

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6553427号
(P6553427)

(45) 発行日 令和1年7月31日(2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日(2019.7.12)

(51) Int.Cl.		F I	
H05K	1/02 (2006.01)	H05K	1/02 D
C08L	33/06 (2006.01)	C08L	33/06
C08L	63/00 (2006.01)	C08L	63/00 A
B32B	15/082 (2006.01)	B32B	15/082 Z
B32B	27/30 (2006.01)	B32B	27/30 A
請求項の数 12 (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2015-131099 (P2015-131099)	(73) 特許権者	000108410
(22) 出願日	平成27年6月30日 (2015.6.30)		デクセリアルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2017-17131 (P2017-17131A)		東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階
(43) 公開日	平成29年1月19日 (2017.1.19)	(74) 代理人	100113424
審査請求日	平成30年6月1日 (2018.6.1)		弁理士 野口 信博
		(72) 発明者	名取 稔城
			東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内
		審査官	鹿野 博司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 補強フレキシブルプリント配線板の製造方法、熱硬化性樹脂組成物及び熱硬化性接着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱硬化性接着層を介して、フレキシブルプリント配線板と接続用基材とを120～160の温度で熱ラミネートする工程と、140～180の温度で熱処理する工程とを有し、

上記熱硬化性接着層は、(メタ)アクリルポリマーと、上記140～180での熔融粘度が0.1Pa・s以下であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを含み、上記120～160での熔融粘度が5000～50000Pa・sである熱硬化性樹脂組成物から形成したものである、補強フレキシブルプリント配線板の製造方法。

【請求項2】

上記(メタ)アクリルポリマーのガラス転移温度が-5～15である、請求項1記載の補強フレキシブルプリント配線板の製造方法。

【請求項3】

上記エポキシ樹脂の軟化点が85以下である、請求項1又は2記載の補強フレキシブルプリント配線板の製造方法。

【請求項4】

上記エポキシ樹脂は、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及びビスフェノール型エポキシ樹脂の少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の補強フレキシブルプリント配線板の製造方法。

【請求項5】

上記熱硬化性樹脂組成物中の上記エポキシ樹脂の含有量は、上記(メタ)アクリルポリマー100質量部に対して5~30質量部である、請求項1~4のいずれか1項に記載の補強フレキシブルプリント配線板の製造方法。

【請求項6】

上記エポキシ樹脂は、150 での熔融粘度が0.08 Pa・s未満である、請求項1~5のいずれか1項に記載の補強フレキシブルプリント配線板の製造方法。

【請求項7】

上記熱硬化性樹脂組成物は、140 での熔融粘度が5000~50000 Pa・sである、請求項1~6のいずれか1項に記載の補強フレキシブルプリント配線板の製造方法。

10

【請求項8】

熱ロールラミネート装置を用いて上記熱ラミネートを行う、請求項1~7のいずれか1項に記載の補強フレキシブルプリント配線板の製造方法。

【請求項9】

上記熱ラミネートする工程の後に、0.5 MPa以上の圧力で熱加圧する工程を有しない、請求項1~8のいずれか1項に記載の補強フレキシブルプリント配線板の製造方法。

【請求項10】

上記熱ラミネートする工程及び上記熱処理する工程を常圧で行う、請求項1~9のいずれか1項に記載の補強フレキシブルプリント配線板の製造方法。

【請求項11】

ガラス転移温度が-5~15 である(メタ)アクリルポリマーと、140~180 での熔融粘度が0.1 Pa・s以下であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを含み、120~160 での熔融粘度が5000~50000 Pa・sである、熱硬化性樹脂組成物。

20

【請求項12】

ガラス転移温度が-5~15 である(メタ)アクリルポリマーと、140~180 での熔融粘度が0.1 Pa・s以下であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを含み、120~160 での熔融粘度が5000~50000 Pa・sである熱硬化性樹脂組成物から形成した熱硬化性接着層が、基材フィルム上に形成されている、熱硬化性接着シート。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブルプリント配線板と接続用基材とを熱硬化性接着層を介して密着させた補強フレキシブルプリント配線板の製造方法、熱硬化性樹脂組成物及び熱硬化性接着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

