(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119317682 A
(43)申请公布日 2025.01.14

(21)申请号 202380045192.5
(22)申请日 2023.09.22
(30)优先权数据
2022-189567 2022.11.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/034529 2023.09.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/116571 JA 2024.06.06
(71)申请人 东洋纺艾睦希株式会社
地址 日本国大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号大阪梅田双子塔南栋
申请人 住友电气工业株式会社
住友电工印刷电路株式会社
(72)发明人 家根武久 川楠哲生 米泽隆幸 柿本正也 山本真
(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300
专利代理师 汤国华
(51)Int.Cl.
C09J 179/08(2006.01)
C09J 7/35(2006.01)
C09J 11/08(2006.01)
C09J 163/00(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

粘接剂组合物

(57)摘要

本发明提供一种适合于柔性印刷线路板的用途,同时充分满足粘接性、绝缘可靠性、焊料耐热性的粘接剂组合物。一种粘接剂组合物,其特征在于含有含酰亚胺基树脂(A)和环氧树脂(B),所述含酰亚胺基树脂(A)含有具有酯基或醚基的二酐化合物(C)和二聚酸(D)作为结构单元。本发明的粘接剂组合物可进一步含有磷系阻燃剂(E)。本发明的粘接剂组合物可特别适用于覆铜箔层压板、覆盖层膜、粘接剂片材等柔性印刷线路板用途。

CN 119317682 A

1.一种粘接剂组合物,其特征在于,含有含酰亚胺基树脂(A)和环氧树脂(B),所述含酰亚胺基树脂(A)含有具有酯基或醚基的二酐化合物(C)和二聚酸(D)作为结构单元。

2.根据权利要求1所述的粘接剂组合物,其特征在于,所述二酐化合物(C)为亚烷基二醇双偏苯三酸酐。

3.根据权利要求1所述的粘接剂组合物,其特征在于,所述二酐化合物(C)为4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐或氧双邻苯二甲酸酐。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,以构成所述含酰亚胺基树脂(A)的总多元羧酸成分量为100摩尔%计时,所述二酐化合物(C)和所述二聚酸(D)的共聚量各自在1~80摩尔%的范围。

5.根据权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,进一步含有磷系阻燃剂(E)。

6.一种覆铜箔层压板,其特征在于,介由权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物,在绝缘性塑料膜的至少一面层叠铜箔而成。

7.一种覆盖层膜,其特征在于,层叠由权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物构成的粘接剂层与绝缘性塑料膜而成。

8.一种粘接剂片材,其特征在于,层叠由权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物构成的粘接剂层与可剥离的保护膜而成。

9.一种柔性印刷线路板,其特征在于,具有由权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物构成的层。

粘接剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合了聚酰亚胺系树脂和固化剂的粘接剂组合物,进一步详细地涉及一种粘接性、绝缘可靠性、焊料耐热性优异,适合于覆铜箔层压板(copper clad laminate)、覆盖层膜、粘接剂片材等柔性印刷线路板用途的粘接剂组合物。

背景技术

[0002] 柔性印刷线路板为一种广泛用于要求柔软性、节省空间的电子设备例如智能手机、平板、数码相机等的电路基板。伴随着设备的小型化、高性能化带来的搭载部件数量的增加,对于柔性印刷线路板,要求相较于以往使用更窄的间距形成配线。

[0003] 作为在柔性印刷线路板中使用的材料,可举出聚酰亚胺系树脂。聚酰亚胺系树脂主要由芳香族系单体合成,由于表现出较高的耐热性、绝缘可靠性、机械强度,因此用作覆铜箔层压板、覆盖层膜的基膜。

[0004] 另一方面,在贴合基膜与铜箔配线的覆铜箔层压板、用于保护电路的覆盖层膜、进行基板之间贴合的粘接剂片材中,需要粘接剂,根据其生产工序,使用热固化粘接剂,但由芳香族系单体构成的聚酰亚胺系树脂由于玻璃化转变温度较高,因此难以以通常的热压进行贴合,难以作为粘接剂使用。

[0005] 因此,在维持聚酰亚胺系树脂的耐热性、绝缘可靠性、机械强度等特征的同时用作粘接剂的方法,讨论一种通过将脂肪族等长链单体、低聚物共聚,赋予贴合时的流动性、柔软性之后与固化剂组合的方法。

[0006] 在专利文献1中,提出了一种在分子链末端上导入了具有作为反应性官能团的胺的硅氧烷的聚酰亚胺系树脂的改性聚酰胺酰亚胺,将其用作粘接剂的主剂。

[0007] 此外,在专利文献2中,提出了一种在分子链末端上导入了具有作为反应性官能团的羧酸的丙烯腈-丁二烯橡胶的聚酰亚胺系树脂的改性聚酰胺酰亚胺,将其用作粘接剂的主剂。

现有技术文献

专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2005-179513

专利文献2:日本专利3931387号

发明内容

发明要解决的问题

[0009] 专利文献1中记载的导入硅氧烷结构的聚酰亚胺系树脂,为了赋予可用作粘接剂水平的柔软性,需要使用非常高价的具有硅氧烷键的起始原料,在经济性上较差。此外,伴随着硅氧烷结构的导入量增加,存在树脂粘接性降低的担忧。此外,为了使用在专利文献2中记载的改性聚酰胺酰亚胺来表现出充分的粘接性,需要增加丙烯腈-丁二烯橡胶的导入量,作为其结果,由于受丙烯腈-丁二烯橡胶中的腈基引起的吸湿影响,绝缘可靠性下降,故

