



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0070533
(43) 공개일자 2024년05월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 7/40 (2018.01) C09J 11/08 (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01) C09J 7/35 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 7/40 (2018.01)
C09J 11/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7009258
- (22) 출원일자(국제) 2022년09월30일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년03월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/036714
- (87) 국제공개번호 WO 2023/054676
국제공개일자 2023년04월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-161687 2021년09월30일 일본(JP)

- (71) 출원인
린텍 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23-23
- (72) 발명자
니시지마 겐타
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23-23 린텍 가부시
키키가이샤 나이
가시오 미키히로
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23-23 린텍 가부시
키키가이샤 나이
이즈미 나오후미
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23-23 린텍 가부시
키키가이샤 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

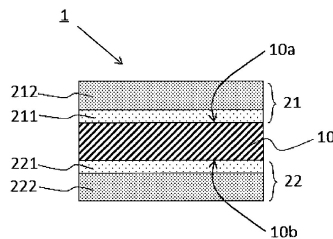
(54) 발명의 명칭 **경화성 접착 시트**

(57) 요약

23 ℃, 1 GHz 에 있어서의 유전 정점이 0.01 이하인 경화물을 형성할 수 있는 경화성 접착제층, 그리고, 당해 경화성 접착제층의 양면을 협지하는 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름을 갖는 경화성 접착 시트로서, 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름이, 수지 필름과, 당해 수지 필름의 일방의 표면 상에, 비실리콘계 박리제로 형성되고, 상기 경화성 접착제층의 표면과 접촉하는 박리층을 갖고, 하기 요건 (I) 을 만족하는, 경화성 접착 시트를 제공한다.

· 요건 (I) : 제 1 박리 필름을 박리 각도 180° , 박리 속도 300 mm/분으로 상기 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력 (R1) 이, 250 mN/50 mm 이하이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C09J 201/00 (2013.01)

C09J 7/35 (2018.01)

C09J 2301/312 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

23 °C, 1 GHz 에 있어서의 유전 정접이 0.01 이하인 경화물을 형성할 수 있는 경화성 접착제층, 그리고, 당해 경화성 접착제층의 양면을 협지하는 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름을 갖는 경화성 접착 시트로서,

제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름이, 수지 필름과, 당해 수지 필름의 일방의 표면 상에, 비실리콘계 박리제로 형성되고, 상기 경화성 접착제층의 표면과 접촉하는 박리층을 갖고,

하기 요건 (I) 을 만족하는, 경화성 접착 시트.

· 요건 (I) : 제 1 박리 필름을 박리 각도 180° , 박리 속도 300 mm/분으로 상기 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력 (R1) 이, 250 mN/50 mm 이하이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

추가로, 하기 요건 (II) 를 만족하는, 경화성 접착 시트.

· 요건 (II) : 박리력 (R1) 이, 제 2 박리 필름을 박리 각도 180° , 박리 속도 300 mm/분으로 상기 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력 (R2) 보다 작다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

추가로, 하기 요건 (IIa) 를 만족하는, 경화성 접착 시트.

· 요건 (IIa) : 박리력 (R1) 과 박리력 (R2) 의 비 $[(R1)/(R2)]$ 가, 0.97 이하이다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 하기 요건 (III) 을 만족하는, 경화성 접착 시트.

· 요건 (III) : 제 2 박리 필름을 박리 각도 180° , 박리 속도 300 mm/분으로 상기 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력 (R2) 가, 300 mN/50 mm 이하이다.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름 중 적어도 일방의 박리층의 형성에 사용된 상기 비실리콘계 박리제가, 알키드계 박리제인, 경화성 접착 시트.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화성 접착제층이, 바인더 수지 (A) 를 포함하는 경화성 접착제 조성물로 형성된 층인, 경화성 접착 시트.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 경화성 접착제 조성물이, 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 를 추가로 포함하는, 경화성 접착 시트.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 박리 필름을 구성하는 수지 필름 (1) 이, 유색 수지 필름인, 경화성 접착 시트.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 2 박리 필름을 구성하는 수지 필름 (2) 가, 제 1 박리 필름을 구성하는 수지 필름 (1) 과 육안으로 구별 가능한, 경화성 접착 시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 경화성 접착 시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자 기기의 소형화, 경량화에 수반하여, 배선 부재로서 플렉시블 프린트 배선판 (FPC) 이 사용되고 있다. FPC 는, 예를 들어, 폴리이미드 등의 절연 수지 필름에 동박을 첩합한 구리 피복 적층판의 동박에 대하여 에칭 처리를 실시해서, 전기 회로를 형성하여 제조할 수 있다.

[0003] 또, 이와 같은 FPC 에 대해서는, 절연성의 수지 기재와 접착제층을 갖는 커버레이 시트를 전기 회로가 형성된 동박에 첩합하여, 전기 회로를 보호하는 것이 실시되고 있다.

[0004] 이와 같은 커버레이 시트의 일례로서, 특허문헌 1 에는, 스티렌계 엘라스토머, 말단에 중합성기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 에폭시 수지, 및 에폭시 수지 경화제를 소정량 함유하는 접착제 조성물로 이루어지는 열경화성 접착층을 기재 상에 형성한 열경화성 접착 시트에 관한 발명이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2019-135280호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그런데, FPC 에서는, 전자 기기의 동작 불량 등의 폐해 억제의 관점에서, 이물질의 혼입이나 오염 성분의 이행이 문제가 된다. 예를 들어, 상기 특허문헌 1 에 기재된 바와 같은 열경화성 접착 시트는, 열경화성 접착층의 표면 보호를 목적으로 하여, 당해 열경화성 접착층 상에, 실리콘계 박리제로 이루어지는 층을 갖는 실리콘계 박리 시트를 적층하는 경우가 많다. 실리콘계 박리 시트는, 사용시에 열경화성 접착층으로부터 박리하기 쉬워 취급성이 우수하기 때문에, 널리 사용되고 있다.

[0007] 그러나, 실리콘계 박리 시트는, 시간 경과에 따라, 실리콘계 박리제로 이루어지는 층의 실리콘 (Si) 성분이 경화성 접착층으로 이행해 버리고, 그 경화성 접착층 내의 실리콘 성분이, 피착체인 FPC 의 표면으로까지 이행해 버려, 전자 기기의 동작 불량 등의 요인이 될 수도 있다는 문제를 갖는다.

[0008] 그 때문에, 피착체에 대한 오염을 억제함과 함께, 취급성이 우수한 경화성 접착 시트가 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 유전 정접이 소정값 이하인 경화물을 형성할 수 있는 경화성 접착제층, 그리고, 당해 경화성 접착제층의 양면을 첩지하는 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름을 갖는 경화성 접착 시트로서, 제 1 박리 필름 및 제

2 박리 필름이, 수지 필름 상에, 비실리콘계 박리제로 형성되고, 상기 경화성 접착제층의 표면과 접촉하는 박리층을 갖고, 제 1 박리 필름을 상기 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력이 소정값 이하로 조정된, 경화성 접착 시트를 제공한다.

- [0010] 구체적으로는, 본 발명이 제공하는 일 양태로는, 이하와 같다.
- [0011] [1] 23 ℃, 1 GHz 에 있어서의 유전 정접이 0.01 이하인 경화물을 형성할 수 있는 경화성 접착제층, 그리고, 당해 경화성 접착제층의 양면을 협지하는 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름을 갖는 경화성 접착 시트로서,
- [0012] 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름이, 수지 필름과, 당해 수지 필름의 일방의 표면 상에, 비실리콘계 박리제로 형성되고, 상기 경화성 접착제층의 표면과 접촉하는 박리층을 갖고,
- [0013] 하기 요건 (I) 을 만족하는, 경화성 접착 시트.
- [0014] · 요건 (I) : 제 1 박리 필름을 박리 각도 180° , 박리 속도 300 mm/분으로 상기 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력 (R1) 이, 250 mN/50 mm 이하이다.
- [0015] [2] 추가로, 하기 요건 (II) 를 만족하는, 상기 [1] 에 기재된 경화성 접착 시트.
- [0016] · 요건 (II) : 박리력 (R1) 이, 제 2 박리 필름을 박리 각도 180° , 박리 속도 300 mm/분으로 상기 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력 (R2) 보다 작다.
- [0017] [3] 추가로, 하기 요건 (IIa) 를 만족하는, 상기 [2] 에 기재된 경화성 접착 시트.
- [0018] · 요건 (IIa) : 박리력 (R1) 과 박리력 (R2) 의 비 [(R1)/(R2)] 가, 0.97 이하이다.
- [0019] [4] 추가로, 하기 요건 (III) 을 만족하는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 접착 시트.
- [0020] · 요건 (III) : 제 2 박리 필름을 박리 각도 180° , 박리 속도 300 mm/분으로 상기 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력 (R2) 가, 300 mN/50 mm 이하이다.
- [0021] [5] 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름 중 적어도 일방의 박리층의 형성에 사용된 상기 비실리콘계 박리제가, 알키드계 박리제인, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 접착 시트.
- [0022] [6] 상기 경화성 접착제층이, 바인더 수지 (A) 를 포함하는 경화성 접착제 조성물로 형성된 층인, 상기 [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 접착 시트.
- [0023] [7] 상기 경화성 접착제 조성물이, 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 를 추가로 포함하는, 상기 [6] 에 기재된 경화성 접착 시트.
- [0024] [8] 제 1 박리 필름을 구성하는 수지 필름 (1) 이, 유색 수지 필름인, 상기 [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 접착 시트.
- [0025] [9] 제 2 박리 필름을 구성하는 수지 필름 (2) 가, 제 1 박리 필름을 구성하는 수지 필름 (1) 과 육안으로 구별 가능한, 상기 [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 접착 시트.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 바람직한 일 양태의 경화성 접착 시트는, 피착체에 대한 오염이 억제되어 있고, 사용시에 용이하게 박리 필름을 제거할 수 있어 취급성이 우수하며, 예를 들어, 커버레이 시트로서 바람직하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1 은, 본 발명의 경화성 접착 시트의 구성의 일례를 나타낸, 당해 접착 시트의 두께 방향에 있어서의 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 명세서에 기재된 수치 범위는, 상한값 및 하한값을 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 수치 범위로서 「바람직하게는 20 ~ 120, 보다 바람직하게는 40 ~ 90」 이라고 기재되어 있는 경우, 「20 ~ 90」 이라는 범위나 「40 ~ 120」 이라는 범위도, 본 명세서에 기재된 수치 범위에 포함된다. 또, 예를 들어, 수치 범위로서 「바람직하게는 20 이상, 보다 바람직하게는 40 이상이고, 또, 바람직하게는 120 이하, 보다 바람직하게는 90 이

하이다」라고 기재되어 있는 경우, 「20 ~ 90」이라는 범위나 「40 ~ 120」이라는 범위도, 본 명세서에 기재된 수치 범위에 포함된다.

