



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I799525 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：108107109

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl. : C09J151/06 (2006.01)

C09J163/00 (2006.01)

C09J123/14 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

H05K3/38 (2006.01)

H01B7/08 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/07 日本

JP2018-041341

(71)申請人：日商東亞合成股份有限公司(日本) TOAGOSEI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：沖村祐彌 OKIMURA, YUYA (JP)；平川真 HIRAGAWA, MAKOTO (JP)；山田成

志 YAMADA, MASASHI (JP)

(74)代理人：彭秀霞

(56)參考文獻：

TW 201614027A

審查人員：陳滢安

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

黏著劑組成物及使用該黏著劑組成物的附黏著劑層層積體

(57)摘要

[課題]提供：對聚醯亞胺樹脂等做成的基材膜或銅箔的黏著性良好、介電特性更進而提高的黏著劑組成物。[解決方法]含有改質聚丙烯類(modified polypropylene)樹脂(A)、環氧樹脂(B)和未改質聚丙烯類樹脂(C)；前述改質聚丙烯類樹脂(A)係將未改質聚丙烯類樹脂(D)以含有 α 、 β -不飽和羧酸(α 、 β -unsaturated carboxylic acid)或其衍生物(derivative)的改質劑作接枝改質(graft-modified)所成的樹脂；以固體部分換算，前述改質聚丙烯類樹脂(A)的含量，係10%質量比以上；且，以固體部分換算，前述未改質聚丙烯類樹脂(C)的含量，係1%質量比以上90%質量比以下，以此為特徵的黏著劑組成物。



I799525

【發明摘要】

【中文發明名稱】 黏著劑組成物及使用該黏著劑組成物的附黏著劑層層積體

【中文】

[課題]提供：對聚醯亞胺樹脂等做成的基材膜或銅箔的黏著性良好、介電特性更進而提高的黏著劑組成物。

[解決方法]含有改質聚丙烯類 (modified polypropylene) 樹脂(A)、環氧樹脂(B)和未改質聚丙烯類樹脂(C)；前述改質聚丙烯類樹脂(A)係將未改質聚丙烯類樹脂(D)以含有 α 、 β -不飽和羧酸 (α 、 β -unsaturated carboxylic acid)或其衍生物(derivative)的改質劑作接枝改質(graft-modified)所成的樹脂；以固體部分換算，前述改質聚丙烯類樹脂(A)的含量，係10%質量比以上；且，以固體部分換算，前述未改質聚丙烯類樹脂(C)的含量，係1%質量比以上90%質量比以下，以此為特徵的黏著劑組成物。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 黏著劑組成物及使用該黏著劑組成物的附黏著劑層層積體

【技術領域】

【0001】

本發明係有關於黏著劑組成物 (adhesive composition) 及使用該黏著劑組成物的附黏著劑層層積體 (laminated body)，更詳細地說，係有關於電子零件的黏著用處，特別是適用於可撓性印刷電路板 (flexible printed circuits) 《以下，稱為『FPC』》的相關製品的製造之黏著劑組成物、以及附黏著劑層層積體。

【先前技術】

【0002】

可撓性印刷電路板，即使在有限的空間裡，因為可以立體地且高密度地安裝使用，其用途持續擴大，因此，近年來，伴隨著電子機器的小型化、輕量化等，可撓性印刷電路板的相關製品也多樣化起來，其需要也增加起來。像這樣的相關製品，有：聚醯亞胺膜 (polyimide film) 上貼附銅箔的軟性覆銅層積板 (flexible copper clad laminate)、軟性覆銅層積板上做成電子電路 (electronic circuit) 的可撓性印刷電路板、可撓性印刷電路板和貼合了加強板 (reinforcing plate) 的附加加強板的可撓性印刷電路板、軟性覆銅層積板或可撓性印刷電路板重疊黏合的多層板 (multilayer plate)、基材薄膜上貼合銅線 (copper wiring) 的柔性扁平排線 (flexible flat cable) 《以下，稱為『FFC』》，舉例來說，製造軟性覆銅層積板的情形時，為了使聚醯亞胺薄膜 (polyimide film) 和銅箔黏合，就會使用黏著劑。

【0003】

又，製造可撓性印刷電路板的情形時，為了保護線路部分 (wiring part)，通常使用被稱為『覆蓋膜 (coverlay film)』的薄膜，此覆蓋膜具備絕緣樹脂層 (insulating resin layer)、和形成在其表面的黏著劑層；做成絕緣樹脂層的，係廣泛應用聚醯亞胺樹脂 (polyimide resin) 組成物。因此，例如，使用熱壓 (hot press) 等在具有線路部分的表面，以黏著劑層為介面，將覆蓋膜貼合，藉此製造成可撓性印刷電路板，此際，覆蓋膜的黏著劑層，對於線路部分和薄膜底層兩方，都必須是強固的黏著性。

【0004】

又，印刷電路板的做成，已知是在基板的表面，交互層積導體層（conductor layer）和有機絕緣層（organic insulating layer）的積聚（build-up）方式的多層印刷電路板。像這樣的製造多層印刷電路板的情形，為了黏合導體層和有機絕緣層，使用被稱為『黏合片（bonding sheet）』的絕緣黏著層形成材料。關於絕緣黏著層，對於線路部分的埋入性或做成電路（circuit）的導體部分的構成材料《銅等》及有機絕緣層《聚醯亞胺樹脂等》的兩部分，都必須有強固的黏著性。

【0005】

像這類的可撓性印刷電路板相關製品所使用的黏著劑，有人建議含有與環氧樹脂（epoxy resin）有高反應性的熱塑型樹脂（thermoplastic resin）的環氧類（epoxy）黏著劑組成物。舉例來說，專利文獻 1 中，揭示乙烯－丙烯酸乙酯共聚樹膠（ethylene－ethyl acrylate copolymerized gum）／環氧樹脂類黏著劑；又，專利文獻 2 中，揭示含有環氧丙基（glycidyl group）的熱塑型彈性體（thermoplastic elastomer）／環氧樹脂類黏著劑；再者，專利文獻 3 中，揭示苯乙烯－馬來酸共聚物（styrene－maleic acid copolymer）／環氧樹脂類黏著劑。這些文獻中所記載的黏著劑組成物，藉由利用樹膠（gum）或彈性體成分的羧基（carboxyl group）和環氧樹脂的反應性，實現快速的硬化反應，因為黏著性也優良，被廣泛地應用。

【0006】

又，近年需求一直急速擴大的手機、或資訊設備終端等的行動通訊設備（mobile communication equipment）方面，因為必須高速處理大量數據，所以推進信號的高頻化，伴隨信號速度的高速化、和信號的高頻化，使用在可撓性印刷電路板相關製品的黏著劑，就一直力求在高頻率範圍的使用能承受的介電特性（dielectric characteristics）《低介電常數（low dielectric constant）和低介電損耗角正切（low dielectric loss tangent）》。為了回應像這樣的介電特性的要求，舉例來說，專利文獻 4 中，揭示包含以環氧樹脂、芳香族乙烯基（aromatic vinyl）化合物及馬來酸酐（maleic anhydride）所得到的共聚樹脂和特定的苯酚（phenol）的環氧樹脂組成物；又，專利文獻 5 中，揭示含有改質聚烯烴（modified polyolefin）類樹脂和環氧樹脂的黏著劑組成物，改質聚烯烴類樹脂和環氧樹脂係特定的含量的黏著劑組成物。

【先前技術文獻】**【專利文獻】****【0007】**

- 【專利文獻 1】特開平 7-235767 號公報
- 【專利文獻 2】特開 2001-354936 號公報
- 【專利文獻 3】特開 2007-2121 號公報
- 【專利文獻 4】特開平 10-17685 號公報
- 【專利文獻 5】國際公開第 2016/047289 號

【發明內容】

【發明所欲解決之課題】

【0008】

但是，如同前述，伴隨著信號的高頻化，專利文獻 1~4 所揭示的黏著劑組成物，卻有在超高頻（ultra high frequency）的微波頻帶（microwave band）《1~3 千兆赫茲（GHz）》的介電特性不足的問題。又，使用這些黏著劑組成物的附黏著劑層的層積體，在熱硬化前《B-階段（B-stage）》會有層積體翹曲（warp）的情形，會有在可撓性印刷電路板製造作業時的操作性能（workability）不佳的問題。為了使前述介電特性提高，有必要將基材薄膜更加薄化，但是即使基材薄膜變薄，仍希望附黏著劑層的層積體的翹曲減少；更進一步，使用這些黏著劑組成物的附黏著劑層的層積體，在保存時也發生翹曲情形，也有層積體的貯存安定性不佳的問題。

【0009】

專利文獻 5 中所記載的黏著劑組成物，雖然是黏著性、介電特性、還有、在使用層積體黏著劑層之際的層積體的貯存安定性也優的組成物，但是為了對應近年來信號速度更加高速化、信號的更高頻化，必須力求介電特性更加提高。

【0010】

本發明有鑑於前述課題，以提供對聚醯亞胺樹脂（polyimide resin）做成的基材膜或銅箔的黏著性良好、介電特性更加提高的黏著劑組成物作為目的；又，本發明以提供介電特性更加提高、翹曲受抑制、貯存安定性優良的附黏著劑層層積體作為目的。

【解決課題所採取的方法】

【0011】

本發明的發明團隊，找出：含有改質聚丙烯類（modified polypropylene）樹脂和環氧樹脂和未改質聚丙烯類（unmodified polypropylene）樹脂的黏著劑組成物中，前述改質聚丙烯類樹脂和未改質聚丙烯類樹脂的含量在特定範圍內的情形時，則黏著性良好、介電特性更加提高；又，找出：使用此黏著劑組成物所得到的附黏著劑層層積體，其黏著劑層在 B 階段狀態的情形時，不只是黏著性優良、層積體的翹曲幾乎沒有、貯存安定性也優良，至此完成本發明。

【0012】

依據本發明的一個面向，黏著劑組成物含有改質聚丙烯類（modified polypropylene）樹脂(A)、環氧樹脂(B)和未改質聚丙烯類樹脂(C)，前述改質聚丙烯類樹脂(A)係將未改質聚丙烯類樹脂(D)以含有 α 、 β -不飽和羧酸（ α 、 β -unsaturated carboxylic acid）或其衍生物（derivative）的改質劑作接枝改質（graft-modified）所成的樹脂，前述改質聚丙烯類樹脂(A)的含量，相對於前述黏著劑組成物的固體部分為 100 質量部分的話，係 10 質量部分以上；且，前述未改質聚丙烯類樹脂(C)的含量，相對於前述黏著劑組成物的固體部分為 100 質量部分的話，係 1 質量部分以上 90 質量部分以下，提供以此為特徵的黏著劑組成物。

