



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201043677 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：099113406

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C09J163/00 (2006.01)

C09K21/12 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/30

日本

2009-111508

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

住友電工印刷電路股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC PRINTED

CIRCUITS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：改森信吾 KAIMORI, SHINGO (JP)；菅原潤 SUGAWARA, JUN (JP)；溝口晃

MIZOGUCHI, AKIRA (JP)；淺井省吾 ASAI, SYOUGO (JP)；吉坂琢磨

YOSHISAKA, TAKUMA (JP)；上西直太 UENISHI, NAOTA (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 31 頁

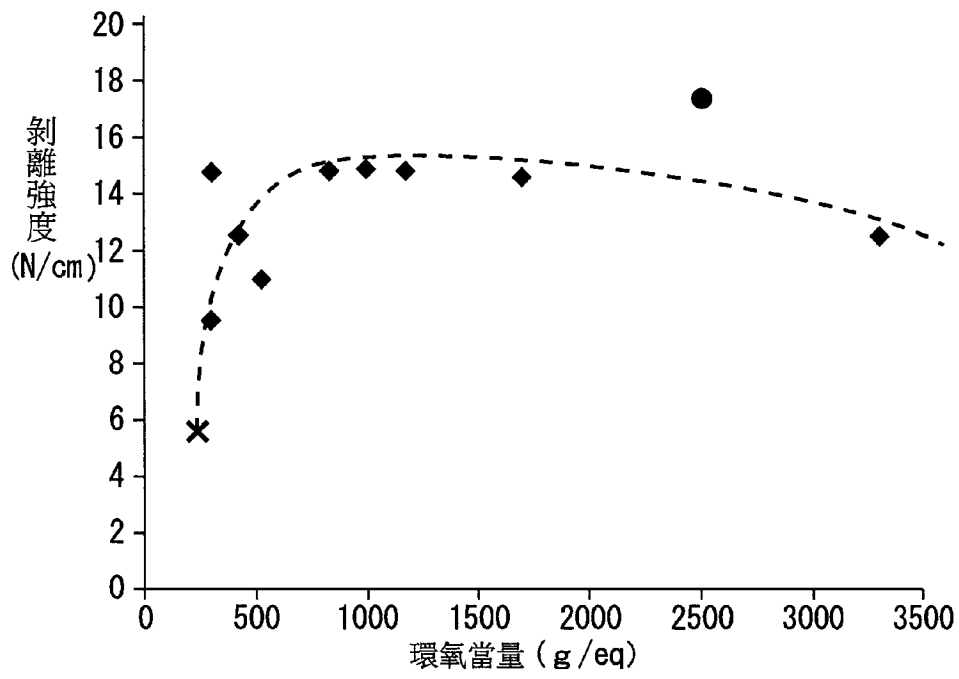
(54)名稱

接著性樹脂組成物及使用它之積層體及可撓性印刷配線板

ADHESIVE RESIN COMPOSITION, LAYERED PRODUCT USING THE SAME, AND FLEXIBLE
PRINTED WIRING BOARD

(57)摘要

本發明提供一種接著性樹脂組成物及使用它之積層體及可撓性印刷配線板，該接著性樹脂組成物包含環氧樹脂及/或苯氧樹脂；由供予環氧基之單體及可與該單體共聚合之乙烯性不飽和單體共聚合而成的含環氧基之共聚物；熱塑性樹脂以及硬化劑，上述含環氧基之共聚物係使用重量平均分子量 5000 至小於 10 萬且環氧當量為 3500g/eq 以下之共聚物，且聚合物成分之相溶性優異、阻燃性優異之非鹵素系，可提供保存安定性優異的單液型接著劑溶液。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201043677 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：099113406

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C09J163/00 (2006.01)

C09K21/12 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/30

日本

2009-111508

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

住友電工印刷電路股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC PRINTED

CIRCUITS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：改森信吾 KAIMORI, SHINGO (JP)；菅原潤 SUGAWARA, JUN (JP)；溝口晃

MIZOGUCHI, AKIRA (JP)；淺井省吾 ASAI, SYOUGO (JP)；吉坂琢磨

YOSHISAKA, TAKUMA (JP)；上西直太 UENISHI, NAOTA (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 31 頁

(54)名稱

接著性樹脂組成物及使用它之積層體及可撓性印刷配線板

ADHESIVE RESIN COMPOSITION, LAYERED PRODUCT USING THE SAME, AND FLEXIBLE
PRINTED WIRING BOARD

(57)摘要

本發明提供一種接著性樹脂組成物及使用它之積層體及可撓性印刷配線板，該接著性樹脂組成物包含環氧樹脂及/或苯氧樹脂；由供予環氧基之單體及可與該單體共聚合之乙烯性不飽和單體共聚合而成的含環氧基之共聚物；熱塑性樹脂以及硬化劑，上述含環氧基之共聚物係使用重量平均分子量 5000 至小於 10 萬且環氧當量為 3500g/eq 以下之共聚物，且聚合物成分之相溶性優異、阻燃性優異之非鹵素系，可提供保存安定性優異的單液型接著劑溶液。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種適用於可撓性覆銅積層板等之可撓性印刷配線板的接著性樹脂組成物，特別是可作為單液型使用之接著性樹脂組成物，及使用它之可撓性印刷配線板、以及接著片、包覆膜等之積層體。

【先前技術】

一般而言，可撓性印刷配線板係以由聚醯亞胺膜等之耐熱性膜所構成之絕緣膜作為基材，並在該絕緣膜之單面或雙面將銅箔等以接著劑貼合之構造作為基本之物。

使用在可撓性印刷配線板之接著劑，向來係以耐藥性、耐熱性、賦予機械強度之環氧樹脂等的熱硬化性樹脂與具有高接著性、賦予柔軟性之功能的丙烯酸丁二烯橡膠等的反應性橡膠作為主成分之接著劑組成物為主流。