フレキシブルプリント配線板の端子部等を、接続用基材で裏打ちすることにより、フレキシブルプリント配線板の強度を高めることが行われている。この場合、一般的に、熱硬化性接着層を介してフレキシブルプリント配線板と接続用基材とを接着する。

40

【0003】

熱硬化性接着層としては、例えば、熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、無機質充填剤、イミダゾールシラン及びイミダゾール化合物を含有する接着剤組成物からなるものが知られている(特許文献1参照)。

【0004】

フレキシブルプリント配線板と接続用基材との接着は、例えば、熱ラミネート後に、熱加圧(例えば、0.5 MPa以上の熱加圧)を行い、さらに熱処理する方法が行われている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-176764号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、工程負荷の軽減、設備投資の軽減、作業性の向上等の観点から、熱ラミネート後の熱加圧を省略することが求められている。

【0007】

しかし、吸湿性が高い接続用基材を用いた場合、気化した接続用基材中の水分等が気泡として熱硬化性接着層の接着界面に残りやすく、熱加圧を行わないと上記気泡を排除することが困難である。そして、上記気泡が熱硬化性接着層の接着界面に残留すると、十分な耐熱性を得るのが困難である。

10

【0008】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、熱硬化性接着層の接着界面における気泡を抑制できる補強フレキシブルプリント配線板の製造方法、熱硬化性樹脂組成物及び熱硬化性接着シートを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本願発明者は、鋭意検討の結果、(メタ)アクリルポリマーと、140～180 での溶解粘度が所定値以下であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを含み、120～160 での溶解粘度が所定値である熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。

20

【0010】

すなわち、本発明に係る補強フレキシブルプリント配線板の製造方法は、熱硬化性接着層を介して、フレキシブルプリント配線板と接続用基材とを120～160 の温度で熱ラミネートする工程と、140～180 の温度で熱処理する工程とを有し、上記熱硬化性接着層は、(メタ)アクリルポリマーと、上記140～180 での溶解粘度が0.1 Pa・s以下であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを含み、上記120～160 での溶解粘度が5000～50000 Pa・sである熱硬化性樹脂組成物から形成した

30

【0011】

本発明に係る補強フレキシブルプリント配線板は、上記補強フレキシブルプリント配線板の製造方法によって得られたものである。

【0012】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、(メタ)アクリルポリマーと、140～180 での溶解粘度が0.1 Pa・s以下であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを含み、120～160 での溶解粘度が5000～50000 Pa・sである。

【0013】

本発明に係る熱硬化性接着シートは、(メタ)アクリルポリマーと、140～180 での溶解粘度が0.1 Pa・s以下であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを含み、120～160 での溶解粘度が5000～50000 Pa・sである熱硬化性樹脂組成物から形成した熱硬化性接着層が、基材フィルム上に形成されている。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明は、(メタ)アクリルポリマーと、140～180 での溶解粘度が所定値以下であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを含み、120～160 での溶解粘度が所定値である熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、気化した接続用基材中の水分等を容易に熱硬化性接着層から排除することができる。したがって、熱硬化性接着層の接着界面における気泡を抑制することができる。

50

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施の形態について、下記順序にて詳細に説明する。なお、本明細書において、(メタ)アクリルポリマーは、アクリル重合体及びメタクリル重合体を包含する。また、本明細書において、熔融粘度は、コーンプレート型粘度計で測定した値をいう。

1. 熱硬化性樹脂組成物
2. 熱硬化性接着シート
3. 補強フレキシブルプリント配線板の製造方法
4. 実施例

【0016】

< 1. 熱硬化性樹脂組成物 >

本実施の形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、(メタ)アクリルポリマーと、140～180 での熔融粘度が0.1 Pa・s以下であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤を含み、120～160 での熔融粘度が5000～50000 Pa・sである。

