂(B)を含む接着剤組成物であって、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)は、ガラス転移温度(Tg)が40~90、酸価が1~30mg KOH/gであり、かつ共重成分として高分子ポリオール(A1)と、高分子ポリオール(A1)とは異なる高分子ポリオール(A2)およびテトラカルボン酸二無水物を含み、前記高分子ポリオール(A1)および前記高分子ポリオール(A2)がポリエステルポリオールであり、前記高分子ポリオール(A1)の数平均分子量(Mn1)が10,000以上50,000以下であり、前記高分子ポリオール(A2)の数平均分子量(Mn2)が1,000以上10,000未満であり、前記Mn1と前記Mn2との差が2,000以上であることを特徴とする接着剤組成物。

10

【請求項2】

請求項1に記載の接着剤組成物の硬化物を含有する接着シート。

【請求項3】

請求項2に記載の接着シートを構成要素として含むプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は各種プラスチックフィルム、銅、アルミ、ステンレス鋼などの金属、ガラスエポキシへの接着性、耐ハンダ性およびシートライフに優れた接着剤組成物、接着シートお

20

よびこれを構成要素として含むプリント配線板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、様々な分野で接着剤は使用されているが、使用目的の多様化により、従来使用されてきた接着剤よりも各種プラスチックフィルムや、金属、ガラスエポキシ等への接着性、耐湿熱性など、更なる高性能化が求められている。たとえば、フレキシブルプリント配線板（以下FPCと略することがある）をはじめとする回路基板用の接着剤には接着性、加工性、電気特性、保存性が求められる。従来、この用途には、エポキシ/アクリルブタジエン系接着剤、エポキシ/ポリビニルブチラール系接着剤などが使用されている。

【0003】

特に、近年では鉛フリーハンダへの対応やFPCの使用環境から、より高度な耐熱性を有する接着剤が求められている。また、配線の高密度化、FPC配線板の多層化、作業性から、高湿度下での耐ハンダ性が強く求められている。これらの課題に対し、特定のポリエステル、或いはポリエステル・ポリウレタンとエポキシ樹脂を主成分とする接着剤用樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これらの組成物は配合後のポットライフや塗工・乾燥後のシートライフが乏しく常温での流通が困難である可能性がある（たとえば特許文献1～2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2010-84005号公報  
特開2009-096939号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題はこれら従来の接着剤が抱えている各問題点を改良することであり、各種プラスチックフィルムや、銅、アルミ、ステンレス鋼などの金属、ガラスエポキシへの良好な接着性を維持しつつ、高湿度下での鉛フリーハンダにも対応できる高度の耐湿熱性（耐ハンダ性）に優れかつシートライフに優れたカルボン酸基含有ポリエステル系接着剤組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下の構成からなる。

【0007】

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂（A）および分子内に2個以上のグリシジル基を有する化合物（B）を含む接着剤組成物であって、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂（A）は、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が40～90、酸価が1～30mg KOH/gであり、かつ共重合成分として高分子ポリオール（A1）と、高分子ポリオール（A1）とは異なる高分子ポリオール（A2）およびテトラカルボン酸二無水物を含むことを特徴とする接着剤組成物。

【0008】

高分子ポリオール（A1）および/または高分子ポリオール（A2）が、ポリエステルポリオールであることが好ましい。

【0009】

前記接着剤組成物の硬化物を含む接着シート。該接着シートを構成要素として含むプリント配線板。

【発明の効果】

【0010】

本発明のカルボン酸基含有ポリエステル系接着剤組成物は、各種プラスチックフィルム

10

20

30

40

50

や、銅、アルミ、ステンレス鋼などの金属、ガラスエポキシへの良好な接着性を維持しつつ、高湿度下での鉛フリーハンダにも対応できる高度の耐湿熱性（耐ハンダ性）に優れかつシートライフに優れる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

<高分子ポリオール（A1）>

高分子ポリオール（A1）のガラス転移温度は特に限定されないが、0以上であることが好ましく、より好ましくは5以上である。ガラス転移温度が低すぎると接着剤組成物のタックが強くなり、貼り合わせ時に気泡をかみ込み不良となりやすい。また、90以下であることが好ましく、より好ましくは80以下であり、さらに好ましくは75

10

【0012】

高分子ポリオール（A1）の酸価（mg KOH/g）は特に限定されないが、0.1以上であることが好ましく、より好ましくは0.3以上であり、さらに好ましくは1以上である。小さすぎると架橋が不十分となり、耐湿熱性が低下することがある。また、10以下であることが好ましく、より好ましくは8以下であり、さらに好ましくは6以下である。大きすぎるとテトラカルボン酸二無水物による酸付加鎖延長ができなくなることがある。そのため、架橋密度が高くなり、接着剤組成物から得られる塗膜が硬くなるため、密着力が低下する傾向がある。

20

【0013】

高分子ポリオール（A1）の数平均分子量（Mn1）は特に限定されないが、10,000以上であることが好ましくは、より好ましくは11,000以上であり、さらに好ましくは12,000以上である。Mn1が10,000未満であると架橋密度が高くなり、接着剤組成物から得られる塗膜が硬くなるため、密着力が低下する傾向がある。加えて、耐加湿ハンダ時に発生する水蒸気の応力を緩和しにくくなるため、耐加湿ハンダ性が悪化する傾向もある。また、Mn1は50,000以下であることが好ましく、40,000以下であることがより好ましく、30,000以下であることがさらに好ましい。大きすぎると架橋が不十分となり、耐熱性が低下することがある。高分子ポリオール（A1）の数平均分子量（Mn1）は、高分子ポリオール（A2）の数平均分子量（Mn2）やテトラカルボン酸二無水物の分子量よりも大きいことが好ましく、共重合成分のなかで最大であることがより好ましい。

30

【0014】

<高分子ポリオール（A2）>

高分子ポリオール（A2）は、高分子ポリオール（A1）とは異なるポリオールである。高分子ポリオール（A1）と異なるとは、少なくとも組成または物性のいずれかが異なることをいう。高分子ポリオール（A2）の数平均分子量（Mn2）は、好ましくは1,000以上であり、より好ましくは1,500以上である。1,000未満であると高分子ポリオール（A2）同士で結合を作りやすくなるため、低分子量かつ高酸価となりやすく、塗膜が脆くなり脆化が問題となる懸念がある。また、10,000未満が好ましく、より好ましくは8,000以下であり、さらに好ましくは7,000以下であり、特に好ましくは5,000以下である。10,000以上ではテトラカルボン酸二無水物による酸付加鎖延長ができなくなることがある。

40

【0015】

高分子ポリオール（A1）の数平均分子量（Mn1）と、高分子ポリオール（A2）の数平均分子量（Mn2）の差は特に限定されないが、2,000以上であることが好ましく、より好ましくは、3,000以上であり、さらに好ましくは4,000以上である。前記分子量の差を設けることで、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂（A）の相溶性、耐ハンダ性の向上を達成することができる。すなわち、高分子ポリオール（A1）または（A2）の一方を長鎖ブロックとして高分子量化することで耐ハンダ性評価時に発生する応

