



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112313302 A

(43) 申请公布日 2021.02.02

(21) 申请号 201980041242.6

(22) 申请日 2019.04.10

(30) 优先权数据

2018-118142 2018.06.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/015611 2019.04.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/244452 JA 2019.12.26

(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 神田良辅 藁田辽 小柳英之

川楠哲生 岩崎真志 加藤高久

海老原智 大类学 铃木源太郎

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

代理人 汤国华

(51) Int.Cl.

C09J 179/08 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

包含丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂的粘接剂组合物

(57) 摘要

提供一种具有粘接性、绝缘可靠性、阻燃性、B阶段粘接剂膜耐脆化性的同时,加湿焊锡耐热性提高,进一步流出性及B阶段粘接剂膜临时粘附性优异的粘接剂组合物。一种粘接剂组合物,其含有(A1)不含有丙烯腈丁二烯橡胶的聚酰胺酰亚胺树脂、(A2)丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂及(B)1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂并形成均匀相,且满足:(i)组合物中的A1/A2的质量比为0.1以上1.0以下,(ii)组合物中的(A1+A2)/B的质量比为0.9以上3.6以下,(iii)(A2)为以(a)具有酸酐基团的多元羧酸衍生物(b)异氰酸酯化合物或胺化合物(c)在两末端具有羧基的丙烯腈丁二烯橡胶为共聚成分的树脂,将源自(A2)的总酸成分的结构单元设为100mol%的情况下,源自各酸成分的结构单元的比例为(a)90~99mol%,(c)1~5mol%。

1. 一种粘接剂组合物,其特征在于,其含有下述物质作为必须成分并形成均匀相:  
A1:不含有丙烯腈丁二烯橡胶的聚酰胺酰亚胺树脂;  
A2:丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂;及  
B:1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂,并且  
所述粘接剂组合物满足以下的(i)~(iii)的条件:  
(i) 组合物中的A1/A2的质量比为0.1以上1.0以下;  
(ii) 组合物中的(A1+A2)/B的质量比为0.9以上3.6以下;  
(iii) A2为将以下的(a)、(b)及(c)成分作为共聚成分的树脂,将源自A2的总酸成分的结构单元设为100mol%的情况下,源自各酸成分的结构单元的比例为(a)90~99mol%,(c)1~5mol%:  
(a) 具有酸酐基团的多元羧酸衍生物;  
(b) 异氰酸酯化合物或胺化合物;  
(c) 在两末端具有羧基的丙烯腈丁二烯橡胶。
2. 如权利要求1中所述的粘接剂组合物,其特征在于,(a)成分的多元羧酸衍生物的价数为3价和/或4价,(c)成分的重均分子量为500~5000,丙烯腈部位的比例在10~50质量%的范围。
3. 如权利要求2中所述的粘接剂组合物,其特征在于,(a)为具有芳香环的多元羧酸衍生物,(b)为具有芳香环的二异氰酸酯化合物或具有芳香环的二胺化合物。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,在150℃下进行4hr的热固化时,根据下式求出的交联点间分子量 $M_c$ 为2000以下:  
交联点间分子量 $M_c = 3\rho RT \times 1000000/E'$   
其中, $R=8.31 [Jmol^{-1}K^{-1}]$ , $E'$ 、 $T$ 通过动态粘弹性测定求出, $\rho$ 通过比重测定求出。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,进一步包含磷类阻燃剂C。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,以下式求出的数值为1.5以上7.0以下:  
环氧树脂固态物质成分与粘接剂固态物质成分的混合比 $\times$ 环氧当量[eq/t]/{聚酰胺酰亚胺树脂A1固态物质成分与粘接剂固态物质成分的混合比 $\times$ 聚酰胺酰亚胺树脂A1的酸值[eq/t]+NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂A2固态物质成分与粘接剂固态物质成分的混合比 $\times$  NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂A2的酸值[eq/t]+具有酚羟基的化合物固态物质成分与粘接剂固态物质成分的混合比 $\times$ 酚羟基值[eq/t]};  
上述固态物质成分均为质量份。

## 包含丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂的粘接剂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂的粘接剂组合物,进一步详细而言,涉及粘接性、耐热性、绝缘性、柔性、阻燃性、流动性优异,适用于覆盖膜、粘接剂膜、3层覆铜叠层板等中的粘接剂组合物。

### 背景技术

[0002] 一般而言,柔性印刷布线板(以下也称为FPC)适用于需要柔软性及小型化的电子设备的线路板材料、实装用基板材料。被广泛使用于,例如,液晶显示器、等离子显示器、有机EL显示器等中使用的显示装置用设备实装基板、智能手机,平板设备终端、数码相机、便携式游戏机等基板间中继线缆、操作开关部基板。

[0003] 近年来,伴随着电子设备的小型化,薄型化和高功能化,电子电路的高度集成化不断发展,除了FPC的小型化,薄型化以外,还通过层间粘接剂对单层FPC进行叠层得到的多层FPC的需求正在增加。因此,对于FPC覆盖层(在下文中,也称为CL)及在层之间使用的粘接剂,需要更高的粘接性、绝缘可靠性及加湿焊料耐热性等。

[0004] 作为提高加湿焊料的耐热性的措施,通常考虑降低树脂的极性以降低树脂组合物的吸水率。但是,如果降低树脂的极性,则与电路材料(铜箔)的粘接性降低,因此存在难以兼顾这两个特性的问题。

[0005] 然而,FPC中使用的粘接剂为通过将液态树脂组合物涂覆在离型膜上,并使溶剂挥发,然后将B阶段粘接剂膜卷绕成卷状,然后将其从离型膜临时附着到铜箔、聚酰亚胺膜等的电路材料上,然后进行热压粘而使用。

[0006] 因此,在B阶段粘接膜的卷取过程中,需要柔软性以免在粘接膜中引起裂纹。此外,当将B阶段粘接剂膜临时粘附到电路材料上时,通过赋予B阶段粘接剂膜临时粘附性,可以以卷对卷的方式进行FPC生产,生产率大大提高。此外,在热粘接工序中,要求从CL端部流出的粘接剂量少。

[0007] 作为用于CL、层间绝缘层的树脂,已经提出了耐热性、绝缘性及耐化学性优异且可溶于溶剂的闭环型聚酰亚胺树脂。然而,一般而言,作为仅由芳族类单体聚合得到的全芳香族类聚酰亚胺类树脂清漆的溶剂,使用了N-甲基-2-吡咯烷酮等高沸点溶剂,因此,在干燥/固化时需要在200℃以上的高温下进行长时间的固化工序,存在发生电子部件的热劣化问题。

[0008] 此外,由于全芳香族类聚酰亚胺树脂通常具有高的玻璃化转变温度,因此存在下述问题:当将粘接剂热粘接到聚酰亚胺膜及铜箔的基材上时的包埋功能变差,粘接强度降低。

[0009] 另一方面,为了解决粘接性降低的问题,公开了聚硅氧烷改性的聚酰亚胺类树脂(例如,参见专利文献1和2)。

[0010] 另外,为了提高在低沸点溶剂中的溶剂溶解度,提出了使具有反应性官能团的丙

烯腈丁二烯与溶剂溶解性优异的全芳香族类聚酰胺酰亚胺树脂进行共聚的方法(例如,参见专利文献3)。

[0011] 但是,专利文献1和2中记载的聚硅氧烷改性的聚酰亚胺类树脂使用昂贵的具有二甲基硅氧烷键的二胺作为原始原料,经济效率差。此外,存在随着聚硅氧烷共聚量的增加,粘接性降低的问题。另外,在专利文献3中记载的聚酰胺酰亚胺树脂中,需要增加丙烯腈丁二烯的共聚量,其结果,有可能降低绝缘可靠性。

现有技术文献

专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开平7-304950号公报

专利文献2:日本特开平8-333455号公报

专利文献3:日本特开2003-289594号公报

## 发明内容

发明所要解决的问题

[0013] 本发明以相关的目前的技术问题为背景,其目的在于提供一种粘接剂组合物,其在具有与目前产品相同的(1)粘接性、(2)绝缘可靠性、(3)阻燃性、(4)B阶段粘接剂膜耐脆化性的同时,(5)加湿焊锡耐热性提高,进一步(6)流出性及(7)B阶段粘接剂膜临时粘附性优异,特别提供一种适用于具有层间绝缘层或粘接层的电子部件中的粘接剂组合物。

解决问题的技术方案

[0014] 本发明的发明人为了实现上述目的进行了深入研究,结果发现,作为必须成分以特定的比例而含有特定的成分,并且形成均匀相的粘接剂组合物,同时具有上述(1)~(7)的特性,进而完成本发明。

[0015] 即,本发明具有以下的(1)~(6)的构成。

(1)一种粘接剂组合物,其含有下述物质作为必须成分并形成均匀相:

(A1)不含有丙烯腈丁二烯橡胶的聚酰胺酰亚胺树脂;

(A2)丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂;及

(B)1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂,并且所述粘接剂组合物满足以下的(i)~(iii)的条件:

(i)组合物中的A1/A2的质量比为0.1以上1.0以下;

(ii)组合物中的(A1+A2)/B的质量比为0.9以上3.6以下;

(iii)(A2)为将以下的(a)、(b)及(c)成分作为共聚成分的树脂,将源自(A2)的总酸成分的结构单元设为100mol%的情况下,源自各酸成分的结构单元的比例为(a)90~99mol%,(c)1~5mol%:

(a)具有酸酐基团的多元羧酸衍生物;

(b)异氰酸酯化合物或胺化合物;

(c)在两末端具有羧基的丙烯腈丁二烯橡胶。

(2)如(1)中所述的粘接剂组合物,其中,(a)成分的多元羧酸衍生物的价数为3价和/或4价,(c)成分的重均分子量为500~5000,丙烯腈部位的比例在10~50质量%的范围。