依據本發明的合於理想實施態樣，前述 α 、 β -不飽和羧酸的衍生物，係選自衣康酸酐（itaconic anhydride）、馬來酸酐（maleic anhydride）、烏頭酸酐（aconitic anhydride）和檸康酸酐（citraconic anhydride）所成群類中至少 1 種。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，源自前述 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物的接枝部分的含量比率，相對於前述改質聚丙烯類樹脂(A)為 100%質量比的話，係 0.1~20%質量比。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，前述環氧樹脂(B)係具有脂環（alicyclic）骨架結構的多官能基環氧樹脂。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，前述改質聚丙烯類樹脂(A)中的丙烯的共聚比（copolymerization ratio）是 70%質量比以下。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，前述未改質聚丙烯類樹脂(C)中的丙烯的共聚比（copolymerization ratio）是 70%質量比以下。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，前述未改質聚丙烯類樹脂(C)和前述未改質聚丙烯類樹脂(D)，係選自乙烯-丙烯共聚物（ethylene-propylene copolymer）、丙烯-丁烯共聚物（propylene-butene copolymer）和乙烯-丙烯-丁烯共聚物（ethylene-propylene-butene copolymer）所成群類中至少 1 種。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，前述黏著劑組成物含有抗氧化劑（antioxidant）。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，前述黏著劑組成物，更進一步含有有機溶劑，前述改質聚丙烯類樹脂(A)、前述環氧樹脂(B)和前述未改質聚丙烯類樹脂(C)溶解於前述有機溶劑中。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，前述有機溶劑含有脂環族碳氫化合物 (alicyclic hydrocarbon) 溶劑的甲基環己烷 (methylcyclohexane) 及／或環己烷 (cyclohexane)、和醇類 (alcohol) 溶劑，相對前述有機溶劑為 100 質量部分的話，前述脂環族碳氫化合物溶劑的含量，係 20 質量部分以上 90 質量部分以下；前述有機溶劑為 100 質量部分的話，前述醇類溶劑的含量，係 1 質量部分以上 20 質量部分以下。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，前述黏著劑組成物，含有甲苯 (toluene) 作為前述有機溶劑。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，含有前述有機溶劑的黏著劑組成物的固體物部分的濃度，係 5% 質量比以上 50% 質量比以下。

依據本發明的其他面向，提供：具備前述本發明之黏著劑組成物所做成的黏著劑層、和黏接該黏著劑層至少一側的表面的基材膜；前述黏著劑層是 B 階段 (B stage) 狀態，以此為特徵的附黏著劑層層積體。

依據本發明的其他合於理想實施態樣，前述基材膜，係選自聚醯亞胺膜 (polyimide film)、聚醚醚酮膜 (polyether ether ketone film; PEEK film)、聚苯硫醚膜 (polyphenylene sulfide film; PPS film)、芳綸膜 (Aramid film)、聚對苯二甲酸乙二酯膜 (polyethylene naphthalate film)、液晶聚合體膜 (liquid crystal polymer film)、聚對苯二甲酸乙二酯膜 (polyethylene terephthalate film; PET film)、聚乙烯膜 (polyethylene film)、聚丙烯膜 (polypropylene film)、有機矽剝離塗層紙 (silicone release treatment paper)、聚烯烴樹脂塗佈紙 (polyolefin resin coated paper)、聚甲基戊烯膜 (polymethylpentene film; TPX film)、氟素類樹脂膜、和銅箔所成群類至少 1 種。

依據本發明的其他面向，提供：含有前述本發明之黏著劑組成物所作成之黏著劑層之印刷電路板。

依據本發明的其他面向，提供：含有前述本發明之黏著劑組成物所作成之黏著劑層之可撓性扁平電纜 (flexible flat cable)。

於本說明書中，所謂『丙烯類樹脂 (propylene resin)』，意指具有衍生自丙烯的單體物單元的樹脂；又，所謂『未改質 (unmodified)』，意指未藉由 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物發生改質。

又，於本說明書中，重量平均分子量 (weight-average molecular weight) 《以下，亦稱『Mw』》，係藉由膠體滲透層析儀 (gel permeation chromatography) 《以下，亦稱『GPC』》所測定的標準聚苯乙烯換算值。

又，於本說明書中，『(偏)丙烯酸 ((meta)acrylic acid)』的記載，意指丙烯酸 (acrylic acid) 和甲基丙烯酸 (methacrylic acid)。

【發明之成果】

【0013】

本發明之黏著劑組成物，係對於聚醯亞胺樹脂（polyimide resin）作成之基材膜或銅箔的黏著性良好，介電特性《低介電常數（low dielectric constant）和低介電損耗角正切（low dielectric loss tangent）》也優良。又，使用本發明之黏著劑組成物的附黏著劑層之層積體，因為幾乎不會翹曲，在各種零件製造作業的操作性能優良，層積體的貯存安定性也良好。因此，本發明之黏著劑組成物以及使用該黏著劑組成物的附黏著劑層之層積體，非常適合於可撓性印刷電路板相關製品的製造。

【實施方式】

【0014】

關於本發明的一個實施態樣，係如下之說明，但本發明並非侷限於該說明。

【0015】

1. 黏著劑組成物

本發明之黏著劑組成物，含有改質聚丙烯類（modified polypropylene）樹脂(A)、環氧樹脂(B)和未改質聚丙烯類樹脂(C)，前述改質聚丙烯類樹脂(A)係將未改質聚丙烯類樹脂(D)以含有 α 、 β -不飽和羧酸(α 、 β -unsaturated carboxylic acid)或其衍生物(derivative)的改質劑作接枝改質(graft-modified)所成的樹脂，前述改質聚丙烯類樹脂(A)的含量，相對於前述黏著劑組成物的固體部分為100質量部分的話，係10質量部分以上；且，前述未改質聚丙烯類樹脂(C)的含量，相對於前述黏著劑組成物的固體部分為100質量部分的話，係90質量部分以下，以此為特徵。以下，關於詳細描述本發明之事項，具體地說明。

【0016】

1.1. 改質聚丙烯類樹脂(A)

前述改質聚丙烯類樹脂(A)，係具有源自未改質聚丙烯類樹脂(D)的部分、和源自改質劑的接枝(graft)部分的樹脂，較合於理想的是，未改質聚丙烯類樹脂(D)的存在下，藉由接枝聚合含有 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物的改質劑，所得到的樹脂。藉由接枝聚合的改質聚丙烯類樹脂(A)的製造，可以用一般已知的方法實施，在製造之際，也可以使用自由基起始劑(radical initiator)。前述改質聚丙烯類樹脂(A)的製造方法，舉例來說，可列舉使用的有：未改質聚丙烯類樹脂(D)在甲苯(toluene)等溶劑中加熱溶解，添加前述改質劑和自由基起始劑的溶液法；或使用班伯里混煉機(Banbury mixer)、捏合機(kneader)、擠製機(extruder)等將未改質聚丙烯類樹脂(D)、改質劑和自由基起始劑熔融捏合(melt-kneading)的熔融法等。未改質聚丙烯類樹脂(D)、改質劑和自由基起始劑的使用方法，並沒有特別的限制，可以在反應容器中一起添加，也可以逐次添加。

【0017】

製造前述改質聚丙烯類樹脂(A)的場合時，還可以更進一步使用：為了提高 α 、 β -不飽和羧酸的接枝效率的改質輔助劑、為了調整樹脂安定性的安定劑等。

【0018】

改質聚丙烯類樹脂(A)的製造所使用的未改質聚丙烯類樹脂(D)，具有源自丙烯的結構單元，只要是不會因 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物而改質的化合物，並沒有特別的限制，但是丙烯和乙烯(ethylene)、丁烯(butene)、戊烯(pentene)、己烯(hexene)、庚烯(heptene)、辛烯(octene)、4-甲基-1-戊烯(4-methyl-1-pentene)等碳數2以上20以下的烯烴(olefin)的共聚物，是優選使用。本發明中，丙烯和碳數2以上6以下的烯烴的共聚物，是特別優選的。

【0019】

使用於電子零件等的黏接用途的黏著劑組成物，由於希望要溶液安定化，雖然在5°C程度的低溫能存放數日~數月期間，但存放期間黏著劑組成物變成凝膠狀，流動性完全消失；因此，對於使用於此用途的黏著劑組成物，也要追求在低溫的貯存安定性。從獲得低溫時的貯存安定性的觀點來看，改質聚丙烯類樹脂(A)中的丙烯的共聚比在70%質量比以下是合於理想的，68%質量比以下更合於理想。又，從獲得優異黏合性的同時在黏合兩個構件後的黏合部分賦予柔軟性的觀點來看，改質聚丙烯類樹脂(A)中的丙烯的共聚比的下限值在50%質量比以上是合於理想的。

未改質聚丙烯類樹脂(D)中的丙烯以外的結構單元及其含量比例，只要改質聚丙烯類樹脂(A)中的丙烯的共聚比是前述上限值以下之物的話，可以隨意選擇。實施對低黏著性被黏物的黏接的情形時，前述改質聚丙烯類樹脂(A)，如果是選自乙烯-丙烯、丙烯-丁烯和乙烯-丙烯-丁烯共聚物所成群類至少1種的未改質聚丙烯類樹脂(D)的改質樹脂的話，則合於理想。又，未改質聚丙烯類樹脂(D)的分子量，並無特別的限制。

【0020】

改質劑，含有 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物。 α 、 β -不飽和羧酸，可列舉使用的有：馬來酸(maleic acid)、富馬酸(fumaric acid)、四氫鄰苯二甲酸(tetrahydrophthalic acid)、衣康酸(itaconic acid)、檸康酸(citraconic acid)、巴豆酸(crotonic acid)、烏頭酸(aconitic acid)、降冰片烯二羧酸(norbornene dicarboxylic acid)、(偏)丙烯酸((meta) acrylic acid)等。又，前述 α 、 β -不飽和羧酸的衍生物，可列舉使用的有：酸酐(acid anhydride)、鹵化(acyl halide)、醯胺(amide)、醯亞胺(imide)、酯(ester)等。

前述改質劑，聚羧酸是合於理想的；衣康酸酐(itaconic anhydride)、馬來酸酐(maleic anhydride)、烏頭酸酐(aconitic anhydride)和檸康酐

(citraconic anhydride)更合於理想；衣康酸酐和馬來酸酐，在黏著性之點上，特別合於理想。改質劑，如果含有選自 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物至少1種的話，也可以，舉例來說，可以作成 α 、 β -不飽和羧酸1種以上和其衍生物1種以上的組合、 α 、 β -不飽和羧酸2種以上的組合、或者 α 、 β -不飽和羧酸衍生物2種以上的組合。

【0021】

本發明相關的改質劑，因應目的，除了 α 、 β -不飽和羧酸等或其衍生物之外，還可以含有其他的化合物《其他的改質劑》。其他的化合物《其他的改質劑》，例如，可列舉使用的有：下述化學式(1)所表示之(偏)丙烯酸酯(meta)acrylic ester)、其他的(偏)丙烯酸衍生物、芳香族乙烯化合物(aromatic vinyl compound)、環己基乙烯基醚(cyclohexyl vinyl ether)等。這些其他的化合物，可以單獨使用1種、也可以2種以上合併使用。



《化學式中， R^1 是氫原子或甲基， R^2 是烴基(hydrocarbon group)》。

【0022】

前述表示(偏)丙烯酸酯(meta)acrylic ester)的化學式(1)中， R^1 是氫原子或甲基，較理想的是甲基； R^2 是烴基，較理想的是碳數8~18的烷基(alkyl group)。前述化學式(1)所表示之化合物，可列舉使用的有：(偏)丙烯酸甲酯(methyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸乙酯(ethyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸丙酯、(偏)丙烯酸丁酯、(偏)丙烯酸戊酯、(偏)丙烯酸己酯、(偏)丙烯酸庚酯、(偏)丙烯酸辛酯、(偏)丙烯酸癸酯(decyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸月桂酯(lauryl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸十三烷酯(tridecyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸硬脂酯(stearyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸環己酯(cyclohexyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸苄基酯(benzyl (meta)acrylate)等。這些化合物，可以單獨使用1種、也可以2種以上合併使用。

