

明 細 書

接着剤、接着フィルム及び接着剤付き金属箔

5 技術分野

本発明は、プリント配線板に用いられる絶縁性を有する接着剤、接着フィルム及び接着剤付き金属箔に関する。

背景技術

- 10 近年、電子機器の発達に伴い、PGA（ピングリッドアレー）、BGA（ボールグリッドアレー）などの半導体パッケージ用配線板に対する配線の高密度化、耐湿性、耐熱性の要求はますます厳しくなっている。また、電子部品の搭載密度が大きくなり、半導体素子もそれ自体高集積化して単位面積あたりの発熱量が大きくなってきている。そのため、半導体パッケージ用配線板からの熱放散をよく
- 15 することが望まれるようになってきている。半導体パッケージ用配線板に搭載した電子部品の熱を積極的に逃がす手段としては、金属板に銅箔を絶縁接着剤で接着した配線板を使用したり、プリント配線板に熱伝導性が良好なアルミニウム板、銅板、鋼板等の放熱板を接着したりする方法がある。

- また、上記のような要求に伴い、これらの配線板の構成は多層化やキャビティ
- 20 の形成、放熱板の形成など配線板を複雑な形状に加工することが必要とされるようになってきた。

- このような半導体パッケージ用配線板の多層化や放熱板の接着用材料としては、ガラス繊維を基材とするガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグや、ゴムエポキシ樹脂系接着剤などが知られている。このうち、ガラス布基材エポキシ樹脂
- 25 プリプレグを用いて放熱板と半導体パッケージ用配線板とを接着すると、配線板が反ったり、ガラス繊維と樹脂の界面にそって銅イオンの移動がおこるCAF（Conductive Anodic Filaments）と呼ばれる現象が起きやすく、また、吸湿状態で、はんだ耐熱性や耐電食性が悪くなる場合があった。更に、キャビティ、放熱板の形成など、複雑な形状加工を必要とする配線

板に用いると、プリプレグの穴あけ加工時にエポキシ樹脂粉が飛散して接続面を被覆するためワイヤボンダ接続不良が発生したり、積層時の加熱、加圧工程で樹脂の流動量が多いため、キャビティ部まで流動しそのキャビティの空隙を埋めてしまい必要な空隙を確保できないこと等の問題があった。

- 5 また、ゴム-エポキシ樹脂系接着剤は、アクリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムなどの各種ゴムとエポキシ樹脂を混合した接着剤であり、これらのゴムは、接着剤の強度、可とう性及び密着性を改善するために添加されている。これら従来のアクリル系ゴム添加の接着剤は、ある程度の電気特性、耐熱性、耐溶剤性などの特性を有することから、フレキシブル基板用途などに使用されている。

- 10 このようなアクリル系ゴム添加の接着剤としては、アクリルゴムにエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を混合した接着シートがあるが、エポキシ樹脂の配合比が30重量%程度のため、高温での特性が十分でなかった。しかも、アクリルゴムを主成分とする系では、高温で長時間処理した後の接着力の低下は比較的小さいが、高温時の接着強さが不十分であるほか、吸湿時の耐熱性や電気特性等の特性低下が大きいという欠点があった。また、アクリロニトリルブタジエンゴムを主成分とする系では、高温で長時間処理した後の接着力の低下が大きいことや、耐電食性に劣ることなどの欠点があった。特に、PCT（プレッシャークッカーテスト）処理等、近年の電子機器の厳しい条件下で耐湿性試験を行った場合の劣化
- 15 が大きかった。

- 20 吸湿後のはんだ耐熱性を向上させたものとしては、特開昭60-243180号公報に示されるアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート及び無機フィラーを含む接着剤があり、また特開昭61-138680号公報に示されるアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、分子中にウレタン結合を有する両末端が第1級アミン化合物及び無機フィラーを含む接着剤があるが、PCT処理等、近年の電子機器の厳しい条件下での耐湿性試験を行った場合には、劣化が大きく不十分であった。

25 ゴム-エポキシ樹脂系接着剤において、ゴム成分として反応性を有するアクリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムとエポキシ樹脂を混合した接着剤があ

- り、高温接着性等が改善されている。これらの反応性を有するゴム-エポキシ樹脂系接着剤として、特開平3-181580号公報には、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基を有するアクリルゴムとアルキルフェノール、エポキシ樹脂、硬化促進剤としてイミダゾリウムトリメリテートからなる接着剤組成物が
- 5 示されており、フレキシブル印刷配線板のベースフィルムと銅箔とを接着する分野に用いられている。この接着剤組成物においては、上記のカルボキシル基含有アクリルゴム、ヒドロキシル基含有アクリルゴム及びエポキシ基含有アクリルゴムは各々別個に用いられており、2種以上を同時に用いた組成物は記載されていない
- 10 また特開平7-76679号公報には、銅箔の光沢面との接着性と耐熱性を向上したものとして、エポキシ基を有するアクリルゴム60～80重量部及びアルキルフェノール8～20重量部、エポキシ樹脂8～20重量部、イミダゾール系硬化剤0.2～1.0重量部を必須成分とする抵抗回路付きシートヒーター用接着剤組成物が示され、特開平7-173449号公報には、エポキシ基含有アクリルゴムを主成分としたエポキシ基含有アクリルゴム系接着剤組成物が示されて
- 15 いる。

しかし、上記の特開平3-181580号公報、特開平7-76679号公報及び特開平7-173449号公報記載の接着剤をPGA、BGAなどの半導体パッケージ用配線板に用いた場合には、耐湿性、耐熱性、高温時の接着強さが不

20 十分であるほか、吸湿時の特性低下が大きく、特に、PCT処理等、厳しい条件での耐湿性試験を行った場合の劣化が大きく、使用できなかった。

また、これらの接着剤はエポキシ樹脂などの低分子量成分の比率が大きくなると、架橋度が高くなりフィルム形状にした場合の可とう性が低下するため、可とう性に良好な高分子量成分の比率を大きくすることが必要であった。しかしながら、高分子量成分が多くなると、流動性の大きい低分子量成分が少なくなるため

25 に、接着剤の流動性が低下してしまう。流動性が低い場合でも、これらの接着剤をフレキシブル配線板等に使用する場合は、実用上問題ないレベルであったが、これらの接着剤をPGA、BGAなどの半導体パッケージ用配線板に使用する場合、実用上で十分な特性が得られなかった。すなわち、半導体パッケージ用

配線板では基板表面の平坦性、回路充填性、更には銅箔黒化処理面や銅箔をエッチングした後の基板表面と接着剤との密着性要求レベルが厳しく、従来の接着剤では流動性が十分でないために、平坦性、回路充填性、密着性ともに不十分であった。

- 5 更に、PGA、BGAでは、ICの高集積化及び配線の高密度化が一般の配線板に比べて高まっており、それに伴うヒートマネジメントが重要になってきているが、放熱性を考慮した接着フィルムは得られていなかった。

- また、従来のアクリルゴムとエポキシ樹脂の混合物からなる接着剤については、アクリルゴムの混合比率が大きいものは、耐湿性等に問題があり、特に、架橋密度が低下するために、PCTで121℃の吸湿処理を行った場合の特性低下が見られた。エポキシ樹脂の比率が大きいものは、接着シートとした場合の強度低下、可とう性の低下、タック性の増大等、脆く粘着性が有り取り扱い性の点で問題があった。また硬化時にクラックを生じ耐クラック性が低下する等の問題点があった。
- 10