(3)如(2)中所述的粘接剂组合物,其中,(a)为具有芳香环的多元羧酸衍生物,(b)为具

有芳香环的二异氰酸酯化合物或具有芳香环的二胺化合物。

(4) 如(1)~(3)中任一项所述的粘接剂组合物,其中,在170℃下进行3hr的热固化时,根据下式求出的交联点间分子量(Mc)为2000以下:

$$\text{交联点间分子量 (Mc)} = 3\rho RT \times 1000000/E'$$

其中,R=8.31[Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>],E',T通过动态粘弹性测定求出, $\rho$ 通过比重测定求出。

(5) 如(1)~(4)中任一项所述的粘接剂组合物,其进一步包含磷类阻燃剂(C)。

(6) 如(1)~(5)中任一项所述的粘接剂组合物,其中,以下式求出的数值为1.5以上7.0以下:

环氧树脂固态物质成分(质量份)与粘接剂固态物质成分(质量份)的混合比×环氧当量[eq/t]/{聚酰胺酰亚胺树脂(A1)固态物质成分(质量份)与粘接剂固态物质成分(质量份)的混合比×聚酰胺酰亚胺树脂(A1)的酸值[eq/t]+NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)固态物质成分(质量份)与粘接剂固态物质成分(质量份)的混合比×NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的酸值[eq/t]+具有酚羟基的化合物固态物质成分与粘接剂固态物质成分(质量份)的混合比×酚羟基值[eq/t]}。

发明的效果

[0016] 本发明的粘接剂组合物在具有与现有产品相同的(1)粘接性、(2)绝缘可靠性、(3)阻燃性、(4)B阶段粘接剂膜耐脆化性的同时,(5)加湿焊锡耐热性提高,进一步(6)流出性及(7)B阶段粘接剂膜临时粘附性优异,因此可以适用于层间绝缘层或粘接层具有的电子部件中。

## 具体实施方式

[0017] 以下,对本发明的粘接剂组合物进行详细地说明。本发明的粘接剂组合物以特定的比例含有特定的成分作为必须成分,并形成均匀相,其包含(A1)不含有丙烯腈丁二烯橡胶的聚酰胺酰亚胺树脂;(A2)丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂;及(B)1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂。

[0018] <聚酰胺酰亚胺树脂(A1)>

本发明的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)只要可以实现本发明的目的即可,没有特别限定,优选为(a)具有酸酐基团的3价和/或4价的多元羧酸衍生物,(b)将异氰酸酯化合物或胺化合物作为共聚成分的树脂。本发明的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)优选T<sub>g</sub>为160℃以上的树脂。

[0019] 本发明的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)为不含有丙烯腈丁二烯橡胶的聚酰胺酰亚胺树脂,因此,耐热性及绝缘可靠性优异。并且,聚酰胺酰亚胺树脂(A1)与后述的丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)相容而形成均匀相,由此可以提高丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的绝缘可靠性。进一步,由于作为与环氧树脂(B)固化剂的交联点的酸值较高,因此热固化后的涂膜的交联密度变高,可以提高加湿焊锡耐热性。另外,提高T<sub>g</sub>为160℃以上,可以抑制热压接时的流出。

[0020] 进一步,聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、(A2)在与环氧树脂(B)进行交联时生成羟基。特别是,聚酰胺酰亚胺树脂(A1)中作为与环氧树脂(B)的交联点的酸值高,因此热固化时会生成较多的羟基。该羟基提高与ACF的亲合性,因此可以提高聚酰胺酰亚胺树脂(A1)的ACF密合性。

[0021] 粘接剂组合物的形态学为均匀相或者为相分离,通过日本电子制JEM2100透射电子显微镜在加速电压200kV条件下,根据对进行了预处理的粘接剂组合物观察时的相畴尺寸,可以进行如下的判断。

均匀相:不含有粘接剂组合物为0.1 $\mu\text{m}$ 以上的区域

相分离:包含粘接剂组合物为0.1 $\mu\text{m}$ 以上的区域

[0022] 在粘接剂组合物中的A1/A2的重量比为0.1以上1.0以下的条件下,粘接剂组合物形成海岛的相分离结构的情况下,岛成分包含不含有丙烯腈丁二烯橡胶的聚酰胺酰亚胺树脂(A1),海成分包含丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)。因此,粘接剂组合物的形态学取决于不含有丙烯腈丁二烯橡胶的(A1)和包含丙烯腈丁二烯橡胶的聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的相容性,(A2)中包含的丙烯腈丁二烯橡胶的质量较少,或者A1/A2的质量比越小,(A1)与(A2)的相容性提高,粘接剂组合物越容易形成均匀相。

[0023] 聚酰胺酰亚胺树脂(A1)优选如上所述的玻璃化转变温度为160 $^{\circ}\text{C}$ 以上的树脂,将源自总酸成分的结构单元设为100摩尔%的情况下,优选为具有芳香环的多元羧酸的酸酐为90摩尔%以上树脂。作为聚酰胺酰亚胺树脂(A1)的混合量,相对于丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)100质量份,优选为10~99质量份,进一步优选为20~90质量份。即,组合物中的A1/A2的质量比为,优选为0.1以上1.0以下,进一步优选为0.2以上0.9以下。混合量为比上述少的情况下,流出降低,难以得到加湿焊锡提高效果,多的情况下,粘接性降低。关于相容性,由于相容性降低粘接剂组合物形成海岛的相分离结构时,难以得到丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的绝缘可靠性改良效果。

[0024] <丙烯腈丁二烯橡胶共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)>

本发明的丙烯腈丁二烯橡胶(以下也称为NBR)共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)是将下述成分作为共聚成分的树脂:(a)具有酸酐基团的多元羧酸衍生物、(b)异氰酸酯化合物或胺化合物及(c)在两末端具有羧基的丙烯腈丁二烯橡胶。

[0025] <(a)酸酐基团具有的多元羧酸衍生物>

构成本发明的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的(a)成分为与异氰酸酯成分、胺成分反应而形成聚酰胺类树脂的具有酸酐基团的多元羧酸衍生物(以下,也简称为(a)成分),例如可以使用芳香族多元羧酸衍生物、脂肪族多元羧酸衍生物或脂环族多元羧酸衍生物。另外,多元羧酸衍生物的价数为没有特别限定,通常可以为3价和/或4价。

[0026] 作为芳香族多元羧酸衍生物,没有特别限定,例如,可列举:偏苯三酸酐、均苯四甲酸二酐、乙二醇双偏苯三酸酐、丙二醇双偏苯三酸酐、1,4-丁二醇双偏苯三酸酐、六亚甲基二醇双偏苯三酸酐、聚乙二醇双偏苯三酸酐、聚丙二醇双偏苯三酸酐等烷基二醇双偏苯三酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四甲酸二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐、2,3,5,6-吡啶四甲酸二酐、3,4,9,10-蒽四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、间三联苯-3,3',4,4'-四甲酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双(2,3-或3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-或3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双[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-双[4-(2,3-或3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐或1,3-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷二酐等。

[0027] 作为脂肪族或脂环族多元羧酸衍生物,没有特别限定,例如,可列举:丁烷-1,2,3,4-四甲酸二酐、戊烷-1,2,4,5-四甲酸二酐、环丁烷四甲酸二酐、六氢均苯四酸二酐、环己基-1-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐、3-乙基环己-1-烯-3-(1,2),5,6-四甲酸二酐、1-甲基-3-乙基环己烷-3-(1,2),5,6-四甲酸二酐、1-甲基-3-乙基环己-1-烯-3-(1,2),5,6-四甲酸二酐、1-乙基环己烷-1-(1,2),3,4-四甲酸二酐、1-丙基环己烷-1-(2,3),3,4-四甲酸二酐、1,3-二丙基环己烷-1-(2,3),3-(2,3)-四甲酸二酐、二环己基-3,4,3',4'-四甲酸二酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四甲酸二酐、1-丙基环己烷-1-(2,3),3,4-四甲酸二酐、1,3-二丙基环己烷-1-(2,3),3-(2,3)-四甲酸二酐、二环己基-3,4,3',4'-四甲酸二酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四甲酸二酐、双环[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四甲酸二酐、双环[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐,或六氢偏苯三酸酐等。

[0028] 这些的具有酸酐基团的多元羧酸衍生物可以单独使用也可以组合2种以上使用。若从加湿焊锡耐热性、粘接性、溶解性、成本方面等考虑,优选均苯四甲酸酐、偏苯三酸酐、乙二醇双偏苯三酸酐,3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐,进一步优选偏苯三酸酐、乙二醇双偏苯三酸酐。

[0029] 聚酰胺酰亚胺树脂(A1)或NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)中的(a)成分的共聚量,将反应对象的总酸成分设为100摩尔%的情况下,需要为90摩尔%,优选为91摩尔%以上。小于上述范围,有时无法得到加湿焊锡耐热性及绝缘可靠性。(a)成分的共聚量的上限与(c)成分的合计最大为99摩尔%。

[0030] <(b)异氰酸酯化合物或胺化合物>

构成本发明的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的(b)成分只要是异氰酸酯化合物或胺化合物(以下,也简称为(b)成分)即可,没有特别限定,例如,可列举:芳香族多异氰酸酯,脂肪族多异氰酸酯或脂环族多异氰酸酯,或与它们相对应的多胺。优选使用芳香族多异氰酸酯或芳香族多胺。作为芳香族多异氰酸酯,没有特别限定,例如,可列举: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、二苯基砜-4,4'-二异氰酸酯,甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-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-双(4-苯氧基苯基)丙烷]二异氰酸酯、3,3'-或2,2'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-或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。若从耐热性、密合性、溶解性、成本方面等考虑,优选二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯、3,3'-或2,2'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯,更优选3,3'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯。这些可以单独使用,或者可以组合使用两种以上。另外,使用芳香族多胺的情况下,可以使用与上述芳香族多异氰酸酯对应的多胺。

