(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120187797 A
(43)申请公布日 2025.06.20

(21)申请号 202380078821.4
(22)申请日 2023.11.30
(30)优先权数据
2022-201801 2022.12.19 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.05.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/042846 2023.11.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/135268 JA 2024.06.27
(71)申请人 株式会社有泽制作所
地址 日本新潟县
(72)发明人 权平贵志 古川胜彦 石川雄已 须藤启佑 藤田秀一 松山浩幸
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 杨宏军 宋朦
(51)Int.Cl.
C08L 79/08(2006.01)
B32B 27/34(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08L 51/04(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)
C09J 7/25(2006.01)
C09J 7/35(2006.01)
C09J 11/04(2006.01)
C09J 11/08(2006.01)
C09J 163/00(2006.01)
C09J 179/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

热固性树脂组合物、覆盖膜及柔性印刷布线板

(57)摘要

热固性树脂组合物包含:具有丙烯腈丁二烯橡胶骨架的聚酰胺酰亚胺树脂;于25℃为非固态的环氧树脂;分散在非固态的环氧树脂中的微粒橡胶;无机填充剂;和固化剂。相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,非固态的环氧树脂的含量为30质量份以上70质量份以下。相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,微粒橡胶的含量为5质量份以上20质量份以下。相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,无机填充剂为20质量份以上40质量份以下。

CN 120187797 A

1.热固性树脂组合物,其包含:

具有丙烯腈丁二烯橡胶骨架的聚酰胺酰亚胺树脂;

于25℃为非固态的环氧树脂;

分散在所述非固态的环氧树脂中的微粒橡胶;

无机填充剂;和

固化剂,

相对于所述聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,所述非固态的环氧树脂的含量为30质量份以上70质量份以下,

相对于所述聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,所述微粒橡胶的含量为5质量份以上20质量份以下,

相对于所述聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,所述无机填充剂为20质量份以上40质量份以下。

2.如权利要求1所述的热固性树脂组合物,其中,所述微粒橡胶由核层和覆盖其表面的壳层构成。

3.覆盖膜,其具备:

于30℃的氧透过率为$35.0\times10^{-6}m^3/m^2\cdot atm\cdot 24hr$以下的聚酰亚胺膜;和

由权利要求1或2所述的热固性树脂组合物构成的粘接剂层,

所述粘接剂层层叠于所述聚酰亚胺膜的至少一面。

4.如权利要求3所述的覆盖膜,其中,在所述聚酰亚胺膜的至少一面层叠有抑制氧的透过的气体阻隔层。

5.如权利要求4所述的覆盖膜,其中,层叠有所述气体阻隔层的所述聚酰亚胺膜于30℃的氧透过率为$5.0\times10^{-6}m^3/m^2\cdot atm\cdot 24hr$以下。

6.柔性印刷布线板,其具备权利要求3至5中任一项所述的覆盖膜、和形成有布线的基板,

所述覆盖膜以所述粘接剂层与所述布线相接的方式层叠于所述基板。

热固性树脂组合物、覆盖膜及柔性印刷布线板

技术领域

[0001] 本发明涉及热固性树脂组合物、覆盖膜及柔性印刷布线板。

背景技术

[0002] 专利文献1中公开了一种设想长期置于高温环境下的具备粘接剂层的覆盖膜、以及具备形成有布线的基材和覆盖该布线的覆盖膜的柔性印刷布线板。另外,公开了能够用于构成覆盖膜的粘接剂层的粘接剂树脂组合物。具体而言,公开了包括含硅氧烷的聚酰亚胺树脂和双酚型乙烯基酯树脂的粘接剂树脂组合物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2013-43925号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 该粘接剂树脂组合物中所含的双酚型乙烯基酯树脂容易因热而劣化,容易氧化。因此,将该粘接剂树脂组合物用作粘接剂层的覆盖膜在长期置于高温环境下时,粘接剂层劣化,粘接剂层与被粘物的粘接力容易下降。

[0008] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供即使长期置于高温环境下也具有优异的粘接性的覆盖膜、具备该覆盖膜的柔性印刷布线板、以及能够用于该覆盖膜的粘接剂层的热固性树脂组合物。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明如下所述。

[0011] [1]热固性树脂组合物,其包含:

[0012] 具有丙烯腈丁二烯橡胶骨架的聚酰胺酰亚胺树脂;

[0013] 于25℃为非固态的环氧树脂;

[0014] 分散在前述非固态的环氧树脂中的微粒橡胶;