由製造步驟管理的容易度而提案一種膜型接著劑。膜型接著劑係藉由在經脫模處理之膜上塗布接著劑組成物並使之乾燥而得，以半硬化狀態(B級狀態)保存。因此在保存中逐步地進行硬化，而有難以獲得所預期之接著強度的情形。

可得到提高保存安定性、優異之剝離強度的可撓性基板用之膜型接著劑係例如在專利文獻1(日本特開2002-275444號公報)中揭示的一種接著劑組成物，其係包含：環氧樹脂、環氧樹脂硬化劑、以及含有含環氧基之重複單元0.5至2.7重量%的重量平均分子量10萬以上之含

環氧基的(甲基)丙烯酸共聚物者。其中，環氧樹脂與環氧樹脂硬化劑之總重量 A、與含環氧基之(甲基)丙烯酸共聚物的重量 B 之比率 A/B 為 0.25 至 3。

另外，溶解於有機溶劑中可作為接著劑漆使用之可撓性基板用接著劑組成物，係例如在專利文獻 2(日本特開 2008-81678 號公報)中揭示的一種接著性樹脂組成物，其係包含環氧樹脂等之熱硬化性樹脂、異戊烯等之至少具有 2 個乙烯性聚合性不飽和基的單體、具有醇性羥基之單體、以及含有苯乙烯衍生物或(甲基)丙烯酸衍生物之共聚物者。如此共聚物與環氧樹脂之相溶性良好且可對一般之硬且脆的樹脂賦予充分之接著強度與韌性。

意圖作為液狀接著劑使用之可撓性配線基板等所用的環氧接著劑係例如在專利文獻 3(日本特開 2008-308686 號公報)中揭示一種接著劑，係使由含有環氧樹脂及硬化劑而成的基底樹脂 100 重量份中含有環氧化苯乙烯系熱可塑性彈性體 10 至 100 重量份者。

而且，以往，為賦予阻燃性而使用鹵系阻燃劑，然而，因應近年之非鹵系的要求而提案環氧樹脂係使用含磷之環氧樹脂等、磷系阻燃劑進一步使用含磷樹脂。例如在專利文獻 4(日本特開 2004-307627 號公報)中揭示一種阻燃性接著劑，其係意圖將膜型接著劑作為可撓性印刷配線基板接著性樹脂組成物所使用之阻燃性接著劑，該阻燃性接著劑係將環氧樹脂 0 至 15 重量%、含磷環氧樹脂 10 至 30 重量

%、含環氧基之(甲基)丙烯酸酯單體、丙烯酸腈以及其它共聚性單體聚合而得的重量平均分子量 50 萬至 100 萬之丙烯酸樹脂。

先前技術文獻

專利文獻

[專利文獻 1]日本特開 2002-275444 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2008-81678 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2008-308686 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2004-307627 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

如上所述，對於可撓性印刷配線板用接著劑組成物，特別是該樹脂組成物所使用之高接著性、賦予柔軟性之成分，雖有各種提案，然近年來，對阻燃性、耐熱性、耐藥性、機械強度更加提高之要求愈來愈為嚴苛。為因應要求而想到環氧樹脂等之熱硬化性樹脂的含有率的增大、含磷之環氧樹脂等的調配等，惟在此情形下，組成物中之成分間即有相溶性變差之傾向而難以獲得均勻之液狀接著劑。即使經強制混合使之分散，在塗布中調配成分的分離、產生凝聚・凝膠化使塗布不均勻等之理由下，而無法得到所期待之接著強度等的特性、或招來製品間差異變大之新的問題。

本發明係因鑑於如此情形而作成者，其目的係提供一

種阻燃性優異之非鹵素系的接著性樹脂組成物，其可提供保存安定性優異的單液型接著劑溶液；以及提供一種使用該接著性樹脂組成物之積層體、及可撓性印刷配線板。用以解決課題之手段

本發明之接著性樹脂組成物係包含(A)環氧樹脂及/或苯氧樹脂；(B)由供予環氧基之單體及可與該單體共聚合之乙烯性不飽和單體共聚合而成的含環氧基之共聚物；(C)熱可塑性樹脂；(D)硬化劑，其中上述(B)含環氧基之共聚物係重量平均分子量5000至小於10萬且環氧當量為3500g/eq以下者。

上述(B)含環氧基之共聚物中的乙烯性不飽和單體單元宜為選自於由苯乙烯、丙烯腈以及(甲基)丙烯酸酯構成之群組者中之至少一種單體單元。

接著性樹脂組成物所含樹脂成分中的上述(A)成分之含有率宜為40至70質量%，上述(B)成分之含有率宜為3至25質量%。

上述(B)含環氧基之共聚物中的供予環氧基之單體宜為(甲基)丙烯酸縮水甘油酯；上述(A)環氧樹脂及/或苯氧樹脂宜含有含磷之環氧樹脂及/或苯氧樹脂。

本發明之接著性樹脂組成物另含有磷系阻燃劑，且樹脂組成物中之磷含有率宜為3.1至4.5質量%。

上述本發明之接著性樹脂組成物係適用作為該接著性樹脂組成物的含有率為5至60質量%之單液性接著劑溶

液。並且，本發明亦包含基材膜上具有由上述本發明之接著性樹脂組成物所構成之接著體的積層體、進一步含有該積層體之可撓性印刷配線板。

發明之效果

本發明之接著性樹脂組成物由於與所調配之聚合物成分之相溶性優異，故可提供保存安定性優異的單液型接著劑溶液，亦以非鹵系而滿足阻燃性。

【實施方式】

以下係說明本發明之實施型態，然此次所揭示之實施型態的所有點僅為例示而無受限於此。本發明之範圍係由專利申請之範圍所示，用意在包含與專利申請之範圍相等之涵義以及範圍內的所有變更。