- 15 更に、PGA、BGAなどの半導体パッケージ用配線板に用いた場合、キャビティやIVH（インタースティシャルバイアホール）等を形成するために、接着シートをBステージで穴明け加工した後積層を行う方法では、積層時の加熱加圧工程で穴を明けた部分から樹脂が流動するのを低減する必要がある。また、配線板に形成された回路をボイドがなく充填する必要があるため、ある程度の流動性
- 20 があることが要求される。従来の接着剤では、エポキシ樹脂量が多くなると積層時に樹脂の流動性が大きく、キャビティやIVH部の穴内へしみだし、穴内に形成された回路部を覆うことによる層間接続不良の発生や絶縁層となる接着剤の厚みが流動により減少し、層間絶縁距離が低下する等の問題があった。またアクリルゴム量を増やすと、回路の充填性が低下した。このため、二つの要求、すなわ
- 25 ち流動性によるしみだし抑制（流動性の抑制）と回路の充填性（流動性の向上）を同時に満たすことは難しかった。

以上述べたように、PGAやBGAなどの半導体パッケージ用配線板に接着剤を用いた場合に必要な、耐湿性、耐熱性、高温時の接着強さならびに、適度な流動性、回路充填性等を満足する接着剤は得られていなかった。



発明の開示

本発明は、多層プリント配線板、PGA、BGAなどの半導体パッケージ用配線板に用いた場合に必要な、耐湿性、耐熱性、高温時の接着強さ、耐電食性を有し、特に、PCT（プレッシャークッカーテスト）処理等、厳しい条件での耐湿性試験を行った場合の劣化が小さく適度な流動性を有し、回路充填性、密着性に優れ、また流動性の付与と、取扱い性の向上を両立させることを課題とした。

本発明者らは、比較的低分子量のエポキシ樹脂に、エポキシ樹脂と相溶性を有する高分子量成分とエポキシ樹脂と非相溶性である高分子量成分とを特定の割合で配合することにより、前記課題を解決することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、（１）重量平均分子量が５，０００未満のエポキシ樹脂及びその硬化剤を合わせて１００重量部、（２）エポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量が３０，０００以上の高分子量成分１０～４０重量部、（３）エポキシ樹脂と非相溶性でありかつ重量平均分子量が３０，０００以上の高分子量成分２０～１００重量部及び（４）硬化促進剤０．１～５重量部からなる接着剤を提供するものである。

また、本発明は、上記の接着剤の層をベースフィルム上に形成して得られる接着フィルム、及び、上記の接着剤の層を金属箔上に形成して得られる接着剤付き金属箔を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において使用されるエポキシ樹脂は、硬化して接着作用を呈するものであればよい。二官能以上で、重量平均分子量が５，０００未満、好ましくは３，０００未満のエポキシ樹脂が使用される。特に、重量平均分子量が５００以下のビスフェノールＡ型又はビスフェノールＦ型液状エポキシ樹脂を用いると、積層時の流動性を向上することができて好ましい。重量平均分子量が５００以下のビスフェノールＡ型又はビスフェノールＦ型液状エポキシ樹脂の例としては、油化シェルエポキシ株式会社から市販されているエピコート８０７、エピコート



827、エピコート828（商品名）、ダウケミカル日本株式会社から市販されているD. E. R. 330、D. E. R. 331、D. E. R. 361（商品名）、東都化成株式会社から市販されているYD128、YDF170（商品名）等が挙げられる。

5 エポキシ樹脂としては、高Tg化を目的に三官能以上の多官能エポキシ樹脂を加えてもよく、多官能エポキシ樹脂としては、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が例示される。これらの多官能エポキシ樹脂を使用する場合、その量は二官能エポキシ樹脂とこれらの多官能エポキシ樹脂との合計量の10～50重量%とすることが好ましい。

10 フェノールノボラック型エポキシ樹脂の例としては、日本化薬株式会社から市販されているEPPN-201（商品名）が、また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の例としては、住友化学工業株式会社から市販されているESCN-001、ESCN-195（商品名）、日本化薬株式会社から市販されているEOCN1012、EOCN1025、EOCN1027（商品名）等が挙げら
15 れる。

エポキシ樹脂の硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化剤として通常用いられているものを使用でき、アミン、ポリアミド、酸無水物、ポリスルフィッド、三弗化硼素及びフェノール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物であるビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等が挙げられる。特に吸湿時
20 の耐電食性に優れるためフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂又はクレゾールノボラック樹脂を用いるのが好ましい。これらの樹脂としては、重量平均分子量が500～2,000、特に700～1,400のものが好適に用いられる。

このような特に好ましいとした硬化剤の例としては、大日本インキ化学工業株
25 式会社から市販されているフェノライトLF2882、フェノライトLF2822、フェノライトTD-2090、フェノライトTD-2149、フェノライトVH4150、フェノライトVH4170（商品名）等が挙げられる。

硬化剤は、接着剤中のエポキシ基1モル当たり、エポキシ基と反応性を有する



基、例えばフェノール性ヒドロキシル基が0.8~1.2モル、好ましくは0.95~1.05モルとなる量で用いることが好ましい。

硬化促進剤としては、各種イミダゾール類を用いるのが好ましい。イミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、
5 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート等が挙げられる。

イミダゾール類の例としては、四国化成工業株式会社から市販されている2E4MZ、2PZ-CN、2PZ-CNSという（商品名）等が挙げられる。

エポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量が30,000以上の高分子
10 量樹脂としては、フェノキシ樹脂、高分子量エポキシ樹脂、超高分子量エポキシ樹脂、極性の大きい官能基含有ゴム、極性の大きい官能基含有反応性ゴムなどが挙げられる。Bステージにおける接着剤のタック性の低減や硬化時の可とう性を向上させるため重量平均分子量が30,000以上、好ましくは30,000~300,000、更に好ましくは45,000~200,000とされる。高分
15 子量エポキシ樹脂としては、重量平均分子量が30,000~80,000のものが、超高分子量エポキシ樹脂としては、重量平均分子量が80,000を超えるもの、好ましくは80,000~200,000のものが挙げられる。前記極性の大きい官能基含有反応性ゴムは、アクリロニトリルブタジエンゴムやアクリルゴムにカルボキシル基のような極性が大きい官能基を付加したゴムが挙げられ
20 る。ここで、エポキシ樹脂と相溶性があるとは、上記高分子量成分と硬化前のエポキシ樹脂とが互いに溶解し合い、硬化後も均一な混合物を形成することを意味する。

フェノキシ樹脂の例としては、東都化成株式会社から市販されているフェノ
トートYP-40、フェノトートYP-50、フェノトートYP-60（商品
25 名）等が挙げられる。重量平均分子量が30,000~80,000の高分子量エポキシ樹脂、更には重量平均分子量が80,000を超える超高分子量エポキシ樹脂は、米国特許第5,391,687号明細書、米国特許第5,225,268号明細書及び米国特許第5,304,399号明細書に記載された方法で製造することができる。極性の大きい官能基含有反応性ゴムとしては、日本合成



ゴム株式会社から市販されているカルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム（PNR-1、商品名）、また、日本ゼオン株式会社から市販されているカルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム（ニポール1072M、商品名）等が挙げられる。また、カルボキシル基含有アクリルゴムとしては、帝国化学産業株式会社から市販されているHTR-860P（商品名）等が挙げられる。

