

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6592640号
(P6592640)

(45) 発行日 令和1年10月16日(2019.10.16)

(24) 登録日 令和1年9月27日(2019.9.27)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 9 J 179/08	(2006.01)	C O 9 J 179/08	B
C O 9 J 11/06	(2006.01)	C O 9 J 11/06	
C O 9 J 163/00	(2006.01)	C O 9 J 163/00	

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2019-538287 (P2019-538287)	(73) 特許権者	000003160 東洋紡株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
(86) (22) 出願日	平成31年4月10日 (2019.4.10)	(73) 特許権者	000230249 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2019/015611	(74) 代理人	100103816 弁理士 風早 信昭
審査請求日	令和1年7月12日 (2019.7.12)	(74) 代理人	100120927 弁理士 浅野 典子
(31) 優先権主張番号	特願2018-118142 (P2018-118142)	(72) 発明者	神田 良輔 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
(32) 優先日	平成30年6月21日 (2018.6.21)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂を含む接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A1) アクリロニトリルブタジエンゴムを含まないポリアミドイミド樹脂；
 (A2) アクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂；及び
 (B) 1分子あたり2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を必須成分として含有して均一相を形成し、かつ以下の(i)～(iii)の条件を満足することを特徴とする接着剤組成物：

- (i) 組成物中の A1 / A2 の質量比率が 0.1 以上 1.0 以下である；
- (ii) 組成物中の (A1 + A2) / B の質量比率が 0.9 以上 3.6 以下である；
- (iii) (A2) が以下の (a)、(b)、及び (c) 成分を共重合成分とする樹脂であり、(A2) の全酸成分に由来する構成単位を 100 mol % とした場合の各酸成分に由来する構成単位の割合が、(a) 90 ~ 99 mol %、(c) 1 ~ 5 mol % である：
 (a) 酸無水物基を有するポリカルボン酸誘導体；
 (b) イソシアネート化合物またはアミン化合物；
 (c) カルボキシ基を両末端に有するアクリロニトリル - ブタジエンゴム。

【請求項2】

(a) 成分のポリカルボン酸誘導体の価数が3価及び/または4価であり、(c) 成分の重量平均分子量が 500 ~ 5000 であり、アクリロニトリル部位の割合が 10 ~ 50 質量% 範囲であることを特徴とする請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

(a) が芳香環を有するポリカルボン酸誘導体であり、(b) が芳香環を有するジイソシアネート化合物又は芳香環を有するジアミン化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

150 4 hr で熱硬化した際、以下の式によって求められる架橋点間分子量 (M_c) が 2000 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の接着剤組成物：

$$\text{架橋点間分子量 (M}_c\text{)} = 3 \quad R T \times 1000000 / E'$$

但し、R = 8.31 [J mol⁻¹ K⁻¹] とし、E'、T は動的粘弾性測定、 ρ は比重測定により求める。

【請求項 5】

更にリン系難燃剤 (C) を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

以下の式で求められる数値が 1.5 以上 7.0 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の接着剤組成物：

エポキシ樹脂固形分 (質量部) の接着剤固形分 (質量部) に対する配合比率 × エポキシ当量 [eq / t] / {ポリアミドイミド樹脂 (A1) 固形分 (質量部) の接着剤固形分 (質量部) に対する配合比率 × ポリアミドイミド樹脂 (A1) の酸価 [eq / t] + NBR 共重合ポリアミドイミド樹脂 (A2) 固形分 (質量部) の接着剤固形分 (質量部) に対する配合比率 × NBR 共重合ポリアミドイミド樹脂 (A2) の酸価 [eq / t] + フェノール性水酸基を有する化合物固形分の接着剤固形分 (質量部) に対する配合比率 × フェノール性水酸基価 [eq / t]}

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂を含む接着剤組成物に関するものであり、さらに詳しくは、接着性、耐熱性、絶縁性、柔軟性、難燃性、流動性に優れ、カバーレイフィルム、接着剤フィルム、3層銅張り積層板などに好適な接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、フレキシブルプリント配線板 (以下 FPC とともいう) は、柔軟性や小スペース性が必要な電子機器の配線板材料、実装用基板材料へ適用されている。例えば、液晶表示機器、プラズマディスプレイ、有機 EL ディスプレイなどに使用される表示装置用デバイス実装基板や、スマートホン、タブレット機器端末、デジタルカメラ、携帯型ゲーム機などの基板間中継ケーブル、操作スイッチ部基板に広く使用されている。

【0003】

近年では、電子機器の小型化、薄型化、高機能化に伴い、電子回路の高集積化が進んでおり、FPC の小型化、薄型化に加えて、単層の FPC を層間接着剤で積層した多層 FPC の需要が高まっている。従って、FPC のカバーレイ (以下 CL とともいう) や、層間に用いられる接着剤に対しても、より高度な接着性、絶縁信頼性、加湿半田耐熱性等が求められる。

【0004】

加湿半田耐熱性を向上させるための方策としては、一般に、樹脂を低極性化して樹脂組成物の吸水率を低減することが考えられる。しかしながら、樹脂極性を低下させると回路材 (銅箔) への接着性が低下するため、これらの特性両立は難しいという問題があった。

【0005】

ところで、FPC に用いられる接着剤は、液状の樹脂組成物を離型フィルム上に塗布し、溶剤を揮発させることによって得られた B ステージ接着剤フィルムをロール状に巻き取り、その後、離型フィルムから銅箔、ポリイミドフィルム等の回路材料に仮付けして、熱

10

20

30

40

50

圧着することにより使用される。

【0006】

従って、Bステージ接着剤フィルムの巻き取り工程では、接着剤フィルムに割れを生じさせないための柔軟性が求められる。また、Bステージ接着剤フィルムを回路材料に仮付けする際は、Bステージ接着剤フィルムに仮付け性を付与することによって、ロール・トゥ・ロールでのFPC生産が可能になり、生産性を大幅に向上させることができる。更に、熱圧着工程においては、CL端部からの接着剤の流れ出し量が小さいことが求められる。

【0007】

CL、層間絶縁層に用いられる樹脂としては、耐熱性、絶縁性および耐薬品性に優れ、溶剤可溶性閉環型ポリイミド樹脂が提案されている。しかしながら、一般に、芳香族系のモノマーのみから重合された全芳香族系ポリイミド系樹脂ワニスの溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン等の高沸点溶媒が用いられているため、乾燥/硬化時には200以上の高温長時間の硬化工程が必要となり、電子部品の熱劣化が生じる問題があった。

10

【0008】

さらに、全芳香族系ポリイミド樹脂は、一般的にガラス転移温度が高いため、ポリイミドフィルムや銅箔等の基材に接着剤を熱圧着する際の埋め込み性が悪くなり、接着強度が低下するという問題があった。

【0009】

一方で、かかる接着性低下という問題点を解消すべく、ポリシロキサン変性ポリイミド系樹脂が開示されている(例えば、特許文献1, 2参照)。

20

【0010】

また、低沸点溶媒への溶剤溶解性改良については、溶媒溶解性に優れる全芳香族系のポリアミドイミド系樹脂に反応性官能基を有するアクリロニトリルブタジエンを共重合する方法が提案されている(例えば、特許文献3参照)。

【0011】

しかしながら、特許文献1, 2に記載されたポリシロキサン変性ポリイミド系樹脂は、高価なジメチルシロキサン結合を有するジアミンを出発原料として用いており、経済性に劣る。更に、ポリシロキサン共重合量の増加に伴い、接着性が低下するという問題があった。また、特許文献3に記載されたポリアミドイミド樹脂では、アクリロニトリルブタジエンの共重合量を多くする必要があり、その結果として絶縁信頼性が低下する懸念があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開平7-304950号公報

【特許文献2】特開平8-333455号公報

【特許文献3】特開2003-289594号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0013】

本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものであり、その目的は、従来品と同等の(1)接着性、(2)絶縁信頼性、(3)難燃性、(4)Bステージ接着剤フィルム脆化耐性を有しながら、(5)加湿半田耐熱性を向上し、更に(6)流れ出し性、(7)Bステージ接着剤フィルム仮付け性に優れる接着剤組成物を提供することにある。特に層間絶縁層または接着層を有する電子部品において使用するのに好適な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】

【0014】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の成分を必須成分と

50

して特定の割合で含有しながら、均一相を形成する接着剤組成物が、上記(1)~(7)の特性を併せ持つことを見出し、本発明の完成に至った。

【0015】

即ち、本発明は、以下の(1)~(6)の構成を有するものである。

(1) (A1) アクリロニトリルブタジエンゴムを含まないポリアミドイミド樹脂；

(A2) アクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂；及び

(B) 1分子あたり2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を必須成分として含有して均一相を形成し、かつ以下の(i)~(iii)の条件を満足することを特徴とする接着剤組成物：

(i) 組成物中のA1/A2の質量比率が0.1以上1.0以下である；

(ii) 組成物中の(A1+A2)/Bの質量比率が0.9以上3.6以下である；

(iii) (A2)が以下の(a)、(b)、及び(c)成分を共重合成分とする樹脂であり、(A2)の全酸成分に由来する構成単位を100mol%とした場合の各酸成分に由来する構成単位の割合が、(a)90~99mol%、(c)1~5mol%である：

(a) 酸無水物基を有するポリカルボン酸誘導体；

(b) イソシアネート化合物またはアミン化合物；

(c) カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム。

(2) (a)成分のポリカルボン酸誘導体の価数が3価及び/または4価であり、(c)成分の重量平均分子量が500~5000であり、アクリロニトリル部位の割合が10~50質量%範囲であることを特徴とする(1)に記載の接着剤組成物。

(3) (a)が芳香環を有するポリカルボン酸誘導体であり、(b)が芳香環を有するジイソシアネート化合物又は芳香環を有するジアミン化合物であることを特徴とする(2)に記載の接着剤組成物。

(4) 170 3hrで熱硬化した際、以下の式によって求められる架橋点間分子量(Mc)が2000以下であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の接着剤組成物：

$$\text{架橋点間分子量}(M_c) = 3 \quad R T \times 1000000 / E'$$

但し、 $R = 8.31 [J \text{ mol}^{-1} K^{-1}]$ とし、 E' 、 T は動的粘弾性測定、 ρ は比重測定により求める。

(5) 更にリン系難燃剤(C)を含むことを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の接着剤組成物。

(6) 以下の式で求められる数値が1.5以上7.0以下であることを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載の接着剤組成物：

