



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106103628 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(21)申请号 201580015465.7

大庭久惠 冈野高治 海老原智

(22)申请日 2015.01.05

(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

(30)优先权数据

代理人 汤国华

2014-109776 2014.05.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2016.09.21

C09J 179/08(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C09J 7/02(2006.01)

PCT/JP2015/050017 2015.01.05

C09J 11/06(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C09J 163/00(2006.01)

W02015/182161 JA 2015.12.03

H05K 1/03(2006.01)

H05K 3/28(2006.01)

(71)申请人 东洋纺株式会社

地址 日本国大阪府大阪市北区堂岛浜二丁目2番8号

申请人 日本旗胜株式会社

(72)发明人 家根武久 小柳英之 浜野荣美

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

使用聚酰胺酰亚胺树脂的粘合剂组合物

(57)摘要

本申请提供一种适用于柔性印刷电路板等用途的使用聚酰胺酰亚胺树脂的粘合剂组合物。一种粘合剂组合物,其特征在于,混合有聚酰胺酰亚胺树脂及环氧树脂(A)相对于聚酰胺酰亚胺树脂85质量份~60质量份,混合有环氧树脂15质量份~40质量份,(B)作为环氧树脂,不使用含磷环氧树脂,或者是即使使用,含磷环氧树脂的混合量也极少,(C)聚酰胺酰亚胺树脂是由来自于特定酸成分的结构单元和来自于具有芳香环的二异氰酸酯成分或具有芳香环的二胺成分的结构单元构成的聚酰胺酰亚胺树脂,设聚酰胺酰亚胺树脂的来自于所有酸成分的结构单元为100mol%时的来自于各酸成分的结构单元为特定的比例。

1. 一种粘合剂组合物,其混合有聚酰胺酰亚胺树脂及环氧树脂,且具有以下(A)~(C)的特征:

(A)相对于聚酰胺酰亚胺树脂85质量份~60质量份,混合有15质量份~40质量份的环氧树脂;

(B)作为环氧树脂,不使用含磷环氧树脂,或者是即使使用,含磷环氧树脂的混合量相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份,为小于1质量份;

(C)聚酰胺酰亚胺树脂是含有来自于下述(a)~(c)的酸成分的结构单元、以及来自于具有芳香环的二异氰酸酯成分或具有芳香环的二胺成分的结构单元的聚酰胺酰亚胺树脂,

设聚酰胺酰亚胺树脂的来自于所有酸成分的结构单元为100mol%时,来自于各酸成分的结构单元的比例为(a)1~6mol%、(b)10~80mol%、(c)10~89mol%,

(a)两末端具有羧基、重均分子量为500~5000、丙烯腈部位的比例为10~50质量%范围的丙烯腈-丁二烯橡胶;

(b)碳原子数为4至12的脂肪族二元羧酸;

(c)具有芳香环的多元羧酸的酸酐。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其特征在于,所述粘合剂组合物进一步混合有磷系阻燃剂,粘合剂组合物的不挥发成分中的含磷率为1.0~5.0质量%。

3. 权利要求2所述的粘合剂组合物,其特征在于,并用不具有会与环氧基发生反应的官能团的磷系阻燃剂和具有2个以上的会与环氧基发生反应的官能团的磷系阻燃剂,作为磷系阻燃剂。

4. 根据权利要求1~3的任意一项所述的粘合剂组合物,其特征在于,环氧树脂的总氯量在粘合剂组合物的不挥发成分中占500ppm以下。

5. 根据权利要求1~4的任意一项所述的粘合剂组合物,其特征在于,进一步混合有玻璃化转变温度为200℃以上的树脂。

6. 一种覆盖膜,其特征在于,使用权利要求1~5的任意一项所述的粘合剂组合物构成的粘合剂层。

7. 根据权利要求6所述的覆盖膜,其特征在于,B阶状态时的覆盖膜中的残留溶剂量小于1.5质量%。

8. 一种粘合膜,其特征在于,使用由权利要求1~5的任意一项所述的粘合剂组合物构成的粘合剂层。

9. 根据权利要求8所述的粘合膜,其特征在于,B阶状态时的粘合膜中的残留溶剂量小于1.5质量%。

10. 一种3层覆铜板,其特征在于,使用由权利要求1~5的任意一项所述的粘合剂组合物构成的粘合剂层。

11. 一种柔性印刷电路板,其特征在于,使用权利要求1~5的任意一项所述的粘合剂组合物、权利要求6~7的任意一项所述的覆盖膜、权利要求8~9的任意一项所述的粘合膜,或者权利要求10所述的3层覆铜板。

## 使用聚酰胺酰亚胺树脂的粘合剂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用聚酰胺酰亚胺树脂的粘合剂组合物,进一步详细地涉及绝缘性·柔性·阻燃性·流动性优异的、适用于覆盖膜、粘合膜、3层覆铜板等的粘合剂组合物。

### 背景技术

[0002] 聚酰胺酰亚胺树脂由芳香族系单体聚合而成,显示出高耐热性、耐化学药品性以及耐磨性等特性,此外还显示出对N-甲基-2-吡咯烷酮等高沸点酰胺系溶剂的溶解性,故被用于成形材料或耐热绝缘涂料等。然而,芳香族系聚酰胺酰亚胺树脂一般弹性模量高、硬且脆,此外还缺乏对于低沸点溶剂的溶解性,故难以用于粘合剂等需要柔性和溶剂易干燥性的用途。

[0003] 柔性印刷电路板被广泛使用于要求柔性或省空间性的电子机器部件,例如液晶显示器、等离子体显示器等的显示装置用设备基板,手机、数码相机、便携式游戏机等基板连接电缆、操作开关部基板等,有望进一步扩大应用。

[0004] 作为柔性印刷电路板所使用的粘合剂,被用于覆盖膜、粘合膜、3层覆铜板等构成柔性印刷电路板的部位中。这些用途中使用的粘合剂,除了粘合性、耐热性之外,还要求具有绝缘性·柔性·阻燃性·流动性。

[0005] 作为柔性印刷电路板所使用的粘合剂,以往使用环氧系树脂或丙烯酸系树脂,但要应对近年的配线高密度化或无铅焊料的意向,其耐热性并不充分,作为替代这些的具有耐热性的粘合剂,开始研究聚酰亚胺系树脂。为了解决现有的聚酰亚胺系树脂的弹性模量高、硬且脆,难以表现粘合性以及仅溶解于高沸点溶剂的缺点,正在研究将长链单体或低聚合物与聚酰亚胺系树脂进行共聚。例如,专利文献1、2中,作为赋予柔性的方法,有人提出聚硅氧烷改性聚酰亚胺系树脂。