[接著性樹脂組成物]

本發明之接著性樹脂組成物係包含(A)環氧樹脂及/或苯氧樹脂；(B)由供予環氧基之單體及可與該單體共聚合之乙烯性不飽和單體共聚合而成的具有特定之重量平均分子量以及環氧當量之含環氧基的共聚物；(C)熱可塑性樹脂；(D)硬化劑。

以下，對各成分依序說明。

(A)環氧樹脂及/或苯氧樹脂

本發明之接著性樹脂組成物包含環氧樹脂及/或苯氧樹脂。

本發明中使用之環氧樹脂如為1分子中至少具有2個

環氧基之樹脂者即可，可列舉如：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、縮水甘油醚型環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等。

對於被苯氧樹脂分類之高分子量的環氧樹脂亦同。使用苯氧樹脂或分子量高的環氧樹脂之接著劑，具有易於對包覆層或接著片等之半硬化時的硬化度之控制、以及使用期較長等之優點，以及短時間的加熱即可得到所期望之接著性與機械特性，在 CCL 製造或 FPC 製造中具有高生產性且流動特性優異等之優點，因而為佳。

而且，由阻燃性之觀點而言，以使用反應性磷化合物使磷與該等之環氧樹脂或苯氧樹脂鍵結之含磷的環氧樹脂、含磷之苯氧樹脂為適用。經由發揮磷的阻燃效果而可減少非鹵系阻燃劑之含量，其結果，可防止因阻燃劑之調配而使接著強度及機械強度降低之情形。然而，隨著磷含量的增加而使對溶劑的溶解性、與其它樹脂之相溶性有惡化之傾向，因此，環氧樹脂、苯氧樹脂中之磷的含有量，相對於有磷組成的環氧及苯氧分子之質量，以 2 至 6 質量%為佳。

含磷之環氧樹脂、含磷之苯氧樹脂可使用市售品，可列舉如：東都化成製造之 FX289、FX305、ERF001、大日本油墨化學工業(股)製造之 EPICRON EXA9710 等。

環氧樹脂、苯氧樹脂之重量平均分子量並無特別限

定，惟在環氧樹脂中，分子量愈高，對溶劑的溶解性、與其它樹脂之相溶性有惡化之傾向，對苯氧樹脂而言，該傾向更加強烈，因此，該等樹脂之重量平均分子量因應所使用之種類，以與相溶性之關係而適當地決定為佳。

如上述之環氧樹脂、苯氧樹脂，可僅使用 1 種，亦可將 2 種以上混合使用。亦可將環氧樹脂與苯氧樹脂混合使用。進一步，可將含磷之環氧樹脂及/或含磷之苯氧樹脂與無含磷之環氧樹脂、苯氧樹脂混合使用。

亦可添加環氧樹脂以外之熱硬化性樹脂，例如：酚樹脂、三聚氰胺樹脂、噁吡樹脂。

如上述之(A)環氧樹脂及/或苯氧樹脂在接著性樹脂組成物中之含有率雖無特別限定，含有率以相對於本發明之接著性樹脂組成物中所含樹脂成分量(在含有(A)成分、(B)成分、(C)成分之總量，且進一步含有其它樹脂時，該(A)、(B)、(C)成分之總量中加上其它熱硬化性樹脂後之量)而成為 40 至 70 質量%者為佳。

(B)含環氧基之共聚物

本發明中使用之含環氧基之共聚物係供予環氧基之單體及可與該供予環氧基之單體共聚合的乙烯性不飽和單體共聚合而成之共聚物，係使用重量平均分子量 5000 至小於 10 萬且環氧當量為 3500g/eq 以下之共聚物。

本發明中使用之含環氧基的共聚物(B)之重量平均分子量為 5000 至小於 10 萬，以 6000 至 80000 為佳，又以 8000

至 28000 更佳。

重量平均分子量小於 5000 時，所得接著層之機械強度會有不足之傾向。另一方面，在 10 萬以上時，由於相溶性變差而難以得到透明之接著劑溶液，且保存安定性不佳。

另外，一般雖以相溶性優異之單體的狀態調配並經加熱而聚合化者取代含環氧基的共聚物(B)，然而耗費反應時間或反應不足的單體以及殘餘之反應起始劑或反應促進劑會影響硬化物特性、或者，保存時反應漸進而凝膠化等將使保存安定性出現問題而不佳。因此，宜使用有進行某種程度之反應的重量平均分子量 5000 以上之含環氧基的共聚物(B)。

而且，含環氧基之共聚物(B)的環氧當量為 3500g/eq 以下，以 3000g/eq 以下為佳，又以 2000g/eq 以下更佳。超出 3500g/eq 時，雖依分子量之不同而異，然與(A)成分、(C)成分之相溶性降低，結果，在使溶於有機溶媒時，卻分離為 2 層或得到混濁乳液等，而得到保存安定性低之接著劑溶液。而且，即使將分離成 2 層之接著劑溶液強制性地分散而塗布，將使接著強度不足或製品間之差異增大。

另一方面，含環氧基之共聚物(B)的環氧當量之下限並無限定，通常，僅供予環氧基之單體的均聚物之環氧當量約為 200 至 500g/eq。僅供予環氧基之單體的均聚物中，即使重量平均分子量為 5000 至 10 萬，由於(B)成分的添加而使接著強度之改善效果不足，因此含環氧基之共聚物(B)的