[0015] 无机填充剂;和

[0016] 固化剂,

[0017] 相对于前述聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,前述非固态的环氧树脂的含量为30质量份以上70质量份以下,

[0018] 相对于前述聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,前述微粒橡胶的含量为5质量份以上20质量份以下,

[0019] 相对于前述聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,前述无机填充剂为20质量份以上40质量份以下。

[0020] [2]如上述[1]所述的热固性树脂组合物,其中,前述微粒橡胶由核层和覆盖其表面的壳层构成。

[0021] [3]覆盖膜,其具备:

[0022] 于30℃的氧透过率为35.0×$10^{-6}$$m^3$/$m^2$·atm·24hr以下的聚酰亚胺膜;和

[0023] 由上述[1]或[2]所述的热固性树脂组合物构成的粘接剂层,

[0024] 前述粘接剂层层叠于前述聚酰亚胺膜的至少一面。

[0025] [4]如上述[3]所述的覆盖膜,其中,在前述聚酰亚胺膜的至少一面层叠有抑制氧的透过的气体阻隔层。

[0026] [5]如上述[4]所述的覆盖膜,其中,层叠有前述气体阻隔层的前述聚酰亚胺膜于30℃的氧透过率为5.0×$10^{-6}$$m^3$/$m^2$·atm·24hr以下。

[0027] [6]柔性印刷布线板,其具备上述[3]至[5]中任一项所述的覆盖膜、和形成有布线的基板,

[0028] 前述覆盖膜以前述粘接剂层与前述布线相接的方式层叠于前述基板。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,能够提供即使长期置于高温环境下也具有优异的粘接性的覆盖膜、具备该覆盖膜的柔性印刷布线板、以及能够用于该覆盖膜的粘接剂层的热固性树脂组合物。

具体实施方式

[0031] 以下,对用于实施本发明的方式(以下,称为实施方式)进行详细说明。实施方式是用于说明本发明的例子,并非旨在将本发明限定于以下的内容。本发明能够在其主旨的范围内适当地变形而实施。另外,本发明中使用的质量份是指例如除去了树脂中所含的有机溶剂这样的挥发成分后的树脂的质量份、即非挥发成分的质量份。另外,半固化状态(B阶段)是指热固性树脂组合物的固化反应进行到中途的状态。

[0032] (热固性树脂组合物)

[0033] 实施方式的热固性树脂组合物包含:具有丙烯腈丁二烯橡胶骨架的聚酰胺酰亚胺树脂;于25℃为非固态的环氧树脂;分散在非固态的环氧树脂中的微粒橡胶;无机填充剂;和固化剂。

[0034] 实施方式的热固性树脂组合物通过包含上述构成要素而具有优异的耐热性及粘接性。该热固性树脂组合物作为构成覆盖膜的粘接剂层的树脂组合物是适宜的。

[0035] 以下,对热固性树脂组合物中所含的成分进行说明。

[0036] (具有丙烯腈丁二烯橡胶骨架的聚酰胺酰亚胺树脂)

[0037] 实施方式中使用的聚酰胺酰亚胺树脂由下述成分构成:(a)成分:具有酸酐基的多元羧酸衍生物;(b)成分:异氰酸酯化合物;和(c)成分:在两末端具有羧基的丙烯腈丁二烯橡胶。以下,也将丙烯腈丁二烯橡胶称为NBR。

[0038] (a)成分

[0039] 作为具有酸酐基的多元羧酸衍生物,例如可举出偏苯三酸酐、均苯四甲酸二酐、乙二醇双脱水偏苯三酸酯、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐等。可以将它们单独使用,也可以并用2种以上。

[0040] (b)成分

[0041] 作为异氰酸酯化合物,例如可举出二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异

氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸酯、2,2'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4'-二异氰酸酯等。可以将它们单独使用,也可以并用2种以上。

[0042] (c)成分

[0043] 在两末端具有羧基的丙烯腈丁二烯橡胶对热固性树脂组合物赋予粘接性、挠性。从对热固性树脂组合物赋予粘接性、挠性的观点考虑,在两末端具有羧基的NBR的重均分子量优选为1000以上4000以下。

[0044] 实施方式中使用的聚酰胺酰亚胺树脂可通过异氰酸酯法得到。具体而言,将(a)成分、(b)成分及(c)成分以满足下式的方式分别加入容器,例如加热至100℃以上180℃以下而使其缩合。在缩合时也可以加入例如N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、γ-丁内酯等有机溶剂。