エポキシ樹脂固形分(質量部)の接着剤固形分(質量部)に対する配合比率×エポキシ当量[eq/t]/{ポリアミドイミド樹脂(A1)固形分(質量部)の接着剤固形分(質量部)に対する配合比率×ポリアミドイミド樹脂(A1)の酸価[eq/t]+NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)固形分(質量部)の接着剤固形分(質量部)に対する配合比率×NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)の酸価[eq/t]+フェノール性水酸基を有する化合物固形分の接着剤固形分(質量部)に対する配合比率×フェノール性水酸基価[eq/t]}

【発明の効果】

【0016】

本発明の接着剤組成物は、従来品と同等の(1)接着性、(2)絶縁信頼性、(3)難燃性、(4)Bステージ接着剤フィルム脆化耐性を有しながら、(5)加湿半田耐熱性を向上し、更に(6)流れ出し性、(7)Bステージ接着剤フィルム仮付け性に優れるので、層間絶縁層または接着層を有する電子部品において好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の接着剤組成物を詳述する。本発明の接着剤組成物は、特定の成分を必須成分として特定の割合で含有しながら、均一相を形成する樹脂組成物であって、アクリロ

10

20

30

40

50

ニトリルブタジエンゴムを含まないポリアミドイミド樹脂(A1)、アクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)、1分子あたり2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(B)を含み、さらに好ましくはリン系難燃剤(C)を含むものである。

【0018】

<ポリアミドイミド樹脂(A1)>

本発明のポリアミドイミド樹脂(A1)は、本発明の目的を達成できる限り、特に限定されないが、(a)酸無水物基を有する3価及び/または4価のポリカルボン酸誘導体、(b)イソシアネート化合物またはアミン化合物を共重合成分とする樹脂であることが好ましい。本発明のポリアミドイミド樹脂(A1)は、Tgが160以上の樹脂であること

10

【0019】

本発明のポリアミドイミド樹脂(A1)は、アクリロニトリルブタジエンゴムを含まないポリアミドイミド樹脂であり、そのために、耐熱性、絶縁信頼性に優れる。そして、ポリアミドイミド樹脂(A1)は、後述するアクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)と相溶して均一相を形成することによりアクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)の絶縁信頼性を向上させることができる。更に、硬化剤であるエポキシ樹脂(B)との架橋点となる酸価が高いため、熱硬化後の塗膜の架橋密度が高くなり、加湿半田耐熱性を向上することができる。また、Tgが160以上であることにより、熱圧着時の流れ出しも抑制することができる。

20

【0020】

さらに、ポリアミドイミド樹脂(A1)、(A2)は、エポキシ樹脂(B)と架橋する際に水酸基を生成する。特に、ポリアミドイミド樹脂(A1)は、エポキシ樹脂(B)との架橋点となる酸価が高いため、熱硬化時により多くの水酸基が生成する。この水酸基がACFとの親和性を向上させるため、ポリアミドイミド樹脂(A1)は、ACF密着性を高めることができる。

【0021】

接着剤組成物のモルフォロジーが均一相であるか、もしくは相分離であるかは、予め処理した接着剤組成物を日本電子製JEM2100透過電子顕微鏡で加速電圧200kV条件下において観察した際のドメインサイズによって、以下のように判断することができる。

30

均一相：接着剤組成物が0.1µm以上のドメインを含まない

相分離：接着剤組成物が0.1µm以上のドメインを含む

【0022】

接着剤組成物中のA1/A2の重量比率が0.1以上1.0以下の条件下において、接着剤組成物が海島の相分離構造を形成する場合、島成分がアクリロニトリルブタジエンゴムを含まないポリアミドイミド樹脂(A1)を含み、海成分がアクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)を含む。従って、接着剤組成物のモルフォロジーは、アクリロニトリルブタジエンゴムを含まない(A1)とアクリロニトリルブタジエンゴムを含むポリアミドイミド樹脂(A2)の相溶性に依存し、(A2)に含まれるアクリロニトリルブタジエンゴムの質量が少なくなるか、もしくはA1/A2の質量比率が小さくなるほど、(A1)と(A2)の相溶性が向上し、接着剤組成物は均一相を形成し易くなる。

40

【0023】

ポリアミドイミド樹脂(A1)は、上述のようにガラス転移温度が160以上の樹脂であることが好ましく、全酸成分に由来する構成単位を100モル%とした場合に芳香環を有するポリカルボン酸の無水物が90モル%以上である樹脂であることが好ましい。ポリアミドイミド樹脂(A1)の配合量としては、アクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)100質量部に対して、10~99質量部が好ましく、さらに好ましくは20~90質量部である。即ち、組成物中のA1/A2の質量比率は、好

50

ましくは0.1以上1.0以下、さらに好ましくは0.2以上0.9以下である。配合量が上記より少ない場合は流れ出し低減、加湿半田向上効果が得られにくく、多い場合は、接着性が低下する。相溶性については、相溶性低下により接着剤組成物が海島の相分離構造を形成すると、アクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)の絶縁信頼性改良効果が得られにくい。

【0024】

<アクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)>

本発明のアクリロニトリルブタジエンゴム(以下NBRともいう)共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)は、(a)酸無水物基を有するポリカルボン酸誘導体、(b)イソシアネート化合物またはアミン化合物、及び(c)カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリルブタジエンゴムを共重合成分とする樹脂である。

10

【0025】

<(a)酸無水物基を有するポリカルボン酸誘導体>

本発明のポリアミドイミド樹脂(A1)、NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)を構成する(a)成分は、イソシアネート成分やアミン成分と反応してポリイミド系樹脂を形成する、酸無水物基を有するポリカルボン酸誘導体(以下、単に(a)成分ともいう。)であり、例えば芳香族ポリカルボン酸誘導体、脂肪族ポリカルボン酸誘導体または脂環族ポリカルボン酸誘導体を用いることができる。また、ポリカルボン酸誘導体の価数は特に限定されないが、一般的に3価及び/又は4価であることができる。

20

【0026】

芳香族ポリカルボン酸誘導体としては、特に限定されないが、例えば、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、1,4-ブタンジオールビスアンヒドロトリメリテート、ヘキサメチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリプロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート等のアルキレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、3,3'-4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、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、m-ターフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-または3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス[4-(2,3-または3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(2,3-または3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、または1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン二無水物等が挙げられる。

30

【0027】

脂肪族あるいは脂環族ポリカルボン酸誘導体としては、特に限定されないが、例えば、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ペンタン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ヘキサヒドロピロメリット酸二無水物、シクロヘキサ-1-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1,2),5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-3-(1,2),5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1,2),5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサ-1-(1,2),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサ-1-(2,3),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,3-ジプロピルシクロヘキサ-1-(2,3),3-(

40

50

2, 3) - テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物、ピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、1 - プロピルシクロヘキサン - 1 - (2, 3), 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジプロピルシクロヘキサン - 1 - (2, 3), 3 - (2, 3) - テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物、ピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ピシクロ [2, 2, 2] オクタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ピシクロ [2, 2, 2] オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、またはヘキサヒドロトリメリット酸無水物等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

これらの酸無水物基を有するポリカルボン酸誘導体は単独でも2種以上を組み合わせ用いても構わない。加湿半田耐熱性、接着性、溶解性、コスト面などを考慮すれば、ピロメリット酸無水物、トリメリット酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、3, 3' - 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましく、トリメリット酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートが更に好ましい。

【 0 0 2 9 】

ポリアミドイミド樹脂 (A 1) 又は N B R 共重合ポリアミドイミド樹脂 (A 2) 中の (a) 成分の共重合量は、反応対象の全酸成分を 1 0 0 モル % とした場合、9 0 モル % であることが必要であり、9 1 モル % 以上であることが好ましい。上記範囲未満では加湿半田耐熱性や絶縁信頼性が得られないことがある。(a) 成分の共重合量の上限は、(c) 成分との兼ね合いで最大 9 9 モル % である。

【 0 0 3 0 】

< (b) イソシアネート化合物またはアミン化合物 >

本発明の N B R 共重合ポリアミドイミド樹脂 (A 2) を構成する (b) 成分は、イソシアネート化合物またはアミン化合物 (以下、単に (b) 成分ともいう。) であれば特に限定されず、例えば芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートもしくは脂環族ポリイソシアネート、またはこれらに対応するポリアミンが挙げられる。好ましくは芳香族ポリイソシアネート、または芳香族ポリアミンが用いられる。芳香族ポリイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、ジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネート、3, 2' - 又は 3, 3' - 又は 4, 2' - 又は 4, 3' - 又は 5, 2' - 又は 5, 3' - 又は 6, 2' - 又は 6, 3' - ジメチルジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネート、3, 2' - 又は 3, 3' - 又は 4, 2' - 又は 4, 3' - 又は 5, 2' - 又は 5, 3' - 又は 6, 2' - 又は 6, 3' - ジエチルジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネート、3, 2' - 又は 3, 3' - 又は 4, 2' - 又は 4, 3' - 又は 5, 2' - 又は 5, 3' - 又は 6, 2' - 又は 6, 3' - ジメトキシジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 3, 3' - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 3, 4' - ジイソシアネート、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジイソシアネート、ベンゾフェノン - 4, 4' - ジイソシアネート、ジフェニルスルホン - 4, 4' - ジイソシアネート、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネート、トリレン - 2, 6 - ジイソシアネート、m - キシリレンジイソシアネート、p - キシリレンジイソシアネート、ナフタレン - 2, 6 - ジイソシアネート、4, 4' - [2, 2 ビス (4 - フェノキシフェニル) プロパン] ジイソシアネート、3, 3' または 2, 2' - ジメチルビフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、3, 3' - または 2, 2' - ジエチルビフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、3, 3' - ジメトキシビフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、3, 3' - ジエトキシビフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート等が挙げられる。耐熱性、密着性、溶解性、コスト面などを考慮すれば、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネート、m - キシリレンジイソシアネート、3, 3' - または 2, 2' - ジメチルビフェニル - 4, 4' - ジイソシアネートが好ましく、3, 3' - ジメチルビフェニル - 4, 4' - ジイソシ

10

20

30

40

50

アネート、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネートが更に好ましい。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。また、芳香族ポリアミンを用いる場合は、上記芳香族ポリイソシアネートに対応するポリアミンを用いることができる。

【0031】

<(c)カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリルブタジエンゴム>

本発明のNBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)を構成する(c)成分は、カルボキシル基を両末端に有するNBR(以下、単に(c)成分ともいう。)であれば特に限定されない。(c)成分は、NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)に接着性等を付与する可とう性成分として共重合される。

