



(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 I710617 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：108120014

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : C09J179/08 (2006.01)

C09J109/02 (2006.01)

C09J163/00 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/21 日本

2018-118142

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司(日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

日商日本美可多龍股份有限公司(日本) NIPPON MEKTRON, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：神田良輔 KANDA, RYOSUKE (JP)； 藺田遼 SONODA, RYO (JP)； 小柳英之 KOYANAGI, HIDEYUKI (JP)； 川楠哲生 KAWAKUSU, TETSUO (JP)； 岩崎真志 IWASAKI, MASASHI (JP)； 加藤高久 KATO, TAKAHISA (JP)； 海老原智 EBIHARA, SATOSHI (JP)； 大類學 OHRUI, MANABU (JP)； 鈴木源太郎 SUZUKI, GENTARO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201022312A

TW 201544568A

TW 201739889A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

含有丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂之黏接劑組成物

(57)摘要

本發明提供一種黏接劑組成物，其具有黏接性、絕緣可靠性、阻燃性、B 階段黏接劑薄膜脆化耐性，並改善加濕焊料耐熱性，且流出性、B 階段黏接劑薄膜暫時貼附性優異。一種黏接劑組成物，含有(A1)不含丙烯腈丁二烯橡膠之聚醯胺醯亞胺樹脂、(A2)丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂、及(B)每 1 分子中具有 2 個以上之環氧基之環氧樹脂，並形成均勻相；且(i)組成物中之 A1/A2 之質量比率為 0.1 以上 1.0 以下，(ii)組成物中之(A1 + A2)/B 之質量比率為 0.9 以上 3.6 以下，(iii)(A2)係以(a)具有酸酐基之多元羧酸衍生物、(b)異氰酸酯化合物或胺化合物、及(c)兩末端具有羧基之丙烯腈-丁二烯橡膠作為共聚成分之樹脂，令(A2)之來自全部酸成分之構成單元為 100mol %時，來自各酸成分之構成單元之比例為(a)90 ~ 99mol%、(c)1 ~ 5mol%。

The present invention aims to provide an adhesive composition which exhibits improved heat resistance to solder after moistening as well as excellent flowing-out property and excellent provisional-attaching property of adhesive film at B stage, while maintaining adhesiveness, insulation reliability, flame retardancy, and resistance to embrittlement of adhesive film at B stage.

According to the present invention, there is provided an adhesive composition comprising: (A1) polyamideimide resin containing no acrylonitrile butadiene rubber; (A2) polyamideimide resin

copolymerized with acrylonitrile butadiene rubber; and (B) epoxy resin having two or more epoxy groups per molecule, wherein (A1), (A2) and (B) form a uniform phase, wherein (i) mass ratio of (A1)/(A2) in the composition is 0.1 to 1.0; (ii) mass ratio of [(A1)+(A2)]/(B) in the composition is 0.9 to 3.6; (iii) (A2) is a resin containing, as copolymerization components, (a) polycarboxylic acid derivative having acid anhydride group, (b) isocyanate compound or amine compound, and (c) acrylonitrile butadiene rubber having carboxyl groups at both ends, and wherein a ratio of each constitution unit derived from each acid component is 90 to 99 mol% for (a), and 1 to 5 mol% for (c), provided that constitution units derived from total acid components of (A2) are taken as 100 mol%.



I710617

【發明摘要】

【中文發明名稱】 含有丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂之黏接劑組成物

【英文發明名稱】 ADHESIVE COMPOSITION COMPRISING POLYAMIDEIMIDE RESIN COPOLYMERIZED WITH ACRYLONITRILE BUTADIENE RUBBER

【中文】

本發明提供一種黏接劑組成物，其具有黏接性、絕緣可靠性、阻燃性、B階段黏接劑薄膜脆化耐性，並改善加濕焊料耐熱性，且流出性、B階段黏接劑薄膜暫時貼附性優異。一種黏接劑組成物，含有(A1)不含丙烯腈丁二烯橡膠之聚醯胺醯亞胺樹脂、(A2)丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂、及(B)每1分子中具有2個以上之環氧基之環氧樹脂，並形成均勻相；且(i)組成物中之A1/A2之質量比率為0.1以上1.0以下，(ii)組成物中之(A1 + A2)/B之質量比率為0.9以上3.6以下，(iii)(A2)係以(a)具有酸酐基之多元羧酸衍生物、(b)異氰酸酯化合物或胺化合物、及(c)兩末端具有羧基之丙烯腈-丁二烯橡膠作為共聚成分之樹脂，令(A2)之來自全部酸成分之構成單元為100mol%時，來自各酸成分之構成單元之比例為(a)90~99mol%、(c)1~5mol%。

【英文】

The present invention aims to provide an adhesive composition which exhibits improved heat resistance to solder after moistening as well as excellent flowing-out property and excellent provisional-attaching property of adhesive film at B stage,

while maintaining adhesiveness, insulation reliability, flame retardancy, and resistance to embrittlement of adhesive film at B stage.

According to the present invention, there is provided an adhesive composition comprising: (A1) polyamideimide resin containing no acrylonitrile butadiene rubber; (A2) polyamideimide resin copolymerized with acrylonitrile butadiene rubber; and (B) epoxy resin having two or more epoxy groups per molecule, wherein (A1), (A2) and (B) form a uniform phase, wherein (i) mass ratio of (A1)/(A2) in the composition is 0.1 to 1.0; (ii) mass ratio of [(A1)+(A2)]/(B) in the composition is 0.9 to 3.6; (iii) (A2) is a resin containing, as copolymerization components, (a) polycarboxylic acid derivative having acid anhydride group, (b) isocyanate compound or amine compound, and (c) acrylonitrile butadiene rubber having carboxyl groups at both ends, and wherein a ratio of each constitution unit derived from each acid component is 90 to 99 mol% for (a), and 1 to 5 mol% for (c), provided that constitution units derived from total acid components of (A2) are taken as 100 mol%.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 含有丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂之黏接劑組成物

【英文發明名稱】 ADHESIVE COMPOSITION COMPRISING
POLYAMIDEIMIDE RESIN COPOLYMERIZED WITH
ACRYLONITRILE BUTADIENE RUBBER

【技術領域】

【0001】

本發明關於含有丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂之黏接劑組成物，更詳細而言，係關於黏接性、耐熱性、絕緣性、柔軟性、阻燃性、流動性優異，且適於表覆層薄膜、黏接劑薄膜、3層覆銅疊層板等的黏接劑組成物。

【先前技術】

【0002】

一般而言，撓性印刷配線板(以下亦稱為FPC)適用在需要柔軟性或小空間性的電子設備之配線板材料、安裝用基板材料。例如廣泛使用於液晶顯示設備、電漿顯示器、有機EL顯示器等所使用的顯示裝置用器件安裝基板、智慧手機、平板終端設備、數位相機、可攜型遊戲機等的基板間中繼纜線、操作開關部基板。

【0003】

近年來，伴隨電子設備的小型化、薄型化、高功能化，電子電路的高整合化進一步進展，除要求FPC的小型化、薄型化外，將單層FPC利用層間黏接劑予以疊層而得之多層FPC的需求亦日益增加。故，對於使用在FPC之表覆層(以下亦

稱為CL)、層間的黏接劑，也要求更高程度的黏接性、絕緣可靠性、加濕焊料耐熱性等。

【0004】

作為用以改善加濕焊料耐熱性的策略，一般考慮使樹脂低極性化而減小樹脂組成物的吸水率。但是，使樹脂極性降低的話，對於電路材(銅箔)之黏接性會降低，故存在難以兼顧該等特性的問題。

【0005】

就使用於FPC的黏接劑而言，係藉由將液狀樹脂組成物塗布在脫模薄膜上並使溶劑揮發，而獲得B階段黏接劑薄膜，將其捲繞成輥狀，之後，從脫模薄膜暫時貼附至銅箔、聚醯亞胺薄膜等電路材料，並進行熱壓接而使用。

【0006】

故，在B階段黏接劑薄膜的捲繞步驟中，要求黏接劑薄膜具有不致產生破裂的柔軟性。又，將B階段黏接劑薄膜暫時貼附於電路材料時，藉由賦予B階段黏接劑薄膜暫時貼附性，能以捲對捲(roll to roll)進行FPC生產，可大幅改善生產性。另外，熱壓接步驟中要求黏接劑從CL端部流出的流出量小。

【0007】

就使用於CL、層間絕緣層的樹脂而言，有人提出耐熱性、絕緣性及耐藥品性優異，且可溶於溶劑的閉環型聚醯亞胺樹脂。但是，一般就僅由芳香族系單體聚合而成之全芳香族系聚醯亞胺系樹脂清漆的溶劑而言，係使用N-甲基-2-吡咯烷酮等高沸點溶劑，故乾燥/硬化時需要200°C以上之高溫長時間的硬化步驟，存在電子零件發生熱劣化的問題。

【0008】

另外，由於全芳香族系聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度一般較高，會有將黏接劑熱壓接於聚醯亞胺薄膜、銅箔等基材時的填埋性變差，黏接強度降低的問題。

【0009】

另一方面，為了解決該黏接性降低的問題，已揭示有聚矽氧烷改性聚醯亞胺系樹脂(例如，參照專利文獻1、2)。

【0010】

又，針對對於低沸點溶劑之溶劑溶解性改良，有人提出使溶劑溶解性優異之全芳香族系聚醯胺醯亞胺系樹脂和具有反應性官能基之丙烯腈丁二烯共聚合的方法(例如，參照專利文獻3)。

【0011】

但是，專利文獻1、2記載之聚矽氧烷改性聚醯亞胺系樹脂，係使用高價的具有二甲基矽氧烷鍵之二胺作為起始原料，經濟性差。另外，伴隨聚矽氧烷共聚量的增加，存在黏接性降低的問題。又，專利文獻3記載之聚醯胺醯亞胺樹脂，需要增加丙烯腈丁二烯的共聚量，其結果會有絕緣可靠性降低的疑慮。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0012】

[專利文獻1]日本特開平7-304950號公報

[專利文獻2]日本特開平8-333455號公報

[專利文獻3]日本特開2003-289594號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0013】

本發明係以該等習知技術之課題為背景而成，旨在提供一種黏接劑組成物，其具有與習知品同等之(1)黏接性、(2)絕緣可靠性、(3)阻燃性、(4)B階段黏接劑薄膜脆化耐性，並改善(5)加濕焊料耐熱性，且(6)流出性、(7)B階段黏接劑薄膜暫時貼附性優異；尤其旨在提供適合使用於具有層間絕緣層或黏接層之電子零件中的黏接劑組成物。

[解決課題之手段]