[0031] <(c)在两末端具有羧基的丙烯腈丁二烯橡胶>

构成本发明的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的(c)成分只要为,在两末端具有羧基的

NBR(以下,也简称为(c)成分)即可,没有特别限定。(c)成分作为对NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)赋予粘接性等的柔性成分进行共聚。

[0032] (c)成分的重均分子量优选为500~5000,更优选为1000~4500,进一步优选为1500~4000。分子量过低的情况下,有时粘接性及柔性降低,过高的情况下,由于反应性降低难以进行共聚。

[0033] (c)成分中的丙烯腈部位的比例优选为10~50质量%,更优选为15~45质量%,进一步优选为20~40质量%。丙烯腈部位过少时,由于相容性降低难以进行共聚,过多时,有时绝缘可靠性降低。

[0034] NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)中的(c)成分的共聚量,相对于总酸成分需要为1~5mol%,优选为2~4.8mol%,进一步优选为3~4.6mol%。(c)成分的共聚量过少的情况下,有时粘接性及柔性降低,过多的情况下,有时绝缘可靠性降低。

[0035] 另外,粘接剂组合物中的(c)成分的质量比优选相对于粘接剂固态成分为5~13质量%,进一步优选为6~12质量%。(c)成分的质量比过少的情况下,有时粘接性及柔性降低,过多的情况下,有时绝缘可靠性降低。

[0036] 作为(c)成分的商购产品,例如,可列举CVCThermosetSpecialties公司的Hypro(商标名称)的CTBN系列等。

[0037] <其他酸成分>

在不损害目标功能的范围,根据必要,可以进一步使本发明的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)与脂肪族、脂环族或芳香族多元羧酸类进行共聚。作为脂肪族二羧酸,例如,可列举:琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、皮脂酸、癸二酸、十二烷二酸、二十烷二羧酸、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羧酸、富马酸、马来酸、二聚酸、氢化二聚酸等,作为脂环族二羧酸,例如,可列举:1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、4,4'-二环己基二羧酸等,作为芳香族二羧酸例如,可列举:对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸、二苯醚二甲酸、二苯乙烯二羧酸等。这些二羧酸类可以单独使用,也可以组合使用两种以上。从耐热性、密合性、溶解性、成本方面等考虑,优选皮脂酸、1,4-环己烷二羧酸、二聚酸或间苯二甲酸。

[0038] 另外,除了(c)成分,只要在不损害目标功能的范围内,根据需要,可以进一步与其他的柔性成分进行共聚。例如,可列举:脂肪族/芳香族聚酯二醇类(东洋纺(株式会社)制,商品名VYLON(注册商标)200)、脂肪族/芳香族聚碳酸酯二醇类(Daicel化学工业(株式会社)制,商品名PLACCEL(注册商标)-CD220,(株式会社)KURARAY制造,商品名C-2015N等)、聚己内酯二醇类(Daicel化学工业(株式会社)制,商品名PLACCEL(注册商标)-220等)、羧基改性丙烯腈丁二烯橡胶类(CVCThermosetSpecialties公司制,商品名HyproCTBN1300×13等)、聚二甲基硅氧烷二醇、聚甲基苯基硅氧烷二醇、羧基改性聚二甲基硅氧烷类这样的聚硅氧烷衍生物等。

[0039] 作为制造聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的方法,有由具有酸酐基团的多元羧酸成分((a)成分)、在两末端具有羧基的酸成分((c)成分)和异氰酸酯成分((b)成分)制造的方法(异氰酸酯法);或使具有酸酐基团的多元羧酸成分((a)成分)、在两末端具有羧基的酸成分((c)成分)和胺成分((b)成分)反应制成酰胺酸后,进行闭环的

方法(直接法)等公知的方法。工业上异氰酸酯法有利。

[0040] 在异氰酸酯法的情况下,(a)成分、(b)成分及(c)成分的混合量优选酸酐基数+羧基数的总计与异氰酸酯基数之比为异氰酸酯基数/(酸酐基数+羧基数)=0.8~1.2。上述比小于0.8,难以使聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、NBR共聚聚酰胺酰亚胺(A2)的分子量增大,存在涂膜变脆的情况。另外,大于1.2时,聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、NBR共聚聚酰胺酰亚胺(A2)的粘性提高,在涂布粘接剂溶液时,存在流平性变差的情况。

[0041] 本发明中使用的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的聚合反应优选如下进行:在1种以上的有机溶剂的存在下,例如,异氰酸酯法中,将游离产生的二氧化碳气体从反应系统除去的同时进行加热缩合。

[0042] 作为聚合溶剂,只要与异氰酸酯的反应性较低就可以使用,例如,优选不包含胺等的碱性化合物的溶剂。作为这样的溶剂,例如,可列举:甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、环己烷、异佛尔酮、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、二乙二醇乙基乙酸酯、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、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、丙酮、甲乙酮、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、二甲基亚砷、氯仿和二氯甲烷等。

[0043] 从干燥时的挥发性和聚合物聚合性及溶解性的良好程度出发,聚合溶剂优选为N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯。更优选为N,N-二甲基乙酰胺、 $\gamma$ -丁内酯。

[0044] 组合使用N-甲基吡咯烷酮及N-乙基吡咯烷酮等的情况下,沸点高,因此从溶剂干燥性的观点出发,进一步,表面张力大,因此从防止涂敷时产生空洞或缩孔的观点出发,相对于粘接剂中包含的总溶剂量,这些高沸点溶剂的质量比优选为20质量%以下。

[0045] 溶剂的使用量优选为生成的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的0.8~5.0倍(质量比),更优选为0.9~2.0倍。使用量在小于上述范围,合成时的粘度过高,存在不能搅拌而难以合成的倾向,超过上述范围时,存在反应速度降低的倾向。

[0046] 在异氰酸酯法的情况下,反应温度为优选设为60~200℃,更优选设为100~180℃。反应温度小于上述范围,反应时间过长,超过上述范围,反应中存在发生单体成分分解的情况。另外,产生三维反应而容易产生凝胶化。反应温度可以以多阶段进行。反应时间可以通过批次的规模、采用的反应条件,特别是反应浓度适当选择。

[0047] 在异氰酸酯法的情况下,为了促进反应,可以在以下催化剂的存在下进行:三乙胺、二甲基吡啶、皮考啉、十一碳烯、三乙二胺(1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷)、DBU(1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯)等的胺类,甲醇锂、甲醇钠、乙醇钠、丁醇钾、氟化钾,氟化钠等碱金属、碱土金属化合物;或钛、钴、锡、锌或铝等金属、半金属化合物等。

[0048] <聚酰胺酰亚胺树脂(A1)的制造>

聚酰胺酰亚胺树脂(A1)可以通过现有公知的方法制造,例如,可以使(a)成分和(b)成分进行缩合反应(聚酰亚胺化)而得到。以下,对本发明的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)的制造方法进行例示,但本发明并不限于此。

[0049] 反应容器中加入(a)成分、(b)成分、聚合催化剂和聚合溶剂,溶解后,氮气流下,一边搅拌,一边以80~190℃、优选以100~160℃反应5小时以上,然后,以聚合溶剂稀释至适

当的溶剂粘度,进行冷却,由此可以得到作为目标的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)。

[0050] 本发明的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)优选具有相当于30℃下呈0.2~0.4dl/g的对数粘度的分子量,更优选具有相当于0.3~0.35dl/g的对数粘度的分子量。对数粘度小于上述范围时,有时B阶段粘接剂膜脆化。另一方面,超过上述范围,作为与环氧树脂(B)的交联点的酸值有可能降低,以及与NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的相容性有可能降低。

[0051] <NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的制造>

NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)可以通过现有公知的方法制造,例如,可以使(a)成分、(b)成分和(c)成分进行缩合反应(聚酰亚胺化)而得到。以下,对本发明的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的制造方法进行例示,但本发明并不限于此。

[0052] 反应容器中加入(a)成分、(b)成分、(c)成分、聚合催化剂、聚合溶剂,溶解后,在氮气流下,一边搅拌,一边在80~190℃、优选在100~160℃下反应5小时以上,然后,以聚合溶剂稀释至适当的溶剂粘度,进行冷却,由此可以得到作为目标的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)。

[0053] 本发明的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)优选具有相当于30℃下呈0.3~1.5dl/g的对数粘度的分子量,更优选具有相当于0.4~1.0dl/g的对数粘度的分子量。对数粘度小于上述范围时,有时B阶段粘接剂膜脆化。另外,另一方面,超过上述范围时,难以溶解在溶剂中,在聚合中容易不溶。另外,清漆的粘度变高,处理变得困难。

[0054] 本发明的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的玻璃化转变温度优选为50℃以上,进一步优选为100℃以上。小于50℃时,加湿焊锡耐热性有可能降低。在通常的层压温度条件下,由于需要赋予粘接性,因此上限优选为160℃以下。

[0055] <环氧树脂(B)成分>

本发明的环氧树脂(B)只要是在1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂即可,没有特别限定。作为环氧树脂(B),没有特别限定,例如,可通过有机硅、聚氨酯、聚酰亚胺、聚酰胺等进行改性,另外在分子骨架中可以包含硫原子、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、或对它们进行氢化得到的物质;酚醛清漆型(Phenolic novolac)环氧树脂、甲酚酚醛清漆型(Cresol novolac)环氧树脂等缩水甘油醚基环氧树脂;六氢邻苯二甲酸缩水甘油酯、二聚酸缩水甘油酯等缩水甘油醚环氧树脂;环氧化聚丁二烯、环氧化大豆油等的线状脂肪族环氧树脂等。作为这些商购产品,例如,可列举:三菱化学(株式会社)制造的商品名jER828、1001等的双酚A型环氧树脂、新日铁住金化学(株式会社)制造的商品名ST-2004、2007等的氢化双酚A型环氧树脂,DIC(株式会社)制造的EXA-9726,新日铁住金化学(株式会社)制造的商品名YDF-170、2004等的双酚F型环氧树脂,三菱化学(株式会社)制造的商品名jER152、154,Dow Chemical株式会社制造的商品名DEN-438,DIC(株式会社)制造的商品名HP7200,HP7200H等的甲酚酚醛清漆型环氧树脂,新日铁住金化学(株式会社)制造的商品名YDCN-700系列,日本化药(株式会社)制造的商品名EOCN-125S、103S、104S等的甲酚酚醛清漆型环氧树脂,新日铁住金化学(株式会社)制造的商品名YD-171等的柔性环氧树脂,三菱化学(株式会社)制造的商品名Epon1031S,汽巴精化(株式会社)制造的商品名Araldite0163,长濑ChemteX(株式会社)制造的商品名Denacol EX-611、EX-614、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321等的多官能环氧树脂,三菱化学(株式会社)制造的商品名Epikote 604,新日铁住金化学(株式会社)制造的商品名