其难以用于窄间距的配线。因此,从柔性印刷线路板的用途考虑,期望一种可用作粘接剂的聚酰亚胺系树脂,但在现有技术中,还未能获得同时充分满足粘接性、绝缘可靠性的树脂。

[0010] 本发明是为解决上述现有技术的问题而做出的,其目的在于,提供一种适合于柔性印刷线路板用途,同时充分满足粘接性、绝缘可靠性、焊料耐热性的粘接剂组合物。

用以解决问题的手段

[0011] 本发明人为达成上述目的进行了深入研究后,结果发现:即使不使用丙烯腈-丁二烯橡胶那样的高吸湿性原料,若导入二聚酸作为构成聚酰亚胺系树脂的长链单体,进一步地导入具有酯基或醚基的二酐化合物,也可赋予贴合时的流动性、柔软性,其结果是组合了这样的聚酰亚胺系树脂与环氧树脂的粘接剂组合物能够解决上述课题,从而完成本发明。

[0012] 即,本发明由以下[1]~[9]的构成而成。

[1]一种粘接剂组合物,其特征在于,含有含酰亚胺基树脂(A)和环氧树脂(B),所述含酰亚胺基树脂(A)含有具有酯基或醚基的二酐化合物(C)和二聚酸(D)作为结构单元。

[2]根据[1]中记载的粘接剂组合物,其特征在于,所述二酐化合物(C)为亚烷基二醇双偏苯三酸酐。

[3]根据[1]中记载的粘接剂组合物,其特征在于,所述二酐化合物(C)为4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐或氧双邻苯二甲酸酐。

[4]根据[1]~[3]中任一项记载的粘接剂组合物,其特征在于,以构成所述含酰亚胺基树脂(A)的总多元羧酸成分量为100摩尔%计时,所述二酐化合物(C)和所述二聚酸(D)的共聚量各自在1~80摩尔%的范围。

[5]根据[1]~[3]中任一项记载的粘接剂组合物,其特征在于,进一步含有磷系阻燃剂(E)。

[6]一种覆铜箔层压板,其特征在于,介由[1]~[3]中任一项记载的粘接剂组合物,在绝缘性塑料膜的至少一面层叠铜箔而成。

[7]一种覆盖层膜,其特征在于,层叠由[1]~[3]中任一项记载的粘接剂组合物构成的粘接剂层与绝缘性塑料膜而成。

[8]一种粘接剂片材,其特征在于,层叠由[1]~[3]中任一项记载的粘接剂组合物构成的粘接剂层与可剥离的保护膜而成。

[9]一种柔性印刷线路板,其特征在于,具有由[1]~[3]中任一项记载的粘接剂组合物构成的层。

发明的效果

[0013] 本发明的粘接剂组合物能够同时表现出优异的粘接性、高绝缘可靠性和焊料耐热性。因此,本发明的粘接剂组合物可以优选作为柔性印刷线路板用的粘接剂使用。特别地,由于本发明的粘接剂组合物具有固化后的高绝缘可靠性与固化前的高流动性,因此可以优选作为面向电路间的配线间距较窄的微细间距柔性印刷线路板或面向表现出强磁力的线圈的柔性印刷线路板的覆盖层膜以及层叠用粘合剂膜来使用。

具体实施方式

[0014] 以下,针对本发明的实施方式进行详述,但本发明并不限定于此。

[0015] 本发明的粘接剂组合物含有含酰亚胺基树脂(A)和环氧树脂(B),根据需要还含有

阻燃剂,含酰亚胺基树脂(A)的特征在于含有具有酯基或醚基的二酐化合物(C)(以下也称为二酐化合物(C)或简称为(C)成分)和二聚酸(D)作为结构单元。

[0016] <含酰亚胺基树脂(A)>

含酰亚胺基树脂(A)是指具有酰亚胺基作为重复单元的树脂,即所谓的聚酰亚胺树脂,除了酰亚胺基以外,还可具有例如酰胺基、氨酯基、酯基、醚基等其他基团作为重复单元。

[0017] <二酐化合物(C)>

对于具有酯基或醚基的二酐化合物(C)而言,在将所得含酰亚胺基树脂(A)用作粘接剂组合物时,因其酯基或醚基的极性,而具有能够提高粘接剂与受粘接体表面的相互作用,表达更牢固的粘接强度的效果。此外,作为其结果,在焊接耐热评价中还具有难以发生剥离、鼓起的效果。

[0018] 作为具有酯基的二酐化合物(C),例如可举出: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亚烷基二醇双偏苯三酸酐。此外,作为具有醚基的二酐化合物(C),例如可举出:4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐、氧双邻苯二甲酸酐等。此外,还可以使用将这些化合物的任意1种氢化后的化合物。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。以构成含酰亚胺基树脂(A)的总多元羧酸成分量为100摩尔%计时,(C)成分的共聚量优选为1~80摩尔%,更优选为10~60摩尔%,进一步优选为15~50摩尔%。(C)成分的共聚量低于上述下限时,存在粘接性变差的担忧;多于上述上限时,存在原料价格升高,在工业上不利的担忧。