於本發明中，為了改善耐熱黏著性(heat resistant adhesion)，使用更進一步含有具碳數8~18的烷基的(偏)丙烯酸酯的改質劑是適合的，特別是，含有(偏)丙烯酸辛酯、(偏)丙烯酸月桂酯(lauryl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸十三烷酯(tridecyl (meta)acrylate)或(偏)丙烯酸硬脂酯(stearyl (meta)acrylate)更為適合。

【0023】

(偏)丙烯酸酯以外的(偏)丙烯酸衍生物，可列舉使用的有：(偏)丙烯酸羥乙酯(hydroxyethyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸縮水甘油酯(glycidyl (meta)acrylate)、含異氰酸酯的(偏)丙烯酸(isocyanate-containing (meta)acrylic acid)等。芳香族乙烯化合物(aromatic vinyl compound)，可列舉使用的有：苯

乙烯 (styrene)、鄰甲基苯乙烯 (o-methylstyrene)、對甲基苯乙烯 (p-methylstyrene)、 α -甲基苯乙烯 (α -methylstyrene) 等。

前述改質劑，因為併用 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物及其他的改質劑，一面使改質劑的接枝率提高、一面使對溶劑的溶解度提高，可以更進一步提高黏著性。再者，使用前述化學式(1)所表示之(偏)丙烯酸酯以外的其他改質劑的情形時，其使用量，希望不會超過 α 、 β -不飽和羧酸及其衍生物以及(偏)丙烯酸酯的使用量的合計。

【0024】

如同前述，改質聚丙烯類樹脂(A)，具有至少源自改質劑的接枝部分。以下，有關於改質聚丙烯類樹脂(A)所含有的接枝部分的含有比例《以下，亦稱為『接枝質量』》，加以說明。

【0025】

前述改質聚丙烯類樹脂(A)，具有源自 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物的接枝部分。前述改質聚丙烯類樹脂(A)中，源自 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物的接枝部分的接枝質量，從黏著性的觀點來看，相對於改質聚丙烯類樹脂(A)為100%質量比的話，以0.1~20%質量比為合於理想，更理想的是0.2~18%質量比。接枝質量是0.1%質量比以上的話，則對於溶劑的溶解度優良，對於金屬等所做成的被黏物的黏著性又特別優良。

又，接枝質量是20%質量比以下的話，則對於樹脂等所做成的被黏物，可以得到充分的黏著性。

【0026】

前述改質聚丙烯類樹脂(A)中的源自 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物的接枝質量，可以用鹼滴定法 (alkali titration method)，但是若 α 、 β -不飽和羧酸的衍生物是未具有酸基的鹽亞胺等的情形時，接枝質量可以用傅立葉轉換紅外光譜法 (Fourier transform infrared spectroscopy) 求得。

【0027】

前述改質聚丙烯類樹脂(A)，含有源自前述化學式(1)所表示之(偏)丙烯酸酯的接枝部分的情形時，該接枝質量，相對於改質聚丙烯類樹脂(A)為100%質量比的話，以0.1~30%質量比為合於理想，更理想的是0.3~25%質量比。接枝質量是0.1~30%質量比的話，則對於溶劑的溶解度優良，與含有後述之其他樹脂或彈性體的情形的這些的互溶性優良，可以更提高對被黏物的黏著性。

【0028】

前述改質劑，含有前述化學式(1)所表示之(偏)丙烯酸酯的情形時，所得到之改質聚丙烯類樹脂(A)中的接枝質量，可以用傅立葉轉換紅外光譜法 (Fourier transform infrared spectroscopy) 求得。

【0029】

前述改質聚丙烯類樹脂(A)的製造所使用的自由基起始劑，可以從一般已知的物質中適當選擇，舉例來說，可以使用過氧化苯甲酰 (benzoyl peroxide)，過氧化二枯基 (dicumyl peroxide)、過氧化月桂酰 (lauroyl peroxide)、過氧化二特丁基 (di-t-butyl peroxide)、2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷 (2,5-dimethyl-2,5-di (t-butylperoxy) hexane)、氫過氧化枯烯《氫過氧化異丙苯》 (cumene hydroperoxide) 等有機過氧化物，是合於理想的。

【0030】

前述改質聚丙烯類樹脂(A)的製造也可以使用改質輔劑，可列舉使用的有：二乙烯基苯 (divinylbenzene)、己二烯 (hexadiene)、二環戊二烯 (dicyclopentadiene) 等。作為安定劑，可列舉使用的有：對苯二酚 (hydroquinone)、苯醌 (benzoquinone)、亞硝基苯基羟基 (nitrosophenyl hydroxy) 等。

【0031】

前述改質聚丙烯類樹脂(A)的重量平均分子量《Mw》，較理想的是 30,000~250,000，更理想的是 50,000~200,000。由於重量平均分子量《Mw》是 30,000~250,000，對溶劑的溶解度、及對被黏物的起始黏著性都優良，更進一步，可以成為黏接後的黏接部位的耐溶劑性 (solvent resistance) 也優良的黏著劑組成物。

【0032】

改質聚丙烯類樹脂(A)的酸值 (acid value)，以 0.1~50 毫克氫氧化鉀/公克 (KOH/g) 是合於理想的，0.5~40 毫克氫氧化鉀/公克更合於理想，1.0~30 毫克氫氧化鉀/公克又更合於理想。此酸值，因為是 0.1~50 毫克氫氧化鉀/公克，所以黏著劑組成物充分硬化，而得到良好的黏著性、耐熱性 (heat resistance) 和樹脂流動性 (resin flowability)。

【0033】

改質聚丙烯類樹脂(A)的含量，相對於黏著劑組成物的固體部分為 100 質量部分的話，必須是 10 質量部分以上，30 質量部分以上則合於理想，40 質量部分以上則更合於理想。改質聚丙烯類樹脂(A)的含量，因為在前述下限值以上，可以提高迴錫 (solder reflow) 時的耐熱性。

又，改質聚丙烯類樹脂(A)的含量，相對於黏著劑組成物的固體部分為 100 質量部分，較合於理想的是 99 質量部分以下。

【0034】

1.2. 環氧樹脂(B)

其次，關於前述黏著劑組成物的一個成分的環氧樹脂(B)，加以說明。環氧樹脂(B)，係與前述改質聚丙烯類樹脂中的羧基(carboxy group)反應，發生對被黏物高黏著性、及黏著劑硬化物的耐熱性的成分。

【0035】

環氧樹脂(B)的實例，可以列舉使用的有：雙酚 A 型環氧樹脂(bisphenol A epoxy resin)、雙酚 F 型環氧樹脂、或它們的氫化(hydrogenation)物；鄰苯二甲酸二縮水甘油酯(orthophthalic acid diglycidyl ester)、間苯二甲酸二縮水甘油酯(isophthalic acid diglycidyl ester)、對苯二甲酸二縮水甘油酯(terephthalic acid diglycidyl ester)、對羥基苯甲酸縮水甘油酯(p-hydroxybenzoic acid glycidyl ester)、四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯(tetrahydrophthalic acid diglycidyl ester)、琥珀酸二縮水甘油酯(succinic acid diglycidyl ester)、己二酸二縮水甘油酯(adipic acid diglycidyl ester)、癸二酸二縮水甘油酯(sebacic acid diglycidyl ester)、偏苯三酸三縮水甘油酯(trimellitic acid triglycidyl ester)等的縮水甘油酯類(glycidyl ester)環氧樹脂；乙二醇二縮水甘油醚(ethylene glycol diglycidyl ether)、丙二醇二縮水甘油醚(propylene glycol diglycidyl ether)、1,4-丁二醇二縮水甘油醚(1,4-butanediol diglycidyl ether)、1,6-己二醇二縮水甘油醚(1,6-hexanediol diglycidyl ether)、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(trimethylolpropane triglycidyl ether)、季戊四醇四縮水甘油醚(pentaerythritol tetraglycidyl ether)、四苯基縮水甘油醚乙烷(tetraphenyl glycidyl ether ethane)、三苯基縮水甘油醚乙烷(triphenyl glycidyl ether ethane,)、山梨糖醇的聚縮水甘油醚(polyglycidyl ether of sorbitol)、聚甘油的聚縮水甘油醚(polyglycidyl ether of polyglycerol)等的縮水甘油醚類(glycidyl ether)環氧樹脂；異氰脲酸三縮水甘油酯(triglycidyl isocyanurate,)，四縮水甘油基二氨基二苯基甲烷(tetraglycidyl diaminodiphenylmethane)等的縮水甘油胺類(glycidyl amine)環氧樹脂；環氧化聚丁二烯(epoxidized polybutadiene,)、環氧化大豆油(epoxidized soybean oil)等的直鏈脂肪族(linear aliphatic)環氧樹脂等，但並非侷限於這些。

又，也可以使用酚醛清漆環氧樹脂(phenolic novolac epoxy resin)、鄰甲酚酚醛清漆環氧樹脂(o-cresol novolac epoxy resin)、雙酚 A 酚醛清漆

環氧樹脂 (bisphenol A novolac epoxy resin) 等的酚醛型 (novolac) 環氧樹脂。

【0036】

更進一步，環氧樹脂(B)的實例，可以列舉使用的有：溴化雙酚 A 型環氧樹脂 (brominated bisphenol A type epoxy resin)、含磷環氧樹脂 (phosphorus containing epoxy resin)、含二環戊二烯結構骨架的環氧樹脂

(dicyclopentadiene skeleton containing epoxy resin)、含有萘結構骨架環氧樹脂 (naphthalene skeleton containing epoxy resin)、蒽型環氧樹脂 (anthracene type epoxy resin)、叔丁基兒茶酚型環氧樹脂 (tertiary butyl catechol type epoxy resin)、三苯甲烷型環氧樹脂 (triphenylmethane epoxy resin)、四苯基乙烷型環氧樹脂 (tetraphenylethane epoxy resin)、聯苯型環氧樹脂 (biphenyl type epoxy resin)、雙酚 S 型環氧樹脂 (bisphenol S type epoxy resin) 等。這些環氧樹脂可以單獨使用 1 種，也可以 2 種以上合併使用。

前述環氧樹脂中，即使是沒有縮水甘油胺基 (glycidyl amino) 的環氧樹脂，也合於理想，因為提高附黏著劑層的層積體的貯存安定性。又，為了得到介電特性優異的黏著劑組成物，具有脂環結構骨架的環氧樹脂是較合於理想，具有二環戊二烯結構骨架的環氧樹脂 (dicyclopentadiene skeleton containing epoxy resin) 又更理想。

【0037】

本發明中所使用的環氧樹脂(B)，以一個分子中具有 2 個以上的環氧基的化合物較合於理想，因為可以在與改質聚丙烯類樹脂(A)的反應中形成交聯 (cross linking) 結構，使其發生高耐熱性。又，環氧基使用 2 個以上的環氧樹脂的情形時，與改質聚丙烯類樹脂(A)的交聯度十分充分，可以得到充分的耐熱性。

【0038】

前述環氧樹脂(B)的含量，相對於前述改質聚丙烯類樹脂(A)為 100 質量部分的話，係 1~20 質量部分則合於理想；前述含量，3~15 質量部分則更合於理想。該含量如果是 1 質量部分以上的話，則可得到充分的黏著性和耐熱性；另一方面，該含量如果是 20 質量部分以下的话，則剝離強度 (peel strength) 或介電特性變的良好。