[0006] 然而,为了赋予柔性,聚硅氧烷改性聚酰亚胺系树脂需要使用非常高价的具有硅氧烷键的初始原料,经济性差。此外,伴随着聚硅氧烷的共聚量的增加,有树脂的粘合性降低的担忧。对于溶剂,即使是可溶的,也在使用高沸点的N-甲基-2-吡咯烷酮,干燥困难。

[0007] 此外,专利文献3以及4中,有人提出将聚酰亚胺系树脂与分子两末端具有反应性官能团的丙烯腈丁二烯共聚的方法。根据该方法,虽然可以赋予某种程度的柔性和提高粘合性,但若要通过该方法表现出充分的粘合性,则需要加大丙烯腈丁二烯的共聚量,其结果是有绝缘可靠性降低的担忧。

[0008] 在柔性印刷电路板的用途中,期待出现粘合性、耐热性、柔性、绝缘性、粘合性及低沸点溶剂溶解性全部优异的树脂。然而,如上所述,现有的技术无法获得同时满足耐热性、柔性、粘合性、绝缘性、溶剂溶解性的、适合作为可用于柔性印刷电路板等用途的耐热性粘合剂的树脂。

现有技术文献

专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利特开2004-250577号公报

专利文献2:日本专利特开2005-179513号公报

专利文献3:日本专利特开2003-289594号公报

专利文献4:日本专利3931387号

## 发明内容

[0010] 本发明鉴于解决上述现有技术的问题点而作成,其目的在于,提供一种适用于柔性印刷电路板等用途的使用聚酰胺酰亚胺树脂的粘合剂组合物。

[0011] 本发明人为了达成上述目的,专心地研究结果,发现通过将特定组成的聚酰胺酰亚胺树脂与环氧树脂组合,最终完成本发明。

[0012] 即本发明由以下的(1)~(10)构成。

(1)一种粘合剂组合物,其混合有聚酰胺酰亚胺树脂及环氧树脂混合,且具有以下(A)~(C)的特征:

(A)相对于聚酰胺酰亚胺树脂85质量份~60质量份,混合有15质量份~40质量份的环氧树脂;

(B)作为环氧树脂,不使用含磷环氧树脂,或者是即使使用,含磷环氧树脂的混合量相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份,为小于1质量份;

(C)聚酰胺酰亚胺树脂是由来自于下述(a)~(c)的酸成分的结构单元,以及来自于具有芳香环的二异氰酸酯成分或具有芳香环的二胺成分的结构单元构成的聚酰胺酰亚胺树脂,

设聚酰胺酰亚胺树脂的来自于所有酸成分的结构单元为100mol%时的来自于各酸成分的结构单元的比例为(a)1~6mol%、(b)10~80mol%、(c)10~89mol%,

(a)两末端具有羧基、重均分子量为500~5000、丙烯腈部位的比例为10~50质量%范围的丙烯腈-丁二烯橡胶;

(b)碳原子数为4至12的脂肪族二元羧酸;

(c)具有芳香环的多元羧酸的酸酐。

(2)(1)所述的粘合剂组合物,其特征在于,进一步混合有磷系阻燃剂,粘合剂组合物的不挥发成分中的含磷率为1.0~5.0质量%。

(3)(2)所述的粘合剂组合物,其特征在于,并用不具有与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂、和具有2个以上的与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂作为磷系阻燃剂。

(4)(1)~(3)的任意一项所述的粘合剂组合物,其特征在于,环氧树脂的总氯量在粘合剂组合物的不挥发成分中占500ppm以下。

(5)(1)~(4)的任意一项所述的粘合剂组合物,其特征在于,进一步混合有玻璃化转变温度为200℃以上的树脂。

(6)一种覆盖膜,其特征在于,使用由(1)~(5)的任意一项所述的粘合剂组合物构成的粘合剂层。

(7)(6)所述的覆盖膜,其特征在于,B阶状态时的覆盖膜中的残留溶剂量小于1.5质量%。

(8)一种粘合膜,其特征在于,使用由(1)~(5)的任意一项所述的粘合剂组合物构成的粘合剂层。

(9)(8)所述的粘合膜,其特征在于,B阶状态时的粘合膜中的残留溶剂量小于1.5质量%。

(10)一种3层覆铜板,其特征在于,使用由(1)~(5)的任意一项所述的粘合剂组合物构成的粘合剂层。

(11)一种柔性印刷电路板,其特征在于,使用(1)~(5)的任意一项所述的粘合剂组合物、(6)~(7)的任意一项所述的覆盖膜、(8)~(9)的任意一项所述的粘合膜、或者(10)所述的3层覆铜板。

#### 发明效果

[0013] 本发明的粘合剂组合物所使用的聚酰胺酰亚胺树脂,由于是以特定的比例导入了丙烯腈-丁二烯橡胶与脂肪族二元羧酸,故可以在不损害聚酰胺酰亚胺树脂现有的耐热性的情况下,而体现柔性、绝缘性。此外,通过与特定的环氧树脂组合,可以提供一种柔性印刷电路板中使用的极其适合使用粘合剂的构成部件的粘合剂组合物。

#### 具体实施方式

[0014] 本发明的粘合剂组合物所使用的聚酰胺酰亚胺树脂是由来自于下述(a)~(c)的酸成分的结构单元,和来自于具有芳香环的二异氰酸酯成分或具有芳香环的二胺成分的结构单元构成的聚酰胺酰亚胺树脂,

设聚酰胺酰亚胺树脂的来自于所有酸成分的结构单元为100mol%时的来自于各酸成分的结构单元的比例为(a)1~6mol%、(b)10~80mol%、(c)10~89mol%;

(a)两末端具有羧基、重均分子量为500~5000、丙烯腈部位的比例为10~50质量%范围的丙烯腈-丁二烯橡胶;

(b)碳原子数为4至12的脂肪族二元羧酸;