上記の重量平均分子量が5,000未満のエポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量が30,000以上の高分子量成分の添加量は、上記エポキシ樹脂と上記硬化剤の合計100重量部当たり、10～40重量部、好ましくは20～30重量部とする。この高分子量成分の添加量が10重量部未満では、エポキシ樹脂を主成分とする相（以下エポキシ樹脂相という）の可とう性の不足や、タック性の低減やクラック等による絶縁性の低下が生じることがある。40重量部を超えると、エポキシ樹脂相のT_gが低下することがある。

上記の重量平均分子量が5,000未満のエポキシ樹脂と非相溶性でありかつ重量平均分子量が30,000以上の高分子量成分としては、未変性のアクリルゴム、極性の小さい官能基を含有するゴム等の高分子物質などが挙げられる。極性の小さい官能基含有高分子物質としては、例えば、エポキシ基含有アクリルゴム、エポキシ基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、エポキシ基含有ポリブチレン、エポキシ基含有ポリブタジエンなど、エポキシのような極性が小さい官能基を付加した高分子物質が挙げられる。なお、ここでエポキシ樹脂と非相溶性であるとは、上記高分子量成分と硬化前のエポキシ樹脂とが互いに溶解し合わずに相分離し、硬化後にも相分離した状態を保つことを意味する。

重量平均分子量が30,000以上の未変性アクリルゴムとしては、帝国化学産業株式会社から市販されているHTR-860、HTR-860O（商品名）等が挙げられる。

上記各種のエポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分の内、好ましいものはエポキシ基含有アクリルゴムであり、特に、（a）アクリロニトリル18～40重量%、（b）官能基モノマーとしてグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート2～6重量%及び（c）エチルアクリレート、エチルメタクリレート、

ブチルアクリレート又はブチルメタクリレート54～80重量%を共重合させて得られる共重合体であって、ガラス転移温度が -10°C 以上でかつ重量平均分子量が800,000以上であるエポキシ基含有アクリルゴム、例えば、帝国化学産業株式会社から市販されているHTR-860P-3（商品名）が好適である。

5 官能基モノマーが、カルボン酸タイプのアクリル酸や、水酸基タイプのヒドロキシメチルアクリレートやヒドロキシメチルメタクリレートを用いると、架橋反応が進行しやすく、ワニス状態でのゲル化、Bステージ状態での硬化度の上昇による接着力の低下等の問題があるため好ましくない。また、官能基モノマーとして用いるグリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートは各々単独で

10 用いてもよいし、併用してもよく、その量は2～6重量%（併用する場合は合計量）の共重合比とする。グリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートの量が2重量%未満であると接着力が不十分となることがあり、6重量%を超えるとゲル化が起こり易くなることがある。エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート及びブチルメタクリレートは各々単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、共重合比率は54～80重量%（2種以上を併用する場合は合計量）の範囲であり、共重合体のTgを考慮して決定する。

15 Tgが -10°C 未満であるとBステージ状態での接着フィルムのタック性が大きくなり取扱性が悪化するので、 10°C 以上とされる。好ましくは -10°C ～ 30°C である。重合方法はパール重合、乳化重合等が挙げられ、これらにより得ることができる。

20

エポキシ基含有アクリルゴム中のアクリロニトリル量は18～40重量%とする。アクリロニトリル量が18重量%未満であると、接着剤の耐溶剤性が不十分となり各種後工程において接着剤が溶剤におかされてしまうことがあり、また、40重量%を超えると他成分との相溶性が低下したり重合が困難となることがある。

25

このエポキシ基含有アクリルゴムとしては重量平均分子量800,000以上のものが用いられるが、重量平均分子量が800,000以上のものを用いることにより、シート状、フィルム状での強度や可とう性の低下やタック性の増大が少なく、フロー性が大きくなりすぎてしまい樹脂のしみだし量の制御が困難にな



るのを抑制できるからである。また、分子量が大きくなるにつれフロー性が小さく、回路充填性が低下してくるので、エポキシ基含有アクリルゴムの重量平均分子量は、2,000,000以下であることが好ましい。

- 上記エポキシ基含有アクリルゴム等のエポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分
- 5 の添加量は、フィルムの強度の低下やタック性が大きくなるのを防止するため20重量部以上とされ、エポキシ基と非相溶性の高分子量成分の添加量が増えると、ゴム成分の相が多くなり、エポキシ樹脂相が少なくなるため、高温での絶縁信頼性の低下や耐熱性の低下そして耐湿性の低下が起こるため、100重量部以下とされる。

- 10 なお、エポキシ樹脂と相溶性を有する高分子量成分及び非相溶性である高分子量成分として重量平均分子量が30,000以上という高分子量のものを用いることにより、エポキシ樹脂と相溶性の分子と非相溶性の分子とが互いに絡み合うことにより、相分離によるクラックの伝搬を防止することもできる。

- 接着剤には、異種材料間の界面結合をよくするために、カップリング剤を配合
- 15 することもできる。カップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましい。

- シランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシ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メトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N- β -アミノエチル
- 20 - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

- 前記したシランカップリング剤は、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランがNUC A-187、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランがNUC A-189、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランがNUC A-1100、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランがNUC A-1160、
- 25 N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランがNUC A-1120という商品名で、いずれも日本ユニカー株式会社から市販されており、好適に使用することができる。

カップリング剤の配合量は、添加による効果や耐熱性及びコストから、エポキシ樹脂100重量部に対し0.1~10重量部、好ましくは0.1~5重量部を

添加するのが好ましい。

更に、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性をよくするために、無機イオン吸着剤を配合することができる。無機イオン吸着剤の配合量は、添加による効果や耐熱性、コストより、0.5～10重量部、より好ましくは2～7重量部が好ましい。10重量部を超えると、耐熱性が低下したりすることがある。

無機イオン吸着剤には、無機イオンを吸着するものと、イオン交換反応を示す無機イオン交換体と、この両者の性質をあわせもつものがある。

無機イオンを吸着するものは、多孔性固体の吸着性を利用して液体、固体から物質移動を行いイオンを分離する無機物質であり、耐熱性、耐薬品性に優れた活性炭、天然及び合成ゼオライト、シリカゲル、活性アルミナ、活性白土などが挙げられる。

無機イオン交換体は、イオン交換反応により液体、固体からイオンを分離するものであり、合成アルミノケイ酸塩、例えば合成ゼオライト、金属の含水酸化物、例えば水和五酸化アンチモン、多価金属の酸性塩、例えばリン酸ジルコニウムなどが挙げられる。シリカゲルや活性白土も無機イオン交換体として作用する。ハイドロタルサイトはハロゲンを捕捉することが知られており、無機イオン交換体の一種である。

無機イオン吸着剤としては、東亜合成化学工業株式会社から、ジルコニウム系化合物を成分とするものがIXE-100という商品名で、アンチモンビスマス系化合物を成分とするものがIXE-600という商品名で、マグネシウムアルミニウム系化合物を成分とするものがIXE-700という商品名で、市販されている。また、ハイドロタルサイトは、協和化学工業株式会社から、DHT-4Aという商品名で市販されているものが挙げられ使用できる。