【0014】

本案發明人等為了達成上述目的而進行努力研究，結果發現以特定比例含有特定成分作為必要成分且形成均勻相的黏接劑組成物兼具上述(1)~(7)之特性，而完成了本發明。

【0015】

亦即，本發明具有下列(1)~(6)之構成。

(1)一種黏接劑組成物，其特徵為含有下列(A1)、(A2)及(B)作為必要成分並形成均勻相：

(A1)不含丙烯腈丁二烯橡膠之聚醯胺醯亞胺樹脂；

(A2)丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂；及

(B)每1分子中具有2個以上之環氧基之環氧樹脂；

且滿足下列(i)~(iii)之條件：

(i)組成物中之A1/A2之質量比率為0.1以上1.0以下；

(ii)組成物中之(A1 + A2)/B之質量比率為0.9以上3.6以下；

(iii)(A2)係以下列(a)、(b)、及(c)成分作為共聚成分之樹脂，令(A2)之來自全部酸成分之構成單元為100mol%時，來自各酸成分之構成單元的比例為(a)90~99mol%、(c)1~5mol%；

- (a)具有酸酐基之多元羧酸衍生物；
- (b)異氰酸酯化合物或胺化合物；
- (c)兩末端具有羧基之丙烯酸腈-丁二烯橡膠。

(2)如(1)之黏接劑組成物，其中，(a)成分之多元羧酸衍生物之價數為3價及/或4價，(c)成分之重量平均分子量為500~5000，且丙烯酸腈部位的比例為10~50質量%範圍。

(3)如(2)之黏接劑組成物，其中，(a)係具有芳香環之多元羧酸衍生物，(b)係具有芳香環之二異氰酸酯化合物或具有芳香環之二胺化合物。

(4)如(1)~(3)中任一項之黏接劑組成物，當經以170°C、3hr之條件熱硬化時，依下式求出之交聯點間分子量(Mc)為2000以下；

$$\text{交聯點間分子量(Mc)} = 3\rho RT \times 1000000 / E'$$

惟， $R = 8.31 [\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$ ， E' 、 T 係利用動態黏彈性測定求得， ρ 係利用比重測定求得。

(5)如(1)~(4)中任一項之黏接劑組成物，更含有磷系阻燃劑(C)。

(6)如(1)~(5)中任一項之黏接劑組成物，其依下式求出之數值為1.5以上7.0以下：

環氧樹脂固體成分(質量份)相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率×環氧當量[eq/t] / { 聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)固體成分(質量份)相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率×聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)之酸價[eq/t] + NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)固體成分(質量份)相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率×NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)之酸價[eq/t] + 具有苯酚性羥基之化合物固體成分相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率×苯酚性羥值[eq/t] }。

[發明之效果]

【0016】

本發明之黏接劑組成物具有與習知品同等之(1)黏接性、(2)絕緣可靠性、(3)阻燃性、(4)B階段黏接劑薄膜脆化耐性，並改善(5)加濕焊料耐熱性，且(6)流出性、(7)B階段黏接劑薄膜暫時貼附性優異，故可理想地使用於具有層間絕緣層或黏接層之電子零件中。

【實施方式】

【0017】

以下，對本發明之黏接劑組成物進行詳述。本發明之黏接劑組成物係以特定比例含有特定成分作為必要成分，並形成均勻相的樹脂組成物，含有不含丙烯腈丁二烯橡膠之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)、每1分子中具有2個以上之環氧基之環氧樹脂(B)，宜更含有磷系阻燃劑(C)。

【0018】

<聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)>

本發明之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)，只要可達成本發明之目的，則無特別限定，宜為以(a)具有酸酐基之3價及/或4價多元羧酸衍生物、(b)異氰酸酯化合物或胺化合物作為共聚成分之樹脂。本發明之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)，宜為T_g為160℃以上之樹脂。

【0019】

本發明之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)，係不含丙烯腈丁二烯橡膠之聚醯胺醯亞胺樹脂，因此，耐熱性、絕緣可靠性優異。另外，聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)藉由與後述丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)相容並形成均勻相，可改善丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)之絕緣可靠性。另外，由於成為與

係硬化劑之環氧樹脂(B)之交聯點的酸價高，熱硬化後之塗膜之交聯密度變高，可改善加濕焊料耐熱性。又，藉由 T_g 為 160°C 以上，亦可抑制熱壓接時的流出。

【0020】

另外，聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、(A2)和環氧樹脂(B)交聯時，會生成羥基。尤其聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)由於成為與環氧樹脂(B)之交聯點的酸價高，熱硬化時會生成更多的羥基。該羥基會使與ACF之親和性改善，故聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)可提高ACF密接性。

【0021】

黏接劑組成物之形態為均勻相抑或為相分離，可藉由利用日本電子製JEM2100穿透式電子顯微鏡於加速電壓 200kV 條件下觀察經預先處理之黏接劑組成物時的區域大小，以如下方式來進行判斷。

均勻相：黏接劑組成物不含 $0.1\mu\text{m}$ 以上之區域。

相分離：黏接劑組成物包含 $0.1\mu\text{m}$ 以上之區域。

【0022】

在黏接劑組成物中之A1/A2之重量比率為0.1以上1.0以下之條件下，黏接劑組成物形成海島的相分離結構時，島成分包含不含丙烯腈丁二烯橡膠之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)，而海成分包含丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)。故，黏接劑組成物之形態取決於不含丙烯腈丁二烯橡膠之(A1)與含有丙烯腈丁二烯橡膠之聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)的相容性，(A2)中含有的丙烯腈丁二烯橡膠之質量越少，或A1/A2之質量比率越小，則(A1)與(A2)之相容性越改善，黏接劑組成物越容易形成均勻相。

【0023】

聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)，如上述宜為玻璃轉移溫度為 160°C 以上之樹脂，為令來自全部酸成分之構成單元為100莫耳%時具有芳香環之多元羧酸的酸酐為90

莫耳%以上的樹脂較佳。就聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)的摻含量而言，相對於丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)100質量份，宜為10~99質量份，更佳為20~90質量份。亦即，組成物中之A1/A2之質量比率宜為0.1以上1.0以下，更佳為0.2以上0.9以下。摻含量少於上述時，難以獲得流出減少、加濕焊料改善效果，多於上述時，黏接性會降低。關於相容性，若因相容性降低而導致黏接劑組成物形成海島的相分離結構的話，會難以獲得丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)之絕緣可靠性改良效果。

【0024】

<丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)>

本發明之丙烯腈丁二烯橡膠(以下亦稱為NBR)共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)，係以(a)具有酸酐基之多元羧酸衍生物、(b)異氰酸酯化合物或胺化合物、及(c)兩末端具有羧基之丙烯腈丁二烯橡膠作為共聚成分的樹脂。

【0025】

<(a)具有酸酐基之多元羧酸衍生物>

構成本發明之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)的(a)成分，係會與異氰酸酯成分或胺成分反應而形成聚醯亞胺系樹脂的具有酸酐基之多元羧酸衍生物(以下，亦簡稱為(a)成分。)，例如可使用芳香族多元羧酸衍生物、脂肪族多元羧酸衍生物或脂環族多元羧酸衍生物。又，多元羧酸衍生物之價數並無特別限定，一般而言可為3價及/或4價。

【0026】

芳香族多元羧酸衍生物並無特別限定，例如可列舉：偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、乙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、丙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、1,4-丁烷二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、六亞甲基二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、聚乙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、聚丙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯等伸烷二醇雙脫水偏苯三甲

酸酯、3,3'-4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3'-4,4'-聯苯四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、間三聯苯-3,3'、4,4'-四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(2,3-或3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-或3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙[4-(2,3-或3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙[4-(2,3-或3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、或1,3-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷二酐等。

【0027】

脂肪族或脂環族多元羧酸衍生物並無特別限定，例如可列舉：丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、戊烷-1,2,4,5-四羧酸二酐、環丁烷四羧酸二酐、六氫均苯四甲酸二酐、環己-1-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、3-乙基環己-1-烯-3-(1,2),5,6-四羧酸二酐、1-甲基-3-乙基環己烷-3-(1,2),5,6-四羧酸二酐、1-甲基-3-乙基環己-1-烯-3-(1,2),5,6-四羧酸二酐、1-乙基環己烷-1-(1,2),3,4-四羧酸二酐、1-丙基環己烷-1-(2,3),3,4-四羧酸二酐、1,3-二丙基環己烷-1-(2,3),3-(2,3)-四羧酸二酐、二環己基-3,4,3',4'-四羧酸二酐、雙環[2,2,1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、1-丙基環己烷-1-(2,3),3,4-四羧酸二酐、1,3-二丙基環己烷-1-(2,3),3-(2,3)-四羧酸二酐、二環己基-3,4,3',4'-四羧酸二酐、雙環[2,2,1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、雙環[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、雙環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、或六氫偏苯三甲酸酐等。

【0028】

該等具有酸酐基之多元羧酸衍生物可單獨使用，亦可將2種以上組合使用。考慮加濕焊料耐熱性、黏接性、溶解性、成本面等的話，宜為均苯四甲酸酐、偏苯三甲酸酐、乙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、3,3'-4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐，為偏苯三甲酸酐、乙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯更佳。

【0029】

聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)或NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)中之(a)成分的共聚量，令反應對象之全部酸成分為100莫耳%時，須為90莫耳%以上，宜為91莫耳%以上。未達上述範圍的話，會有無法獲得加濕焊料耐熱性、絕緣可靠性的情況。就(a)成分之共聚量的上限而言，兼顧到(c)成分的話最大為99莫耳%。

【0030】

<(b)異氰酸酯化合物或胺化合物>

構成本發明之NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)的(b)成分，只要是異氰酸酯化合物或胺化合物(以下，亦簡稱為(b)成分。)，則無特別限定，例如可列舉芳香族多異氰酸酯、脂肪族多異氰酸酯或脂環族多異氰酸酯、或對應於該等的多元胺。可理想地使用芳香族多異氰酸酯、或芳香族多元胺。芳香族多異氰酸酯並無特別限定，例如可列舉：二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二甲基二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二乙基二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二甲氧基二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷-3,3'-二異氰酸酯、二苯基甲烷-3,4'-二異氰酸酯、二苯醚-4,4'-二異氰酸酯、二苯甲酮-4,4'-二異氰酸酯、二苯砜-4,4'-二異氰酸酯、2,4-二異氰酸甲苯酯、2,6-二異氰酸甲苯酯、二異氰酸間二甲苯酯、二異氰酸對二甲苯酯、萘-2,6-二異氰酸酯、4,4'-[2,2-雙(4-苯氧基苯基)丙烷]二異氰酸酯、3,3'或2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-或2,2'-二乙基聯苯-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基聯苯-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二乙氧基聯苯-4,4'-二異氰酸酯等。考慮耐熱性、密接性、溶解性、成本面等的話，宜為二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、2,4-二異氰酸甲苯酯、二異氰酸間二甲苯酯、3,3'-或2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二異氰酸酯，為3,3'-二甲基聯苯-4,4'-二異氰酸酯、2,4-