- [0029] 추가로, 본 명세서에 기재된 수치 범위로서, 예를 들어 「60 ~ 100」이라는 기재는, 「60 이상, 100 이하」라는 범위인 것을 의미한다.
- [0030] 또한, 본 명세서에 기재된 상한값 및 하한값의 규정에 있어서, 각각의 선택지 중에서 적절히 선택하고, 임의로 조합하여, 하한값 ~ 상한값의 수치 범위를 규정할 수 있다.
- [0031] 추가로, 본 명세서에 기재된 바람직한 양태로서 기재된 각종 요건은 복수 조합할 수 있다.
- [0032] 본 명세서에 있어서, 예를 들어 「(메트)아크릴레이트」란, 「아크릴레이트」 및 「메타크릴레이트」의 쌍방을 나타내는 말로서 사용하고 있으며, 다른 유사 용어에 대해서도 동일하다.
- [0033] 본 명세서에 있어서, 경화성 접착제 조성물의 「유효 성분」이란, 경화성 접착제 조성물에 포함되는 성분 중, 물이나 유기 용매의 회석 용매를 제외한 성분을 의미한다.
- [0034] 본 명세서에 있어서, 평균 분자량 (Mn) 은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법으로 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 값이며, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 기초하여 측정된 값이다.
- [0035] 또한, 본 명세서에 있어서, 경화성 접착 시트를 구성하는 각 층의 두께는, JIS K7130 (1999) 에 준거하여 측정된 값으로서, 예를 들어, 정압 두께 측정기 (주식회사 테크락 제조, 제품명 「PG-02J」) 를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0036] [경화성 접착 시트의 구성]
- [0037] 도 1 은, 본 발명의 경화성 접착 시트의 구성의 일례를 나타낸, 당해 접착 시트의 두께 방향에 있어서의 모식 단면도이다.
- [0038] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 경화성 접착 시트 (1) 는, 경화성 접착제층 (10), 그리고, 당해 경화성 접착제층 (10) 의 양면을 협지하는 제 1 박리 필름 (21) 및 제 2 박리 필름 (22) 을 갖는다.
- [0039] 경화성 접착제층 (10) 은, 경화시킴으로써, 23 °C, 1 MHz 에 있어서의 유전 정접이 0.01 이하인 경화물을 형성할 수 있다.
- [0040] 또, 제 1 박리 필름 (21) 은, 수지 필름 (212) 과, 수지 필름 (212) 의 일방의 표면 상에, 경화성 접착제층 (10) 의 표면 (10a) 과 접촉하는 박리층 (211) 을 갖는다.
- [0041] 동일하게, 제 2 박리 필름 (22) 에 대해서도, 수지 필름 (222) 과, 수지 필름 (222) 의 일방의 표면 상에, 경화성 접착제층 (10) 의 표면 (10b) 과 접촉하는 박리층 (221) 을 갖는다.
- [0042] 제 1 박리 필름 (21) 및 제 2 박리 필름 (22) 이 갖는 박리층 (211, 221) 은, 비실리콘계 박리제로 형성된 층이다.
- [0043] 박리층 (211, 221) 이, 비실리콘계 박리제로 형성된 층임으로써, 이것들과 접촉하는, 경화성 접착제층 (10) 의 표면 (10a, 10b) 에, 실리콘 (Si) 성분이 이행되는 경우는 없다. 그 때문에, 본 발명의 경화성 접착 시트는, 피착체에 실리콘 성분의 이행에 의한 오염을 억제할 수 있다.
- [0044] 단, 본 발명의 경화성 접착 시트가 갖는 경화성 접착제층은, 유전 정접이 0.01 이하로 낮다.
- [0045] 일반적으로, 유전 정접이 낮은 경화성 접착제층은, 극성기를 갖지 않는 성분, 혹은 극성이 작은 성분으로 구성되어 있는 경우가 많아, 경화성 접착제층의 표면의 극성이 낮은 경향이 있다. 실리콘계 박리 필름을 사용하는 경우에는, 극성이 낮은 경화성 접착제층의 표면 상에 당해 박리 필름을 적층한 후에 제거할 때에, 경화성 접착제층의 표면으로부터 박리성이 문제가 되는 경우는 그다지 없다.
- [0046] 그러나, 비실리콘계 박리제로 형성된 박리층을 갖는 박리 필름을 사용하여, 당해 박리 필름을 극성이 낮은 경화성 접착제층의 표면 상에 적층한 경우에는, 당해 박리 필름을 경화성 접착제층의 표면으로부터 제거할 때에, 박리성이 불충분하여 박리하기 어려운 것과 같은 취급성의 문제가 발생한다.
- [0047] 이와 같은 경화성 접착제층의 표면으로부터 박리 필름을 박리하기 어렵다는 취급성의 문제에 대하여, 본 발명의 경화성 접착 시트에서는, 하기 요건 (I) 을 만족하도록 조정하고 있다.

- [0048] · 요건 (I) : 제 1 박리 필름을 박리 각도 180° , 박리 속도 300 mm/분으로 상기 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력 (R1) 이, 250 mN/50 mm 이하이다.
- [0049] 상기 요건 (I) 을 만족함으로써, 사용시에는, 제 1 박리 필름을 경화성 접착제층의 표면으로부터 용이하게 박리할 수 있어, 취급성이 우수한 경화성 접착 시트로 할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트에 있어서, 상기 요건 (I) 에서 규정하는 박리력 (R1) 은, 상기 관점에서, 250 mN/50 mm 이하이지만, 바람직하게는 200 mN/50 mm 이하, 보다 바람직하게는 150 mN/50 mm 이하, 더욱 바람직하게는 110 mN/50 mm 이하, 보다 더 바람직하게는 90 mN/50 mm 이하이고, 또, 바람직하게는 5 mN/50 mm 이상, 보다 바람직하게는 10 mN/50 mm 이상, 더욱 바람직하게는 20 mN/50 mm 이상이다.
- [0051] 또한, 상기 범위가 되도록 박리력 (R1) 을 조정하는 방법으로는, 제 1 박리 필름을 구성하는 수지 필름 및 박리제층을 형성하는 박리제의 종류, 그리고, 경화성 접착제층을 형성하는 경화성 접착제 조성물에 포함되는 각 성분의 종류 및 함유량을 적절히 설정함으로써 조정할 수 있다. 또한, 구체적인 조정 방법은, 각 구성의 설명의 항목에서 상세히 서술한다.
- [0052] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트는, 상기 요건 (I) 과 함께, 추가로 하기 요건 (II) 를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0053] · 요건 (II) : 박리력 (R1) 이, 제 2 박리 필름을 박리 각도 180° , 박리 속도 300 mm/분으로 상기 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력 (R2) 보다 작다.
- [0054] 상기 요건 (II) 를 만족함으로써, 제 1 박리 필름을 경화성 접착제층의 표면으로부터 보다 용이하게 박리할 수 있어, 취급성이 보다 우수한 경화성 접착 시트로 할 수 있다.
- [0055] 그리고, 상기 관점에서, 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트는, 상기 요건 (I) 과 함께, 추가로 하기 요건 (IIa) 를 만족하는 것이 보다 바람직하다.
- [0056] · 요건 (IIa) : 박리력 (R1) 과 박리력 (R2) 의 비 [(R1)/(R2)] 가, 0.97 이하이다.
- [0057] 상기 요건 (IIa) 에서 규정하는 박리력 (R1) 과 박리력 (R2) 의 비 [(R1)/(R2)] 는, 제 1 박리 필름을 경화성 접착제층의 표면으로부터 보다 용이하게 박리할 수 있어, 취급성이 보다 우수한 경화성 접착 시트로 하는 관점에서, 0.97 이하이지만, 바람직하게는 0.95 이하, 보다 바람직하게는 0.88 이하, 더욱 바람직하게는 0.80 이하이다. 상기 요건 (IIa) 에서 규정하는 박리력 (R1) 과 박리력 (R2) 의 비 [(R1)/(R2)] 의 하한으로는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.2 이상, 바람직하게는 0.35 이상이다.
- [0058] 또, 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트는, 상기 요건 (I) 과 함께, 추가로 하기 요건 (III) 을 만족하는 것이 바람직하고, 상기 요건 (I) 및 (II) 와 함께, 추가로 하기 요건 (III) 을 만족하는 것이 보다 바람직하고, 상기 요건 (I) 및 (IIa) 와 함께, 추가로 하기 요건 (III) 을 만족하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0059] · 요건 (III) : 박리력 (R2) 가 300 mN/50 mm 이하이다.
- [0060] 상기 요건 (III) 을 만족함으로써, 제 1 박리 필름을 제거하여 표출된 경화성 접착제층을 피착체에 첩부한 후, 제 2 박리 필름도 용이하게 박리할 수 있어, 취급성이 우수한 경화성 접착 시트로 할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트에 있어서, 상기 요건 (III) 에서 규정하는 박리력 (R2) 는, 상기 관점에서, 300 mN/50 mm 이하이지만, 바람직하게는 250 mN/50 mm 이하, 보다 바람직하게는 220 mN/50 mm 이하, 더욱 바람직하게는 150 mN/50 mm 이하, 보다 더 바람직하게는 110 mN/50 mm 이하이고, 또, 바람직하게는 20 mN/50 mm 이상, 보다 바람직하게는 30 mN/50 mm 이상, 더욱 바람직하게는 40 mN/50 mm 이상이다.
- [0062] 또한, 박리력 (R2) 에 대해서도, 제 2 박리 필름을 구성하는 수지 필름 및 박리제층을 형성하는 박리제의 종류, 그리고, 경화성 접착제층을 형성하는 경화성 접착제 조성물에 포함되는 각 성분의 종류 및 함유량을 적절히 설정함으로써 조정할 수 있다. 또한, 구체적인 조정 방법은, 각 구성의 설명의 항목에서 상세히 서술한다.
- [0063] 또, 본 명세서에 있어서, 박리력 (R1) 및 (R2) 는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 기초하여 측정된 값을 의미한다.
- [0064] 이하, 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트를 구성하는 각 층 및 그 층의 형성 재료에 대해 설명한다.
- [0065] [제 1 박리 필름, 제 2 박리 필름]

- [0066] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트가 갖는 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름은, 수지 필름과, 비실리콘계 박리제로 형성된 박리층을 갖는 구성이면 된다.
- [0067] 상기 수지 필름에 포함되는 수지 성분으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트 수지 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리카보네이트 수지, 및 이것들을 2 종 이상 병용한 혼합 수지 등을 들 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 수지 필름은, 수지 성분과 함께, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 광 안정제, 산화 방지제, 수지 안정제, 충전제, 착색제 (안료나 염료 등) 등의 첨가제를 함유해도 된다.
- [0069] 상기 수지 필름은, 유색 수지 필름으로 해도 된다.
- [0070] 유색 수지 필름으로는, 착색을 위해 수지층을 발포시킨 발포 수지 필름이어도 된다. 또한, 당해 발포 수지 필름은, 통상적으로, 백색으로서 불투명한 유색 수지 필름이 된다. 또, 수지 성분과 함께 충전제를 포함하는 수지 조성물로 형성한 수지 필름도, 광의 산란에 의해 투명성이 저하되어, 유색 수지 필름이 된다.
- [0071] 또한, 원하는 색으로 착색시키기 위해, 수지 성분과 함께, 원하는 착색제를 포함하는 수지 조성물로 형성한 유색 수지 필름으로 해도 된다.
- [0072] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트에 있어서, 취급성이 보다 우수한 경화성 접착 시트로 하는 관점에서, 제 1 박리 필름을 구성하는 수지 필름 (1) 이, 유색 수지 필름인 것이 바람직하다.
- [0073] 유색 수지 필름으로 구성된 제 1 박리 필름으로 함으로써, 제 2 박리 필름과의 구별이 명확해진다. 예를 들어, 사용시에 제 1 박리 필름을 박리해야 할 것을, 제 2 박리 필름을 박리해 버린다는 오용을 방지할 수 있어, 보다 취급성이 우수한 경화성 접착 시트가 될 수 있다. 또한, 유색 수지 필름은, 백색의 수지 필름도 포함한다.
- [0074] 상기와 동일한 관점에서, 제 2 박리 필름을 구성하는 수지 필름 (2) 가, 제 1 박리 필름을 구성하는 수지 필름 (1) 과 육안으로 구별 가능한 것이 바람직하다.
- [0075] 육안으로 구별 가능하게 하는 방법으로는, 수지 필름 (1) 을 유색 수지 필름으로 하였을 때에, 수지 필름 (2) 를 무색 투명한 수지 필름으로 하는 방법, 혹은, 수지 필름 (2) 를, 수지 필름 (1) 과는 상이한 색의 투명 또는 불투명한 유색 수지 필름으로 하는 방법이어도 되고, 수지 필름 (2) 의 표면에 육안으로 시인 가능한 안표를 하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0076] 이것들 중에서도, 제 1 박리 필름을 박리하고, 경화성 접착 시트를 피착체에 첩부한 후, 제 2 박리 필름을 통하여 피착체의 표면의 상태를 시인, 또는 다른 광학적 수단에 의해 관찰하는 것이 용이해지는 관점에서, 육안으로 구별 가능하게 하는 방법은, 수지 필름 (1) 을 유색 수지 필름으로 하였을 때에, 수지 필름 (2) 를 무색 투명한 수지 필름으로 하는 방법, 혹은, 수지 필름 (1) 과는 상이한 색의 투명 또는 불투명한 유색 수지 필름으로 하는 방법이 바람직하고, 수지 필름 (2) 를 무색 투명한 수지 필름으로 하는 방법이 보다 바람직하다.
- [0077] 상기 박리층의 형성 재료인 비실리콘계 박리제로는, 예를 들어, 올레핀계 박리제, 이소프렌계 박리제, 부타디엔계 박리제 등의 고무계 엘라스토머계 박리제, 장사슬 알킬계 박리제, 알키드계 박리제, 불소계 박리제 등을 들 수 있다.
- [0078] 이것들 중에서도, 상기 요건 (I) ~ (III) 을 만족하는 박리력 (R1) 및 (R2) 로 조정하는 관점에서, 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름 중 적어도 일방의 박리층의 형성에 사용된 상기 비실리콘계 박리제가 알키드계 박리제인 것이 바람직하고, 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름의 쌍방의 박리층의 형성에 사용된 상기 비실리콘계 박리제가 알키드계 박리제인 것이 보다 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트에 있어서, 박리력 (R1) 을 상기 요건 (I) 을 만족하는 범위로 조정하는 관점에서, 제 1 박리 필름의 두께 (T1) 은, 바람직하게는 10 μm 이상, 보다 바람직하게는 20 μm 이상, 더욱 바람직하게는 30 μm 이상이고, 또, 바람직하게는 200 μm 이하, 보다 바람직하게는 100 μm 이하, 더욱 바람직하게는 70 μm 이하, 보다 더 바람직하게는 45 μm 이하이다.
- [0080] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트에 있어서, 박리력 (R2) 를 상기 요건 (III) 을 만족하는 범위로 조정하는 관점에서, 제 2 박리 필름의 두께 (T2) 는, 바람직하게는 30 μm 이상, 보다 바람직하게는 35 μm 이상이고, 또, 바람직하게는 270 μm 이하, 보다 바람직하게는 210 μm 이하, 더욱 바람직하게는 140 μm 이하이다.