環氧當量以實質上設為 200 g/eq 以上者為佳。

供予環氧基之單體如為具有共聚合性之不飽和鍵且側鏈上具有環氧基之化合物即可，其中以含縮水甘油基之不飽和單體為適用。具體上可列舉如：丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、衣康酸單縮水甘油酯、丁烯三羧酸單縮水甘油酯等之不飽和羧酸之縮水甘油酯；乙烯基縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚、縮水甘油氧乙基乙烯基醚等之縮水甘油醚類等，該等之中，以丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯為適用。

與供予環氧基之單體共聚合之乙烯性不飽和單體可列舉如：苯乙烯、鄰-、間-、對-甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、氯苯乙烯等之核取代苯乙烯或 α -甲基苯乙烯、 α -氯苯乙烯、 β -氯苯乙烯等之苯乙烯衍生物等的苯乙烯系單體；乙烯、丙烯等之烯烴類；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙烯基苯甲酸酯等之乙烯酯類；丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、馬來酸等之 α 、 β 不飽和羧酸或其鹽；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯等之(甲基)丙烯酸烷基酯；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等之醯胺；丙烯腈等之腈類等。該等之單體可單獨使用亦可將 2 種以上組合使用。

該等之中，以選自於由苯乙烯系單體、(甲基)丙烯酸烷基酯以及腈類所成組群中之單體為適用。

特別是，相較於含有其它之乙烯性不飽和單體的含環

氧基的共聚物，與丙烯酸腈單體共聚合之含環氧基的共聚物之接著強度較高，因而為佳。然而，共聚合系中之丙烯酸腈單體的量增多時，未反應之丙烯酸腈單體容易殘留並對含在含環氧基之苯乙烯系共聚物中產生不良影響，因此，含環氧基之共聚物中的丙烯酸腈單體單元之含有率以設在 1 至 20 質量%為佳，並以 1 至 15 質量%更佳。

並且，苯乙烯系單體單元亦可易於得到高的剝離強度。苯乙烯系單體單元之含有率愈高，接著性愈有提高之傾向，因此，含環氧基之共聚物(B)中的苯乙烯單體單元之含有率，在環氧當量滿足上述範圍內之要件，其餘可作為苯乙烯單體單元。

另外，作為具有極性基之共聚性單體，如使用含羧基之單體或含羥基之單體、含胺基之單體等的具有反應性官能基之單體時，在保存時，徐緩地與其它樹脂(特別是環氧樹脂、苯氧樹脂)引發硬化反應，會有損及接著劑溶液之使用期(pot life)、接著劑溶液之均質性的情形，因此，具有該等極性基之乙烯性不飽和單體的含量宜少。

丁二烯等之成為所謂橡膠成分的二烯系單體成為耐候性、耐熱性降低之因素，因而不宜含有。

本發明所使用之含環氧基的共聚物係將上述單體共聚合而成者，可為供予環氧基之單體與乙烯性不飽和單體的無規共聚物，亦可為供予環氧基之單體聚合而成之鏈段與乙烯性不飽和單體聚合而成的鏈段結合成之嵌段共聚物、

接枝共聚物。

2 種以上之乙烯性不飽和單體共聚合時，各個單體可與供予環氧基之單體進行無規共聚合，可為各單體之嵌段物與供予環氧基之單體嵌段物經適當組合之三嵌段共聚物、四嵌段共聚物；亦可為各嵌段物與複數單體經無規共聚合者。

另外，亦可將具有環氧基以外之官能基的單體共聚合後經由環氧基的取代而得相同的含環氧基之單體。然而，將環氧當量為 3500g/eq，以 3000 g/eq 以下為佳，又以 2000 g/eq 以下更佳之高濃度環氧基組成的聚合物進行合成時，由於供予環氧基之單體聚合者較為容易，因而期待。

具有如上構造之含環氧基的共聚物可使用市售品，可列舉如：日油(股)之 Marproof G 系列等。

具有如上構造之含環氧基的共聚物(B)具有接著強度、賦予柔軟性之任務，並且，對(A)成分之環氧樹脂及/或苯氧樹脂、(C)成分之熱可塑性樹脂雙方之相溶性優異，因而可提供均勻的液狀接著劑。另外，含環氧基的共聚物(B)中之環氧基由反應所產生的羥基等可與(A)成分形成交聯構造，因而可賦予優異的機械特性。

本發明之接著性樹脂組成物中，含環氧基的共聚物(B)之含有率雖無特別限定，以相對於本發明之接著性樹脂組成物中所含樹脂分量(在含有(A)成分、(B)成分、(C)成分之總量，且進一步含有其它熱硬化性樹脂時，在(A)、(B)、

(C)成分之總量中加上其它熱硬化性樹脂後之量)，含有率成爲 3 至 25 質量%爲佳，以 3 至 20 質量%更佳。小於 3 質量%時，無法得到由含環氧基之共聚物的調配所提高之接著性效果。另一方面，超出 25 質量%時，與(A)成分、(C)成分之相溶性減低，進一步成爲作爲接著劑之保存安定性、接著強度降低之因素。

(C)熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂(C)並無特別限定，可列舉例如：丙烯酸樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯醚樹脂、聚苯硫醚樹脂(聚苯硫醚、聚苯硫醚酮、聚苯硫醚砜等)、聚砜樹脂(聚砜、聚醚砜等)、聚醚醯亞胺樹脂(聚-N-甲醯基伸乙亞胺樹脂等)、聚醚醚酮樹脂等、聚甲醛樹脂(聚甲醛樹脂等)、酮樹脂(脂肪族聚酮樹脂、丙酮甲醛樹脂、丙酮糠醛樹脂、環狀酮樹脂等)等。該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