【0017】

熱硬化性樹脂組成物は、120～160 での熔融粘度が5000～50000 Pa・sであることにより、例えば、熱硬化性樹脂組成物から形成した熱硬化性接着層を介して、フレキシブルプリント配線板と接続用基材との熱ラミネート時や、この熱ラミネート後の熱処理時において、熱硬化性接着層の接着界面における気泡を抑制することができる。熱硬化性樹脂組成物は、120～160 での熔融粘度が6000 Pa・s以上であることが好ましく、7000 Pa・s以上であることがより好ましい。また、120～160 での熔融粘度の上限は、45000 Pa・s以下であることが好ましく、40000 Pa・s以下であることがより好ましい。また、熱硬化性樹脂組成物は、140 での熔融粘度が5000～50000 Pa・sであることが好ましい。以下、熱硬化性樹脂組成物の各成分について詳細に説明する。

【0018】

[(メタ)アクリルポリマー]

(メタ)アクリルポリマーは、(メタ)アクリルモノマーの重合体である。(メタ)アクリルポリマーの重合方法としては、特に限定されず、例えば高分子量を得る観点からパール重合を用いることが好ましい。

【0019】

(メタ)アクリルモノマーとしては、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸エチル、アクリル酸ニトリル、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。これらの(メタ)アクリルモノマーは、1種単独、又は2種以上を併用して用いることができる。

【0020】

(メタ)アクリルポリマーは、ガラス転移温度が-5～15 であることが好ましい。このような条件を満たすことにより、熱硬化性接着層の接着界面における気泡をより効果的に抑制することができる。

【0021】

なお、(メタ)アクリルポリマーのガラス転移温度は、下記(1)式(FOX式)により計算することができる。

$$1/T_g = W_1/T_1 + W_2/T_2 + \dots + W_n/T_n \dots (1)$$

(1)式中、W₁、W₂…W_nは各モノマーの質量分率であり、T₁、T₂…T_nは各モノマーのガラス転移温度(K)である。

【0022】

[エポキシ樹脂]

エポキシ樹脂は、140～180 での熔融粘度が0.1 Pa・s以下である。このような構成により、例えば上述した熱処理時において、熱硬化性接着層中のエポキシ樹脂の流動性が良好になるため、熱硬化性接着層の接着界面における気泡を抑制することができ

10

20

30

40

50

る。

【0023】

上記気泡の抑制をより効果的に達成する観点から、エポキシ樹脂は、140～160での溶融粘度が0.1Pa・s以下であることが好ましく、140～160での溶融粘度が0.08Pa・s未満であることがより好ましく、150での溶融粘度が0.08Pa・s未満であることがさらに好ましい。また、140～180での溶融粘度の下限値は、0.01Pa・s以上が好ましい。

【0024】

エポキシ樹脂は、軟化点が85以下であることが好ましい。このような構成により、例えば上述した熱ラミネート時や熱処理時において、熱硬化性接着層中のエポキシ樹脂が速やかに軟化するため、熱硬化性接着層の接着界面における気泡をより効果的に抑制することができる。

10

【0025】

エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂等であって、140～180での溶融粘度が0.1Pa・s以下である条件を満たすものを用いることができる。特に、熱硬化性接着層の接着界面における気泡をより効果的に抑制する観点から、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂及びビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

【0026】

20

エポキシ樹脂の含有量は、(メタ)アクリルポリマー100質量部に対して、5質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましい。また、エポキシ樹脂の含有量の上限値は、(メタ)アクリルポリマー100質量部に対して、30質量部以下が好ましく、25質量部以下がより好ましい。このような範囲にすることにより、熱硬化性接着層の接着界面における気泡をより効果的に抑制するとともに、剥離強度をより向上させることができる。エポキシ樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合、合計量が上記範囲を満たすことが好ましい。

【0027】

[エポキシ樹脂硬化剤]

エポキシ樹脂硬化剤としては、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、酸無水物系硬化剤、有機過酸化物系硬化剤等用いることができ、フェノール系硬化剤及びアミン系硬化剤が好ましい。

30

【0028】

フェノール系硬化剤としては、フェノールノボラック、ビスフェノールAノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられ、フェノールノボラックが好ましい。フェノール系硬化剤の具体的としては、PHENOLITE TD-2131、TD-2106、TD-2093、TD-2091、TD-2090(以上、DIC(株)社製)等が挙げられる。

【0029】

アミン系硬化剤としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族アミン、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミンなど、およびそれらの異性体、変成体を用いることができる。これらの中でも、ジアミノジフェニルスルホンが好ましい。