50

力を緩和することができる。また、他方を短鎖ブロックとすることによってカルボン酸基量を調節することができるため、耐ハンダ性を付与することが可能となる。これにより、耐ハンダ性の向上を達成することができる。分子量の差の上限は特に限定されないが、40,000以下であることが好ましく、より好ましくは30,000以下であり、さらに好ましくは20,000以下である。

**【0016】**

高分子ポリオール(A2)の酸価(mg KOH/g)は特に限定されないが、0.1以上であることが好ましく、より好ましくは0.3以上であり、さらに好ましくは1以上である。小さすぎると耐ハンダ性に劣ることがある。また、10以下であることが好ましく、より好ましくは8以下であり、さらに好ましくは6以下である。高すぎるとテトラカルボン酸二無水物による酸付加鎖延長ができなくなることがある。

10

**【0017】**

高分子ポリオール(A2)のガラス転移温度は特に限定されないが、-20以上であることが好ましく、より好ましくは-10以上であり、さらに好ましくは0以上であり、ことさら好ましくは10以上であり、特に好ましくは20以上であり、最も好ましくは30以上である。ガラス転移温度が低すぎると接着剤組成物のタックが強くなりやすく、貼り合わせ時に気泡をかみ込み不良となりやすい。また、80以下であることが好ましく、より好ましくは70以下である。ガラス転移温度が高すぎると塗膜が脆くなり、脆化が問題となる懸念がある。

**【0018】**

高分子ポリオール(A1)および/または高分子ポリオール(A2)は、特に限定されないが、ポリエステルポリオールであることが好ましい。

20

**【0019】****<ポリエステルポリオール>**

ポリエステルポリオールは、ポリカルボン酸成分とポリオール成分からなるものであることが好ましい。ポリエステルポリオールを構成するポリカルボン酸成分として、全ポリカルボン酸を100モル%としたときに、芳香族ジカルボン酸を60モル%以上含有するものであることが好ましい。より好ましくは70モル%以上であり、さらに好ましくは80モル%以上であり、100モル%であっても差し支えない。少なすぎると塗膜の凝集力が弱く、各種基材への接着強度が低下することがある。

30

**【0020】**

芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されず、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、ジフェン酸を挙げることができる。また、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸などのスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸、およびそれらの金属塩、アンモニウム塩などのスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸を挙げることができる。これらを単独で、または2種以上を併用できる。なかでもテレフタル酸、イソフタル酸、およびその混合物が塗膜の凝集力を上げる点で特に好ましい。

**【0021】**

その他のポリカルボン酸成分としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸およびその酸無水物などの脂環族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸を挙げることができる。また、5-ヒドロキシイソフタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシフェニルアルコール、p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4,4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)パレリック酸等の分子構造の中に水酸基とカルボキシル基を有するオキシカルボン酸化合物も使用することができる。

40

**【0022】**

ポリエステルポリオールを構成するポリオール成分として、全ポリオールを100モル

50

%としたときに、グリコール成分が90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましく、100モル%であっても差し支えない。

【0023】

グリコール成分は脂肪族グリコール、脂環族グリコール、芳香族含有グリコール、またはエテル結合含有グリコールが好ましい。脂肪族グリコールの例としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール(DMH)、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ジメチロールヘプタン、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール等を挙げることができる。脂環族グリコールの例としては、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメチロール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、等を挙げることができる。エテル結合含有グリコールの例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメレングリコール、ネオペンチルグリコールエチレンオキサイド付加物、ネオペンチルグリコールプロピレンオキサイド付加物が挙げられる。芳香族含有グリコールの例としてはパラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1,4-フェニレングリコール、1,4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物等の、ビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ1~数モル付加して得られるグリコール類等を例示できる。これらを単独で、または2種以上を併用できる。なかでも脂肪族グリコールが好ましく、エチレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、または1,6-ヘキサジオールがより好ましい。

【0024】

ポリエステルポリオールには、必要により分岐骨格を導入する目的で、ポリカルボン酸成分および/またはポリオール成分に3官能以上の成分を共重合しても良い。共重合する場合は、全ポリカルボン酸成分および全ポリオール成分それぞれ100モル%としたとき、0.1モル%以上が好ましく、0.5モル%以上がより好ましく、5モル%以下が好ましく、3モル%以下がより好ましい。上記範囲内とすることで、特に硬化剤と反応させて硬化塗膜を作製する場合、分岐骨格を導入することができ、樹脂の末端基濃度(反応点)が増え、架橋密度が高い、強度な塗膜を得ることができる。また、5モル%を越えると塗膜の破断点伸度などの力学物性の低下が生じることがあり、重合中にゲル化を起こす可能性がある。

【0025】

3官能以上のポリカルボン酸成分の例としては、トリメリット酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸(PMDA)、オキシジフタル酸二無水物(ODPA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、4,4'-(ヘキサフロロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA)、2,2'-ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物(BSAA)などの化合物等が挙げられる。一方、3官能以上のポリオールの例としてはグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0026】

10

20

30

40

50

ポリエステルポリオールに酸価を導入していても良い。ポリエステルポリオールの酸価は10 mg KOH / g 以下が好ましく、8 mg KOH / g 以下がより好ましい。高すぎるとテトラカルボン酸二無水物による酸付加鎖延長ができなくなることがある。また、0.1 mg KOH / g 以上が好ましく、0.3 mg KOH / g 以上がより好ましい。低すぎると架橋が不十分となり、耐湿熱性が低下することがある。

#### 【0027】

酸価を導入する方法としては、重合後に酸付加によってカルボン酸をポリエステルポリオールに導入する方法が挙げられる。酸付加にモノカルボン酸、ジカルボン酸、3官能以上のポリカルボン酸化合物を用いると、エステル交換により分子量の低下が起こる可能性があるため、少なくともカルボン酸無水物基を一個有する化合物を用いることが好ましい。カルボン酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、オルソフタル酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸(PMDA)、オキシジフタル酸二無水物(ODPA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、4,4'-(ヘキサフロロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA)、2,2'-ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物(BSAA)などが挙げられる。

10

#### 【0028】

<テトラカルボン酸二無水物>

20

テトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族テトラカルボン酸二無水物または脂環族テトラカルボン酸二無水物が挙げられ、芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。具体的には、例えば、無水ピロメリット酸(PMDA)、オキシジフタル酸二無水物(ODPA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、4,4'-(ヘキサフロロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA)、2,2'-ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物(BSAA)が挙げられ、これらを単独で、または2種以上を併用することができる。なかでも無水ピロメリット酸が好ましい。