該等熱可塑性樹脂中，如考量與環氧及/或苯氧樹脂(A)、含環氧基之共聚物(B)的相溶性以及接著性，則以聚醯胺樹脂爲適用。

分子中組入磷之熱可塑性樹脂因阻燃性優異而可減少阻燃劑之調配量，並可防止因阻燃劑的調配而使接著強度降低的情形，因而爲佳。市售之含磷的熱可塑性樹脂可列舉例如：東洋紡公司製造之 VYLON 237、337、537、637、UR3570 等。

聚醯胺樹脂可經二羧酸、二胺、胺基羧酸、內醯胺等之反應而合成，不僅限於 1 種二羧酸與二胺之反應，亦可使用複數個二羧酸與複數個二胺進行合成。

二羧酸之例可列舉如：對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二羧酸(1,5-、2,5-、2,6-以及 2,7-體)酸、聯苯二羧酸(2,2'-、3,3'-以及 4,4'-體)、4,4'-二苯基醚二羧酸、4,4'-二苯基甲烷二羧酸、4,4'-二苯基砜二羧酸、1,2-二(苯氧基)乙烷-4,4'-二羧酸、2,5-萘二羧酸(2,5-以及 2,6-體)、伸苯二乙酸(鄰-、間-以及對-體)、伸苯二丙酸(鄰-、間-以及對-體)、苯基丙二酸、苯基戊二酸以及二苯基丁二酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、癸烷-二羧酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸以及亞甲基丁二酸、1,3-環丁烷二羧酸、1,3-環戊烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-二羧甲基環己烷、1,4-二羧甲基環己烷、二環己基-4,4'-二羧酸以及二聚酸等。

上述二胺之例可列舉如：六亞甲二胺、七亞甲二胺、對-二-胺甲基環己烷、雙(對-胺基環己基)甲烷、間-二甲苯二胺、1,4-雙(3-胺基丙氧基)環己烷、哌啶、異佛爾酮二胺等。

上述胺基羧酸之例可列舉如：11-胺基十一烷酸、12-胺基十二烷酸、4-胺基甲基苯甲酸、4-胺基甲基環己烷羧酸、7-胺基庚酸、9-胺基壬酸等。

上述內醯胺之例可列舉如： ϵ -己內醯胺、 ω -月桂醯

胺、 α -吡咯啉酮、 α -哌啉酮等。

該等之中，特別是構成成分中含有二聚酸的聚醯胺，可由常法之二聚酸與二胺經縮聚而得，此時，亦可含有二聚酸以外之己二酸、壬二酸或癸二酸等二羧酸作為共聚成分。

如上述之熱可塑性樹脂以玻璃轉移溫度為 70℃ 以下者為適用。此係因玻璃轉移溫度過高時會有操作性減低之故。並且，玻璃轉移溫度過高時，接著性有降低之傾向。

(D) 硬化劑

硬化劑如使用作為環氧樹脂、苯氧樹脂之硬化劑者即可，可使用聚胺系硬化劑、酸酐系硬化劑、三氟化硼胺錯鹽、咪唑系硬化劑、芳香族二胺系硬化劑、羧酸系硬化劑、酚樹脂等。

聚胺系硬化劑之例可列舉如：二乙三胺、四乙四胺等脂肪族胺系硬化劑；異佛爾酮二胺等脂環式胺系硬化劑；二胺基二苯基甲烷、伸苯二胺等芳香族胺系硬化劑；二氰二醯胺等。酸酐系硬化劑之例可列舉如：苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、偏苯三酸酐、六氫苯二甲酸酐等。

硬化劑之調配量可依照(A)成分之環氧樹脂的環氧當量而適當決定。

(E) 其它

本發明之樹脂組成物除了上述熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、硬化劑之外，進一步可含有非鹵系阻燃劑，以磷

系阻燃劑為佳。

本發明中可使用之非鹵系阻燃劑之例可列舉如：磷酸酯、磷酸酯醯胺、磷腈、9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物等磷系化合物。由磷濃度及溶劑之溶解性的觀點而言，該等之中，以磷腈為適用。磷腈係具有磷與氮為構成元素之雙鍵的化合物群之慣用名稱，只要分子中具有磷腈構造之化合物，則無特別限定。可為環狀構造之環磷腈，並將此開環聚合而得的鏈狀聚合物、低聚物。

使含有非鹵系阻燃劑時，因含有率增大而使接著性降低，因此，每 100 質量份之樹脂，非鹵系阻燃劑之最大者宜為 30 質量份以下。

另外，作為非鹵系阻燃劑之氫氧化鎂、氫氧化鋁等之金屬氫氧化物(無機充填物)將成為接著性降低之因素，因此不宜包含在內。

[接著性樹脂組成物及接著劑溶液之調製]

本發明之接著性樹脂組成物的調製係調配有上述之(A)至(D)成分，因應必要，可再調配其它之非鹵系阻燃劑、及其它之添加劑。

樹脂組成物中宜調製成其中之磷含有率為 3.1 至 4.5 質量%者。

亦可適當地調配硬化促進劑、矽烷偶合劑、流平劑、消泡劑等，然在使用含磷之環氧樹脂並使之含有苯並噁嗪化合物時，如添加硬化促進劑，會使接著劑之使用期變短

而有看出接著性降低的傾向，因而不宜調配。並且，無機充填劑之添加會有使接著性、遷移(migration)特性降低之傾向，因而不宜調配。

本發明之接著性樹脂組成物，一般係溶解於有機溶劑中，可使用作為接著劑溶液。有機溶劑方面可使用甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、二氧雜環戊烷、己烷、三乙胺、乙酸異丁酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、甲基乙基酮(MEK)、甲基異丁酮、溶纖素、乙二醇、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲苯、N-甲基吡咯啉酮等。

