



(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 202509166 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：113120491

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl. :

C09J7/35 (2018.01)

C09J125/06 (2006.01)

C09J11/04 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2023/08/10

日本

2023-130948

(71)申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：伊原惠 IHARA, MEGUMI (JP)；大旗亮平 OOHATA, RYOUHEI (JP)；谷井翔太

TANII, SHOTA (JP)

(74)代理人：詹富閔；詹東穎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

熱硬化型黏著片及印刷配線板

(57)摘要

本發明提供一種熱硬化型黏著片，所述熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性優異，且介電特性及耐熱性優異。一種熱硬化型黏著片，具有包含含有下述成分 A 及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層，所述熱硬化型黏著片的硬化物在 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數為 1.0 ~ 3.0，介電損耗角正切為 0.0001 ~ 0.01。

成分 A：含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1)、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂 (a2) 的樹脂組成物

成分 B：無機填料

【發明摘要】

【中文發明名稱】熱硬化型黏著片及印刷配線板

【中文】

本發明提供一種熱硬化型黏著片，所述熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性優異，且介電特性及耐熱性優異。一種熱硬化型黏著片，具有包含含有下述成分 A 及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層，所述熱硬化型黏著片的硬化物在 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數為 1.0~3.0，介電損耗角正切為 0.0001~0.01。

成分 A：含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1)、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂 (a2) 的樹脂組成物

成分 B：無機填料

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 熱硬化型黏著片及印刷配線板

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種熱硬化型黏著片、及包含所述熱硬化性黏著片的硬化物的印刷配線板。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著資訊通訊的高速化及大容量化，電訊號的高頻化正在不斷發展。伴隨於此，對於與高速通訊速度相對應的電子設備中使用的印刷配線板，要求高頻區域中的輸出降低的抑制或低介電特性。其中，在軟性印刷配線板（軟性印刷電路板（Flexible Printed Circuit，FPC））的構成材料中以低介電特性為首，亦要求優異的耐熱性或加工性。

專利文獻 1 中揭示了一種電子零件用途的黏著劑組成物，其包含規定量的含有苯乙烯系彈性體的樹脂組成物及特定的無機填料，其硬化物的相對介電常數及介電損耗角正切為規定範圍。

另外，專利文獻 2 中揭示了一種樹脂組成物，其含有規定量的酸改質苯乙烯系聚合物、二氧化矽或氫氧化鋁即特定粒徑的無機填料、以及硬化劑，且以膜的形態具有規定的光吸收率及霧度。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]國際公開第 2022/045157 號

[專利文獻 2]日本專利特開 2019-199612 號公報

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決之課題]

文獻 1 中揭示的組成物被認為可抑制熱壓接時的樹脂流動且顯示出良好的電特性。文獻 2 中揭示的組成物被認為高濕度下的介電特性、密接性及紫外線 (Ultraviolet, UV) 雷射加工性優異。但是，在兼顧與高頻區域相對應的低介電特性或耐熱性、以及與用於印刷配線板的聚醯亞胺等耐熱性樹脂或金屬箔等材料的黏著性的方面均仍有改善的餘地。

【0005】 本發明者等人進行了努力研究，結果發現：含有以特定的苯乙烯系彈性體為構成成分的樹脂組成物與無機填料而成的黏著劑組成物在硬化後的黏著性優異，另外，所獲得的硬化物的相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性，進而耐熱性等亦優異。

本發明的目的在於提供一種熱硬化型黏著片，所述熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性優異，且介電特性及耐熱性優異。

[解決課題之手段]

【0006】 本發明具有下述態樣。

[1] 一種熱硬化型黏著片，具有包含含有下述成分 A 及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層，且所述熱硬化型黏著片的硬化物在 23℃、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數為 1.0~3.0，介電損耗角正切為 0.0001~0.01。

成分 A：含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1)、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂 (a2) 的樹脂組成物