- [0081] 추가로 상기 요건 (II) 및 (IIa) 를 만족하는 경화성 접착 시트로 하는 관점에서, 제 2 박리 필름의 두께 (T2) 는, 바람직하게는 47 μm 이상, 보다 바람직하게는 55 μm 이상, 더욱 바람직하게는 65 μm 이상이다.
- [0082] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트에 있어서, 상기 요건 (II) 및 (IIa) 를 만족하는 경화성 접착 시트로 하는 관점에서, 제 1 박리 필름의 두께 (T1) 과 제 2 박리 필름의 두께 (T2) 의 비 [(T1)/(T2)] 는, 바람직하게는 0.15 이상, 보다 바람직하게는 0.20 이상, 더욱 바람직하게는 0.25 이상이고, 또, 바람직하게는 1.00 이하, 보다 바람직하게는 0.90 이하, 더욱 바람직하게는 0.80 이하이다.
- [0083] [경화성 접착제층]
- [0084] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트가 갖는 경화성 접착제층은, 23 $^{\circ}\text{C}$, 1 GHz 에 있어서의 유전 정접이 0.01 이하인 경화물을 형성할 수 있다.
- [0085] 형성할 수 있는 경화물의 23 $^{\circ}\text{C}$, 1 GHz 에 있어서의 유전 정접은, 0.01 이하이지만, 바람직하게는 0.005 이하, 보다 바람직하게는 0.002 이하이다.
- [0086] 또, 당해 경화물의 23 $^{\circ}\text{C}$, 1 GHz 에 있어서의 유전 정접은, 하한의 제한은 특별히 없지만, 바람직하게는 0.00005 이상, 보다 바람직하게는 0.0001 이상이다.
- [0087] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 경화물의 유전 정접은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 기초하여 측정된 값을 의미한다.
- [0088] 경화성 접착제층을 경화시키는 방법은, 열경화법이어도 되고, 광경화법이어도 되며, 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트를 커버레이 시트 용도로서 회로 기판을 보호하기 위한 경화물을 형성하는 경우이면, 열경화법이 바람직하다.
- [0089] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트에 있어서, 경화성 접착제층의 두께는, 회로 기판을 보호할 수 있을 정도의 두께를 갖는 경화물을 형성하는 관점에서, 바람직하게는 3.0 μm 이상, 보다 바람직하게는 5.0 μm 이상, 더욱 바람직하게는 10 μm 이상, 보다 더 바람직하게는 15 μm 이상이고, 또, 바람직하게는 60 μm 이하, 보다 바람직하게는 45 μm 이하이다.
- [0090] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트가 갖는 경화성 접착제층은, 바인더 수지 (A) (이하, 「성분 (A)」라고도 한다) 를 포함하는 경화성 접착제 조성물로 형성할 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 상기 경화성 접착제 조성물은, 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정된 경화성 접착 시트로 하는 관점, 그리고, 접착 강도 및 저유전 특성을 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 폴리페닐렌에테르 수지 (B) (이하, 「성분 (B)」라고도 한다) 를 추가로 함유하는 것이 바람직하고, 성분 (A) 및 (B) 와 함께, 말단에 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소기를 2 이상 갖는 다관능성 화합물 (C) (이하, 「성분 (C)」라고도 한다) 를 추가로 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0092] 또, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 카티온 중합 개시제 (D) (이하, 「성분 (D)」라고도 한다), 성분 (A) 의 상기 반응성 관능기와 반응할 수 있는 가교제 (E) (이하, 「성분 (E)」라고도 한다), 및 실란 커플링제 (F) (이하, 「성분 (F)」라고도 한다) 에서 선택되는 1 종 이상을 추가로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0093] 추가로, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 이들 성분 (A) ~ (F) 이외의 다른 첨가제를 함유해도 된다.
- [0094] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정된 경화성 접착 시트로 하는 관점, 그리고, 접착 강도 및 저유전 특성을 향상시킨 경화성 접착제층 또는 그 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 성분 (A) 및 성분 (B) 의 합계 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 75 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 100 질량% 이하, 보다 바람직하게는 99.90 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 99.00 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 95.00 질량% 이하로 해도 된다.
- [0095] 상기 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 성분 (A), 성분 (B), 성분 (C), 및 성분 (D) 의 합계 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 바람직하게는 60 질량% 이상, 보다 바람직하게는 75 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상

이고, 또, 통상적으로 100 질량% 이하이고, 99.70 질량% 이하, 또는 90 질량% 이하로 해도 된다.

[0096] 상기 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 성분 (A), 성분 (B), 성분 (C), 성분 (D), 성분 (E), 및 성분 (F) 의 합계 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 바람직하게는 60 질량% 이상, 보다 바람직하게는 75 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상이고, 또, 통상적으로 100 질량% 이하이고, 99.70 질량% 이하, 또는 90 질량% 이하로 해도 된다.

[0097] 이하, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 포함되는 각 성분의 상세에 대해 설명한다.

[0098] <성분 (A) : 바인더 수지>

[0099] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 바인더 수지 (A) 를 함유하는 것이 바람직하다. 바인더 수지 (A) 를 함유함으로써, 경화물로 하였을 때의 접착 강도가 우수하고, 형상 안정성을 양호하게 한 경화성 접착제층을 형성할 수 있는 조성물이 된다.

[0100] 바인더 수지 (A) 는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0101] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 성분 (A) 의 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 바람직하게는 35 질량% 이상, 보다 바람직하게는 45 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 55 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 90 질량% 이하, 보다 바람직하게는 80 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 75 질량% 이하이다.

[0102] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 바인더 수지 (A) 의 수평균 분자량 (Mn) 은, 조막성을 향상시키고, 형상 안정성을 양호하게 한 경화성 접착제층을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 바람직하게는 10,000 이상, 보다 바람직하게는 25,000 이상, 더욱 바람직하게는 35,000 이상이고, 또, 조성물을 용액의 형태로 하는 경우, 성분 (A) 의 희석 용매와의 용해성을 양호하게 하고, 도포성이 우수한 조성물로 하는 관점에서, 바람직하게는 150,000 이하, 보다 바람직하게는 100,000 이하, 더욱 바람직하게는 70,000 이하이다.

[0103] 바인더 수지 (A) 로는, 예를 들어, 폴리올레핀계 수지, 페녹시계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 폴리비닐부티랄계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 스티렌계 수지 등을 들 수 있다.

[0104] 이것들 중에서도, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 바인더 수지 (A) 는, 고주파 영역 (예를 들어, 1 GHz 이상) 에 있어서 유전 특성이 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 폴리올레핀계 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

[0105] 폴리올레핀계 수지는, 올레핀계 단량체에서 유래하는 구성 단위를 갖는 중합체이면 되며, 올레핀계 단량체에서 유래하는 구성 단위만으로 이루어지는 중합체여도 되고, 올레핀계 단량체에서 유래하는 구성 단위와, 올레핀계 단량체와 공중합 가능한 단량체에서 유래하는 구성 단위를 갖는 공중합체여도 된다.

[0106] 폴리올레핀계 수지를 구성하는 올레핀계 단량체는, 탄소수 2 이상의 α -올레핀을 들 수 있으며, 탄소수 2 ~ 8 의 α -올레핀이 바람직하고, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부틸렌, 및 1-헥센에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하고, 에틸렌 및 프로필렌에서 선택되는 적어도 1 종이 더욱 바람직하다.

[0107] 이들 올레핀계 단량체는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0108] 또, 폴리올레핀계 수지를 구성하는, 올레핀계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는, 예를 들어, 아세트산비닐, (메트)아크릴산에스테르, 스티렌 등을 들 수 있다. 이들 단량체는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0109] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 폴리올레핀계 수지는, 구체적으로는, 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 중밀도 폴리에틸렌 (MDPE), 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 (PP), 에틸렌-프로필렌 공중합체, 올레핀계 엘라스토머 (TPO), 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA), 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체 등을 들 수 있다.

[0110] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 바인더 수지 (A) 는, 조막성을 향상시키고, 형상 안정성을 양호하게 한 경화성 접착제층을 형성할 수 있는 조성물로 함과 함께, 저유전 특성을 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하고, 또한 제 1 박리 필름 또는 제 2 박리 필름을 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력을 저하시키는 관점에서, 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지를 포함하는 것이 바람직하고, 반응성 관능기를 갖는 폴리올레핀계

수지, 및 반응성 관능기를 갖는 스티렌계 수지에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 반응성 관능기를 갖는 폴리올레핀계 수지 (A1) 을 적어도 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

- [0111] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 폴리올레핀계 수지 (A1) 의 함유 비율은, 저유전 특성이 보다 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 당해 경화성 접착제 조성물에 포함되는 성분 (A) 의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 바람직하게는 50 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 70 ~ 100 질량%, 더욱 바람직하게는 85 ~ 100 질량% 이다.
- [0112] 바인더 수지 (A) 가 갖는 반응성 관능기로는, 예를 들어, 카르복시기, 카르복실산 무수물 구조를 갖는 기, 카르복실산에스테르 구조를 갖는 기, 수산기, 에폭시기, 아미드기, 암모늄기, 니트릴기, 아미노기, 이미드기, 이소시아네이트기, 아세틸기, 티올기, 술폰기, 포스폰기, 니트로기, 할로젠 원자, 알콕시실릴기 등을 들 수 있다.
- [0113] 바인더 수지 (A) 가 갖는 반응성 관능기는, 1 종 단독으로 구성되어 있어도 되고, 2 종 이상의 조합으로 구성되어 있어도 된다.
- [0114] 이것들 중에서도, 바인더 수지 (A) 가 갖는 반응성 관능기는, 카르복시기, 카르복실산 무수물 구조를 갖는 기, 에폭시기, 아미드기, 암모늄기, 니트릴기, 아미노기, 이미드기, 이소시아네이트기, 아세틸기, 티올기, 에테르기, 티오에테르기, 술폰기, 포스폰기, 니트로기, 우레탄기, 할로젠 원자, 및 알콕시실릴기에서 선택되는 기가 바람직하고, 접착 강도가 보다 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점, 및 제 1 박리 필름 또는 제 2 박리 필름을 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력을 저하시키는 관점에서, 카르복시기 및 카르복실산 무수물 구조를 갖는 기에서 선택되는 기가 보다 바람직하고, 접착 강도와 함께 또한 저유전 특성도 보다 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 카르복실산 무수물 구조를 갖는 기가 더욱 바람직하다.
- [0115] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 바인더 수지 (A) 는, 주사슬이 되는 수지에 대하여, 변성제를 사용해서 변성 처리를 실시하여 상기 서술한 반응성 관능기를 도입한 변성 수지여도 된다.
- [0116] 구체적인 변성 수지로는, 예를 들어, 산기가 도입된 산 변성 수지, 수산기가 도입된 수지를 들 수 있고, 접착 강도가 보다 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점, 및 제 1 박리 필름 또는 제 2 박리 필름을 경화성 접착제층으로부터 박리할 때의 박리력을 저하시키는 관점에서, 산기가 도입된 산 변성 수지가 바람직하고, 접착 강도와 함께 또한 저유전 특성도 보다 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 산 무수물 구조가 도입된 산 무수물 변성 수지가 보다 바람직하다.
- [0117] 산 변성 수지 또는 산 무수물 변성 수지 (이하, 「불포화 카르복실산 등」이라고도 한다) 는, 예를 들어, 주사슬이 되는 수지에, 불포화 카르복실산 등을 반응시켜, 카르복시기 또는 카르복실산 무수물 구조를 도입하여 그래프트 변성함으로써 얻어진다.
- [0118] 불포화 카르복실산 등을 수지에 도입하는 방법은, 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 유기 과산화물류 또는 아조니트릴류 등의 라디칼 발생제의 존재하에서, 수지와 불포화 카르복실산 등을 수지의 용점 이상으로 가열 용융시켜 반응시키는 방법, 혹은, 수지와 불포화 카르복실산 등을 유기 용제에 용해시킨 후, 라디칼 발생제의 존재하에서, 가열 및 교반하여 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0119] 불포화 카르복실산으로는, 예를 들어, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 글루타콘산, 테트라하이드로프탈산, 아코니트산 등을 들 수 있다.
- [0120] 불포화 카르복실산 무수물로는, 예를 들어, 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 글루타콘산, 무수 시트라콘산, 무수 아코니트산, 노르보르넨디카르복실산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0121] 이것들은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0122] 이것들 중에서도, 접착 강도 및 저유전 특성이 보다 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 무수 말레산이 바람직하다.
- [0123] 수지에 반응시키는 불포화 카르복실산 등의 첨가량은, 접착 강도 및 저유전 특성이 보다 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량부, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 3 질량부, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 1 질량부이다.
- [0124] <성분 (B) : 폴리페닐렌에테르 수지>

[0125] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정된 경화성 접착 시트로 하는 관점, 그리고, 접착 강도 및 저유전 특성을 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 를 함유하는 것이 바람직하다.