【0032】

(c)成分の重量平均分子量は、500~5000であることが好ましく、より好ましくは1000~4500であり、さらに好ましくは1500~4000である。分子量が低すぎる場合、接着性や可とう性が低下することがあり、高すぎる場合、反応性の低下により共重合が困難になる。

【0033】

(c)成分におけるアクリロニトリル部位の割合は、10~50質量%であることが好ましく、より好ましくは15~45質量%であり、さらに好ましくは、20~40質量%である。アクリロニトリル部位が少なすぎると相溶性の低下により共重合が難しくなり、多すぎると絶縁信頼性が低下することがある。

【0034】

NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)中の(c)成分の共重合量は、全酸成分に対して1~5mol%であることが必要であり、好ましくは、2~4.8mol%であり、さらに好ましくは3~4.6mol%である。(c)成分の共重合量が少なすぎる場合、接着性や可とう性が低下することがあり、多すぎる場合、絶縁信頼性が低下するおそれがある。

【0035】

また、接着剤組成物中の(c)成分の質量比率は、接着剤固形成分に対して5~13質量%であることが好ましく、さらに好ましくは6~12質量%である。(c)成分の質量比率が少なすぎる場合、接着性や可とう性が低下することがあり、多すぎる場合、絶縁信頼性が低下することがある。

【0036】

(c)成分の市販品としては、例えばCVCThermosetSpecialties社のHypro(商標名)のCTBNシリーズなどが挙げられる。

【0037】

<その他の酸成分>

本発明のポリアミドイミド樹脂(A1)、NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)には、目的とする性能を損なわない範囲で必要に応じ、さらに脂肪族、脂環族、または芳香族ポリカルボン酸類を共重合しても構わない。脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタンジカルボン酸、2-メチルオクタジカルボン酸、3,8-ジメチルデカンジカルボン酸、3,7-ジメチルデカンジカルボン酸、9,12-ジメチルエイコサン二酸、フマル酸、マレイン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等が挙げられ、脂環族ジカルボン酸としては、例えば、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、4,4'-ジシクロヘキシルジカルボン酸等が挙げられ、芳香族ジカルボン酸としては、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オキシジ安息香酸、スチルベンジカルボン酸等が挙げられる。これらのジカルボン酸類は単独でも二種以上を組み合わせて用いても構わない。耐熱性、密着性、溶解性、コスト面などを考慮すれば、セバシン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、ダイマー酸、またはイソフタ

10

20

30

40

50

ル酸が好ましい。

【0038】

また、(c)成分の他に、目的とする性能を損なわない範囲で必要に応じ、さらに他の可とう性成分を共重合しても構わない。例えば、脂肪族/芳香族ポリエステルジオール類(東洋紡(株)製、商品名VYLON(登録商標)200)、脂肪族/芳香族ポリカーボネートジオール類(ダイセル化学工業(株)製、商品名PLACCEL(登録商標)-CD220、(株)クラレ製、商品名C-2015N等)、ポリカプロラクトンジオール類(ダイセル化学工業(株)製、商品名PLACCEL(登録商標)-220等)、カルボキシ変性アクリロニトリルブタジエンゴム類(CVCThermosetSpecialties社製、商品名HyprocTBN1300x13等)、ポリジメチルシロキサンジオール、ポリメチルフェニルシロキサンジオール、カルボキシ変性ポリジメチルシロキサン類といったポリシロキサン誘導体等が挙げられる。

10

【0039】

ポリアミドイミド樹脂(A1)、NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)を製造する方法としては、酸無水物基を有するポリカルボン酸成分((a)成分)、カルボキシル基を両末端に有する酸成分((c)成分)とイソシアネート成分((b)成分)から製造する方法(イソシアネート法)、または酸無水物基を有するポリカルボン酸成分((a)成分)、カルボキシル基を両末端に有する酸成分((c)成分)とアミン成分((b)成分)を反応させてアミック酸にした後、閉環させる方法(直接法)、などの公知の方法がある。工業的にはイソシアネート法が有利である。

20

【0040】

イソシアネート法の場合、(a)成分、(b)成分、および(c)成分の配合量は、酸無水物基数+カルボキシル基数の合計とイソシアネート基数の比率が、 $\frac{\text{イソシアネート基数}}{\text{酸無水物基数} + \text{カルボキシル基数}} = 0.8 \sim 1.2$ となるようにすることが好ましい。上記比率が0.8未満では、ポリアミドイミド樹脂(A1)、NBR共重合ポリアミドイミド(A2)の分子量を高くすることが困難になり、塗膜が脆くなる場合がある。また、1.2より高い場合は、ポリアミドイミド樹脂(A1)、NBR共重合ポリアミドイミド(A2)の粘性が高くなり、接着剤溶液を塗布する際にレベリング性が悪化する場合がある。

【0041】

本発明で用いられるポリアミドイミド樹脂(A1)、NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)の重合反応は、1種以上の有機溶媒の存在下に、例えばイソシアネート法では遊離発生する炭酸ガスを反応系より除去しながら加熱縮合させることにより行うことが好ましい。

30

【0042】

重合溶媒としては、イソシアネートとの反応性が低いものであれば使用することができ、例えば、アミン等の塩基性化合物を含まない溶剤が好ましい。このような溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、シクロヘキサン、イソホロン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、 ϵ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム及び塩化メチレン等を挙げることができる。

40

【0043】

乾燥時の揮発性とポリマー重合性、溶解性の良さから、重合溶媒は、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、 ϵ -ブチロラクトンが好

50

ましい。より好ましくは、N, N - ジメチルアセトアミド、 - ブチロラクトンである。

【0044】

N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン等を併用する場合は、沸点が高い為、溶剤乾燥性の観点から、更に、表面張力が大きい為、塗工時のはじき防止の観点から、接着剤中に含まれる全溶剂量に対して、これらの高沸点溶媒の質量比率を20質量%以下にすることが好ましい。

【0045】

溶媒の使用量は、生成するポリアミドイミド樹脂(A1)、NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)の0.8~5.0倍(質量比)とすることが好ましく、0.9~2.0倍とすることがより好ましい。使用量が上記範囲未満では、合成時の粘度が高すぎて、攪拌不能により合成が困難となる傾向があり、上記範囲を超えると、反応速度が低下する傾向がある。

10

【0046】

イソシアネート法の場合、反応温度は、60~200 とすることが好ましく、100~180 とすることがより好ましい。反応温度が上記範囲未満では、反応時間が長くなりすぎ、上記範囲を超えると、反応中に、モノマー成分の分解が生じる場合がある。また、三次元化反応が生じてゲル化が起こりやすい。反応温度は多段階で行ってもよい。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件、特に反応濃度により適宜選択することができる。

20

【0047】

イソシアネート法の場合、反応を促進するためにトリエチルアミン、ルチジン、ピコリン、ウンデセン、トリエチレンジアミン(1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン)、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン)等のアミン類、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムブトキサイド、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属化合物あるいはチタン、コバルト、スズ、亜鉛、アルミニウムなどの金属、半金属化合物などの触媒の存在下に行っても良い。

【0048】

<ポリアミドイミド樹脂(A1)の製造>

ポリアミドイミド樹脂(A1)は、従来公知の方法で製造されることができ、例えば、(a)成分と(b)成分とを縮合反応(ポリイミド化)させて得ることができる。以下、本発明のポリアミドイミド樹脂(A1)の製造方法を例示するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

30

【0049】

反応容器に(a)成分、(b)成分、重合触媒、重合溶媒を加え、溶解した後、窒素気流下、攪拌しながら、80~190、好ましくは100~160で5時間以上反応させた後、重合溶媒で適当な溶剤粘度まで希釈し、冷却することで目的のポリアミドイミド樹脂(A1)を得ることができる。

【0050】

本発明のポリアミドイミド樹脂(A1)は、30で0.2~0.4dl/gの対数粘度に相当する分子量を有するものが好ましく、より好ましくは0.3~0.35dl/gの対数粘度に相当する分子量を有するものである。対数粘度が上記範囲未満では、Bステージ接着剤フィルムが脆化する場合がある。一方で、上記範囲を超えると、エポキシ樹脂(B)との架橋点となる酸価が低下する懸念や、NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)との相溶性が低下するおそれがある。

40

【0051】

<NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)の製造>

NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)は、従来公知の方法で製造されることができ、例えば、(a)成分と(b)成分、(c)成分とを縮合反応(ポリイミド化)させて得ることができる。以下、本発明のNBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)の製造方

50

法を例示するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0052】

反応容器に (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分、重合触媒、重合溶媒を加え、溶解した後、窒素気流下、攪拌しながら、80～190、好ましくは100～160で5時間以上反応させた後、重合溶媒で適当な溶剤粘度まで希釈し、冷却することで目的のNBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)を得ることができる。

【0053】

本発明のNBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)は、30で0.3～1.5dl/gの対数粘度に相当する分子量を有するものが好ましく、より好ましくは、0.4～1.0dl/gの対数粘度に相当する分子量を有するものである。対数粘度が上記範囲未満では、Bステージ接着剤フィルムが脆化する場合がある。また、一方、上記範囲を越えると、溶媒に溶解しにくくなり、重合中に不溶化しやすい。また、ワニスの粘度が高くなりハンドリングが困難になることがある。

【0054】

本発明のNBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)のガラス転移温度は、好ましくは50以上であり、さらに好ましくは100以上である。50未満では、加湿半田耐熱性が低下するおそれがある。上限は、一般的なプレスラミネート温度条件下において、接着性を付与する必要があることから160以下が好ましい。