【0039】

1.3. 未改質聚丙烯類樹脂(C)

未改質聚丙烯類樹脂(C)，只要是具有源自丙烯的結構單元、藉由 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物也不會改質的化合物，並沒有特別的限制，但丙烯和乙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、4-甲基-1-戊烯等的碳數 2 以上 20 以下的烯烴

(olefin) 的共聚物可以合適地使用。本發明中，丙烯和碳數 2 以上 6 以下的烯烴的共聚物特別合於理想。從得到在低溫時的貯存安定性的觀點來看，未改質聚丙烯類樹脂(C)中的丙烯的共聚比是 70%質量比以下是較理想的，68%質量比以下更為理想；又，從獲得優良黏著性、且在黏接 2 個部件後的黏接部位賦予柔軟性的觀點來看，未改質聚丙烯類樹脂(C)中的丙烯的共聚比的下限值，以 50%質量比以上是較合於理想。

未改質聚丙烯類樹脂(C)中的丙烯以外的結構單元及其含量比例，只要未改質聚丙烯類樹脂(C)中的丙烯共聚比是前述下限值以下所做成的化合物，可以任意選擇，在進行難黏著性被黏物的黏接的情形時，前述未改質聚丙烯類樹脂(C)，是乙烯-丙烯、丙烯-丁烯或乙烯-丙烯-丁烯共聚物，則較為理想。又，未改質聚丙烯類樹脂(C)的分子量，並沒有特別的限制。

【0040】

前述未改質聚丙烯類樹脂(C)的重量平均分子量《Mw》，較理想的是 30,000~250,000，更理想的是 50,000~200,000。由於重量平均分子量《Mw》是 30,000~250,000，對溶劑的溶解度、及對被黏物的起始黏著性都優良，更進一步，可以成為黏接後的黏接部位的耐溶劑性 (solvent resistance) 也優良的黏著劑組成物。

【0041】

未改質聚丙烯類樹脂(C)的含量，相對於黏著劑組成物的固體部分為 100 質量部分的話，必須是 1 質量部分以上、90 質量部分以下；20 質量部分以上、70 質量部分以下則合適；30 質量部分以上、60 質量部分以下則更合適。未改質聚丙烯類樹脂(C)的含量，因為在前述範圍內，可以提高迴鍍 (solder reflow) 時的耐熱性，且可以提高介電特性。

【0042】

本發明相關的黏著劑組成物中，改質聚丙烯類樹脂(A)和未改質聚丙烯類樹脂(C)的含量的合計，相對於黏著劑組成物的固體部分為 100 質量部分的話，50 質量部分以上則合適，60 質量部分以上更合適。此含量的合計，由於是 50 質量部分以上，賦予黏著劑層柔軟性，可以防止層積體翹曲。

又，此含量的合計，相對於黏著劑組成物的固體部分為 100 質量部分，99 質量部分以下是優選。

【0043】

本發明有關之黏著劑組成物，含有特定數量的改質聚丙烯類 (modified polypropylene) 樹脂(A)、環氧樹脂(B)和未改質聚丙烯類樹脂(C)，用頻率 1 千兆赫茲 (GHz) 測出的黏著劑硬化物的介電常數 (dielectric constant) 《 ϵ 》係未達

2.2，以此作為特徵。該介電常數如果未達 2.2 的話，在對應近年的信號速度的更加高速化、信號更加高頻率數化方面，可以更適當地應用於可撓性印刷電路板（FPC）相關製品。又，頻率 1 千兆赫茲（GHz）測出的黏著劑硬化物的介電損耗角正切（dielectric loss tangent）《 $\tan\delta$ 》，未達 0.001 是優選；該介電損耗角正切如果未達 0.001 的話，可以製造介電特性優良的可撓性印刷電路板相關製品。介電常數和介電損耗角正切，因為可以因應黏著劑組成物中的改質聚丙烯類樹脂(A)、環氧樹脂(B)和未改質聚丙烯類樹脂(C)的比例而調整，配合各種用途，可以設定各種不同組成的黏著劑組成物。還有，介電常數和介電損耗角正切的測定方法，將於後說明。

【0044】

1.4. 其他成分

前述黏著劑組成物，在改質聚丙烯類樹脂(A)、環氧樹脂(B)和未改質聚丙烯類樹脂(C)之外，只要是不影響黏著劑組成物功能的程度，可以含有改質聚丙烯類樹脂(A)和未改質聚丙烯類樹脂(C)以外的熱塑性樹脂(thermoplastic resin)、增黏劑(tackifier)、阻燃劑(flame retardant)、硬化劑(curing agent)、硬化促進劑(curing accelerator)、偶聯劑(coupling agent)、熱防老劑(thermal antiaging agent)、流平劑(leveling agent)、消泡劑(antifoaming agent)、無機填料(inorganic filler)、顏料(pigment)、和溶劑等。

【0045】

* 熱塑性樹脂

前述其他熱塑性樹脂，例如，可列舉使用的有：苯氧樹脂(phenoxy resin)、聚醯胺樹脂(polyamide resin)、聚酯樹脂(polyester resin)、聚碳酸酯樹脂(polycarbonate resin)、聚苯醚樹脂(polyphenylene oxide resin)、聚氨酯樹脂(polyurethane resin)、聚縮醛樹脂(polyacetal resin)、聚乙烯樹脂(polyethylene resin)、聚丙烯樹脂(polypropylene resin)和聚氯乙烯樹脂(polyvinyl resin)等。這些熱塑性樹脂可以單獨使用 1 種，也可以 2 種以上併用。

【0046】

* 增黏劑

前述增黏劑，例如，可列舉使用的有：薰草噁《香豆酮》-茛樹脂(coumarone-indene resin)、萜烯樹脂(terpene resin)、萜烯-酚樹脂(terpene-phenol resin)、松香樹脂(rosin resin)、對叔丁基苯酚-乙炔樹脂(p-t-butylphenol-acetylene resin)、酚醛樹脂(phenol-formaldehyde resin)、二甲苯甲醛樹脂(xylene-formaldehyde resin)、石油烴樹脂(petroleum hydrocarbon resin)、氫化烴樹脂(hydrogenated hydrocarbon resin)、萜

P-1964

烯樹脂 (terpene resin) 等。這些增黏劑可以單獨使用 1 種，也可以 2 種以上併用。

【0047】

* 阻燃劑

前述阻燃劑，有機類阻燃劑或無機類阻燃劑的任一種都可以。有機類阻燃劑，例如，可列舉使用的有：三聚氰胺磷酸鹽 (melamine phosphate)、三聚氰胺多磷酸鹽 (melamine polyphosphate)、磷酸胍 (guanidine phosphate)、多磷酸胍 (guanidine polyphosphate)、磷酸銨 (ammonium phosphate)、多磷酸銨 (ammonium polyphosphate)、磷醯胺銨 (ammonium phosphoric amide)、多磷醯胺銨 (ammonium phosphoric amide)、磷酸氨基甲酸酯 (phosphate carbamate)、多磷酸氨基甲酸酯 (polyphosphate carbamate)、三個甲基次磷酸鋁 (aluminum trisdiethyl phosphinate)、三個甲基乙基次磷酸鋁 (aluminum tris methyl ethyl phosphinate)、三個苯基二苯基次磷酸鋁 (aluminum tris diphenyl phosphinate)、雙個二乙基次磷酸鋅 (zinc bisdiethylphosphinat)、雙個甲基乙基次磷酸鋅 (zinc bismethylethylphosphinate)、雙個二苯基次磷酸鋅 (zinc bisdiphenylphosphinate)、雙個二乙基次磷酸鈦氧基 (titanyl bisdiethylphosphinate)、四個二苯基次磷酸鈦 (tetrakis diphenyl phosphinate titanium) 等的磷類阻燃劑；三聚氰胺 (melamine)、蜜白胺 (melam) 和三聚氰胺氰尿酸鹽 (melamine cyanurate) 等的三嗪化合物 (triazine compounds)，或氰尿酸化合物 (cyanuric acid compound)、異氰尿酸化合物 (isocyanuric acid compound)、三唑化合物 (triazole compound)、四唑化合物 (tetrazole compound)、重氮化合物 (diazo compound)、尿素 (urea) 等的氮素類；有機矽化合物 (silicone compounds)、矽烷化合物 (silane compounds) 等的矽素類阻燃劑。又，無機類阻燃劑，例如，可列舉使用的有：氫氧化鋁 (aluminum hydroxide)、氫氧化鎂 (magnesium hydroxide)、氫氧化鋯 (zirconium hydroxide)、氫氧化鋇 (barium hydroxide)、氫氧化鈣 (calcium hydroxide) 等的金屬氫氧化物；氧化錫 (tin oxide)、氧化鋁 (aluminum oxide)、氧化鎂 (magnesium oxide)、氧化鋯 (zirconium oxide)、氧化鋅 (zinc oxide)、氧化鉬 (molybdenum oxide)、氧化鎳 (nickel oxide) 等的金屬氧化物；碳酸鋅 (zinc carbonate)、碳酸鎂 (magnesium carbonate)、碳酸鋇 (barium carbonate)、硼酸鋅 (zinc borate)、水合玻璃 (hydrated glass) 等。這些阻燃劑，可以 2 種以上併用。

【0048】

* 硬化劑

前述硬化劑，可列舉氮類硬化劑、酸酐類硬化劑等，但並未限定此類化合物。氮類硬化劑，例如，可列舉使用的有：甲基化三聚氰胺樹脂 (methylated

melamine resin)、丁基化三聚氰胺樹脂(butylated melamine resin)、苯胍胺樹脂(benzoguanamine resin)等的三聚氰胺樹脂(melamine resin)、雙氰胺(dicyandiamide)、4,4'-二苯基二氨基磺(4,4'-diphenyl diamino sulfone)等。又,酸酐類可列舉使用的有:芳香族類酸酐、和脂肪族類酸酐等。這些硬化劑,可以單獨使用,也可以2種以上併用。

硬化劑的含量,相對於環氧樹脂(B)為100質量部分,以1~100質量部分是合適的,5~70質量部分則更理想。

【0049】

* 硬化促進劑(curing accelerator)

前述硬化促進劑,係以促進改質聚丙烯類樹脂(A)和環氧樹脂的反應為目的而使用之物,可以使用三級胺類(tertiary amine)硬化促進劑、叔胺鹽類(Tertiary amine salt)硬化促進劑和咪唑類(imidazole)硬化促進劑等。

【0050】

三級胺類硬化促進劑,可列舉使用的有:苄基二甲胺(benzyl dimethylamine)、2-(二甲基氨基甲基)苯酚(2-(dimethylaminomethyl)phenol)、2,4,6-三個(二甲基氨基甲基)苯酚(2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol)、四甲基胍(tetramethylguanidine)、三乙醇胺(triethanolamine)、N、N'-二甲基哌嗪(N, N'-dimethyl piperazine)、三亞乙基二胺(triethylenediamine)、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳烯(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecene)等。