30

#### 【0029】

<カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)>

本発明のカルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)のガラス転移温度は、40 以上であることが必要である。好ましくは45 以上であり、より好ましくは50 以上である。ガラス転移温度が低すぎると接着剤組成物のタックが強くなり、貼り合わせ時に気泡をかみ込み不良となりやすくなることやシートライフが不足する。また、90 以下であることが必要である。好ましくは85 以下であり、より好ましくは80 以下である。ガラス転移温度が高すぎると塗膜が脆くなり、脆化が問題となる懸念がある。

#### 【0030】

本発明のカルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)の酸価は、1 mg KOH / g 以上であることが必要である。好ましくは5 mg KOH / g 以上であり、より好ましくは10 mg KOH / g 以上である。また、30 mg KOH / g 以下であることが必要である。好ましくは28 mg KOH / g 以下であり、より好ましくは25 mg KOH / g 以下である。酸価が小さすぎると架橋不足で十分な耐ハンダ性が得られないことがあり、酸価が高すぎると架橋密度が高くなりすぎて硬化塗膜が硬くなり、接着性が低下することがある。また、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)を溶剤に溶解したワニスの保存安定性が低下し、また架橋反応が常温下で進行し易く、安定したシートライフが得られないことがある。

40

#### 【0031】

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)は、共重合成分として前記高分子ポリオール(A1)、高分子ポリオール(A2)およびテトラカルボン酸二無水物とを含む樹脂であ

50

る。好ましくはカルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)の数平均分子量( $M_n3$ )が、高分子ポリオール(A1)の数平均分子量( $M_n1$ )の1.7倍以下のものである。すなわち $M_n3 / M_n1 = 1.7$ である。より好ましくは1.6倍以下である。1.7倍を超える場合は分子量の差が小さい、またはテトラカルボン酸二無水物の量が過剰であることが考えられる。そのため、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)のカルボン酸基含有量が不足して耐ハンダ性が低下したり、硬化塗膜の弾性率が高くなり過ぎて、接着性が低下しやすくなる。 $M_n3 / M_n1$ の下限は0.8倍以上であることが好ましく、より好ましくは0.9倍以上であり、さらに好ましくは1.0倍以上である。小さすぎると高分子ポリオール(A2)と鎖延長剤(テトラカルボン酸二無水物)のみの反応が多く起こっている可能性があるため、高分子ポリオール(A1)のブロックが十分にカルボン酸二無水物と反応せず、耐ハンダ性不足となる可能性がある。なお、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)は、上記数平均分子量( $M_n3 / M_n1$ )の範囲内であれば、高分子ポリオール(A1)とカルボン酸二無水物のみの樹脂や、高分子ポリオール(A2)とカルボン酸二無水物のみの樹脂が含まれていても差し支えない。

10

#### 【0032】

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)における、高分子ポリオール(A1)と高分子ポリオール(A2)の共重合比率は、高分子ポリオール(A1)100質量部に対して、高分子ポリオール(A2)は5質量部以上であることが好ましく、より好ましくは10質量部以上であり、さらに好ましくは20質量部以上である。また、50質量部以下が好ましく、より好ましくは40質量部以下であり、さらに好ましくは30質量部以下である、多すぎると耐加湿ハンダ性が不足することがあり、少なすぎるとテトラカルボン酸無水物と反応できる末端が少なくなり、耐熱性不足となることがある。

20

#### 【0033】

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)における、高分子ポリオール(A1)とテトラカルボン酸二無水物の共重合比率は、高分子ポリオール(A1)100質量部に対して、テトラカルボン酸二無水物0.5質量部以上であることが好ましく、より好ましくは1質量部以上であり、さらに好ましくは2質量部以上である。また、10質量部以下が好ましく、より好ましくは8質量部以下であり、さらに好ましくは5質量部以下である、少なすぎると架橋が不足し耐熱性不足となることがあり、多すぎると塗膜が硬くなり、十分な密着性が得られないことがある。

30

#### 【0034】

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)における、高分子ポリオール(A1)の共重合量は30質量%以上であることが好ましく、より好ましくは40質量%以上であり、さらに好ましくは50質量%以上である。高分子ポリオール(A1)の共重合量を増やすことにより、耐加湿ハンダ性の向上が期待できる。また、90重量%以下であることが好ましく、より好ましくは85質量%以下であり、さらに好ましくは80質量%以下である。多すぎると高分子ポリオール(A2)やテトラカルボン酸二無水物の共重合量が低下し、耐ハンダ性や接着性が低下することがある。

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)の製造方法は、特に限定されないが、好ましくは溶液重合もしくは熔融重合、さらに好ましくは溶液重合であることが望ましい。

40

#### 【0035】

<エポキシ樹脂(B)>

エポキシ樹脂(B)は、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)のカルボキシル基と硬化反応して、架橋するものであれば特に限定されないが、一分子中にエポキシ基を複数有する多官能エポキシ樹脂であることが好ましい。多官能エポキシ樹脂を用いることで接着剤組成物から得られる硬化塗膜は3次元架橋を形成しやすく耐熱性を向上することが可能となる。多官能エポキシ樹脂として、例えばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂やジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂やフェノールノボラック型エポキシ樹脂であると、硬化塗膜の架橋密度を下げて剥離時の応力を緩和させることができるため耐

50

ハンダ特性が向上する。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、D I C社製のY D C N - 7 0 0等が挙げられる。一方、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂であると、ジシクロペンタジエン骨格が剛直であるため、硬化塗膜の吸湿性が極めて小さくなり、硬化塗膜の架橋密度を下げて、剥離時の応力を緩和させることができる。そのため、耐ハンダ性が向上する。ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂の市販品としてはD I C社製H P 7 2 0 0シリーズが挙げられる。これらを単独でまたは2種以上を併用することができる。

#### 【0036】

さらに、上記多官能エポキシ樹脂に加え、窒素原子を含有するエポキシ樹脂を使用することもできる。窒素原子を含有するエポキシ樹脂を併用すると、比較的低い温度の加熱で接着剤組成物の塗膜を半硬化状態（以下、Bステージと呼ぶことがある。）にすることができ、かつBステージフィルムの流動性を抑えて接着操作における作業性を向上させることができる傾向にある。またBステージフィルムの発泡を抑える効果が期待できるため好ましい。窒素原子を含有するエポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサノン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシレンジアミン等のグリシジルアミン系などが挙げられる。これら窒素原子を含有するエポキシ樹脂の配合量はエポキシ樹脂（B）全体の20質量%以下であることが好ましい。配合量が20質量%より多くなると、過度に剛直性が高くなり、接着性が低下する傾向にあり、また、接着シート保存中に架橋反応が進み易く、シートライフが低下する傾向にある。より好ましい配合量の上限は10質量%、さらに好ましくは5質量%である。