【0055】

<エポキシ樹脂(B)成分>

本発明のエポキシ樹脂(B)は、1分子あたり2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であれば特に限定されない。エポキシ樹脂(B)としては、特に限定されないが、例えば、シリコン、ウレタン、ポリイミド、ポリアミド等で変性されていてもよく、また分子骨格内に硫黄原子、窒素原子等を含んでいてもよい。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、ビスフェノールS型、またはそれらに水素添加したもの、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等のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、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系エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの市販品としては、例えば、三菱化学(株)製の商品名jER828、1001等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、新日鉄住金化学(株)製の商品名ST-2004、2007等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、DIC(株)製の商品名EXA-9726、新日鉄住金化学(株)製の商品名YDF-170、2004等のビスフェノールF型エポキシ樹脂、三菱化学(株)製の商品名jER152、154、ダウケミカル社製の商品名DEN-438、DIC(株)製の商品名HP7200、HP7200H等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、新日鉄住金化学(株)製の商品名YDCN-700シリーズ、日本化薬(株)製の商品名EOCN-125S、103S、104S等のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、新日鉄住金化学(株)製の商品名YD-171等の可撓性エポキシ樹脂、三菱化学(株)製の商品名Epon1031S、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の商品名アラルダイト0163、ナガセケムテック(株)製の商品名デナコールEX-611、EX-614、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321等の多官能エポキシ樹脂、三菱化学(株)製の商品名エピコート604、新日鉄住金化学(株)製の商品名YH-434、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の商品名アラルダイトPT810等の複素環含有エポキシ樹脂、ダイセル化学工業(株)製の商品名セロキサイド2021、EHPE3150、UCC社製のERL4234等の脂環式エポキシ樹脂、DIC(株)製の商品名エピクロンEXA-1514等のビスフェノールS型エポキシ樹脂、日産化学工業(株)製のTEPIC等のトリグリシジルイソシアヌレート、三菱化学(株)製の商品名YX-4000等のピキシレノール型エポキシ樹脂、三菱化学(株)製の商品名YL-6056等のビスフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独で使用してもよいし、複数を組み合

10

20

30

40

50

わせて使用しても構わない。

【0056】

また、エポキシ樹脂（B）は、一般的にその製造過程において不純物として塩素を含む。しかしながら、環境負荷低減の観点からハロゲン量を低下することが求められており、また、塩素、特に加水分解性塩素が多いと絶縁性が低下することが知られている。従って、エポキシ樹脂（B）に含まれる全塩素量は2000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1500ppm以下であり、さらに好ましくは1000ppm以下である。また、接着剤の不揮発成分中の全塩素量は500ppm以下であることが好ましい。

【0057】

これらのエポキシ樹脂のうち、Bステージ接着剤フィルム仮付け性付与の観点から、（B1）は室温で液状のエポキシ樹脂であることが好ましく、室温で液状かつ1分子あたり2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることがより好ましい。エポキシ樹脂（B1）の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が挙げられる。また、熱硬化後の塗膜の架橋密度を高くする目的で室温で固体のエポキシ樹脂（B2）を使用することができる。（B2）は、室温で固体かつ1分子あたり2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることが好ましく、室温で固体かつ1分子あたり2個より多いエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることがより好ましい。多官能エポキシ（B2）の例としては、官能基数の多いフェノールノボラック型エポキシ樹脂、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。（B1）と（B2）のいずれか一方が、1分子あたり2個以上のエポキシ基を有することが好ましく、（B1）、（B2）とも1分子あたり2個以上のエポキシ基を有することがより好ましい。

【0058】

熱硬化後の塗膜の架橋密度を高くすることは、加湿半田耐熱性評価における吸湿条件（温度40℃、湿度80%RH、2日間）下での塗膜の吸水性を抑制し、170℃3hrで熱硬化した際、以下の式により求められる架橋点間分子量を2000以下にすることで行なうことができ、これにより加湿半田耐熱性を向上させることができる。架橋点間分子量の下限は、特に限定はされないが、一般的には300程度である。

$$\text{架橋点間分子量 (Mc)} = \frac{3 \cdot R \cdot T \times 1000000}{E'}$$

但し、 $R = 8.31 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ とし、 E' 、 T は動的粘弾性測定、 ρ は比重測定により求める。

【0059】

1分子中にエポキシ基を2個より多く有する多官能エポキシ（B2）のエポキシ基の上限は、特に制限はされないが、市販品が一般的に12個以下であることから考えると12個である。

【0060】

エポキシ樹脂（B）として、組成物中で室温で液状であるエポキシ樹脂（B1）と1分子中にエポキシ基を2個より多く有する多官能エポキシ（B2）を併用する比率としては、仮付け性付与の観点から、質量比率で $B1 / (B1 + B2)$ を0.6以上とすることが好ましく、0.65以上が更に好ましい。質量比率の上限は、特に制限がなく1.0である。

【0061】

本発明で用いられるエポキシ樹脂（B）には、希釈剤として、1分子中にエポキシ基を1個だけ有するエポキシ化合物をさらに含んでも構わない。

【0062】

本発明の接着剤組成物では、Bステージ接着剤フィルム仮付け性付与し、かつ熱硬化後の塗膜の架橋密度を高くして加湿半田耐熱性や絶縁信頼性を向上させるために $(A1 + A2) / B$ の質量比率が重要である。 $(A1 + A2) / B$ は、0.9以上3.6以下になることが好ましく、1.0以上3.5以下になることが更に好ましい。質量比率が上記範囲未満では、熱硬化後の塗膜の架橋密度が低くなり、加湿半田耐熱性や絶縁信頼性が不十分になり、上記範囲を越えると、Bステージ接着剤フィルム仮付け性が不十分となるため、好

10

20

30

40

50

ましくない。

【 0 0 6 3 】

また、フェノール性水酸基を有するリン系難燃剤等を併用する場合、フェノール性水酸基を有する化合物は、ポリアミドイミド樹脂（A1）やNBR共重合ポリアミドイミド樹脂（A2）と同様に、エポキシ樹脂（B）の熱硬化剤として作用する。従って、熱硬化後の塗膜の架橋密度を高くして加湿半田耐熱性や絶縁信頼性を向上することができる。フェノール性水酸基を有するリン系難燃剤を併用する際のエポキシ樹脂（B）の使用量は、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂（B）中のエポキシ基の総量と、エポキシ基と反応する熱硬化剤（A1）、（A2）の酸価+フェノール性水酸基を有する化合物の水酸基の合計とのバランスを考慮して決める必要がある。そのため、以下の式により求められる数値が1.5~7.0であることが好ましく、2.0~6.0であることが更に好ましい。この数値が上記範囲未満の場合、エポキシ樹脂（B）不足により、熱硬化剤の一部が熱硬化後も未反応のまま残存する懸念があり、一方で上記範囲超の場合、過剰分のエポキシ樹脂（B）が熱硬化後も未反応のまま残存する懸念がある。熱硬化後の塗膜の架橋密度が低くなると、加湿半田耐熱性や絶縁信頼性が低下することがある。

10

エポキシ樹脂固形分（質量部）の接着剤固形分（質量部）に対する配合比率×エポキシ当量 [e q / t] / { ポリアミドイミド樹脂（A1）固形分（質量部）の接着剤固形分（質量部）に対する配合比率×ポリアミドイミド樹脂（A1）の酸価 [e q / t] + NBR共重合ポリアミドイミド樹脂（A2）固形分（質量部）の接着剤固形分（質量部）に対する配合比率×NBR共重合ポリアミドイミド樹脂（A2）の酸価 [e q / t] + フェノール性水酸基を有する化合物固形分の接着剤固形分（質量部）に対する配合比率×フェノール性水酸基価 [e q / t] }

20

【 0 0 6 4 】

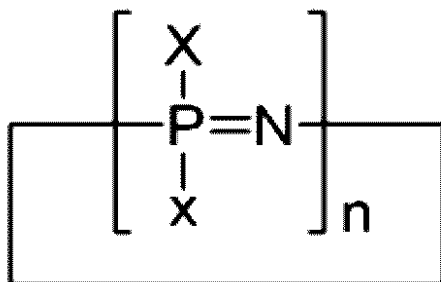
<リン系難燃剤（C）成分>

本発明の接着剤組成物は、さらにリン系難燃剤（C）を配合することが好ましい。リン系難燃剤（C）を配合することで、接着剤の難燃性を向上することができる。リン系難燃剤（C）としては、構造中にリン原子を含むものであれば特に限定されないが、耐加水分解性、耐熱性、ブリードアウトといった点から、ホスファゼン、またはホスフィン酸誘導体が好ましい。これらは単独でまたは2種類以上組み合わせ用いても構わない。

【 0 0 6 5 】

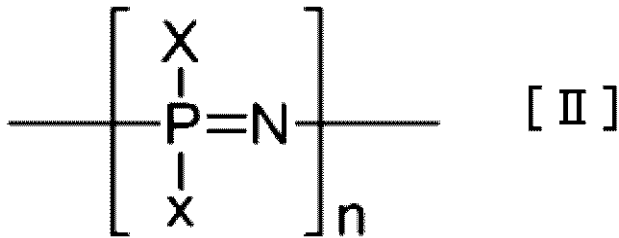
ホスファゼン化合物は、下記一般式 [I] 又は一般式 [I I] で示されるものである（式中、Xは同じであっても異なってもよく、水素、水酸基、アミノ基、アルキル基、アリール機、有機基を表し、有機基としては、例えば、アルコール基、フェノキシ基、アリル基、シアノフェノキシ基、ヒドロキシフェノキシ基等が挙げられ、nは3~25の整数である）。

30



[I]

40



【0066】

これらホスファゼン化合物の市販品としては、例えば、環状フェノキシホスファゼン（大塚化学（株）製、商品名：SPB-100、SPE-100）、環状シアノフェノキシホスファゼン（（株）伏見製薬所製、商品名：FP-300）、環状ヒドロキシフェノキシホスファゼン（大塚化学（株）製、商品名：SPH-100）等が挙げられる。これらは、 $n = 3$ のものが主成分であり、エポキシ基と反応する官能基を3個有するものである。また、エポキシ樹脂（B）との反応性官能基を有さないホスファゼンは、経時でブリードアウトを生じ、過酷な使用条件下で加水分解などの影響を受けて遊離のリンを溶出し、電気絶縁性が低下する場合がある。よって、エポキシ樹脂（B）と反応する官能基を有する反応型ホスファゼンが好ましい。具体的には、フェノール性水酸基を有する環状ヒドロキシフェノキシホスファゼン等が挙げられる。

10

20

【0067】

ホスフィン酸誘導体としては、フェナントレン型のホスフィン酸誘導体が好ましく、例えば、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10ホスファフェナントレン-10-オキシド（三光（株）製、商品名：HCA）、10-ベンジル-10-ヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（三光（株）製、商品名：BCA）10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10-H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド（三光（株）製、商品名HCA-HQ）等が挙げられる。上述したホスフィン酸誘導体のうち、HCAはエポキシ樹脂（B）との反応性を有するが、ブリードアウトを生じ、耐高温高湿性に劣る場合があるため、性能を考慮して適宜その配合量を選択する必要がある。上記のリン化合物のほかに、難燃性、半田耐熱性、ブリードアウトを損なわない範囲で必要に応じ、他のリン化合物を単独または2種以上組み合わせて用いても構わない。