40

【0030】

イミダゾール系硬化剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。

【0031】

酸無水物系硬化剤としては、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸などが挙げられる。

【0032】

50

有機過酸化系硬化剤としては、例えば、ロイルパーオキシド、ブチルパーオキシド、ベンジルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、ベンジルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシドなどが挙げられる。

【0033】

エポキシ樹脂硬化剤の含有量は、(メタ)アクリルポリマー100質量部に対して、1~30質量部であることが好ましく、5~20質量部であることがより好ましい。このような範囲にすることにより、硬化性をより良好にすることができる。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。2種以上を併用する場合、合計量が上記範囲を満たすことが好ましい。

10

【0034】

[他の添加物]

熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、上述した化合物以外の他の添加物を含有していてもよいし、他の添加剤を実質的に含有していなくてもよい。他の添加物としては、導電性粒子、熱伝導性粒子、膜形成樹脂、アクリルゴム、各種アクリルモノマー等の希釈用モノマー、充填剤、軟化剤、着色剤、難燃化剤、チキソトロピック剤、カップリング剤などが挙げられる。

【0035】

以上のように、本実施の形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、タックが小さいため、貼り合わせ時に気泡を巻き込みにくく、ゴミが付き難い。また、タックが小さくても、SUS、アルミニウム、金などの金属に対して優れた仮貼特性を示し、優れた作業性を有する。よって、フレキシブルプリント配線板と接続用基材とを貼り合わせる用途に好適に用いることができる。

20

【0036】

熱硬化性樹脂組成物は、上述した各成分を、常法により均一に混合することにより調製することができる。熱硬化性樹脂組成物は、ペースト状、フィルム状、分散液状等の形態にすることができる。特に、保管性や使用時のハンドリング性等の観点から、剥離処理した基材フィルム(剥離基材)上に、上述した熱硬化性樹脂組成物から形成した熱硬化性接着層を有する熱硬化性接着シートの形態が好ましい。

【0037】

<2. 熱硬化性接着シート>

本実施の形態に係る熱硬化性接着シートは、上述した熱硬化性樹脂組成物から形成した熱硬化性接着層が、基材フィルム上に形成されている。

30

【0038】

熱硬化性接着シートは、例えば、上述した熱硬化性樹脂組成物を、乾燥後の厚さが10~60 μm となるように、パーコーター、ロールコーター等により基材フィルム上に、塗布し、常法により乾燥することにより得ることができる。

【0039】

基材フィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルムなどの基材に、必要に応じてシリコンなどで剥離処理がされた剥離基材を用いることができる。

40

【0040】

熱硬化性接着シートは、例えば、フレキシブル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ために好ましく適用できる。また、熱ラミネートにより、熱硬化性接着シートと接続用基材とを容易に密着させることができるため、作業性を向上させることができる。

【0041】

<3. 補強フレキシブルプリント配線板の製造方法>

本実施の形態に係る補強フレキシブルプリント配線板の製造方法は、熱硬化性接着層を介して、フレキシブルプリント配線板と接続用基材とを120~160の温度で熱ラミネートする工程と、140~180の温度で熱処理する工程とを有する。

50

【 0 0 4 2 】

[熱ラミネートする工程]

熱ラミネートする工程においては、熱硬化性接着層を介して、フレキシブルプリント配線板と接続用基材とを 1 2 0 ~ 1 6 0 の温度で熱ラミネートする。

【 0 0 4 3 】

熱硬化性接着層は、上述した熱硬化性樹脂組成物を用いたものである。すなわち、熱硬化性接着層を構成する熱硬化性樹脂組成物は、熱ラミネート時の設定温度、すなわち 1 2 0 ~ 1 6 0 での熔融粘度が 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 P a · s を示すため、熱ラミネート時において流動性が良好となる。そのため、熱ラミネート時に熱硬化性接着層中から気泡を排除しやすくなり、熱硬化性接着層の接着界面における気泡を抑制することができる。

10

【 0 0 4 4 】

フレキシブルプリント配線板は、例えば、基材上にメッキ被膜で被覆された端子部を有する導体パターンが形成された基板を有する。基材としては、例えば樹脂フィルムを用いることができ、ポリイミドフィルムが好ましい。基材の厚さは、通常 1 2 ~ 2 5 μ m 程度である。