【0051】

三級胺鹽類硬化促進劑,可列舉使用的有:1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳烯酸(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecene)的甲酸鹽(formate)、辛酸鹽(octylate)、對甲苯磺酸鹽(p-toluenesulfonate)、鄰苯二甲酸酯(o-phthalate, or)、酚鹽(phenol salt)或苯酚酚醛清漆樹脂鹽(phenol novolak resin salt),或1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬烯(1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonene)的甲酸鹽(formate)、辛酸鹽(octylate)、對甲苯磺酸鹽(p-toluenesulfonate)、鄰苯二甲酸鹽(o-phthalate)、酚鹽(phenol salt)或苯酚酚醛清漆樹脂鹽(phenol novolac resin salt)等。

【0052】

咪唑類(imidazole)硬化促進劑,可列舉使用的有:2-甲基咪唑(2-methylimidazole)、2-十一烷基咪唑(2-undecylimidazole)、2-十七烷基咪唑(2-heptadecylimidazole)、1,2-二甲基咪唑(1,2-dimethylimidazole)、2-甲基-4-乙基咪唑(2-methyl-4-ethylimidazole)、2-苯基咪唑

(2-phenylimidazole)、2-苯基-4-甲基咪唑(2-phenyl-4-methylimidazole)、1-苄基-2-甲基咪唑(1-benzyl-2-methylimidazole)、1-苄基-2-苯基咪唑(1-benzyl-2-phenylimidazole)、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]乙基-s-三嗪(2,4-Diamino-6-[2'-methylimidazolyl-(1')]ethyl-s-triazine)、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]乙基-s-三嗪(2,4-diamino-6-[2'-undecylimidazolyl-(1')]ethyl-s-triazine)、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]乙基-s-三嗪(2,4-Diamino-6-[2'-ethyl-4'-methylimidazolyl-(1')]ethyl-s-triazine)、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]乙基-s-三嗪異氰尿酸加合物(2,4-diamino-6-[2'-methylimidazolyl-(1')]ethyl-s-triazine isocyanuric acid adduct)、2-苯基咪唑異氰尿酸加合物(2-phenylimidazole isocyanuric acid adduct)、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑(2-phenyl-4,5-dihydroxymethylimidazole)、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑(2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazole)等。這些硬化促進劑，可以單獨使用，也可以2種以上併用。

【0053】

黏著劑組成物含有硬化促進劑的情形時，硬化促進劑的含量，相對於環氧樹脂(B)為100質量部分，以1~15質量部分是合適的，1~10質量部分則更理想，2~5質量部分則又更理想。硬化促進劑的含量在前述範圍內的話，具有優良的黏著性和耐熱性。

【0054】

* 偶聯劑 (coupling agent)

又，前述偶聯劑，可列舉使用的有：乙烯基三甲氧基矽烷(vinyltrimethoxysilane)、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)、對苯乙烯基三甲氧基矽烷(p-styryltrimethoxysilane)、3-甲基丙烯酸鹽氧基丙基甲基二甲氧基矽烷(3-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane)、3-丙烯酸鹽氧基丙基三甲氧基矽烷(3-acryloxypropyltrimethoxysilane)、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基矽烷(N-2-(aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane)、3-脲基丙基三乙氧基矽烷(3-ureidopropyltriethoxysilane,)、3-巯基丙基甲基二甲氧基矽烷(3-mercaptopropylmethyldimethoxysilane)、雙個(三乙氧基甲矽烷基丙基)四硫化物(bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide)、3-異氰酸根合丙基三乙氧基矽烷(3-isocyanatopropyltriethoxysilane)、咪唑矽烷(imidazole silane)等的矽烷類偶聯劑；鈦酸類(titanate)偶聯劑；鋁酸鹽類(aluminate)偶聯劑；鋯類(zirconium)偶聯劑等。這些偶聯劑，可以單獨使用，也可以2種以上併用。

【0055】

* 熱防老劑 (thermal antiaging agent)

前述熱防老劑，例如，可以舉出抗氧化劑，其具體實例，可列舉使用的有：2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)、正十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯 (n-octadecyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate)、四個[亞甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷 (tetrakis [methylene-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] methane)、季戊四醇四個[3-(3,5-二叔丁基-4-羥基苯基)丙酸酯] (pentaerythritol tetrakis [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate])、三甘醇-雙個[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯] (triethylene glycol-bis[3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionate])等的苯酚類 (phenol) 抗氧化劑；二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯 (ilauryl-3,3'-thiodipropionate)、二肉荳蔻基-3,3'-二硫代丙酸酯 (dimyristyl-3,3'-dithiopropionate) 等的硫類 (sulfur) 抗氧化劑；亞磷酸三個壬基苯基亞磷酸酯 (tris nonylphenyl phosphite)、三個(2,4-二叔丁基苯基)亞磷酸酯 (tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite) 等的磷類抗氧化劑。這些熱防老劑，可以單獨使用，也可以2種以上併用。

本發明之黏著劑組成物，因為含有熱防老劑，即使在高溫條件下、以短時間進行後述的硬化後 (after cure)，也容易產生優良的介電特性。

【0056】

黏著劑組成物含有熱防老劑的情形時，熱防老劑的含量，相對於黏著劑組成物的固體部分為100質量部分，0.5~5質量部分是合適的，若是1~3質量部分又更合適。熱防老劑的含量在前述範圍內的話，可以抑制180°C加熱硬化時的介電特性惡化。

【0057】

* 無機填料 (inorganic filler)

前述無機填料，可列舉使用的有：氧化鈦 (titanium oxide)、氧化鋁 (aluminum oxide)、氧化鋅 (zinc oxide)、炭黑 (carbon black)、二氧化矽 (silica)、滑石粉 (talc)、銅和銀等所做成的粉末體。這些無機填料，可以單獨使用，也可以2種以上併用。

【0058】

前述黏著劑組成物，可以藉由混合改質聚丙烯類樹脂(A)、環氧樹脂(B)、未改質聚丙烯類樹脂(C)和其他成分製造出來。混合方法沒有特別的限制，只要能

使混合物變成均一狀態即可。黏著劑組成物，因為在溶液或懸浮液的狀態能適當地使用，通常，也使用有機溶劑等的溶劑。

【0059】

1.5. 有機溶劑

本發明中所使用的有機溶劑，例如，可列舉使用的有：甲醇、乙醇、異丙醇、正-丙醇、異丁醇、正-丁醇、苄醇(benzyl alcohol)、乙二醇單甲基醚(ethylene glycol monomethyl ether)、丙二醇單甲基醚(propylene glycol monomethyl ether)、二乙二醇單甲醚(diethylene glycol monomethyl ether)、雙丙酮醇(diacetone alcohol)等的醇類溶劑；丙酮(acetone)、甲基乙基酮(methyl ethyl ketone)、甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone)、甲基戊基酮(methyl amyl ketone)、環己酮(cyclohexanone)、異佛爾酮(isophorone)等的酮類溶劑；甲苯(toluene)、二甲苯(xylene)、乙苯(ethylbenzene)、均三甲苯(mesitylene)等的芳香族碳氫類化合物溶劑；乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、乙二醇單甲醚乙酸酯(ethylene glycol monomethyl ether acetate)、乙酸3-甲氧基丁酯(3-methoxybutyl acetate)等的脂肪族碳氫化合物類溶劑；環己烷(cyclohexane)、甲基環己烷(methyl cyclohexane)等的脂環式碳氫化合物類溶劑等。這些溶劑，可以單獨使用，也可以2種以上併用。

黏著劑組成物含有有機溶劑，前述改質聚丙烯類樹脂(A)、前述環氧樹脂(B)、和前述未改質聚丙烯類樹脂(C)，溶解於或分散於有機溶劑而成的溶液或懸浮液《樹脂清漆(resin varnish)》，可以在平穩滑順地進行基材膜的塗覆和黏著劑層的形成，就容易得到所要厚度的黏著劑層。

【0060】

本發明所使用的有機溶劑，前述例示的溶劑之中，較合於理想的是含有甲基環己烷及／或環己烷的脂環式碳氫化合物類溶劑、和醇類溶劑。以這種形式，相對於有機溶劑為100質量部分的前述脂環式碳氫化合物的含量，20質量部分以上90質量部分以下是合適的，40質量部分以上80質量部分以下更為合適。

又，相對於有機溶劑為100質量部分的前述醇類溶劑的含量，1質量部分以上20質量部分以下是合適的，3質量部分以上10質量部分以下更為合適。

脂環式碳氫化合物及／或醇類溶劑的含量，因為在前述範圍內，可以做成在低溫的貯存安定性優良的黏著劑組成物。

【0061】

又，本發明所使用的有機溶劑，前述例示的溶劑之中，含有甲苯(toluene)是優選。這樣的形態中，相對於黏著劑組成物為100質量部分的甲苯的含量，10質量部分以上60質量部分以下是合適的，20質量部分以上40質量部分以下更為

合適。甲苯的含量，因為在前述範圍內，可以提高環氧樹脂(B)在有機溶劑中的溶解度。

【0062】

黏著劑組成物含有有機溶劑的情形時，從包含形成黏著劑層的操作性能（workability）等的觀點來看，較合適的是5%質量比以上50%質量比以下，更合適的是10%質量比以上40%質量比以下的範圍。固體部分濃度若是在80%質量比以下的话，溶液的黏度恰當，容易均一地塗覆。

【0063】

2. 附黏著劑層層積體

本發明相關之附黏著劑層層積體，具備前述黏著劑組成物所作成黏著劑層、和連接該黏著劑層的至少一側的表面的基材膜；前述黏著劑層是B-階段(B-stage)狀態，以此作為特徵。此處，所謂黏著劑層是B-階段狀態，係指黏著劑組成物的一部份開始硬化的半硬化狀態，藉由加熱等，黏著劑組成物的硬化更進一步進行的狀態。

【0064】

本發明相關之附黏著劑層層積體的一個態樣，可列舉覆蓋膜(coverlay film)。覆蓋膜係基材膜的至少一側的表面上形成的黏著劑層，係使基材膜和黏著劑層的剝離產生困難的層積體。

【0065】

附黏著劑層層積體，覆蓋膜的情形的基材膜，可列舉使用的有：聚醯亞胺薄膜(polyimide film)、聚醚醚酮薄膜(polyether ether ketone film)、聚苯硫醚薄膜(polyphenylene sulfide film)、芳綸薄膜(aramid film)、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜(polyethylene naphthalate film)、和液晶聚合物薄膜(liquid crystal polymer film)等。這些膜中，從黏著性和介電特性的觀點來看，聚醯亞胺薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜、和液晶聚合物薄膜是優選。

【0066】

像這樣的基材膜已有市售商品，關於聚醯亞胺薄膜方面，可以使用杜邦·東麗公司(DuPont Toray Co., Ltd)製造的『Kapton《註冊商標》』、東洋紡績公司(Toyobo Co., Ltd)製造的『Xenomax《註冊商標》』、宇部興產公司(Ube Industries, Ltd.)製造的『UPILEX《註冊商標》-S』、卡內卡公司(Kaneka Corporation)製造的『Apical《註冊商標》』等。又，關於聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜方面，可以使用杜邦-帝人薄膜公司(Teijin DuPont Films)製造的『Teonex《註冊商標》』等。又，關於液晶聚合物薄膜，可以使用可樂麗公司(Kuraray Co.,

Ltd) 製造的『Bexter《註冊商標》』、普瑞馬公司 (Prima Tech Co., Ltd) 製造的『Baiac《註冊商標》』等。基材膜也可以將適用樹脂依照所希望的厚度加以薄膜化來使用。