#### 【0037】

本発明に用いるエポキシ樹脂（B）として、その他のエポキシ樹脂も併用することが出来る。例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテルタイプ、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステルタイプ、トリグリシジルイソシアヌレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の脂環族または脂肪族エポキシサイド等が挙げられ、一種単独で用いても二種以上を併用しても構わない。

#### 【0038】

エポキシ樹脂（B）は、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂（A）100質量部に対して2質量部以上であることが好ましく、より好ましくは5質量部以上である。また50質量部以下であることが好ましく、より好ましくは40質量部以下であり、さらに好ましくは30質量部以下である。少なすぎると硬化が不十分となり、接着性や耐湿熱性が低下することがあり、多すぎると未架橋のエポキシ樹脂が多くなり、耐ハンダ性が低下する。またカルボン酸とエポキシ基が反応する際に発生する水酸基により吸水率が增大し、耐湿熱性が悪化することがある。

#### 【0039】

本発明では、エポキシ樹脂（B）の硬化反応に、硬化触媒を使用することができる。例えば2 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、または1 - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物；トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N' - メチル - N - (2 - ジメチルアミノエチル)ピペラジン、1, 8 - ジアザビシクロ(5, 4, 0) - ウンデセン - 7, 1, 5 - ジアザビシクロ(4, 3, 0) - ノネン - 5、または6 - ジブチルアミノ - 1, 8 - ジアザビシクロ(5, 4, 0) - ウンデセン - 7等の三級アミン類及びこれらの三級アミン類をフェノール、オクチル酸、または四級化テトラフェニルボレート塩等でアミン塩にした化合物；トリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートまたはジアリルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のカチオン触媒；トリフェニルフォスフィン等が挙げられる。これらのうち1,

8 - ジアザピシクロ ( 5 , 4 , 0 ) - ウンデセン - 7 , 1 , 5 - ジアザピシクロ ( 4 , 3 , 0 ) - ノネン - 5 , または 6 - ジブチルアミノ - 1 , 8 - ジアザピシクロ ( 5 , 4 , 0 ) - ウンデセン - 7 等の三級アミン類及びこれらの三級アミン類をフェノール、オクチル酸、または四級化テトラフェニルボレート塩等でアミン塩にした化合物が熱硬化性、耐熱性、金属への接着性、および配合後の保存安定性の点で好ましい。硬化触媒の配合量はカルボン酸基含有ポリエステル樹脂 ( A ) 100 質量部に対して 0 . 01 ~ 1 . 0 質量部であることが好ましい。この範囲であればカルボン酸基含有ポリエステル樹脂 ( A ) とエポキシ樹脂 ( B ) の反応に対する触媒効果が一段と増し、強固な接着性能を得ることができる。

#### 【 0040 】

< 有機溶剤 >

本発明の接着剤組成物は、有機溶剤に溶解させて樹脂溶液にすることができる。有機溶剤は、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂 ( A ) を溶解させるものであれば、特に限定されず、エポキシ樹脂 ( B ) も溶解させるものがより好ましい。有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン系溶剤、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル等のエステル系溶剤、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等を使用することができ、これら 1 種または 2 種以上を併用することができる。なかでも芳香族系炭化水素とケトン系溶剤の混合溶剤が好ましく、トルエンとメチルエチルケトンの混合溶剤がより好ましい。

#### 【 0041 】

有機溶剤量は、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂 ( A ) 100 質量部に対して、50 質量部以上であることが好ましく、より好ましくは 70 質量部以上であり、さらに好ましくは 100 質量部以上である。また、700 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは 600 質量部以下であり、さらに好ましくは 500 質量部以下である。少なすぎると接着剤組成物の保存安定性が低下することがあり、多すぎると工業的に不利となり得る。

#### 【 0042 】

< その他の添加剤 >

本発明の接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに各種硬化性樹脂や添加剤を配合することができる。硬化性樹脂としてはフェノール系樹脂、アミノ樹脂、イソシアネート化合物、またはシランカップリング剤などが挙げられる。

#### 【 0043 】

フェノール系樹脂としては、例えばアルキル化フェノール類、クレゾール類のホルムアルデヒド縮合物を挙げることができる。具体的にはアルキル化 ( 例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル ) フェノール、p - t e r t - アミルフェノール、4 , 4 ' - s e c - ブチリデンフェノール、p - t e r t - ブチルフェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール、p - シクロヘキシルフェノール、4 , 4 ' - イソプロピリデンフェノール、p - ノニルフェノール、p - オクチルフェノール、3 - ペンタデシルフェノール、フェノール、フェニル - o - クレゾール、p - フェニルフェノール、キシレノールなどのホルムアルデヒド縮合物が挙げられる。これらを単独でまたは 2 種以上を併用することができる。

#### 【 0044 】

アミノ樹脂としては、例えば尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどのホルムアルデヒド付加物、さらにこれらの炭素原子数が 1 ~ 6 のアルコールによるアルキルエーテル化合物を挙げることができる。具体的にはメトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロール

10

20

30

40

50

N, N - エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどが挙げられる。好ましくはメトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアナミンであり、それぞれ単独または併用して使用することができる。

【 0 0 4 5 】

イソシアネート化合物としては芳香族、または脂肪族のジイソシアネート、3 価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化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あるいはこれらのイソシアネート化合物の 3 量体が挙げられる。さらにこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、またはトリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物等とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。

10

【 0 0 4 6 】

イソシアネート化合物としてはブロック化イソシアネートであってもよい。イソシアネートブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノール等のフェノール類；アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；エチレンクロルヒドリン、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類；t - ブタノール、t - ペタノールなどの第 3 級アルコール類； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -バレロラクタム、 $\delta$ -ブチロラクタム、 $\epsilon$ -プロピルラクタムなどのラクタム類が挙げられる。その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて得られる。

20

30

【 0 0 4 7 】

本発明の接着剤組成物には必要に応じてシランカップリング剤を配合しても良い。シランカップリング剤を配合することにより金属への接着性や耐熱性の特性が向上するため非常に好ましい。シランカップリング剤としては特に限定されないが、不飽和基を有するもの、グリシジル基を有するもの、アミノ基を有するものなどが挙げられる。不飽和基を有するシランカップリング剤としては、ビニルトリス( $\epsilon$ -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等を挙げることができる。グリシジル基を有するシランカップリング剤としては、 $\epsilon$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\epsilon$ -(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、 $\epsilon$ -(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を挙げることができる。アミノ基を有するシランカップリング剤としては、N -  $\epsilon$ -(アミノエチル)- $\epsilon$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N -  $\epsilon$ -(アミノエチル)- $\epsilon$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - フェニル- $\epsilon$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらのうち耐熱性の観点から $\epsilon$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\epsilon$ -(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、または $\epsilon$ -(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グリシジル基を有したシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤の配合量はカルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A) 100 質量部に対して 0.5 ~ 20 質量部であることが好ましい。シラ