(c)具有芳香环的多元羧酸的酸酐。

[0015] 本发明中的(a)两末端具有羧基、重均分子量为500~5000、丙烯腈部位的比例为10~50质量%范围的丙烯腈-丁二烯橡胶,用于赋予聚酰胺酰亚胺树脂以柔性或粘合性,相对于聚酰胺酰亚胺的所有酸成分以1~6mol%导入,也即共聚。(a)成分通过具有羧基,可以在后述的聚酰胺酰亚胺树脂的聚合中进行共聚。对于分子量,若过低,则无法赋予柔性或粘合性,若过高,则共聚困难。此外,若丙烯腈部位过少,则相溶性降低,共聚困难,另一方面,若过多,则绝缘性降低。因此,(a)成分单独的丙烯腈的比例优选10~50重量%,此外对聚酰胺酰亚胺树脂的共聚量优选1~6mol%,进一步优选1~3mol%,特别优选小于3mol%。另外,本发明中,在聚酰胺酰亚胺树脂的聚合中,设所有酸成分以及所有异氰酸酯成分分别为100mol%,对各原料的导入比例进行说明。

[0016] 作为满足(a)成分的上述条件的市售的两末端具有羧基的丙烯腈丁二烯橡胶,可列举例如艾默罗德性能材料公司制造的Hypro(商标名)的CTBN系列等。然而,要仅通过共聚(a)成分来赋予柔性或粘合性,需要增加导入量,此时绝缘性会降低,故取得特性的平衡较为困难,需要后述的(b)成分。

[0017] 本发明中的(b)碳原子数为4至12的脂肪族二元羧酸是用于赋予聚酰胺酰亚胺树脂以粘合性或溶剂溶解性的物质,相对于聚酰胺酰亚胺的所有酸成分,共聚10~80mol%。若(b)成分的共聚比例过少,则无法获得充分的效果,此外若过多,则聚酰胺酰亚胺树脂中

的芳香族成分的比例降低,从而引起耐热性降低。因此,(b)成分的导入量优选10~80mol%,进一步优选30~55mol%。此处,(b)成分的碳原子数是包含羧酸部分的碳原子的数,因此,例如癸二酸的情况下为10。此外,该碳原子数大于12时,聚酰胺酰亚胺树脂中极性低的部分增多,会产生树脂的溶解性或粘合性降低的问题。此外,仅通过(b)成分,由于分子链短,故难以赋予柔性。为了使获得的聚酰胺酰亚胺树脂满足耐热性、柔性、粘合性、对低沸点溶剂的溶解性的所有特性,需要(a)、(b)两成分以特定的比例进行共聚。

[0018] 作为(b)成分,可列举直链脂肪族二元羧酸或具有支链结构的脂肪族二元羧酸。例如,直链结构的羧酸可列举琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸等,具有支链结构的羧酸可列举2-甲基琥珀酸等上述二元羧酸上具有烃取代基的羧酸,这些可以单独使用,或将多种组合使用。

[0019] 本发明中的(c)具有芳香环的多元羧酸的酸酐,是历来在聚酰胺酰亚胺树脂中使用的原料,由于具有芳香环,是赋予获得的树脂以耐热性的成分。(c)成分相对于聚酰胺酰亚胺的所有酸成分,共聚10~89mol%、优选30~70mol%。作为(c)成分,例如可列举偏苯三酸酐、均苯四甲酸二酐、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)、丙二醇双(脱水偏苯三酸酯)、1,4-丁二醇双(脱水偏苯三酸酯)、己二醇双(脱水偏苯三酸酯)、聚乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)、聚丙二醇双(脱水偏苯三酸酯)等亚烷基二醇双(脱水偏苯三酸酯)、偏苯三酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、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-蒽四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砷四羧酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-二(2,3-或3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-二(2,3-或3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-二[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-2,2-二[4-(2,3-或3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、1,3-二(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷二酐等,这些可以单独使用,或将多种组合使用。

[0020] 作为本发明的酸成分,除了已经说明的(a)~(c)成分之外,可以以不损害本发明效果的程度使用脂肪族或脂环族的酸酐、或者芳香族或脂环族的二羧酸作为其他酸成分。例如可列举前项所列举的任一成分的氢化物、如meso-丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、戊烷-1,2,4,5-四羧酸二酐、环丁烷四羧酸二酐、环戊烷四羧酸二酐、环己-1-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、3-乙基环己-1-烯-3-(1,2),5,6-四羧酸二酐、1-甲基-3-乙基环己烷-3-(1,2),5,6-四羧酸二酐、1-甲基-3-乙基环己-1-烯-3-(1,2),5,6-四羧酸二酐、1-乙基环己烷-1-(1,2),3,4-四羧酸二酐、1-丙基环己烷-1-(2,3),3,4-四羧酸二酐、1,3-二丙基环己烷-1-(2,3),3-(2,3)-四羧酸二酐、二环己基-3,4,3',4'-四羧酸二酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、1-丙基环己烷-1-(2,3),3,4-四羧酸二酐、1,3-二丙基环己烷-1-(2,3),3-(2,3)-四羧酸二酐、二环己基-3,4,3',4'-四羧酸二酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、环己烷二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸、二苯醚二甲酸等,这些可以单独使用,或将多种组合使用。从获得的聚酰胺酰亚胺树脂的耐热性以及使用其的粘合剂组合物的阻燃性的观点出发,这些成分优选在所有酸成分中占20mol%以下。

[0021] 作为本发明中使用的具有芳香环的二异氰酸酯,可列举例如二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、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'-二异氰酸酯、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'-二异氰酸酯、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'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,3'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,4'-二异氰酸酯、二苯基醚-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲酮-4,4'-二异氰酸酯、二苯基砷-4,4'-二异氰酸酯、甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯、甲代亚苯基-2,6-二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯、对苯二甲基二异氰酸酯、萘-2,6-二异氰酸酯、4,4'-[2,2二(4-苯氧基苯基)丙烷]二异氰酸酯、3,3'或者2,2'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-或者2,2'-二乙基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二乙氧基联苯-4,4'-二异氰酸酯等,作为具有芳香环的二胺成分,可列举与这些二异氰酸酯相对应的二胺,这些可以单独使用,或将多种组合使用。

[0022] 可以以不损害本发明的效果的程度使用脂肪族或脂环族结构作为二异氰酸酯成分或者二胺成分。例如可以使用前项所列举的任一成分氢化所得的二异氰酸酯或二胺。此外还可以列举异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、亚丙基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯以及与他们相对应的二胺等,这些可以单独使用,或将多种组合使用。基于获得的聚酰胺酰亚胺树脂的耐热性以及使用其的粘合剂组合物的阻燃性的观点,这些成分优选在异氰酸酯成分或者胺成分中占20mol%以下。