YH-434,汽巴精化(株式会社)制造的商品名AralditePT810等的含杂环环氧树脂,Daicel化学工业(株式会社)制造的商品名CELLOXIDE2021、EHPE3150,UCC社制的ERL4234等的脂环式环氧树脂,DIC(株式会社)制造的商品名EPICLONEXA-1514等的双酚S型环氧树脂,日产化学工业(株式会社)制造的TEPIC等的异氰脲酸三缩水甘油酯,三菱化学(株式会社)制造的商品名YX-4000等的联二甲酚(bixylenol)型环氧树脂,三菱化学(株式会社)制造的商品名YL-6056等的双酚型环氧树脂等,这些可以单独使用,可以组合多种使用。

[0056] 另外,环氧树脂(B)一般在制造过程中包含杂质氯。然而,从减少环境负荷的观点出发,要求降低卤素量,另外,已知当氯,特别是可水解氯的量较多时,绝缘性降低。因此,环氧树脂(B)中包含的总氯量优选为2000ppm以下,更优选为1500ppm以下,进一步优选为1000ppm以下。另外,粘接剂的非挥发成分中的总氯量优选为500ppm以下。

[0057] 这些环氧树脂中,从赋予B阶段粘接剂膜临时粘附性的观点出发,(B1)优选在室温下为液态的环氧树脂,更优选在室温为液态且1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂。作为环氧树脂(B1)的例子,可列举双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂。另外,出于提高热固化后的涂膜的交联密度的目的,可以使用在室温为固体的环氧树脂(B2)。(B2)优选在室温下为固体且1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂,更优选在室温下为固体且1分子中具有多于2个环氧基的环氧树脂。作为多官能环氧(B2)的例子,可列举:官能团数较多的酚醛清漆型环氧树脂、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂。(B1)和(B2)中的任意一者优选1分子中具有2个以上的环氧基,更优选(B1)和(B2)均在1分子中具有2个以上的环氧基。

[0058] 提高热固化后的涂膜的交联密度可以如下进行:抑制加湿焊锡耐热性评价中的吸湿条件(温度40℃,湿度80%RH,2日间)下的涂膜的吸水性,并在170℃下热固化3hr时,将通过下式求出的交联点间分子量调整为2000以下,由此可以提高加湿焊锡耐热性。交联点间分子量的下限没有特别限定,通常为300左右。

$$\text{交联点间分子量}(M_c) = 3\rho RT \times 1000000/E'$$

其中, $R=8.31[\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$ , $E'$ 、 $T$ 通过动态粘弹性测定而求出, $\rho$ 通过比重测定而求出。

[0059] 1分子中具有多于2个环氧基的多官能环氧(B2)的环氧基的上限没有特别限定,考虑商购产品通常为12个以下,因此上限为12个。

[0060] 作为环氧树脂(B),组合使用组合物中在室温下为液态的环氧树脂(B1)与1分子中具有多于2个环氧基的多官能环氧(B2)的比率,从赋予临时粘附性的观点出发,优选质量比 $B1/(B1+B2)$ 为0.6以上,进一步优选为0.65以上。质量比的上限没有特别限定,质量比的上限为1.0。

[0061] 本发明中使用的环氧树脂(B)中,可以进一步包含1分子中仅具有1个环氧基的环氧化合物作为稀释剂。

[0062] 本发明的粘接剂组合物中,为了赋予B阶段粘接剂膜临时粘附性,并提高热固化后的涂膜的交联密度,提高加湿焊锡耐热性及绝缘可靠性, $(A1+A2)/B$ 的质量比是重要的。 $(A1+A2)/B$ 优选为0.9以上3.6以下,进一步优选为1.0以上3.5以下。质量比小于上述范围时,热固化后的涂膜的交联密度降低,加湿焊锡耐热性及绝缘可靠性不充分,超过上述范围时,B阶段粘接剂膜临时粘附性不充分,故不优选。

[0063] 另外,组合使用具有酚羟基的磷类阻燃剂等的情况下,具有酚羟基的化合物与聚酰胺酰亚胺树脂(A1)及NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)同样地,作为环氧树脂(B)的热固化

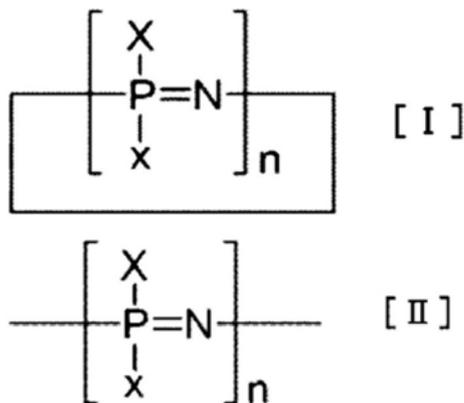
剂而发挥作用。因此,可以提高热固化后的涂膜的交联密度,提高加湿焊锡耐热性及绝缘可靠性。组合使用具有酚羟基的磷类阻燃剂时的环氧树脂(B)的使用量需要考虑作为热固化性树脂的环氧树脂(B)中的环氧基的总量,以及与环氧基反应的热固化剂(A1)、(A2)的酸值+具有酚羟基的化合物的羟基的总量之间的平衡而决定。因此,通过下式求出的数值优选为1.5~7.0,进一步优选为2.0~6.0。该数值小于上述范围的情况下,环氧树脂(B)不足,有可能热固化剂的一部分在热固化后以未反应的状态而残留,另一方面,超过上述范围的情况下,有可能过剩量的环氧树脂(B)在热固化后以未反应的状态而残留。热固化后的涂膜的交联密度降低时,存在加湿焊锡耐热性及绝缘可靠性降低的情况。

环氧树脂固态物质成分(质量份)与粘接剂固态物质成分(质量份)的混合比 $\times$ 环氧当量[eq/t]/{聚酰胺酰亚胺树脂(A1)固态物质成分(质量份)与粘接剂固态物质成分(质量份)的混合比 $\times$ 聚酰胺酰亚胺树脂(A1)的酸值[eq/t]+NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)固态物质成分(质量份)与粘接剂固态物质成分(质量份)的混合比 $\times$ NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)的酸值[eq/t]+具有酚羟基的化合物固态物质成分与粘接剂固态物质成分(质量份)的混合比 $\times$ 酚羟基值[eq/t]}

[0064] <磷类阻燃剂(C)成分>

本发明的粘接剂组合物优选进一步混合磷类阻燃剂(C)。通过混合磷类阻燃剂(C),可以提高粘接剂的阻燃性。作为磷类阻燃剂(C),只要结构中包含磷原子即可,没有特别限定,从耐水解性、耐热性、渗出方面出发,优选磷腈,或膦酸衍生物。这些可以单独使用或者组合使用2种以上。

[0065] 磷腈化合物为由下述通式[I]或通式[II]表示的物质(式中,X可以相同也可以不同,表示氢、羟基、氨基、烷基、芳基、有机基团,作为有机基团,例如可列举:醇基、苯氧基、烯丙基、氰基苯氧基、羟基苯氧基等,其中n为3~25的整数)。



[0066] 作为这些磷腈化合物的商购产品,例如,可列举:环状苯氧基磷腈(大塚化学(株式会社)制,商品名:SPB-100,SPE-100),环状氰基苯氧基磷腈((株式会社)伏见制药所制,商品名:FP-300),环状羟基苯氧基磷腈(大塚化学(株式会社)制,商品名:SPH-100)等。这些是以n=3的物质为主成分,且具有3个与环氧基反应的官能团的物质。另外,不具有与环氧树脂(B)的反应性官能团的磷腈经过一段时间发生渗出,在严苛的使用条件下受到水解等影响导致游离的磷溶出,存在电绝缘性降低的情况。因此,优选具有与环氧树脂(B)反应的官能团的反应型磷腈。具体而言,可列举具有酚羟基的环状羟基苯氧基磷腈等。

[0067] 作为膦酸衍生物,优选菲型膦酸衍生物,例如,9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-

氧化物(三光(株式会社)制造,商品名:HCA)、10-苄基-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(三光(株式会社)制造,商品名:BCA)、10-(2,5-二羟基苯基)-10-H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(三光(株式会社)制造,商品名:HCA-HQ)等。上述的磷酸衍生物中,HCA具有与环氧树脂(B)的反应性,发生渗出,存在耐高温高湿性劣化的情况,因此需要考虑功能适宜选择该混合量。除了上述的磷化合物,在不损害阻燃性、焊锡耐热性、渗出的范围下,根据需要,也可以单独使用或者组合使用2种以上其他的磷化合物。

[0068] 作为磷类阻燃剂(C),优选组合使用(i)不具有与环氧基进行反应的官能团的磷类阻燃剂,(ii)具有2个以上特别是具有3个以上的与环氧基进行反应的官能团的磷类阻燃剂。(i)和(ii)的磷类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。(i)的磷类阻燃剂较多时,绝缘可靠性有可能降低,(ii)的磷类阻燃剂较多时,有时粘接性降低。