[0019] <二聚酸(D)>

二聚酸(D)为碳原子数18的不饱和脂肪酸经二聚化生成的碳原子数36的二羧酸。作为二聚酸(D),也可以使用将不饱和键氢化的二羧酸。

[0020] 在使用以芳香族为主体的聚酰亚胺系树脂时,在粘接剂贴合工序中缺乏流动性和柔软性,结果难以获得充分的粘接强度。用于本发明的含酰亚胺基树脂(A)通过共聚二聚酸(D)作为结构单元,因其脂肪族链而赋予流动性和柔软性,在热压贴合时能够填充受粘接体的表面凹凸,作为结果,能够提升粘接性。以构成含酰亚胺基树脂(A)的总多元羧酸成分量为100摩尔%计时,二聚酸(D)的共聚量优选为1~80摩尔%,更优选为10~70摩尔%,进一步优选为30~60摩尔%。二聚酸(D)的共聚量低于上述下限时,存在粘接性变差的担忧;多于上述上限时,存在含酰亚胺基树脂不能得到良好的耐热性的担忧。

[0021] 含酰亚胺基树脂(A)也可具有上述(C)成分和二聚酸(D)以外的多元羧酸成分。作为那样的多元羧酸成分,从提升所得含酰亚胺基树脂(A)以及粘接剂组合物的耐热性的观点出发,优选使用具有芳香环的多元羧酸成分。作为具有芳香环的多元羧酸成分,例如可举出:偏苯三甲酸酐、均苯四酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐、联苯四羧酸二酐、萘四羧酸二酐、二苯基砜四羧酸二酐、苝四羧酸二酐、(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸等。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。从耐热性、柔软性与粘接强度的平衡考虑,以构成含酰亚胺基树脂(A)的总多元羧酸成分量为100摩尔%计时,具有芳香环的多元羧酸成分的共聚量优选为20~90摩尔%,更优选为30~80摩尔%,进一步优选为40~70摩尔%。需要说明的是,当二酐化合物(C)具有芳香环时,也包含于该

计算中。

[0022] 其中,作为多元羧酸成分,除了已作说明的具有芳香环的多元羧酸成分之外,在不损害本发明的效果的范围内,还可以使用脂肪族或脂环族的多元羧酸或者多元羧酸的单酐或二酐。例如可举出:将上述具有芳香环的多元羧酸成分的任意一种氢化的成分、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、环己烷-1-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、环己烷二甲酸、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、2-甲基琥珀酸等。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。

[0023] 可通过以多元羧酸成分与胺成分或异氰酸酯成分作为主原料进行聚合而制得含酰亚胺基树脂(A)。其中,作为胺成分可使用具有二官能以上的氨基的化合物,作为异氰酸酯成分可使用具有二官能以上的异氰酸酯基的化合物。

[0024] 从提升粘接剂组合物的耐热性的观点出发,作为构成含酰亚胺基树脂(A)的异氰酸酯成分优选具有芳香环,例如可举出:二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯及其同分异构体以及二甲基二苯甲烷二异氰酸酯、二乙基二苯甲烷二异氰酸酯、二甲氧基二苯甲烷二异氰酸酯、二苯醚二异氰酸酯、二苯甲酮二异氰酸酯、二苯基砜二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、4,4'-[2,2-双(4-苯氧基苯基)丙烷]二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯、二乙基联苯二异氰酸酯、二甲氧基联苯二异氰酸酯、二乙氧基联苯二异氰酸酯以及它们的同分异构体等。此外,作为胺成分,可举出将上述异氰酸酯成分的异氰酸酯基取代为氨基的成分。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。

[0025] 此外,作为异氰酸酯成分或胺成分,除了已作说明的具有芳香环的异氰酸酯成分或胺成分之外,在不损害本发明的效果的范围内,还可以使用脂肪族或脂环族的异氰酸酯成分或胺成分。例如可举出:将上述具有芳香环的异氰酸酯成分或胺成分的任意一种氢化的成分、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等,作为胺成分可举出将这些异氰酸酯成分的异氰酸酯基取代为氨基的成分。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。从使用所得含酰亚胺基树脂(A)的粘接剂组合物的耐热性、阻燃性的观点出发,以总异氰酸酯成分和胺成分量为100摩尔%计时,这些成分的共聚量优选为50摩尔%以下,进一步优选为20摩尔%以下。

[0026] 为了增加与固化剂的反应点,提升所得粘接剂组合物的耐热性,在含酰亚胺基树脂(A)中可共聚具有3个以上官能团的化合物。例如可举出: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羧酸、5-氨基间苯二甲酸等具有氨基的二羧酸、丙三醇、聚甘油等具有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。以总多元羧酸成分量或者以总异氰酸酯成分量和总胺成分量的合计量为100摩尔%计时,其共聚量优选为20摩尔%以下。超过20摩尔%时,存在树脂聚合时发生凝胶化,生成不溶物的担忧。

[0027] 在不损害本发明的效果的范围内,在含酰亚胺基树脂(A)中,可以共聚聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚硅氧烷等作为赋予所得树脂的柔软性的成分。此时,由于含酰亚胺基树脂(A)中的这些成分的共聚量较多时,存在损害耐热性、绝缘可靠性、经济性的担忧,因此以总多元羧酸成分量或者以总异氰酸酯成分量和总胺成分量的合计量为100摩尔%计时,这些成

分的共聚量优选为10摩尔%以下。

[0028] 以粘接剂组合物的不挥发成分整体为100质量%计时,本发明的粘接剂组合物中的含酰亚胺基树脂(A)的含量优选为1～80质量%,进一步优选为10～70质量%。由于含酰亚胺基树脂的含量过少时,粘接剂组合物中的高分子量成分变少,存在变脆、难以操作的担忧。另一方面,由于含酰亚胺基树脂的含量过多时,作为热固化性成分的环氧树脂的比例变少,固化不充分,因此存在耐热性下降的担忧。