この他、必要により、銅がイオン化して溶け出すのを防止するため、銅害防止剤として知られる化合物例えば、トリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元剤を配合することもできる。ビスフェノール系還元剤としては、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-第3-ブチルフェノール)、4, 4'-チオービス-(3-メチル-6-第3-ブチルフェノール)等が挙げられる。

トリアジンチオール化合物を成分とする銅害防止剤は、三協製薬株式会社から

ジスネットDBという商品名で市販されている。またビスフェノール系還元剤を成分とする銅害防止剤は、吉富製薬株式会社から、ヨシノックスBBという商品名で市販されている。

- 更に、接着剤の熱伝導性をよくすること、難燃性を与えること、熔融粘度を調整すること、チクソトロピック性を付与すること、表面硬度の向上などを目的として、無機フィラーを添加することもできる。接着剤中の無機フィラーの配合割合は、13～38体積%、好ましくは15～30体積%が好適である。配合量が13体積%未満であると、無機フィラーを添加した効果が不十分となることがあり、38体積%を超えると接着剤の可とう性の低下、接着性の低下、ボイド残存による耐電圧の低下等の問題を起こすことがある。

- 無機フィラーとしては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナ粉末、窒化アルミニウム粉末、ほう酸アルミウイスカ、窒化ホウ素粉末、結晶性シリカ、非晶性シリカ等のシリカなどが挙げられる。

熱伝導性をよくするためには、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、結晶性シリカ、非晶性シリカ等のシリカなどが好ましい。

- この内、アルミナは、放熱性が良く、耐熱性、絶縁性が良好な点で好適である。また、結晶性シリカ又は非晶性シリカは、放熱性の点ではアルミナより劣るが、イオン性不純物が少ないため、PCT処理時の絶縁性が高く、銅箔、アルミ線、アルミ板等の腐食が少ない点で好適である。

難燃性を与えるためには、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が好ましい。

- 熔融粘度の調整やチクソトロピック性の付与の目的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナ、結晶性シリカ、非晶性シリカ等が好ましい。

表面硬度の向上に関しては、短繊維アルミナ、ほう酸アルミウイスカ等が好ましい。

本発明の接着フィルムは、接着剤の各成分を溶剤に溶解ないし分散してワニスとし、ベースフィルム上に塗布、加熱し溶剤を除去することにより、接着剤層をベースフィルム上に形成して得られる。ベースフィルムとしては、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、離型処理した

5 ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリイミドフィルムなどのプラスチックフィルムが使用できる。ベースフィルムは、使用時に剥離して接着剤層フィルムのみを使用することもできるし、ベースフィルムとともに使用し、後で除去することもできる。

10 本発明で用いるプラスチックフィルムとしては、例えば、カプトン（東レ、デュポン株式会社製商品名）、アピカル（鐘淵化学工業株式会社製商品名）等のポリイミドフィルム、ルミラー（東レ、デュポン株式会社製商品名）、ピューレックス（帝人株式会社製商品名）等のポリエチレンテレフタレートフィルムなどを使用することができる。

15 また、銅箔やアルミニウム箔等の金属箔をベースフィルムとして、本発明の接着剤を塗布することにより、接着剤付き金属箔として、更に、アルミニウム板、銅板、鋼板上にスクリーン印刷又は塗布して使用することも可能である。

本発明の接着剤付き金属箔に用いる金属箔は、金属、合金から得られる箔であり、銅箔、アルミニウム箔、ステンレス箔等が挙げられ、特に銅箔が好適に用い

20 られる。これらの金属箔は、マット面処理等の粗化処理を行っていることが好ましい。

また、本発明の接着剤は、回路形成したプリント配線板の所定位置に印刷して、レジストとしても使用できる。

本発明の接着剤のワニス化に用いる溶剤は、比較的低沸点の、メチルエチルケ

25 トン、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-エトキシエタノール、トルエン、ブチルセルソルブ、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノールなどを用いるのが好ましい。また、塗膜性を向上するなどの目的で、高沸点溶剤を加えても良い。高沸点溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。



ワニスの製造は、特に無機フィラーの分散を十分に行なうことができる混練法が良く、らいかい機、3本ロール及びビーズミル等により、またこれらを組み合わせを行なうことができる。フィラーと低分子量物をあらかじめ混合した後、高分子量物を配合することにより、混合に要する時間を短縮することも可能となる。ワニスとした後、真空脱気によりワニス中の気泡を除去することが好ましい。

本発明の接着フィルム及び接着剤付き金属箔は、通常、上記プラスチックフィルムや金属箔のベースフィルム上に接着剤ワニスを塗布し、加熱乾燥して溶剤を除去して接着剤層を形成して作製されるが、この加熱乾燥後の接着剤は、DSC (示差走査熱分析) を用いて測定した全硬化発熱量の10～40%の発熱を終えた状態とすることが好ましい。溶剤を除去する際に加熱するが、この時、接着剤組成物の硬化反応が進行しゲル化してくる。その際の硬化状態が接着剤の流動性に影響し、この硬化程度を制御することによりしみだし量や回路充填性を適正化する。DSCは、測定温度範囲内で、発熱、吸熱の無い標準試料との温度差をたえず打ち消すように熱量を供給又は除去するゼロ位法を測定原理とするものであり、測定装置が市販されておりそれを用いて測定できる。樹脂組成物の反応は、発熱反応であり、一定の昇温速度で試料を昇温していくと、試料が反応し熱量が発生する。その発熱量をチャートに出力し、ベースラインを基準として発熱曲線とベースラインで囲まれた面積を求め、これを発熱量とする。室温から250℃まで5～10℃/分の昇温速度で測定し、上記した発熱量を求める。これらの操作を全自動で行なうDSC分析器もあり、それを使用すると容易に行なうことができる。つぎに、上記ベースフィルム又は金属箔に塗布し、乾燥して得た接着剤の発熱量は、つぎのようにして求める。まず、20℃で真空乾燥器を用いて溶剤を乾燥させた未硬化試料の全発熱量を測定し、これをA(J/g)とする。つぎに、塗工に次いで加熱により乾燥した試料の発熱量を測定し、これをBとする。試料の硬化度C(%) (加熱、乾燥により発熱を終えた状態) は、つぎの式で与えられる。

$$C(\%) = (A - B) \times 100 / A$$

本発明のエポキシ樹脂系接着剤は、エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂と非相溶性



の高分子量成分、例えばエポキシ基含有アクリルゴムとの配合比率において、エポキシ樹脂系の混合比率が大きいことを特徴としている。エポキシ樹脂は硬化後のTgが比較的高く、かつ、耐湿性が良好であるため、エポキシ樹脂混合比を大きくすることで、耐湿性、耐熱性の向上が図られる。また、下記の方法により、

5 従来の接着シートのフィルム強度の低下、可とう性の低下、タック性の増大等取り扱い性の点での問題を解決した。

- 1) エポキシ樹脂を主成分としたことで、耐湿性の向上をはかることができる。
- 2) エポキシ樹脂と非相溶性の分子量の大きい高分子量成分、特にエポキシ基含有アクリルゴムを使用することで、ゴム添加量が少ない場合でも、接着フィルム
- 10 のフィルム強度、可とう性を確保できる。
- 3) エポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量30,000万以上の高分子量成分を加えることで、タック性を低減することができる。
- 4) 特に、先に記載した特定のエポキシ基含有アクリルゴムを使用することにより、耐電圧、耐電食性の特性を付与できる。
- 15 5) 無機フィラーを混合することで、タック性の低減、耐クラック性を更に向上させることができる。