【0067】

製造覆蓋膜 (coverlay film) 的方法，舉例來說，有：含有前述黏著劑組成物和溶劑的樹脂清漆 (resin varnish)，塗覆在聚醯亞胺薄膜等地基材膜的表面，形成樹脂清漆層以後，藉由除去該樹脂清漆層的前述溶劑，形成 B 階段狀態的黏著劑層的覆蓋膜的製造方法。

除去前述溶劑時的乾燥溫度，40~250°C 是適當的，70~170°C 更為理想。乾燥係使已塗覆黏著劑組成物的層積體藉由通過產生熱風加熱 (hot air drying)、遠紅外線加熱 (far infrared heating)、和高頻感應加熱 (high frequency induction heating) 等的爐子之中來進行。

再者，因應需要，黏著劑層的表面上，為了保存等，也可以層積離型膜 (release film)。前述離型膜可以使用聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜 (polyethylene terephthalate film)、聚乙烯薄膜 (polyethylene film)、聚丙烯薄膜 (polypropylene film)、有機矽剝離塗層紙 (silicone release coated paper)、聚烯烴樹脂塗層紙 (polyolefin resin coated paper)、聚甲基戊烯 (TPX) 薄膜 (polymethylpentene (TPX) film)、氟樹脂薄膜 (fluorine resin film) 等已公開為人所知的膜。

【0068】

附黏著劑層層積體的其他的一個態樣，可列舉黏合片 (bonding sheet)。黏合片雖然也是在基材膜的表面上作成前述黏著劑層的成品，但基材膜是使用離型膜。又，黏合片也可以是 2 片離型膜之間具備黏著劑層的態樣，使用黏合片之時，將離型膜剝離來使用。離型膜可以使用與前述相同的物品。

【0069】

像這樣的離型膜已有市售商品，可以使用東麗尖端薄膜公司 (Toray Advanced Film Co., Ltd) 製造的『露米勤 (Lumirror)《註冊商標》』、東洋紡績公司 (Toyobo Co., Ltd) 製造的『東洋紡酯《註冊商標》膜 (Toyobo ester (registered trademark) film)』、旭硝子公司 (Asahi Glass Co., Ltd) 製造的『Aflex《註冊商標》』、三井化學東山公司 (Mitsui Chemicals East Cerro Co., Ltd) 製造的『Opyuran《註冊商標》』等。

【0070】

製造黏合片的方法，例如，離型膜的表面上，塗覆含有前述黏著劑組成物和溶劑的樹脂清漆，與前述覆蓋膜的情形相同地實行乾燥的方法。

【0071】

基材膜的厚度，為了使附黏著劑層層積體薄膜化，以 5~100 微米 (μm) 較合於理想，5~50 微米更合於理想，5~30 微米又更合於理想。

【0072】

B 階段狀態的黏著劑層的厚度，以 5~100 微米 (μm) 較合於理想，10~70 微米更合於理想，10~50 微米又更合於理想。

前述基材膜和黏著劑層的厚度，雖因著用途而選擇，但為了使介電特性提高，基材膜有更薄化的傾向。一般來說，基材膜的厚度變薄、黏著劑層的厚度變厚的話，附黏著劑層層積體變的容易產生翹曲，操作性能 (workability) 降低，但是本發明之附黏著劑層層積體，即使基材膜的厚度變薄、黏著劑層的厚度變厚，也幾乎不發生層積體的翹曲。本發明之附黏著劑層層積體，黏著劑層的厚度(A)、和基材膜的厚度(B)的比《A/B》，以 1 以上、10 以下較合於理想，1 以上、5 以下更合於理想。再者，黏著劑層的厚度比基材膜的厚度較厚是合於理想的。

【0073】

附黏著劑層層積體的翹曲，因為會影響可撓性印刷電路板相關製品的製造作業，盡可能地減少翹曲是較為理想的。具體來說，正方形狀的附黏著劑層層積體，黏著劑層放在頂部，層積體置於水平表面上之際，前述層積體的末端的提升高度(H)、和前述層積體的一邊的長度(L)的比《H/L》，以未達 0.05 是較為理想的。此比值，未達 0.04 更為理想，未達 0.03 又更理想。該比值《H/L》如果未達 0.05 的話，因為可以進一步抑制層積體的翹曲或捲曲，操作性能極優。

又，前述 H/L 的下限值，當 H 是 0 的情形時，也就是 0。

【0074】

前述層積體的黏著劑層硬化後，用 1 千兆赫茲 (GHz) 頻率測定的附黏著劑層層積體，較合於理想的是層積體的介電特性《 ϵ 》係未達 3.0、並且該介電損耗角正切 (dielectric loss tangent) 《 $\tan\delta$ 》係未達 0.01。前述介電特性以 2.7 以下更合於理想。如果介電特性未達 3.0、並且介電損耗角正切達 0.01 的話，對應近年的信號速度更加高速化、信號的更加高頻化，則也可以更適當地應用在對介電特性要求嚴格的可撓性印刷電路板相關製品上。介電特性和介電損耗角正切，因為可以依照黏著劑成分的種類和含量、及基材膜的種類等而調整，因應其用途，可以設定各種構造組成的層積體。

又前述層積體的黏著劑層硬化後，用 1 千兆赫茲 (GHz) 頻率測定的附黏著劑層層積體，較合於理想的是層積體的介電特性《 ϵ 》係 2.0 以上、並且該介電損耗角正切 (dielectric loss tangent) 《 $\tan\delta$ 》係 0 以上。

【0075】

3. 軟性覆銅層積板 (flexible copper clad laminate)

本發明的軟性覆銅層積板，使用前述附黏著劑層層積體，將基材膜和銅箔相互貼合，以此作為特徵；亦即，本發明的軟性覆銅層積板係以基材膜、黏著劑層和銅箔的順序所構成之物。再者，黏著劑層和銅箔也可以做成在基材膜的兩面。本發明之黏著劑組成物，因為與含銅物品的黏著性優良，本發明的軟性覆銅層積板作為集成物 (integrated product)，其安定性也優良。

【0076】

本發明的軟性覆銅層積板的製造方法，舉例來說，使前述層積體的黏著劑層和銅箔的面接觸，在 80°C ~ 150°C 進行熱層壓 (thermal lamination)，再藉由硬化後 (after cure) 使黏著劑層硬化的方法。硬化後的條件，例如，可以是 100°C ~ 200°C、30 分鐘 ~ 4 小時。再者，前述銅箔，並無特別限制，電沉積銅箔 (electrodeposited copper foil)、軋製銅箔 (rolled copper foil) 等都可以使用。

【0077】

4. 柔性扁平排線 (flexible flat cable) 《FFC》

本發明之柔性扁平排線，使用前述附黏著劑層層積體，將基材膜和銅線 (copper wiring) 相互貼合，以此作為特徵；亦即，本發明之柔性扁平排線，係以基材膜、黏著劑層和銅線的順序所構成之物。再者，黏著劑層和銅線也可以做成在基材膜的兩面。本發明之黏著劑組成物，因為與含銅物品的黏著性優良，本發明的柔性扁平排線作為集成物 (integrated product)，其安定性也優良。

【0078】

本發明之柔性扁平排線的製造方法，舉例來說，使前述層積體的黏著劑層和銅線接觸，在 80°C ~ 150°C 進行熱層壓 (thermal lamination)，再藉由硬化後 (after cure) 使黏著劑層硬化的方法。硬化後的條件，例如，可以是 100°C ~ 200°C、30 分鐘 ~ 4 小時。再者，前述銅線的形狀，並無特別限制，只要依照所需，選擇適宜的形狀就可以了。

【實施例】**【0079】**

本發明藉由以下實施例為基礎具體地加以說明，但本發明並非侷限於此。又，於以下敘述中，部分和%，除非另有說明，係質量為標準。

【0080】

P-1964

1. 評價方法

(1) 重量平均分子量

用下述的條件，進行凝膠滲透層析（gel permeation chromatography；GPC），求出改質聚丙烯類樹脂（modified polypropylene resin）的重量平均分子量（Mw）（A）。

重量平均分子量，以凝膠滲透層析測定的滯留時間（retention time），用標準聚苯乙烯（polystyrene）的滯留時間為標準，換算出來。

設備：Alliance 2695 《Waters 公司製造》

管柱：TSK gel SuperMultiporeHZ-H 2 支、TSK gel SuperMultiporeHZ2500 2 支
《TOSOH 公司製造》

管柱溫度：40°C

溶析液：四氫呋喃（tetrahydrofuran）0.35 毫升／分鐘

檢測器：示差折射率偵檢器（differential refractive index detector）

【0081】

(2) 酸價（acid value）

將 1 公克改質聚丙烯類樹脂(A)溶解於 30 毫升甲苯（toluene），使用京都電子工業公司製造的自動滴定儀器「AT-510」連接同公司製的「APB-510-20B」作為滴定管（burette）。使用 0.01 莫耳／公升的苄醇性（benzyl alcohol）氫氧化鉀（KOH）溶液作為滴定試藥，進行電位滴定（potentiometric titration），計算出相當樹脂 1 公克的氫氧化鉀的毫克數。

【0082】

(3) 剝離強度（peel strength）

準備厚度 25 微米的聚醯亞胺薄膜，在其中一側的表面上分別輥塗（roll coating）具有表 1 中記載的組成的實施例 1~28、比較例 1~13 的黏著劑組成物。其次，將此附塗膜的薄膜靜置烤箱中，在 90°C 使其乾燥 3 分鐘，做成 B 階段狀態的黏著劑層《厚度 25 微米》，得到覆蓋膜《實施例 1~28、比較例 1~13 的附黏著劑層層積體》。然後，將厚度 35 微米的壓延銅箔（rolled copper foil）與覆蓋膜的黏著劑層的表面作面接觸地疊加起來，在溫度 120°C、壓力 0.4 百萬帕（MPa）、和速度 0.5 米／分鐘（m/min）的條件下，進行層積（laminated）。接下來，將此層積體《聚醯亞胺薄膜／黏著劑層／銅箔》在溫度 180°C 和壓力 3 百萬帕的條件下，做熱壓粘合（heat pressure bonding）30 分鐘，得到軟性覆銅層積板（flexible copper clad laminate）A。切斷此軟性覆銅層積板 A，製作預定的大小（predetermined size）的黏著試驗片。

為了評價黏著性，以日本工業標準（Japanese Industrial Standard；JIS）C 6481 『印刷電路板用覆銅層積板試驗方法（copper clad laminate test method for printed circuit board）』為基準，在溫度 23°C 和拉伸速度（tensile speed）50 毫米／

分鐘的條件下，測量出各黏著試驗片的銅箔從聚醯亞胺薄膜剝離時的 180°剝離黏著強度（180° peel adhesion strength）《牛頓／毫米（N/mm）》。測定時的黏著試驗片的寬度是 10 毫米。

【0083】

(4) 翹曲性（warpage）

準備厚度 25 微米的聚醯亞胺薄膜《長 200 毫米 × 寬 200 毫米》，其一側的表面上，輥塗（roll coating）具有表 1 中記載的組成的實施例 1~28、比較例 1~13 的黏著劑組成物。其次，將此附塗膜的薄膜靜置烤箱中，在 90°C 使其乾燥 3 分鐘，做成 B 階段狀態的黏著劑層《厚度 25 微米》，得到覆蓋膜《實施例 1~28、比較例 1~13 的附黏著劑層層積體，厚度 50 微米》。將前述覆蓋膜，以黏著劑層朝上方式放置水平面上，測定四角分別在垂直方向浮上的高度。求出該 4 點的平均高度(H)、與層積體一邊的長度(L)的比《H/L》，評價翹曲性。