[0069] (i)不具有与环氧基进行反应的官能团的磷类阻燃剂,在进行热固化时没有引入至交联结构中,因此,具有对热固化后的粘接剂赋予柔软性的作用。例如,上述的环状苯氧基磷腈(大塚化学(株式会社)制造,商品名:SPB-100、SPE-100)、环状氰基苯氧基磷腈((株式会社)伏见制药所制造,商品名:FP-300)、10-苄基-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(三光(株式会社)制,商品名:BCA)及磷酸酯类(大八化学制造,商品名:PX-200)等属于该种情况。(ii)具有2个以上的与环氧基进行反应的官能团的磷类阻燃剂在热固化时引入了交联结构,具有抑制渗出并且降低耐热性的作用。例如,上述的环状羟基苯氧基磷腈(大塚化学(株式会社)制造,商品名:SPH-100)、10-(2,5-二羟基苯基)-10-H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(三光(株式会社)制,商品名:HCA-HQ)等属于该种情况。在此,关于与环氧基进行反应的官能团为1个的物质,作为交联结构的末端,由于切断网络结构,因此有可能(ii)的耐热性降低的效果不充分。

[0070] 本发明中使用的磷类阻燃剂(C)的混合量优选使粘接剂固态物质成分的磷含量为1.1~5.0的方式使用,进一步优选为1.2~4.0。粘接剂固态物质成分的磷含量为小于上述范围的情况下,有可能阻燃性降低,在超过上述范围的情况下,有时B阶段粘接剂膜耐脆化性降低。

[0071] <其他的混合成分>

本发明的粘接剂组合中,为了更进一步提高密合性、耐药品性、耐热性等特性,除上述聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)、环氧树脂(B)及磷类阻燃剂(C),可以添加固化促进剂(聚合催化剂)。作为本发明中使用的固化促进剂,只要是促进上述的聚酰胺酰亚胺树脂(A)、环氧树脂(B)的固化反应的物质即可,没有特别限定。

[0072] 作为如上所述的固化促进剂的具体例,例如,可列举四国化成工业(株式会社)制造的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;乙酰胍胺、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、二氨基二苯砜、双氰胺、脲、脲衍生物、三聚氰胺和多元酰肼等多胺类,这些有机酸盐和/或环氧加合物;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

叔胺类、它们的有机酸盐和/或四苯基硼酸酯、聚乙烯基苯酚、聚乙烯基苯酚溴化物、三丁基磷、三苯基磷、三-2-氰基乙基磷等有机磷类、三正丁基(2,5-二羟基苯基)溴化磷、十六烷基三丁基氯化磷、四苯基磷四苯基硼酸盐等季磷盐类;苯甲基三甲基氯化铵、苯基三丁基氯化铵等季铵盐类;上述多元羧酸酐、四氟硼酸二苯基碘鎓盐、六氟锑酸三苯基鎓、2,4,6-三苯基硫代吡喃鎓六氟磷酸盐、Irgacure261(汽巴精化公司制造)、Optoma-SP-170(ADEKA CORPORATION制造)等光阳离子聚合催化剂、苯乙烯-马来酸酐树脂、苯基异氰酸酯与二甲胺的等摩尔反应物、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等有机多异氰酸酯与二甲胺的等摩尔反应物等。这些可以单独或组合两种以上使用。优选为具有潜伏固化性的固化促进剂,可列举出DBU、DBN的有机酸盐和/或四苯基硼酸酯、光阳离子聚合催化剂等。

[0073] 将聚酰胺酰亚胺树脂(A1)+NBR共聚聚酰胺酰亚胺(A2)的总计设为100质量份的情况下,固化促进剂的使用量优选为0~20质量份。超过20质量份时,有时树脂组合物的保存稳定性及加湿焊锡耐热性低。

[0074] 本发明的粘接剂组合中,在不损害本发明的效果的范围,出于提高热固化后的涂膜的交联密度,提高绝缘可靠性及加湿焊锡耐热性的目的,可以添加具有酚羟基的化合物。作为具有酚羟基的化合物,只要是在结构中包含酚羟基的物质即可,没有特别限定。从溶剂溶解性、与聚酰胺酰亚胺树脂的相容性的观点出发,优选酚羟基浓度较高的化合物。

[0075] 作为这些化合物的商购产品,例如,可列举:旭有机材工业(株式会社)制EP4020G、EP4050G、EP4080G、EPR5010G、EPR5030G、EP6050G,Yashara Chemical(株式会社)制造的YS Polystar K125、K140、G125、G150,明和化成(株式会社)制造的MEHC-7800级、MEHC-7851级、MEHC-7841级、MEH-8000级、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,田冈化学工业社制造的Sumikanol 610,荒川化学工业株式会社制造的TAMANOL1010R、TAMANOL100S、TAMANOL510、TAMANOL7509、TAMANOL7705,昭和电工株式会社制造的Shono1CKM-1634、Shono1CKM-1636、Shono1CKM-1737、Shono1CKM-1282、Shono1CKM-904、Shono1CKM-907、Shono1CKM-908、Shono1CKM-983、Shono1CKM-2400、Shono1CKM-941、Shono1CKM-2103、Shono1CKM-2432、Shono1CKM-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 Chemical公司制造的SP-460B、SP-103H、HRJ-1367、群荣化学工业株式会社制造的RESITOP PL2211、住友Bakelite株式会社制造的PR-HF-3、PR-53194、PR-53195、Fudow株式会社制造的Nicanor HP-150、Nicanor HP-120、Nicanor HP-100、Nicanor HP-210、DIC社制Profen5010、Profen503、TD-447等。

[0076] 另外,作为在热固化时提高自交联而生成酚羟基的化合物,可以列举四国化成工业株式会社制造的F-a型苯并噁嗪、P-d型苯并噁嗪,小西化学工业株式会社制造的BF-BXZ,BS-BXZ等。

[0077] 将聚酰胺酰亚胺树脂(A1)+NBR共聚聚酰胺酰亚胺(A2)的总计设为100质量份的情况下,具有酚羟基的化合物的混合量为优选为3~20质量份。小于3质量份的情况下,不易得到交联密度提高效果,超过20质量份时,B阶片材有可能脆化。

[0078] 本发明的粘接剂组合中,在不损害本发明的效果的范围,出于抑制热压接时的

流出的目的,可以添加高耐热树脂。作为高耐热树脂,如聚酰胺酰亚胺树脂(A1),优选玻璃化转变温度为160℃以上的树脂。具体而言,没有特别限定,可列举:聚酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚醚醚酮树脂。另外,优选高耐热树脂为在溶剂中溶解。作为满足这些条件的物质,优选将来自总酸成分的结构单元设为100mol%的情况下,具有芳香环的多元羧酸的酸酐为90mol%以上的树脂。将NBR共聚聚酰胺酰亚胺(A2)设为100质量份的情况下,这些的高耐热树脂的混合量优选5~60质量份,进一步优选为6~50质量份。混合量过少的情况下,不易得到抑制流出的效果,过多的情况下,有时B阶粘接剂片材的临时粘附性、粘接性降低。

[0079] 本发明的粘接剂组合物中,在不损害本发明的效果的范围,出于层压时的粘接剂的流出降低的目的,除了上述的环氧树脂(B)还可以添加缩水甘油胺。添加的缩水甘油胺的量相对于粘接剂中的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、NBR共聚聚酰胺酰亚胺(A2)和环氧树脂(B)的总计质量,优选为0.01~5质量%,进一步优选为0.05~2质量%。缩水甘油胺的添加量过多时,层压时的粘接剂的流动性过低,电路的包埋性有可能降低,添加量过少时,有可能无法得到充分的流出抑制效果。作为缩水甘油胺,可列举:三菱Gas化学(株式会社)制造的商品名TETRAD-X、TETRAD-C,日本化药(株式会社)制造的商品名GAN,住友化学(株式会社)制造的商品名ELM-120等,这些可以单独使用,可以组合多种使用。

[0080] 本发明的粘接剂组合物中,出于提高粘接性的目的,可以添加硅烷偶联剂,只要是目前公知的硅烷偶联剂即可,没有特别限定。作为具体示例,可列举:氨基硅烷、巯基硅烷、乙烯基硅烷、环氧硅烷、甲基丙烯酸硅烷、异氰酸酯硅烷、酮亚胺硅烷、它们的混合物或反应物,或通过使它们与多异氰酸酯反应而获得的化合物。作为如上所述的硅烷偶联剂,例如,可列举: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-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷、双三甲氧基甲硅烷基丙基胺、双三乙氧基甲硅烷基丙基胺、双二甲氧基二甲氧基甲硅烷基丙基胺、双乙氧基二乙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-氨基丙基乙基二乙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、 $\gamma$ -巯基丙基乙基二乙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二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、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酸硅烷、异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、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,也可以组合两种以上使用。这些硅烷偶联剂中的环氧硅烷由于具有反应性环氧基,因此可以与聚酰胺酰亚胺树脂发生反应,故在提高耐热性、耐湿热性方面优选。将粘接剂组合物的非挥发分整体设为100质量%的情况下,硅烷偶联剂的混合量优选为0~10质量%,更优选为0~5质量%。混合量超过上述范围时,有时加湿焊锡耐热性降低。

[0081] 在不损害本发明的效果的范围,本发明的粘接剂组合物中,出于提高焊锡耐热性

的目的,可以添加有机/无机填料。作为无机填料,可以使用例如:二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ,日本Aerosil(株式会社)制造的商品名Aerogel)、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)、锆钛酸镧铅(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( $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )、含三氧化二钇的氧化锆( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ )、硅酸钡( $\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$ )、氮化硼(BN)、碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )、硫酸钙( $\text{CaSO}_4$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、钛镁酸( $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ )、硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ )、有机膨润土、碳(C),有机蒙脱石(Co-op Chemical株式会社制造的商品名Lucentite(注册商标)STN、Lucentite SPN、Lucentite SAN、Lucentite SEN)等,可以单独使用,也可以组合两种以上使用。