40

50

ンカップリング剤の配合量が0.5質量部未満であると得られる接着剤組成物の耐熱性が不良となる場合があり、20質量部を越えると耐熱性不良や接着性不良となる場合がある。

【0048】

本発明の接着剤組成物には必要に応じ、臭素系、リン系、窒素系、水酸化金属化合物等の難燃剤、レベリング剤、顔料、染料等の添加剤を適宜配合することができる。

【0049】

<接着シート>

本発明において、接着シートとは、本発明の接着剤組成物を硬化させて得られる接着剤組成物の塗膜（以下、接着剤層ともいう）を含有するものである。接着シートは接着剤層によって基材を被接着材に接着させる機能を有する。接着シートの基材は、接着後、被接着材の保護層として機能する。また離型基材を使用すると、離型基材を離型して、さらに別の被接着材に接着剤層を転写することができる。接着シートは、接着剤組成物を基材または離型基材に塗布し、乾燥し、硬化することによって得られる。具体的な構成としては、基材/接着剤層、離型基材/接着剤層、離型基材/接着剤層/基材、離型基材/接着剤層/離型基材、等が挙げられる。また、場合によっては離型基材を剥離した接着剤層単独であってもよい。また、接着シートには、微量または少量の有機溶剤が含有されていてもよい。

10

【0050】

接着シートは、本発明の接着剤組成物を、常法に従い、各種基材に塗布し、溶剤の少なくとも一部を除去して乾燥させることにより得ることができる。また溶剤の少なくとも一部を除去して乾燥した後、接着剤層に離型基材を貼付けると、基材への裏移りを起こすことなく巻き取りが可能になり操作性に優れるとともに、接着剤層が保護されることから保存性に優れ、使用も容易である。また離型基材に塗布、乾燥した後、必要に応じて別の離型基材を貼付すれば、接着剤層そのものを他の基材に転写することも可能になる。

20

【0051】

基材としては、特に限定されるものではなく、フィルム状樹脂、金属板、金属箔、紙類等を挙げることができる。フィルム状樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、オレフィン系樹脂等を例示することができる。金属板および金属箔の素材としては、SUS、銅、アルミ、鉄、亜鉛等の各種金属、及びそれぞれの合金、めっき品等を例示することができる。紙類として上質紙、クラフト紙、ロール紙、グラシン紙等を例示することができる。また複合素材として、ガラスエポキシ等を例示することができる。基材と接着剤組成物との接着力、耐久性から、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、SUS鋼板、銅箔、アルミ箔、ガラスエポキシが好ましい。

30

【0052】

離型基材としては、特に限定されるものではなく、例えば、上質紙、クラフト紙、ロール紙、グラシン紙などの紙の両面に、クレー、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの目止剤の塗布層を設け、さらにその各塗布層の上にシリコン系、フッ素系、アルキド系の離型剤が塗布されたものが挙げられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-オレフィン共重合体、プロピレン-オレフィン共重合体等の各種オレフィンフィルム単独、及びポリエチレンテレフタレート等のフィルム上に上記離型剤を塗布したものが挙げられる。離型基材と接着剤層との離型力、シリコンが電気特性に悪影響を与える等の理由から、上質紙の両面にポリプロピレン目止処理しその上にアルキド系離型剤を用いたもの、またはポリエチレンテレフタレート上にアルキド系離型剤を用いたものが好ましい。

40

【0053】

接着剤組成物を基材または離型基材上にコーティングする方法としては、特に限定されず、コンマコーター、リバースロールコーター等が挙げられる。もしくは、必要に応じて、プリント配線板構成材料である圧延銅箔、またはポリイミドフィルムに直接もしくは転写法で接着剤層を設けることもできる。乾燥後の接着剤層の厚みは、必要に応じて、適宜

50

変更されるが、好ましくは5～200 $\mu\text{m}$ の範囲である。接着剤層の厚みが5 $\mu\text{m}$ 未満では、接着強度が不十分となることがある。200 $\mu\text{m}$ 超では乾燥が不十分で、残留溶剤が多くなり、プリント配線板製造のプレス時にフクレを生じるという問題点が挙げられる。乾燥条件は特に限定されないが、乾燥後の残留溶剤率は4質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。4質量%より大きくなると、プリント配線板プレス時に残留溶剤が発泡して、フクレを生じるという問題が生じる場合がある。

#### 【0054】

##### <プリント配線板>

本発明におけるプリント配線板は、接着シートを構成要素として含むものであり、より詳しくは導体回路を形成する金属箔と樹脂基材とから形成された積層体（金属箔/接着剤層/樹脂基材）を構成要素として含むものである。プリント配線板は、例えば、金属張積層体を用いてサブトラクティブ法などの従来公知の方法により製造される。必要に応じて、金属箔によって形成された導体回路を部分的、或いは全面的にカバーフィルムやスクリーン印刷インキ等を用いて被覆した、いわゆるフレキシブル回路板（FPC）、フラットケーブル、テープオートメーティッドボンディング（TAB）用の回路板などを総称している。

10

#### 【0055】

本発明のプリント配線板は、プリント配線板として採用され得る任意の積層構成とすることができる。例えば、基材フィルム層、金属箔層、接着剤層、およびカバーフィルム層の4層から構成されるプリント配線板とすることができる。また例えば、基材フィルム層、接着剤層、金属箔層、接着剤層、およびカバーフィルム層の5層から構成されるプリント配線板とすることができる。プリント配線板は必要に応じて補強材で補強することがあり、その場合、補強材、接着剤層が基材フィルム層の下に設けられる。

20

#### 【0056】

さらに、必要に応じて、上記のプリント配線板を2つもしくは3つ以上積層した構成とすることもできる。

#### 【0057】

本発明の接着剤組成物はプリント配線板の各接着剤層に好適に使用することが可能である。特に本発明の接着剤組成物を接着剤として使用すると、プリント配線板を構成する基材に対して高い接着性を有し、かつ鉛フリーハンダにも対応できる高度の耐熱性を付与することが可能である。特に耐ハンダ性を評価する高温領域において、樹脂と樹脂との化学架橋と共に樹脂と無機充填材との物理架橋をバランスよく付与することで、加湿状態での耐ハンダ性試験における水分の蒸発による衝撃で膨れや変形すること無しに、応力を緩和することが可能である。そのため、金属箔層とカバーフィルム層間の接着剤、および基材フィルム層と補強材層間の接着に適している。特に、SUS板やアルミ板のような金属補強材を使用した場合、加湿状態でのハンダづけの際、補強材側から水分は蒸発できない為、基材フィルム層と補強材層間の接着剤層に及ぶ衝撃は特に強大であり、そのような場合の接着に用いる接着剤組成物として好適である。