二異氰酸甲苯酯更佳。該等可單獨使用或將2種以上併用。又，使用芳香族多元胺時，可使用對應於上述芳香族多異氰酸酯的多元胺。

【0031】

<(c)兩末端具有羧基之丙烯腈丁二烯橡膠>

構成本發明之NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)的(c)成分，只要是兩末端具有羧基之NBR(以下，亦簡稱為(c)成分。)，則無特別限定。(c)成分係作為賦予NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)黏接性等的可撓性成分而進行共聚。

【0032】

(c)成分之重量平均分子量宜為500~5000，更佳為1000~4500，尤佳為1500~4000。分子量過低時，會有黏接性、可撓性降低的情況，過高時，會由於反應性降低而難以共聚。

【0033】

(c)成分中之丙烯腈部位的比例宜為10~50質量%，更佳為15~45質量%，尤佳為20~40質量%。丙烯腈部位過少的話，會由於相容性降低而難以共聚，過多的話，會有絕緣可靠性降低的情況。

【0034】

NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)中之(c)成分的共聚量，相對於全部酸成分須為1~5mol%，宜為2~4.8mol%，更佳為3~4.6mol%。(c)成分之共聚量過少時，會有黏接性、可撓性降低的情況，過多時，會有絕緣可靠性降低之虞。

【0035】

又，黏接劑組成物中之(c)成分的質量比率，相對於黏接劑固體成分宜為5~13質量%，更佳為6~12質量%。(c)成分之質量比率過少時，會有黏接性、可撓性降低的情況，過多時，會有絕緣可靠性降低的情況。

【0036】

作為(c)成分的市售品，例如可列舉CVC Thermoset Specialties公司的Hypro(商標名)的CTBN系列等。

【0037】

<其他酸成分>

在不損及目的性能的範圍內，亦可視需要使本發明之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)進一步和脂肪族、脂環族、或芳香族多元羧酸類共聚。作為脂肪族二羧酸，例如可列舉琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二酸、十二烷二酸、二十烷二酸、2-甲基琥珀酸、2-甲基己二酸、3-甲基己二酸、3-甲基戊烷二羧酸、2-甲基辛烷二羧酸、3,8-二甲基癸烷二羧酸、3,7-二甲基癸烷二羧酸、9,12-二甲基二十烷二酸、富馬酸、馬來酸、二聚酸、氫化二聚酸等，作為脂環族二羧酸，例如可列舉1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、4,4'-二環己基二羧酸等，作為芳香族二羧酸，例如可列舉間苯二甲酸、對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二羧酸、氧基二苯甲酸、二苯乙烯二羧酸(stilbenedicarboxylic acid)等。該等二羧酸類可單獨使用，亦可將二種以上組合使用。考慮耐熱性、密接性、溶解性、成本面等的話，宜為癸二酸、1,4-環己烷二羧酸、二聚酸、或間苯二甲酸。

【0038】

又，除(c)成分外，在不損及目的性能的範圍內，亦可視需要進一步使其他可撓性成分共聚合。例如可列舉：脂肪族/芳香族聚酯二醇類(東洋紡(股)製，商品名VYLON(註冊商標)200)、脂肪族/芳香族聚碳酸酯二醇類(大賽璐化學工業(股)製，商品名PLACCEL(註冊商標)-CD220；可樂麗(股)製，商品名C-2015N等)、聚己內酯二醇類(大賽璐化學工業(股)製，商品名PLACCEL(註冊商標)-220等)、羧基改性丙烯腈丁二烯橡膠類(CVC Thermoset Specialties公司製，商品名

HyproCTBN1300×13等)、如聚二甲基矽氧烷二醇、聚甲基苯基矽氧烷二醇、羧基改性聚二甲基矽氧烷類的聚矽氧烷衍生物等。

【0039】

作為製造聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)的方法，有如下公知的方法：由具有酸酐基之多元羧酸成分((a)成分)、兩末端具有羧基之酸成分((c)成分)與異氰酸酯成分((b)成分)製造的方法(異氰酸酯法)；或使具有酸酐基之多元羧酸成分((a)成分)、兩末端具有羧基之酸成分((c)成分)和胺成分((b)成分)反應而製成醯胺酸，然後予以閉環的方法(直接法)等。工業上異氰酸酯法係有利。

【0040】

異氰酸酯法的情形，就(a)成分、(b)成分、及(c)成分的摻合量而言，酸酐基數+羧基數之合計與異氰酸酯基數的比率，宜為異氰酸酯基數/(酸酐基數+羧基數)=0.8~1.2。上述比率未達0.8的話，會有難以提高聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺(A2)之分子量，塗膜變脆的情況。又，高於1.2時，會有聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺(A2)之黏性變高，塗布黏接劑溶液時勻塗性惡化的情況。

【0041】

本發明中使用之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)之聚合反應，宜藉由在1種以上之有機溶劑的存在下，例如異氰酸酯法中邊將游離產生的二氧化碳從反應系除去邊進行加熱縮合來實施。

【0042】

就聚合溶劑而言，只要是與異氰酸酯之反應性低者則可使用，例如宜為不含胺等鹼性化合物的溶劑。作為如此之溶劑，例如可列舉：甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、環己烷、異佛酮、二乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇甲醚

乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異戊酯、乳酸乙酯、丙酮、甲乙酮、環己酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、氯仿及二氯甲烷等。

【0043】

考量乾燥時之揮發性與聚合物聚合性、溶解性良好程度的方面，聚合溶劑宜為N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、 γ -丁內酯。更佳為N,N-二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯。

【0044】

併用N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮等時，由於沸點高，故就溶劑乾燥性的觀點，而且由於表面張力大，故就防止塗覆時之眼孔(eye hole)的觀點，相對於黏接劑中含有的全部溶劑量，該等高沸點溶劑之質量比率宜為20質量%以下。

【0045】

就溶劑的使用量而言，宜為生成之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)的0.8~5.0倍(質量比)，為0.9~2.0倍更佳。使用量未達上述範圍的話，會有合成時之黏度過高，因不能攪拌而導致合成變得困難的傾向，超過上述範圍的話，會有反應速度降低的傾向。

【0046】

異氰酸酯法的情形，反應溫度宜為60~200°C，為100~180°C更佳。反應溫度未達上述範圍的話，反應時間會變得過長，超過上述範圍的話，會有反應中發生單體成分之分解的情況。又，容易發生三維化反應而產生凝膠化。反應溫

度亦可分多階段進行。反應時間可根據批次的規模、所採用的反應條件、特別是反應濃度來適當選擇。

【0047】

異氰酸酯法的情形，為了促進反應，亦可在三乙胺、二甲基吡啶、甲基吡啶、三乙二胺(1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷)、DBU(1,8-二氮雜雙環[5,4,0]-7-十一烯)等胺類、甲醇鋰、甲醇鈉、乙醇鈉、丁醇鉀、氟化鉀、氟化鈉等鹼金屬、鹼土金屬化合物或鈦、鈷、錫、鋅、鋁等金屬、半金屬化合物等觸媒的存在下進行。

【0048】

<聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)之製造>

聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)可利用以往公知的方法製造，例如可使(a)成分與(b)成分進行縮合反應(聚醯亞胺化)而獲得。以下，例示本發明之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)之製造方法，但本發明並不限定於此。

【0049】

在反應容器中加入(a)成分、(b)成分、聚合觸媒、聚合溶劑並溶解後，於氮氣流下邊攪拌邊在80~190℃，宜為100~160℃使其反應5小時以上，然後以聚合溶劑稀釋至適當的溶劑黏度，並進行冷卻，藉此，可獲得目的之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)。

【0050】

本發明之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)宜於30℃具有相當於0.2~0.4dl/g之對數黏度的分子量，更佳為具有相當於0.3~0.35dl/g之對數黏度的分子量。對數黏度未達上述範圍的話，會有B階段黏接劑薄膜脆化的情況。另一方面，超過上述範圍的話，會有成為與環氧樹脂(B)之交聯點的酸價降低的疑慮，或會有與NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)之相容性降低之虞。

【0051】

<NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)之製造>

NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)可利用以往公知的方法製造，例如可使(a)成分與(b)成分、(c)成分進行縮合反應(聚醯亞胺化)而獲得。以下，例示本發明之NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)之製造方法，但本發明並不限定於此。

【0052】

在反應容器中加入(a)成分、(b)成分、(c)成分、聚合觸媒、聚合溶劑並溶解後，於氮氣流下邊攪拌邊在80~190℃，宜為在100~160℃使其反應5小時以上，然後以聚合溶劑稀釋至適當的溶劑黏度，並進行冷卻，藉此，可獲得目的之NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)。

【0053】

本發明之NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)宜於30℃具有相當於0.3~1.5dl/g之對數黏度的分子量，更佳為具有相當於0.4~1.0dl/g之對數黏度的分子量。對數黏度未達上述範圍的話，會有B階段黏接劑薄膜脆化的情況。又，另一方面，超過上述範圍的話，會變得難以溶解於溶劑，聚合中容易發生不溶化。又，會有清漆的黏度變高，操作變困難的情況。

【0054】

本發明之NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)之玻璃轉移溫度宜為50℃以上，更佳為100℃以上。未達50℃的話，會有加濕焊料耐熱性降低之虞。考量在一般的壓製層合溫度條件下須賦予黏接性的方面，上限宜為160℃以下。

【0055】

<環氧樹脂(B)成分>

就本發明之環氧樹脂(B)而言，只要是每1分子中具有2個以上之環氧基之環氧樹脂，則無特別限定。環氧樹脂(B)並無特別限定，例如可利用聚矽氧、胺甲酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺等進行改性，亦可在分子骨架內含有硫原子、氮原子