更に、エポキシ樹脂量が多い場合の流動性、回路充填性に関しては、エポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分として上記のエポキシ基含有アクリルゴムを用いることにより以下ように問題を解決した。

- 20 本発明では、エポキシ樹脂と相溶性を有する高分子量成分とを配合していることから、それらが均一になっており、エポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分として上記エポキシ基含有アクリルゴムを用いた場合、エポキシ基含有アクリルゴムに含まれるエポキシ基がそれらと部分的に反応し、未反応のエポキシ樹脂を含んで全体が架橋してゲル化するために、それが流動性を抑制し、エポキシ樹脂等
- 25 を多く含む場合においても流動性を小さくさせる。また、未反応のエポキシ樹脂がゲル中に多数残存しているため、圧力がかかった場合、ゲル中より未反応成分がしみだすため、全体がゲル化した場合でも、接着性の低下や回路充填性の低下が少なくなる。

接着剤の乾燥時には、エポキシ基含有アクリルゴムに含まれるエポキシ基やエ

ポキシ樹脂がともに反応するが、エポキシ基含有アクリルゴムは分子量が大きく、1分子鎖中にエポキシ基が多く含まれるため、反応が若干進んだ場合でもゲル化する。通常、DSCを用いて測定した場合の全硬化発熱量の10から40%の発熱を終えた状態、すなわちA又はBステージ前半の段階でゲル化がおこる。

- 5 そのため、エポキシ樹脂等の未反応成分を多く含んだ状態でゲル化しており、熔融粘度がゲル化していない場合に比べて、大幅に増大しており、流動性が低い。また圧力がかかった場合、ゲル中より未反応成分がしみだすため、ゲル化した場合でも、接着性の低下や回路充填性の低下が少ない。更に、接着剤がエポキシ樹脂等の未反応成分を多く含んだ状態でフィルム化できるため、接着フィルムや接
- 10 着剤付き金属箔のライフ（有効使用期間）が長くなるという利点がある。

従来のエポキシ樹脂系接着剤ではBステージの後半から、Cステージ状態で初めてゲル化が起こり、ゲル化が起こった段階でのエポキシ樹脂等の未反応成分が少ないため、流動性が低く、圧力がかかった場合でも、ゲル中よりしみだす未反応成分が少ないため、接着性や回路充填性が低下する。

- 15 なお、エポキシ基含有アクリルゴムに含まれるエポキシ基と低分子量のエポキシ樹脂のエポキシ基の反応しやすさについては明らかではないが、少なくとも同程度の反応性を有していればよく、エポキシ基含有アクリルゴムに含まれるエポキシ基のみが選択的に反応するものである必要はない。

- なおこの場合、A、B、Cステージは、接着剤の硬化の程度を示す。Aステージはほぼ未硬化でゲル化していない状態であり、DSCを用いて測定した場合の全硬化発熱量の0～20%の発熱を終えた状態である。Bステージは若干硬化、ゲル化が進んだ状態であり全硬化発熱量の20～60%の発熱を終えた状態である。Cステージはかなり硬化が進み、ゲル化した状態であり、全硬化発熱量の60～100%の発熱を終えた状態である。
- 20

- 25 ゲル化の判定については、THF（テトラヒドロフラン）等の浸透性の大きい溶剤中に接着剤を浸し、25℃で20時間放置した後、接着剤が完全に溶解しないで膨潤した状態にあるものをゲル化したと判定した。なお、実験的には、以下のように判定した。

THF中に接着剤（重量W1）を浸し、25℃で20時間放置した後、非溶解

分を200メッシュのナイロン布で濾過し、これを乾燥した後の重量を測定（重量W2）した。THF抽出率（%）をつぎの式のように算出した。THF抽出率が80重量%を越えるものをゲル化していないとし、80重量%以下のものをゲル化していると判定した。

$$\text{THF抽出率（重量\%）} = \frac{(\text{重量}W1 - \text{重量}W2) \times 100}{\text{重量}W1}$$

本発明では、無機フィラーを添加することにより、熔融粘度が大きくでき、更にチクソトロピック性を発現できるために、上記効果を更に大きくすることが可能となる。

更に、上記の効果に加えて、接着剤の放熱性向上、接着剤に難燃性を付与、接着時の温度において適正な粘度をもたせること、表面硬度の向上等の特性も付与できる。

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例1～18及び比較例1～10

実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（重量平均分子量：400、エポキシ当量200、油化シェルエポキシ株式会社製のエピコート828を使用した）30重量部にビスフェノールAノボラック樹脂（重量平均分子量：960、フェノール性水酸基当量：120、大日本インキ化学工業株式会社製のフェノライトLF2882を使用した）25重量部、エポキシ樹脂と相溶性を有する高分子量成分としてフェノキシ樹脂（重量平均分子量：50,000、東都化成株式会社製のフェノトートYP-50を使用した）30重量部、エポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分としてエポキシ基含有アクリルゴム（重量平均分子量：1,000,000、エポキシ当量：3,100、帝国化学産業株式会社製のHTR-860P-3を使用した）30重量部、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール（四国化成工業株式会社製の2PZ-CN）0.5重量部、カップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日

本ユニカー株式会社製のNUC A-187を使用した) 0.5重量部、無機イオン吸着剤としてアンチモンビスマス系化合物(東亜合成化学工業株式会社製のIXE600を使用した) 2重量部からなる組成物に、メチルエチルケトン 150重量部を加え、ビーズミルで混合し、さらにメチルエチルケトン 30重量部を加えて粘度を調整し、真空脱気した。

得られたワニスを、厚さ70 μ mの離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、110℃で15分間加熱乾燥して、膜厚が80 μ mのBステージ状態の塗膜を形成し絶縁接着フィルムを作製した。

10 実施例 2

フェノキシ樹脂を、同量のカルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム(重量平均分子量400,000、日本合成ゴム株式会社製のPNR-1を使用した)に変更したほかは、実施例1と同様にして絶縁接着フィルムを作製した。

15

実施例 3

フェノキシ樹脂を20重量部に変更し、実施例2と同じカルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム20重量部を加え、エポキシ基含有アクリルゴムを未変性アクリルゴム(帝国化学産業株式会社製のHTR-860)40重量部

20 に変更したほかは、実施例1と同様にして絶縁接着フィルムを作製した。

実施例 4

無機イオン吸着剤を用いないほかは、実施例1と同様にして絶縁接着フィルムを作製した。

25

比較例 1

フェノキシ樹脂を用いないほかは、実施例1と同様にして絶縁接着フィルムを作製した。

比較例 2

エポキシ基含有アクリルゴムを用いないほかは、実施例 1 と同様にして絶縁接着フィルムを作製した。

5 比較例 3

フェノキシ樹脂及びエポキシ基含有アクリルゴムを共に 80 重量部に増加したほかは、実施例 1 と同様にして絶縁接着フィルムを作製した。

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 3 で得られた絶縁接着フィルムについて、硬化後
10 の可とう性及び耐クラック性を調べた。