30

#### 【0058】

本発明に用いる無機充填材としては、特に制限はないが、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、酸化タンタル、ジルコニア、窒化ケイ素、チタン酸バリウム、炭酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛、酸化ガリウム、スピネル、ムライト、コーディエライト、タルク、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、チタン酸アルミニウム、イットリア含有ジルコニア、ケイ酸バリウム、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、ホウ酸亜鉛、チタン酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム、硫酸バリウム、有機ベントナイト、カーボンなどを使用することができ、これらは単独で用いても、二種以上併用してもかまわない。接着剤組成物の透明性、機械特性、耐熱性の観点からシリカが好ましく、特に3次元網目構造をとる煙霧状シリカが好ましい。また、疎水性を付与する上でモノメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、オクチルシラン、シリコーンオイル等で処理を行った

40

50

疎水性シリカの方が好ましい。無機充填材として煙霧状シリカを用いる場合、一次粒子の平均径は30 nm以下が好ましく、より好ましくは25 nm以下である。一次粒子の平均径が30 nmを超えると、粒子間や樹脂との相互作用が低下し耐熱性が低下する傾向にある。なお、ここで言う一次粒子の平均径とは走査型電子顕微鏡を用いて得た一次粒子像から無作為抽出した粒子100個の円相当直径の平均値である。

#### 【0059】

無機充填材の配合量はカルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)100質量部に対して10質量部以上が好ましく、より好ましくは13質量部以上であり、さらに好ましくは15質量部以上である。10質量部未満であると耐熱性を向上させる効果が発揮しない場合がある。また、50質量部以下であることが好ましく、より好ましくは45質量部以下であり、さらに好ましくは40質量部以下である。50質量部を越えると無機充填材の分散不良が生じたり溶液粘度が高くなりすぎて作業性に不具合が生じたり、または接着性が低下するおそれがある。

10

#### 【0060】

本発明のプリント配線板において、基材フィルムとしては、従来からプリント配線板の基材として使用されている任意の樹脂フィルムが使用可能である。基材フィルムの樹脂としては、ハロゲンを含む樹脂を用いてもよく、ハロゲンを含まない樹脂を用いてもよい。環境問題の観点から、好ましくは、ハロゲンを含まない樹脂であるが、難燃性の観点からは、ハロゲンを含む樹脂を用いることもできる。基材フィルムは、ポリイミドフィルムまたはポリアミドイミドフィルムであることが好ましい。

20

#### 【0061】

本発明に用いる金属箔としては、回路基板に使用可能な任意の従来公知の導電性材料が使用可能である。材質としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔、スチール箔、及びニッケル箔などを使用することができ、これらを複合した複合金属箔や亜鉛やクロム化合物など他の金属で処理した金属箔についても用いることができる。好ましくは、銅箔である。

#### 【0062】

金属箔の厚みについては特に限定はないが、好ましくは1 μm以上であり、より好ましくは、3 μm以上であり、さらに好ましくは10 μm以上である。また、好ましくは50 μm以下であり、より好ましくは30 μm以下であり、さらに好ましくは20 μm以下である。厚さが薄すぎる場合には、回路の十分な電气的性能が得られにくい場合があり、一方、厚さが厚すぎる場合には回路作製時の加工能率等が低下する場合がある。

30

#### 【0063】

金属箔は、通常、ロール状の形態で提供されている。本発明のプリント配線板を製造する際に使用される金属箔の形態は特に限定されない。ロール状の形態の金属箔を用いる場合、その長さは特に限定されない。また、その幅も特に限定されないが、250~1000 mm程度であるのが好ましい。

#### 【0064】

カバーフィルムとしては、プリント配線板用の絶縁フィルムとして従来公知の任意の絶縁フィルムが使用可能である。例えば、ポリイミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリイミド、ポリアミドイミドなどの各種ポリマーから製造されるフィルムが使用可能である。より好ましくは、ポリイミドフィルムまたはポリアミドイミドフィルムであり、さらに好ましくは、ポリイミドフィルムである。

40

#### 【0065】

カバーフィルムの素材樹脂としては、ハロゲンを含む樹脂を用いてもよく、ハロゲンを含まない樹脂を用いてもよい。環境問題の観点から、好ましくは、ハロゲンを含まない樹脂であるが、難燃性の観点からは、ハロゲンを含む樹脂を用いることもできる。

#### 【0066】

本発明のプリント配線板は、上述した各層の材料を用いる以外は、従来公知の任意のプロセスを用いて製造することができる。

50

## 【0067】

好ましい実施態様では、カバーフィルム層に接着剤層を積層した半製品（以下、「カバーフィルム側半製品」という）を製造する。他方、基材フィルム層に金属箔層を積層して所望の回路パターンを形成した半製品（以下、「基材フィルム側2層半製品」という）または基材フィルム層に接着剤層を積層し、その上に金属箔層を積層して所望の回路パターンを形成した半製品（以下、「基材フィルム側3層半製品」という）を製造する（以下、基材フィルム側2層半製品と基材フィルム側3層半製品とを合わせて「基材フィルム側半製品」という）。このようにして得られたカバーフィルム側半製品と、基材フィルム側半製品とを貼り合わせることにより、4層または5層のプリント配線板を得ることができる。

## 【0068】

基材フィルム側半製品は、例えば、（A）前記金属箔に基材フィルムとなる樹脂の溶液を塗布し、塗膜を初期乾燥する工程、（B）（A）で得られた金属箔と初期乾燥塗膜との積層物を熱処理・乾燥する工程（以下、「熱処理・脱溶剤工程」という）を含む製造法により得られる。

## 【0069】

金属箔層における回路の形成は、従来公知の方法を用いることができる。アクティブ法を用いてもよく、サブトラクティブ法を用いてもよい。好ましくは、サブトラクティブ法である。

## 【0070】

得られた基材フィルム側半製品は、そのままカバーフィルム側半製品との貼り合わせに使用されてもよく、また、離型フィルムを貼り合わせて保管した後にカバーフィルム側半製品との貼り合わせに使用してもよい。

## 【0071】

カバーフィルム側半製品は、例えば、カバーフィルムに接着剤を塗布して製造される。必要に応じて、塗布された接着剤における架橋反応を行うことができる。好ましい実施態様においては、接着剤層を半硬化させる。

## 【0072】

得られたカバーフィルム側半製品は、そのまま基材側半製品との貼り合わせに使用されてもよく、また、離型フィルムを貼り合わせて保管した後に基材フィルム側半製品との貼り合わせに使用してもよい。

## 【0073】

基材フィルム側半製品とカバーフィルム側半製品とは、それぞれ、例えば、ロールの形態で保管された後、貼り合わされて、プリント配線板が製造される。貼り合わせる方法としては、任意の方法が使用可能であり、例えば、プレスまたはロールなどを用いて貼り合わせることができる。また、加熱プレス、または加熱ロール装置を使用するなどの方法により加熱を行いながら両者を貼り合わせることもできる。