[0029] <含酰亚胺基树脂(A)的制造方法>

可通过使多元羧酸成分与异氰酸酯成分反应而制造的方法(异氰酸酯法)或使多元羧酸成分与胺成分反应形成酰胺酸后使其开环的方法(直接法)或使具有羧酸酐和羧酰氯的化合物与胺成分反应的方法(酰氯法)等公知的方法来制造含酰亚胺基树脂(A)。在工业上,出于将作为副产物的二氧化碳以气体排出系统外的观点,异氰酸酯法是有利的。

[0030] 针对含酰亚胺基树脂的制造方法,以下对代表性的异氰酸酯法进行叙述,但通过使用各自对应的胺成分、具有羧酰氯的化合物,按照上述的直接法、酰氯法同样也能够制造含酰亚胺基树脂。

[0031] 在溶剂中将多元羧酸成分以及异氰酸酯成分加热至60℃～200℃的同时,边通过搅拌进行含酰亚胺基树脂(A)的聚合反应。此时,多元羧酸成分/异氰酸酯成分的摩尔比例优选为90/100～100/90的范围。需要说明的是,通常,含酰亚胺基树脂中的多元羧酸成分以及异氰酸酯成分的含量(共聚量)与聚合时各成分的比例相同。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、三乙二胺、三乙胺、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、二月桂酸二丁基锡等催化剂。这些催化剂过少时,不能充分获得目标催化剂效果;过多时,具有引起副反应的可能性,因此以多元羧酸成分或异氰酸酯成分中较多者为100摩尔%计时,优选使用0.01～5摩尔%,更优选0.1～3摩尔%。

[0032] 作为可用于含酰亚胺基树脂(A)的聚合反应的溶剂,例如可举出:N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-丁基-2-吡咯烷酮、γ-丁内酯、二甲基咪唑啉酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、环己酮、环戊酮等。其中,从所得含酰亚胺基树脂的溶解性和聚合反应效率的良好度出发,优选为N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基乙酰胺。此外,在聚合反应后可使用聚合反应中使用的溶剂或其他低沸点溶剂进行稀释以调整不挥发成分浓度、溶液粘度。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。

[0033] 作为稀释用低沸点溶剂,可举出: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、乙醚、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。

[0034] <环氧树脂(B)>

本发明的粘接剂组合物含有环氧树脂(B)。通过将含酰亚胺基树脂(A)与环氧树脂(B)组合使用,能够凭借与环氧树脂(B)的反应,加强耐热性优异的含酰亚胺基树脂(A)与基材充分密合的状态,赋予优异的焊料耐热性,适合作为柔性印刷线路板用途的粘接剂。

[0035] 作为环氧树脂(B),可以使用硅酮、聚氨酯、聚酰亚胺、聚酰胺等进行改性,此外也可以在分子骨架内含有硫原子、氮原子等。作为环氧树脂(B),例如可举出:双酚A型环氧树

脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂、六氢邻苯二甲酸缩水甘油酯、上述双酚型环氧树脂的氢化物、上述酚醛清漆型环氧树脂的氢化物等脂环族环氧树脂、二聚酸缩水甘油酯、环氧化聚丁二烯、环氧化大豆油等线状脂肪族环氧树脂等。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。从所得固化物的耐热性的观点出发,环氧树脂(B)的环氧当量优选为100～300g/eq,更优选为150～200g/eq。此外,环氧树脂(B)的种类优选具有芳香环,进一步优选为双酚型环氧树脂以及酚醛清漆型环氧树脂。

[0036] 作为环氧树脂(B)的市售品,例如可举出:三菱化学株式会社制造的商品名jER828、1001等双酚A型环氧树脂、日铁化学&材料株式会社制造的商品名ST-2004、2007等氢化双酚A型环氧树脂、DIC株式会社制造的EXA-9726、日铁化学&材料株式会社制造的商品名YDF-170、2004等双酚F型环氧树脂、三菱化学株式会社制造的商品名jER152、154、Dow Chemical公司制造的商品名DEN-438等苯酚酚醛清漆型环氧树脂、DIC株式会社制造的商品名HP7200、HP7200H等二环戊二烯型环氧树脂、日铁化学&材料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等甲酚酚醛清漆型环氧树脂、日铁化学&材料株式会社制造的商品名YD-171等可挠性环氧树脂、三菱化学株式会社制造的商品名Epon1031S、BASF Japan株式会社制造的商品名Araldite 0163、Nagase 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等多官能环氧树脂、三菱化学株式会社制造的商品名Epikote 604、日铁化学&材料株式会社制造的商品名YH-434、BASF Japan株式会社制造的商品名Araldite PT810等含杂环环氧树脂、大赛璐化学工业株式会社制造的商品名CELLOXIDE2021、EHPE3150、UCC公司制造的ERL4234等脂环式环氧树脂、DIC株式会社制造的商品名EPICLONEXA-1514等双酚S型环氧树脂、日产化学工业株式会社制造的TEPIC等异氰尿酸三缩水甘油酯、三菱化学株式会社制造的商品名YX-4000等双二甲酚型环氧树脂、三菱化学株式会社制造的商品名YL-6056等双酚型环氧树脂、三菱气体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等缩水甘油胺型环氧树脂。