成分 B：無機填料

[2] 如[1]的熱硬化型黏著片，其中，所述無機填料的形狀為鱗片狀或板狀。

[3] 如[1]或[2]的熱硬化型黏著片，其中，所述無機填料的含量相對於所述黏著劑組成物而為 1 體積%~50 體積%。

[4] 如[1]至[3]中任一項的熱硬化型黏著片，其中，所述無機填料為選自氫化硼或雲母中的至少一種以上。

[5] 如[1]至[4]中任一項的熱硬化型黏著片，其中，所述樹脂組成物更含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為 30 質量%以上的苯乙烯系彈性體。

[6] 如[1]至[5]中任一項的熱硬化型黏著片，其中，將所述熱硬化型黏著片貼附於聚醯亞胺膜並使其硬化後的 90°剝離黏著力為 0.5 N/mm 以上。

[7] 如[1]至[6]中任一項的熱硬化型黏著片，其中，所述樹脂 (a2) 的結構中所具有的多個反應性官能基為選自由羥基、鹵素基、胺基、羧基、環氧基或包含乙烯性不飽和鍵的官能基所組成的群組中的一種以上。

[8] 如[1]至[7]中任一項的熱硬化型黏著片，用於印刷配線板。

[9] 一種印刷配線板，包含如[1]至[8]中任一項的熱硬化型黏

著片的硬化物。

[發明的效果]

【0007】 根據本發明，可提供一種熱硬化型黏著片，所述熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性優異，相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性且耐熱性優異。另外，可提供一種包含所述熱硬化型黏著片的硬化物的印刷配線板。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0008】 本發明為一種熱硬化型黏著片，具有包含含有下述成分 A 及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層，且所述熱硬化型黏著片的硬化物在 23℃、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數為 1.0~3.0，介電損耗角正切為 0.0001~0.01。

成分 A：含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1)、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂 (a2) 的樹脂組成物

成分 B：無機填料

以下，亦將本發明的熱硬化型黏著片簡稱為「本熱硬化型黏著片」。

【0009】 本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性優異，相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性且耐熱性優異。另外，包含本熱硬化型黏著片的硬化物的印刷配線板顯示出良好的

介電特性且耐熱性優異。

以下，對本熱硬化型黏著片的結構進行說明。

【0010】〔黏著劑組成物〕

本熱硬化型黏著片中的黏著層具有包含含有下述成分 A 及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層。

成分 A：含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1)、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂 (a2) 的樹脂組成物

成分 B：無機填料

【0011】〈樹脂組成物：苯乙烯系彈性體 (a1)〉

構成作為成分 A 的樹脂組成物的、芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1) (以下，亦簡記為「苯乙烯系彈性體 (a1)」) 中，芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量較佳為 25 質量%以下，進而佳為 20 質量%以下。所述芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量較佳為 5 質量%以上，更佳為 7 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。藉由使芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為所述範圍內，可提高本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性。

【0012】 作為苯乙烯系彈性體 (a1)，可列舉：具有含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的聚合物嵌段 (i)、及含有共軛二烯來源的結構單元的聚合物嵌段 (ii) 的嵌段共聚物或其氫化產物；對芳香族乙烯基化合物與共軛二烯的無規共聚物 (苯乙烯-丁二烯橡

膠等)或其乙烯性雙鍵進行氫化而成的氫化產物;含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的聚合物嵌段、及具有異丁烯來源的結構單元的嵌段共聚物(聚苯乙烯-聚異丁烯-聚苯乙烯共聚物(苯乙烯-異丁烯-苯乙烯共聚物(Styrene-Isobutylene-Styrene Copolymer, SIBS))等)。

其中,較佳為具有所述聚合物嵌段(i)及所述聚合物嵌段(ii)的嵌段共聚物或其氫化產物。使嵌段共聚物所具有的含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的聚合物嵌段(i)作為硬鏈段發揮作用,使含有共軛二烯來源的結構單元的聚合物嵌段(ii)作為軟鏈段發揮作用,並且作為成分A的樹脂組成物及黏著性組成物、以及黏著層的耐熱性提高,進而硬化物的黏著性容易提高。特別是,若芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為所述較佳的範圍,則黏著層的彈性模數降低,對被黏物的潤濕性變得良好,因此認為黏著性容易提高。