## 【0074】

基材フィルム側半製品、カバーフィルム側半製品、補強剤側半製品はいずれも、本発明におけるプリント配線板用積層体である。

## 【0075】

本発明の接着剤組成物はプリント配線板の各接着剤層に好適に用いられるが、各種基材への密着性、耐湿熱性に優れている為、プリント配線板以外にも、金属粉等の導電粉末を含有させることで電磁波シールド用途、タッチパネルや電子部品の回路形成用途、端子やリード線の導電性接着剤等の用途にも使用することが可能である。

## 【実施例】

## 【0076】

本発明をさらに詳細に説明するために以下に実施例、比較例を挙げるが、本発明は実施例によってなら限定されるものではない。尚、実施例、比較例に記載された各測定値は次の方法によって測定したものである。また、特に断りのない限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」を意味する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 7 】

## 高分子ポリオール ( A 1 - 1 ) の重合例

攪拌機、温度計、流出用冷却器を装備した反応缶内に、テレフタル酸 9 0 部、イソフタル酸 3 5 8 部、無水トリメリット酸 5 部、2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール 3 1 9 部、1 , 4 - シクロヘキサジオール 1 7 2 部、テトラブチルチタネート 0 . 2 部を仕込み、2 5 0 まで徐々に昇温し、留出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。エステル化反応終了後 1 0 mm H g まで徐々に減圧しながら初期重合を行うと共に温度を 2 5 0 まで昇温し、更に 1 mm H g 以下で所定のトルクとなるまで後期重合を行った。その後、窒素にて常圧に戻し、無水トリメリット酸 5 部を投入し、2 2 0 で 3 0 分間反応させることによって高分子ポリオール ( A 1 ) を得た。この様にして得られた高分子ポリオール ( A 1 ) の組成、特性値を表 1 に示した。各測定評価項目は前述の方法に従った。

10

## 【 0 0 7 8 】

## 高分子ポリオール ( A 2 - 1 ) の重合例

攪拌機、温度計、流出用冷却器を装備した反応缶内に、テレフタル酸 3 9 0 部、イソフタル酸 3 9 0 部、エチレングリコール 3 6 7 部、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール 3 6 2 部、テトラブチルチタネート 0 . 2 部を仕込み、2 5 0 まで徐々に昇温し、留出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。エステル化反応終了後 1 0 mm H g まで徐々に減圧しながら減圧初期重合を行うと共に温度を 2 5 0 まで昇温し、更に 1 mm H g 以下で所定のトルクとなるまで後期重合を行うことによって高分子ポリオール ( A 2 - 1 ) を得た。この様にして得られた高分子ポリオール ( A 2 - 1 ) の組成、特性値を表 1 に示した。各測定評価項目は前述の方法に従った。

20

## 【 0 0 7 9 】

高分子ポリオール ( A 1 - 2 ~ A 1 - 5 ) を高分子ポリオール ( A 1 - 1 ) と同様な方法により得た。また高分子ポリオール ( A 2 - 2 ) を高分子ポリオール ( A 2 - 1 ) と同様な方法により得た。これらの特性値を表 1 に示した。

## 【 0 0 8 0 】

30

40

50

## 【表 1】

成分	物質名	A1-1	A1-2	A1-3	A1-4	A1-5	A2-1	A2-2
多価 カルボン酸 成分	テレフタル酸	20	100	50	30		50	100
	イソフタル酸	79		49	69		50	
組成 (モル%)	2,6-ナフタレンジカルボン酸					98.5		
	無水トリメリット酸	1		1	1	1.5		
	エチレングリコール		27			22	55	
	2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール						45	
	1,2-プロパンジオール		72					100
	2-メチル-1,3-ブタンジオール	65		83	15			
	1,4-ブタンジオール			17				
	1,6-ヘキサンジオール				85			
	1,4-シクロヘキサンジオール	35						
	トリメチロールプロパン				1			
付加酸	トリシクロデカンジメタノール					78		
物性	無水トリメリット酸	1		1	1			
	数平均分子量(Mn)	15000	14000	12000	15000	12000	3000	3000
	酸価(mgKOH/g)	5.0	3.9	5.6	5.1	1.0	0.3	0.3
	ガラス転移温度(°C)	56	82	40	7	103	55	60

## 【0081】

(1) カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)の組成

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)を重クロロホルムに溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により、各成分のモル比を求めた。

## 【0082】

(2) 数平均分子量(Mn)

試料(カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)、高分子ポリオール(A1)または高分子ポリオール(A2))を、試料濃度が0.5質量%程度となるようにテトラヒドロフランに溶解または希釈し、孔径0.5 $\mu\text{m}$ のポリ四フッ化エチレン製メンブランフィルタ

10

20

30

40

50

ーで濾過したものを測定用試料とした。テトラヒドロフランを移動相とし示差屈折計を検出器とするゲル浸透クロマトグラフィーにより数平均分子量を測定した。流速は1 mL / 分、カラム温度は30 ℃とした。カラムは昭和電工製KF - 802、804L、806Lを用いた。分子量標準には単分散ポリスチレンを使用した。但し、試料がテトラヒドロフランに溶解しない場合は、テトラヒドロフランに変えてN,N - ジメチルホルムアミドを用いた。数平均分子量1000未満の低分子化合物(オリゴマー等)はカウントせずに省いた。

#### 【0083】

##### (3) ガラス転移温度

セイコー電子工業株式会社製の示差走査熱量分析計「DSC220型」にて、測定試料5 mgをアルミパンに入れ、蓋を押さえて密封し、一度250 ℃で5分ホールドした後、液体窒素で急冷して、その後-150 ℃から250 ℃まで、20 ℃/minの昇温速度で測定した。得られた曲線の変曲点をガラス転移温度とした。なお、変曲点が2個以上ある場合は、ブロック共重合していると思われ、各々の変異点を読み取り、複数のガラス転移温度を持つものとして扱った。

10

#### 【0084】

##### (4) 酸価

試料(カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A)、高分子ポリオール(A1)または高分子ポリオール(A2))0.2 gを20 mLのクロロホルムに溶解し、指示薬としてフェノールフタレインを用い、0.1 Nの水酸化カリウムエタノール溶液で滴定した。この滴定量から、中和に消費されたKOHのmg数を樹脂1 gあたりの量に換算して酸価(mg KOH / g)を算出した。

20

#### 【0085】

##### <カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A-1)の合成例>

攪拌機、温度計、還流管を具備した反応缶内に、高分子ポリオール(A1)160部、高分子ポリオール(A2)40部、無水ピロメリット酸5.2部、トルエン200部を仕込み、80 ℃まで徐々に昇温させつつトルエンに溶解させた。溶解完了後、反応触媒としてトリエチルアミン0.1部を添加したのち、105 ℃まで徐々に昇温して24時間反応させた。IRにて反応終了を確認した後、トルエン108部で希釈することによって、カルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A-1)の固形分濃度40%の溶解液を得た。このようにして得られたカルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A-1)の組成、特性値を表2に示した。各測定評価項目は前述の方法に従った。