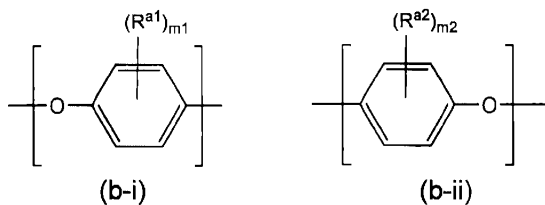
[0126] 또한, 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0127] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 성분 (B) 의 함유량은, 성분 (A) 의 전체량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 5 질량부 이상, 보다 바람직하게는 12 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 17 질량부 이상이고, 또, 바람직하게는 80 질량부 이하, 보다 바람직하게는 60 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량부 이하이다.

[0128] 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정된 경화성 접착 시트로 하는 관점, 그리고, 접착 강도 및 저유전 특성을 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 의 수평균 분자량 (Mn) 은, 바람직하게는 1500 이상, 보다 바람직하게는 1700 이상, 더욱 바람직하게는 1900 이상이고, 또, 조성물을 용액의 형태로 하는 경우, 성분 (B) 의 희석 용매와의 용해성을 양호하게 하고, 도포성이 우수한 조성물로 하는 관점에서, 바람직하게는 7000 이하, 보다 바람직하게는 5500 이하, 더욱 바람직하게는 4000 이하이다.

[0129] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 는, 주사슬에 하기 일반식 (b-i) 및 식 (b-ii) 중 적어도 일방으로 나타내는 구성 단위를 갖는 수지이면 된다.

[0130] [화학식 1]



[0131]

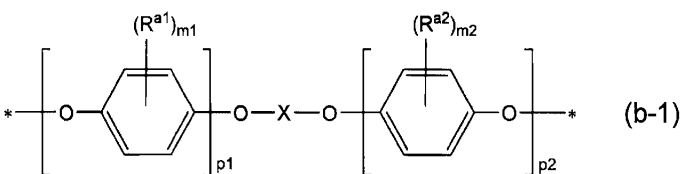
[0132] 상기 일반식 (b-i) 또는 식 (b-ii) 중, $\text{R}^{\text{a}1}$ 및 $\text{R}^{\text{a}2}$ 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자 (불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 또는 요오드 원자), 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 또는 페닐기이며, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 더욱 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 더 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0133] 또한, $\text{R}^{\text{a}1}$ 및 $\text{R}^{\text{a}2}$ 로서 선택할 수 있는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, n-헥실기 등을 들 수 있다.

[0134] m1 및 m2 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수이며, 0 ~ 3 의 정수인 것이 바람직하고, 0 ~ 2 의 정수인 것이 보다 바람직하고, 2 인 것이 더욱 바람직하다.

[0135] 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정된 경화성 접착 시트로 하고, 또한 저유전 특성을 양호하게 하면서, 접착 강도를 보다 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 는, 주사슬로서, 하기 식 (b-1) 로 나타내는 골격을 갖는 수지인 것이 바람직하다.

[0136] [화학식 2]



[0137]

[0138] 상기 일반식 (b-1) 중, $\text{R}^{\text{a}1}$ 및 $\text{R}^{\text{a}2}$, 그리고, m1 및 m2 는, 상기 일반식 (b-i) 또는 식 (b-ii) 에서의 정의와 동일하고, 바람직한 기의 종류 및 수치 범위에 대해서도 동일하다.

[0139] X 는, 2 개의 유기기이고, 당해 유기기의 적어도 1 개의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0140] p1 및 p2 는, 각각 독립적으로, 0 이상의 정수로서, p1 + p2 는 1 이상의 정수이다.

[0141] * 는, 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.

[0142] X 로서 선택할 수 있는, 2 개의 탄화수소기로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기, 탄소수 1 ~ 20 의 옥시알킬렌기, 탄소수 1 ~ 20 의 알케닐렌기, 고리 형성 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬렌기, 고리 형성 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알케닐렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 나프틸렌기, 및 이들 기를 2 종 이상 조합하여 이루어지는 기 등을 들 수 있다.

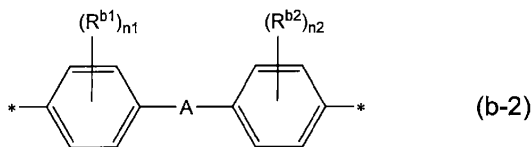
[0143] 또한, 상기 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 및 알케닐렌기는, 직사슬이어도 되고, 분기사슬이어도 된다.

[0144] 또, 상기 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 및 알케닐렌기는, 할로젠 원자, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 및 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0145] 추가로, 상기 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 및 나프틸렌기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 옥시알킬기, 및 탄소수 1 ~ 6 의 알케닐기에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0146] 이것들 중에서도, 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정한 경화성 접착 시트로 하고, 또한 접착 강도를 보다 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, X 는, 하기 식 (b-2) 로 나타내는 기인 것이 바람직하다.

[0147] [화학식 3]



[0148]

[0149] 상기 일반식 (b-2) 중, R^{b1} 및 R^{b2} 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자 (불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 또는 요오드 원자), 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 옥시알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알케닐기이며, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 더욱 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 더 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0150] 또한, R^{b1} 및 R^{b2} 로서 선택할 수 있는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, n-헥실기 등을 들 수 있다.

[0151] n1 및 n2 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수이며, 0 ~ 3 의 정수인 것이 바람직하고, 1 ~ 3 의 정수인 것이 보다 바람직하고, 3 인 것이 더욱 바람직하다.

[0152] 상기 일반식 (b-2) 중, A 는, 단결합 또는 2 개의 탄화수소기이다.

[0153] A 로서 선택할 수 있는, 2 개의 탄화수소기로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기, 탄소수 1 ~ 20 의 옥시알킬렌기, 탄소수 1 ~ 20 의 알케닐렌기, 고리 형성 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬렌기, 또는 고리 형성 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알케닐렌기를 들 수 있다.

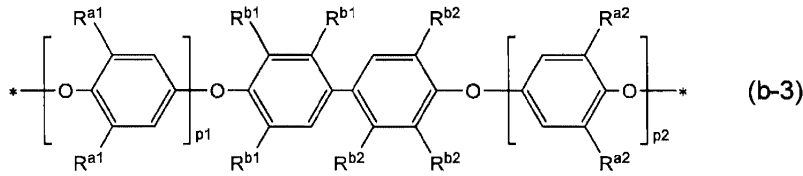
[0154] 또한, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 및 알케닐렌기는, 직사슬이어도 되고, 분기사슬이어도 된다.

[0155] 또, A 로서 선택할 수 있는 탄화수소기에는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 옥시알킬기, 및 탄소수 1 ~ 6 의 알케닐기에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0156] 이것들 중에서도, 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정한 경화성 접착 시트로 하고, 또한 접착 강도를 보다 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, A 는, 단결합 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 단결합인 것이 보다 바람직하다.

[0157] 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정한 경화성 접착 시트로 하고, 또한 접착 강도를 보다 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 는, 주사슬로서, 하기 식 (b-3) 으로 나타내는 골격을 갖는 수지인 것이 보다 바람직하다.

[0158] [화학식 4]



[0159]

[0160] 상기 일반식 (b-3) 중, R^{a1} 및 R^{a2} 는, 상기 일반식 (b-i) 또는 식 (b-ii) 에서의 정의와 동일하고, 바람직한 기의 종류 및 수치 범위에 대해서도 동일하다.

[0161] 또, R^{b1} 및 R^{b2} 는, 상기 일반식 (b-2) 에서의 정의와 동일하고, 바람직한 기의 종류 및 수치 범위에 대해서도 동일하다.

[0162] $p1$ 및 $p2$ 는, 각각 독립적으로, 0 이상의 정수로서, $p1 + p2$ 는 1 이상의 정수이다.

[0163] * 는, 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.

[0164] 또한, 상기 일반식 (b-3) 중의 R^{a1} , R^{a2} , R^{b1} , 및 R^{b2} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 더욱 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 더 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0165] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 는, 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정된 경화성 접착 시트로 하고, 또한 저유전 특성, 가교성, 및 내열성을 보다 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 비닐기를 갖는 폴리페닐렌에테르 수지인 것이 바람직하다.

[0166] 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 가 갖는 비닐기로는, 비닐벤질기, 비닐나프틸기 등과 같이 탄화수소계 치환기의 일부를 구성하는 것이어도 된다. 즉, 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 는, 폴리페닐렌에테르 골격에, 비닐기 또는 비닐기 함유 탄화수소기가 결합하여 이루어지는 것이다.

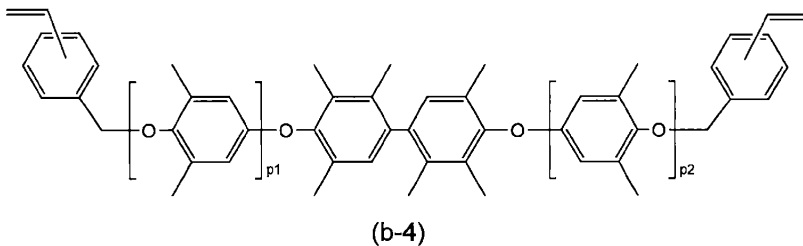
[0167] 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정된 경화성 접착 시트로 하고, 또한 저유전 특성, 가교성, 및 내열성이 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 는, 주사슬의 양 말단에 비닐기 또는 비닐기 함유 탄화수소기를 갖는 수지인 것이 바람직하다.

[0168] 주사슬의 양 말단에 비닐기 또는 비닐기 함유 탄화수소기를 갖는 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 는, 주사슬이 되는 폴리페닐렌에테르 골격을 형성한 후, 양 말단에 비닐기 또는 비닐기 함유 탄화수소기를 도입함으로써 얻을 수 있다.

[0169] 구체적으로는, 2 관능 페놀 화합물과 1 관능 페놀 화합물을 반응시켜, 양 말단에 페놀성 수산기를 갖는 중합체를 얻은 후, 4-(클로로메틸)스티렌을 사용하여 말단 페놀성 수산기를 비닐벤질에테르화함으로써, 폴리페닐렌에테르 골격의 양 말단에 비닐벤질기를 갖는 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 를 얻을 수 있다.

[0170] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 는, 하기 일반식 (b-4) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0171] [화학식 5]



[0172]

[0173] $p1$ 및 $p2$ 는, 각각 독립적으로, 0 이상의 정수로서, $p1 + p2$ 는 1 이상의 정수이다.

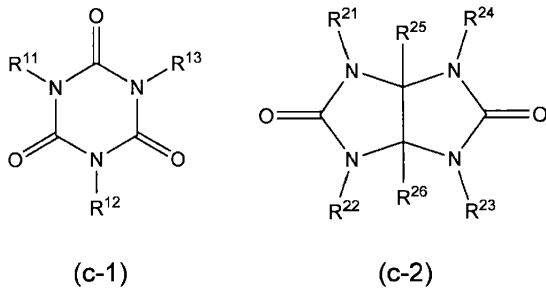
[0174] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 로는, 시판품을 사용할 수도 있다. 시판품으로는, 예를 들어, 미츠비시 가스 화학 주식회사 제조의 OPE-2St (상기 일반식 (b-4) 로 나타내는 화합물) 등을 들

수 있다.