【0013】 作為芳香族乙烯基化合物,例如可列舉:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-4-胺基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、二乙烯基苯等。該些芳香族乙烯基化合物可單獨使用一種,亦可併用兩種以上。其中,較佳

為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯，更佳為苯乙烯。

【0014】 作為共軛二烯，例如可列舉：丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、2-甲基-1,3-辛二烯、月桂油稀、金和歡烯 (farnesene)、1,3-環己二烯、氯丁烯等。該些共軛二烯可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，較佳為丁二烯、異戊二烯。

【0015】 作為苯乙烯系彈性體 (a1) 的具體例，在由 (i) 表示含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的聚合物嵌段 (i)、及由 (ii) 表示含有共軛二烯來源的結構單元的聚合物嵌段 (ii) 時，可列舉：

(i) - (ii) 所表示的聚苯乙烯-聚丁二烯二嵌段共聚物 (苯乙烯-丁二烯共聚物 (Styrene-Butadiene Copolymer, SB))、SB 的氫化產物 (聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)二嵌段共聚物 (苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物 (Styrene-Ethylene-Butylene Copolymer, SEB))) 等二嵌段共聚物或其氫化產物；

(i) - (ii) - (i) 所表示的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物 (苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer, SBS))、SBS 的氫化產物 (聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物 (苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物 (Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene Copolymer, SEBS)))、聚苯乙烯-聚異戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物 (苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯共聚物 (Styrene-Isoprene-Styrene Copolymer, SIS))、SIS 的氫

化產物(聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物(Styrene-Ethylene-Propylene-Styrene Copolymer, SEPS)))等三嵌段共聚物或其氫化產物;

(i)-(ii)-(i)-(ii)所表示的四嵌段共聚物或其氫化產物;

(i)-(ii)-(i)-(ii)-(i)所表示的五嵌段共聚物或其氫化產物;該些以上的多嵌段共聚物或其氫化產物。

另外,聚苯乙烯系彈性體(a1)亦可具有官能基,例如可列舉對所述嵌段共聚物的末端進行胺改質而得的末端胺改質體;對所述共聚物的一部分進行馬來酸酐改質而得的馬來酸酐改質體等。

聚苯乙烯系彈性體(a1)可單獨使用一種,亦可併用兩種以上。

聚苯乙烯系彈性體(a1)可使用市售品。

【0016】 就可進一步提高使本熱硬化型黏著片硬化時的黏著性及耐熱性、且可發揮出良好的低介電性的觀點而言,作為聚苯乙烯系彈性體(a1),更佳為聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)、聚苯乙烯-聚異戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEPS)。

【0017】 聚苯乙烯系彈性體(a1)的重量平均分子量(Mw)較佳為50000以上,更佳為80000~1000000。在作為成分A的樹脂組成物包含兩種以上的聚苯乙烯系彈性體(a1)的情況下,較佳為各自的Mw為所述範圍。若將聚苯乙烯系彈性體(a1)的Mw設為所述範圍,則可進一步提高使本熱硬化型黏著片硬化時的黏著性及耐熱性,

且可發揮出良好的低介電性，就此觀點而言較佳。

此處，苯乙烯系彈性體(a1)的 Mw 是藉由凝膠滲透層析(Gel Permeation Chromatography, GPC)測定的標準聚苯乙烯換算值，測定條件如以下所述。

<測定條件>

GPC 裝置：HLC-8329GPC (東曹股份有限公司製造)

試樣濃度：0.5 質量%四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF)溶液

試樣注入量：100 μ L

洗滌液及流速：THF，1.0 mL/分鐘

測定溫度：40 $^{\circ}$ C

正式管柱：TSKgel GMHHR-H (20) 兩根

保護管柱：TSKgel HXL-H

檢測器：差示折射計

標準聚苯乙烯的 Mw：1 萬~2000 萬(東曹股份有限公司製造)