[0045] (b)成分中所含的异氰酸酯基的数目/{(a)成分中所含的酸酐基的数目+(c)成分中所含的羧基的数目}=0.8以上1.2以下

[0046] 通过上述方法得到的聚酰胺酰亚胺树脂使实施方式的热固性树脂组合物的成膜性提高。

[0047] 此外,所得到的聚酰胺酰亚胺树脂的玻璃化转变温度为150℃以上200℃以下。该聚酰胺酰亚胺树脂使实施方式的热固性树脂组合物的耐热性提高。玻璃化转变温度能够通过测定聚酰胺酰亚胺树脂的动态粘弹性来求出。

[0048] (于25℃为非固态的环氧树脂)

[0049] 于25℃为非固态的环氧树脂在25℃具有流动性。该环氧树脂在一分子中具有2个以上的环氧基。该环氧树脂的环氧当量优选为100g/eq以上400g/eq以下,更优选为150g/eq以上350g/eq以下。该环氧树脂能够提高热固性树脂组合物中的微粒橡胶的分散性,并且能够提高基板与构成覆盖膜的粘接剂层的粘接性。

[0050] 作为于25℃为非固态的环氧树脂,例如可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚A Novolac型环氧树脂、苯酚Novolac型环氧树脂、胺型环氧树脂、脂环式环氧树脂。从耐热性的观点考虑,于25℃为非固态的环氧树脂优选为双酚A型环氧树脂,更优选为双酚ANovolac型环氧树脂、苯酚Novolac型环氧树脂。于25℃为非固态的环氧树脂也可以并用2种以上的环氧树脂。

[0051] 从提高基板与构成覆盖膜的粘接剂层的粘接性的观点考虑,相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,于25℃为非固态的环氧树脂的含量为30质量份以上70质量份以下。

[0052] (微粒橡胶)

[0053] 微粒橡胶为分散在于25℃为非固态的环氧树脂中的微粒橡胶即可,从使分散性提高的观点考虑,优选为由核层和覆盖其表面的壳层构成的微粒橡胶。

[0054] 构成微粒橡胶的核层由具有橡胶状弹性的聚合物构成。作为具有橡胶状弹性的聚合物,可举出二烯系橡胶、丙烯酸橡胶、苯乙烯橡胶、聚硅氧烷橡胶。核层也可以由2种以上的聚合物构成。覆盖核层表面的壳层由选自(甲基)丙烯酸酯系单体、芳香族乙烯基系单体、氰化乙烯基系单体、不饱和酸衍生物、(甲基)丙烯酰胺衍生物及马来酰亚胺衍生物中的1种以上的成分共聚而得到的共聚物构成。

[0055] 构成核层的聚合物与构成壳层的共聚物通过接枝聚合而键合。另外,壳层覆盖核

层表面的一部分或整体。另外,构成该壳层的共聚物优选具有与于25℃为非固态的环氧树脂及固化剂反应的官能团。具有这样的构成的微粒橡胶与于25℃为非固态的环氧树脂的亲和性增加,分散性提高。作为与于25℃为非固态的环氧树脂及固化剂反应的官能团,例如可举出羟基、羧基、环氧基,从使分散性提高的观点考虑,优选为环氧基。

[0056] 就微粒橡胶的大小而言,从使分散性提高的观点考虑,优选平均粒径为0.05μm以上1μm以下。

[0057] 从提高基板与构成覆盖膜的粘接剂层的粘接性的观点考虑,相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,微粒橡胶的含量为5质量份以上20质量份以下。

[0058] 相较于微粒橡胶直接加入到热固性树脂组合物中而言,优选将分散有微粒橡胶的于25℃为非固态的环氧树脂加入热固性树脂组合物。由此,能够使微粒橡胶均匀地分散在热固性树脂组合物中。作为已经分散有微粒橡胶的于25℃为非固态的环氧树脂,可举出Kaneka公司制的MX-136、MX-153、MX-154、MX-170、MX-217、MX-257、MX-416、MX-451、MX-551、MX-960、MX-965等。已经分散有微粒橡胶的于25℃为非固态的环氧树脂也可以并用2种以上。

[0059] (固化剂)

[0060] 固化剂能够使于25℃为非固态的环氧树脂固化即可,例如可举出二氨基二苯基甲烷(DDM)、二氨基二苯基砜(DDS)、二氨基二苯基醚(DDE)、六亚甲基二胺、双氰胺、苯酚Novolac。其中,从固化反应的控制容易性的观点考虑,优选双氰胺,更优选二氨基二苯基砜。也可以并用2种以上的固化剂。