[0023] 本发明的聚酰胺酰亚胺树脂中,出于增加与环氧树脂的反应点从而提高获得的粘合剂组合物的耐热性的目的,可以共聚具有3个以上官能团的化合物。例如可列举均苯三甲酸等多官能羧酸、5-羟基间苯二甲酸等具有羟基的二元羧酸、5-氨基间苯二甲酸等具有氨基的二元羧酸、丙三醇、聚丙三醇等具有3个以上羟基的化合物、三(2-氨基乙基)胺等具有3个以上氨基的化合物,其中基于反应性、溶解性的点,优选5-羟基间苯二甲酸等具有羟基的二元羧酸、三(2-氨基乙基)胺等具有3个以上氨基的化合物,其量相对于酸成分或胺成分,优选20mol%以下。若超过20mol%,则可能在聚酰胺制造时产生凝胶化、或生成不溶物。

[0024] 本发明的聚酰胺酰亚胺树脂中,以不损害本发明效果的程度,作为丙烯腈-丁二烯橡胶或碳原子数4~12的脂肪族二元羧酸以外的赋予可挠性或粘合性的成分,可以使用聚酯、聚醚、聚碳酸酯、二聚酸、聚硅氧烷等。此时,若对聚酰胺酰亚胺树脂的共聚量多,则有可能损害耐热性或溶解性、粘合性这样的本发明的效果,故这些成分相对于所有酸成分或异氰酸酯成分,优选为10mol%以下。

[0025] 本发明的聚酰胺酰亚胺树脂可以经由以下公知的方法进行制造:由酸成分和异氰酸酯成分进行制造的方法(异氰酸酯法),或者使酸成分与胺成分反应形成酰胺酸后,使之闭环的方法(直接法),或者使酸酐以及具有酰氯的化合物与二胺反应的方法等。工业上异氰酸酯法较有利。

[0026] 以下,对于聚酰胺酰亚胺树脂的制造法,代表性地对异氰酸酯法进行叙述,但通过使用各自对应的胺或酸·酰氯,从而由上述的酰氯法、直接法也同样可以制造聚酰胺酰亚胺树脂。

[0027] 本发明的聚酰胺酰亚胺树脂的聚合反应,可以通过如现有公知的那样将酸成分以及异氰酸酯成分在溶剂中加热到60℃~200℃的同时搅拌来进行。此时,酸成分/异氰酸酯

成分的mol比率优选在90/100~100/90的范围。另外,一般情况下,聚酰胺酰亚胺树脂中的酸成分及异氰酸酯成分的含量与聚合时的各自成分的比率相同。此外,为了促进反应,可以使用氟化钠、氟化钾、甲醇钠等碱金属类、三亚乙基二胺、三乙基胺、1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环[4,3,0]-5-壬烯等胺类或二月桂酸二丁基锡等催化剂。这些催化剂若过少,则无法获得催化剂效果,若过多,则有可能引发副反应,因此以酸成分或异氰酸酯成分的各自的mol数较多一方为100mol%,优选使用0.01~5mol%,更优选0.1~3mol%。

[0028] 作为本发明的聚酰胺酰亚胺树脂的聚合中可以使用的溶剂,例如列举N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、二甲基咪唑啉二酮、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、环己酮、环戊酮等,其中,出于沸点的高低和聚合效率良好的考虑,优选二甲基乙酰胺。此外,聚合后可以用聚合中使用的溶剂或其他低沸点溶剂进行稀释而调整不挥发成分浓度或溶液粘度。

[0029] 作为低沸点溶剂,可列举甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂、己烷、庚烷、辛烷等脂肪族系溶剂、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇等醇系溶剂、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、环戊酮等酮系溶剂、二乙基醚、四氢呋喃等醚系溶剂、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等酯系溶剂等。

[0030] 本发明的聚酰胺酰亚胺树脂中,以特定的比例混合有环氧树脂作为热固化成分。由此,可以作为柔性印刷电路板中合适的粘合剂组合物使用。作为柔性印刷电路板中使用由粘合剂组合物构成的粘合剂的部位,可列举覆盖膜、粘合膜、3层覆铜板。

[0031] 覆盖膜由绝缘性塑料膜/粘合剂层或绝缘性塑料膜/粘合剂层/保护膜构成。绝缘性塑料膜是指聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酯、聚苯硫醚、聚醚砜、聚醚醚酮、芳族聚酰胺、聚碳酸酯、聚芳酯等塑料构成的厚度1~200 $\mu$ m的膜,也可以层叠多个从其中选择的膜。保护膜只要是不损害粘合剂的特性而可剥离,则无任何限制,例如可列举聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃、聚酯、聚甲基戊烯、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚苯硫醚等塑料膜、及将这些用硅酮或氟化物或其他脱模剂进行涂布处理而得的膜、将这些层压而得的纸、含浸或涂布具有剥离性的树脂而得的纸等。

[0032] 粘合膜是在由粘合剂组合物构成的粘合剂层的至少一面设置保护膜的结构,其构成为保护膜/粘合剂层或保护膜/粘合剂/保护膜。粘合剂层中也存在设置绝缘性塑料膜层的情况。粘合膜可以用于多层印刷基板。

[0033] 3层覆铜板是由粘合剂组合物构成的粘合剂在绝缘性塑料膜的至少一面贴合铜箔的构成。铜箔没有特别限制,可以使用柔性印刷电路板中现有使用的压延铜箔、电解铜箔。

[0034] 在上述任意的用途中,将粘合剂组合物溶液涂布于作为基材的膜或铜箔上,进行溶剂干燥,与被粘体进行热压接、热固化处理而使用。此外,出于调整热压接时的粘合剂的流动性的目的,有时也会在溶剂干燥后进行加热处理,使聚酰胺酰亚胺树脂与环氧树脂进行一部分反应。此外,将热压接前的状态称之为B阶。

[0035] 在上述任意的用途中,热固化后要求具有耐热性、粘合性、柔性、绝缘性,优选具有阻燃性。此外,在覆盖膜以及粘合膜中,一般进行以B阶状态进行卷取、保存、切断、冲压等的加工,也需要B阶状态下的柔性。另一方面,在3层覆铜层叠板中,一般在B阶状态形成后立即进行热压接及热固化,不要求具有覆盖膜以及粘合膜那样的在B阶状态下的柔性。