[0037] 以粘接剂组合物的不挥发成分整体为100质量%计时,本发明的粘接剂组合物中的环氧树脂(B)的含量优选为1～50质量%,进一步优选为10～40质量%。环氧树脂的含量过少时,不能获得充分的热固化性,作为结果存在粘接剂组合物的耐热性较差的担忧。环氧树脂等含量过多时,存在粘接剂组合物的柔软性受损,粘接强度下降,因环氧树脂所含的杂质而引起的绝缘可靠性下降的担忧。

[0038] <阻燃剂>

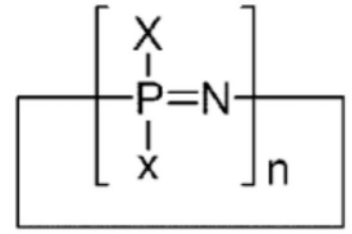
出于赋予阻燃性的目的,本发明的粘接剂组合物中可以添加阻燃剂。作为本发明中使用的阻燃剂没有限制,出于环保意识优选为非卤系。作为非卤系阻燃剂,也有氮系、金属氢氧化物等阻燃剂,但出于阻燃性效果优异的观点优选为磷系阻燃剂(E)。作为磷系阻燃剂(E),只要结构中含有磷原子就没有特别限定,但从抗水解性、耐热性、低渗出性等观点出发,优选为次膦酸衍生物、磷腈系阻燃剂。这些可以单独使用,也可以组合2种以上使用。本发明的粘接剂组合物中的阻燃剂的含量优选占粘接剂组合物的不挥发成分中的1～50质量%,进一步优选10～40质量%。阻燃剂的含量较少时,存在不能获得充分阻燃性的情况,

此外阻燃剂的含量较多时,存在粘接剂组合物的耐热性、粘接性、绝缘可靠性下降的担忧。

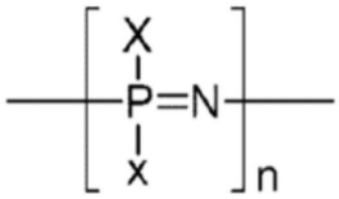
[0039] 作为次膦酸衍生物,优选为菲型次膦酸衍生物,例如可举出:9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(三光株式会社制造,商品名:HCA)、10-苄基-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(三光株式会社制造,商品名:BCA)、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(三光株式会社制造,商品名HCA-HQ)、Olin制造的XZ-92741等。

[0040] 磷腈系阻燃剂如下述通式(1)或(2)所示(式中,X相同或不同,其为氢、羟基、氨基、烷基、芳基、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]



(1)



(2)

[0041] 作为这些磷腈系阻燃剂的市售品,例如可举出:苯氧基环磷腈(大冢化学株式会社制造,商品名:SPB-100、SPE-100)、氰基苯氧基环磷腈(伏见制药所株式会社制造,商品名:FP-300)、羟基苯氧基环磷腈(大冢化学株式会社制造,商品名:SPH-100)等。

[0042] 作为磷系阻燃剂(E),优选合用(i)不具有可与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂与(ii)具有可与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂,特别具有2个以上可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。(i)的磷系阻燃剂过多时,存在绝缘可靠性下降的担忧,(ii)的磷系阻燃剂过多时,存在粘接性下降的情况。

[0043] 对于(i)不具有可与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂而言,由于热固化时未进入交联结构,因此具有赋予热固化后的粘接剂柔软性的作用。例如上述的苯氧基环磷腈(大冢化学株式会社制造,商品名:SPB-100、SPE-100)、氰基苯氧基环磷腈(伏见制药所株式会社制造,商品名:FP-300)、10-苄基-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(三光株式会社制造,商品名:BCA)、磷酸酯系(大八化学制造,商品名:PX-200)等属于此类。对于(ii)具有可与环氧基反应的官能团的磷系阻燃剂而言,由于热固化时进入了交联结构,因此具有抑制渗出(Bleed out)的同时不降低耐热性的作用。例如上述的羟基苯氧基环磷腈(大冢化学株式会社制造,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(三光株式会社制造,商品名HCA-HQ)、Olin制造XZ-92741等属于此类。其中,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,切断了交联网络,因此存在(ii)的不降低耐热性的效果变得不足的可能性。

[0044] 除了上述磷系阻燃剂之外,在不损害阻燃性、焊料耐热性、低渗出性的范围内,根据需要也可以单独或组合2种以上其他磷系阻燃剂来使用。

[0045] <其他成分>

本发明的粘接剂组合物中,可以在不损害特性的范围内添加用于使环氧树脂(B)进一步固化的固化剂、用于促进环氧树脂(B)与含酰亚胺基树脂的反应的固化催化剂。作为相关的固化剂,只要为可与环氧树脂(B)反应的化合物就没有特别限制,例如可举出: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。这些固化剂用于调整环氧树脂(B)与含酰亚胺基树脂的官能团当量。作为固化催化剂,只要可促进环氧树脂(B)和含酰亚胺基树脂与上述固化剂的反应,就没有特别限制,例如可举出: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、甲基胍胺、苯并胍胺等胍胺类、二氨基二苯甲烷、间苯二胺、间苯二甲胺、二氨基二苯砜、二氰二氨、尿素、尿素衍生物、三聚氰胺、多酰肼等多胺类、这些的有机酸盐和/或环氧加成物、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、三甲胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛胺、N-苄基二甲胺、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)等叔胺类、这些的有机酸盐和/或四苯硼酸盐、聚乙烯酚、聚乙烯酚溴化物、三丁基膦、三苯基膦、三-2-氰乙基膦等有机膦类、三正丁基(2,5-二羟基苯基)溴化鏻、十六烷基三丁基氯化鏻、四苯基磷鎓四苯硼酸盐等季鏻盐类、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、二苯基四氟硼酸碘鎓盐、三苯基硫鎓六氟锑酸盐、2,4,6-三苯基硫代吡喃六氟磷酸盐、Irgacure-261(Ciba Specialty Chemicals株式会社制造)、Optoma-SP-170(ADEKA株式会社制造)等光阳离子聚合催化剂、苯乙烯-马来酸酐树脂、异氰酸苯酯和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。这些固化剂和固化催化剂可以单独使用,或也可以组合2种以上使用。