また、得られた絶縁接着フィルムによって、厚さ 35 μm 、50 mm 四方銅はく
と、厚さ 2 mm、50 mm 四方のアルミニウム板とを、温度 170℃、圧力
1.96 MPa で 30 分間加熱加圧して接着した。その後、銅はくの周囲をエッ
チングして直径 20 mm の円形部分を残した。そして、銅はくとアルミニウム板
15 間の耐電圧を調べた。その結果を表 1 に示す。

試験方法は以下の通りである。

可とう性：絶縁接着フィルムを、25℃で直径 10 mm の円筒に巻きつけ、クラ
ック発生の有無により評価した。

耐クラック性：アルミ板 (1.5 mm¹) 上において絶縁接着フィルムに直径
20 20 mm のスチール球を高さ 200 mm から落下させた後のフィルム中のクラッ
クの有無を調べた。

耐電圧：温度 121℃、湿度 100%、気圧 2026 hPa のプレッシャークッ
カーにて 96 時間保持前及び保持後の試験片を絶縁油中に浸漬し、室温で交流電
圧を銅はくとアルミニウム板間に印加し、絶縁破壊する電圧を測定した。なお、
25 耐電圧の単位は kV である。

表1

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
PCT 保持前耐電圧	7.5	7.3	7.2	7.2	4.5	7.3	3.2
PCT 保持後耐電圧	6.2	5.9	6.1	2.5	1.3	6.0	1.0
耐クラック性	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
可とう性	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好

実施例1～4は、何れも、エポキシ樹脂及びその硬化剤、エポキシ樹脂と相溶性の高分子量成分、非相溶性の高分子量成分をともに含む接着剤組成物である。これらは、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂と相溶性の高分子量成分からなる相、非相溶性の高分子量成分からなる相からなるため、耐クラック性が均一相の場合（比較例2）に比して大幅に向上していることがわかる。

また、比較例1は、エポキシ樹脂と相溶性の高分子量成分を含んでいないために耐電圧が低くなっている。比較例2は、エポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分を含んでいないために、耐クラック性が悪い。比較例3は、高分子量成分の配合量が多いために、流動性が悪く、ボイド等ができて、耐電圧が低くなっている。

実施例1～3は無機イオン吸着剤を含有するものであり、イオン捕捉剤を含有しない実施例4と比較して吸湿処理後の耐電圧高くなっていることがわかる。

実施例5～8及び比較例4～6

実施例1～4及び比較例1～3の各組成物とアルミナ粉末とを、組成物が70体積%、アルミナ粉末30体積%の割合で混合し、以下同様にして絶縁接着フィルムを作製した。

得られた絶縁接着フィルムについて、硬化後の可とう性及び耐クラック性を調べた。また、実施例1～4及び比較例1～3と同様にして、銅はくとアルミニウム板間の耐電圧を調べた。その結果は、各々実施例1～4及び比較例1～3と同様であった。

次に、得られた絶縁接着フィルムによって、厚さ35 μ m、30mm四方の銅はくと、厚さ2mm、30mm四方のアルミニウム板とを、温度170℃、圧力1.96MPaで30分間加熱加圧して接着した。その後、銅はくの周囲をエッチングして、10mm×14mmの長方形部を形成した。

- 5 この試験片の銅はくにトランジスタ(2SC2233)をはんだで固着し、アルミニウム板側が放熱ブロックと接するようにして放熱ブロックの上において、トランジスタに電流を通じた。そして、トランジスタの温度(T1)と、放熱ブロックの温度(T2)を測定し、測定値と印加電力(W)から、次の式1によって熱抵抗(X)を算出した。その結果を表2に示す。

10 $X = (T1 - T2) / W \dots\dots\dots (1)$

表2

	実施例					比較例		
	1	5	6	7	8	4	5	6
アルミナ粉末の 添加対象組成物	無添加	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
熱抵抗(℃/W)	1.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.45

表2から、高放熱フィラーを含有させると、放熱性の尺度である熱抵抗が小さくなることがわかる。

20

実施例9

- エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(重量平均分子量: 400、エポキシ当量200、油化シェルエポキシ株式会社製のエピコート828を使用)30重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(重量平均分子量: 1,000、エポキシ当量220、住友化学工業株式会社製のESCNO01を使用)10重量部、エポキシ樹脂の硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(重量平均分子量: 960、フェノール性水酸基当量: 120、大日本インキ化学工業株式会社製のフェノライトLF2882を使用)25重量部、エポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量が30,000以上の高分

子量成分としてフェノキシ樹脂（重量平均分子量50,000万、東都化成株式会社製のフェノートートYP-50を使用）10重量部、エポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分としてエポキシ基含有アクリルゴム（重量平均分子量1,000,000、エポキシ当量：3,100、帝国化学産業株式会社製のHTR
5 -860P-3を使用）30重量部、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール（四国化成工業株式会社製の2PZ-CN）0.5重量部、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー株式会社製のNUC A-187を使用）0.5重量部からなる組成物に、メチルエチルケトン150重量部を加え、ビーズミルで混合し、さら
10 にメチルエチルケトン30重量部を加えて粘度を調整し（樹脂固形分40重量%）、真空脱気した。得られたワニス、厚さ75μmの離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、110℃で15分間加熱乾燥して、膜厚が80μmのBステージ状態の塗膜を形成し接着フィルムを作製した。

なおこの状態での接着剤の硬化度は、DSC（デュポン社製912型DSC）
15 を用いて測定（昇温速度、10℃/分）した結果、全硬化発熱量の15%の発熱を終えた状態であった。また、THF中に接着剤（重量W1）を浸し、25℃で20時間放置した後、非溶解分を200メッシュのナイロン布で濾過し、これを乾燥した後の重量を測定（重量W2）し、THF抽出率（ $= (W1 - W2) \times 100 / W1$ ）を求めたところ、THF抽出率は35重量%であった。

20

実施例10

実施例9で用いたフェノキシ樹脂を、同量のカルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム（重量平均分子量：400,000、日本合成ゴム株式会社製のPNR-1を使用）に変更したほかは、実施例9と同様にして接着フィルム
25 を作製した。なお、この状態での接着剤の硬化度は、DSCを用いて測定した結果、全硬化発熱量の20%の発熱を終えた状態であった。THF抽出率は、35重量%であった。

実施例11



実施例 9 のエポキシ基含有アクリルゴムを 50 重量部にした他は実施例 9 と同様にして接着フィルムを作製した。なお、この状態での接着剤の硬化度は、DSC を用いて測定した結果、全硬化発熱量の 20 % の発熱を終えた状態であった。THF 抽出率は、35 重量%であった。

5

実施例 12

実施例 1 のエポキシ基含有アクリルゴムを未変性アクリルゴム（帝国化学産業株式会社製の HTR-860）40 重量部に変更した他は、実施例 9 と同様にして接着フィルムを作製した。なお、この状態での接着剤の硬化度は、DSC を用いて測定した結果、全硬化発熱量の 20 % の発熱を終えた状態であった。THF 抽出率は、90 重量%であった。

10

比較例 7

実施例 9 のエポキシ基含有アクリルゴムを用いない他は、実施例 9 と同様にして接着フィルムを作製した。なお、この状態での接着剤の硬化度は、DSC を用いて測定した結果、全硬化発熱量の 20 % の発熱を終えた状態であった。THF 抽出率は、90 重量%であった。