等。例如可列舉：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、或將該等予以氫化而得者、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等環氧丙醚系環氧樹脂、六氫鄰苯二甲酸環氧丙酯、二聚酸環氧丙酯等環氧丙酯系環氧樹脂、環氧化聚丁二烯、環氧化大豆油等線狀脂肪族環氧樹脂等。作為該等的市售品，例如可列舉：三菱化學(股)製的商品名jER828、1001等雙酚A型環氧樹脂、新日鐵住金化學(股)製的商品名ST-2004、2007等氫化雙酚A型環氧樹脂、DIC(股)製的EXA-9726、新日鐵住金化學(股)製的商品名YDF-170、2004等雙酚F型環氧樹脂、三菱化學(股)製的商品名jER152、154、陶氏化學公司製的商品名DEN-438、DIC(股)製的商品名HP7200、HP7200H等苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、新日鐵住金化學(股)製的商品名YDCN-700系列、日本化藥(股)製的商品名EOCN-125S、103S、104S等甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、新日鐵住金化學(股)製的商品名YD-171等可撓性環氧樹脂、三菱化學(股)製的商品名Epon1031S、Ciba Specialty Chemicals(股)製的商品名ARALDITE 0163、Nagase ChemteX(股)製的商品名Denacol EX-611、EX-614、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321等多官能環氧樹脂、三菱化學(股)製的商品名Epikote604、新日鐵住金化學(股)製的商品名YH-434、Ciba Specialty Chemicals(股)製的商品名ARALDITE PT810等含雜環之環氧樹脂、大賽璐化學工業(股)製的商品名CELLOXIDE2021、EHPE3150、UCC公司製的ERL4234等脂環族環氧樹脂、DIC(股)製的商品名EPICLON EXA-1514等雙酚S型環氧樹脂、日產化學工業(股)製的TEPIC等異氰尿酸三環氧丙酯、三菱化學(股)製的商品名YX-4000等聯二甲酚型環氧樹脂、三菱化學(股)製的商品名YL-6056等雙酚型環氧樹脂等，該等可單獨使用，亦可將多種組合使用。

【0056】

又，環氧樹脂(B)一般在其製造過程中會含有為雜質的氯。但是，考量減低環境負荷的觀點，尋求降低鹵素量，又，已知氯特別是水解性氯多的話，絕緣性會降低。故，環氧樹脂(B)中含有的總氯量宜為2000ppm以下，更佳為1500ppm以下，尤佳為1000ppm以下。又，黏接劑之非揮發性成分中之總氯量宜為500ppm以下。

【0057】

該等環氧樹脂之中，考量賦予B階段黏接劑薄膜暫時貼附性的觀點，(B1)宜為於室溫係液狀的環氧樹脂，為於室溫係液狀且每1分子中具有2個以上之環氧基的環氧樹脂更佳。環氧樹脂(B1)之示例可列舉雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂。又，為了提高熱硬化後之塗膜之交聯密度，可使用於室溫係固體的環氧樹脂(B2)。(B2)宜為於室溫係固體且每1分子中具有2個以上之環氧基的環氧樹脂，為於室溫係固體且每1分子中具有多於2個之環氧基的環氧樹脂更佳。多官能環氧樹脂(B2)之示例可列舉官能基數多的苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂。(B1)與(B2)中之任一者宜於每1分子中具有2個以上之環氧基，(B1)、(B2)均於每1分子中具有2個以上之環氧基更佳。

【0058】

提高熱硬化後之塗膜之交聯密度，可藉由抑制加濕焊料耐熱性評價中之吸濕條件(溫度40°C、濕度80%RH、2天)下之塗膜的吸水性，使經以170°C、3hr之條件熱硬化時依下式求出之交聯點間分子量成為2000以下來實現，藉此，可改善加濕焊料耐熱性。交聯點間分子量的下限並無特別限定，一般為約300。

$$\text{交聯點間分子量}(M_c) = 3\rho RT \times 1000000/E'$$

惟， $R = 8.31[\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$ ， E' 、 T 係利用動態黏彈性測定求得， ρ 係利用比重測定求得。

【0059】

1分子中具有多於2個之環氧基的多官能環氧樹脂(B2)的環氧基的上限並無特別限制，考量市售品一般為12個以下的方面，環氧基的上限為12個。

【0060】

就環氧樹脂(B)而言，在組成物中併用於室溫係液狀之環氧樹脂(B1)與1分子中具有多於2個之環氧基的多官能環氧樹脂(B2)的比率，考量賦予暫時貼附性的觀點，按質量比率計 $B1/(B1 + B2)$ 宜為0.6以上，為0.65以上更佳。質量比率的上限並無特別限制，為1.0。

【0061】

本發明中使用之環氧樹脂(B)，亦可更含有1分子中僅具有1個環氧基之環氧化合物作為稀釋劑。

【0062】

就本發明之黏接劑組成物而言，為了賦予B階段黏接劑薄膜暫時貼附性，且提高熱硬化後之塗膜之交聯密度，並改善加濕焊料耐熱性、絕緣可靠性， $(A1 + A2)/B$ 之質量比率係重要。 $(A1 + A2)/B$ 宜為0.9以上3.6以下，為1.0以上3.5以下更佳。質量比率未達上述範圍的話，熱硬化後之塗膜之交聯密度變低，加濕焊料耐熱性、絕緣可靠性變得不充分，超過上述範圍的話，B階段黏接劑薄膜暫時貼附性變得不充分，故不佳。

【0063】

又，併用具有苯酚性羥基之磷系阻燃劑等時，具有苯酚性羥基之化合物和聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)同樣，係作為環氧樹脂(B)之熱硬化劑發揮作用。故，可提高熱硬化後之塗膜之交聯密度，並改善加濕焊料耐熱性、絕緣可靠性。併用具有苯酚性羥基之磷系阻燃劑時，環氧樹脂(B)之使用量需考慮係熱硬化性樹脂之環氧樹脂(B)中之環氧基之總量和與環氧基反應之熱硬化劑(A1)、(A2)之酸價+具有苯酚性羥基之化合物之羥基之合計的平衡

而決定。因此，依下式求出之數值宜為1.5~7.0，為2.0~6.0更佳。該數值未達上述範圍時，會因環氧樹脂(B)不足，而有熱硬化劑之一部分在熱硬化後仍以未反應之狀態殘存的疑慮，另一方面，超過上述範圍時，會有過量分的環氧樹脂(B)在熱硬化後仍以未反應之狀態殘存的疑慮。熱硬化後之塗膜之交聯密度變低的話，會有加濕焊料耐熱性、絕緣可靠性降低的情況。

環氧樹脂固體成分(質量份)相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率 \times 環氧當量[eq/t]/{聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)固體成分(質量份)相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率 \times 聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)之酸價[eq/t]+NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)固體成分(質量份)相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率 \times NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)之酸價[eq/t]+具有苯酚性羥基之化合物固體成分相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率 \times 苯酚性羥值[eq/t]}

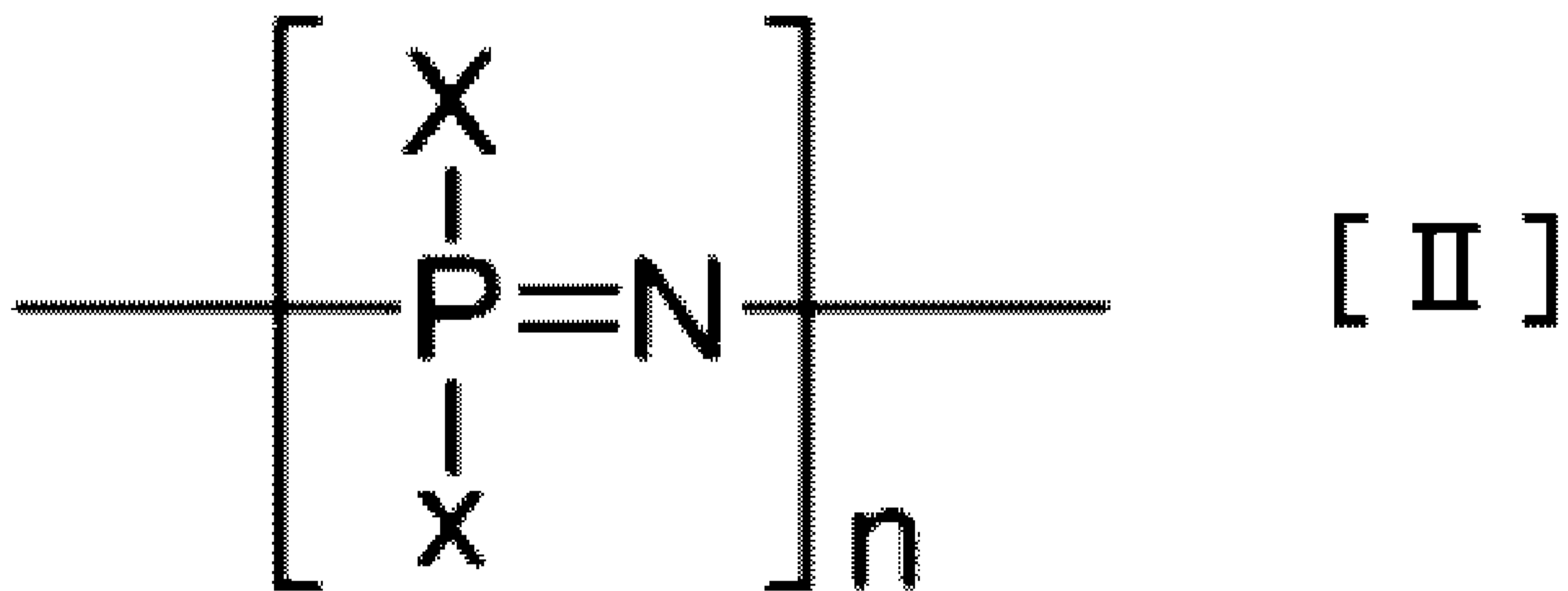
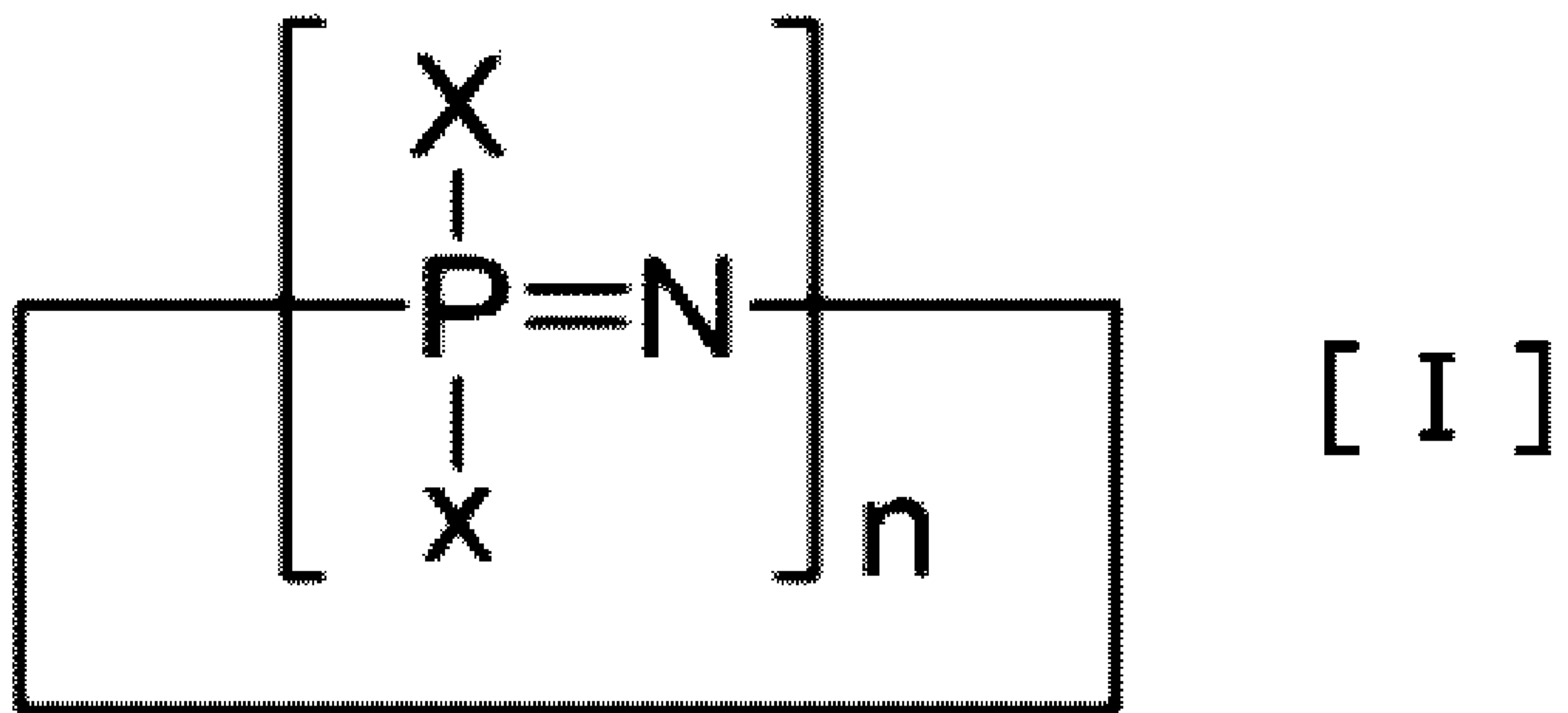
【0064】