[0061] 相对于于25℃为非固态的环氧树脂的环氧基1当量而言,固化剂的当量优选为0.3当量以上0.8当量以下,更优选为0.3当量以上0.6当量以下。通过像这样将固化剂的当量设为比于25℃为非固态的环氧树脂的环氧基1当量少,能够提高基板与构成覆盖膜的粘接剂层的粘接性。另外,能够使热固性树脂组合物遍布至形成于基板的布线与布线的间隙。进一步地,能够提高固化后的热固性树脂组合物本身的绝缘可靠性。

[0062] (无机填充剂)

[0063] 作为无机填充剂,例如可举出氢氧化铝、氢氧化镁、二氧化硅。从使耐热性提高、呈现出阻燃性的观点考虑,无机填充剂优选为氢氧化铝,更优选为氢氧化镁。另外,也可以使用2种以上的无机填充剂。

[0064] 从提高基板与构成覆盖膜的粘接剂层的粘接性的观点考虑,相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,无机填充剂的含量为20质量份以上40质量份以下。

[0065] 向容器中加入规定量的上述各成分,即:聚酰胺酰亚胺树脂、于25℃为非固态的环氧树脂、分散在非固态的环氧树脂中的微粒橡胶、无机填充剂和固化剂,并进行混合,从而能够得到热固性树脂组合物。这样的热固性树脂组合物具有优异的耐热性及粘接性。

[0066] (其它成分)

[0067] 热固性树脂组合物可以进一步含有其它添加剂等。作为其它添加剂,可举出2-甲基咪唑、N-苄基-2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑等咪唑系促进剂、三氟化硼单乙胺等路易斯酸络合物、多胺、三聚氰胺树脂等固化促进剂、分散剂、软化剂、防老剂、颜料、染料、硅烷偶联剂等。另外,也可以使用2种以上的添加剂等。

[0068] (覆盖膜)

[0069] 实施方式的覆盖膜例如由聚酰亚胺膜和层叠于其一面的粘接剂层构成。实施方式的覆盖膜用于保护形成于基板的布线。从降低粘接剂层长期置于高温环境下时由氧导致的劣化的观点考虑,优选聚酰亚胺膜的氧透过率低。聚酰亚胺膜于30℃的氧透过率优选为$35.0\times10^{-6}m^3/m^2\cdot atm\cdot 24hr$以下。由此,由于透过聚酰亚胺膜的氧减少,因此由氧导致的粘接剂层的劣化降低,粘接剂层与布线的粘接力的下降被抑制。另外,由于固化后的热固性树脂组合物的玻璃化转变温度为130℃以上200℃以下,因此粘接剂层还具有优异的耐热性。因此,覆盖膜即使长期置于高温环境下也具有优异的粘接性。

[0070] 就聚酰亚胺膜的厚度而言,具有作为覆盖膜的功能即可,从加工性的观点考虑,例如为2μm以上75μm以下。另外,从降低氧透过性的观点考虑,聚酰亚胺膜的厚度优选为12.5μm以上。

[0071] 粘接剂层的厚度能够保护形成于基板的布线即可,例如,以干燥后的厚度计为5μm以上50μm以下。层叠于基板前的粘接剂层的固化状态、即热固性树脂组合物的固化状态为半固化状态(B阶段)。需要说明的是,粘接剂层也可以形成于聚酰亚胺膜的两面。根据具有该构成的覆盖膜,由于在聚酰亚胺膜的两面形成有粘接剂层,因此能够用1个覆盖膜对一个基板的布线面和另一个基板的布线面进行保护,可以使基板多层化。

[0072] 接着,对覆盖膜的制法的一例进行说明。首先,准备实施方式的热固性树脂组合物。使用涂布装置在聚酰亚胺膜的一面涂布热固性树脂组合物。接着,对涂布有热固性树脂组合物的膜进行加热,直至热固性树脂组合物成为半固化状态(B阶段)为止,然后进行冷却。如此,得到在聚酰亚胺膜的一面层叠有粘接剂层的覆盖膜。加热条件例如为100℃以上250℃以下、5秒以上30分钟以下,能够根据粘接剂层的厚度进行调整。需要说明的是,为了使涂布性提高,也可以在热固性树脂组合物中加入有机溶剂。

[0073] 作为加入热固性树脂组合物中的有机溶剂,为能够调整热固性树脂组合物的粘度的溶剂即可,例如可举出乙二醇、丙二醇等二醇类;乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚等二醇单烷基醚类;乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚等二醇二烷基醚;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酰乙酸甲酯等烷基酯类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烃类;己烷、环己烷、辛烷等脂肪族烃类;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类;四氢呋喃、二氧杂环己烷等环状醚类等。也可以并用2种以上的有机溶剂。