30

【0068】

リン系難燃剤（C）としては、（i）エポキシ基と反応する官能基を有さないリン系難燃剤と、（ii）エポキシ基と反応する官能基を2個以上、特に3個有するリン系難燃剤を併用することが好ましい。（i）と（ii）のリン系難燃剤の割合は、質量比で好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2である。（i）のリン系難燃剤が多いと絶縁信頼性が低下するおそれがあり、（ii）のリン系難燃剤が多いと接着性が低下することがある。

【0069】

（i）エポキシ基と反応する官能基を有さないリン系難燃剤は、熱硬化時に架橋構造に取り込まれないために熱硬化後の接着剤に柔軟性を付与する役割を有する。例えば、前述の環状フェノキシホスファゼン（大塚化学（株）製、商品名：SPB-100、SPE-100）、環状シアノフェノキシホスファゼン（（株）伏見製薬所製、商品名：FP-300）、10-ベンジル-10-ヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（三光（株）製、商品名：BCA）や、リン酸エステル系（大八化学製、商品名：PX-200）などがこれに該当する。（ii）エポキシ基と反応する官能基を2個以上有するリン系難燃剤は、熱硬化時に架橋構造に取り込まれることでブリードアウトが抑制されるとともに耐熱性を低下させない役割を有する。例えば、前述の環状ヒドロキシフェノキシホスファゼン（大塚化学（株）製、商品名：SPH-100）、10-

40

50

2, 5 - ジヒドロキシフェニル) - 10 - H - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド (三光 (株) 製、商品名 H C A - H Q) などがこれに該当する。ここで、エポキシと反応する官能基が 1 個のものについては、架橋構造の末端となり、ネットワークを切断してしまうために (i i) の耐熱性を低下させない効果が不十分になる可能性がある。

【 0 0 7 0 】

本発明で用いられるリン系難燃剤 (C) の配合量は、接着剤固形分のリン含有率が 1 . 1 ~ 5 . 0 となるように使用することが好ましく、 1 . 2 ~ 4 . 0 となることが更に好ましい。接着剤固形分のリン含有率が上記範囲未満の場合、難燃性が低下するおそれがあり、上記範囲を超える場合、B ステージ接着剤フィルム脆化耐性が低下することがある。

10

【 0 0 7 1 】

< その他の配合成分 >

本発明の接着剤組成物には、前記ポリアミドイミド樹脂 (A 1)、N B R 共重合ポリアミドイミド樹脂 (A 2)、エポキシ樹脂 (B) およびリン系難燃剤 (C) の他に、密着性、耐薬品性、耐熱性等の特性をよりいっそう向上するために、硬化促進剤 (重合触媒) を添加することができる。本発明で用いられる硬化促進剤としては、上記のポリアミドイミド樹脂 (A)、エポキシ樹脂 (B) の硬化反応を促進できるものであればよく、特に制限はない。

【 0 0 7 2 】

このような硬化促進剤の具体例としては、例えば、四国化成工業 (株) 製、2 M Z、2 E 4 M Z、C 1 1 Z、C 1 7 Z、2 P Z、1 B 2 M Z、2 M Z - C N、2 E 4 M Z - C N、C 1 1 Z - C N、2 P Z - C N、2 P H Z - C N、2 M Z - C N S、2 E 4 M Z - C N S、2 P Z - C N S、2 M Z - A Z I N E、2 E 4 M Z - A Z I N E、C 1 1 Z - A Z I N E、2 M A - O K、2 P 4 M H Z、2 P H Z、2 P 4 B H Z 等のイミダゾール誘導体、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類、ジアミノジフェニルメタン、m - フェニレンジアミン、m - キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド等のポリアミン類、これらの有機酸塩および/またはエポキシアダクト、三フッ化ホウ素のアミン錯体、エチルジアミノ - S - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - S - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - キシリル - S - トリアジン等のトリアジン誘導体類、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N, N - ジメチルオクチルアミン、N - ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N - メチルモルホリン、ヘキサ (N - メチル) メラミン、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノフェノール)、テトラメチルグアニジン、D B U (1, 8 - ジアザビシクロ [5, 4, 0] - 7 - ウンデセン)、D B N (1, 5 - ジアザビシクロ [4, 3, 0] - 5 - ノネン) 等の三級アミン類、これらの有機酸塩及び/又はテトラフェニルポロエート、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス - 2 - シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン類、トリ - n - ブチル (2, 5 - ジヒドロキシフェニル) ホスホニウムプロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルポロエート等の四級ホスホニウム塩類、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩類、前記ポリカルボン酸無水物、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロポロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6 - トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、イルガキュアー 2 6 1 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、オプトマ - S P - 1 7 0 (A D E K A (株) 製) 等の光カチオン重合触媒、スチレン - 無水マレイン酸樹脂、フェニルイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物や、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物等が挙げられる。これらを単独で又は 2 種類以上組み合わせて用いても構わない。好ましくは潜在硬化性を有する硬化促進剤であり、D B U、D B N の有機酸塩及び/又はテトラフェニルポロエートや、光カチオン重合触媒等が挙げられる。

20

30

40

50

【0073】

硬化促進剤の使用量は、ポリアミドイミド樹脂(A1) + NBR共重合ポリアミドイミド(A2)の合計を100質量部とした場合、0~20質量部が好ましい。20質量部を超えると、樹脂組成物の保存安定性や加湿半田耐熱性が低下することがある。

【0074】

本発明の接着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、熱硬化後の塗膜の架橋密度を高め、絶縁信頼性や加湿半田耐熱性を向上させる目的で、フェノール性水酸基を有する化合物を添加することができる。フェノール性水酸基を有する化合物としては、構造中にフェノール性水酸基を含むものであれば特に限定されない。溶剤溶解性、ポリアミドイミド樹脂との相溶性の観点から、フェノール性水酸基濃度が高い化合物が好ましい。

10

【0075】

これらの化合物の市販品としては、例えば、旭有機材工業(株)製EP4020G、EP4050G、EP4080G、EPR5010G、EPR5030G、EP6050G、ヤスハラケミカル(株)製YSポリスターK125、K140、G125、G150、明和化成(株)製MEHC-7800グレード、MEHC-7851グレード、MEHC-7841グレード、MEH-8000グレード、MEH-7000、MEH-7600シリーズ、MEH-7500シリーズ、DL-シリーズ、H-4、HF-1M、HF-3M、HF-4M、XMEH-001-01、XMEH-002-01、XMEH-003-01、田岡化学工業社製スミカノール610、荒川化学工業社製タマノール1010R、タマノール100S、タマノール510、タマノール7509、タマノール7705、昭和電工社製ショウノールCKM-1634、ショウノールCKM-1636、ショウノールCKM-1737、ショウノールCKM-1282、ショウノールCKM-904、ショウノールCKM-907、ショウノールCKM-908、ショウノールCKM-983、ショウノールCKM-2400、ショウノールCKM-941、ショウノールCKM-2103、ショウノールCKM-2432、ショウノールCKM-5254、BKM-2620、BRP-5904、RM-0909、BLS-2030、BLS-3574、BLS-3122、BLS-362、BLS-356、BLS-3135、CLS-3940、CLS-3950、BRS-356、BRS-621、BLL-3085、BRL-113、BRL-114、BRL-117、BRL-134、BRL-274、BRL-2584、BRL-112A、BRL-120Z、CKS-3898、スケネクタディーケミカル社製SP-460B、SP-103H、HRJ-1367、群栄化学工業社製レジトップPL2211、住友ベークライト社製PR-HF-3、PR-53194、PR-53195、フドー社製ニカノールHP-150、ニカノールHP-120、ニカノールHP-100、ニカノールHP-210、DIC社製プライオーフェン5010、プライオーフェン503、TD-447等が挙げられる。

20

30

【0076】

また、熱硬化時に自己架橋することによってフェノール性水酸基を生じる化合物としては、四国化成工業製F-a型ベンゾオキサジン、P-d型ベンゾオキサジン、小西化学工業製BF-BXZ、BS-BXZ等が挙げられる。

【0077】

フェノール性水酸基を有する化合物の配合量は、ポリアミドイミド樹脂(A1) + NBR共重合ポリアミドイミド(A2)の合計を100質量部とした場合、3~20質量部が好ましい。3質量部未満の場合、架橋密度向上効果が得られにくく、20質量部を超えると、Bステージシートが脆化するおそれがある。

40

【0078】

本発明の接着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、熱圧着時の流れ出しを抑制する目的で、高耐熱樹脂を添加することができる。高耐熱樹脂としては、ポリアミドイミド樹脂(A1)のように、ガラス転移温度が160以上の樹脂であることが好ましい。具体的には、特に限定されないが、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂などが挙げられる。また、高耐熱樹脂は溶剤に溶解すること

50

が好ましい。これらの条件を満たすものとしては、全酸成分に由来する構成単位を100mol%とした場合に、芳香環を有するポリカルボン酸の無水物が90mol%以上である樹脂が好ましい。これらの高耐熱樹脂の配合量は、NBR共重合ポリアミドイミド(A2)を100質量部とした場合、5~60質量部が好ましく、更に好ましくは6~50質量部である。配合量が少なすぎる場合は、流れ出し抑制効果が得られにくく、多すぎる場合は、Bステージ接着剤シート仮付け性や、接着性が低下することがある。

【0079】

本発明の接着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、ラミネート時の接着剤の流れ出し低減の目的で前述のエポキシ樹脂(B)に加えてグリシジルアミンを加えることができる。添加するグリシジルアミンの量は、接着剤中のポリアミドイミド樹脂(A1)とNBR共重合ポリアミドイミド(A2)、エポキシ樹脂(B)の合計質量に対して、0.01~5質量%が好ましく、0.05~2質量%がさらに好ましい。グリシジルアミンの添加量が多すぎるとラミネート時の接着剤の流動性が少なくなりすぎ回路の埋め込み性が低下する可能性があり、添加量が少なすぎると十分な流れ出し抑制効果を得ることができない可能性がある。グリシジルアミンとしては、三菱ガス化学(株)製の商品名TETRAD-X、TETRAD-C、日本化薬(株)製の商品名GAN、住友化学(株)製の商品名ELM-120等が挙げられ、これらは単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用しても構わない。