[0046] 出于提升粘接性的目的,本发明的粘接剂组合物中可以添加硅烷偶联剂。作为该具体例,可举出:氨基硅烷、巯基硅烷、乙烯基硅烷、环氧硅烷、甲基丙烯酰基硅烷、异氰酸酯硅烷、酮亚胺硅烷或者这些的混合物或反应物,此外还有根据这些与多异氰酸酯的反应而得的化合物等。作为这样的硅烷偶联剂,例如可举出: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、二(三甲氧基硅基丙基)胺、二(三乙氧基硅基丙基)胺、双甲氧基二甲氧基硅基丙基胺、双乙氧基二乙氧基硅基丙基胺、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、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三乙氧基硅烷、γ-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-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、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基二甲基乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环已基)乙基甲基二

甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、β-(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甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等甲基丙烯酰基硅烷、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丙基硅烷、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。这些可以单独使用1种,或也可以合用2种以上。这些硅烷偶联剂中,由于环氧硅烷具有反应性环氧基,因此可以与含酰亚胺基树脂进行反应,故从提升耐热性、耐湿热性的观点出发而优选。以树脂剂组合物的不挥发成分整体为100质量%计时,硅烷偶联剂的混合量优选为0~3质量%,更优选为0~2质量%。混合量超过上述范围时,耐热性倾向于下降。

[0047] 出于提升焊料耐热性的目的,在不损害本发明效果的范围内,本发明的粘接剂组合物中可以添加有机填料或无机填料。作为有机填料,可举出作为耐热性树脂的聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等粉末。此外,作为无机填料,例如可举出:二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、氧化钽(Ta_2O_5)、氧化锆(ZrO_2)、氮化硅(Si_3N_4)、钛酸钡($BaO \cdot TiO_2$)、碳酸钡($BaCO_3$)、钛酸铅($PbO \cdot TiO_2$)、锆钛酸铅(PZT)、锆钛酸镧铅(PLZT)、氧化镓(Ga_2O_3)、尖晶石($MgO \cdot Al_2O_3$)、莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、堇青石($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)、滑石(talc)($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、钛酸铝($TiO_2$-$Al_2O_3$)、含氧化钇氧化锆($Y_2O_3$-$ZrO_2$)、硅酸钡($BaO \cdot 8SiO_2$)、氮化硼(BN)、碳酸钙($CaCO_3$)、硫酸钙($CaSO_4$)、氧化锌(ZnO)、钛酸镁($MgO \cdot TiO_2$)、硫酸钡($BaSO_4$)、有机膨润土、粘土、云母、氢氧化铝、氢氧化镁、次膦酸金属盐等。其中,从提升分散的容易度、耐热性的效果出发,优选二氧化硅。这些可以单独使用1种,或也可以组合2种以上使用。此外,相对于粘接剂组合物的不挥发成分,这些有机填料和无机填料的添加量优选为1~30质量%,进一步优选为3~15质量%。有机填料、无机填料的添加量过多时,存在粘接剂涂膜脆化的担忧,添加量过少时,存在不能获得充分提升耐热性的效果的担忧。

[0048] <柔性印刷线路板>

本发明的粘接剂组合物适合于柔性印刷线路板的用途。作为构成柔性印刷线路板的部件,本发明的粘接剂组合物可用于覆铜箔层压板、覆盖层膜、粘接剂片材。

[0049] 本发明的覆铜箔层压板具有通过本发明的粘接剂组合物将铜箔贴合于在绝缘性塑料膜的至少一面的构成。铜箔没有特别限制,可以使用一直以来用于柔性印刷线路板的轧制铜箔、电解铜箔。

[0050] 本发明的覆盖层膜具有由本发明的粘接剂组合物构成的粘接剂层和绝缘性塑料膜层叠的构成,特别地,具有绝缘性塑料膜/粘接剂层或绝缘性塑料膜/粘接剂层/保护膜的构成。绝缘性塑料膜是指由聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate)、聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylene naphthalate)、液晶聚合物(LCP)、氟树脂、聚苯硫醚、聚醚砜、聚醚醚酮、芳酰胺纤维、聚碳酸酯、聚芳酯等塑料构成的厚度1~200μm的膜,可以将从这些之中选择的多种膜层叠。只要可不损害粘接剂特性地剥离,保护膜就没有特别限制,例如可举出: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、聚苯硫醚等塑料膜以及将这些经硅酮或氟化物或其他脱模剂涂层处理的膜、层压有这些膜的纸、浸渍或涂层有具有剥离性树脂的纸等。

[0051] 本发明的粘接剂片材具有将由本发明的粘接剂组合物构成的粘接剂层与可剥离的保护膜层叠的构成,特别地,具有保护膜/粘接剂层或保护膜/粘接剂/保护膜的构成。在