接著劑溶液中之固形分濃度亦依塗布方式而異，5至60質量%為佳，並以10至50質量%更佳。

具有如上構造之本發明的接著性樹脂組成物，由於作為樹脂成分之(A)成分、(B)成分、(C)成分相互間之相溶性優異，因此，即使為10質量%以上之高濃度，亦可提供各樹脂成分並無分離・凝聚而為均勻混合之高接著性的單液性接著劑。

[用途]

具有如上構造之本發明的接著性樹脂組成物，為非鹵系，可提供UL-94規格之V-0等級、VTM-0等級之阻燃性充足，可發揮優異接著性之溶液型的接著劑溶液，因此可作為塗布在接著片、包覆層等之積層體及可撓性印刷配線板等使用之接著劑。

特別是，本發明之接著性樹脂組成物，以長期放置亦

不會分離的透明溶液型之接著劑，因保存性優異而可安定地發揮所期望之接著強度，適合在生產線上使用。

其中，可撓性印刷配線板係絕緣膜與金屬箔經貼附上複數層之上述本發明之接著性樹脂組成物所成者。亦即，在絕緣膜上塗布本發明之接著性樹脂組成物並使之乾燥（半硬化狀態），進一步層積金屬箔後，經由加熱硬化而製作者（所謂的三層積板）；在絕緣膜上塗布本發明之接著性樹脂組成物並使之乾燥（半硬化狀態），將接著層之露出面以所謂隔離片之絕緣膜包覆者（所謂的包覆層）；在隔離片上或基材膜上塗布本發明之接著性樹脂組成物並使之乾燥（半硬化狀態），層積以隔離片包覆露出面者（所謂的接著片）等，經由加熱硬化即可形成可撓性印刷配線板。另外，隔離片可在層積時去除。

此處，半硬化狀態係指在具有接著性之狀態下，經由將本發明之接著性樹脂組成物在例如 100 至 180℃ 下加熱 2 分鐘即可形成。加熱硬化狀態係指經由將半硬化狀態之接著層在例如 140 至 180℃ 下加熱 10 分鐘至數小時，進一步因應所需進行加壓而形成的環氧樹脂及 / 或苯氧樹脂與硬化劑經加熱反應而硬化之狀態。較佳之加熱時間係依該接著劑之構成成分、用途（例如基板、包覆層或黏合膜等）而異。

本發明之三層基板可在絕緣膜之至少單面上貼附金屬箔，除了由絕緣性膜、接著層、金屬箔層所構成之 3 層構

造(所謂的三層單面基板)之外，亦可為由金屬箔、接著層、電絕緣膜、接著層、金屬箔層所構成之5層構造(所謂的三層雙面基板)。

絕緣膜可列舉如：聚醯亞胺膜、聚酯膜、聚醚醚酮膜、聚苯硫醚膜等。

金屬箔可列舉如：銅箔、鋁箔等，以銅箔為適用。

包覆層膜係可撓性敷銅積層板之銅箔經加工而形成配線圖案後，為保護該配線而作為被覆該配線圖案形成面之材料所使用之積層體，在絕緣膜上經層積由本發明之接著性樹脂組成物所成之半硬化狀態的接著層者。通常，在接著層上貼附著具有脫模性之隔離片。

接著片係指將隔離片、依情形之基材膜、以及由本發明之接著性樹脂組成物所成之半硬化狀態的接著層經積層者，係使用在基板的層積、或補強板的貼附。上述基材膜可因應用途而為以聚醯亞胺膜等之耐熱性、絕緣性的膜或玻璃纖維強化樹脂片、不織布等作為基材之預浸物。

[實施例]

將用以實施本發明之最佳型態由實施例進行說明。實施例並非限定本發明之範圍者。

[接著性樹脂組成物之測定評估方法]

(1)相溶性

將所調製之接著劑溶液以肉眼觀察，如得到透明溶液(惟包含磨玻璃之程度的不透明度)者為「○」；產生白濁

並放置 1 週後可見到分離者為「△」；即使強制攪拌混合，2 小時內仍產生分離層者為「X」。

(2) 剝離強度

在厚度 $25\ \mu\text{m}$ 之聚醯亞胺膜表面塗布所調製之接著劑溶液使乾燥後成為 $20\ \mu\text{m}$ 之厚度，並在 150°C 下乾燥 2 分鐘，形成半硬化狀態之接著層。在該半硬化狀態之接著層上層積厚度 $18\ \mu\text{m}$ 之壓延銅箔後，在熱壓器中以 3MPa 之壓力於 160°C 加熱 40 分鐘，作成可撓性印刷配線板。對製成之可撓性印刷配線板依 JIS C 6481 之基準，在 23°C 中從銅箔側拉取，測定從聚醯亞胺膜剝離時之剝離強度 (N/cm)。

(3) 阻燃性

使用 (2) 所製之聚醯亞胺膜與半硬化狀態之接著層的層積物在無層積銅箔並於 160°C 、無施予壓力下加熱 40 分鐘者，依 UL-94 之基準進行阻燃性的評估試驗。然後在上述規格中為合格 (V-0 等級) 者記為「OK」；不合格者記為「NG」。

[接著性樹脂組成物 No.1 至 15 之調製以及評估]

調配作為 (A) 成分之含磷之環氧 / 苯氧樹脂 180 質量份、作為 (C) 成分之聚醯胺樹脂 100 質量份以及作為 (B) 成分之具有如表 1 所示特性的含環氧基之共聚物 20 質量份 (B)，進一步添加作為阻燃劑之磷腈以及硬化劑，在溶媒 (甲基乙基酮以及二甲基甲醯胺) 中攪拌溶解，調製為固形分濃度 30 質量 % 之接著劑溶液 No.1 至 15。