<磷系阻燃劑(C)成分>

本發明之黏接劑組成物宜更摻合磷系阻燃劑(C)。藉由摻合磷系阻燃劑(C)，可改善黏接劑的阻燃性。就磷系阻燃劑(C)而言，只要是結構中含有磷原子者，則無特別限定，考量耐水解性、耐熱性、滲出的方面，宜為磷腈(phosphazene)、或次磷酸衍生物。該等可單獨使用或將2種以上組合使用。

【0065】

磷腈化合物可為下列通式[I]或通式[II]表示者(式中，X可相同也可不同，表示氫、羥基、胺基、烷基、芳基、有機基，就有機基而言，例如可列舉醇基、苯氧基、烯丙基、氰基苯氧基、羥基苯氧基等，n為3~25之整數)。



【0066】

作為該等磷腈化合物的市售品，例如可列舉：環狀苯氧基磷腈(大塚化學(股)製，商品名：SPB-100、SPE-100)、環狀氰基苯氧基磷腈(伏見製藥所(股)製，商品名：FP-300)、環狀羥基苯氧基磷腈(大塚化學(股)製，商品名：SPH-100)等。該等係以 $n=3$ 者為主成分，且具有3個會與環氧基反應之官能基者。又，不具有會與環氧樹脂(B)反應之官能基的磷腈，會有隨時間經過發生滲出，於嚴酷的使用條件下受到水解等的影響而有游離磷溶出，電絕緣性降低的情況。因此，宜為具有會與環氧樹脂(B)反應之官能基的反應型磷腈。具體而言，可列舉具有苯酚性羥基之環狀羥基苯氧基磷腈等。

【0067】

次膦酸衍生物宜為菲型的次膦酸衍生物，例如可列舉：9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(三光(股)製，商品名：HCA)、10-苄基-10-氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(三光(股)製，商品名：BCA)、10-(2,5-二羥基苯基)-10-H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(三光(股)製，商品名HCA-HQ)等。上述次膦酸衍生物之中，HCA與環氧樹脂(B)具有反應性，但會有發生滲出，耐高溫高濕性差的情況，故須考慮性能而適當地選擇其摻含量。除上述磷化合物外，在不損及阻燃性、焊料耐熱性、滲出的範圍內，亦可視需要單獨使用其他磷化合物或將2種以上組合使用。

【0068】

就磷系阻燃劑(C)而言，宜併用(i)不具有會與環氧基反應之官能基的磷系阻燃劑、和(ii)具有2個以上，尤其具有3個會與環氧基反應之官能基的磷系阻燃劑。(i)與(ii)之磷系阻燃劑的比例，按質量比計為宜為1：9~9：1，更佳為2：8~8：2。(i)之磷系阻燃劑多的話，會有絕緣可靠性降低之虞，(ii)之磷系阻燃劑多的話，會有黏接性降低的情況。

【0069】

(i)不具有會與環氧基反應之官能基的磷系阻燃劑，於熱硬化時不會被納入到交聯結構中，故具有賦予熱硬化後之黏接劑柔軟性的功能。例如，前述環狀苯氧基磷腈(大塚化學(股)製，商品名：SPB-100、SPE-100)、環狀氰基苯氧基磷腈(伏見製藥所(股)製，商品名：FP-300)、10-苄基-10-氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(三光(股)製，商品名：BCA)、磷酸酯系(大八化學製，商品名：PX-200)等屬於這一類。(ii)具有2個以上之會與環氧基反應之官能基的磷系阻燃劑，於熱硬化時會被納入到交聯結構中，而具有抑制滲出，且不會使耐熱性降低的功能。例如，前述環狀羥基苯氧基磷腈(大塚化學(股)製，商品名：SPH-100)、10-(2,5-

二羥基苯基)-10-H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(三光(股)製，商品名HCA-HQ)等屬於這一類。此處，與環氧基反應之官能基為1個者，會成為交聯結構之末端並切斷網絡，故會有不使(ii)之耐熱性降低的效果變得不充分的可能性。

【0070】

就本發明中使用之磷系阻燃劑(C)的摻合量而言，宜以使黏接劑固體成分之含磷率成為1.1~5.0的量使用，成為1.2~4.0更佳。黏接劑固體成分之含磷率未達上述範圍時，會有阻燃性降低之虞，超過上述範圍時，會有B階段黏接劑薄膜脆化耐性降低的情況。

【0071】

<其他摻合成分>

本發明之黏接劑組成物中，除添加前述聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)、環氧樹脂(B)及磷系阻燃劑(C)外，為了進一步改善密接性、耐藥品性、耐熱性等特性，還可添加硬化促進劑(聚合觸媒)。本發明中使用之硬化促進劑，只要是可促進上述聚醯胺醯亞胺樹脂(A)、環氧樹脂(B)之硬化反應者，則無特別限制。

【0072】

作為如此之硬化促進劑之具體例，例如可列舉：四國化成工業(股)製2MZ、2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZ等咪唑衍生物、乙醯胍胺(acetoguanamine)、苯并胍胺等胍胺類、二胺基二苯基甲烷、間苯二胺、間二甲苯二胺、二胺基二苯砒、二氰二胺(dicyandiamide)、尿素、尿素衍生物、三聚氰胺、多元醯肼等多元胺類、該等的有機酸鹽及/或環氧加成物、三氟化硼的胺錯合物、乙基二胺基-S-三吡、2,4-二胺基-S-三吡、2,4-二胺基-6-二甲苯基-S-三吡

等三吡啶衍生物類、三甲胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛胺、N-苄基二甲胺、吡啶、N-甲基咪啉、六(N-甲基)三聚氰胺、2,4,6-參(二甲基胺基苯酚)、四甲基胍、DBU(1,8-二氮雜雙環[5,4,0]-7-十一烯)、DBN(1,5-二氮雜雙環[4,3,0]-5-壬烯)等三級胺類、該等的有機酸鹽及/或四苯基硼酸鹽、聚乙烯基苯酚、聚乙烯基苯酚溴化物、三丁基磷、三苯基磷、參-2-氰基乙基磷等有機磷類、三正丁基(2,5-二羥基苯基)溴化磷、十六基三丁基氯化磷、四苯基磷四苯基硼酸鹽等四級磷鹽類、苄基三甲基氯化銨、苯基三丁基氯化銨等四級銨鹽類；前述多元羧酸的酸酐、二苯基鎳四氟硼酸鹽、三苯基銻六氟銻酸鹽、2,4,6-三苯基硫哌喃六氟磷酸鹽、Irgacure 261(Ciba Specialty Chemicals(股)製)、Optomer-SP-170(ADEKA(股)製)等光陽離子聚合觸媒；苯乙烯-馬來酸酐樹脂、苯基異氰酸酯與二甲胺之等莫耳反應產物、二異氰酸甲苯酯、異佛酮二異氰酸酯等有機多異氰酸酯與二甲胺之等莫耳反應產物等。該等可單獨使用或將2種以上組合使用。宜為具有潛在硬化性之硬化促進劑，可列舉DBU、DBN的有機酸鹽及/或四苯基硼酸鹽、光陽離子聚合觸媒等。

【0073】

就硬化促進劑的使用量而言，令聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)+NBR共聚合聚醯胺醯亞胺(A2)之合計為100質量份時，宜為0~20質量份。超過20質量份的話，會有樹脂組成物之保存穩定性、加濕焊料耐熱性降低的情況。

【0074】

本發明之黏接劑組成物中，在不損及本發明之效果的範圍內，為了提高熱硬化後之塗膜之交聯密度，改善絕緣可靠性、加濕焊料耐熱性，可添加具有苯酚性羥基之化合物。就具有苯酚性羥基之化合物而言，只要是結構中含有苯酚性羥基者，則無特別限定。考量溶劑溶解性、與聚醯胺醯亞胺樹脂之相容性的觀點，宜為苯酚性羥基濃度高的化合物。