- [0175] <성분 (C) : 다관능성 화합물 >
- [0176] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 말단에 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소기를 2 이상 갖는 다관능성 화합물 (C) 를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 다관능성 화합물 (C) 는, 성분 (A) 및 성분 (B) 에 해당하는 화합물은 제외된다.
- [0177] 상기 서술한 폴리페닐렌에테르 수지 (B) 와 함께, 다관능성 화합물 (C) 를 함유하는 조성물로 함으로써, 저유전 특성 및 접착 강도를 양호한 밸런스로 향상시킨 경화물을 형성할 수 있다. 특히, 다관능성 화합물 (C) 는 상기 불포화 탄화수소기를 2 이상 갖기 때문에, 얻어지는 경화물 중에 가교 구조가 형성됨으로써, 접착 강도를 보다 향상시킨 경화물을 형성할 수 있다.
- [0178] 또한, 다관능성 화합물 (C) 는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0179] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 성분 (C) 의 함유량은, 성분 (A) 의 전체량 100 질량부에 대하여, 저유전 특성이 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하면서, 첩부성을 향상시킨 경화성 접착 시트로 하는 관점에서, 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 바람직하게는 15 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 20 질량부 이상이고, 또, 성분 (C) 의 함유량이 증가하면, 박리력 (R1) 및 박리력 (R2) 는 상승하는 경향이 있는 점에서, 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 경화성 접착 시트를 조정하는 관점에서, 바람직하게는 80 질량부 이하, 보다 바람직하게는 60 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량부 이하이다.
- [0180] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 저유전 특성, 접착 강도, 및 내열성을 양호한 밸런스로 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 성분 (B) 와 성분 (C) 의 함유량비 [(B)/(C)] 는, 질량비로, 바람직하게는 15/85 이상, 보다 바람직하게는 30/70 이상이고, 또, 바람직하게는 85/15 이하, 보다 바람직하게는 70/30 이하이다.
- [0181] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 성분 (B) 및 성분 (C) 의 합계 함유량은, 성분 (A) 의 전체량 100 질량부에 대하여, 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 조정된 경화성 접착 시트로 하면서, 첩부성이 우수한 경화성 접착 시트로 하는 관점, 및 접착 강도가 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 바람직하게는 85 질량부 이하, 보다 바람직하게는 75 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 65 질량부 이하이고, 또, 바람직하게는 15 질량부 이상, 보다 바람직하게는 25 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 35 질량부 이상이다.
- [0182] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 가 갖는, 1 개당의 상기 불포화 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 2 ~ 7, 보다 바람직하게는 2 ~ 4, 더욱 바람직하게는 2 ~ 3 이다.
- [0183] 또, 상기 불포화 탄화수소기로는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 3-부테닐기, 4-펜테닐기, 5-헥세닐기, 이소프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 비닐벤질기, 비닐나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0184] 이것들 중에서도, 다관능성 화합물 (C) 가 갖는 상기 불포화 탄화수소기는, 알릴기인 것이 바람직하다.
- [0185] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 가 갖는 상기 불포화 탄화수소기의 수는, 2 이상이지만, 가교 구조를 적당히 성기게 하고, 크랙의 발생이 억제된 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점, 그리고, 경화성 접착제층으로부터 경화물로 하는 접착 공정에서 경화 수축을 억제하여, 피착체인 회로 기판 등의 판상 부재의 휨을 저감시킬 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 바람직하게는 2 ~ 4, 보다 바람직하게는 2 ~ 3, 더욱 바람직하게는 2 이다.
- [0186] 저유전 특성 및 접착 강도를 보다 양호한 밸런스로 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 는, 상기 불포화 탄화수소기를 2 이상 가짐과 함께, 추가로 포화 탄화수소기를 갖는 다관능성 화합물인 것이 바람직하다.
- [0187] 상기 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 가 갖는 포화 탄화수소기의 수는, 바람직하게는 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 1 ~ 2, 더욱 바람직하게는 1 이다.
- [0188] 상기 포화 탄화수소기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기로 치환된 알킬기 등을 들 수 있다.
- [0189] 상기 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기,

n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기 등을 들 수 있다.

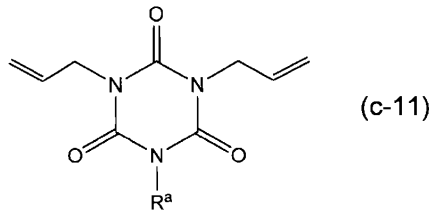
- [0190] 당해 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 1 ~ 20, 보다 바람직하게는 4 ~ 18, 더욱 바람직하게는 6 ~ 16, 보다 더 바람직하게는 8 ~ 15 이다.
- [0191] 상기 알콕시기로 치환된 알킬기로는, 예를 들어, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 2-메톡시에톡시메틸기, 벤질옥시메틸기 등을 들 수 있다.
- [0192] 당해 알콕시기로 치환된 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 2 ~ 15, 보다 바람직하게는 2 ~ 12, 더욱 바람직하게는 3 ~ 10 이다.
- [0193] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 는, 상기 불포화 탄화수소기를 2 개 갖는 다관능성 화합물 (C1) 을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0194] 이와 같은 상기 불포화 탄화수소기를 2 개 갖는 다관능성 화합물 (C1) 을 포함하는 조성물은, 상기 서술한 바와 같이, 크랙 발생이 억제되고, 피착체인 회로 기판 등의 관상 부재의 휨이 저감된 경화물을 형성할 수 있는 조성물이 될 수 있음과 함께, 저유전 특성 및 접착 강도를 더욱 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물이 될 수 있다.
- [0195] 상기 관점에서, 다관능성 화합물 (C1) 은, 상기 불포화 탄화수소기를 2 개 갖고, 포화 탄화수소기를 적어도 1 개 갖는 다관능성 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0196] 상기 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다관능성 화합물 (C1) 의 함유 비율은, 당해 경화성 접착제 조성물에 포함되는 성분 (C) 의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 바람직하게는 50 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 70 ~ 100 질량%, 더욱 바람직하게는 80 ~ 100 질량%, 보다 더 바람직하게는 90 ~ 100 질량% 이다.
- [0197] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 는, 복소 고리 골격을 갖는 다관능성 화합물인 것이 바람직하다. 복소 고리 골격을 갖는 다관능성 화합물을 포함함으로써, 저유전 특성 및 접착 강도를 보다 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 할 수 있다.
- [0198] 구체적인 복소 고리 골격으로는, 이소시아누레이트 골격이나 글리콜우릴 골격을 들 수 있다.
- [0199] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 로는, 하기 일반식 (c-1) 로 나타내는 이소시아누레이트 골격을 갖는 화합물, 하기 일반식 (c-2) 로 나타내는 글리콜우릴 골격을 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0200] [화학식 6]



- [0201]
- [0202] 상기 일반식 (c-1) 중, R¹¹ ~ R¹³ 은, 각각 독립적으로, 말단에 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소기, 또는, 포화 탄화수소기로서, R¹¹ ~ R¹³ 중 적어도 2 개는, 상기 불포화 탄화수소기이다.
- [0203] 또, 상기 일반식 (c-2) 중, R²¹ ~ R²⁶ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 말단에 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소기, 또는, 포화 탄화수소기로서, R²¹ ~ R²⁶ 중 적어도 2 개는, 상기 불포화 탄화수소기이다.
- [0204] R¹¹ ~ R¹³ 및 R²¹ ~ R²⁶ 으로서 선택할 수 있는, 불포화 탄화수소기 및 포화 탄화수소기의 구체적인 예시는 상기 서술한 바와 같고, 바람직한 탄소수의 범위도 상기 서술한 바와 같다.
- [0205] 크랙 발생이 억제되고, 피착체인 회로 기판 등의 관상 부재의 휨이 저감된 경화물을 형성할 수 있는 조성물이 될 수 있음과 함께, 저유전 특성 및 접착 강도를 더욱 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서

서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 는, 상기 일반식 (c-1) 로 나타내는 이소시아누레이드 골격을 갖는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 하기 일반식 (c-11) 로 나타내는 이소시아누레이드 골격을 갖는 화합물 (C11) 을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0206] [화학식 7]



[0207]

[0208] 상기 일반식 (c-11) 중, R^a 는, 포화 탄화수소기이고, 구체적인 예시는 상기 서술한 바와 같다.

[0209] 이것들 중에서도, R^a 는, 알킬기인 것이 바람직하다. 당해 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 1 ~ 20, 보다 바람직하게는 4 ~ 18, 더욱 바람직하게는 6 ~ 16, 보다 더 바람직하게는 8 ~ 15 이다.

[0210] 상기 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 화합물 (C11) 의 함유 비율은, 당해 경화성 접착제 조성물에 포함되는 성분 (C) 의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 바람직하게는 50 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 70 ~ 100 질량%, 더욱 바람직하게는 80 ~ 100 질량%, 보다 더 바람직하게는 90 ~ 100 질량% 이다.

[0211] 또한, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 는, 시판품을 사용해도 된다.

[0212] 구체적인 시판품으로는, 예를 들어, L-DAIC (제품명, 시코쿠 화성 공업 주식회사 제조, 상기 일반식 (c-11) 로 나타내는 화합물), TAIC (등록 상표) (제품명, 미즈비시 케미컬 주식회사 제조, 상기 일반식 (c-1) 중의 $R^{11} \sim R^{13}$ 이 알릴기인 화합물), TA-G (제품명, 시코쿠 화성 공업 주식회사 제조, 상기 일반식 (c-2) 로 나타내는 화합물) 등을 들 수 있다.

[0213] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 의 분자량 (식량 (式量)) 은, 원하는 물성을 갖는 경화물을 형성하기 쉬운 조성물로 하는 관점, 그리고, 성분 (C) 의 분자량이 작을수록, 박리력 (R1) 및 박리력 (R2) 는 상승하는 경향이 있는 점에서, 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 경화성 접착 시트를 조정하는 관점에서, 바람직하게는 200 이상, 보다 바람직하게는 230 이상, 더욱 바람직하게는 270 이상이고, 또, 상온에서 첩부하기 쉬운 경화성 접착제층을 형성하기 쉬운 조성물로 하는 관점에서, 바람직하게는 1000 이하, 보다 바람직하게는 800 이하, 더욱 바람직하게는 500 이하이다.

[0214] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 의 비점은, 바람직하게는 175 ~ 350 °C, 보다 바람직하게는 200 ~ 300 °C 이다.

[0215] 또, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 의 5 % 중량 감소 온도는, 바람직하게는 175 ~ 350 °C, 보다 바람직하게는 200 ~ 300 °C 이다.

[0216] 또, 저유전 특성이 우수한 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 함과 함께, 상온에서 첩부하기 쉬운 경화성 접착제층을 형성하기 쉬운 조성물로 하는 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 다관능성 화합물 (C) 는, 25 °C 에서 액체인 화합물인 것이 바람직하다.

[0217] 또한, 본 명세서에 있어서, 「25 °C 에서 액체인 화합물」이란, 25 °C 에 있어서 유동성을 갖는 화합물을 가리키며, 구체적으로는, E 형 점도계를 사용하여, 25 °C, 1.0 rpm 에서 측정된 점도가 2 ~ 10000 mPa·s 인 화합물을 의미한다.

[0218] <성분 (D) : 카티온 중합 개시제 >

[0219] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 카티온 중합 개시제 (D) 를 추가로 함유하는 것이 바람직하다.

[0220] 카티온 중합 개시제 (D) 를 함유하는 경화성 접착제 조성물로 함으로써, 성분 (B) 및 성분 (C) 의 중합 반응을

충분히 진행시켜, 형성되는 경화성 접착제층의 보존 안정성을 향상시킬 수 있다.