含磷之環氧 / 苯氧樹脂係使用東都化成之含磷環氧 FX289 與含磷苯氧 ERF001 的 1 : 1 混合物；磷腈係使用大塚化學製造之 SPB100，其調配量係使磷含有率成為接著性樹脂組成物之固形分的 3.5 質量 % 而決定。硬化劑係使用三菱化學公司製造之偏苯三酸，調配由環氧當量所計算之適當量。

含環氧基之共聚物中，供予環氧基之單體以甲基丙烯酸縮水甘油酯共聚合之乙烯性不飽和單體係使用苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、或丙烯腈 (AN)、丙烯酸乙酯 (EAA)、或丙烯酸丁酯 (BAA)。

另外，No.2 係使用未與其它之乙烯性不飽和單體共聚合之甲基丙烯酸縮水甘油酯的單一聚合物。並且，No.7 係使用 No.3 與 No.8 所用含環氧基之共聚物的 1 : 1 混合物，No.9、No.10 分別使用 No.8、No.11 所用含環氧基之共聚物以 5 : 3、3 : 5 之比例混合之混合物的情形。

對於調製之接著劑溶液 No.1 至 15，依據上述評估方法，測定相溶性、剝離強度及阻燃性。將測定結果與樹脂調配組成呈示於表 1 及表 2。並且，作為參考例，對於以未調配 (B) 成分之接著性樹脂組成物所調製之接著劑溶液，亦同樣地測定相溶性、剝離強度及阻燃性，並將結果呈示於表 2。

No.13 至 15 方面，接著劑溶液分離為 2 層，而無法測定剝離強度及阻燃性。

[表 1]

No		1	2	3	4	5	6	7	8
含環氧基 之共聚物	分子量	9000	10000	10000	10000	11000	14500	15000	20000
	環氧當量 g/eq	530	240	310	2500	1000	420	310	310
	共聚性單體 之種類	苯乙烯	—	MMA	苯乙烯 AN	苯乙烯	苯乙烯	MMA 苯乙烯	苯乙烯
評估	相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○
	剝離強度	11	5.6	9.5	17.4	14.9	12.6	9.5	14.8
	阻燃性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

[表 2]

No		9	10	11	12	13	14	15	參考例
含環氧基 之共聚物	分子量	50000	70000	10萬	10萬	20萬	40萬	85萬	—
	環氧當量 g/eq	831	1178	1700	3300	340	14200	4800	—
	共聚性單體 之種類	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	MMA	EAA AN	EAA BAA AN	—
評估	相溶性	○	○	△	△	×	×	×	○
	剝離強度	14.8	14.8	14.6	12.6	—	—	—	2.2
	阻燃性	OK	OK	OK	OK	—	—	—	OK

由表 1 及表 2 可知，重量平均分子量成爲 10 萬以上時，相溶性變差 (No.11、12)，20 萬以上時，已分離爲 2 層 (No.13 至 15)。

對於含有含環氧基之共聚物，可作爲接著劑溶液而測定剝離強度者 (No.1、3 至 12) 亦包含相溶性差的接著劑溶液 No.11、12，均呈示比無含有含環氧基之共聚物的參考例較高的接著強度。

而且，含環氧基之共聚物的均聚物之 No.2 亦呈示較高

於參考例之接著強度。

第 1 圖係對 No.1 至 12 之接著劑溶液，呈示環氧當量(橫軸)與剝離強度(縱軸)之關係表。第 1 圖中之「x」表示供予環氧基之單體的單一聚合物、「●」記號係表示在使用丙烯酸腈作為乙烯性不飽和共聚單體時。

第 1 圖中，如虛線所示可知，除了供予環氧基之單體的單一聚合物時，環氧當量至 800g/eq 左右為止，環氧當量愈大而使剝離強度亦增，惟環氧當量至 800g/eq 左右即飽和，從 3000g/eq 開始有徐緩下降之傾向。並且，在使用丙烯酸腈作為乙烯性不飽和單體時(第 1 圖中之「●」)，相較於使用其它之乙烯性不飽和單體的環氧當量相同程度(第 1 圖中之虛線)之含環氧基的共聚物，接著性為高。

[產業上之可利用性]

本發明之接著性樹脂組成物可提供保存安定性優異之單液型的接著劑溶液。因此在生產線上，均無因製品間的接著性不一而導致之問題、或在每次開始使用時所必須進行之攪拌、裝置清洗等的使用期或保存性之問題，可用於生產線等之連續性、間歇性之用途。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示實施例中使用之接著劑溶液的環氧當量(橫軸)與剝離強度(縱軸)之關係圖。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1106468(9)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99113406

copJ 163/0 (2006.01)

※申請日：99.4.28

※IPC 分類：copK 21/12 (2006.01)

B3 2B 7/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

接著性樹脂組成物及使用它之積層體及可撓性印刷配線板

ADHESIVE RESIN COMPOSITION, LAYERED PRODUCT USING THE
SAME, AND FLEXIBLE PRINTED WIRING BOARD

二、中文發明摘要：

本發明提供一種接著性樹脂組成物及使用它之積層體及可撓性印刷配線板，該接著性樹脂組成物包含環氧樹脂及/或苯氧樹脂；由供予環氧基之單體及可與該單體共聚合之乙烯性不飽和單體共聚合而成的含環氧基之共聚物；熱塑性樹脂以及硬化劑，上述含環氧基之共聚物係使用重量平均分子量 5000 至小於 10 萬且環氧當量為 3500g/eq 以下之共聚物，且聚合物成分之相溶性優異、阻燃性優異之非鹵素系，可提供保存安定性優異的單液型接著劑溶液。

三、英文發明摘要：

The present invention provides an adhesive resin composition, a layered product using the same, and a flexible printed wiring board. The adhesive resin composition comprises an epoxy resin and /or phenoxy resin, a copolymer comprising an epoxy group is formed by copolymerizing a monomer having a epoxy group with a ethylenically unsaturated monomer capable of copolymerizing the monomer, a thermoplastic resin, a curing agent, wherein the copolymer comprising a epoxy group mentioned above uses a copolymer having a weight average molecular weight of 5000 to less than 100000 and a copolymer having weight per epoxy equivalent less than 3500 g/eq, as well as having excellent compatibility of compounds of the copolymer and a non-halogen based having excellent flame retarded, a single-fluid type adhesive solution having excellent storage stability can be provided.