【0075】

作為該等化合物的市售品，例如可列舉：旭有機材工業(股)製EP4020G、EP4050G、EP4080G、EPR5010G、EPR5030G、EP6050G、YASUHARA CHEMICAL(股)製YS Polystar K125、K140、G125、G150、明和化成(股)製MEHC-7800等級、MEHC-7851等級、MEHC-7841等級、MEH-8000等級、MEH-7000、MEH-7600系列、MEH-7500系列、DL-系列、H-4、HF-1M、HF-3M、HF-4M、XMEH-001-01、XMEH-002-01、XMEH-003-01、田岡化學工業公司製SUMIKANOL 610、荒川化學工業公司製Tamanol 1010R、Tamanol 100S、Tamanol 510、Tamanol 7509、Tamanol 7705、昭和電工公司製Shonol CKM-1634、Shonol CKM-1636、Shonol CKM-1737、Shonol CKM-1282、Shonol CKM-904、Shonol CKM-907、Shonol CKM-908、Shonol CKM-983、Shonol CKM-2400、Shonol CKM-941、Shonol CKM-2103、Shonol CKM-2432、Shonol CKM-5254、BKM-2620、BRP-5904、RM-0909、BLS-2030、BLS-3574、BLS-3122、BLS-362、BLS-356、BLS-3135、CLS-3940、CLS-3950、BRS-356、BRS-621、BLL-3085、BRL-113、BRL-114、BRL-117、BRL-134、BRL-274、BRL-2584、BRL-112A、BRL-120Z、CKS-3898、Schenectady Chemicals公司製SP-460B、SP-103H、HRJ-1367、群榮化學工業公司製RESITOP PL2211、住友電木公司製PR-HF-3、PR-53194、PR-53195、Fudow公司製NIKANOL HP-150、NIKANOL HP-120、NIKANOL HP-100、NIKANOL HP-210、DIC公司製Plyophen 5010、Plyophen 503、TD-447等。

【0076】

又，熱硬化時因自交聯而產生苯酚性羥基的化合物可列舉：四國化成工業製F-a型苯并噁吡、P-d型苯并噁吡、小西化學工業製BF-BXZ、BS-BXZ等。

【0077】

第 25 頁，共 43 頁(發明說明書)

就具有苯酚性羥基之化合物的摻含量而言，令聚醯胺醯亞胺樹脂(A1) + NBR共聚合聚醯胺醯亞胺(A2)之合計為100質量份時，宜為3~20質量份。未達3質量份時，難以獲得交聯密度改善效果，超過20質量份的話，會有B階段片脆化之虞。

【0078】

本發明之黏接劑組成物中，在不損及本發明之效果的範圍內，為了抑制熱壓接時之流出，可添加高耐熱樹脂。就高耐熱樹脂而言，宜如聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)般，為玻璃轉移溫度為160°C以上之樹脂較佳。具體而言，並無特別限定，可列舉聚醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醚醯酮樹脂等。又，高耐熱樹脂宜溶於溶劑。就滿足該等條件者而言，宜為令來自全部酸成分之構成單元為100mol%時，具有芳香環之多元羧酸的酸酐為90mol%以上的樹脂。就該等高耐熱樹脂的摻含量而言，令NBR共聚合聚醯胺醯亞胺(A2)為100質量份時，宜為5~60質量份，更佳為6~50質量份。摻含量過少時，難以獲得流出抑制效果，過多時，會有B階段黏接劑片暫時貼附性、黏接性降低的情況。

【0079】

本發明之黏接劑組成物中，在不損及本發明之效果的範圍內，為了減少層合時之黏接劑的流出，除加入前述環氧樹脂(B)外，還可加入環氧丙胺。所添加之環氧丙胺的量，相對於黏接劑中之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)與NBR共聚合聚醯胺醯亞胺(A2)、環氧樹脂(B)之合計質量，宜為0.01~5質量%，為0.05~2質量%更佳。環氧丙胺的添加量過多的話，會有層合時之黏接劑的流動性變得過小，電路的填埋性降低的可能性，添加量過少的話，會有無法獲得充分的流出抑制效果的可能性。環氧丙胺可列舉三菱瓦斯化學(股)製的商品名TETRAD-X、TETRAD-C、日本化藥(股)製的商品名GAN、住友化學(股)製的商品名ELM-120等，該等可單獨使用，亦可將多種組合使用。

【0080】

本發明之黏接劑組成物中，為了改善黏接性，可加入矽烷偶聯劑，只要是以往公知的矽烷偶聯劑，則無特別限定。其具體例可列舉：胺基矽烷、巰基矽烷、乙烯基矽烷、環氧矽烷、甲基丙烯酸基矽烷、異氰酸酯矽烷、酮亞胺矽烷(ketamine silane)或它們的混合物或反應產物、或藉由該等與多異氰酸酯之反應而獲得的化合物等。作為如此之矽烷偶聯劑，例如可列舉：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基乙基二乙氧基矽烷、雙三甲氧基矽基丙胺、雙三乙氧基矽基丙胺、雙甲氧基二甲氧基矽基丙胺、雙乙氧基二乙氧基矽基丙胺、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基乙基二乙氧基矽烷等胺基矽烷； γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基乙基二乙氧基矽烷等巰基矽烷；乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、參-(2-甲氧基乙氧基)乙烯基矽烷等乙烯基矽烷； γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基二甲基乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷；3-甲基丙烯酸醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯酸醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯酸醯氧丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯酸醯氧丙基三乙氧基矽烷等甲基丙烯酸基矽烷；異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷等異氰酸酯矽烷；酮亞胺化丙基三甲氧基矽烷、酮亞胺化丙基三乙氧基矽烷等酮亞胺矽烷，該等可單獨使用或將2種以上併用。該等矽烷偶聯劑之中，環氧矽烷由於具有反應性的環氧基，故可與聚醯胺醯亞胺樹脂反應，就改善耐熱性、耐濕熱性的觀點係較佳。就矽烷偶聯劑的摻合量而言，令黏接劑組

成物之非揮發性成分整體為100質量%時，宜為0~10質量%，更佳為0~5質量%。摻合量超過上述範圍的話，會有加濕焊料耐熱性降低的情況。

【0081】

本發明之黏接劑組成物中，在不損及本發明之效果的範圍內，為了改善焊料耐熱性，可添加有機、無機填料。就無機填料而言，例如可使用：二氧化矽(SiO_2 、Nippon Aerosil(股)製的商品名AEROSIL)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鈦(TiO_2)、氧化鉭(Ta_2O_5)、氧化鋯(ZrO_2)、氮化矽(Si_3N_4)、鈦酸鋇($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)、碳酸鋇(BaCO_3)、鈦酸鉛($\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$)、鋯鈦酸鉛(PZT)、鈦酸鋯酸釷鉛(PLZT)、氧化鎵(Ga_2O_3)、尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、多鋁紅柱石(Mullite)($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、堇青石(cordierite)($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、滑石($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、鈦酸鋁($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)、含氧化釷之氧化鋯($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)、矽酸鋇($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$)、氮化硼(BN)、碳酸鈣(CaCO_3)、硫酸鈣(CaSO_4)、氧化鋅(ZnO)、鈦酸鎂($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、硫酸鋇(BaSO_4)、有機化皂土、碳(C)、有機化綠土(smectite)(Co-op Chemical(股)製的商品名LUCENTITE (註冊商標)STN、LUCENTITE SPN、LUCENTITE SAN、LUCENTITE SEN)等，該等可單獨使用，亦可將二種以上組合使用。

【0082】

就本發明中使用之無機填料而言，宜為平均粒徑 $50\mu\text{m}$ 以下、最大粒徑 $100\mu\text{m}$ 以下之粒徑者，為平均粒徑 $20\mu\text{m}$ 以下更佳，為平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下最佳。此處所稱平均粒徑(中值粒徑)，係使用雷射繞射-散射式粒度分布測定裝置以體積基準求出的值。平均粒徑超過 $50\mu\text{m}$ 的話，會有B階段黏接劑薄膜脆化之虞，或有時會發生外觀不良。

【0083】

本發明中使用之有機填料可列舉聚醯亞胺樹脂粒子、苯并胍胺樹脂粒子、環氧樹脂粒子等。

【0084】

本發明之黏接劑組成物中，在不損及本發明之效果的範圍內，為了改善塗布時之勻塗性、脫泡性，可添加聚矽氧系、氟系、高分子系等之消泡劑、調平劑。

【0085】

就該等其他成分的摻合量而言，令黏接劑組成物之非揮發性成分為100質量%時，按合計算宜未達25質量%。亦即，藉由使係主要成分之A1 + A2 + B + C的摻合量成為75質量%以上，可展現目的之黏接劑特性。

【0086】**<黏接劑組成物(黏接劑)>**

本發明之黏接劑組成物(黏接劑)，係含有前述聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)成分、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺(A2)、環氧樹脂(B)成分，且視需要含有磷系阻燃劑(C)成分的組成物。另外，亦可視需要以前述比例摻合其他摻合成分。藉此，可用作適於撓性印刷配線板之黏接劑。

【0087】**<黏接劑溶液>**

黏接劑溶液係將本發明之黏接劑組成物(黏接劑)溶解於前述聚合溶劑而得。黏接劑溶液之以B型黏度計測得之黏度宜於25°C為3dPa·s~30dPa·s之範圍，為4dPa·s~20dPa·s之範圍更佳。黏度未達上述範圍的話，會有塗布時之溶液的流出量變大，膜厚薄膜化的傾向。黏度超過上述範圍的話，塗布時會有於基材之勻塗性降低的傾向。

【0088】**<黏接劑薄膜>**

就黏接劑溶液而言，例如，能以如下方式餾去溶劑而得到黏接劑薄膜。亦即，利用網版印刷法、噴塗法、輥塗法、靜電塗裝法、簾塗法等方法，以5~80 μm 之膜厚將前述黏接劑溶液塗布於脫模薄膜，並使塗膜在60~150 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥3~10分鐘，以餾去溶劑。可在空氣中乾燥亦可在鈍性環境中乾燥。

【0089】

又，為了調整熱壓接時之黏接劑的流動性，有時也會在溶劑乾燥後實施加熱處理，以使聚醯胺醯亞胺樹脂與環氧樹脂部分反應。又，熱壓接前之狀態稱為B階段。

【0090】

FPC中使用黏接劑的部位可列舉CL薄膜、黏接劑薄膜、3層覆銅疊層板。

【0091】

CL薄膜及黏接劑薄膜中，一般以B階段狀態進行捲繞、保存、裁切、沖壓等加工，亦需要於B階段狀態之柔軟性。另一方面，3層覆銅疊層板中，一般在B階段狀態形成後立即實施熱壓接及熱硬化。

【0092】

又，上述所有用途中均是將B階段黏接劑薄膜與被黏體予以熱壓接，並實施熱硬化處理來使用。

【0093】

CL薄膜係由絕緣性塑膠薄膜/黏接劑層或絕緣性塑膠薄膜/黏接劑層/保護薄膜構成。絕緣性塑膠薄膜係由聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚酯、聚苯硫醚、聚醚砜、聚醚醚酮、聚芳醯胺、聚碳酸酯、聚芳酯等塑膠構成的厚度1~200 μm 之薄膜，亦可將選自於該等中的多種薄膜予以疊層。保護薄膜只要不損及黏接劑之特性且可剝離，則無特別限制，例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚烯烴、聚酯、聚甲基戊烯、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚苯硫醚等塑膠薄膜、及將該等