【0080】

本発明の接着剤組成物には、接着性向上の目的でシランカップリング剤を加えることができ、従来公知のシランカップリング剤であれば特に限定されない。その具体例としては、アミノシラン、メルカプトシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、メタクリルシラン、イソシアネートシラン、ケチミンシランもしくはこれらの混合物もしくは反応物、または、これらとポリイソシアネートとの反応により得られる化合物等が挙げられる。このようなシランカップリング剤としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルエチルジエトキシシラン、ビストリメトキシシリルプロピルアミン、ビストリエトキシシリルプロピルアミン、ピスマトキシジメトキシシリルプロピルアミン、ピスマトキシジエトキシシリルプロピルアミン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルエチルジエトキシシラン等のアミノシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルエチルジエトキシシラン等のメルカプトシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス-(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン等のビニルシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(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等のエポキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリルシラン、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等のイソシアネートシラン、ケチミン化プロピルトリメトキシシラン、ケチミン化プロピルトリエトキシシラン等のケチミンシランが挙げられ、これらを単独、又は2種類以上併用して用いても構わない。これらのシランカップリング剤のうちエポキシシランは、反応性のエポキシ基を有するため、ポリアミドイミド樹脂と反応することができ、耐熱性、耐湿熱性向上の点で好ましい。シランカップリング剤の配合量は、接着剤組成物の不揮発分全体を100質量%とした場合、好ましくは0~10質

10

20

30

40

50

量%であり、より好ましくは0～5質量%である。配合量が上記範囲を超えると加湿半田耐熱性が低下することがある。

【0081】

本発明の接着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、半田耐熱性を向上させる目的で有機・無機フィラーを添加することができる。無機フィラーとしては、例えば、シリカ(SiO_2 、日本アエロジル(株)製の商品名アエロジェル)、アルミナ(Al_2O_3)、チタニア(TiO_2)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、ジルコニア(ZrO_2)、窒化ケイ素(Si_3N_4)、チタン酸バリウム($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)、炭酸バリウム(BaCO_3)、チタン酸鉛($\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$)、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛(PLZT)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)、スピネル($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、コーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、タルク($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、チタン酸アルミニウム($\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$)、イットリア含有ジルコニア($\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$)、ケイ酸バリウム($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$)、窒化ホウ素(BN)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硫酸カルシウム(CaSO_4)、酸化亜鉛(ZnO)、チタン酸マグネシウム($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、硫酸バリウム(BaSO_4)、有機化ベントナイト、カーボン(C)、有機化スメクタイト(コープケミカル(株)製の商品名ルーセントタイト(登録商標)STN、ルーセントタイトSPN、ルーセントタイトSAN、ルーセントタイトSEN)などを使用することができ、これらは単独でも二種以上を組み合わせて用いても構わない。

10

20

【0082】

本発明に用いられる無機フィラーとしては、平均粒子径50 μm 以下、最大粒子径100 μm 以下の粒子径のものが好ましく、平均粒子径20 μm 以下が更に好ましく、平均粒子径10 μm 以下が最も好ましい。ここでいう平均粒子径(メジアン径)は、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて体積基準で求められる値である。平均粒子径が50 μm を超えると、Bステージ接着剤フィルムが脆化するおそれや、外観不良が発生する場合がある。

【0083】

本発明に用いられる有機フィラーとしては、ポリイミド樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等が挙げられる。

30

【0084】

本発明の接着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、塗布時のレベリング性や脱泡性を向上させる目的でシリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤、レベリング剤を添加することができる。

【0085】

これらの、その他成分の配合量は、接着剤組成物の不揮発分を100質量%とした場合、合計で25質量%未満であることが好ましい。即ち、主要成分であるA1+A2+B+Cの配合量を75質量%以上とすることで、目的の接着剤特性を発現することができる。

【0086】

<接着剤組成物(接着剤)>

40

本発明の接着剤組成物(接着剤)は、前述したポリアミドイミド樹脂(A1)成分、NB共重合ポリアミドイミド(A2)、エポキシ樹脂(B)成分を含有し、必要によりリン系難燃剤(C)成分を含有する組成物である。さらに必要に応じて、その他の配合成分を前述の割合で配合することができる。これにより、フレキシブルプリント配線板に好適な接着剤として用いることができる。

【0087】

<接着剤溶液>

接着剤溶液は、本発明の接着剤組成物(接着剤)を前記重合溶媒に溶解したものである。接着剤溶液は、B型粘度計での粘度が25で3dPa \cdot s～30dPa \cdot sの範囲が好ましく、4dPa \cdot s～20dPa \cdot sの範囲がさらに好ましい。粘度が上記範囲未満

50

であると、塗布時の溶液の流れ出し量が大きくなり、膜厚が薄膜化する傾向がある。粘度が上記範囲を超えると塗布の際、基材へのレベリング性が低下する傾向がある。

【0088】

<接着剤フィルム>

接着剤溶液は、例えば、次のようにして溶剤を留去し、接着剤フィルムを得ることができる。即ち、離型フィルムに、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～80 μ mの膜厚で前述の接着剤溶液を塗布し、塗膜を60～150で3～10分間乾燥し、溶剤を留去する。乾燥は空気中でも不活性雰囲気中でもよい。

【0089】

また、熱圧着時の接着剤の流動性を調整する目的で、溶剤乾燥後に加熱処理を行い、ポリアミドイミド樹脂とエポキシ樹脂を一部反応させることもある。また、熱圧着前の状態をBステージと呼ぶ。

【0090】

FPCにおいて接着剤が使われる部位としては、CLフィルム、接着剤フィルム、3層銅張り積層板が挙げられる。

【0091】

CLフィルムおよび接着剤フィルムにおいては、Bステージ状態で巻き取り、保存、切断、打ち抜きなどの加工を行うことが一般的であり、Bステージ状態での柔軟性も必要である。一方、3層銅張り積層板においては、Bステージ状態形成後にすぐに熱圧着及び熱硬化を行うことが一般的である。

【0092】

また、上記のいずれの用途においても、Bステージ接着剤フィルムを被着体と熱圧着し、熱硬化処理を行って使用する。

【0093】

CLフィルムは、絶縁性プラスチックフィルム/接着剤層もしくは絶縁性プラスチックフィルム/接着剤層/保護フィルムからなる。絶縁性プラスチックフィルムとは、ポリイミド、ポリアミドイミド、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、ポリアリレート等のプラスチックからなる厚さ1～200 μ mのフィルムであり、これらから選ばれる複数のフィルムを積層してもよい。保護フィルムは、接着剤の特性を損なうことなく剥離可能であれば特に制限はないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフェニレンスルフィド等のプラスチックフィルム、及びこれらをシリコンあるいはフッ化物あるいはその他の離型剤をコーティング処理したフィルム、これらをラミネートした紙、剥離性のある樹脂を含浸あるいはコーティングした紙などが挙げられる。

【0094】

接着剤フィルムは、接着剤からなる接着剤層の少なくとも片面に保護フィルムを設けた構造であり、保護フィルム/接着剤層、もしくは保護フィルム/接着剤/保護フィルムの構成である。接着剤層の中に絶縁性プラスチックフィルム層を設ける場合もある。接着剤フィルムは多層プリント基板に使用することができる。

【0095】

3層銅張り積層板は、接着剤によって絶縁性プラスチックフィルムの少なくとも片面に銅箔を貼り合わせた構成である。銅箔は、特に制限されないが、フレキシブルプリント配線板に従来用いられている圧延銅箔、電解銅箔を使用することができる。

【0096】

このようにして得られたFPCのポリアミドイミド樹脂層は、フレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト層、表面保護層、層間絶縁層または接着層となる。このように本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は、被膜形成材料として、半導体素子や各種電子部品用オーバーコートインキ、ソルダーレジストインキ、層間絶縁膜に有用である他、塗料、

10

20

30

40

50

コーティング剤、接着剤等としても使用できる。ここで、ソルダーレジスト層とは、回路導体のはんだ付けする部分を除いた全面に皮膜形成されるもので、プリント配線板に電子部品を配線する際、はんだが不必要な部分に付着するのを防ぐとともに、回路が直接空気に暴露されるのを防止する保護皮膜として使用されるものである。表面保護層とは、回路部材の表面に貼り付けて加工工程や使用環境から電子部材を機械的、化学的に保護するために使用されるものである。層間絶縁層とは、パッケージ基板中の微細配線が形成されている層の間で通電するのを防ぐために使用されるものである。接着層とは、主に金属層とフィルム層を接着し、貼り合わせ加工を行う場合に使用されるものである。

【実施例】

【0097】

本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の特性値の評価は以下の方法によって行なった。

【0098】

<対数粘度>

ポリアミドイミド樹脂(A1)またはNBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)をポリマー濃度が0.5g/dlとなるようにN-メチル-2-ピロリドンに溶解した。その溶液の溶液粘度及び溶媒粘度を30で、ウベローデ型粘度管により測定して、下記の式で計算した。

$$\text{対数粘度 (dl/g)} = [\ln(V1/V2)] / V3$$

V1: 溶媒(N-メチル-2-ピロリドン)がウベローデ型粘度管のキャピラリーを通過する時間から算出

V2: ポリマー溶液がウベローデ型粘度管のキャピラリーを通過する時間から算出

V3: ポリマー濃度(g/dl)

【0099】

<酸価>

ポリアミドイミド樹脂(A1)またはNBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)の0.2gを20mlのN-メチルピロリドンに溶解し、0.1Nの水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、(A)成分 10^6 gあたりの当量(当量/ 10^6 g)を求めた。

【0100】

<接着性>

接着剤溶液をポリイミドフィルム(カネカ製 アピカル12.5NPI)に乾燥後の厚みが20 μ mとなるように塗布し、140、3分間熱風乾燥機で乾燥させ、Bステージ接着剤フィルムを得た。このBステージ接着剤フィルムの接着剤塗布面と銅箔(JX日鉱日石製 BHY 厚み18 μ m)の光沢面を真空プレスラミネート機で、160、3MPa、30秒間減圧下で熱圧着させ、その後、170で3時間加熱硬化した。硬化後の積層材を、引っ張り試験機(島津製オートグラフAG-X plus)を用いて25の雰囲気下でポリイミドフィルムを90°の方向に50mm/minの速度で引き剥がし、接着強度を測定した。

: 接着強度0.6N/mm以上またはポリイミドフィルム材破

x: 接着強度0.6N/mm未満

【0101】

<絶縁信頼性>

接着性評価と同様にBステージ接着剤フィルムを作製し、L/S=50/50 μ mのくし型パターンに真空プレスラミネート機を用いて、160、3MPa、30秒間減圧下で熱圧着させ、その後、170で3時間加熱硬化した。温度85、湿度85%の環境下、200Vの電圧を250時間印加した。