- [0221] 또한, 카티온 중합 개시제 (D) 는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0222] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 성분 (D) 의 함유량은, 성분 (B) 및 성분 (C) 의 합계량 100 질량부에 대하여, 성분 (B) 및 성분 (C) 의 중합 반응을 충분히 진행시켜, 보존 안정성을 향상시킨 경화성 접착제층을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 바람직하게는 0.01 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.05 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.10 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.15 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.20 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 0.25 질량부 이상, 특히 바람직하게는 0.30 질량부 이상이고, 또, 바람직하게는 6.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 5.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 3.0 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 2.0 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 질량부 이하, 보다 더 바람직하게는 1.0 질량부 이하, 특히 바람직하게는 0.70 질량부 이하이다.
- [0223] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 카티온 중합 개시제 (D) 는, 열 카티온 중합 개시제여도 되고, 광 카티온 중합 개시제여도 되지만, 간편한 공정으로 중합을 실시할 수 있다는 관점에서, 열 카티온 중합 개시제가 바람직하다.
- [0224] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 열 카티온 중합 개시제는, 가열에 의해 중합을 개시시키는 카티온종을 발생시킬 수 있는 화합물이며, 예를 들어, 술포늄염, 제 4 급 암모늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 요오도늄염 등을 들 수 있다.
- [0225] 이들 열 카티온 중합 개시제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0226] 술포늄염으로는, 예를 들어, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로아르시네이트, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄헥사플루오로아르시네이트, 디페닐(4-페닐티오페닐)술포늄헥사플루오로아르시네이트 등을 들 수 있다.
- [0227] 또, 술포늄염은, 시판품을 사용할 수도 있으며, 예를 들어, 아데카 옵톤 SP-150, 아데카 옵톤 SP-170, 아데카 옵톤 CP-66, 아데카 옵톤 CP-77 (이상, 주식회사 ADEKA 제조), 산에이드 SI-60L, 산에이드 SI-80L, 산에이드 SI-100L, 산에이드 SI-B2A, 산에이드 SI-B3 (이상, 산신 화학 공업 주식회사 제조), CYRACURE UVI-6974, CYRACURE UVI-6990 (이상, 유니온·카바이드사 제조), UVI-508, UVI-509 (이상, 제너럴·일렉트릭사 제조), FC-508, FC-509 (이상, 미네소타·마이닝·앤드·매뉴팩처링사 제조), CD-1010, CD-1011 (이상, 사토머사 제조), CI 시리즈의 제품 (일본 소다 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0228] 제 4 급 암모늄염으로는, 예를 들어, 테트라부틸암모늄테트라플루오로보레이트, 테트라부틸암모늄헥사플루오로포스페이트, 테트라부틸암모늄하이드로젠술페이트, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트, 테트라에틸암모늄 p-톨루엔술포네이트, N,N-디메틸-N-벤질아닐리늄헥사플루오로안티모네이트, N,N-디메틸-N-벤질아닐리늄테트라플루오로보레이트, N,N-디메틸-N-벤질피리디늄헥사플루오로안티모네이트, N,N-디에틸-N-벤질트리플루오로메탄술포네이트, N,N-디메틸-N-(4-메톡시벤질)피리디늄헥사플루오로안티모네이트, N,N-디에틸-N-(4-메톡시벤질)톨루이디늄헥사플루오로안티모네이트 등을 들 수 있다.
- [0229] 포스포늄염으로는, 예를 들어, 에틸트리페닐포스포늄헥사플루오로안티모네이트, 테트라부틸포스포늄헥사플루오로안티모네이트 등을 들 수 있다.
- [0230] 디아조늄염으로는, 예를 들어, AMERICURE (아메리칸·캔사 제조), ULTRASET (아데카사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0231] 요오도늄염으로는, 예를 들어, 디페닐요오도늄헥사플루오로아르시네이트, 비스(4-클로로페닐)요오도늄헥사플루오로아르시네이트, 비스(4-브로모페닐)요오도늄헥사플루오로아르시네이트, 페닐(4-메톡시페닐)요오도늄헥사플루오로아르시네이트 등을 들 수 있다.
- [0232] 또, 요오도늄염은, 시판품을 사용할 수도 있으며, 예를 들어, UV-9310C (토시바 실리콘 주식회사 제조), Photoinitiator2074 (론·플랑사 제조), UVE 시리즈의 제품 (제너럴·일렉트릭사 제조), FC 시리즈의 제품 (미네소타·마이닝·앤드·매뉴팩처링사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0233] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착제 조성물이 카티온 중합 개시제 (D) 를 함유하는 경우, 카티온 중합 개시제 (D) 의 적어도 일부는, 하기의 조건에서 시차 주사 열량 측정을 실시하여 얻어지는 발열 피크의 피크 톱 온도가 120 ℃ 초과가 되는 고온 반응성 열 카티온 중합 개시제여도 된다.
- [0234] (시차 주사 열량 측정 조건)

- [0235] 측정 대상이 되는 카티온 중합 개시제를 0.1 질량부, 비스페놀 A 디글리시딜에테르를 100 질량부, γ -부티로락톤을 0.1 질량부 배합하여 이루어지는 혼합물을 측정 시료로 하고, 30 °C 에서 300 °C 까지 10 °C/분의 승온 속도로 시차 주사 열량 측정을 실시하여, 발열 피크의 피크 온도를 측정한다.
- [0236] 고온 반응성 열 카티온 중합 개시제의 시판품으로는, 예를 들어, 산에이드 SI-B3, 산에이드 SI-B4, 산에이드 SI-B5, 산에이드 SI-150 (모두 산신 화학 공업 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0237] <카티온 중합 개시제 (D) 이외의 다른 반응성 경화제 >
- [0238] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 카티온 중합 개시제 (D) 대신에, 혹은, 카티온 중합 개시제 (D) 와 함께, 카티온 중합 개시제 (D) 이외의 다른 반응성 경화제를 함유하고 있어도 된다.
- [0239] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다른 반응성 경화제의 함유량은, 성분 (D) 의 전체량 100 질량부에 대하여, 0 ~ 90 질량부, 0 ~ 50 질량부, 0 ~ 40 질량부, 0 ~ 30 질량부, 0 ~ 20 질량부, 0 ~ 10 질량부, 0 ~ 5.0 질량부, 0 ~ 2.0 질량부, 0 ~ 1.0 질량부, 0 ~ 0.10 질량부, 0 ~ 0.010 질량부, 또는 0 ~ 0.0010 질량부로 해도 된다.
- [0240] 한편으로, 본 발명의 일 양태의 경화성 접착제 조성물이 카티온 중합 개시제 (D) 를 함유하지 않는 경우, 다른 반응성 경화제의 함유량은, 성분 (B) 및 성분 (C) 의 합계량 100 질량부에 대하여, 0.01 질량부 이상, 0.05 질량부 이상, 0.10 질량부 이상, 0.15 질량부 이상, 0.20 질량부 이상, 0.25 질량부 이상, 또는 0.30 질량부 이상으로 해도 되고, 또, 6.0 질량부 이하, 5.0 질량부 이하, 3.0 질량부 이하, 2.0 질량부 이하, 1.5 질량부 이하, 1.0 질량부 이하, 또는 0.70 질량부 이하로 해도 된다.
- [0241] 카티온 중합 개시제 (D) 이외의 반응성 경화제로는, 예를 들어, 벤질메틸아민, 2,4,6-트리스디메틸아미노메틸페놀 등의 아민 화합물 ; 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸 등의 이미다졸 화합물 ; 삼불화붕소·모노에틸아민 착물, 삼불화붕소·피페라진 착물 등의 루이스산 ; 디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠 등의 과산화물 ; 등을 들 수 있다.
- [0242] <성분 (E) : 가교제 >
- [0243] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 성분 (A) 로서 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지를 포함하는 경우, 당해 반응성 관능기와 반응할 수 있는 가교제 (E) 를 추가로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0244] 성분 (A) 와 함께, 추가로 가교제 (E) 를 함유하는 조성물로 함으로써, 접착제 성분의 스며나옴 억제 효과가 높은 경화성 접착제층을 형성할 수 있다. 요컨대, 경화성 접착제 조성물로 형성한 도막으로부터 경화성 접착제층의 형성 과정에 있어서, 가교제 (E) 와 바인더 수지 (A) 가 갖는 상기 반응성 관능기와 반응함으로써, 도막 내에서 가교 구조가 형성되어, 가열되어도 유동화되기 어려운 경화성 접착제층을 형성할 수 있다. 그 결과, 형성된 경화성 접착제층은, 회로 기판 등의 피착체에 접부하고 경화시켜 피착체와 접착시키는 접착 공정에 있어서, 접착제 성분이 단부로부터 스며나와 버리는 현상이 보다 발생하기 어려워진다. 또, 상기 요건 (I) 및 (III) 을 만족하도록 조정된 경화성 접착 시트로 하는 관점에서, 가교제 (E) 를 함유하는 조성물로 하는 것이 바람직하다.
- [0245] 또한, 가교제 (E) 는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0246] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 성분 (E) 의 함유량은, 성분 (A) 의 전체량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.03 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.05 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.07 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.10 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.15 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.20 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 0.25 질량부 이상, 특히 바람직하게는 0.30 질량부 이상이고, 또, 바람직하게는 10.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 8.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 6.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 5.0 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 4.0 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 3.0 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 질량부 이하, 보다 더 바람직하게는 2.0 질량부 이하, 특히 바람직하게는 1.5 질량부 이하이다.
- [0247] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 가교제 (E) 의 분자량은, 성분 (A) 와의 반응 확률을 높여, 가교 구조가 형성되기 쉽게 하고, 접착제 성분의 스며나옴 억제 효과가 보다 높은 경화성 접착제층을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 바람직하게는 1000 이하, 보다 바람직하게는 800 이하, 더욱 바람직하게는 700 이하, 보다 더 바람직하게는 600 이하, 특히 바람직하게는 500 이하이고, 또, 경화성 접착제층을 형성하는 건조 공정의 가열에

의해, 당해 경화성 접착제층 내에 가교제 (E) 가 머물 수 있도록 조정하여, 가교제 (E) 를 첨가하는 것에 의한 효과를 발현시킬 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 바람직하게는 100 이상, 보다 바람직하게는 150 이상, 더욱 바람직하게는 200 이상, 보다 더 바람직하게는 250 이상, 특히 바람직하게는 300 이상이다.

- [0248] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 가교제 (E) 는, 성분 (A) 가 갖는 반응성 관능기의 종류에 따라 적절히 선택되며, 예를 들어, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 금속 킬레이트계 가교제, 아지리딘계 가교제 등을 들 수 있다.
- [0249] 이것들 중에서도, 저장 안정성의 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 가교제 (E) 는, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 및 금속 킬레이트계 가교제에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.
- [0250] 또, 저유전 특성을 더욱 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 가교제 (E) 는, 이소시아누레이트 골격을 갖는 가교제인 것이 바람직하다.
- [0251] 이소시아네이트계 가교제는, 분자 내에 이소시아네이트기를 2 이상 갖는 화합물이 바람직하며, 예를 들어, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 수소화톨릴렌다이소시아네이트, 수소화자일렌다이소시아네이트, 1,5-헵타메틸렌다이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로hex산, 테트라메틸자일렌다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 및 이들 폴리이소시아네이트 화합물과 트리메틸올프로판 등의 폴리올 화합물의 어덕트체, 이들 폴리이소시아네이트 화합물의 뷰렛체나 이소시아누레이트체 등을 들 수 있다.
- [0252] 에폭시계 가교제는, 분자 내에 에폭시기를 2 이상 갖는 화합물이 바람직하며, 예를 들어, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로hex산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌다이아민, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 디글리시딜아닐린, 디글리시딜아민 등을 들 수 있다.
- [0253] 금속 킬레이트계 가교제는, 가교점으로서 기능하는 금속 이온을 갖는 킬레이트 화합물을 들 수 있다. 당해 금속 이온으로는, 예를 들어, 알루미늄 이온, 지르코늄 이온, 티타늄 이온, 아연 이온, 철 이온, 주석 이온 등을 들 수 있다.
- [0254] 이것들 중에서도, 금속 킬레이트계 가교제는, 알루미늄 킬레이트 화합물이 바람직하며, 예를 들어, 알루미늄트리스(아세틸아세토나토), 아세틸아세토나토알루미늄비스(에틸아세토아세테이트), 디소프로폭시알루미늄모노올레일아세토아세테이트, 모노이소프로폭시알루미늄비스올레일아세토아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0255] 이것들 중에서도, 접착제 성분의 스며나옴 억제 효과가 보다 높은 경화성 접착제층을 형성할 수 있는 조성물로 함과 함께, 저유전 특성을 더욱 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 가교제 (E) 는, 이소시아네이트계 가교제가 바람직하고, 폴리이소시아네이트 화합물의 이소시아누레이트체가 보다 바람직하고, 1,5-헵타메틸렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체 [1,3,5-트리스(5-이소시아네이트헵틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온], 및 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체 [1,3,5-트리스(6-이소시아네이트헥실)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온] 에서 선택되는 1 종 이상이 더욱 바람직하다.
- [0256] <성분 (F) : 실란 커플링제>
- [0257] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 실란 커플링제 (F) 를 추가로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0258] 실란 커플링제를 함유하는 조성물로 함으로써, 접착 강도를 보다 향상시킨 경화물을 형성할 수 있다.
- [0259] 또한, 실란 커플링제 (F) 는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0260] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 성분 (F) 의 함유량은, 성분 (A) 의 전체량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.005 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.03 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.05 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.07 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.10 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 0.12 질량부 이상, 특히 바람직하게는 0.15 질량부 이상이고, 또, 바람직하게는 6.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 5.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 4.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 3.0 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 2.0 질량부

이하, 더욱 바람직하게는 1.5 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 1.0 질량부 이하, 보다 더 바람직하게는 0.80 질량부 이하, 특히 바람직하게는 0.60 질량부 이하이다.

[0261] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 실란 커플링제 (F) 는, 분자 내에 알콕시실릴기를 적어도 1 개 갖는 유기 규소 화합물이 바람직하다.

[0262] 구체적인 실란 커플링제로는, 예를 들어, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 (메트)아크릴로일기를 갖는 실란 커플링제 ; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 디메톡시메틸비닐실란, 디에톡시메틸비닐실란, 트리클로로비닐실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란 등의 비닐기를 갖는 실란 커플링제 ; 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 8-글리시독시옥틸트리메톡시실란 등의 에폭시기를 갖는 실란 커플링제 ; p-스티릴트리메톡시실란, p-스티릴트리에톡시실란 등의 스티릴기를 갖는 실란 커플링제 ; N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸·부틸리렌)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란의 염산염 등의 아미노기를 갖는 실란 커플링제 ; 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란 등의 우레이도기를 갖는 실란 커플링제 ; 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란 등의 할로겐 원자를 갖는 실란 커플링제 ; 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 메르캅토기를 갖는 실란 커플링제 ; 비스(트리메톡시실릴프로필)테트라술폰아이드, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술폰아이드 등의 술폰아이드기를 갖는 실란 커플링제 ; 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트기를 갖는 실란 커플링제 ; 알릴트리클로로실란, 알릴트리에톡시실란, 알릴트리메톡시실란 등의 알릴기를 갖는 실란 커플링제 ; 3-하이드록시프로필트리메톡시실란, 3-하이드록시프로필트리에톡시실란 등의 수산기를 갖는 실란 커플링제 ; 등을 들 수 있다.