[0074] 涂布装置为能够将热固性树脂组合物以规定的厚度层叠于膜的装置即可。作为涂布装置,例如可举出模涂机、逗号涂布机、凹版涂布机等。

[0075] (柔性印刷布线板)

[0076] 实施方式的柔性印刷布线板具备形成有布线的基板、和具备粘接剂层的覆盖膜,并且覆盖膜以布线与粘接剂层相接的方式层叠于基板。

[0077] 作为形成于基板的布线,例如可举出通过对镀铜层叠板或覆铜层叠板的铜层进行刻蚀处理而形成的布线、用导电性油墨进行印刷而成的布线等。作为构成布线的材料,为具有导电性的材料,例如可举出铜、银、锌等。从使柔性印刷布线板柔软的观点考虑,构成柔性印刷布线板的基板的厚度例如为15μm以上200μm以下。其中,镀铜层叠板具备由镀铜构成的铜层。覆铜层叠板具备由铜箔构成的铜层。

[0078] 对柔性印刷布线板的制法的一例进行说明。首先,准备形成有布线的基板、和具备

粘接剂层的覆盖膜。接着,以粘接剂层与基板的形成有布线的面相接的方式层叠覆盖膜并进行加热加压。由此,得到柔性印刷布线板。加热加压的条件例如为120℃以上250℃以下、5秒以上120分钟以下、1MPa以上10MPa以下,能够根据层叠构成进行调整。

[0079] 以上的实施方式中,举出了具备聚酰亚胺膜和由热固性树脂组合物构成的粘接剂层、并且粘接剂层层叠于聚酰亚胺膜的至少一面的覆盖膜,但也包含以下的变形例作为实施方式之一。

[0080] (具备气体阻隔层的覆盖膜的变形例)

[0081] 变形例还具备抑制氧的透过的气体阻隔层。气体阻隔层层叠于构成覆盖膜的聚酰亚胺膜的至少一面。层叠有气体阻隔层的聚酰亚胺膜于30℃的氧透过率例如为$5.0\times10^{-6}m^3/m^2\cdot atm\cdot 24hr$以下。

[0082] 粘接剂层可以层叠于与层叠有气体阻隔层的面为相反侧的聚酰亚胺膜面,也可以层叠于气体阻隔层之上。

[0083] 气体阻隔层能够抑制氧的透过即可,例如可举出由二氧化硅(SiO_2)、氧化锌等构成的气体阻隔层。气体阻隔层的厚度例如为10nm以上100nm以下。层叠有气体阻隔层的聚酰亚胺膜中,氧的透过减少。由此,氧与层叠于膜的粘接剂层的接触变少,由氧导致的粘接剂层的劣化、即由氧导致的热固性树脂组合物的劣化降低,粘接剂层与布线的粘接力的下降被抑制。

[0084] 实施例

[0085] 通过以下实施例更详细地说明本发明。本发明不受以下实施例的任何限定。

[0086] 作为实施例及比较例中的热固性树脂组合物中所含的各成分,使用以下的物质。

[0087] (聚酰胺酰亚胺树脂)

[0088] (1)聚酰胺酰亚胺树脂:具有丙烯腈丁二烯橡胶骨架,具有玻璃化转变温度178℃(东洋纺公司制,HR-71DD)。玻璃化转变温度使用TA-instruments公司制的RSA-G2进行测定。条件设为拉伸模式、大气中、1Hz、升温10℃/min。

[0089] (于25℃为非固态的环氧树脂)

[0090] (1)环氧树脂EA:具有环氧当量231g/eq,苯酚Novolac型,在环氧树脂EA100质量份中含有25质量份的微粒橡胶(聚丁二烯橡胶,平均粒径0.1μm)(Kaneka公司制,MX-217),

[0091] (2)环氧树脂EB:具有环氧当量270g/eq,双酚A型,在环氧树脂EB100质量份中含有33质量份的微粒橡胶(聚丁二烯橡胶,平均粒径0.1μm)(Kaneka公司制,MX-153),

[0092] (3)环氧树脂EC:具有环氧当量270g/eq,双酚A Novolac型,在环氧树脂EC100质量份中含有25质量份的微粒橡胶(苯乙烯丁二烯橡胶,平均粒径0.1μm)(Kaneka公司制,MX-227M75),

[0093] (4)环氧树脂ED:具有环氧当量243g/eq,双酚A型,在环氧树脂ED100质量份中含有25质量份的微粒橡胶(硅橡胶,平均粒径0.1μm)(Kaneka公司制,MX-960),