15

比較例 8

実施例 9 のエポキシ基含有アクリルゴムを 80 重量部に増加した他は、実施例 9 と同様にして接着フィルムを作製した。なお、この状態での接着剤の硬化度は、DSC を用いて測定した結果、全硬化発熱量の 15 % の発熱を終えた状態であった。THF 抽出率は、25 重量%であった。

20

実施例 9 ~ 12、及び比較例 7、8 で得られた接着フィルムについて、硬化後の可とう性及び耐クラック性を調べた。

25

また、得られた接着フィルムをベースフィルムを剥がした後に厚さ 35 μ m、50 mm $\times$ 50 mm の銅はくと、厚さ 2 mm、50 mm $\times$ 50 mm のアルミニウム板との間に入れ、温度 170 $^{\circ}$ C、圧力 1.96 MPa で 30 分間加熱加圧して

接着した。その後、銅はくの周囲をエッチングして直径20mmの円形部分を残した。そして、銅はくとアルミニウム板間の耐電圧を調べた。その結果を表3に示す。

試験方法は以下の通りである。

- 5 可とう性、耐クラック性：接着フィルムを、25℃で直径10mmの円筒に巻きつけ、クラック発生の有無により評価した。

耐電圧：温度121℃、相対湿度100%、気圧2026hPaのプレッシャークッカー（PCT）にて96時間処理前及び処理後の試験片を絶縁油中に浸漬し、室温で交流電圧を銅はくとアルミニウム板間に印加し、絶縁破壊する電圧を

- 10 測定した。なお、耐電圧の単位はkVである。

密着性：温度121℃、相対湿度100%、気圧2026hPaのプレッシャークッカー（PCT）にて96時間処理前及び処理後の試験片について、層間に剥離が生じているものを不良、層間に剥離が生じていないものを良好とした。

しみだし量：100mm×100mmの接着フィルムからベースフィルムを剥が

- 15 した後に直径6mmの穴を開けたものを厚さ75μmの離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルムの離型面と厚さ2mm、100mm×100mmのアルミニウム板との間に挟み、温度170℃、圧力1.96MPaで30分間加熱加圧して接着した。その後、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし穴からしみだした樹脂の半径方向の長さを測定し、しみだし量とした。

- 20 しみだし量が1.5mm以下のものを良好とし、それを越えるものを不良と判定した。

回路充填性：ガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板（基材厚さ200μm、銅箔厚さ35μm）にパターン（パターン幅0.5mm、パターン間距離0.

- 5mm）を形成し、その両面にそれぞれ100mm×100mmの接着フィルム
25 からベースフィルムを剥がしたフィルム及び厚さ2mm、100mm×100mmのアルミニウム板とを重ね、温度170℃、圧力1.96MPaで30分間加熱加圧して接着した。その後、断面を光学顕微鏡で観察し、ガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板に回路加工した銅箔回路断面に接着剤が密着して埋まりボイドが発生していないものを良好と判定しボイドが発生しているもの



を不良と判定した。

加工性：接着フィルムにパンチにて穴明けを行い、クラック等の発生または、樹脂くずが発生したものを不良としそれらが無いものを良好とした。

5

表3

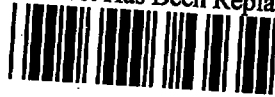
		実施例				比較例	
		9	10	11	12	7	8
	エポキシ樹脂	エピコート 828	30	30	30	30	30
		ESCN - 001	10	10	10	10	10
	硬化剤	フェノライト LF2882	25	25	25	25	25
10	相溶性高分子量成分	YP - 50	10	0	10	10	10
		PNR - 1	0	10	0	0	0
	非相溶性高分子量成分	HTR - 860P - 3	30	30	30	0	80
		HTR - 860	0	0	0	40	0
	硬化促進剤	2PN - CN	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シランカップリング剤	NUC A - 187	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
15	PCT 処理前耐電圧 (kV)		7.5	7.3	7.2	4.5	7.3
	PCT 処理後耐電圧 (kV)		6.2	5.9	6.1	1.3	6.0
	耐クラック性		良好	良好	良好	良好	不良
	可とう性		良好	良好	良好	良好	不良
	しみだし量		良好	良好	良好	良好	不良
	回路充填性		良好	良好	良好	良好	良好
	PCT 処理前密着性		良好	良好	良好	良好	良好
	PCT 処理後密着性		良好	良好	良好	不良	良好
20	加工性		良好	良好	良好	良好	不良

HTR - 860P - 3 : エポキシ基含有アクリルゴム

HTR - 860 : 未変性アクリルゴム

実施例 9 ~ 12 は、何れも、エポキシ樹脂及びその硬化剤、エポキシ樹脂に加えて、エポキシ樹脂と相溶性の高分子量成分、エポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分をともに含む接着剤である。これらは、PCT 処理後耐電圧、密着性が良好である他、耐クラック性、可とう性、加工性も良好である。しみだし量、回路充填性も良好で配線板用接着剤として有用である。

ただし、エポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分としてエポキシ基含有アクリ



ルゴムを用いた実施例 9 ～ 11 と、エポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分として未変性のアクリルゴムを用いた実施例 12 とを比較すると、エポキシ基含有アクリルゴムを用いた方が耐電圧に優れ、また、密着性にも優れることがわかる。

- 比較例 7 は、エポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分を含んでいないために、
5 可とう性が悪い。比較例 8 は、エポキシ樹脂と非相溶性の高分子量成分の配合量が多いために、流動性が悪く、回路充填性が不良である。また、PCT後の耐電圧が低い。

実施例 13 ～ 16 及び比較例 9、10

- 10 実施例 9 ～ 12 及び比較例 7、8 の各接着剤とアルミナ粉末（平均粒子径 0.5 μm 、AL-160SG-1、昭和電工株式会社製）とを、接着剤（樹脂等の固形分）が 80 体積%（100 体積部）、アルミナ粉末 20 体積%（25 体積部）の割合で混合し、実施例 9 と同様にして接着フィルムを作製した。

15 実施例 17

実施例 9 の接着剤とシリカ粉末（平均粒子径 5 ～ 6 μm 、FB-301、電気化学工業株式会社製）とを、接着剤が 80 体積%（100 体積部）、シリカ粉末 20 体積%（25 体積部）の割合で混合し、実施例 9 と同様にして接着フィルムを作製した。

20

実施例 18

- 実施例 9 の接着剤と球形アルミナ粉末（平均粒子径 10 μm 、AS-50、昭和電工株式会社製）を接着剤 65 体積%（100 体積部）、球形アルミナ粉末 35 体積%（55 体積部）の割合で混合し、実施例 9 と同様にして接着フィルム
25 を作製した。

実施例 13 ～ 16 及び比較例 9、10 で得られた接着フィルムについて、硬化後の可とう性及び耐クラック性を調べた。

また、実施例 9 から 12 及び比較例 7、8 と同様にして、銅箔とアルミニウム



板間の耐電圧を調べた。その結果は、実施例 9～12 及び比較例 7、8 と同様であった。

実施例 9、実施例 13～18、比較例 9、10 の接着剤ワニスを用いて、実施例 9 において使用した離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルムの代わ
5 りに厚さ 35 μm の銅箔を用いて実施例 9 と同様な方法、条件で接着剤付き金属箔を作製した。次に、得られた接着剤付き銅箔を、30 mm $\times$ 30 mm に切取り、銅箔面と反対側の接着剤面を厚さ 2 mm、30 mm $\times$ 30 mm のアルミニウム板側にして重ね、温度 170 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力 1.96 MPa で 30 分間加熱加圧して接着した。その後、銅はくをエッチングして、10 mm $\times$ 14 mm の長方形部を形成した。
10