經以聚矽氧或氟化物或其他脫模劑進行塗覆處理而得的薄膜、將該等層合而得的紙、含浸或塗覆具剝離性之樹脂而得的紙等。

【0094】

黏接劑薄膜係於由黏接劑構成之黏接劑層之至少單面設置保護薄膜而成的結構，為保護薄膜/黏接劑層、或保護薄膜/黏接劑/保護薄膜之構成。有時也會在黏接劑層中設置絕緣性塑膠薄膜層。黏接薄膜可使用於多層印刷基板。

【0095】

3層覆銅疊層板係利用黏接劑將銅箔貼合在絕緣性塑膠薄膜之至少單面的構成。銅箔並無特別限制，可使用通常使用於撓性印刷配線板的壓延銅箔、電解銅箔。

【0096】

以此種方式獲得之FPC之聚醯胺醯亞胺樹脂層，會成為撓性印刷配線板之阻焊層、表面保護層、層間絕緣層或黏接層。如此，本發明之聚醯胺醯亞胺樹脂組成物作為被膜形成材料於半導體元件、各種電子零件用表覆印墨、防焊劑印墨、層間絕緣膜係有用，除此之外，還可用作塗料、塗覆劑、黏接劑等。此處，阻焊層係在電路導體之除了待焊接之部分以外的整面形成有皮膜者，係作為將電子零件配線於印刷配線板時防止附著在不需要焊接的部分，且防止電路直接暴露於空氣的保護皮膜使用。表面保護層係貼附於電路構件之表面並為了機械性、化學性地保護電子構件免受加工步驟、使用環境的影響而使用。層間絕緣層係為了防止電流在封裝體基板中之形成有微細配線之層之間流通而使用。黏接層係主要在將金屬層與薄膜層予以黏接，並實施貼合加工時使用。

[實施例]

【0097】

為了更具體地說明本發明，以下例舉實施例，但本發明並不限定於該等。此外，實施例中之特性值的評價係利用下列方法進行。

【0098】

<對數黏度>

以使聚合物濃度成為0.5g/dl的方式，將聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)或NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮。利用烏氏型黏度管於30°C測定該溶液的溶液黏度及溶劑黏度，並依下式進行計算。

$$\text{對數黏度(dl/g)} = [\ln(V1/V2)]/V3$$

V1：由溶劑(N-甲基-2-吡咯烷酮)通過烏氏型黏度管之毛細管的時間算出

V2：由聚合物溶液通過烏氏型黏度管之毛細管的時間算出

V3：聚合物濃度(g/dl)

【0099】

<酸價>

將0.2g之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)或NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)溶解於20ml之N-甲基吡咯烷酮，並以0.1N氫氧化鉀乙醇溶液進行滴定，求出每 10^6 g(A)成分之當量(當量/ 10^6 g)。

【0100】

<黏接性>

以使乾燥後之厚度成為20 μ m的方式，將黏接劑溶液塗布於聚醯亞胺薄膜(Kaneka製 APICAL 12.5NPI)，並以140°C、3分鐘之條件在熱風乾燥機中使其乾燥，得到B階段黏接劑薄膜。將該B階段黏接劑薄膜之黏接劑塗布面與銅箔(JX日鑛日石製 BHY 厚度18 μ m)之光澤面，利用真空壓製層合機於160°C、3MPa、30秒減壓下進行熱壓接，之後，在170°C加熱硬化3小時。針對硬化後之疊層材，

使用拉伸試驗機(島津製Autograph AG-X plus)於25°C之環境下將聚醯亞胺薄膜在90°方向以50mm/min之速度進行剝離，並測定黏接強度。

○：黏接強度為0.6N/mm以上或聚醯亞胺薄膜材破

×：黏接強度未達0.6N/mm

【0101】

<絕緣可靠性>

與黏接性評價同樣地製作B階段黏接劑薄膜，並使用真空壓製層合機於160°C、3MPa、30秒減壓下使其熱壓接於L/S = 50/50μm之梳型圖案，之後，在170°C加熱硬化3小時。於溫度85°C、濕度85%之環境下施加200V的電壓250小時。

○：250小時後的電阻值為 $1 \times 10^8 \Omega$ 以上且沒有樹狀突起(dendrite)

×：250小時後的電阻值未達 $1 \times 10^8 \Omega$ 且有樹狀突起

××：250小時以內發生短路

【0102】

<流出>

與絕緣可靠性評價同樣地，將B階段黏接劑薄膜使用真空壓製層合機於160°C、3MPa、30秒減壓下熱壓接於L/S = 50/50μm之梳型圖案，利用顯微鏡測定從CL端部流出至配線間的黏接劑量。

○：流出量未達100μm

×：流出量100μm以上

【0103】

<加濕焊料耐熱性>

與黏接性評價同樣地製作經加熱硬化的疊層材，並裁切成20mm見方，於溫度40°C、濕度80%RH之環境下靜置2天後，在280°C之焊料浴中使聚醯亞胺面朝上並漂浮1分鐘。

○：沒有隆起、剝落

×：有隆起或剝落

【0104】

<黏接劑組成物形態測定>

以使乾燥後之厚度成為 $20\mu\text{m}$ 的方式，將黏接劑溶液塗布於銅箔(JX日鑛日石製 BHY 厚度 $18\mu\text{m}$)之光澤面，並在 170°C 加熱硬化3小時。將獲得之試樣包埋於環氧樹脂，利用冷凍切片機製作冷凍切片。將製得的切片在 OsO_4 蒸氣中染色30分鐘，並進行碳蒸鍍。使用日本電子製JEM2100穿透式電子顯微鏡於加速電壓 200kV 條件下進行觀察。

○：黏接劑組成物不含 $0.1\mu\text{m}$ 以上之區域，並形成均勻相。

×：黏接劑組成物包含 $0.1\mu\text{m}$ 以上之區域，並形成海島的相分離結構。

【0105】

<阻燃性>

與黏接性之評價同樣地製備B階段黏接劑薄膜，將黏接劑塗布面與聚醯亞胺薄膜(Kaneka製 APICAL 12.5NPI)，使用真空壓製層合機於 160°C 、 3MPa 、30秒減壓下進行熱壓接，之後，在 170°C 加熱硬化3小時。針對硬化後的樣品依據UL-94VTM規格進行阻燃性評價。

○：相當於VTM-0

×：不滿足VTM-0

【0106】

<B階段黏接劑薄膜脆化耐性>

以使乾燥後之厚度成為 $20\mu\text{m}$ 的方式，將黏接劑溶液塗布於PET薄膜(東洋紡製 E5101 厚度 $50\mu\text{m}$)，並在 140°C 於熱風乾燥機中乾燥3分鐘，得到B階段黏接劑薄膜。使黏接劑面成為捲繞外側進行 180° 彎折，並放置 1kg 之重物。

○：黏接劑薄膜未產生破裂

×：黏接劑薄膜產生破裂

【0107】

<B階段黏接劑薄膜暫時貼附性>

利用輥層合機，於90°C、0.3MPa、0.75m/min之條件下將以與B階段黏接劑薄膜脆化耐性評價同樣方式獲得之B階段黏接劑薄膜的黏接劑塗布面與銅箔(JX日鑽日石製 BHY 厚度18 μ m)之光澤面進行熱壓接。

○：黏接劑薄膜完全轉印至銅箔

△：黏接劑薄膜之一部分轉印至銅箔，一部分殘留在PET薄膜上並發生斷裂

×：黏接劑薄膜完全未轉印至銅箔，而殘留在PET薄膜上

【0108】

<ACF密接性>

以使乾燥後之厚度成為3.5 μ m的方式，將黏接劑溶液塗布於壓延銅箔(JX日鑽日石製 BHY 厚度12 μ m)之非光澤面，並以140°C、3分鐘之條件在熱風乾燥機中使其乾燥，得到B階段黏接劑薄膜。利用真空壓製層合機，於130°C、2MPa、5秒減壓下將該B階段黏接劑薄膜之黏接劑塗布面與聚醯亞胺薄膜(Kaneka製 APICAL 12.5NPI)進行熱壓接，藉此，得到由銅箔/黏接劑/聚醯亞胺薄膜構成的3層單面CCL。另外，於獲得之疊層體的聚醯亞胺面，以同樣方法將B階段黏接劑薄膜予以熱壓接，藉此，製備由銅箔/黏接劑/聚醯亞胺薄膜/黏接劑/銅箔構成的5層兩面CCL，並於100°C加熱硬化2小時，然後於200°C加熱硬化3小時。

然後，將獲得之兩面CCL以L/S=0.1/0.1mm進行圖案化，並切出10×30mm之大小。以80°C、1MPa、5秒之條件將經圖案化之兩面FPC與ACF(日立化成製 AC-7106)進行熱壓接並暫時貼附，並以180°C、2MPa、15秒之條件將獲得之FPC/ACF疊層體之ACF面與鈉玻璃(26×76mm t=1.3mm)予以熱壓接。

針對獲得之FPC/ACF/鈉玻璃疊層體，使用拉伸試驗機於25°C之環境下，將FPC在90°方向以50mm/min之速度進行剝離，並測定黏接強度。

○：黏接強度為0.5N/mm以上或FPC材破

×：黏接強度未達0.5N/mm

【0109】

<交聯點間分子量>

依下式算出。

交聯點間分子量(Mc) = $3\rho RT \times 1000000/E'$

惟， $R = 8.31[\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$ ， E' 、 T 係利用動態黏彈性測定求得， ρ 係利用比重測定求得。

【0110】

<動態黏彈性測定>

以使乾燥後之厚度成為20 μm 的方式，將黏接劑溶液塗布於銅箔(JX日鑛日石製 BHY 厚度18 μm)之光澤面，並在170°C加熱硬化3小時。將獲得之試樣進行蝕刻處理以除去銅箔，然後裁切成寬度10mm、厚度20 μm 之條形狀，使用IT Measurement&Control公司製動態黏彈性測定裝置DVA-220，以頻率110Hz進行動態黏彈性的測定。將橡膠狀平坦區域中的最低儲存彈性模量定義為 E' ，此時的溫度定義為 T 。

【0111】

<比重測定>

以使乾燥後之厚度成為20 μm 的方式，將黏接劑溶液塗布於銅箔(JX日鑛日石製 BHY 厚度18 μm)之光澤面，並在170°C加熱硬化3小時。將獲得之試樣進行蝕刻處理以除去銅箔，然後依據JIS Z8807 8(液中稱量法)使用島津製作所比重測定裝置SGM-300P測定各樣品於23°C之比重。