<評價標準>

- ◎：H/L 係未達 0.020
- ：H/L 係 0.030 以上、未達 0.05
- ✕：H/L 係 0.10 以上

【0084】

(5) 耐焊錫熱性（solder heat resistance）

以日本工業標準（Japanese Industrial Standard；JIS）C 6481 『印刷電路板用覆銅層積板試驗方法（copper clad laminate test method for printed circuit board）』為基準，在以下的條件下進行試驗。將每個黏著試驗片切成 20 毫米見方，在 120°C、進行加熱處理 30 分鐘。然後，將聚醯亞胺薄膜的面朝上，在 260°C 的焊錫浴（solder bath）中漂浮 60 秒，觀察黏著試驗片表面的發泡狀態。

<評價標準>

- ：無起泡（blistering）
- ✕：有起泡（blistering）

【0085】

(6) 介電特性《介電常數（dielectric constant）和介電損耗角正切（dielectric loss tangent）》

(a) 黏著劑硬化物

準備厚度 38 微米的離型聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜（polyethylene terephthalate film），在其中一側的表面上分別輥塗（roll coating）具有表 1 中記載的組成的實施例 1~28、比較例 1~13 的黏著劑組成物。其次，將此附塗膜的薄膜靜置烤箱中，在 90°C 使其乾燥 3 分鐘，做成厚度 50 微米的塗層（coating）《黏著性層》，得到黏合片。其次，將此黏合片靜置烤箱中，在 150°C/60 分鐘

或 180°C / 30 分鐘作加熱處理。然後，將前述離型膜剝離，製作試驗片《150×120 毫米》。介電常數《 ϵ 》和介電損耗角正切《 $\tan\delta$ 》，使用網路分析器（network analyzer）85071E-300《美國安捷倫科技公司（Agilent Technologies）製造》，以分離介電質共振器法（Split post dielectric resonator method）《SPDR 法》，在溫度 23°C、頻率 1 千兆赫茲（GHz）的條件下測定。

(b)附黏著劑層層積體

準備厚度 25 微米的聚醯亞胺薄膜，其一側的表面上，輥塗（roll coating）具有表 1 中記載的組成的實施例 1~28、比較例 1~13 的黏著劑組成物。其次，將此附塗膜的薄膜靜置烤箱中，在 90°C 使其乾燥 3 分鐘，做成 B 階段狀態的黏著劑層《厚度 25 微米》，得到覆蓋膜《實施例 1~28、比較例 1~13 的附黏著劑層層積體，厚度 50 微米》。接下來，將此覆蓋膜靜置烤箱中，在 150°C 做加熱硬化處理 60 分鐘，製作試驗片《120 毫米 × 100 毫米》。

附黏著劑層層積體的介電常數《 ϵ 》和介電損耗角正切《 $\tan\delta$ 》，使用網路分析器（network analyzer）85071E-300《美國安捷倫科技公司（Agilent Technologies）製造》，以分離介電質共振器法（Split post dielectric resonator method）《SPDR 法》，在溫度 23°C、頻率 1 千兆赫茲（GHz）的條件下測定。

【0086】

(7)黏著劑組成物的貯存安定性

將具有表 1 中記載的組成的實施例 1~28、比較例 1~13 的黏著劑組成物分別裝入玻璃瓶中密封起來，在 5°C 貯存預定的時間，觀察組成物的結晶性。預定的時間貯存後，黏著劑組成物的流動性消失的點被認為是樹脂的結晶化《貯存安定性差》，進行評價。

<評價標準>

- ◎：1 個月以上
- ：2 週以上、1 個月不到
- △：1 週以上、2 週不到
- ×：1 週不到

【0087】

(8) 附黏著劑層層積體的貯存安定性

準備厚度 25 微米的聚醯亞胺薄膜，其一側的表面上，輥塗（roll coating）具有表 1 中記載的組成的實施例 1~28、比較例 1~13 的黏著劑組成物。其次，將此附塗膜的薄膜靜置烤箱中，在 90°C 使其乾燥 3 分鐘，做成 B 階段狀態的黏著劑層《厚度 25 微米》，得到覆蓋膜《實施例 1~28、比較例 1~13 的附黏著劑層層積體，厚度 50 微米》。製作完成的覆蓋膜在 23°C 貯存預定的時間，貯存後的覆蓋膜與單面銅基板《L/S=50 微米 / 50 微米，銅厚度 18 微米》在溫度 180

℃、壓力 3 百萬帕的條件下，做熱壓粘合 (heat pressure bonding) 3 分鐘，評價樹脂的縮小埋入。樹脂未埋入基板的貯存時間，用以下的標準進行評價。

<評價標準>

○：2 個月以上

△：1 週以上、2 週不到

【0088】

2. 改質聚丙烯類樹脂(A)的製造

藉由以下所示的方法，製造作為改質聚丙烯類樹脂(A)的改質聚丙烯類樹脂 a1～a3。

(1) 改質聚丙烯類樹脂 a1

製造[二]茂金屬 (metallocene) 催化劑 (catalyst) 作為聚合催化劑，使用圓筒 (cylinder) 部位的最高溫度已設定在 170℃的雙螺桿擠出機 (twin screw extruder)，將丙烯單元 65%質量比和 1-丁烯 (1-butene) 單元 35%質量比所形成的丙烯-1-丁烯隨機共聚物 (random copolymer) 100 質量部分、馬來酸酐 (maleic anhydride) 1 質量部分、甲基丙烯酸月桂酯 (lauryl methacrylate) 0.3 質量部分和二叔丁基過氧化物 (di-t-butyl peroxide) 0.4 質量部分做揉捏反應 (kneading reaction)。然後，擠出機內進行減壓除氣 (pressure reducing deaeration)，除去殘留的未反應物，製造出改質聚丙烯類樹脂 a1。改質聚丙烯類樹脂 a1 的重量平均分子量是 7 萬，酸價是 10 毫克氫氧化鉀/公克，丙烯/丁烯質量比是 65/35。

【0089】

(2) 改質聚丙烯類樹脂 a2

製造[二]茂金屬 (metallocene) 催化劑 (catalyst) 作為聚合催化劑，使用圓筒 (cylinder) 部位的最高溫度已設定在 170℃的雙螺桿擠出機 (twin screw extruder)，將丙烯單元 60%質量比和丁烯 (butene) 單元 40%質量比所形成的丙烯-丁烯隨機共聚物 (random copolymer) 100 質量部分、馬來酸酐 (maleic anhydride) 1 質量部分、甲基丙烯酸月桂酯 (lauryl methacrylate) 0.3 質量部分和二叔丁基過氧化物 (di-t-butyl peroxide) 0.4 質量部分做揉捏反應 (kneading reaction)。然後，擠出機內進行減壓除氣 (pressure reducing deaeration)，除去殘留的未反應物，製造出改質聚丙烯類樹脂 a2。改質聚丙烯類樹脂 a2 的重量平均分子量是 6 萬，酸價是 10 毫克氫氧化鉀/公克，丙烯/丁烯質量比是 60/40。

【0090】

(3) 改質聚丙烯類樹脂 a3

製造[二]茂金屬 (metallocene) 催化劑 (catalyst) 作為聚合催化劑，使用圓筒 (cylinder) 部位的最高溫度已設定在 170°C 的雙螺桿擠出機 (twin screw extruder)，將丙烯單元 80% 質量比和丁烯單元 20% 質量比所形成的丙烯-丁烯隨機共聚物 (random copolymer) 100 質量部分、馬來酸酐 (maleic anhydride) 1 質量部分、甲基丙烯酸月桂酯 (lauryl methacrylate) 0.3 質量部分和二叔丁基過氧化物 (di-t-butyl peroxide) 0.4 質量部分做揉捏反應 (kneading reaction)。然後，擠出機內進行減壓除氣 (pressure reducing deaeration)，除去殘留的未反應物，製造出改質聚丙烯類樹脂 a3。改質聚丙烯類樹脂 a3 的重量平均分子量是 6 萬，酸價是 10 毫克氫氧化鉀/公克，丙烯/丁烯質量比是 80/20。

【0091】

3. 未改質聚丙烯類樹脂的製造

(1) 未改質聚丙烯類樹脂 c1

製造[二]茂金屬 (metallocene) 催化劑作為聚合催化劑，使丙烯單元 65% 質量比和丁烯單元 35% 質量比發生反應，得到未改質聚丙烯類樹脂 c1。未改質聚丙烯類樹脂 c1 的重量平均分子量是 15 萬，丙烯/丁烯質量比是 65/35。

【0092】

(2) 未改質聚丙烯類樹脂 c2

製造[二]茂金屬 (metallocene) 催化劑作為聚合催化劑，使丙烯單元 60% 質量比和丁烯單元 40% 質量比發生反應，得到未改質聚丙烯類樹脂 c2。未改質聚丙烯類樹脂 c2 的重量平均分子量是 15 萬，丙烯/丁烯質量比是 60/40。

【0093】

(3) 未改質聚丙烯類樹脂 c3

製造[二]茂金屬 (metallocene) 催化劑作為聚合催化劑，使丙烯單元 75% 質量比和丁烯單元 25% 質量比發生反應，得到未改質聚丙烯類樹脂 c3。未改質聚丙烯類樹脂 c3 的重量平均分子量是 15 萬，丙烯/丁烯質量比是 75/25。

【0094】

4. 黏著劑組成分的原料

4-1. 環氧樹脂(B)

(1) 環氧樹脂 b1

使用 DIC 公司製造、商品名『EPICLON HP-7200』《含有雙環戊二烯 (dicyclopentadiene) 結構骨架的環氧樹脂》產品。

【0095】

4-2. 添加劑

P-1964

(1)硬化促進劑 (curing accelerator)

使用四國化成公司製造、商品名『CUREZOL C11-Z』《咪唑類 (imidazole) 硬化促進劑》產品。

(2)抗氧化劑

使用 ADEKA 公司製造、商品名『AO-60』《受阻酚類 (hindered phenol) 抗氧化劑》產品。

【0096】

4-3. 有機溶劑

使用甲基環己烷 (methylcyclohexane)、環己烷 (cyclohexane)、甲苯 (toluene)、異丙醇 (isopropyl alcohol)、苯甲醇 (benzyl alcohol) 和甲基乙基酮 (methyl ethyl ketone)。

【0097】

5. 黏著劑組成物的製造

附攪拌裝置的1000毫升燒瓶中，將前述原料依照表1所示之比例添加進去，在室溫下攪拌6小時，使其溶解，藉由此法調製黏著劑組成物，加以評價，其結果顯示在表1和表2。還有，比較例4、5和13的黏著劑組成物，因為樹脂成分未溶解於溶劑中，所以未進行前述評價。