: 250時間後の抵抗値 1×10^8 以上かつデンドライトなし

x: 250時間後の抵抗値 1×10^8 未満かつデンドライトあり

xx: 250時間以内に短絡

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

< 流れ出し >

絶縁信頼性評価と同様にBステージ接着剤フィルムをL/S = 50 / 50 μmのくし型パターンに真空プレスラミネート機を用いて、160、3 MPa、30秒間減圧下で熱圧着し、CL端部から配線間に流れ出した接着剤量をマイクロスコープで測定した。

：流れ出し量100 μm未満

x：流れ出し量100 μm以上

【 0 1 0 3 】

< 加湿半田耐熱性 >

接着性評価と同様に加熱硬化させた積層材を作製し、20mm角に切断し、温度40、湿度80%RHの環境下に2日間静置後、280の半田浴にポリイミド面を上にして1分間フロートさせた。

：膨れや剥がれなし

x：膨れもしくは剥がれあり

10

【 0 1 0 4 】

< 接着剤組成物モルフォロジー測定 >

接着剤溶液を銅箔(JX日鉱日石製 BHY 厚み18 μm)の光沢面に乾燥後の厚みが20 μmとなるように塗布し、170で3時間加熱硬化した。得られた試料をエポキシ樹脂に包埋し、クライオミクロトームを用いて凍結切片を作製した。作製した切片をOsO4蒸気中で30分間染色し、カーボン蒸着した。日本電子製JEM2100透過電子顕微鏡を用い、加速電圧200kV条件下で観察した。

：接着剤組成物が0.1 μm以上のドメインを含まず、均一相を形成

x：接着剤組成物が0.1 μm以上のドメインを含み、海島の相分離構造を形成

20

【 0 1 0 5 】

< 難燃性 >

接着性の評価と同様にBステージ接着剤フィルムを調製し、接着剤塗布面とポリイミドフィルム(カネカ製 アピカル12.5NPI)とを真空プレスラミネート機を用いて、160、3 MPa、30秒間減圧下で熱圧着させ、その後、170で3時間加熱硬化した。硬化後のサンプルをUL-94VTM規格に準拠して、難燃性を評価した。

：VTM-0相当

x：VTM-0を満足しない

30

【 0 1 0 6 】

< Bステージ接着剤フィルム脆化耐性 >

接着剤の溶液をPETフィルム(東洋紡製 E5101 厚み50 μm)に乾燥後の厚みが20 μmとなるように塗布し、140で3分間熱風乾燥機で乾燥させ、Bステージ接着剤フィルムを得た。接着剤面を巻き外側にして180°折り曲げて、1kgの鐘を乗せた。

：接着剤フィルムに割れが発生しない

x：接着剤フィルムに割れが発生

40

【 0 1 0 7 】

< Bステージ接着剤フィルム仮付け性 >

Bステージ接着剤フィルム脆化耐性評価と同様にして得たBステージ接着剤フィルムの接着剤塗布面と銅箔(JX日鉱日石製 BHY 厚み18 μm)の光沢面をロールラミネーターで、90、0.3 MPa、0.75 m/minの条件下で熱圧着した。

：接着剤フィルムが完全に銅箔へ転写

：接着剤フィルムの一部が銅箔へ転写、一部はPETフィルム上に残り、破断

x：接着剤フィルムが全く銅箔へ転写せず、PETフィルム上に残る

【 0 1 0 8 】

< ACF密着性 >

圧延銅箔(JX日鉱日石製 BHY 厚み12 μm)の非光沢面に接着剤溶液を、乾燥

50

後の厚みが $3.5 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 140°C 、3 分間熱風乾燥機で乾燥させ、B ステージ接着剤フィルムを得た。この B ステージ接着剤フィルムの接着剤塗布面とポリイミドフィルム（カネカ製 アピカル 12.5 NPI）を真空プレスラミネート機で、 130°C 、 2 MPa 、5 秒間減圧下で熱圧着することにより銅箔 / 接着剤 / ポリイミドフィルムから成る 3 層片面 CCL を得た。さらに、得られた積層体のポリイミド面に、同様の方法で B ステージ接着剤フィルムを熱圧着することにより、銅箔 / 接着剤 / ポリイミドフィルム / 接着剤 / 銅箔から成る 5 層両面 CCL を調製し、 100°C で 2 時間、次いで 200°C で 3 時間加熱硬化させた。

次に、得られた両面 CCL を $L/S = 0.1/0.1 \text{ mm}$ でパターンニングし、 $10 \times 30 \text{ mm}$ の大きさに切り出した。パターンニングした両面 FPC と ACF（日立化成製 AC-7106）を 80°C 、 1 MPa 、5 秒間熱圧着して仮付けし、得られた FPC / ACF 積層体の ACF 面とソーダガラス（ $26 \times 76 \text{ mm}$ $t = 1.3 \text{ mm}$ ）を 180°C 、 2 MPa 、15 秒間熱圧着させた。

得られた FPC / ACF / ソーダガラス積層体について、引っ張り試験機を用いて、 25°C の雰囲気下で FPC を 90° の方向に 50 mm/min の速度で引き剥がし、接着強度を測定した。

○：接着強度 0.5 N/mm 以上または FPC 材破

×：接着強度 0.5 N/mm 未満

【0109】

< 架橋点間分子量 >

下記式により算出した。

$$\text{架橋点間分子量 (Mc)} = \frac{3 RT \times 1000000}{E'}$$

但し、 $R = 8.31 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$ とし、 E' 、 T は動的粘弾性測定、 ρ は比重測定により求めた。

【0110】

< 動的粘弾性測定 >

接着剤溶液を銅箔（JX 日鉱日石製 BHY 厚み $18 \mu\text{m}$ ）の光沢面に乾燥後の厚みが $20 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 170°C で 3 時間加熱硬化した。得られた試料をエッチング処理して銅箔を除去した後、幅 10 mm 、厚さ $20 \mu\text{m}$ の短冊状に切断し、アイテイ計測制御社製の動的粘弾性測定装置 DVA-220 を用いて、周波数 110 Hz で動的粘弾性の測定を行った。ゴム状平坦領域における最低の貯蔵弾性率を E' 、そのときの温度を T とした。

【0111】

< 比重測定 >

接着剤溶液を銅箔（JX 日鉱日石製 BHY 厚み $18 \mu\text{m}$ ）の光沢面に乾燥後の厚みが $20 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 170°C で 3 時間加熱硬化した。得られた試料をエッチング処理して銅箔を除去した後、JIS Z8807-8（液中ひょう量法）に準じて各サンプルの 23°C における比重を島津製作所比重測定装置 SGM-300P を用いて測定した。

【0112】

（製造例 1）ポリアミドイミド樹脂（A1-1）の合成

トリメリット酸無水物 268.98 g （ 1.40 mol ）、ジイソシアネートとして 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI） 315.32 g （ 1.26 mol ）を入れ、N-メチル-2-ピロリドン 710.09 g に溶解した。その後、窒素気流下、撹拌しながら、 140°C で 5 時間反応させた後、ジメチルアセトアミド 169.07 g 加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分 $35 \text{ 質量}\%$ の褐色で粘調なポリアミドイミド樹脂溶液（A1-1）を得た。

【0113】

（製造例 2）NBR 共重合ポリアミドイミド樹脂（A2-1）の合成

トリメリット酸無水物 248.54 g （ 1.29 mol ）、NBR 225.40 g （ $0.$

10

20

30

40

50

0.6モル)、セバシン酸8.49g(0.04モル)、ジイソシアネートとして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)353.85g(1.41モル)を入れ、ジメチルアセトアミド1069.59gに溶解した。その後、窒素気流下、攪拌しながら、140℃で5時間反応させた後、ジメチルアセトアミド594.22gを加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分30質量%の褐色で粘調なNBR共重合ポリアミドイミド樹脂溶液(A2-1)を得た。

【0114】

(製造例3)NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2-2)の合成

トリメリット酸無水物256.61g(1.34モル)、NBR225.40g(0.06モル)、ジイソシアネートとして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)352.10g(1.41モル)を入れ、ジメチルアセトアミド1066.32gに溶解した。その後、窒素気流下、攪拌しながら、140℃で5時間反応させた後、ジメチルアセトアミド592.40gを加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分30質量%の褐色で粘調なNBR共重合ポリアミドイミド樹脂溶液(A2-2)を得た。

10

【0115】

(製造例4)NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2-3)の合成

トリメリット酸無水物262.26g(1.37モル)、NBR122.50g(0.04モル)、ジイソシアネートとして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)353.85g(1.41モル)を入れ、ジメチルアセトアミド921.23gに溶解した。その後、窒素気流下、攪拌しながら、140℃で5時間反応させた後、ジメチルアセトアミド511.79gを加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分30質量%の褐色で粘調なNBR共重合ポリアミドイミド樹脂溶液(A2-3)を得た。

20

【0116】

(製造例5)NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2-4)の合成

トリメリット酸無水物256.61g(1.34モル)、NBR225.40g(0.06モル)、ジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルメタン280.34g(1.41モル)を入れ、ジメチルアセトアミド1067.17gに溶解した。その後、窒素気流下、攪拌しながら、80℃で4時間反応させた。その後、更に150℃で10時間反応させた後、ジメチルアセトアミド592.87gを加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分30質量%の褐色で粘調なNBR共重合ポリアミドイミド樹脂溶液(A2-4)を得た。

30

【0117】

(比較製造例1)NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2-5)の合成

トリメリット酸無水物252.84g(1.32モル)、NBR294.00g(0.08モル)、ジイソシアネートとして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)353.85g(1.41モル)を入れ、ジメチルアセトアミド1164.35gに溶解した。その後、窒素気流下、攪拌しながら、140℃で5時間反応させた後、ジメチルアセトアミド646.86gを加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分30質量%の褐色で粘調なNBR共重合ポリアミドイミド樹脂溶液(A2-5)を得た。

40

【0118】

(比較製造例2)NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2-6)の合成

トリメリット酸無水物221.91g(1.15モル)、NBR122.50g(0.04モル)、セバシン酸42.47g(0.21モル)、ジイソシアネートとして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)352.10g(1.41モル)を入れ、ジメチルアセトアミド922.71gに溶解した。その後、窒素気流下、攪拌しながら、140℃で5時間反応させた後、ジメチルアセトアミド512.62gを加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分30質量%の褐色で粘調なNBR共重合ポリアミドイミド樹脂溶液(A2-6)を得た。