【0112】**(製造例1)聚醯胺醯亞胺樹脂(A1-1)之合成**

加入偏苯三甲酸酐268.98g(1.40莫耳)、作為二異氰酸酯之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)315.32g(1.26莫耳)，使其溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮710.09g。之後，於氮氣流下邊攪拌邊使其在140°C反應5小時後，加入二甲基乙醯胺169.07g進行稀釋，並冷卻至室溫，藉此，得到非揮發性成分35質量%之褐色且黏稠的聚醯胺醯亞胺樹脂溶液(A1-1)。

【0113】**(製造例2)NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2-1)之合成**

加入偏苯三甲酸酐248.54g(1.29莫耳)、NBR225.40g(0.06莫耳)、癸二酸8.49g(0.04莫耳)、作為二異氰酸酯之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)353.85g(1.41莫耳)，使其溶解於二甲基乙醯胺1069.59g。之後，於氮氣流下邊攪拌邊使其在140°C反應5小時後，加入二甲基乙醯胺594.22g進行稀釋，並冷卻至室溫，藉此，得到非揮發性成分30質量%之褐色且黏稠的NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂溶液(A2-1)。

【0114】**(製造例3)NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2-2)之合成**

加入偏苯三甲酸酐256.61g(1.34莫耳)、NBR225.40g(0.06莫耳)、作為二異氰酸酯之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)352.10g(1.41莫耳)，使其溶解於二甲基乙醯胺1066.32g。之後，於氮氣流下邊攪拌邊使其在140°C反應5小時後，加入二甲基乙醯胺592.40g進行稀釋，並冷卻至室溫，藉此，得到非揮發性成分30質量%之褐色且黏稠的NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂溶液(A2-2)。

【0115】**(製造例4)NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2-3)之合成**

第 37 頁，共 43 頁(發明說明書)

加入偏苯三甲酸酐262.26g(1.37莫耳)、NBR122.50g(0.04莫耳)、作為二異氰酸酯之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)353.85g(1.41莫耳)，使其溶解於二甲基乙醯胺921.23g。之後，於氮氣流下邊攪拌邊使其在140°C反應5小時後，加入二甲基乙醯胺511.79g進行稀釋，並冷卻至室溫，藉此，得到非揮發性成分30質量%之褐色且黏稠的NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂溶液(A2-3)。

【0116】

(製造例5)NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2-4)之合成

加入偏苯三甲酸酐256.61g(1.34莫耳)、NBR225.40g(0.06莫耳)、作為二胺之4,4'-二胺基二苯基甲烷280.34g(1.41莫耳)，使其溶解於二甲基乙醯胺1067.17g。之後，於氮氣流下邊攪拌邊使其在80°C反應4小時。之後，進一步使其在150°C反應10小時後，加入二甲基乙醯胺592.87g進行稀釋，並冷卻至室溫，藉此，得到非揮發性成分30質量%之褐色且黏稠的NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂溶液(A2-4)。

【0117】

(比較製造例1)NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2-5)之合成

加入偏苯三甲酸酐252.84g(1.32莫耳)、NBR294.00g(0.08莫耳)、作為二異氰酸酯之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)353.85g(1.41莫耳)，使其溶解於二甲基乙醯胺1164.35g。之後，於氮氣流下邊攪拌邊使其在140°C反應5小時後，加入二甲基乙醯胺646.86g進行稀釋，並冷卻至室溫，藉此，得到非揮發性成分30質量%之褐色且黏稠的NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂溶液(A2-5)。

【0118】

(比較製造例2)NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2-6)之合成

加入偏苯三甲酸酐221.91g(1.15莫耳)、NBR122.50g(0.04莫耳)、癸二酸42.47g(0.21莫耳)、作為二異氰酸酯之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯

(MDI)352.10g(1.41莫耳)，使其溶解於二甲基乙醯胺922.71g。之後，於氮氣流下邊攪拌邊使其在140°C反應5小時後，加入二甲基乙醯胺512.62g進行稀釋，並冷卻至室溫，藉此，得到非揮發性成分30質量%之褐色且黏稠的NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂溶液(A2-6)。

【0119】

上述製造例1~5及比較製造例1~2之詳細內容示於表1。

[表1]

聚醯胺醯亞胺樹脂(A1) NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)	原料					NCO/Acid	聚合溶劑	NBR含有率 [%]	對數黏度 [dl/g]	酸價 [eq/t]
	TM A	癸二酸	NBR	MDI	4,4'-二胺基二苯基甲烷					
製造例1 (A1-1)	100			90		0.9	NMP	—	0.31	1600
製造例2 (A2-1)	92.4	3	4.6	101		1.01	DMAc	31.6	0.61	357
製造例3 (A2-2)	95.4		4.6	100.5		1.005	DMAc	31.7	0.61	405
製造例4 (A2-3)	97.5		2.5	101		1.01	DMAc	19.9	0.62	389
製造例5 (A2-4)	95.4		4.6		101	1.01	DMAc	31.7	0.60	411
比較製造例1 (A2-5)	94		6	101		1.01	DMAc	37.9	0.72	279
比較製造例2 (A2-6)	82.5	15	2.5	100.5		1.005	DMAc	19.9	0.60	440

TMA：偏苯三甲酸酐

NBR：兩末端羧基改性丙烯腈丁二烯橡膠(分子量3500g/mol、丙烯腈部位26%)

MDI：二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯

【0120】

(實施例1~9及比較例1~7)

依表2記載之摻合比例混合聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)、NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2-1~6)、環氧樹脂(B)、阻燃劑(C)等，製備黏接劑溶液，並進行上述特性評價。

【0121】

實施例1~9及比較例1~7之黏接劑溶液的摻合比例及特性評價詳細示於表2。

YDF-8170C：雙酚F型環氧樹脂(新日鐵化學製)

YDCN-700-7：鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂(新日鐵化學製)

SPH-100：磷腈系阻燃劑(大塚化學製)

BCA：9,10-二氫-10-苄基-9-氧雜-10磷雜菲-10-氧化物(三光製)

YS Polystar K125：萘烯酚(YASUHARA CHEMICAL製)

KBM-403：3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業製)

UCAT-5002：DBU系四苯基硼酸鹽(San-Apro製)

EXP.4200：乙炔系消泡劑(日信化學工業製)

【0122】

由表2可知，實施例1~9由於具有特定的構成成分並形成均勻相，NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)中之(a)成分的共聚量為90mol%以上，且A1/A2之質量比率為0.1以上1.0以下，故加濕焊料耐熱性、絕緣可靠性、熱壓接時之流出係良好。另外，藉由(A1 + A2)/B之質量比率為0.9以上3.6以下，B階段黏接劑薄膜暫時貼附性亦良好。

另一方面，比較例1由於NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)中之(c)成分的共聚量多，黏接劑組成物形成海島的相分離結構，絕緣可靠性差。比較例2由於不包含不含NBR之聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)，流出、絕緣可靠性、ACF密接性差。又，由於交聯點間分子量的增加導致加濕焊料耐熱性亦差。比較例3由於A1/A2重量比率超過1.0，黏接性差。比較例4由於NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)中之癸二酸的共聚量多、(a)成分的共聚量少，流出、加濕焊料耐熱性差。比較例5由於於室溫係液狀之環氧樹脂(B1)的摻含量少、(A1 + A2)/B重量比率超過3.6，B階段黏接劑薄膜的暫時貼附性差，而且由於黏接劑中含有的NBR含有率高，絕緣可靠性差。比較例6由於(A1 + A2)/B重量比率未達0.9，絕緣可靠性、加濕焊料耐熱

性差。比較例7由於完全不含NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)，黏接性、B階段黏接劑薄膜脆化耐性、B階段黏接劑薄膜暫時貼附性差。

[產業上利用性]

【0123】

本發明之黏接劑組成物具有黏接性、絕緣可靠性、阻燃性、B階段黏接劑薄膜脆化耐性，並改善加濕焊料耐熱性，且流出性、B階段黏接劑薄膜暫時貼附性優異，故尤其可理想地使用在具有層間絕緣層或黏接層之電子零件中。因此，除於撓性印刷配線板等各種電子零件用表覆印墨、防焊劑印墨、層間絕緣膜係有用外，還可作為塗料、塗覆劑、黏接劑等使用在電子設備等廣泛領域，故可期待其對產業界做出重大貢獻。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種黏接劑組成物，其特徵為含有下列(A1)、(A2)及(B)作為必要成分並形成均勻相：

(A1)不含丙烯腈丁二烯橡膠之聚醯胺醯亞胺樹脂；

(A2)丙烯腈丁二烯橡膠共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂；及

(B)每1分子中具有2個以上之環氧基之環氧樹脂；

且滿足下列(i)~(iii)之條件：

(i)組成物中之A1/A2之質量比率為0.1以上1.0以下；

(ii)組成物中之(A1 + A2)/B之質量比率為0.9以上3.6以下；

(iii)(A2)係以下列(a)、(b)、及(c)成分作為共聚成分之樹脂，令(A2)之來自全部酸成分之構成單元為100mol%時，來自各酸成分之構成單元的比例為(a)90~99mol%、(c)1~5mol%；

(a)具有酸酐基之多元羧酸衍生物；

(b)異氰酸酯化合物或胺化合物；

(c)兩末端具有羧基之丙烯腈-丁二烯橡膠。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之黏接劑組成物，其中，(a)成分之多元羧酸衍生物之價數為3價及/或4價，(c)成分之重量平均分子量為500~5000，且丙烯腈部位的比例為10~50質量%範圍。

【第3項】

如申請專利範圍第2項之黏接劑組成物，其中，(a)係具有芳香環之多元羧酸衍生物，(b)係具有芳香環之二異氰酸酯化合物或具有芳香環之二胺化合物。

【第4項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之黏接劑組成物，當經以170°C、3hr之條件熱硬化時，依下式求出之交聯點間分子量(Mc)為2000以下；

$$\text{交聯點間分子量(Mc)} = 3\rho RT \times 1000000 / E'$$

惟， $R = 8.31[\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$ ， E' 係利用動態黏彈性測定求得，表示以頻率110Hz進行動態黏彈性的測定，橡膠狀平坦區域中的最低儲存彈性模量；

T表示該動態黏彈性的測定中的溫度；

ρ 表示利用液中稱量法所為之比重測定求得之於23°C之比重。

【第5項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之黏接劑組成物，更含有磷系阻燃劑(C)。

【第6項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之黏接劑組成物，更含有具有苯酚性羥基之化合物，且依下式求出之數值為1.5以上7.0以下：

環氧樹脂固體成分(質量份)相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率×環氧當量[eq/t] / { 聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)固體成分(質量份)相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率×聚醯胺醯亞胺樹脂(A1)之酸價[eq/t] + NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)固體成分(質量份)相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率×NBR共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂(A2)之酸價[eq/t] + 具有苯酚性羥基之化合物固體成分相對於黏接劑固體成分(質量份)之摻合比率×苯酚性羥值[eq/t] }。