【 0 0 4 5 】

接続用基材は、例えば、ポリイミドフィルム、ガラスエポキシ板、金属板等の基材を用いることができる。接続用基材の厚さは、通常 5 0 μ m ~ 2 m m 程度である。

【 0 0 4 6 】

熱ラミネートする温度は、1 2 0 ~ 1 6 0 であり、1 3 0 ~ 1 5 0 が好ましい。このような範囲にすることにより、熱硬化性接着層の接着界面における気泡をより効果的に抑制することができる。熱ラミネートは、例えば熱ラミネート装置を用いて行うことができ、熱ロールラミネート装置を用いて行うことが好ましい。熱ロールラミネート装置を用いる場合、ラミネート速度は、0 . 1 ~ 1 . 0 m / 分が好ましい。また、ロール温度は、1 2 0 ~ 1 6 0 に設定することが好ましい。

20

【 0 0 4 7 】

熱ラミネートする工程の具体例としては、次の方法が挙げられる。まず、所定の大きさにカットした熱硬化性接着シートを接続用基材に仮貼りし、この熱硬化性接着シートから基材フィルムを取り除いて熱硬化性接着層を露出させる。そして、露出した熱硬化性接着層にフレキシブルプリント配線板の端子部を重ね合わせ、熱ロールラミネート装置を用いて熱ラミネートを行う。

30

【 0 0 4 8 】

[熱処理する工程]

熱処理する工程において、熱処理の温度は、1 4 0 ~ 1 8 0 であり、1 4 0 ~ 1 6 0 が好ましい。このような範囲にすることにより、熱硬化性接着層の接着界面における気泡をより効果的に抑制することができる。熱処理は、例えばオープンを用いて行うことができる。熱処理時間は、通常 6 0 分以上が好ましい。

【 0 0 4 9 】

熱処理する工程においては、上述した熱硬化性接着層中のエポキシ樹脂が、熱処理時の設定温度、すなわち 1 4 0 ~ 1 8 0 での熔融粘度が 0 . 1 P a · s 以下を示すため、熱処理時において熱硬化性接着層を構成する熱硬化性樹脂組成物の流動性が良好となる。そのため、熱処理時に熱硬化性接着層中から気泡を排除しやすくなり、熱硬化性接着層の接着界面における気泡を抑制することができる。

40

【 0 0 5 0 】

以上のように、本実施の形態に係る補強フレキシブルプリント配線板の製造方法によれば、上述した熱硬化性樹脂組成物から形成した熱硬化性接着層を用いることにより、熱硬化性接着層の接着界面における気泡を抑制することができる。そのため、上述した熱ラミネートする工程及び熱処理する工程以外の他の工程を実質的に有しなくてもよい。具体的には、気泡を抑制する目的で従来必要とされていた熱加圧工程（例えば、上述した熱ラミネートする工程の後に、0 . 5 M P a 以上の圧力で熱加圧する工程）等を有しなくてもよ

50

い。また、上述した熱ラミネートする工程及び上述した熱処理する工程は、加圧雰囲気や減圧雰囲気ではなく、常圧で行うことができる。したがって、工程負荷の軽減、設備投資の軽減、作業性の向上等を図ることができる。

【0051】

また、上述した補強フレキシブルプリント配線板の製造方法により得られた補強フレキシブルプリント配線板は、熱硬化性接着層の接着界面における気泡が抑制されているため、剥離強度や耐熱性が良好である。

【実施例】

【0052】

以下、本発明の実施例について説明する。本実施例では、(メタ)アクリルポリマーとエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とを含む熱硬化性樹脂組成物を作製し、この熱硬化性樹脂組成物を用いて、熱硬化性接着シートを作製した。そして、熱硬化性接着シートを用いて試験用の補強フレキシブルプリント配線板(試験片1~3)を作製し、下記(1)~(4)の項目について評価した。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0053】

[実施例1]

[熱硬化性樹脂組成物の調製]