【0098】

6. 附黏著劑層層積體的製造和評價

使用前述黏著劑組成物，如前述每種評價方法的說明中所述，製造附黏著劑層層積體並加以評價，其結果顯示在表1和表2。

P-1964

【0099】
【表1】
表1

		實施例																					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
黏著劑組成(質量部分)	酸改質聚丙烯類樹脂 a1	10	10	5	10	10	10	10	10		10			10	10	10	10	10					
	酸改質聚丙烯類樹脂 a2									10													
	酸改質聚丙烯類樹脂 a3												10										
	未改質聚丙烯類樹脂 c1	5	10	10	10	10	10	10	10	10					10	10	10	10		10	10		
	未改質聚丙烯類樹脂 c2											10										5	17
	未改質聚丙烯類樹脂 c3													10									
	環氧樹脂 b1	0.5	0.5	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.15	
	熟化防止劑	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	硬化促進劑	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
	溶劑	40	40	40	60	40	20	20	20	40	40	40	40	40	40	35	10	43	40	40	40	40	
環己烷	40	40	40	20	20			20			40	40	40	40	30	70	42	40	40	40	40		
甲苯																							
甲基乙基酮														5									
異丙醇	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	20	5		5	5	5	5		
苯甲醇									5														
評價結果	介電特性	2.17	2.15	2.13	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.16	2.16	2.18	2.18	2.18	2.15	2.15	2.15	2.15	2.17	2.16	2.18	2.13	
	樹脂硬化後介電常數(ε)	0.0008	0.0007	0.0006	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0008	0.0007	0.0007	0.0006	
	樹脂硬化後介電損耗角正切(tanδ)150°C/60分鐘 熱硬化	2.17	2.15	2.13	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.16	2.18	2.18	2.18	2.15	2.15	2.15	2.15	2.17	2.16	2.18	2.13	
	樹脂硬化後介電常數(ε)180°C/30分鐘 熱硬化	0.0008	0.0007	0.0006	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0008	0.0007	0.0007	0.0006	
	樹脂硬化後介電損耗角正切(tanδ)180°C/30分鐘 熱硬化	2.70	2.68	2.65	2.68	2.68	2.68	2.68	2.68	2.68	2.68	2.70	2.70	2.70	2.68	2.68	2.68	2.68	2.70	2.68	2.70	2.63	
	覆蓋膜硬化後介電常數(ε)150°C/60分鐘 熱硬化	0.0030	0.0028	0.0027	0.0026	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0030	0.0028	0.0028	0.0027	
	覆蓋膜硬化後介電損耗角正切(tanδ)150°C/60分鐘 熱硬化																						

【0100】
【表2】
表2

黏著劑組成(質量部分)	實施例										比較例										
	21	22	23	24	25	26	27	28	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
樹脂	21	22	23	24	25	26	27	28	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
酸改質聚丙烯類樹脂 a1	17	19	10	10	10	10	10	10	20		10			1	1	20	20	20	20	20	20
酸改質聚丙烯類樹脂 a2												20									
酸改質聚丙烯類樹脂 a3																					
未改質聚丙烯類樹脂 c1	3	1	5	5	5	5	5	5		20	10			19	17	0.1					
未改質聚丙烯類樹脂 c2																					
未改質聚丙烯類樹脂 c3													20								
環氧樹脂 b1	0.85	0.95	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1		0.5	0.5	0.05	2.5	1	1	1	1	1	1
熱老化防止劑	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硬化促進劑	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
溶劑	40	40	20	40	70	20	40	70	40	40	40	85	50	40	40	40	5	15	15	5	80
環己烷	40								40	40				40	40			65			
甲苯	40	40	50	30	5	60	40	10			40						75		45		
甲基基酮																					
異丙醇	5	5	15	15	10	2	2	2	5	5	5		5	5	5	5	5	5	25	25	5
苯甲醇																					
介電特性	2.18	2.18	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	2.22	2.20	2.12	未溶解	未溶解	2.12	2.27	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	未溶解
樹脂硬化後介電常數(ε)	0.0009	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0012	0.0012	0.0008			0.0006	0.0015	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	
樹脂硬化後介電損耗角正切(tanδ)	2.18	2.18	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	2.22	2.20	2.12	未溶解	未溶解	2.12	2.27	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	
樹脂硬化後介電常數(ε)	0.0009	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0012	0.0012	0.0006			0.0006	0.0015	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	
樹脂硬化後介電損耗角正切(tanδ)	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.85	2.83	2.65			2.60	2.89	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	
覆蓋膜硬化後介電常數(ε)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0035	0.0035	0.0027			0.0027	0.0038	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	
覆蓋膜硬化後介電損耗角正切(tanδ)	17	17	17	17	17	17	17	17	17	10	10			12	13	17	17	17	17	17	
軟性覆銅層積板的剝離強度(牛頓/電米)																					
黏著者特性																					

【0101】

依據前述表 1 和表 2 的結果，實施例 1~11、13~28 的黏著劑組成物，在 150°C、60 分鐘熱硬化後的情形，及在 180°C、30 分鐘熱硬化後的情形，任何一者，硬化物的介電特性都是優良、黏著性和耐焊錫熱性 (solder heat resistance) 也良好。又，實施例 12 的黏著劑組成物，在 150°C、60 分鐘熱硬化後的硬化物的介電特性優良、黏著性和耐焊錫熱性也良好。此外，實施例 1~17 和 20~28 的黏著劑組成物，在低溫的貯存安定性良好。

又，實施例 1~28 的附黏著劑層層積體，介電特性和貯存安定性優良，翹曲性受到抑制。

另一方面，只含有改質聚丙烯類樹脂的比較例 1 和 9~12 以及未改質聚丙烯類樹脂的含量未達本發明範圍的比較例 8 的黏著劑組成物，介電特性劣化，比較例 9、11 和 12 的低溫貯存安定性也劣化。只含有未改質聚丙烯類樹脂的比較例 2 和改質聚丙烯類樹脂的含量未達本發明範圍的比較例 6 和 7 的黏著劑組成物，黏著性變劣，更進而介電特性和耐焊錫熱性的至少一者劣化。不含環氧樹脂的比較例 3 的黏著劑組成物，黏著性和耐焊錫熱性也劣化。

【產業方面的可能應用】**【0102】**

本發明之黏著劑組成物，黏著性和在低溫的貯存安定性都良好，介電特性優良。又，使用此黏著劑組成物的附黏著劑層層積體，即使是基材膜很薄的情形時，也幾乎沒有翹曲，操作性能 (workability) 良好。因此，本發明之黏著劑組成物以及使用該黏著劑組成物的附黏著劑層層積體，在可撓性印刷電路板 (flexible printed circuits) 相關製品的製造上非常合適。

SN: 108107109

【發明申請專利範圍】 修正本

【第 1 項】係一種黏著劑組成物，

含有改質聚丙烯類（modified polypropylene）樹脂(A)、環氧樹脂(B)和未改質聚丙烯類樹脂(C)，

前述改質聚丙烯類樹脂(A)係將未改質聚丙烯類樹脂(D)以含有 α 、 β -不飽和羧酸（ α 、 β -unsaturated carboxylic acid）或其衍生物（derivative）的改質劑作接枝改質（graft-modified）所成的樹脂，

前述改質聚丙烯類樹脂(A)的含量，相對於前述黏著劑組成物的固體部分為 100 質量部分的話，係 10 質量部分以上；且，

前述未改質聚丙烯類樹脂(C)的含量，相對於前述黏著劑組成物的固體部分為 100 質量部分的話，係 20 質量部分以上 70 質量部分以下；

前述未改質聚丙烯類樹脂(C)的重量平均分子量（Mw）為 30,000 ~ 250,000，以此為特徵的黏著劑組成物。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，前述 α 、 β -不飽和羧酸的衍生物，係選自衣康酸酐（itaconic anhydride）、馬來酸酐（maleic anhydride）、烏頭酸酐（aconitic anhydride）和檸檬酸酐（citraconic anhydride）所成群類中至少 1 種。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之黏著劑組成物，源自前述 α 、 β -不飽和羧酸或其衍生物的接枝部分的含量比率，相對於前述改質聚丙烯類樹脂(A)為 100%質量比的話，係 0.1~20%質量比。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，前述環氧樹脂(B)係具有脂環（alicyclic）骨架結構的多官能基環氧樹脂。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，前述改質聚丙烯類樹脂(A)中的丙烯的共聚比（copolymerization ratio）是 70%質量比以下。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，前述未改質聚丙烯類樹脂(C)中的丙烯的共聚比是 70%質量比以下。

【第 7 項】如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，前述未改質聚丙烯類樹脂(C)和前述未改質聚丙烯類樹脂(D)，係選自乙烯-丙烯共聚物（ethylene-propylene copolymer）、丙烯-丁烯共聚物（propylene-butene copolymer）和乙烯

SN: 108107109

—丙烯—丁烯共聚物 (ethylene—propylene—butene copolymer) 所成群類中至少 1 種。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，含有抗氧化劑 (antioxidant)，以此為特徵的黏著劑組成物。

【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，更進一步含有有機溶劑，前述改質聚丙烯類樹脂(A)、前述環氧樹脂(B)和前述未改質聚丙烯類樹脂(C) 溶解於前述有機溶劑中。

【第 10 項】如申請專利範圍第 9 項所述之黏著劑組成物，

前述有機溶劑，含有脂環族碳氫化合物 (alicyclic hydrocarbon) 溶劑的甲基環己烷 (methylcyclohexane) 及／或環己烷 (cyclohexane)、和醇類 (alcohol) 溶劑，

相對前述有機溶劑為 100 質量部分的話，前述脂環族碳氫化合物溶劑的含量，係 20 質量部分以上 90 質量部分以下，

相對前述有機溶劑為 100 質量部分的話，前述醇類溶劑的含量，係 1 質量部分以上 20 質量部分以下。

【第 11 項】如申請專利範圍第 9 項所述之黏著劑組成物，係含有甲苯 (toluene) 作為特徵。

【第 12 項】如申請專利範圍第 9 項所述之黏著劑組成物，固體物部分的濃度，係 5%質量比以上 50%質量比以下。

【第 13 項】一種附黏著劑層層積體，具備如申請專利範圍第 1~12 項之任一項所述之黏著劑組成物所做成的黏著劑層、和黏接該黏著劑層至少一側的表面的基材膜；前述黏著劑層是 B 階段狀態，以此為特徵的附黏著劑層層積體。

【第 14 項】如申請專利範圍第 13 項所述之附黏著劑層層積體，前述基材膜，係選自聚醯亞胺膜 (polyimide film)、聚醚醚酮膜 (polyether ether ketone film; PEEK film)、聚苯硫醚膜 (polyphenylene sulfide film; PPS film)、芳綸膜 (Aramid film)、聚對苯二甲酸乙二酯膜 (polyethylene naphthalate film)、液晶聚合體膜 (liquid crystal polymer film)、聚對苯二甲酸乙二酯膜 (polyethylene terephthalate film; PET film)、聚乙烯膜 (polyethylene film)、聚丙烯膜 (polypropylene film)、有機矽剝離塗層紙 (silicone release treatment paper)、聚烯烴樹脂塗佈紙 (polyolefin resin coated paper)、聚甲基戊烯膜 (polymethylpentene film; TPX film)、氟素類樹脂膜、和銅箔所成群類至少 1 種。

SN: 108107109

【第 15 項】一種印刷電路板，含有如申請專利範圍第 1~12 項之任一項所述之黏著劑組成物所作成的黏著劑層。

【第 16 項】一種可撓性扁平電纜（flexible flat cable），含有如申請專利範圍第 1~12 項之任一項所述之黏著劑組成物所作成的黏著劑層。