[0094] (5)环氧树脂EE:具有环氧当量177g/eq,苯酚Novolac型(Mitsubishi Chemical Corporation制,jER(注册商标)152),

[0095] (6)环氧树脂EF:具有环氧当量190g/eq,双酚A型(DIC公司制,EPICLON(注册商标)850)。

[0096] (固化剂)

[0097] 二氨基二苯基砜:具有胺值62g/eq(小西化学工业公司制,3,3'-DAS)。

[0098] (无机填充剂)

[0099] (1)填料FA:氢氧化镁(协和化学工业公司制,KISUMA(注册商标)5P),

[0100] (2)填料FB:氢氧化铝(日本轻金属公司制,BF013),

[0101] (3)填料FC:二氧化硅(ADMATECHS Co.,Ltd.制,SC2010-MB)。

[0102] (实施例1)

[0103] (热固性树脂组合物的制备)

[0104] 向容器中加入聚酰胺酰亚胺树脂100质量份、环氧树脂EA52质量份、固化剂8.4质量份、填料FA30质量份、作为有机溶剂的甲基乙基酮100质量份、甲苯260质量份,于室温进行搅拌,得到热固性树脂组合物。

[0105] (覆盖膜的制作)

[0106] 在厚度25μm的聚酰亚胺膜(Du Pont-toray Co.,Ltd.制,Kapton(注册商标)100EN)的一面以加热后的厚度成为30μm的方式用棒涂布机涂布热固性树脂组合物,于150℃加热5分钟。然后,在100℃、1MPa、10秒的条件下,使脱模PET膜(东丽公司制,Lumirror(注册商标)#38-S10)贴合于涂布有热固性树脂组合物的膜面,得到带脱模PET膜的覆盖膜。实施例1中使用的聚酰亚胺膜于30℃的氧透过率为$31.0\times10^{-6}m^3/m^2\cdot atm\cdot 24hr$。于30℃的氧透过率根据ASTM D1434进行测定。

[0107] (被粘物的制作)

[0108] 将构成厚度80μm的覆铜层叠板(有泽制作所公司制,LCSE1035EDH(T20))的铜箔(厚度35μm)的光泽面用加水硫酸系软刻蚀液(ADEKA公司制,CL-8)进行软刻蚀,得到从铜箔的表面除去了1μm的铜的被粘物。

[0109] <剥离强度(粘接力)>

[0110] 通过以下的方法对得到的覆盖膜的粘接力进行测定。

[0111] (测定用样品)

[0112] 将脱模PET膜从覆盖膜剥离,使粘接剂层的面与被粘物的铜箔面贴合,在160℃、3.0MPa、60分钟的条件下进行加热加压,得到测定用样品。在进行测定时,将测定用样品切割成宽度10mm×长度100mm。

[0113] (测定)

[0114] 使用岛津制作所公司制Autograph AGS-500,在以下的测定条件下测定90°方向(相对于测定用样品的面垂直的方向)上的剥离强度。

[0115] (加热处理前的剥离强度)

[0116] 将测定用样品以25℃、相对湿度50%保存24小时后,对撕离覆盖膜的剥离强度及撕离被粘物的剥离强度分别进行测定。试验速度设为50mm/min。需要说明的是,"撕离覆盖膜"是指将覆盖层沿相对于测定用样品的面为90°方向(垂直的方向)牵拉。另外,"撕离被粘物"是指将被粘物沿相对于测定用样品的面为90°方向(垂直的方向)牵拉。以下相同。

[0117] 评价基准如下。

[0118] 优(Excellent):剥离强度为7.0N/cm以上,

[0119] 良(Good):剥离强度为3.4N/cm以上且小于7.0N/cm,

[0120] 差(Poor):剥离强度小于3.4N/cm。

[0121] (加热处理后的剥离强度)

[0122] 将测定用样品在150℃气氛下放置250小时,于25℃、相对湿度50%保存24小时后,对撕离覆盖膜的剥离强度及撕离被粘物的剥离强度分别进行测定。试验速度设为50mm/min。

[0123] 评价基准如下。

[0124] 优:剥离强度为7.0N/cm以上,

[0125] 良:剥离强度为3.4N/cm以上且小于7.0N/cm,

[0126] 差:剥离强度小于3.4N/cm。

[0127] (实施例2)~(实施例11)、(比较例1)~(比较例6)

[0128] (热固性树脂组合物的制备)