【0018】 作為成分 A 的樹脂組成物含有超過 35 質量%的苯乙烯系彈性體(a1)，較佳為含有 45 質量%以上，更佳為 55 質量%以上，進而佳為 70 質量%以上。樹脂組成物中的苯乙烯系彈性體(a1)的含量較佳為 95 質量%以下，更佳為 90 質量%以下。在作為成分 A 的樹脂組成物包含兩種以上的苯乙烯系彈性體(a1)的情況下，較佳為該些的合計含量為所述範圍。若苯乙烯系彈性體(a1)的含量為所述範圍，則可進一步提高使本熱硬化型黏著片硬化時的黏

著性及耐熱性，且可發揮出良好的低介電性。

【0019】 <樹脂組成物：結構中具有多個反應性官能基的樹脂（a2）>

作為成分 A 的樹脂組成物含有結構中具有多個反應性官能基的樹脂（a2）（以下，亦簡記為「樹脂（a2）」）。

樹脂（a2）的結構中所具有的多個反應性官能基較佳為選自由羥基、鹵素基、胺基、羧基、環氧基、或包含乙烯性不飽和鍵的官能基所組成的群組中的一種以上。其中，就提高交聯密度以進一步提高本熱硬化型黏著片在硬化後的耐熱性的觀點而言，選自由胺基、羧基、環氧基、含有乙烯性不飽和鍵的官能基所組成的群組中的一種以上由於聚合反應性高且容易形成交聯結構，因此更佳。此處，作為包含乙烯性不飽和鍵的官能基，例如可列舉(甲基)丙烯酸基、(甲基)丙烯酸醯基、乙烯基等。再者，在本說明書中，「(甲基)丙烯酸」是丙烯酸、甲基丙烯酸以及該些兩者統稱的術語。「(甲基)丙烯酸醯基」是丙烯酸醯基、甲基丙烯酸醯基及該些兩者統稱的術語。

【0020】 樹脂（a2）的含量相對於樹脂組成物整體較佳為 1 質量%～20 質量%的範圍，更佳為 2 質量%～20 質量%的範圍，進而佳為 5 質量%～20 質量%，特佳為 10 質量%～20 質量%。若將樹脂（a2）的含量設為所述範圍，則在使本熱硬化型黏著片硬化時，樹脂（a2）形成交聯結構，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，就此觀點而言較佳。

作為樹脂（a2），例如可列舉改質聚苯醚樹脂、環氧樹脂、雙

馬來醯亞胺樹脂等。

其中，較佳為改質聚苯醯樹脂或環氧樹脂。

【0021】 改質聚苯醯樹脂較佳為在分子中具有聚苯醯鏈，在末端具有反應性官能基，較佳為在一分子中具有兩個以上的環氧基及包含乙烯性不飽和鍵的官能基的至少一種作為反應性官能基。就與苯乙烯系彈性體（a1）的相容性、或本熱硬化型黏著片的介電特性的觀點而言，改質聚苯醯樹脂較佳為在兩末端具有環氧基及包含乙烯性不飽和鍵的官能基的至少一種。其中，在兩末端具有(甲基)丙烯醯基的改質聚苯醯樹脂可容易進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性，且賦予良好的介電特性，就此觀點而言較佳。

改質聚苯醯樹脂的數量平均分子量(Mn)較佳為 1000~10000，更佳為 1000~3000。若改質聚苯醯樹脂的 Mn 為所述範圍內，則可進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的耐熱性及黏著性，且可賦予良好的介電特性，就此觀點而言較佳。再者，改質聚苯醯樹脂的 Mn 為基於 GPC 的標準聚苯乙烯換算的值，可使用在與所述苯乙烯系彈性體（a1）的 Mw 的測定條件相同的條件下測定而得的值。

【0022】 在使用改質聚苯醯樹脂作為樹脂（a2）的情況下，其含量相對於作為成分 A 的樹脂組成物較佳為 5 質量%~20 質量%的範圍，更佳為 9 質量%~15 質量%的範圍。推測若為所述範圍，則藉由改質聚苯醯樹脂而黏著層的儲存彈性模數提高，本熱硬化型黏