この試験片の銅はくにトランジスタ (2SC2233) をはんだで固着し、アルミニウム板側が放熱ブロックと接するようにして放熱ブロックの上において、トランジスタに電流を通じた。そして、トランジスタの温度 (T_1) と、放熱ブロックの温度 (T_2) を測定し、測定値と印加電力 (W) から、前記式によって
15 熱抵抗 (X) を算出した。その結果を表 4 に示す。

表 4

	実施例							比較例	
	9	13	14	15	16	17	18	9	10
20 フィラーの添加対象接着剤	無添加	実施例 9 ¹⁾	実施例 10 ¹⁾	実施例 11 ¹⁾	実施例 12 ¹⁾	実施例 9 ²⁾	実施例 9 ³⁾	比較例 9 ¹⁾	比較例 10 ¹⁾
熱抵抗 ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$)	3.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.6	0.8	1.2	1.3

1) フィラー 20 体積% : アルミナ粉末 (平均粒子径 0.5 μm 、AL-160SG-1)

2) フィラー 20 体積% : シリカ粉末 (平均粒子径 5~6 μm 、FB-301)

3) フィラー 35 体積% : 球形アルミナ粉末 (平均粒子径 10 μm 、AS-50)

25 表 4 から、高放熱フィラーを含有させると、放熱性の尺度である熱抵抗が小さく良好であり、しかも耐湿性、耐熱性、耐クラック性、可とう性、回路充填性、密着性にも優れることが示された。

産業上の利用可能性

以上、説明したように、本発明の接着剤、接着フィルム、接着剤付き金属箔は、耐湿性に優れ、特にPCT処理等厳しい条件下で耐湿試験を行なった場合の劣化が少なく、耐熱性、高温時の接着強さ、放熱性、絶縁信頼性、耐クラック性、可とう性にも優れている。また、本発明の接着剤は適度な流動性を有することから、本発明の接着剤、接着フィルム及び接着剤付き金属箔は、回路充填性や密着性においても優れている。

10

15

20

25



請求の範囲



1. (1) 重量平均分子量が5,000未満のエポキシ樹脂及びその硬化剤を
合わせて100重量部、(2) エポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量
5 が30,000以上の高分子量成分10~40重量部、(3) エポキシ樹脂と非
相溶性でありかつ重量平均分子量が30,000以上の高分子量成分20~
100重量部及び(4) 硬化促進剤0.1~5重量部からなる接着剤。
2. カップリング剤0.1~10重量部を更に含有する請求の範囲1記載の接
10 着剤。
3. カップリング剤がシランカップリング剤である請求の範囲2記載の接着
剤。
- 15 4. 無機イオン吸着剤0.5~10重量部を更に含有する請求の範囲1記載の
接着剤。
5. 無機イオン吸着剤がアンチモン-ビスマス系化合物である請求の範囲4記
載の接着剤。
- 20 6. 接着剤を、DSCを用いて測定した場合の全硬化発熱量の10~40%の
発熱を終えた状態にした請求の範囲1記載の接着剤。
7. 更に無機フィラーを含有し、接着剤中の無機フィラーの割合が13~38
25 体積%である請求の範囲1に記載の接着剤。
8. 無機フィラーがアルミナ又はシリカである請求の範囲7記載の接着剤。
9. 重量平均分子量が5,000未満のエポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量



- 平均分子量が30,000以上の高分子量成分がフェノキシ樹脂、カルボキシル基含有アクリルゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、重量平均分子量が30,000～80,000の高分子量エポキシ樹脂及び重量平均分子量が80,000を超える超高分子量エポキシ樹脂からなる群から選ばれ
- 5 るものであり、重量平均分子量が5,000未満のエポキシ樹脂と非相溶性でありかつ重量平均分子量が30,000以上の高分子量成分がアクリルゴム、エポキシ基含有アクリルゴム、エポキシ基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、エポキシ基含有ポリブチレンゴム及びエポキシ基含有ポリブタジエンからなる群から選ばれるものである請求の範囲1記載の接着剤。
- 10
10. 重量平均分子量が5,000未満のエポキシ樹脂が重量平均分子量が500以下であるビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、重量平均分子量が500以下であるビスフェノールF型液状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂から選ばれるものであり、硬化剤がフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂から選ばれるものであり、硬化促進剤がイミダゾール化合物である請求の範囲1記載の接着剤。
- 15
11. 重量平均分子量が5,000未満のエポキシ樹脂と非相溶性でありかつ重量平均分子量が30,000以上の高分子量成分が、(a)アクリロニトリル18～40重量%、(b)官能基モノマーとしてグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート2～6重量%及び(c)エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート又はブチルメタクリレート54～80重量%を共重合させて得られる共重合体であって、ガラス転移温度が-10℃以上でかつ重量平均分子量が800,000以上であるエポキシ基含有アクリルゴムである請求の範囲1記載の接着剤。
- 20
- 25
12. 重量平均分子量が5,000未満のエポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量が30,000以上の高分子量成分がフェノキシ樹脂、カルボキシ



- ル基含有アクリルゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、重量平均分子量が30,000~80,000の高分子量エポキシ樹脂及び重量平均分子量が80,000を超える超高分子量エポキシ樹脂からなる群から選ばれるものであり、重量平均分子量が5,000未満のエポキシ樹脂と非相溶性で
- 5 ありかつ重量平均分子量が30,000以上の高分子量成分がアクリルゴム、エポキシ基含有アクリルゴム、エポキシ基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、エポキシ基含有ポリブチレンゴム及びエポキシ基含有ポリブタジエンからなる群から選ばれるものである請求の範囲11記載の接着剤。
- 10 13. カップリング剤0.1~10重量部を更に含有する請求の範囲11記載の接着剤。
14. カップリン剤がシランカップリング剤である請求の範囲13記載の接着剤。
- 15 15. 無機イオン吸着剤0.5~10重量部を更に含有する請求の範囲11記載の接着剤。
16. 無機イオン吸着剤がアンチモン-ビスマス系化合物である請求の範囲
- 20 15記載の接着剤。
17. 接着剤を、DSCを用いて測定した場合の全硬化発熱量の10~40%の発熱を終えた状態にした請求の範囲11記載の接着剤。
- 25 18. 更に無機フィラーを含有し、接着剤中の無機フィラーの割合が13~38体積%である請求の範囲11記載の接着剤。
19. 無機フィラーがアルミナ又はシリカである請求の範囲18記載の接着剤。





20. 重量平均分子量が5,000未満のエポキシ樹脂が重量平均分子量が500以下であるビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、重量平均分子量が500以下であるビスフェノールF型液状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂から選ばれるものであり、硬化剤がフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂から選ばれるものであり、硬化促進剤がイミダゾール化合物である請求の範囲11記載の接着剤。
- 10 21. 請求項1～20いずれかに記載の接着剤の層をベースフィルム上に形成して得られる接着フィルム。
22. 請求項1～20いずれかに記載の接着剤の層を金属箔上に形成して得られる接着剤付き金属箔。

15

20

25

This Sheet Has Been Replaced