粘接剂层中存在设有绝缘性塑料膜层的情况。粘接剂片材也可用于多层印刷基板。

[0052] 在上述的任意一种用途中,在以本发明的粘接剂组合物的溶液为基材的绝缘性塑料膜或铜箔上进行涂布、溶剂干燥,进行与受粘接体的热压贴合、热固化处理来使用。此外,出于调整热压贴合时粘接剂的流动性的目的,也存在在溶剂干燥后进行加热处理,使含酰亚胺基树脂与固化剂发生部分反应的情况。此外,将热压贴合前的状态称为B阶段。

[0053] 在上述的任意一种用途中,优选在热固化后要求耐热性、粘接性、柔软性、绝缘性,具有阻燃性。此外,在覆盖层膜和粘接剂片材中,通常以B阶段状态进行保存、切割、冲裁等加工,需要在B阶段状态下的柔软性。另一方面,在覆铜箔层压板中,通常在B阶段状态形成后立即进行热压贴合、热固化,覆盖层膜和粘接剂片材等不要求在B阶段状态下的柔软性。使用本发明粘接剂的覆盖层膜以及粘接剂片材具有B阶段状态下的高流动性和热固化后的高绝缘性,使用该粘接剂的柔性印刷线路板可以应对于电路宽度与电路间隔为数μm～20μm大小的微细间距图案,此外,还可适用于电路高度相对于电路宽度的比(纵横比)较大、电路间隔较小的面向线圈的柔性印刷线路板。

实施例

[0054] 以下,通过实施例证实本发明的效果,但本发明不限定于这些。另外,实施例中的特性评价按照以下方法进行。

[0055] (粘接性的评价方法)

将粘接剂组合物的溶液涂布于聚酰亚胺膜(kaneka制造的Apical12.5NPI)至干燥后的厚度为20μm,使用热风干燥机在140℃下干燥3分钟,制得B阶段状态的样品。将该B阶段状态的粘接剂涂布面与铜箔(JX日矿日石制造的BHY,厚度18μm)的光泽面重叠,安放于压制机,从室温开始升温,到达180℃后以60分钟×30Kg/cm^{2}的条件将其热压贴合。针对热压贴合后的样品,使用拉伸试验机(岛津制造,自动绘图AG-X plus)在25℃的氛围下以50mm/min的速度将聚酰亚胺膜沿180°的方向抽剥,测定粘接强度,按照以下的评价基准评价粘接性。

(评价基准)

◎:粘接强度为0.7N/mm以上

○:粘接强度为0.5N/mm以上且低于0.7N/mm

×:粘接强度低于0.5N/mm

[0056] (阻燃性的评价方法)

按照与粘接性的评价方法相同的方法制作B阶段样品,以180℃×60分钟的条件使粘接剂涂布面与聚酰亚胺膜(kaneka制造的Apical 12.5NPI)热压贴合。对于热压贴合后的样品,基于UL-94VTM规格,按照以下的评价基准评价阻燃性。

(评价基准)

○:满足VTM-0

×:不满足VTM-0

[0057] (绝缘可靠性-1的评价方法)

按照与粘接性的评价方法相同的方法制作B阶段样品,在使用铜箔形成的电路宽度L和电路间隔S为L/S＝50μm/50μm的梳型电路图案的聚酰亚胺制印刷基板上以180℃×60分钟的条件进行热压贴合。之后,在温度85℃、湿度85％的环境下,外加1000小时的50V电压,按照以下的评价基准评价绝缘可靠性。

(评价基准)

○:1000小时后的电阻值为$5\times10^8\Omega$以上,未产生枝晶(dendrite)

×:1000小时后的电阻值低于$5\times10^8\Omega$或产生枝晶

(绝缘可靠性-2的评价方法)

绝缘可靠性-2是相较于绝缘可靠性-1,进一步缩小梳型电路图案的L/S的条件更严格的评价方法。

按照与绝缘可靠性-1的评价方法相同的方法制作B阶段样品,在采用半加成法(Semi-additive)形成电路的L/S=10μm/10μm的梳型电路图案上以180℃×60分钟的条件进行热压贴合。之后,在温度85℃、湿度85%的环境下外加500小时的50V电压,按照以下的评价基准评价绝缘可靠性。

(评价基准)

◎:500小时后的电阻值为$1\times10^8\Omega$以上,未产生枝晶

○:500小时后的电阻值为$1\times10^8\Omega$以上但产生少量枝晶

×:至500小时时绝缘破坏

[0058] (焊料耐热性的评价方法)

按照与粘接性的评价方法相同的方法制作热压贴合后的样品,切割成20mm见方,在280℃或300℃的焊料浴中,以聚酰亚胺膜面朝上,使其漂浮1分钟,按照以下的评价基准评价焊料耐热性。

(评价基准)

◎:在280℃和300℃的任一温度下均未发生鼓起、剥离

○:在280℃下未发生鼓起、剥离,在300℃下发生鼓起或剥离

×:在280℃下发生鼓起或剥离

[0059] (含酰亚胺基树脂(A1)的制造例)

向配备了搅拌机、冷却管、氮气导入管和温度计的4口可分离烧瓶中添加30摩尔份偏苯三酸酐、20摩尔份BPADA、50摩尔份二聚酸、100摩尔份二苯甲烷二异氰酸酯以及作为聚合溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮至脱碳后的树脂成分浓度达40质量%,在氮气下升温至100℃使其反应2小时,进一步地升温至150℃使其反应5小时。之后,添加作为稀释溶剂的环己酮稀释至树脂成分的浓度为30质量%,制得含酰亚胺基树脂(A1)的溶液。

[0060] (含酰亚胺基树脂(A2)~(A12)的制造例)