[0036] 本发明的粘合剂组合物中,相对于聚酰胺酰亚胺树脂85质量份~60质量份,优选环氧树脂为15质量份~40质量份,进一步优选相对于聚酰胺酰亚胺树脂80质量份~65质量份,环氧树脂为20质量份~35质量份。若环氧树脂的混合比例过少,则无法与聚酰胺酰亚胺树脂反应而形成充分的交联结构,无法满足粘合剂固化后的耐热性或绝缘性,此外,若环氧树脂过多,则由于耐热性优异的聚酰胺酰亚胺树脂的比例降低,残留有未反应的环氧树脂,故粘合剂固化后的耐热性会降低。

[0037] 作为本发明的粘合剂组合物所使用的环氧树脂,可以用硅酮、氨基甲酸乙酯、聚酰亚胺、聚酰胺等进行改性,此外分子骨架内可以含有硫原子、氮原子等。例如可列举双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、或者它们的氢化物、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等缩水甘油基醚系环氧树脂、六氢酞酸缩水甘油酯、二聚酸缩水甘油酯等缩水甘油酯系环氧树脂、环氧化聚丁二烯、环氧化大豆油等线状脂肪族环氧树脂等。作为它们的市售品,可列举例如三菱化学(株)制的商品名JER828、1001等双酚A型环氧树脂、新日铁住金化学(株)制的商品名ST-2004、2007等氢化双酚A型环氧树脂、DIC(株)制的EXA-9726、新日铁住金化学(株)制的商品名YDF-170、2004等的双酚F型环氧树脂、三菱化学(株)制的商品名JER152、154、陶氏化学公司制的商品名DEN-438、DIC(株)制的商品名HP7200、HP7200H等苯酚酚醛清漆型环氧树脂、新日铁住金化学(株)制的商品名YDCN-700系列、日本化药(株)制的商品名EOCN-125S、103S、104S等甲酚酚醛清漆型环氧树脂、新日铁住金化学(株)制的商品名YD-171等柔韧性环氧树脂、三菱化学(株)制的商品名Epon1031S、汽巴精化(株)制的商品名アラルダイト0163、长濑Chemtex株式会社制的商品名デナコールEX-611、EX-614、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321等多官能环氧树脂、三菱化学(株)制的商品名エピコート604、东都化成(株)制的商品名YH-434、汽巴精化(株)制的商品名アラルダイトPT810等含杂环环氧树脂、日本大赛璐化学工业(株)制的商品名セロキサイド2021、EHPE3150、UCC社制的ERL4234等脂环式环氧树脂、DIC(株)制的商品名エピクロンEXA-1514等双酚S型环氧树脂、日产化学工业(株)制的TEPIC等异氰脲酸三缩水甘油酯、三菱化学(株)制的商品名YX-4000等联二甲苯酚型环氧树脂、三菱化学(株)制的商品名YL-6056等双酚型环氧树脂等,这些可以单独使用,或也可以将多种组合使用。

[0038] 作为本发明的粘合剂组合物所使用的环氧树脂,不使用含磷环氧树脂,或者即使使用,含磷环氧树脂的混合量相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份,小于1质量份。若含磷环氧树脂的混合量超过上述比例,则有损B阶状态下的粘合剂组合物涂膜的柔性,故而不优选。含磷环氧树脂是指使用反应性磷化合物将磷原子以化学键引入的环氧树脂,一分子中具有1个以上的环氧基。

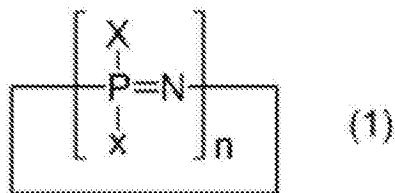
[0039] 虽然不太要求B阶状态下的粘合剂组合物涂膜的柔性,但在要求高阻燃性的3层覆铜板等用途中可以混合磷系阻燃剂。

[0040] 本发明的粘合剂组合物中的不挥发成分中的优选的含磷率为1.0~5.0质量%,更优选1.0~3.0质量%。若含磷率少,则无法获得良好的阻燃性,反之若多,则具有耐热性、粘合性、电绝缘性降低的倾向。

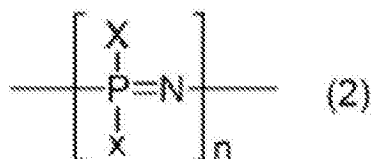
[0041] 作为本发明中使用的磷系阻燃剂,只要是结构中含有磷原子的阻燃剂则无特别限制,出于耐水解性、耐热性、渗出方面,优选磷腈、磷酸衍生物。这些可以单独使用,或者2种以上组合使用。

[0042] 磷腈化合物由下述通式(1)或(2)所示(式中X为相同或不同,表示氢、羟基、氨基、烷基、芳基、有机基,作为有机基可列举例如醇基、苯氧基、烯丙基、氰基苯氧基、羟基苯氧基等,n为3~25的整数)。

[化1]



[化2]



作为这些磷腈的市售品,例如可列举环状苯氧基磷腈(大塚化学(株)制、商品名:SPB-100、SPE-100)、环状氰基苯氧基磷腈((株)伏见制药所制、商品名:FP-300)、环状羟基苯氧基磷腈(大塚化学(株)制、商品名:SPH-100)等。这些是n=3的物质为主成分、并具有3个与环氧基反应的官能团的化合物。此外,不具有与环氧树脂的反应性官能团的磷腈在时间的流逝中会产生渗出,在过苛刻的使用条件下存在受水解等的影响而溶出游离磷,导致电绝缘性降低的情况。因此,优选选择具有与环氧树脂反应的官能团的反应型磷腈。具体地可列举具有酚性羟基的环状羟基苯氧基磷腈等。

[0043] 作为磷酸衍生物,优选菲型的磷酸衍生物,例如可列举9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(三光(株)制、商品名:HCA)、10-苄基-10-氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(三光(株)制、商品名:BCA)10-(2,5-二羟基苯基)-10-H-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(三光(株)制、商品名:HCA-HQ)等。上述磷酸衍生物之中,HCA虽具有与环氧树脂的反应性,但存在产生渗出、耐高温高湿性差的情况,因此考虑性能而适当地选择其混合量。上述磷化合物之外,在不损害阻燃性、耐浸焊性、渗出的范围内,根据需要,可以单独使用或者2种以上组合使用其他的磷化合物。

[0044] 作为磷系阻燃剂,优选并用(i)不具有与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂,以及(ii)具有2个以上、尤其是3个与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂。(i)与(ii)的磷系阻燃剂的比例以质量比计,优选为1:9~9:1,更优选为2:8~8:2。若(i)的磷系阻燃剂若过多,则存在耐湿热性差的可能性,若(ii)的磷系阻燃剂过多,则存在粘合性差的可能性。