著片的硬化物的黏著性及耐熱性更優異，且可賦予良好的介電特性，就此觀點而言較佳。特別是，在使本熱硬化型黏著片硬化時，改質聚苯醚樹脂形成交聯結構，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，就此觀點而言較佳。

【0023】 在使用改質聚苯醚樹脂作為樹脂（a2）的情況下，作為成分 A 的樹脂組成物中可更含有有機過氧化物。有機過氧化物作為改質聚苯醚樹脂的硬化劑（聚合起始劑）發揮作用。

作為有機過氧化物，例如可列舉：過氧化二異丙苯、過氧化二-第三丁基、2,5-二(過氧化第三丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化第三丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化第三丁基)己基-3、1,3-雙(第三丁基過氧化異丙基)苯、1,1-雙(過氧化第三丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、正丁基-4,4-雙(過氧化第三丁基)戊酸酯、過氧化苯甲醯、過氧化對氯苯甲醯、過氧化 2,4-二氯苯甲醯、過氧化苯甲酸第三丁酯、第三丁基過氧化異丙基碳酸酯、過氧化二乙醯基、過氧化月桂醯基、過氧化第三丁基異丙苯等。有機過氧化物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，就可進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性的觀點而言，較佳為過氧化二異丙苯。

在作為成分 A 的樹脂組成物更含有有機過氧化物的情況下，其含量相對於樹脂組成物整體較佳為 0.1 質量%~10 質量%的範圍，更佳為 0.5 質量%~7 質量%的範圍，進而佳為 1 質量%~5 質量%的範圍，特佳為 1.5 質量%~3 質量%的範圍。若有機過氧化

物的含量為所述範圍內，則可進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性，就此觀點而言較佳。特別是，在使本熱硬化型黏著片硬化時，有機過氧化物促進改質聚苯醚樹脂的交聯結構的形成，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，就此觀點而言較佳。

【0024】 作為環氧樹脂，可使用在一分子中具有兩個以上環氧基的化合物。例如可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂等雙酚型環氧樹脂或其改質樹脂；二環戊二烯-苯酚加成反應型環氧樹脂等二環戊二烯型環氧樹脂；聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂、聚羥基萘型環氧樹脂、異氰酸酯改質環氧樹脂、10-(2,5-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧代-10-磷雜菲-10-氧化物改質環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、己二醇型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚-苯酚共聚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚-甲酚共聚酚醛清漆型環氧樹脂、芳香族羥甲醚樹脂改質苯酚樹脂型環氧樹脂、聯苯改質酚醛清漆型環氧樹脂、三羥甲基丙烷型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、具有環氧基的丙烯酸樹脂、具有環氧基的聚胺基甲酸酯樹脂、具有環氧基的聚酯樹脂、具有可撓性的環氧樹脂等。環氧樹脂可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

其中，就進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性的觀點而言，較佳為二環戊二烯-苯酚加成反應型環氧樹脂

等二環戊二烯型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂、聚羥基萘型環氧樹脂。

在使用環氧樹脂作為樹脂 (a2) 的情況下，其含量相對於作為成分 A 的樹脂組成物較佳為 1 質量%~15 質量%的範圍，更佳為 2 質量%~10 質量%的範圍。若為所述範圍，則本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性及耐熱性更優異，且可賦予良好的介電特性，就此觀點而言較佳。特別是，在使本熱硬化型黏著片硬化時，環氧樹脂形成交聯結構，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，就此觀點而言較佳。

【0025】 在使用環氧樹脂作為樹脂 (a2) 的情況下，作為成分 A 的樹脂組成物中可更含有環氧樹脂硬化劑。環氧樹脂硬化劑作為促進所述環氧樹脂的硬化反應的觸媒發揮作用。