30

#### 【0086】

##### <カルボン酸基含有ポリエステル樹脂の合成例(A-2)~(A-10)>

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂の合成例(A-1)と同様にカルボン酸基含有ポリエステル樹脂(A-2)~(A-10)を得た。

#### 【0087】

40

50

## 【表 2】

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
カルボン酸基含有ポリエステル樹脂 (A)	80			80		90		80	100				75
高分子ポリオール (A1) (質量部)		80	80		80		80						
高分子ポリオール (A2) (質量部)	20	20	20	20	20	10	20			100	20	10	25
テトラカルボン酸二無水物 (質量部)	2.6	2.6	2.6	1.7	0.8	2.6	5	2.6	2.6	2.6	2.6	3	6
無水ピロメリット酸													
数平均分子量 (Mn)	16000	14000	12000	17000	10000	18000	18000	16000	22000	3000	16000	15000	19000
酸価 (mg KOH/g)	18	16	17	12	7	12	28	17	17	19	17	20	34
ガラス転移温度 (°C)	59	77	46	52	47	57	81	61	56	60	15	95	49

10

20

30

40

## &lt; 実施例 1 &gt;

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂 (A-1) の固形分 100 部に、エポキシ樹脂として、新日鉄住金化学 (株) 製 YDCN-700-10 (ノボラック型エポキシ樹脂) 9 部と三菱ガス化学 (株) 製 TETRAD (登録商標) - X (N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシレンジアミン) を 0.1 部加え、メチルエチルケトンを用いて固形分濃度が 35% になるように調整し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物を下記に示した方法で評価を行った。

【0088】

## &lt; 実施例 2 ~ 13、比較例 1 ~ 2 &gt;

50

カルボン酸基含有ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂を表3に示すものに変更し、実施例1と同様な方法で、表3に示す各配合量となるように変更し、実施例2～13、比較例1～2を行った。結果を表3に示す。

【0089】

(5) 剥離強度、耐ハンダ性、シートライフ

(5) - 1 剥離強度 (接着性)

実施例または比較例で得られた接着剤組成物を厚さ12.5 μmのポリイミドフィルム (株式会社カネカ製、アピカル (登録商標)) に、乾燥後の厚みが25 μmとなるように塗布し、130 で5分乾燥して、接着性フィルム (Bステージ品) を得た。接着性フィルムの接着剤層面に20 μmの圧延銅箔の光沢面が接するように貼り合わせ、160 で30 kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下に30秒間プレスし、接着した。次いで140 で4時間熱処理して硬化させて、評価用サンプルを作製した。

10

【0090】

剥離強度: 評価用サンプルを25 において、フィルムを引いて引張速度50 mm/minで180 °剥離試験を行ない、剥離強度を測定した。この試験は常温での剥離強度を示すものである。実用的性能から考慮すると3.5 N/cm以上が好ましく、より好ましくは5 N/cm以上である。

評価基準

- : 10 N/cm以上
- : 5 N/cm以上、10 N/cm未満
- : 3.5 N/cm以上、5 N/cm未満
- x : 3.5 N/cm未満

20

【0091】

(5) - 2 耐ハンダ性

耐ハンダ性 (乾燥): 評価用サンプルを120 の環境下にて30分放置後、加熱したハンダ浴に1分間浮かべて、膨れが発生しない上限の温度を10 ピッチで測定した。この試験において、測定値の高い方が良好な耐熱性を持つことを示す。実用的性能から考慮すると350 以上が好ましく、より好ましくは360 以上である。

評価基準

- : 360 以上でも膨れなし。
- : 350 以上360 未満で膨れなし。
- : 340 以上350 未満で膨れなし。
- x : 340 未満で膨れあり。

30

【0092】

耐ハンダ性 (加湿): 評価用サンプルを40 、80%加湿下にて3日間放置後、加熱したハンダ浴に1分間浮かべて、膨れが発生しない上限の温度を10 ピッチで測定した。この試験において、測定値の高い方が良好な耐熱性を持つことを示すが、各基材、接着剤層に含まれた水蒸気の蒸発による衝撃をも抑制する必要があり、乾燥状態よりも、さらに厳しい耐熱性が要求される。実用的性能から考慮すると260 以上が好ましく、より好ましくは270 以上である。

40

評価基準

- : 270 以上でも膨れなし。
- : 260 以上270 未満で膨れなし。
- : 250 以上260 未満で膨れなし。
- x : 250 未満で膨れあり。

【0093】

(5) - 3 シートライフの評価

シートライフ測定用サンプルの作成: 実施例または比較例で得られた接着剤組成物を厚さ12.5 μmのポリイミドフィルム (株式会社カネカ製、アピカル (登録商標)) に、乾燥後の厚みが25 μmとなるように塗布し、130 で5分乾燥して、接着性フィルム

50

(Bステージ品)を得た。このBステージ品を40 × 80%の環境下で2週間放置した。そのBステージ品を接着性フィルムの接着剤層面に20 μmの圧延銅箔の光沢面が接するように貼り合わせ、160 で30 kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下に30秒間プレスし、接着した。次いで140 で4時間熱処理して硬化させて、評価用サンプルを作製した。剥離強度、耐ハンダ性の評価サンプルは上述する方法と同様に作成した。

【0094】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
A-1	100	100	100	100						100									
A-2				100															
A-3					100														
A-4						100													
A-5							100												
A-6								100											
A-7									100										
A-8										100									
A-9											100								
A-10												100							
A-11															100				
A-12																			
A-13																			100
YDCN-700-10	9	28		6	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
JER-152			9								9								
TETRAD-X	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.4	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1
剥離強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐ハンダ(乾燥)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐ハンダ(加温)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
剥離強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐ハンダ(乾燥)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐ハンダ(加温)	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0095】

表3の実施例によると、本発明の接着剤組成物は、初期の剥離強度、耐ハンダ性、シートライフにも優れることがわかる。

10

20

30

40

50

**【 0 0 9 6 】**

比較例 1 ~ 3 にある接着剤組成物であると、剥離強度、耐ハンダ性、シートライフ等において性能が不足する。

**【 産業上の利用可能性 】****【 0 0 9 7 】**

本発明の接着剤組成物は、各種プラスチックフィルム、銅、アルミ、ステンレス鋼などの金属、ガラスエポキシへの接着性、耐ハンダ性およびシートライフに優れる。そのため、FPCをはじめとする回路基板用の接着剤として特に有用である。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-013528(JP,A)  
特開2006-137793(JP,A)  
国際公開第2015/015889(WO,A1)  
特開2008-143995(JP,A)  
特開平11-106494(JP,A)  
国際公開第2008/069298(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C09J  
H05K1/03  
C08G63/00-64/42