[0129] 如表1及表2所示,改变各成分的种类及含量,除此以外,通过与实施例1同样的方法进行制备,得到热固性树脂组合物。表中的含量的单位只要没有特别说明则为质量份。需要说明的是,实施例11中,仅后述的聚酰亚胺膜与实施例1不同,除此以外的构成与实施例1的构成相同。

[0130] (覆盖膜的制作)

[0131] 实施例2~实施例10、比较例1~比较例6中,与实施例1相同,使用厚度25μm的聚酰亚胺膜(Du Pont-toray Co.,Ltd.制,Kapton(注册商标)100EN)。实施例11中,使用在厚度25μm的聚酰亚胺膜(Du Pont-toray Co.,Ltd.制,Kapton(注册商标)100EN)的一面层叠有由SiO_2构成的厚度30nm的气体阻隔层的膜。实施例11中使用的层叠有气体阻隔层的聚酰亚胺膜于30℃的氧透过率为$5.0\times10^{-6}m^3/m^2\cdot atm\cdot 24hr$以下,为$2.5\times10^{-6}m^3/m^2\cdot atm\cdot 24hr$。覆盖膜的制作是通过与实施例1相同的方法进行制作。与实施例1相同,于30℃的氧透过率根据ASTM D1434进行测定。剥离强度通过与实施例1相同的方法进行测定。将测定的结果示于表1及表2。

[0132] [表1]

[0133]

			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
组成	聚酰胺酰亚胺树脂		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	环氧树脂EA		52	30	70				52	52	52	52	52
	环氧树脂EB					55							
	环氧树脂EC						61						
	环氧树脂ED							55					
	环氧树脂EE												
	环氧树脂EF												
	环氧树脂中所含的微粒橡胶(质量份)		13.1	7.5	17.5	18.2	15.3	13.8	13.0	13.0	13.0	13.0	13.1
	固化剂	当量数	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		质量份	8.4	4.8	11.3	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
	填料FA		30	30	30	30	30	30	20	40			30
	填料FB										30		
	填料FC											30	
评价	剥离强度(加热处理前)	撕离覆盖膜	优	优	优	优	优	良	优	优	优	优	优
		撕离被粘物	优	优	优	优	优	良	优	优	良	良	优
	剥离强度(加热处理后)	撕离覆盖膜	优	优	优	优	优	良	优	优	优	优	优
		撕离被粘物	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	优

[0134] [表2]

[0135]

			比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
组成	聚酰胺酰亚胺树脂		100	100	100	100	100	100
	环氧树脂EA		25	75			52	52
	环氧树脂EB							
	环氧树脂EC							
	环氧树脂ED							
	环氧树脂EE				40			
	环氧树脂EF					43		
	环氧树脂中所含的微粒橡胶（质量份）		6.3	18.8	0.0	0.0	13.0	13.0
	固化剂	当量数	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		质量份	4.0	12.1	8.4	8.4	8.4	8.4
	填料FA		30	30	30	30	15	45
	填料FB							
	填料FC							
评价	剥离强度（加热处理前）	撕离覆盖膜	优	优	优	优	优	优
		撕离被粘物	差	优	差	良	良	优
	剥离强度（加热处理后）	撕离覆盖膜	优	优	优	优	优	优
		撕离被粘物	差	差	差	差	差	差

[0136] 关于实施例1～11,可知由氧透过率低的聚酰亚胺膜和粘接剂层构成的覆盖膜的加热处理后的剥离强度高,前述粘接剂层由包含无机填充剂且具有高耐热性的热固性树脂组合物构成。具体而言,可知构成粘接剂层的热固性树脂组合物中,相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,于25℃为非固态的环氧树脂的含量为30质量份以上70质量份以下,微粒橡胶的含量为5质量份以上20质量份以下,无机填充剂的含量为20质量份以上40质量份以下,由此具有优异的粘接性。

[0137] 此外,作为剥离强度高的依据,对进行了该剥离强度的测定后的聚酰亚胺膜与粘接剂层的界面进行观察,确认到在聚酰亚胺膜表面残留有粘接剂层的一部分的内聚破坏(cohesive failure)。另外,被粘物与粘接剂层的界面也和聚酰亚胺膜与粘接剂层的界面同样地确认到内聚破坏。

[0138] 此外,可知通过使构成覆盖膜的聚酰亚胺膜于30℃的氧透过率为$35.0\times10^{-6}m^3/m^2\cdot atm\cdot 24hr$以下,氧与层叠于膜的粘接剂层的接触变少,由氧导致的粘接剂层的劣化降低,粘接剂层与布线等被粘物的粘接力的下降被抑制。