[0263] <고리형 에테르 화합물>

[0264] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 추가로, 고리형 에테르 화합물을 함유하는 조성물이어도 된다.

[0265] 고리형 에테르 화합물로는, 고리형 에테르기를 갖는 화합물이면 해당한다.

[0266] 고리형 에테르기로는, 예를 들어, 옥시란기 (에폭시기), 옥세탄기 (옥세타닐기), 테트라하이드로푸릴기, 테트라하이드로피라닐기 등을 들 수 있다.

[0267] 또한, 본 명세서에 있어서, 옥시란기에는, 글리시딜기, 글리시딜에테르기, 에폭시시클로헥실기 등의 옥시란 구조를 갖는 기가 포함된다.

[0268] 또한, 고리형 에테르 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0269] 고리형 에테르 화합물을 함유하는 조성물은, 접착 강도가 우수한 경화물을 형성할 수 있다는 특성을 갖는 반면, 당해 경화물은, 비유전율이나 유전 정점의 값이 커져, 상기 서술한 (B) 성분이나 (C) 성분을 함유하고, 고리형 에테르 화합물을 함유하지 않는 조성물보다 저유전 특성이 떨어지는 경향이 있다.

[0270] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 고리형 에테르 화합물의 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 5.0 질량% 미만, 3.0 질량% 미만, 1.0 질량% 미만, 0.50 질량% 미만, 0.10 질량% 미만, 0.010 질량% 미만, 0.0010 질량% 미만, 0.00010 질량% 미만, 또는 0.000010 질량% 미만으로 해도 된다.

[0271] 또, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 고리형 에테르 화합물의 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물에 포함되는 성분 (A) ~ (C) 의 합계량 100 질량부에 대하여, 5.0 질량부 미만, 3.0 질량부 미만, 1.0 질량부 미만, 0.50 질량부 미만, 0.10 질량부 미만, 0.010 질량부 미만, 0.0010 질량부 미만, 0.00010 질량부 미만, 또는 0.000010 질량부 미만으로 해도 된다.

[0272] <무기 충전제>

[0273] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 추가로, 무기 충전제를 함유하는 조성물이어도 되고,

무기 충전제를 함유하지 않는 조성물이어도 된다.

- [0274] 무기 충전제로는, 예를 들어, 실리카, 알루미늄, 탭크, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화티탄, 마이카, 붕산알루미늄, 황산바륨, 질화붕소, 포르스테라이트, 산화아연, 산화마그네슘, 탄산칼슘 등을 들 수 있다.
- [0275] 이들 무기 충전제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0276] 단, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 무기 충전제의 함유량은 적을수록 바람직하다.
- [0277] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 무기 충전제의 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 0 ~ 30 질량%, 0 ~ 20 질량%, 0 ~ 10 질량%, 0 ~ 5.0 질량%, 0 ~ 2.0 질량%, 0 ~ 1.0 질량%, 0 ~ 0.1 질량%, 0 ~ 0.01 질량%, 또는 0 ~ 0.001 질량% 로 해도 된다.
- [0278] 또, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 무기 충전제의 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물에 포함되는 성분 (A) ~ (C) 의 합계량 100 질량부에 대하여, 50 질량부 미만, 30 질량부 미만, 10 질량부 미만, 5.0 질량부 미만, 1.0 질량부 미만, 0.1 질량부 미만, 0.01 질량부 미만, 0.001 질량부 미만, 또는 0.0001 질량부 미만으로 해도 된다.
- [0279] <다른 첨가제>
- [0280] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서, 상기 서술한 성분 이외의 다른 첨가제를 함유해도 된다.
- [0281] 다른 첨가제로는, 예를 들어, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 광 안정제, 산화 방지제, 수지 안정제, 안료, 증량제, 연화제 등을 들 수 있다.
- [0282] 이들 첨가제는, 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0283] 또한, 이들 첨가제의 함유량은, 첨가제의 종류에 따라 적절히 설정할 수 있다.
- [0284] 예를 들어, 첨가제의 각각의 함유량은, 경화성 접착제 조성물에 포함되는 성분 (A) 의 전체량 100 질량부에 대하여, 0.001 ~ 30 질량부, 0.005 ~ 20 질량부, 0.01 ~ 10 질량부, 또는 0.03 ~ 5 질량부로 해도 된다.
- [0285] <액체의 유효 성분>
- [0286] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 25 ℃ 에서 액체인 유효 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 액체의 유효 성분을 함유하는 조성물로 함으로써, 형성되는 경화성 접착제층의 접부성을 향상시킬 수 있다.
- [0287] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 25 ℃ 에서 액체인 유효 성분의 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 접부성이 우수한 경화성 접착제층을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 바람직하게는 7.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 12 질량% 이상이고, 또, 25 ℃ 에서 액체인 유효 성분의 함유량이 많아질수록, 박리력 (R1) 및 박리력 (R2) 는 상승하는 경향이 있기 때문에, 상기 요건 (I) 또는 (III) 을 만족하도록 경화성 접착 시트를 조정하는 관점에서, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 35 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 질량% 이하이다.
- [0288] 또한, 접부성이 우수한 경화성 접착제층을 형성할 수 있는 조성물로 하고, 또한, 저유전 특성 및 접착 강도를 보다 향상시킨 경화물을 형성할 수 있는 조성물로 하는 관점에서, 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 포함되는 25 ℃ 에서 액체인 유효 성분의 적어도 1 종은, 다관능성 화합물 (C) 인 것이 바람직하다.
- [0289] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물에 있어서, 25 ℃ 에서 액체인 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대한, 다관능성 화합물 (C) 의 함유 비율은, 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 85 질량% 이상이고, 또, 통상적으로 100 질량% 이하, 바람직하게는 99.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 98.0 질량% 이하로 해도 된다.
- [0290] <회석 용매>

- [0291] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물은, 추가로 희석 용매를 첨가하여, 용액의 형태로 해도 된다.
- [0292] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 희석 용매로는, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매 ; n-펜탄, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소계 용매 ; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환식 탄화수소계 용매 ; 등을 들 수 있다.
- [0293] 이들 희석 용매는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0294] 또한, 이들 희석 용매는, 성분 (A) 나 (B) 등의 합성시에 사용된 용매를 그대로 사용해도 되고, 성분 (A) 나 (B) 의 합성시에 사용된 용매 이외의 1 종 이상의 용매를 첨가해도 된다.
- [0295] 본 발명의 일 양태에서 사용하는 경화성 접착제 조성물이 용액의 형태인 경우, 당해 경화성 접착제 조성물의 유효 성분 농도는, 도포성 등을 고려하여 원하는 점도가 되도록 적절히 설정되지만, 당해 경화성 접착제 조성물의 전체량 (100 질량%) 에 대하여, 바람직하게는 3.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상으로 해도 되고, 또, 바람직하게는 70 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하로 해도 된다.
- [0296] [경화성 접착 시트의 제조 방법]
- [0297] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트의 제조 방법으로는, 제 1 박리 필름 또는 제 2 박리 필름의 박리층 상에, 상기 서술한 경화성 접착제 조성물을 공지된 도포 방법에 의해 도포하여 제조할 수 있다.
- [0298] 또한, 박리 필름에 대한 도포성을 양호하게 하는 관점에서, 경화성 접착제 조성물은, 희석 용매로 희석시켜, 용액의 형태로 하는 것이 바람직하다.
- [0299] 경화성 접착제 조성물을 도포하는 방법으로는, 예를 들어, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 바 코트법, 나이프 코트법, 롤 코트법, 블레이드 코트법, 다이 코트법, 그라비아 코트법 등을 들 수 있다.
- [0300] 경화성 접착제 조성물을 도포하여 도막을 형성한 후, 건조 처리를 하는 것이 바람직하다.
- [0301] 건조 처리 방법으로는, 예를 들어, 열풍 건조, 열물 건조, 적외선 조사 등을 들 수 있다.
- [0302] 형성한 도막의 건조 조건은, 80 ℃ ~ 150 ℃ 의 온도에서, 30 초 ~ 5 분간 (바람직하게는 40 초 ~ 3 분간, 보다 바람직하게는 45 초 ~ 2 분간) 가열하여, 건조시키는 것이 바람직하다. 이 건조 공정을 거쳐, 제 1 박리 필름 또는 제 2 박리 필름의 박리층 상에 경화성 접착제층을 형성할 수 있다. 또한, 형성된 경화성 접착제층의 표출되어 있는 표면 상에, 타방의 박리 필름을 적층함으로써, 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트로 할 수 있다. 또한, 요건 (II) 를 만족하는 경화성 접착 시트가 얻어지기 쉽게 하는 관점에서, 제 2 박리 필름에 경화성 접착제 조성물을 도포하고, 형성된 경화성 접착제층의 표출되어 있는 표면 상에, 제 1 박리 필름을 적층하는 것이 바람직하다.
- [0303] 또한, 경화성 접착제층의 형성에 사용한 경화성 접착제 조성물이, 가교제 (E) 를 함유하고 있는 경우, 가교 반응을 완료시키기 위해, 일정 기간 (예를 들어, 1 일 ~ 14 일 정도) 유지하는 시즈닝 공정을 거치는 것이 바람직하다.
- [0304] [경화성 접착 시트의 사용 방법, 경화물이 형성된 회로 기판의 제조 방법]
- [0305] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트가 갖는 경화성 접착제층을 경화시켜 이루어지는 경화물은, 접착 강도가 높고, 또, 고주파 영역에 있어서의 저유전 특성도 우수하다.
- [0306] 그 때문에, 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트는, 저유전 특성이 요구되는 디바이스 중의 부재를 형성할 때에 바람직하게 사용되고, 특히, 회로 기판을 보호하기 위한 커버레이 시트로서 사용되는 것이 바람직하다.
- [0307] 회로 기판으로는, 예를 들어, 플렉시블 프린트 배선판 (FPC) 등을 들 수 있다.
- [0308] 또, 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트가 갖는 경화성 접착제층이, 상기 특성을 갖고 있기 때문에, 본 발명은 하기 [1] 및 [2] 도 제공할 수 있다.
- [0309] [1] 상기 서술한 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트가 갖는 경화성 접착제층을, 회로 기판에 첩합하고, 경화성 접착제층을 경화시켜 경화물로 하고, 당해 경화물을 상기 회로 기판과 접착시키는 접착 공정을 갖는, 경화성 접착 시트의 사용 방법.