[0045] (i)不具有与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂,在热固化时不被引入到交联结构,故具有赋予热固化后的粘合剂组合物以柔性的作用。例如,前述的环状苯氧基磷腈(大塚化学(株)制、商品名:SPB-100、SPE-100)、环状氰基苯氧基磷腈((株)伏见制药所制、商品名:FP-300)、10-苄基-10-氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(三光(株)制、商品名:BCA),或磷酸酯系(大八化学制、商品名:PX-200)等属于该类。(ii)具有2个以上与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂,具有在热固化时通过引入到交联结构而抑制渗出的同时不降低耐热性的作用。例如,前述的环状羟基苯氧基磷腈(大塚化学(株)制、商品名:SPH-100)、10-(2,5-二羟基苯基)-10-H-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(三光(株)制、商品名:HCA-HQ)等属于该类。此

处,对于与环氧基反应的官能团为1个的化合物,由于成为交联结构的末端,网被切断,故存在无法充分获得(ii)的不降低耐热性的效果的可能性。

[0046] 环氧树脂一般在其制造过程中含有杂质氯。然而,出于降低环境负荷的观点,需要降低卤素量,此外,已知氯、尤其是水解性氯多时,绝缘性会降低。因此,优选粘合剂组合物的不挥发成分中的总氯量为500ppm以下。

[0047] 对于本发明的覆盖膜,优选B阶状态时的覆盖膜中的残留溶剂量小于1.5质量%。此外,对于本发明的粘合膜,优选B阶状态时的粘合膜中的残留溶剂量小于1.5质量%。残留溶剂是B阶化工序中无法除去的粘合剂组合物所使用的溶剂,将多种组合使用时,会残留沸点更高的溶剂。例如,本发明的实施例中的主成分为二甲基乙酰胺。由于残留溶剂量多时绝缘性会降低,故作为残留溶剂量,如上所述地优选B阶状态下小于1.5质量%。

[0048] 本发明的粘合剂组合物中,在不损害本发明效果的范围内,为了提高更高级别下的高温高湿下的绝缘可靠性,可以添加高耐热性树脂。作为高耐热性树脂,优选是玻璃化转变温度为200℃以上的树脂,更优选是250℃以上的树脂。具体地无特别限定,可列举聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚醚醚酮树脂等。此外,高耐热性树脂优选溶解于溶剂。作为满足这些条件的化合物,优选设来自于所有酸成分的结构单元为100mol%时具有芳香环的多元羧酸的酸酐在90mol%以上的树脂,其中最优选聚酰胺酰亚胺树脂。对于具体的原料如上所述。作为这些高耐热性树脂的混合量,相对于满足上述(a)~(c)的聚酰胺酰亚胺树脂100质量份,优选10~80质量份,进一步优选20~60质量份。混合量过少时,难以固化,此外过多时,B阶涂膜变硬,难以层压,难以表现出粘合强度。

[0049] 本发明的粘合剂组合物中,在不损害本发明效果的范围内,出于抑制层压时的粘合剂组合物的流动性的目的,除了前述的环氧树脂之外,还可以加入缩水甘油胺。添加的缩水甘油胺的量,相对于粘合剂组合物中的聚酰胺酰亚胺与环氧树脂的总重量,优选0.01质量%~5质量%,进一步优选0.05质量%~2质量%。若缩水甘油胺的添加量过多,则层压时的粘合剂组合物的流动性变得过少,存在电路的嵌入性降低的可能性,若添加量过少,则存在无法获得充分的流动性抑制的效果的可能性。作为缩水甘油胺,可列举三菱瓦斯化学(株)制的商品名TETRAD-X、TETRAD-C、日本化药(株)制的商品名GAN、住友化学(株)制的商品名ELM-120等,这些可以单独使用,或将多种组合使用。

[0050] 本发明的粘合剂组合物中,在不损害本发明特性的范围内,可以加入环氧树脂的固化剂或固化促进剂。作为固化剂,只要是与环氧树脂反应的化合物,即无特别限制,可列举例如胺系固化剂、具有酚性羟基的化合物、具有羧酸的化合物、具有酸酐的化合物等。作为固化催化剂,只要是促进环氧树脂与聚酰胺酰亚胺树脂以及上述固化剂的反应的催化剂,即无特别限制,例如可列举四国化成工业(株)制2MZ、2E4MZ、C<sub>11</sub>Z、C<sub>17</sub>Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C<sub>11</sub>Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C<sub>11</sub>Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZ等咪唑衍生物、甲基胍胺、苯并胍胺等胍胺类、二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、间苯二甲胺、二氨基二苯基砷、双氰胺、尿素、尿素衍生物、三聚氰胺、多元酰肼等多胺类、它们的有机酸盐以及/或者环氧加成物、三氟化硼的胺络合物、乙基二氨基-S-三嗪、2,4-二氨基-S-三嗪、2,4-二氨基-6-二甲苯基-S-三嗪等三嗪衍生物类、三甲基胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛基胺、N-苄基二甲基胺、吡啶、N-甲基吗啉、六(N-甲基)三聚氰胺、2,4,6-三(二甲基氨基苯酚)、四甲基胍、DBU(1,8-二氮杂双环[5,4,0]-

7-十一碳烯)、DBN(1,5-二氮杂双环[4,3,0]-5-壬烯)等的叔胺类、它们的有机酸盐及/或四苯基硼酸盐、聚乙烯基苯酚、聚乙烯基苯酚溴化物、三丁基膦、三苯基膦、三-2-氰基乙基膦等有机膦类、三-正丁基(2,5-二羟基苯基)溴化磷、十六烷基三丁基氯化磷、四苯基硼四苯基磷等季磷盐类、苄基三甲基氯化铵、苯基三丁基氯化铵等季铵盐类、上述多元羧酸酐、二苯基碘四氟硼酸盐、三苯基铊六氟锑酸盐、2,4,6-三苯基硫代吡喃噻六氟磷酸盐、イルガキユア-261(汽巴精化(株)制)、オプトマ-SP-170(ADEKA(株)制)等光致阳离子聚合催化剂、苯乙烯-无水马来酸树脂、苯基异氰酸酯与二甲基胺的等摩尔反应物,或甲代亚苯基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等有机聚异氰酸酯与二甲基胺的等摩尔反应物等。这些固化剂以及固化促进剂可以单独使用,或将2种以上组合使用。