[0139] 关于实施例11的样品,进一步延长置于高温气氛下的时间,并进一步测定其后的剥离强度。具体而言,分别测定在150℃气氛下放置500小时并于25℃、相对湿度50％保存24小时后的剥离强度、以及在150℃气氛下放置1000小时并于25℃、相对湿度50％保存24小时后的剥离强度。其结果如下。

[0140] (实施例11)

[0141] (1)150℃、500小时

[0142] 撕离覆盖膜的剥离强度10.5N/cm、

[0143] 撕离被粘物的剥离强度9.8N/cm。

[0144] (2)150℃、1000小时

[0145] 撕离覆盖膜的剥离强度9.5N/cm、

[0146] 撕离被粘物的剥离强度8.5N/cm。

[0147] 作为呈现出高剥离强度的理由,可举出:通过具备层叠有气体阻隔层的聚酰亚胺膜的覆盖膜,从而氧的透过减少,由氧导致的粘接剂层的劣化降低这一点;和具有高耐热性的热固性树脂组合物中存在无机填充剂这一点。作为剥离强度高的依据,实施例11的样品中,也在测定剥离强度后的被粘物与粘接剂层的界面、以及测定剥离强度后的聚酰亚胺膜与粘接剂层的界面确认到内聚破坏。

[0148] 如上所述,具有由实施例1~11的热固性树脂组合物构成的粘接剂层的覆盖膜即使长期置于高温环境下,在撕离覆盖膜及撕离被粘物这两方面也具有优异的粘接性。另外,就实施例11而言,即使以500小时及1000小时的时间置于高温环境下,在撕离覆盖膜及撕离被粘物这两方面也具有优异的粘接性。这样的覆盖膜作为用于车载用的电子设备的覆盖膜是适宜的。

[0149] (附记)

[0150] 以下,以附记的形式对本发明的各种方式进行归纳记载。

[0151] (附记1)

[0152] 热固性树脂组合物,其包含:

[0153] 具有丙烯腈丁二烯橡胶骨架的聚酰胺酰亚胺树脂;

[0154] 于25℃为非固态的环氧树脂;

[0155] 分散在前述非固态的环氧树脂中的微粒橡胶;

[0156] 无机填充剂;和

[0157] 固化剂,

[0158] 相对于前述聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,前述非固态的环氧树脂的含量为30质量份以上70质量份以下,

[0159] 相对于前述聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,前述微粒橡胶的含量为5质量份以上20质量份以下,

[0160] 相对于前述聚酰胺酰亚胺树脂100质量份而言,前述无机填充剂为20质量份以上40质量份以下。

[0161] (附记2)

[0162] 如附记1所述的热固性树脂组合物,其中,前述微粒橡胶由核层和覆盖其表面的壳层构成。

[0163] (附记3)

[0164] 覆盖膜,其具备:

[0165] 于30℃的氧透过率为$35.0\times10^{-6}m^3/m^2\cdot atm\cdot 24hr$以下的聚酰亚胺膜;和

[0166] 由附记1或附记2所述的热固性树脂组合物构成的粘接剂层,

[0167] 前述粘接剂层层叠于前述聚酰亚胺膜的至少一面。

[0168] (附记4)

[0169] 如附记3所述的覆盖膜,其中,在前述聚酰亚胺膜的至少一面层叠有抑制氧的透过的气体阻隔层。

[0170] (附记5)

[0171] 如附记4所述的覆盖膜,其中,层叠有前述气体阻隔层的前述聚酰亚胺膜于30℃的氧透过率为$5.0\times10^{-6}m^3/m^2\cdot atm\cdot 24hr$以下。

[0172] (附记6)

[0173] 柔性印刷布线板,其具备附记3至附记5中任一项所述的覆盖膜、和形成有布线的基板,

[0174] 前述覆盖膜以前述粘接剂层与前述布线相接的方式层叠于前述基板。

[0175] 就本发明而言,在不脱离本发明的广义的精神和范围的情况下,各种实施方式及变形是可能的。另外,上述实施方式用于说明本发明,并不限定本发明的范围。即,本发明的范围不是由实施方式表示,而是由权利要求书表示。而且,在权利要求书内以及与其同等的发明的意义的范围内实施的各种变形被视为本发明的范围内。

[0176] 本申请基于在2022年12月19日提出申请的日本专利申请、日本特愿2022-201801号。在本说明书中参照并引入日本专利申请、日本特愿2022-201801号的全部说明书和权利要求书。