除了将原料以及溶剂的种类和量变更为表1所示的树脂组成之外,按照与含酰亚胺基树脂A1相同的方法,制作含酰亚胺基树脂(A2)~(A12)的溶液。

[0061] 表1中使用的原料的详细内容如以下所述。

二聚酸:Croda制造PRIPOL1013

氢化二聚酸:Croda制造PRIPOL1009

BPADA:富士胶片和光纯药工业株式会社制造4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐

ODPA:东京化成工业制造氧双邻苯二甲酸酐

TMEG:新日本理化株式会社制造乙二醇双偏苯三酸酐

TMPG:Trylead Chemical制造丙二醇双偏苯三酸酐

TMA:富士胶片和光纯药工业株式会社制造偏苯三酸酐

NBR:HUNTSMAN制造的CTBN1300×13NA、两末端具有羧基的丙烯腈-丁二烯橡胶

MDI:富士胶片和光纯药工业株式会社制造二苯甲烷二异氰酸酯

TDI:东京化成工业制造甲苯二异氰酸酯

ToDI:日本曹达制造二甲基联苯二异氰酸酯

NMP:富士胶片和光纯药工业株式会社制造N-甲基-2-吡咯烷酮

DMAc:富士胶片和光纯药工业株式会社制造N,N-二甲基乙酰胺

[0062] [表1]

		含酰亚胺基树脂											
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
树脂组成（摩尔%）	二聚酸	50	40		70	20	40	50	40	50		70	
	氢化二聚酸			50									
	BPADA	20		20	20	60	20			20	20		20
	ODPA							20					
	TMEG		20				20						
	TMPG								20				
	TMA	30	40	30	10	20	20	30	40	30	80	30	72
	NBR												8
	MDI	100	100	80		100	100	100	100	100	100	100	100
	TDI			20	20								
	ToDI				80								
聚合溶剂	NMP	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
	DMAc									○			
稀释溶剂	环己酮	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
	甲苯									○			

[0063] <实施例1>

混合以固形物成分计为55质量份的含酰亚胺基树脂(A1)的溶液、以固形物成分计为25质量份的jER828(环氧树脂(B))、以固形物成分计为10质量份的BCA(磷系阻燃剂(E))以及以固形物成分计为6质量份的ZX-92741(磷系阻燃剂(E)),制作粘接剂组合物。需要说明的是,针对jER828、BCA和ZX-92741,事先调制固形物成分为30质量%的二甲基乙酰胺溶液来使用。对所得的粘接剂组合物实施粘接性、阻燃性、绝缘可靠性以及焊料耐热性的各种评价。结果如表2所示。

[0064] <实施例2～13、比较例1～3>

除了将含酰亚胺基树脂(A)、环氧树脂(B)以及磷系阻燃剂(E)的种类和量变更为表2所示的粘接剂组合物组成之外,按照与实施例1相同的方法,制作粘接剂组合物。需要说明的是,针对环氧树脂(B)以及磷系阻燃剂(E),事先调制固形物成分为30质量%的二甲基乙酰胺溶液来使用。对所得粘接剂组合物实施粘接性、阻燃性、绝缘可靠性以及焊料耐热性的各种评价。结果如表2所示。

[0065] 表2中使用的环氧树脂(B)以及磷系阻燃剂(E)的详细内容如以下所述。

jER828:三菱化学制造的环氧树脂(双酚型环氧树脂环氧当量189g/eq)

jER152:三菱化学制造的环氧树脂(苯酚酚醛清漆型环氧树脂环氧当量177g/eq)

jER1001:三菱化学制造的环氧树脂(双酚型环氧树脂环氧当量475g/eq)

BCA:10-苄基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物

HCA:9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物

ZX-92741:Olin制造,具有2个酚性羟基的含磷酚类化合物

[0066] [表2]

粘接剂组合物组成（固形物成分质量%）		实施例													比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
含酰亚胺基树脂（A）	A 1	55									65	55	55	55			
	A 2		55														
	A 3			55													
	A 4				55												
	A 5					55											
	A 6						55										
	A 7							55									
	A 8								55								
	A 9									55							
	A 10														55		
	A 11															55	
	A 12																55
环氧树脂（B）	jER828	25	25	25	25	25	25	25	25	25	15		25	15	25	25	25
	jER152											25					
	jER1001													10			
磷系阻燃剂（E）	BCA	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	HCA												6				
	XZ-92741	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		6	6	6	6
评价结果	粘接性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×	○	◎
	阻燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	绝缘可靠性-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	绝缘可靠性-2	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	◎	○	◎	○	○	○	○	×
	焊料耐热性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	×	◎

[0067] 由表2可知,满足本发明的必要条件的实施例1～13的粘接剂组合物能够同时表现出优异的粘接性、高绝缘可靠性和焊料耐热性。与此相对,在比较例1中由于含酰亚胺基树脂不含有二聚酸作为结构单元,因此作为粘接剂的柔软性不足,不能满足粘接性。在比较例2中,由于含酰亚胺基树脂不含有具有酯基或醚基的二酐化合物作为结构单元,因此焊料耐热性变差。在比较例3中,由于含酰亚胺基树脂不含有二聚酸作为结构单元,而是以丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)为原料,因此受NBR中的腈基引起的吸湿影响,绝缘可靠性变差。

工业上的可利用性

[0068] 本发明的粘接剂组合物由于粘接性、绝缘可靠性、焊料耐热性优异,适合于覆盖层膜、粘接剂片材、覆铜箔层压板等。因此,本发明在本领域内极其有用。