[0082] 作为本发明中使用的无机填料,优选平均粒径为 $50\mu\text{m}$ 以下,且最大粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下,进一步优选平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 以下,最优选平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下。在此,平均粒径(中值粒径)使用激光衍射·散射式粒度分布测定装置,以体积基准求出。平均粒径超过 $50\mu\text{m}$ 时,B阶段粘接剂膜有可能脆化,有时产生外观不良。

[0083] 作为本发明中使用的有机填料,可列举:聚酰亚胺树脂粒子、苯并胍胺树脂粒子、环氧树脂粒子等。

[0084] 在不损害本发明的效果的范围,在本发明的粘接剂组合物中,出于提高涂布时的流平性、脱泡性的目的,可以添加有机硅类、氟类、高分子类等消泡剂以及流平剂。

[0085] 在将粘接剂组合物的非挥发分设为100质量%的情况下,这些其他成分的混合量优选总计为小于25质量%。即,主要成分A1+A2+B+C的混合量设为75质量%以上,由此可以显现作为目标的粘接剂特性。

[0086] <粘接剂组合物(粘接剂)>

本发明的粘接剂组合物(粘接剂)含有上述的聚酰胺酰亚胺树脂(A1)成分、NBR共聚聚酰胺酰亚胺(A2)及环氧树脂(B)成分,并且根据需要含有磷类阻燃剂(C)成分。进一步根据需要,可以以上述比例混合其他混合成分。由此,可以在柔性印刷布线板中用作优选的粘接剂。

[0087] <粘接剂溶液>

粘接剂溶液是将本发明的粘接剂组合物(粘接剂)溶解在上述聚合溶剂中而得到的溶液。粘接剂溶液优选以B型粘度计测得的粘度在 $25^\circ\text{C}$ 下为 $3\text{dPa} \cdot \text{s} \sim 30\text{dPa} \cdot \text{s}$ 的范围,进一步优选为 $4\text{dPa} \cdot \text{s} \sim 20\text{dPa} \cdot \text{s}$ 的范围。粘度小于上述范围时,涂布时的溶液的流出量变大,存在膜厚薄膜化的倾向。粘度超过上述范围的情况下,在涂布时,存在在基材上的流平性降低的倾向。

[0088] <粘接剂膜>

粘接剂溶液,例如,可以如下所述地馏去溶剂而得到粘接剂膜。即,将上述的粘接剂溶液通过丝网印刷法、喷涂法、辊涂法、静电涂布法、幕涂法等方法以 $5 \sim 80\mu\text{m}$ 的膜厚涂布于离型膜上,并将涂膜以 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 干燥 $3 \sim 10$ 分钟,馏去溶剂。干燥可以在空气中进行,也可以在不活泼气体氛围中进行。

[0089] 另外,出于调整热压接时的粘接剂的流动性的目的,有时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部分反应。另外,将热压接前的状态成为B阶段。

[0090] 作为在FPC中使用粘接剂的部位,可列举CL膜、粘接剂膜及3层覆铜叠层板。

[0091] CL膜及粘接剂膜中,通常以B阶段状态进行卷取、保存、切断,冲切等加工,从而在B阶段状态需要柔软性。另一方,对3层覆铜叠层板,通常在形成B阶段状态后立刻进行热压接及热固化。

[0092] 另外,在上述的任意用途中,将B阶段粘接剂膜与被附着体热压接,进行热固化处理而使用。

[0093] CL膜由绝缘性塑料膜/粘接剂层或绝缘性塑料膜/粘接剂层/保护膜构成。绝缘性塑料膜是指由聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酯、聚苯硫醚、聚醚砜、聚醚醚酮、芳香族聚酰胺、聚碳酸酯、聚芳酯等塑料构成的厚度1~200 $\mu\text{m}$ 的膜,可以选择其中的多种膜进行叠层。保护膜只要在不损害粘接剂的特性时可以剥离即可,没有特别限定,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、聚偏二氟乙烯和聚苯硫醚等塑料膜;对它们进行有机硅、氟化物或其他脱模剂的涂布处理而得到的膜;对它们进行层压的纸;含浸或涂布有具有剥离性树脂的纸等。

[0094] 粘接剂膜为粘接剂构成的粘接剂层的至少单面上设置保护膜的结构,是保护膜/粘接剂层或保护膜/粘接剂/保护膜的结构。粘接剂层中有时设置绝缘性塑料膜层。粘接膜可以在多层印刷基板中使用。

[0095] 3层覆铜叠层板为通过粘接剂在绝缘性塑料膜的至少单面上贴合铜箔而成的结构。铜箔没有特别限定,可以使用在柔性印刷布线板中目前使用的压延铜箔、电解铜箔。

[0096] 如此获得的FPC的聚酰胺酰亚胺树脂层成为柔性印刷线路板的阻焊层、表面保护层、层间绝缘层或粘接层。如上所述,本发明的聚酰胺酰亚胺树脂组合物可以作为覆膜形成材料,可使用于半导体元件、各种电子部件用外涂层油墨,阻焊层油墨、层间绝缘膜,还可以用作涂料、涂布剂、粘接剂等。在此,阻焊剂层是指在电路导体的除了被焊接的部分之外的整个表面上形成的膜,其防止将电子部件布线到印刷布线板上时,焊料附着到不需要的部分,并且可以用作防止电路直接暴露在空气中的保护覆膜。表面保护层是指,贴附到电路部件的表面用于在加工工序及使用环境中对电子部件进行机械和化学地保护的层。层间绝缘层是指,用于防止封装基板中形成有精细布线的层之间的通电的层。粘接层是指,主要对金属层和膜层进行粘接,进行贴合加工的情况下使用的层。

#### 实施例

[0097] 为了更具体地解释本发明,下面给出实施例,但是本发明不限于此。为了进一步具体地对本发明进行说明,列举以下的实施例,但本发明并不限于此。需要说明的是,实例中的特性值通过以下方法进行评价。

[0098] <对数粘度>

将聚酰胺酰亚胺树脂(A1)或NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮中,并使聚合物浓度为0.5g/dl。使用乌氏(Ubbelohde)粘度管,在30 $^{\circ}\text{C}$ 下测量该溶液的溶液粘度及溶剂粘度,并根据下式计算对数粘度。

$$\text{对数粘度 (dl/g)} = [\ln(V1/V2)]/V3$$

V1:由溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮)通过乌氏(Ubbelohde)粘度管的毛细管所需的时间计算得出

V2:由聚合物溶液通过乌氏(Ubbelohde)粘度管的毛细管的时间计算得出

V3: 聚合物浓度 (g/dl)

[0099] <酸值>

将0.2g聚酰胺酰亚胺树脂 (A1) 或NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂 (A2) 溶解在20ml的N-甲基吡咯烷酮中,用0.1N的氢氧化钾乙醇溶液滴定,求出 (A) 成分每 $10^6$ g的当量 (当量/ $10^6$ g)。

[0100] <粘接性>

将粘接剂溶液涂布于聚酰亚胺膜 (Kaneka株式会社制Apical 12.5NPI),并使干燥后的厚度为 $20\mu\text{m}$ ,通过热风干燥器在 $140^\circ\text{C}$ 干燥3分钟,得到B阶段粘接剂膜。以真空压制机,在 $160^\circ\text{C}$ 、3MPa、30秒钟的减压下,将该B阶段粘接剂膜的粘接剂涂布面与铜箔 (JX Nippon Oil&Energy Corporation制造的BHY厚度 $18\mu\text{m}$ ) 的光泽面进行热压接,然后,以 $170^\circ\text{C}$ 进行3小时的加热固化。使用拉伸实验机 (岛津制造的Autograph AG-X plus),对固化后的叠层材在 $25^\circ\text{C}$ 的气体环境下,将聚酰亚胺膜沿 $90^\circ$ 的方向以 $50\text{mm}/\text{min}$ 的速度进行剥离,测定粘接强度。

○: 粘接强度 $0.6\text{N}/\text{mm}$ 以上或聚酰亚胺膜材破裂

×: 粘接强度小于 $0.6\text{N}/\text{mm}$

[0101] <绝缘可靠性>

与粘接性评价同样地制备B阶段粘接剂膜,使用真空层压机,在 $160^\circ\text{C}$ 、3MPa、30秒钟的减压下,以 $L/S=50/50\mu\text{m}$ 的梳状图案进行热压接,然后,在 $170^\circ\text{C}$ 下进行3小时的加热固化。在温度 $85^\circ\text{C}$ 、湿度85%的环境下,施加200V的电压250小时。

○: 250小时后的电阻值为 $1 \times 10^8 \Omega$ 以上且不存在树枝晶

×: 250小时后的电阻值小于 $1 \times 10^8 \Omega$ 且存在树枝晶

××: 在250小时以内发生短路

[0102] <流出>

与绝缘可靠性评价同样地,使用真空层压机,在 $160^\circ\text{C}$ 、3MPa、30秒钟的减压下,以 $L/S=50/50\mu\text{m}$ 的梳型图案对B阶段粘接剂膜进行热压接,通过显微镜对从CL端部流出到布线间的粘接剂量进行测定。

○: 流出量小于 $100\mu\text{m}$

×: 流出量为 $100\mu\text{m}$ 以上

[0103] <加湿焊锡耐热性>

与粘接性评价同样地制备加热固化而成的叠层材料,裁切为 $20\text{mm}$ 见方,在温度 $40^\circ\text{C}$ 、湿度80%RH的环境下静置2天后,放在 $280^\circ\text{C}$ 的焊锡浴中并使聚酰亚胺面朝上浮动1分钟。