- [0310] [2] 상기 서술한 본 발명의 일 양태의 경화성 접착 시트가 갖는 경화성 접착제층을, 회로 기판에 첩합하고, 경화성 접착제층을 경화시켜 경화물로 하고, 당해 경화물을 상기 회로 기판과 접착시키는 접착 공정을 갖는, 경화물이 형성된 회로 기판의 제조 방법.
- [0311] 상기 [1] 및 [2] 에 있어서, 경화성 접착제층을 경화시켜 경화물로 하는 방법으로는, 성분 (D) 등의 반응성 경화제의 종류 등에 따라 조정할 수 있고, 열경화법이어도 되고, 광경화법이어도 되며, 경화성 접착제층의 형성 재료인 경화성 접착제 조성물에 포함되는 성분의 종류에 따라 선택된다. 단, 열경화법이 바람직하다.
- [0312] 열경화를 실시할 때의 가열 온도는, 바람직하게는 80 ~ 200 ℃, 보다 바람직하게는 90 ~ 190 ℃, 더욱 바람직하게는 100 ~ 180 ℃ 이고, 가열 시간은, 바람직하게는 10 분간 ~ 12 시간, 보다 바람직하게는 30 분간 ~ 6 시간, 더욱 바람직하게는 40 분간 ~ 3 시간이다.
- [0313] 또, 열경화를 실시할 때에는 열 프레스를 실시하는 것이 바람직하다. 열 프레스를 실시할 때의 압력으로는, 바람직하게는 0.1 ~ 10 MPa, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 8.0 MPa, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 5.0 MPa 이다.
- [0314] 또, 광경화법에 의해 경화성 접착제층을 경화시키는 경우에는, 당해 경화성 접착제층에 자외선 등의 에너지선을 조사함으로써 경화물로 할 수 있다.
- [0315] 실시에
- [0316] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은, 이하의 실시예에 조금도 한정되는 것은 아니다.
- [0317] 또, 각 물성값에 대해서는, 이하에 나타내는 방법으로 측정된 값이다.
- [0318] [수평균 분자량 (Mn)]
- [0319] 겔 침투 크로마토그래프 장치 (토소 주식회사 제조, 제품명 「HLC-8320 GPC」) 를 사용하여, 하기의 조건하에서 측정하고, 표준 폴리스티렌 환산으로 측정된 값을 사용하였다.
- [0320] (측정 조건)
- [0321] · 칼럼 : 「TSK gel guard column super H-H」, 「TSK gel super HM-H」, 「TSK gel super HM-H」 및 「TSK gel super H2000」 을 순차적으로 연결한 것 (모두 토소 주식회사 제조)
- [0322] · 칼럼 온도 : 40 ℃
- [0323] · 전개 용매 : 테트라하이드로푸란
- [0324] · 유속 : 1.0 mL/min
- [0325] [박리력 (R1)]
- [0326] 측정 대상이 되는 경화성 접착 시트를, 세로 150 mm × 가로 50 mm 의 크기로 절단하여 시험 샘플을 제조하였다.
- [0327] 그리고, 시험 샘플에 있어서의 제 2 박리 필름의 경화성 접착제층에 접하는 면과는 반대측의 면에 양면 테이프의 일방의 접착면을 첩부하고, 양면 테이프의 타방의 접착면을 금속판의 표면에 중첩시키고, 압착시켰다.
- [0328] 이어서, 온도 23 ℃, 상대 습도 50 % 의 환경하에서, 정밀 만능 시험기 (주식회사 시마즈 제작소 제조, 제품명 「오토 그래프 AG-IS」) 를 사용하여, 박리력의 측정 대상이 되는 제 1 박리 필름을, 금속판에 고정되어 있는 시험 샘플로부터, 박리 각도 180° , 박리 속도 300 mm/분의 조건하에서 박리하였을 때에 측정된 값을 「박리력 (R1)」 로 하였다.
- [0329] [박리력 (R2)]
- [0330] 측정 대상이 되는 경화성 접착 시트로부터, 제 1 박리 필름을 제거하고, 표출된 접착면을 두께 25 μm 의 폴리이미드 필름 (도레이·듀퐁 주식회사 제조, 캡톤 100H) 의 표면에 중첩시키고, 열 라미네이터를 사용하여 100 ℃ 에서 압착시켰다. 이어서, 경화성 접착 시트를 폴리이미드 필름과 함께 세로 150 mm × 가로 50 mm 의 크기로 절단하여, 시험 샘플을 제조하였다. 시험 샘플의 폴리이미드 필름의, 경화성 접착제층이 적층되어 있는 면과는 반대측의 면에 양면 테이프의 일방의 접착면을 첩부하고, 양면 테이프의 타방의 접착면을 금속판의 표면에 중첩시키고, 압착시켰다. 이 시험 샘플에 대해, 상기 박리력 (R1) 의 측정과 동일하게 박리 시험을 실시하였다. 즉, 온도 23 ℃, 상대 습도 50 % 의 환경하에서, 상기 정밀 만능 시험기를 사용하여, 박리력의 측

정 대상이 되는 제 2 박리 필름을, 금속판에 고정되어 있는 시험 샘플로부터, 박리 각도 180°, 박리 속도 300 mm/분의 조건하에서 박리하였을 때에 측정된 값을 「박리력 (R2)」로 하였다.

- [0331] 제조예 1 ~ 2
- [0332] (1) 경화성 접착제 조성물의 조제
- [0333] 표 1 에 나타내는 성분을, 표 1 에 나타내는 배합량 (유효 성분비) 으로 배합하고, 툴루엔에 용해시켜, 소정의 유효 성분 농도가 되도록 경화성 접착제 조성물 (1) ~ (2) 를 조제하였다.
- [0334] 경화성 접착제 조성물 (1) ~ (2) 의 조제에 사용한 각 성분의 상세는 이하와 같다.
- [0335] <성분 (A) : 바인더 수지>
- [0336] · 「변성 폴리올레핀」: Mn = 47,000 인 무수 말레산 변성 α-올레핀 중합체 (25 °C 에서 고체) 를 함유하는 용액 (미즈이 화학 주식회사 제조, 제품명 「유니스톨 H-200」).
- [0337] <성분 (B) : 폴리페닐렌에테르 수지>
- [0338] · 「폴리페닐렌에테르 수지 (b1)」: Mn = 2,200 인 비닐벤질 변성 폴리페닐렌에테르 (상기 일반식 (b-4) 로 나타내는 화합물, 25 °C 에서 고체) 를 함유하는 용액 (미즈비시 가스 화학 주식회사 제조, 제품명 「OPE-2St 2200」).
- [0339] · 「폴리페닐렌에테르 수지 (b2)」: Mn = 1,200 인 비닐벤질 변성 폴리페닐렌에테르 (상기 일반식 (b-4) 로 나타내는 화합물, 25 °C 에서 고체) 를 함유하는 용액 (미즈비시 가스 화학 주식회사 제조, 제품명 「OPE-2St 1200」).
- [0340] <성분 (C) : 다관능성 화합물>
- [0341] · 「다관능성 화합물」: 상기 일반식 (c-11) 중의 R^a 가 탄소수 8 ~ 15 의 알킬기인, 이소시아누레이트 골격을 갖는 화합물. 시코쿠 화학 공업 주식회사 제조, 제품명 「L-DAIC」, 분자량 = 377.27, 25 °C 에서 액체.
- [0342] <성분 (D) : 카티온 중합 개시제>
- [0343] · 「열 카티온 중합 개시제」: 열 카티온 중합 개시제 (산신 화학 공업 주식회사 제조, 제품명 「산에이드 SI-B3」), 25 °C 에서 고체.
- [0344] <성분 (E) : 가교제>
- [0345] · 「이소시아네이트계 가교제」: 1,3,5-트리스(5-이소시아네이트펜틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온 (미즈이 화학 주식회사 제조, 제품명 「스타비오 D-370N」), 분자량 = 462, 25 °C 에서 액체.
- [0346] <성분 (F) : 실란 커플링제>
- [0347] · 「실란 커플링제」: 8-글리시독시옥틸트리메톡시실란 (신에즈 화학 공업 주식회사, 제품명 「KBM4803」), 25 °C 에서 액체.

표 1

		접착제 조성물 중의 각 성분의 배합량 (유효 성분비)						
		성분 (A)	성분 (B)		성분 (C)	성분 (D)	성분 (E)	성분 (F)
		변성 폴리올레핀	폴리페닐렌에테르 수지 (b1)	폴리페닐렌에테르 수지 (b2)	다관능성 화합물	열 카티온 중합 개시제	이소시아네이트계 가교제	실란 커플링제
		질량부	질량부	질량부	질량부	질량부	질량부	질량부
제조예 1	경화성 접착제 조성물 (1)	100	25	-	25	0.24	0.5	0.2
제조예 2	경화성 접착제 조성물 (2)	100	-	25	25	0.24	0.5	0.2

[0348]

[0349] 실시예 1 ~ 2, 비교예 1 ~ 2

- [0350] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 박리 필름 및 경화성 접착제층의 형성 재료인 경화성 접착제 조성물은 이하와 같다.
- [0351] <제 1 박리 필름>
- [0352] · 비실리콘계 박리 필름 (1) : 제품명 「PC38 AL-5」, 린텍 주식회사 제조, 발포시켜 백색으로 한 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름 상에 알키드계 박리제로 형성한 박리층을 갖는 비실리콘계 박리 필름, 두께 : 38 μm .
- [0353] <제 2 박리 필름>
- [0354] · 비실리콘계 박리 필름 (2) : 제품명 「SP-PET50 AL-5」, 린텍 주식회사 제조, 무색의 PET 필름 상에 알키드계 박리제로 형성한 박리층을 갖는 비실리콘계 박리 필름, 두께 : 50 μm .
- [0355] · 비실리콘계 박리 필름 (3) : 제품명 「SP-PET75 AL-5」, 린텍 주식회사 제조, 무색의 PET 필름 상에 알키드계 박리제로 형성한 박리층을 갖는 비실리콘계 박리 필름, 두께 : 75 μm .
- [0356] <경화성 접착제층의 형성 재료>
- [0357] · 경화성 접착제 조성물 (1) : 제조예 1 에서 표 1 에 기재된 조성으로 조제한 경화성 접착제 조성물 (1).
- [0358] · 경화성 접착제 조성물 (2) : 제조예 2 에서 표 1 에 기재된 조성으로 조제한 경화성 접착제 조성물 (2).
- [0359] 표 1 에 기재된 경화성 접착제 조성물을, 표 2 에 기재된 제 2 박리 필름의 박리층 상에 도포하여 도막을 형성하고, 당해 도막을 건조시켜, 두께 25 μm 의 경화성 접착제층을 형성하였다.
- [0360] 또한, 형성한 경화성 접착제층의 표출되어 있는 표면과, 표 2 에 기재된 제 1 박리 필름의 박리층을 접합하여, 경화성 접착 시트를 제조하였다.
- [0361] 제조한 경화성 접착 시트를 사용하여, 상기 서술한 방법으로 박리력 (R1) 및 (R2) 를 측정하였다. 그 결과는 표 2 에 기재된 바와 같다.
- [0362] 또, 이하의 평가 방법에 기초하여, 경화성 접착제층을 경화시켜 이루어지는 경화물의 유전 정점, 및 제 1 박리 필름의 박리성의 평가를 실시하였다. 이것들의 결과도 표 2 에 나타낸다.
- [0363] [경화물의 유전 정점]
- [0364] 제조한 경화성 접착 시트를 복수 준비하고, 복수의 경화성 접착제층을 중첩시켜, 두께 약 1 mm 의 경화성 접착제층을 형성하고, 제 2 박리 필름/두께 약 1 mm 의 경화성 접착제층/제 1 박리 필름을 이 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다.
- [0365] 그리고, 이 적층체를, 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열하여, 경화성 접착제층을 경화시켜 경화물로 하고, 또한 제 1 박리 필름 및 제 2 박리 필름을 제거하여 얻어진 경화물을 측정용 샘플로 하였다.
- [0366] 얻어진 당해 측정 샘플에 대하여, RF 임피던스·머티리얼 애널리저 (키사이트·테크놀로지사 제조, 제품명 「E4991A」) 를 사용하여, 23 $^{\circ}\text{C}$, 1 GHz 에 있어서의 경화물의 유전 정점을 측정하였다. 또한, 본 명세서에서는, 1 GHz 를 고주파 영역의 일례로서 채용하였다.
- [0367] [제 1 박리 필름의 박리성의 평가]
- [0368] 제조한 경화성 접착 시트로부터, 제 1 박리 필름만을 박리하려고 하였을 때의 박리 용이성을 하기의 기준에 기초하여 평가하였다.
- [0369] · A : 제 1 박리 필름을 매우 용이하게 박리할 수 있어, 취급성에 전혀 문제가 없었다.
- [0370] · F : 제 1 박리 필름을 박리하려고 하였을 때에, 1 회 이상의 재시도가 발생해 버려, 취급성에 문제가 있었다.

표 2

	경화성 접착제층	제 1 박리 필름		제 2 박리 필름		(R1)/(R2)	경화물의 유전 정접 23°C, 1GHz	제 1 박리 필름의 박리성의 평가
		종류	박리력 (R1) mN/50mm	종류	박리력 (R2) mN/50mm			
	-	-	-	-	-	-	-	
실시예1	경화성 접착제 조성물 (1)	비실리콘계 박리 필름(1)	70	비실리콘계 박리 필름(2)	83	0.84	0.0008	A
실시예2	경화성 접착제 조성물 (1)	비실리콘계 박리 필름(1)	70	비실리콘계 박리 필름(3)	92	0.76	0.0008	A
비교예1	경화성 접착제 조성물 (2)	비실리콘계 박리 필름(1)	330	비실리콘계 박리 필름(2)	350	0.94	0.0008	F
비교예2	경화성 접착제 조성물 (2)	비실리콘계 박리 필름(1)	330	비실리콘계 박리 필름(3)	390	0.85	0.0008	F

[0371]

[0372]

표 2 로부터, 실시예 1 ~ 2 에서 제조한 경화성 접착 시트는, 비교예 1 ~ 2 에 비해, 제 1 박리 필름의 박리가 하기 쉬워, 취급성이 우수한 결과가 되었다. 또, 실시예 1 ~ 2 에서 제조한 경화성 접착 시트는, 비실리콘계 박리제를 사용하고 있기 때문에, 피착체에 실리콘 성분이 이행해 버리는 경우는 없기 때문에, 피착체에 대한 오염을 억제할 수 있다.

부호의 설명

[0373]

- 1 : 경화성 접착 시트
- 10 : 경화성 접착제층
- 10a, 10b : 표면
- 21 : 제 1 박리 필름
- 211 : 박리층
- 212 : 수지 필름
- 22 : 제 2 박리 필름
- 221 : 박리층
- 222 : 수지 필름

도면

도면1