ガラス転移温度が -4 である(メタ)アクリルポリマー100質量部と、エポキシ樹脂(150での溶融粘度: $0.03\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、商品名:HP-7200L、DIC(株)社製)20質量部と、エポキシ樹脂硬化剤(商品名:PHENOLITE TD2131、DIC(株)社製)20質量部とを混合することにより、熱硬化性樹脂組成物を調製した。得られた熱硬化性樹脂組成物の140での溶融粘度は、 $7.65\text{ E}+03\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

【0054】

[実施例2]

ガラス転移温度が 13 である(メタ)アクリルポリマー100質量部と、エポキシ樹脂(150での溶融粘度: $0.03\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、商品名:HP-7200L、DIC(株)社製)10質量部と、エポキシ樹脂(150での溶融粘度: $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、商品名:YSLV-80XY、新日鉄住金化学(株)社製)10質量部と、エポキシ樹脂硬化剤(商品名:PHENOLITE TD2131、DIC(株)社製)15質量部とを混合することにより、熱硬化性樹脂組成物を調製した。得られた熱硬化性樹脂組成物の140での溶融粘度は、 $3.34\text{ E}+04\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

【0055】

[実施例3]

ガラス転移温度が 13 である(メタ)アクリルポリマー100質量部と、エポキシ樹脂(150での溶融粘度: $0.08\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、商品名:HP-4770、DIC(株)社製)15質量部と、エポキシ樹脂(150での溶融粘度: $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、商品名:YSLV-80XY、新日鉄住金化学(株)社製)10質量部と、エポキシ樹脂硬化剤(4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4'-DDS))5質量部とを混合することにより、熱硬化性樹脂組成物を調製した。得られた熱硬化性樹脂組成物の140での溶融粘度は、 $2.54\text{ E}+04\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

【0056】

[比較例1]

ガラス転移温度が -4 である(メタ)アクリルポリマー100質量部と、エポキシ樹脂(150での溶融粘度: $0.75\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、商品名:N-775、DIC(株)社製)20質量部と、エポキシ樹脂硬化剤(商品名:PHENOLITE TD2131、DIC(株)社製)15質量部とを混合することにより、熱硬化性樹脂組成物を調製した。得られた熱硬化性樹脂組成物の140での溶融粘度は、 $9.88\text{ E}+04\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

[比較例 2]

ガラス転移温度が 130 °C である (メタ) アクリルポリマー 100 質量部と、エポキシ樹脂 (150 °C での熔融粘度 : 0.4 Pa · s、商品名 : HP - 7200H、DIC (株) 社製) 20 質量部と、エポキシ樹脂硬化剤 (商品名 : PHENOLITE TD2131、DIC (株) 社製) 15 質量部とを混合することにより、熱硬化性樹脂組成物を調製した。得られた熱硬化性樹脂組成物の 140 °C での熔融粘度は、 2.99×10^4 Pa · s であった。

【 0 0 5 8 】

[比較例 3]

ガラス転移温度が 230 °C である (メタ) アクリルポリマー 100 質量部と、エポキシ樹脂 (150 °C での熔融粘度 : 0.03 Pa · s、商品名 : HP - 7200L、DIC (株) 社製) 20 質量部と、エポキシ樹脂硬化剤 (商品名 : PHENOLITE TD2131、DIC (株) 社製) 20 質量部とを混合することにより、熱硬化性樹脂組成物を調製した。得られた熱硬化性樹脂組成物の 140 °C での熔融粘度は、 1.21×10^5 Pa · s であった。

10

【 0 0 5 9 】

[比較例 4]

ガラス転移温度が 10 °C である (メタ) アクリルポリマー 100 質量部と、エポキシ樹脂 (150 °C での熔融粘度 : 0.03 Pa · s、商品名 : HP - 7200L、DIC (株) 社製) 20 質量部と、エポキシ樹脂硬化剤 (4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (4,4'-DDS)) 5 質量部とを混合することにより、熱硬化性樹脂組成物を調製した。得られた熱硬化性樹脂組成物の 140 °C での熔融粘度は、 3.54×10^3 Pa · s であった。

20

【 0 0 6 0 】

[熱硬化性接着シートの作製]

上記熱硬化性樹脂組成物を、剥離処理がされたポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、50 ~ 130 °C の乾燥炉で乾燥し、厚さ 35 μm の熱硬化性接着シートを作製した。