○: 无膨胀或剥离

×: 存在膨胀或剥离

[0104] <粘接剂组合物形态测定>

将粘接剂溶液涂布于铜箔 (JX Nippon Oil&Energy Corporation制造BHY厚度 $18\mu\text{m}$ ) 的光泽面上,并使干燥后的厚度为 $20\mu\text{m}$ ,在 $170^\circ\text{C}$ 下进行3小时的加热固化。将得到的试料包埋于环氧树脂中,使用冷冻切片机制备冷冻切片。将制备的切片在 $0\text{s}04$ 蒸气中进行30分钟的染色,然后进行碳蒸镀。使用日本电子株式会社制造的JEM2100透射电子显微镜,在加速电压 $200\text{kV}$ 条件下进行观察。

○: 粘接剂组合物不包含 $0.1\mu\text{m}$ 以上的相畴而形成均匀相

×: 粘接剂组合物包含 $0.1\mu\text{m}$ 以上的相畴而形成海岛的相分离结构

[0105] <阻燃性>

与粘接性的评价同样地制备B阶段粘接剂膜,使用真空层压机,在 $160^{\circ}\text{C}$ 、 $3\text{MPa}$ 、30秒钟的减压下,对粘接剂涂布面和聚酰亚胺膜(Kaneka株式会社制Apical 12.5NPI)进行热压接,然后,在 $170^{\circ}\text{C}$ 下进行3小时的加热固化。对固化后的样本以UL-94VTM规格为基准评价阻燃性。

○: 相当于VTM-0

×: 不满足VTM-0

[0106] <B阶段粘接剂膜耐脆化性>

将粘接剂的溶液涂布在PET膜(东洋纺株式会社制造的E5101厚度 $50\mu\text{m}$ )上,使干燥后的厚度为 $20\mu\text{m}$ ,通过热风干燥器在 $140^{\circ}\text{C}$ 干燥3分钟,得到B阶段粘接剂膜。使粘接剂面卷曲并朝向外侧,弯曲 $180^{\circ}$ ,载置 $1\text{kg}$ 的重锤。

○: 粘接剂膜没有发生裂纹

×: 粘接剂膜产生裂纹

[0107] <B阶段粘接剂膜临时粘附性>

与B阶段粘接剂膜耐脆化性评价同样地,在 $90^{\circ}\text{C}$ 、 $0.3\text{MPa}$ 、 $0.75\text{m}/\text{min}$ 的条件下,通过辊压将得到的B阶段粘接剂膜的粘接剂涂布面与铜箔(JX Nippon Oil&Energy Corporation制造BHY厚度 $18\mu\text{m}$ )的光泽面进行热压接。

○: 粘接剂膜完全地转印至铜箔

△: 粘接剂膜的一部分转印至铜箔,一部分残留在PET膜而破裂

×: 粘接剂膜全部均未转印至铜箔,残留在PET膜上

[0108] <ACF密合性>

将粘接剂溶液涂布在压延铜箔(JX Nippon Oil&Energy Corporation制造BHY厚度 $12\mu\text{m}$ )的非光泽面上,并使干燥后的厚度为 $3.5\mu\text{m}$ ,通过热风干燥机在 $140^{\circ}\text{C}$ 下干燥3分钟得到B阶段粘接剂膜。通过真空层压机,在 $130^{\circ}\text{C}$ 、 $2\text{MPa}$ 、5秒钟减压下,对该B阶段粘接剂膜的粘接剂涂布面与聚酰亚胺膜(Kaneka株式会社制Apical12.5NPI)进行热压接,由此得到铜箔/粘接剂/聚酰亚胺膜构成的3层单面CCL。进一步,在得到的叠层体的聚酰亚胺面上,通过同样的方法热压接B阶段粘接剂膜,由此制备铜箔/粘接剂/聚酰亚胺膜/粘接剂/铜箔构成的5层两面CCL, $100^{\circ}\text{C}$ 进行2小时的热固化,然后以 $200^{\circ}\text{C}$ 进行3小时的热固化。

接着,将得到的两面CCL制成 $L/S=0.1/0.1\text{mm}$ 的图案,裁切成 $10\times 30\text{mm}$ 的大小。以 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{MPa}$ ,对制成图案的两面FPC与ACF(日立化成株式会社制造的AC-7106)进行5秒钟的热压接而进行粘附,以 $180^{\circ}\text{C}$ 、 $2\text{MPa}$ 对得到的FPC/ACF叠层体的ACF面与钠玻璃( $26\times 76\text{mm}$   $t=1.3\text{mm}$ )进行15秒钟的热压接。

对于得到的FPC/ACF/钠玻璃叠层体,使用拉伸试验机,在 $25^{\circ}\text{C}$ 的气体环境下,将FPC沿 $90^{\circ}$ 的方向以 $50\text{mm}/\text{min}$ 的速度剥离,测定粘接强度。

○: 粘接强度为 $0.5\text{N}/\text{mm}$ 以上或FPC材破裂

×: 粘接强度小于 $0.5\text{N}/\text{mm}$

[0109] <交联点间分子量>

通过下述式计算。

交联点间分子量 ( $M_c$ ) =  $3\rho RT \times 1000000/E'$

其中,  $R=8.31 [Jmol^{-1}K^{-1}]$ ,  $E'$ 、 $T$ 通过动态粘弹性测定求出,  $\rho$ 通过比重测定而求出。

[0110] <动态粘弹性测定>

将粘接剂溶液涂布于铜箔 (JX Nippon Oil&Energy Corporation制造BHY厚度 $18\mu m$ ) 的光泽面,使干燥后的厚度为 $20\mu m$ ,以 $170^\circ C$ 进行3小时的加热固化。对得到的试料进行蚀刻处理,除去铜箔后,裁切成宽 $10mm$ 、厚 $20\mu m$ 的短条状,使用IT计量控制公司制造的动态粘弹性测定装置DVA-220,以 $110Hz$ 的频率进行动态粘弹性测定。橡胶状平坦区域中的最低的储藏弹性模量设为 $E'$ ,此时的温度设为 $T$ 。

[0111] <比重测定>

将粘接剂溶液涂布于铜箔 (JX Nippon Oil&Energy Corporation制造BHY厚度 $18\mu m$ ) 的光泽面上,并使干燥后的厚度成为 $20\mu m$ ,以 $170^\circ C$ 进行3小时的加热固化。得到的试料进行蚀刻处理,除去铜箔后,以JIS Z8807 8 (液体内称重法,weighing in liquid method) 为基准,使用岛津制作所比重测定装置SGM-300P,对各样本在 $23^\circ C$ 下的比重进行测定。

[0112] (制造例1) 聚酰胺酰亚胺树脂 (A1-1) 的合成

将偏苯三酸酐 $268.98g$  ( $1.40$ 摩尔)、作为二异氰酸酯的 $4,4'$ -二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)  $315.32g$  ( $1.26$ 摩尔) 添加至 $N$ -甲基-2-吡咯烷酮 $710.09g$ 中并溶解。然后,在氮气流下,一边搅拌,一边在 $140^\circ C$ 下进行5小时的反应,然后,加入二甲基乙酰胺 $169.07g$ 进行稀释,冷却至室温,由此得到非挥发分为 $35$ 质量%的褐色的粘稠的聚酰胺酰亚胺树脂溶液 (A1-1)。

[0113] (制造例2) NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂 (A2-1) 的合成

将偏苯三酸酐 $248.54g$  ( $1.29$ 摩尔)、NBR $225.40g$  ( $0.06$ 摩尔)、癸二酸 $8.49g$  ( $0.04$ 摩尔)、作为二异氰酸酯的 $4,4'$ -二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)  $353.85g$  ( $1.41$ 摩尔) 添加至二甲基乙酰胺 $1069.59g$ 并溶解。然后,在氮气流下,一边搅拌,一边在 $140^\circ C$ 下进行5小时的反应,然后,加入二甲基乙酰胺 $594.22g$ 进行稀释,冷却至室温,由此得到非挥发分为 $30$ 质量%的褐色的粘稠的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂溶液 (A2-1)。

[0114] (制造例3) NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂 (A2-2) 的合成

将偏苯三酸酐 $256.61g$  ( $1.34$ 摩尔)、NBR $225.40g$  ( $0.06$ 摩尔)、作为二异氰酸酯的 $4,4'$ -二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)  $352.10g$  ( $1.41$ 摩尔) 添加至二甲基乙酰胺 $1066.32g$ 中并溶解。然后,在氮气流下,一边搅拌,一边在 $140^\circ C$ 下进行5小时的反应,然后,加入二甲基乙酰胺 $592.40g$ 进行稀释,冷却至室温,得到非挥发分为 $30$ 质量%的褐色的粘稠的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂溶液 (A2-2)。

[0115] (制造例4) NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂 (A2-3) 的合成

将偏苯三酸酐 $262.26g$  ( $1.37$ 摩尔)、NBR $122.50g$  ( $0.04$ 摩尔)、作为二异氰酸酯的 $4,4'$ -二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)  $353.85g$  ( $1.41$ 摩尔) 添加至二甲基乙酰胺 $921.23g$ 中并溶解。然后,在氮气流下,一边搅拌,一边在 $140^\circ C$ 下进行5小时的反应,然后,加入二甲基乙酰胺 $511.79g$ 进行稀释,冷却至室温,得到非挥发分为 $30$ 质量%的褐色的粘稠的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂溶液 (A2-3)。

[0116] (制造例5) NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂 (A2-4) 的合成

将偏苯三酸酐 $256.61g$  ( $1.34$ 摩尔)、NBR $225.40g$  ( $0.06$ 摩尔)、作为二胺的 $4,4'$ -二氨基二苯基甲烷 $280.34g$  ( $1.41$ 摩尔) 添加在二甲基乙酰胺 $1067.17g$ 中,并溶解。然后,在氮气流

下,一边搅拌,一边以80℃进行4小时的反应。然后,进一步在150℃下进行10小时的反应,然后,加入二甲基乙酰胺592.87g进行稀释,冷却至室温,得到非挥发分为30质量%的褐色的粘稠的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂溶液(A2-4)。