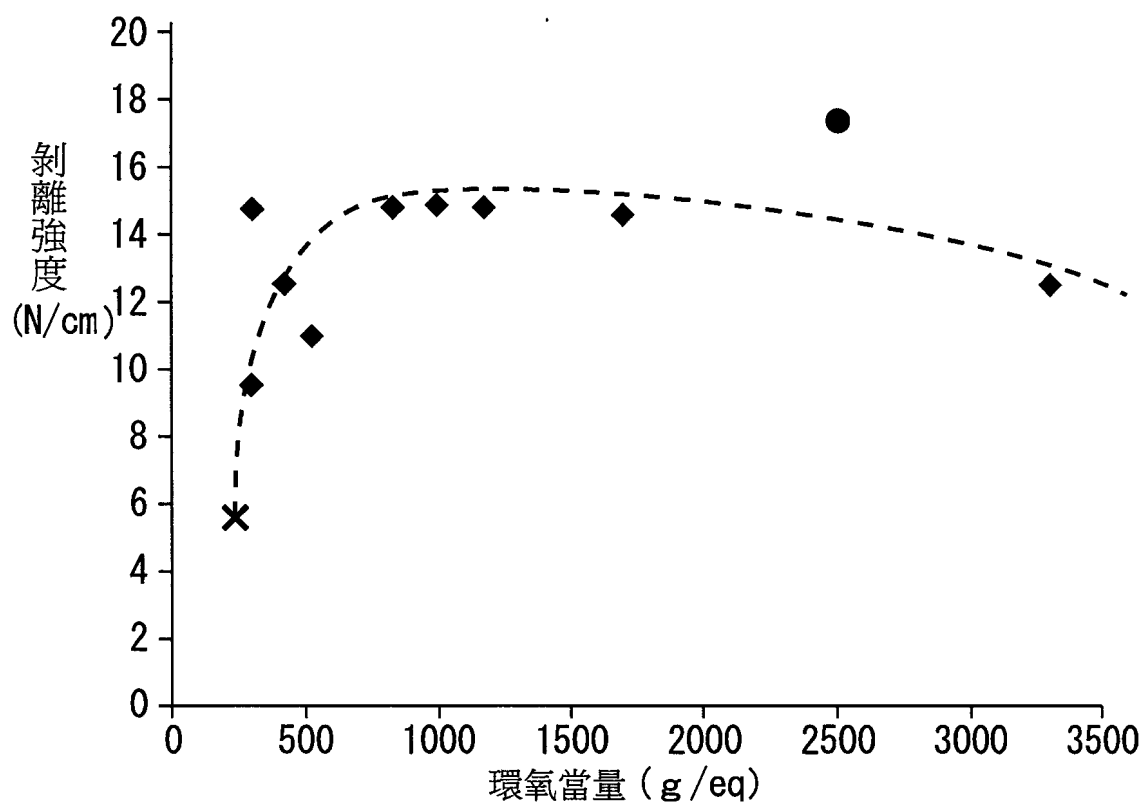
七、申請專利範圍：

- 1.一種接著性樹脂組成物，係包含(A)環氧樹脂及/或苯氧樹脂；(B)由供予環氧基之單體及可與該單體共聚合之乙烯性不飽和單體共聚合而成的含環氧基之共聚物；(C)熱可塑性樹脂；(D)硬化劑，其中上述(B)含環氧基之共聚物係使用重量平均分子量 5000 至小於 10 萬且環氧當量為 3500g/eq 以下之共聚物。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之接著性樹脂組成物，其中上述(B)含環氧基之共聚物中的乙烯性不飽和單體單元係選自於由苯乙烯、丙烯腈以及(甲基)丙烯酸酯構成之群組中之至少一種單體單元。
- 3.如申請專利範圍第 1 項之接著性樹脂組成物，其中接著性樹脂組成物所含樹脂成分中的上述(A)成分之含有率為 40 至 70 質量%，上述(B)成分之含有率為 3 至 25 質量%。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之接著性樹脂組成物，其中上述(B)含環氧基之共聚物中的供予環氧基之單體為(甲基)丙烯酸縮水甘油酯。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之接著性樹脂組成物，其中上述(A)環氧樹脂及/或苯氧樹脂含有含磷之環氧樹脂及/或苯氧樹脂。
- 6.如申請專利範圍第 1 項之接著性樹脂組成物，其中另含有磷系阻燃劑，樹脂組成物中之磷含有率為 3.1 至 4.5 質量%。

- 7.一種單液性接著劑溶液，係如申請專利範圍第 1 項之接著性樹脂組成物的含有率為 5 至 60 質量%。
- 8.一種積層體，係在基材膜上具有由如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之接著性樹脂組成物所構成之接著層者。
- 9.一種可撓性印刷配線板，係含有如申請專利範圍第 8 項之積層體者。

八、圖式：

第 1 圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。