【 0 0 6 1 】

実施例及び比較例で得られた熱硬化性接着シートを用いて、試験片 (試験用の補強フレキシブルプリント配線板) 1 ~ 3 を作製した。

30

【 0 0 6 2 】

[試験片 1 の作製]

短冊 (5 cm × 10 cm) にカットした熱硬化性接着シートの熱硬化性接着層を、厚さ 175 μm のポリイミドフィルム (アピカル 175H、カネカ (株) 社製) で仮貼りした。次いで、熱硬化性接着シートから基材フィルムを取り除いて熱硬化性接着層を露出させた。露出した熱硬化性接着層に対し、同じ大きさの厚さ 50 μm のポリイミドフィルム (カプトン 200H、デュポン社製) を上から重ね合わせ、140 °C、速度 0.3 m / 分に設定したロールラミネーターを用いて貼合わせた。そして、140 °C のオープン中に 60 分間保持した。これにより、試験片 1 を得た。

40

【 0 0 6 3 】

[試験片 2 の作製]

試験片 1 の作製において、厚さ 175 μm のポリイミドフィルムを、厚さ 0.5 mm の SUS 304 板に変更したこと以外は、試験片 1 の作製と同様の方法で試験片 2 を得た。

【 0 0 6 4 】

[試験片 3 の作製]

試験片 1 の作製において、175 μm 厚のポリイミドフィルムを、厚さ 1 mm のガラスエポキシ板 (FR 4) に変更したこと以外は、試験片 1 の作製と同様の方法で試験片 3 を得た。

50

【 0 0 6 5 】

[(1) 熱硬化性接着層における気泡の有無]

各試験片1について、ポリイミドフィルムと熱硬化性接着層との界面における気泡の有無を目視により観察した。気泡がほぼ観察されず、耐熱性に影響しない場合を「○」と評価した。気泡が確認できるが、耐熱性には影響しない場合を「△」と評価した。気泡が観察でき、耐熱性に影響する場合を「×」と評価した。結果を表1に示す。

【 0 0 6 6 】

[(2) 剥離強度]

各試験片1～3について、厚さ50μmのポリイミドフィルムに対し、剥離速度50mm/分で90度剥離試験を行い、引き剥がすのに要した力を測定した。結果を表1に示す。

10

【 0 0 6 7 】

[(3) 吸湿半田フロート耐熱性試験]

各試験片1について、288℃に設定した半田浴の液面に10秒間浮かべ、試験片1に膨れ、剥がれ等の外観異常がないかを目視観察した。外観に全く異常がない場合、又は試験片1に膨れがわずかに観察されるが実用上問題がない場合を「○」と評価した。試験片1に発泡による膨れが観察される場合を「×」と評価した。結果を表1に示す。

【 0 0 6 8 】

[(4) リフロー耐熱性試験]

試験片1を、140℃、相対湿度90%の湿熱オープン中で96時間放置した。次いで、湿熱処理直後の試験片1をトップ温度260℃×30秒に設定したリフロー炉を3回(合計5分間)通過させ、通過後の試験片1に膨れ、剥がれ等の外観異常がないかを目視観察した。外観に全く異常がない場合、又は試験片1に膨れがわずかに観察されるが実用上問題がない場合の評価を「○」と評価した。試験片1に発泡による膨れが観察される場合の評価を「×」と評価した。結果を表1に示す。