[0117] (比较制造例1)NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2-5)的合成

将偏苯三酸酐252.84g(1.32摩尔)、NBR294.00g(0.08摩尔)、作为二异氰酸酯的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)353.85g(1.41摩尔)加入至二甲基乙酰胺1164.35g中并溶解。然后,在氮气流下,一边搅拌,一边在140℃下进行5小时的反应,然后,加入二甲基乙酰胺646.86g进行稀释,冷却至室温,得到非挥发分为30质量%的褐色的粘稠的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂溶液(A2-5)。

[0118] (比较制造例2)NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2-6)的合成

将偏苯三酸酐221.91g(1.15摩尔)、NBR122.50g(0.04摩尔)、癸二酸42.47g(0.21摩尔)、作为二异氰酸酯的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)352.10g(1.41摩尔)加入至二甲基乙酰胺922.71g中并溶解。然后,在氮气流下,一边搅拌,一边在140℃下进行5小时的反应,然后,加入二甲基乙酰胺512.62g进行稀释,冷却至室温,得到非挥发分为30质量%的褐色的粘稠的NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂溶液(A2-6)。

[0119] 将上述的制造例1~5及比较制造例1~2的详细内容示于表1。

[表 1]

聚酰胺酰亚胺树脂 (A1) NBR 共聚酰胺酰亚胺树脂 (A2)	原料						NCO/酸	聚合溶 剂	NBR 含 有率 [%]	对数粘 度[dl/g]	酸值 [eq/t]
	TMA	癸二酸	NBR	MDI	4,4'- 二氨基 二苯基 甲烷						
制造例 1 (A1-1)	100			90			0.9	NMP	—	0.31	1600
制造例 2 (A2-1)	92.4	3	4.6	101			1.01	DMAc	31.6	0.61	357
制造例 3 (A2-2)	95.4		4.6	100.5			1.005	DMAc	31.7	0.61	405
制造例 4 (A2-3)	97.5		2.5	101			1.01	DMAc	19.9	0.62	389
制造例 5 (A2-4)	95.4		4.6			101	1.01	DMAc	31.7	0.60	411
比较制造例 1 (A2-5)	94		6	101			1.01	DMAc	37.9	0.72	279
比较制造例 2 (A2-6)	82.5	15	2.5	100.5			1.005	DMAc	19.9	0.60	440

TMA: 偏苯三酸酐

NBR: 两末端羧基改性丙烯酸丁二烯橡胶 (分子量 3500g/mol、丙烯腈部位 26%)

MDI: 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯

[0120] (实施例1~9及比较例1~7)

根据表2记载的混合比例,混合聚酰胺酰亚胺树脂(A1)、NBR共聚酰胺酰亚胺树脂

(A2-1~6)、环氧树脂(B)、阻燃剂(C)等,制备胶粘剂溶液,进行上述特性的评价。

[0121] 将实施例1~9及比较例1~7的粘接剂溶液的混合比例及特性评价的详细内容示于表2。

[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	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	
粘接剂溶液混合比例(质量%)	聚脲脲亚胺树脂(A1)	A1-1	9.2	14.9	20.4	21.4	9.2	15.7	18.2	13.8	13.7	20.8	19.3	13.7	14.1	11.9	43.5	
	NBR 共聚聚脲脲亚胺树脂(A2)	A2-1	31.6	26.5	21.4		23.5	25.7					40.9			46.6	23.8	
		A2-2									45.6							
		A2-3										27.3						
		A2-4																
		A2-5																
		A2-6													27.3			
	环氧树脂(B)	YDF-S170C(液芯环氧树脂(B1))	24	24	23.6	23.6	24	24	30.1	25.2	14.3	32.8	32.7	31.2	32.8	13.3	38.5	31.3
		YDCN-700-7(多官能环氧树脂(B2))	6	6	5.9	5.9	6	6	4.8	10.9	3.3	5.3	5.2	5	5.3	3.1	6.2	5
	磷类阻燃剂(C)	SPI-100	6.2	6.2	6.2	6.1	6.2	6.2	5.8	5.4	5.1	4.2	4.2	4	4.2	5.1	3.7	4
BCA		16.6	16.6	16.5	16.4	16.7	16.6	15.5	14.5	13.6	11.3	11.2	10.7	11.3	13.6	9.8	10.8	
其他成分	YS Polystar K-125	5.5	5.5	5.5	5.4	5.5	5.5											
	KBM-403							4.4		3.5	4.8	4.8	4.6	4.8	3.5	5.7	4.6	
	UCAT-5002	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7			0.8	0.6	0.7	0.6	0.6	0.8	0.4	0.6	
	EXP-4200	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1		100	100	100	100	100	100	100	
	总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
特性	A1/A2 的质量比率	0.29	0.29	0.56	0.95	0.29	0.29	0.67	0.71	0.3	0.5	0	1.08	0.5	0.3	0.5	—	
	(A1+A2)/B 的质量比率	1.36	1.36	1.39	1.42	1.36	1.36	1.12	1.22	3.38	1.08	1.08	1.11	1.08	3.7	7	1.2	
	环氧当量(树脂酸值+胺羟基值)	2.5	2.5	2.3	2.1	2.5	2.5	4.1	3.5	2.0	6.5	7.9	3.4	6.5	1.9	7	2.8	
	磷的含有率 [%]	2.5	2.5	2.5	2.4	2.5	2.5	2.3	2.2	2.0	1.7	1.7	1.6	1.7	2.0	1.5	1.6	
	NBR 含有率 [%]	10.0	10.0	8.4	6.8	10.0	10.0	7.4	8.1	9.1	10.3	12.9	6.1	5.4	14.7	7.5	0.0	
粘接剂特性	粘接性 [N/mm]	0.80	0.84	0.77	0.70	0.82	0.70	PI材料破裂	0.65	0.71	PI材料破裂	PI材料破裂	0.59	0.70	0.91	0.89	0.39	
	绝缘可靠性 [Ω]	1.2×10 <sup>10</sup>	1.1×10 <sup>10</sup>	1.4×10 <sup>10</sup>	1.9×10 <sup>10</sup>	1.8×10 <sup>10</sup>	1.4×10 <sup>10</sup>	9.9×10 <sup>8</sup>	1.0×10 <sup>11</sup>	1.0×10 <sup>10</sup>	1.0×10 <sup>10</sup>	3.4×10 <sup>7</sup>	4.8×10 <sup>10</sup>	1.3×10 <sup>10</sup>	**	6.8×10 <sup>7</sup>	6.1×10 <sup>10</sup>	
	流出 [μm]	0.19	0.20	0.16	0.16	0.19	0.20	0.81	0.15	0.15	0.5	0.15	0.15	×191	0.14	0.95	0.10	
	加速焊锡耐热性	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	无膨胀	
	阻燃性	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	
	B 阶段粘接剂耐醇溶性	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	
	B 阶段粘接剂膜临时粘附性	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	可以转印	不能转印	
	粘接剂组合物形态测定	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	均匀相	
	ACF 密合性 [N/mm]	0.53	0.51	0.80	0.55	0.51	0.51	0.82	0.53	0.53	0.67	0.33	0.55	0.70	0.59	0.59	0.59	
	交联点分子量 [g/mol]	809	1037	1350	1302	809	1361	647	668	457	821	2546	713	793	693	1546	688	

YDF-8170C:双酚F型环氧树脂(新日铁化学制造)  
YDCN-700-7:邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂(新日铁化学制造)  
SPH-100:磷腈类阻燃剂(大冢化学制造)  
BCA:9,10-二氢-10-苄基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(三光制造)  
YSPolystarK125:萘烯酚(YASUHARA CHEMICAL制造)  
KBM-403:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业制造)  
UCAT-5002:DBU类四苯基硼酸盐(Sun-Pro制造)  
EXP.4200:炔类消泡剂(日信化学工业制造)

[0122] 由表2可知,实施例1~9中具有特定的构成成分并形成均匀相,NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)中的成分(a)的共聚量为90mol%以上,并且,A1/A2的质量比为0.1以上1.0以下,因此加湿焊锡耐热性、绝缘可靠性、热压接时的流出良好。并且,通过使(A1+A2)/B的质量比为0.9以上3.6以下,B阶段粘接剂膜临时粘附性良好。

另一方面,在比较例1中,由于NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)中的成分(c)的共聚量多,因此粘合剂组合物形成海岛的相分离结构,因此绝缘可靠性差。在比较例2中,由于不包含含有NBR的聚酰胺酰亚胺树脂(A1),因此流出、绝缘可靠性、ACF密合性差。另外,由于交联点间分子量的增加,因此加湿焊锡耐热性也差。在比较例3中,由于A1/A2重量比超过1.0,因此密合性差。比较例4中,NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2)中的癸二酸的共聚量多,由于(a)成分的共聚量少,因此流出、加湿焊锡耐热性差。比较例5中,室温下液态的环氧(B1)的混合量少,由于(A1+A2)/B重量比为超过3.6,因此B阶段粘接剂膜的临时粘附性差,进一步粘接剂中包含的NBR含有率高,因此绝缘可靠性差。比较例6中,(A1+A2)/B重量比小于0.9,因此绝缘可靠性、加湿焊锡耐热性差。比较例7中,由于完全不包含NBR共聚聚酰胺酰亚胺树脂(A2),因此粘接性、B阶段粘接剂膜耐脆化性、B阶段粘接剂膜临时粘附性差。

#### 工业实用性

[0123] 本发明的粘接剂组合物为具有粘接性、绝缘可靠性、阻燃性、B阶段粘接剂膜耐脆化性,并且加湿焊锡耐热性提高,进一步流出性及B阶段粘接剂膜临时粘附性优异,因此特别适合使用于层间绝缘层或具有粘接层的电子部件中。因此,可以使用于柔性印刷布线板等各种电子部件用外涂层油墨、阻焊剂油墨、层间绝缘膜,并可以作为涂料、涂布剂、粘接剂等使用于电子机器的广泛领域中,因此可以期待在工业上做出较大贡献。