[0051] 本发明的粘合剂组合物中,出于提高粘合性的目的,可以添加硅烷偶联剂,只要是现有公知的硅烷偶联剂即无特别限定。其具体例可列举氨基硅烷、巯基硅烷、乙烯基硅烷、环氧硅烷、甲基丙烯酰硅烷、异氰酸酯硅烷、酮亚胺硅烷或它们的混合物或反应物,或者由它们与聚异氰酸酯的反应所得的化合物等。作为这样的硅烷偶联剂,可列举例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基乙基二甲氧基硅烷、二(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、二(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、二(甲氧基二甲氧基甲硅烷基丙基)胺、二(乙氧基二甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基乙基二甲氧基硅烷等氨基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基乙基二甲氧基硅烷等巯基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三-(2-甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷等乙烯基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等甲基丙烯酰硅烷、异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷、异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷等异氰酸酯硅烷、酮亚胺化丙基三甲氧基硅烷、酮亚胺化丙基三乙氧基硅烷等酮亚胺硅烷,它们可以单独使用1种或并用2种以上。这些硅烷偶联剂之中的环氧硅烷,由于具有反应性环氧基,可以与聚酰胺酰亚胺树脂反应,基于提高耐热性、耐湿热性方面而优选。以树脂剂组合物的全体不挥发成分为100质量%时,硅烷偶联剂的混合量优选0~3质量%,更优选0~2质量%。若混合量超过上述范围,则具有耐热性降低的倾向。

[0052] 本发明的粘合剂组合物中,在不损害本发明效果的范围内,出于提高耐浸焊性的目的,可以添加有机·无机填料。作为有机填料,可列举耐热性树脂聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等粉末。此外,作为无机填料,可列举例如二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、氧化钽( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、钛酸钡( $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ )、碳酸钡( $\text{BaCO}_3$ )、钛酸铅( $\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$ )、锆钛酸铅(PZT)、锆钛酸铅镧(PLZT)、氧化镓( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、尖晶石( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )、莫来石( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、堇青石( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )、滑石( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、钛酸铝( $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )、含氧化钇的氧化锆( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ )、硅酸钡( $\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$ )、氮化硼(BN)、碳

酸钙(CaCO<sub>3</sub>)、硫酸钙(CaSO<sub>4</sub>)、氧化锌(ZnO)、钛酸镁(MgO·TiO<sub>2</sub>)、硫酸钡(BaSO<sub>4</sub>)、有机膨润土、黏土、云母、氢氧化铝、氢氧化镁等,其中,基于提高分散容易性或耐热性的效果,优选二氧化硅。这些可以单独使用或两种以上组合使用。此外,这些有机·无机填料的添加量相对于粘合剂组合物的不挥发成分,优选1~30质量%,进一步优选3~15质量%。若有机·无机填料的添加量过多,则粘合剂涂膜会脆化,若添加量过少,则存在无法获得充分的提高耐热性效果的可能性。

[0053] 含有本发明的聚酰胺酰亚胺树脂和环氧树脂的粘合剂组合物的粘合性优异,可以牢固地粘合聚酰亚胺膜和铜箔。获得的铜聚酰亚胺膜层积体的耐热性优异,绝缘性优异。其理由可以认为是,将丙烯腈-丁二烯橡胶与碳原子数4~12的脂肪族二元羧酸在特定范围内共聚而得的聚酰胺酰亚胺树脂中,由脂肪族基团的导入而提高溶剂溶解性的同时,脂肪族基团的链长不长也不短,适度地分布于聚酰胺酰亚胺中,因此经由丙烯腈-丁二烯橡胶带来的粘合性与脂肪族二元羧酸的柔性以及高极性酰胺基的导入,从而协同地提高粘合性。此外,由于聚酰胺酰亚胺树脂与环氧树脂的比例为特定的范围内,故能够由热固化而合适地形成交联这一点也有助于上述特性。

#### 实施例

[0054] 以下,通过实施例来证实本发明的效果,但本发明不限于此。另外,实施例中的特性评价由以下方法进行。

#### [0055] 粘合性

将粘合剂组合物溶液涂布于聚酰亚胺膜(株式会社钟化制アピカル12.5NPI),使干燥后的厚度成为20μm,在140℃下以热风干燥机干燥3分钟,获得B阶状态的样品。使用真空加压层压机在160℃、3MPa、30秒减压下,将该B阶样品的粘合剂涂布面与铜箔(JX日矿日石制BHY厚18μm)的光泽面进行热压接。其后,在150℃下加热固化4小时。使用拉伸试验机(岛津制オートグラフAG-X plus)将固化后的样品在25℃的环境气体下,于90°的方向以50mm/min的速度剥离聚酰亚胺膜,测定粘合强度。

粘合强度为0.5N/mm以上的记为○、小于0.5N/mm记为×。

#### [0056] 阻燃性

与粘合性的评价同样地制作B阶样品,使用真空加压层压机在160℃、3MPa、30秒减压下,将粘合剂涂布面与聚酰亚胺膜(株式会社钟化制アピカル12.5NPI)进行热压接。其后,在150℃下加热固化4小时。基于UL-94VTM规格,评价固化后样品的阻燃性。

相当于VTM-0的记为○,不满足VTM-0的记为×。

#### [0057] B阶脆化

将粘合剂组合物溶液涂布于PET膜(东洋纺制E5101厚50μm),使干燥后的厚度成为20μm,在140℃下以热风干燥机干燥3分钟,获得B阶状态样品。

折叠样品,粘合剂的涂布·干燥后粘合剂层立即出现裂纹的记为×、室温1周后粘合剂层出现裂纹的记为△、室温1周后粘合剂层也没有出现裂纹的记为○。

#### [0058] 绝缘可靠性

与粘合性的评价同样地制作B阶样品,在L/S=50/50μm的梳型图案中使用真空加压层压机,在160℃、3MPa、30秒减压下使之热压接。其后,在150℃下加热固化4小时。在温度85℃、湿度85%的环境下,外加200V电压250小时。

250小时后的电阻值为 $1 \times 10^9 \Omega$ 以上且无枝状结晶的记为 $\odot$ , 250小时后的电阻值为 $1 \times 10^8 \Omega$ 以上小于 $1 \times 10^9 \Omega$ 且无枝状结晶的记为 $\circ$ , 250小时后的电阻值小于 $1 \times 10^8 \Omega$ 或产生枝状结晶的记为 $\times$ 。