20

【 0 0 6 9 】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
熱硬化性樹脂組成物	(メ)アクリルホリマー	Tg: -4℃	100	—	—	100	—	—	
		Tg: 13℃	—	100	100	—	100	—	
		Tg: 23℃	—	—	—	—	—	100	—
		Tg: -10℃	—	—	—	—	—	—	100
	エポキシ樹脂	HP-7200L	20	10	—	—	—	20	20
		150℃での溶融粘度:0.03Pa・s							
		HP-4770	—	—	15	—	—	—	—
		150℃での溶融粘度:0.08Pa・s							
		YSLV-80XY	—	10	10	—	—	—	—
		150℃での溶融粘度:0.01Pa・s							
		N-775	—	—	—	20	—	—	—
		150℃での溶融粘度:0.75Pa・s							
	HP-7200H	—	—	—	—	20	—	—	
	150℃での溶融粘度:0.4Pa・s								
エポキシ樹脂硬化剤	TD2131	20	15	—	15	15	20	—	
	4,4'-DDS	—	—	5	—	—	—	5	
140℃での溶融粘度 (Pa・s)		7.65E+03	3.34E+04	2.54E+04	9.88E+04	2.99E+04	1.21E+05	3.54E+03	
ラミネート条件		140℃、0.3m/分							
(1)接着界面の気泡		◎	◎	○	×	×	×	×	
(2)剥離強度	ホリイミド-ホリイミド間 (N/cm)	18	23	21	17	18	24	12	
	ホリイミド-ステンレス間 (N/cm)	14	16	18	14	16	20	9	
	ホリイミド-ガラスエポキシ間 (N/cm)	19	20	17	15	16	22	11	
(3)半田耐熱性		○	○	○	×	×	×	×	
(4)リフロー耐熱性		○	○	○	×	×	×	×	

30

40

【 0 0 7 0 】

50

実施例 1 ~ 3 のように、(メタ)アクリルポリマーと、140 ~ 180 での溶融粘度が 0.1 Pa・s 以下であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを含み、120 ~ 160 での溶融粘度が 5000 ~ 50000 Pa・s である熱硬化性樹脂組成物を用いた場合、熱硬化性接着層の接着界面における気泡を抑制できることが分かった。

【0071】

特に、実施例 1、2 のように、140 ~ 180 での溶融粘度が 0.08 Pa・s 未満であるエポキシ樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物を用いた場合、熱硬化性接着層の接着界面における気泡をより効果的に抑制できることが分かった。また、実施例 1 ~ 3 では、耐熱性及び剥離強度も良好であることが分かった。

【0072】

一方、比較例 1、2 のように、140 ~ 180 での溶融粘度が 0.1 Pa・s 以下であるエポキシ樹脂を含まない熱硬化性樹脂組成物を用いた場合、熱硬化性接着層の接着界面における気泡を抑制するのが困難であることが分かった。また、比較例 1、2 では、耐熱性が良好ではないことが分かった。さらに、比較例 1、2 では、実施例に比べて剥離強度が劣っていることが分かった。

【0073】

また、比較例 3、4 のように、120 ~ 160 での溶融粘度が 5000 ~ 50000 Pa・s を満たさない熱硬化性樹脂組成物を用いた場合、熱硬化性接着層の接着界面における気泡を抑制するのが困難であることが分かった。また、比較例 3、4 では、耐熱性が良好ではないことが分かった。さらに、比較例 4 では、実施例に比べて剥離強度が劣っていることが分かった。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>B 3 2 B</i>	<i>27/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>27/38</i>	
<i>C 0 9 J</i>	<i>7/00</i>	<i>(2018.01)</i>	<i>C 0 9 J</i>	<i>7/00</i>	
<i>C 0 9 J</i>	<i>133/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i>	<i>133/00</i>	
<i>C 0 9 J</i>	<i>11/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i>	<i>11/06</i>	
<i>C 0 9 J</i>	<i>163/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i>	<i>163/00</i>	
<i>C 0 9 J</i>	<i>163/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i>	<i>163/02</i>	
<i>C 0 9 J</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i>	<i>5/00</i>	
<i>H 0 5 K</i>	<i>1/03</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>1/03</i>	<i>6 5 0</i>

- (56)参考文献 特開2005-307037(JP,A)
 国際公開第2006/137304(WO,A1)
 特開2011-204934(JP,A)
 特開2007-2044(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 5 K 1 / 0 2
 B 3 2 B 1 5 / 0 8 2
 B 3 2 B 2 7 / 3 0
 B 3 2 B 2 7 / 3 8
 C 0 8 L 3 3 / 0 6
 C 0 8 L 6 3 / 0 0
 C 0 9 J 5 / 0 0
 C 0 9 J 7 / 0 0
 C 0 9 J 1 1 / 0 6
 C 0 9 J 1 3 3 / 0 0
 C 0 9 J 1 6 3 / 0 0
 C 0 9 J 1 6 3 / 0 2
 H 0 5 K 1 / 0 3