【0119】

上記の製造例1~5及び比較製造例1~2の詳細を表1に示す。

50

【 表 1 】

ポリアミドイミド樹脂(A1) NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)	原料				NCO/Acid	重合溶媒	NBR 含有率 [%]	対数粘度 [dl/g]	酸価 [eq/t]
	TMA	セバシン酸	NBR	MDI					
製造例1(A1-1)	100			90	0.9	NMP	—	0.31	1600
製造例2(A2-1)	92.4	3	4.6	101	1.01	DMAc	31.6	0.61	357
製造例3(A2-2)	95.4		4.6	100.5	1.005	DMAc	31.7	0.61	405
製造例4(A2-3)	97.5		2.5	101	1.01	DMAc	19.9	0.62	389
製造例5(A2-4)	95.4		4.6		1.01	DMAc	31.7	0.60	411
比較製造例1(A2-5)	94		6	101	1.01	DMAc	37.9	0.72	279
比較製造例2(A2-6)	82.5	15	2.5	100.5	1.005	DMAc	19.9	0.60	440

TMA:トリメリット酸無水物
 NBR: 両末端カルボキシル基変性アクリロニトリルブタジエンゴム(分子量3500g/mol、アクリロニトリル部位26%)
 MDI: ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート

10

20

30

40

【 0 1 2 0 】

(実施例 1 ~ 9 及び 比較例 1 ~ 7)

表 2 に記載の配合割合に従って、ポリアミドイミド樹脂 (A 1) 、 N B R 共重合ポリアミドイミド樹脂 (A 2 - 1 ~ 6) 、 エポキシ樹脂 (B) 、 難燃剤 (C) 等を混合し、接着

50

剤溶液を調製し、上記の特性評価を行った。

【0121】

実施例1～9及び比較例1～7の接着剤溶液の配合割合及び特性評価の詳細を表2に示す。

【表2】

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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	
ポリアミドイミド樹脂(A1)	A1-1 A2-1 A2-2 A2-3 A2-4 A2-5 A2-6	24.0 6.0 6.0 6.2 16.6 5.5	14.9 26.5 31.6	20.4 21.4	9.2 9.2	15.7 23.5	18.2 25.7	13.8	13.7	27.3	20.8 19.3	13.7 40.9	14.1 46.6	11.9 23.8	43.5	
NBR共重合ポリアミドイミド樹脂(A2)				31.7	31.6		45.6									
接着剤溶液																
配合割合(質量%)																
成分	YDF-8170C(液状エポキシ樹脂(B1)) YDCN-700-7(多官能エポキシ樹脂(B2)) SPH-100 BCA YSネリタ-K-125 KBM-403 UCAT-5002 EXP-4200	24.0 6.0 6.0 6.2 16.6 5.5	23.8 5.9 5.9 6.1 16.4 5.4	23.6 5.9 6.1 6.2 16.7 5.5	24.0 6.0 6.2 6.2 16.6 5.5	30.1 4.8 5.8 5.4 15.5 4.4	25.2 10.9 5.4 14.5	14.3 3.3 5.1 13.6 3.5 0.8	32.8 5.3 4.2 11.3 4.8 0.6	32.7 5.2 4.2 11.2 4.8 0.7	32.8 5.3 4.2 11.3 4.8 0.6	31.2 5.0 4.0 10.7 4.6 0.6	32.8 5.3 4.2 11.3 4.8 0.6	13.3 3.1 5.1 13.6 3.5 0.8	38.5 6.2 3.7 9.8 5.7 0.4	31.3 5.0 4.0 10.8 1.20 2.8 1.6 0.0 0.39
合計	A1/A2の質量比率 (A1+A2)/Bの質量比率	0.29 0.29	0.56 0.95	0.29 1.42	1.36 1.36	0.67 1.12	0.71 1.22	0.30 3.38	0.50 1.08	0.00 1.08	1.08 1.11	0.50 3.70	1.00 3.70	1.00 0.80	1.00 1.20	
接着剤溶液の特性	エポキシ当量/樹脂当量(当量比) 粘度(25℃) NBR含有率(%) 接着剤の特性(η)	2.5 2.5 10.0	2.3 2.3 0.77	2.1 2.4 0.70	2.5 2.5 0.82	2.3 7.4 0.70	2.2 8.1 0.65	2.0 9.1 0.71	1.7 10.3 0.71	1.7 12.9 0.70	1.7 12.9 0.59	1.7 12.9 0.70	1.7 14.7 0.91	1.5 7.5 0.89	1.8 0.0 0.39	
接着剤溶液の特性	流動性(μm) 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性 接着剤の特性	12×10 ¹⁰ 1.1×10 ¹⁰ 0.19 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20	14×10 ¹⁰ 1.1×10 ¹⁰ 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16	19×10 ¹⁰ 1.9×10 ¹⁰ 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16	18×10 ¹⁰ 1.8×10 ¹⁰ 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19	9.9×10 ⁸ 1.4×10 ¹⁰ 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20	1.0×10 ¹¹ 1.0×10 ¹¹ 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15	1.0×10 ¹⁰ 1.0×10 ¹⁰ 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9	3.4×10 ⁷ 3.4×10 ⁷ 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15	4.8×10 ¹⁰ 4.8×10 ¹⁰ 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15	1.3×10 ¹⁰ 1.3×10 ¹⁰ 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15	6.8×10 ⁷ 6.8×10 ⁷ 0.14 0.14 0.14 0.14 0.14 0.14 0.14 0.14 0.14 0.14 0.14 0.14 0.14	6.1×10 ¹⁰ 6.1×10 ¹⁰ 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99			

YDF-8170C:ビスフェノールA型エポキシ(新日鐵化学製)
 YDCN-700-7:α-クレゾール/ポラック型エポキシ(新日鐵化学製)
 SPH-100:ホスファゼン系接着剤(大塚化学製)
 BCA:9,10-ジヒドロ-10-ベンジル-9-オキサ-10-フエナントレン-10-オキサイド(三光製)
 YSポリスター-K125:テルペンフェノール(ヤスハラケミカル製)
 KBM-403:3-グリシドキシプロピルエチルトリメチルシリル(信越化学工業製)
 UCAT-5002:DBU系エポキシ硬化剤(チバケミカル製)
 EXP-4200:アセチレン系清浄剤(日産化学工業製)

10

20

30

40

50

【 0 1 2 2 】

表 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 9 は、特定の構成成分を有しながら、均一相を形成し、NBR 共重合ポリアミドイミド樹脂 (A 2) における (a) 成分の共重合量が 90 mol % 以上であり、かつ A 1 / A 2 の質量比率が 0.1 以上 1.0 以下であるため、加湿半田耐熱性、絶縁信頼性、熱圧着時の流れ出しが良好であった。更に、(A 1 + A 2) / B の質量比率を 0.9 以上 3.6 以下にすることにより、B ステージ接着剤フィルム仮付性も良好であった。

一方で、比較例 1 は NBR 共重合ポリアミドイミド樹脂 (A 2) における (c) 成分の共重合量が多いため、接着剤組成物が海島の相分離構造を形成し、絶縁信頼性不良であった。比較例 2 は、NBR を含まないポリアミドイミド樹脂 (A 1) を含まないため、流れ出し、絶縁信頼性、ACF 密着性が不良であった。また、架橋点間分子量の増加により加湿半田耐熱性も不良であった。比較例 3 は、A 1 / A 2 重量比率が 1.0 を超えるため、接着性が不良であった。比較例 4 は、NBR 共重合ポリアミドイミド樹脂 (A 2) におけるセバシン酸の共重合量が多く (a) 成分の共重合量が少ないために、流れ出し、加湿半田耐熱性が不良であった。比較例 5 は、室温で液状のエポキシ (B 1) の配合量が少なく、(A 1 + A 2) / B 重量比率が 3.6 を超えるため、B ステージ接着剤フィルムの仮付け性が不良、さらに接着剤に含まれる NBR 含有率が高いため、絶縁信頼性不良であった。比較例 6 は (A 1 + A 2) / B 重量比率が 0.9 未満のため、絶縁信頼性、加湿半田耐熱性が不良であった。比較例 7 は NBR 共重合ポリアミドイミド樹脂 (A 2) を全く含まないため、接着性、B ステージ接着剤フィルム脆化耐性、B ステージ接着剤フィルム仮付け性が不良であった。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 3 】

本発明の接着剤組成物は、接着性、絶縁信頼性、難燃性、B ステージ接着剤フィルム脆化耐性を有しながら、加湿半田耐熱性を向上し、更に流れ出し性、B ステージ接着剤フィルム仮付け性に優れるので、特に層間絶縁層または接着層を有する電子部品において使用するのに好適である。このため、フレキシブルプリント配線板などの各種電子部品用オーバーコートインキ、ソルダーレジストインキ、層間絶縁膜に有用である他、塗料、コーティング剤、接着剤等として電子機器の幅広い分野で使用できるため、産業界に大きく寄与することが期待される。

【要約】

接着性、絶縁信頼性、難燃性、B ステージ接着剤フィルム脆化耐性を有しながら、加湿半田耐熱性を向上し、更に流れ出し性、B ステージ接着剤フィルム仮付け性に優れる接着剤組成物を提供する。(A 1) アクリロニトリルブタジエンゴムを含まないポリアミドイミド樹脂；(A 2) アクリロニトリルブタジエンゴム共重合ポリアミドイミド樹脂；及び (B) 1 分子あたり 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を含有して均一相を形成する接着剤組成物であって、(i) 組成物中の A 1 / A 2 の質量比率が 0.1 以上 1.0 以下であり；(ii) 組成物中の (A 1 + A 2) / B の質量比率が 0.9 以上 3.6 以下であり；(iii) (A 2) が (a) 酸無水物基を有するポリカルボン酸誘導体、(b) イソシアネート化合物またはアミン化合物、及び (c) カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル - ブタジエンゴムを共重合成分とする樹脂であり、(A 2) の全酸成分に由来する構成単位を 100 mol % とした場合の各酸成分に由来する構成単位の割合が、(a) 90 ~ 99 mol %、(c) 1 ~ 5 mol % である。

フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 小 柳 英之
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
- (72)発明者 川楠 哲生
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
- (72)発明者 岩崎 真志
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
- (72)発明者 加藤 高久
東京都港区芝大門一丁目12番15号 日本メクトロン株式会社内
- (72)発明者 海老原 智
東京都港区芝大門一丁目12番15号 日本メクトロン株式会社内
- (72)発明者 大類 学
東京都港区芝大門一丁目12番15号 日本メクトロン株式会社内
- (72)発明者 鈴木 源太郎
東京都港区芝大門一丁目12番15号 日本メクトロン株式会社内

審査官 井上 明子

- (56)参考文献 国際公開第2015/182161(WO, A1)
国際公開第2017/158917(WO, A1)
国際公開第2010/38644(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10