#### [0059] 耐浸焊性

与粘合性的评价同样地制作加热固化后的样品, 切断成20mm见方, 以聚酰胺酰亚胺面朝上的方式漂浮于300℃的焊料浴。

无膨胀或剥离的记为 $\circ$ , 有膨胀或剥离的记为 $\times$ 。

#### [0060] 聚酰胺酰亚胺树脂1~9的聚合

以表1所示的原料树脂组成(mol%)进行聚酰胺酰亚胺树脂的聚合。具体地, 在聚酰胺酰亚胺树脂1的情况, 进行以下聚合。

[0061] 向具备搅拌机、冷凝管、氮导入管以及温度计的4口可分离烧瓶中, 加入偏苯三酸酐105.67g(0.55mol)、癸二酸80.90g(0.40mol)、两末端为羧酸的丙烯腈丁二烯橡胶175g(0.05mol)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯250.25g(1.00mol)以及二甲基乙酰胺785.7g使脱碳酸后的树脂分的浓度成为40重量%, 氮气下升温至100℃, 使之反应2小时, 进一步升温至150℃使之反应5小时。其后, 加入二甲基乙酰胺436.5g进行稀释使树脂分的浓度成为30重量%, 获得聚酰胺酰亚胺树脂1的溶液。此外, 其他聚酰胺酰亚胺树脂2~9中, 也以表1所示的原料树脂组成与上述同样的顺序进行树脂的聚合, 获得溶液。

#### [0062] 高耐热性树脂(聚酰胺酰亚胺树脂10)的聚合

作为高耐热树脂, 将从仅具有芳香环的原料(偏苯三酸酐)获得的聚酰胺酰亚胺树脂10与上述聚酰胺酰亚胺树脂1同样地进行聚合。将获得的聚酰胺酰亚胺树脂10的溶液涂布于铜箔, 使干燥后的厚度成为15 $\mu\text{m}$ , 以100℃下干燥5分钟后, 进一步在250℃下热风干燥1小时, 其后, 浸渍于氯化铁溶液中除去铜箔, 获得聚酰胺酰亚胺树脂10的膜。使用IT计测制御公司制造的动态粘弹性测定装置DVA-220, 以频率110Hz、升温速度4℃/min进行动态粘弹性的测定, 从其储能模量的拐点求得获得的聚酰胺酰亚胺树脂10膜的玻璃化转变温度, 为280℃。

#### [0063] 粘合剂组合物溶液的制作

按照表2所示的粘合剂配方(固体成分(质量%)), 制作实施例1~11及比较例1~7的粘合剂组合物的二甲基乙酰胺溶液, 进行上述特性评价。

[0064]

[表 1]

树脂组成 (mol %)	原料	聚酰胺酰亚胺树脂 1	聚酰胺酰亚胺树脂 2	聚酰胺酰亚胺树脂 3	聚酰胺酰亚胺树脂 4	聚酰胺酰亚胺树脂 5	聚酰胺酰亚胺树脂 6	聚酰胺酰亚胺树脂 7	聚酰胺酰亚胺树脂 8	聚酰胺酰亚胺树脂 9	高耐热性树脂 (聚酰胺酰亚胺树脂 10)
	NBR	2.5	1.5	2	2.5	5	2.5	2.5	0.5	10	-
	癸二酸	40	40	35	50	40	-	40	40	40	-
	十二烷二酸	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-
	TMA	57.5	58.5	63	47.5	55	57.5	-	59.5	50	100
	H-TMA	-	-	-	-	-	-	57.5	-	-	-
	MDI	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

NBR: 两末端羧基改性丙烯腈丁二烯橡胶

TMA: 偏苯三酸酐

H-TMA: 1,2,4-环己烷三甲酸-1,2-酐

MDI: 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯

[0065]

[表 2]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
聚酰胺酰亚胺树脂 1	60	-	-	-	-	-	50	60	60	65	40
聚酰胺酰亚胺树脂 2	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 3	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 4	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 5	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 6	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
环氧树脂 jER 152	16	16	16	16	16	16	26	16	16	23	16
环氧树脂 EXA-9726	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
磷系阻燃剂 BCA	18	18	18	18	18	18	18	12	6	7	18
磷系阻燃剂 HCA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
磷系阻燃剂 SPH-100	6	6	6	6	6	6	6	12	18	5	6
含磷率	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7	2.9	1.3	2.6
粘合性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
阻燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
B 阶脆化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
绝缘可靠性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐浸焊性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

粘合剂配方 (固体成分 (质量%))

粘合剂特性



	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
聚酰胺酰亚胺树脂 1	-	-	-	70	40	60	60
聚酰胺酰亚胺树脂 2	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 3	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 4	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 5	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 6	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 7	60	-	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 8	-	60	-	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 9	-	-	60	-	-	-	-
聚酰胺酰亚胺树脂 10	-	-	-	-	-	-	-
环氧树脂	16	16	16	6	36	-	10
EXA-9726	-	-	-	-	-	16	6
BCA	18	18	18	18	18	18	18
HCA	-	-	-	-	-	-	-
SPH-100	6	6	6	6	6	6	6
含磷率	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	3.0	2.7
粘合性	○	×	○	○	○	○	○
阻燃性	○	○	○	○	○	○	○
B 阶脆化	○	×	○	○	○	△	△
绝缘可靠性	○	○	×	×	×	○	○
耐浸焊性	×	○	○	○	×	○	○

粘合剂配方 (固体成分 (质量%))

粘合剂特性

jER 152: 环氧树脂 (不含磷); 三菱化学制造  
 EXA-9726: 含磷环氧树脂; DIC 制造  
 BCA: 不具有与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂; 三光制造  
 HCA: 具有 1 个与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂; 三光制造  
 SPH-100: 具有 3 个与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂; 大塚化学制造

[0066] 从表2可知,满足本发明的条件的实施例1~11的粘合剂组合物,在粘合性、阻燃性、B阶脆化、绝缘可靠性、耐浸焊性的特性中显示了优异的结果,与此相对,使用不满足本发明的条件的聚酰胺酰亚胺树脂的比较例1~3、聚酰胺酰亚胺树脂与环氧树脂的混合比率在本发明范围外的比较例4、5、使用特定量以上的含磷环氧树脂的比较例6、7,在任意特性中均为不满足的结果。

产业上的利用可能性

[0067] 本发明的粘合剂组合物的绝缘性·柔性·阻燃性·流动性优异,适合于覆盖膜、粘合膜、3层覆铜板等,极其有用。