作為環氧樹脂硬化劑，例如可列舉咪唑系、酚系、胺系、酸酐系的化合物、所述有機過氧化物。環氧樹脂硬化劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，就作為成分 A 的樹脂組成物在常溫下的保管性容易提高的觀點而言，較佳為具有潛在性的硬化劑，更佳為經膠囊化而具有潛在性的咪唑系的硬化劑。具體而言，可列舉以潛在性咪唑改質體為核並利用聚胺基甲酸酯將其表面被覆而成的微膠囊型潛在性硬化劑。藉由提高常溫下的保管性，可使樹脂組成物的供給或使用中的管理更簡便。

在作為成分 A 的樹脂組成物更含有環氧樹脂硬化劑的情況下，其含量相對於樹脂組成物整體較佳為 1 質量%~10 質量%的範圍，

更佳為 1 質量%~7 質量%的範圍，進而佳為 2 質量%~5 質量%的範圍，特佳為 2 質量%~3 質量%的範圍。若環氧樹脂硬化劑的含量為所述範圍內，則可提高本熱硬化型黏著片在加熱時的硬化性，另外，可進一步提高硬化後的黏著性及耐熱性，就此觀點而言較佳。特別是，在使本熱硬化型黏著片硬化時，環氧樹脂硬化劑促進環氧樹脂的交聯結構的形成，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，就此觀點而言較佳。

【0026】 作為成分 A 的樹脂組成物可更含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為 30 質量%以上的苯乙烯系彈性體 (a')。苯乙烯系彈性體 (a') 的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量較佳為 30 質量%~80 質量%，更佳為 30 質量%~70 質量%。

在作為成分 A 的樹脂組成物更含有所述苯乙烯系彈性體 (a') 的情況下，其含量相對於樹脂組成物整體較佳為 1 質量%~50 質量%的範圍內，更佳為 1 質量%~35 質量%的範圍，特佳為 1 質量%~25 質量%的範圍。

另外，苯乙烯系彈性體 (a1) 與所述苯乙烯系彈性體 (a') 的合計含量相對於樹脂組成物整體較佳為 50 質量%~90 質量%的範圍，更佳為 70 質量%~90 質量%的範圍。

進而，苯乙烯系彈性體 (a1) 與所述苯乙烯系彈性體 (a') 的質量比 [(a1) / (a')] 較佳為 99/1~42/58 的範圍，更佳為 99/1~66/34 的範圍，特佳為 99/1~85/15 的範圍。

在所述範圍內更含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的

含量為所述範圍內的苯乙烯系彈性體 (a') 的情況下，在維持本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性的同時耐熱性進一步提高，且容易發揮出良好的介電特性。

【0027】 <無機填料>

作為可用作成分 B 的無機填料，較佳為具有電絕緣性的無機填料。

無機填料的形狀較佳為鱗片狀或板狀。另外，無機填料的縱橫比較佳為 2~1000，更佳為 5~500。無機填料的縱橫比例如根據使用掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 或穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 進行觀察而得的測定值來求出。

無機填料的平均粒徑較佳為 1 μm ~10 μm ，更佳為 2 μm ~8 μm 的範圍。無機填料的平均粒徑例如可藉由雷射散射法來算出，可設為體積基準累積 50%直徑 (D50)。

無機填料的比重較佳為小於 5。

若無機填料的縱橫比、平均粒徑、比重為所述範圍內，則容易保持黏著劑組成物或黏著層中的無機填料的分散性，本熱硬化型黏著片的硬化性容易變得良好。另外，硬化物在維持機械特性的同時黏著性及耐熱性優異，並且特別是相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性。

【0028】 作為無機填料，就本熱硬化型黏著片的硬化物的電絕緣性、耐熱性、介電特性優異的觀點而言，較佳為雲母、滑石即矽系

無機填料、氮化硼、玻璃纖維，較佳為選自氮化硼或雲母中的至少一種以上。無機填料可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

作為氮化硼，就電絕緣性、熱傳導性、耐熱性、耐腐蝕性等優異的觀點而言，較佳為六方晶氮化硼。氮化硼亦可使用市售品，例如可列舉電化（Denka）公司製造的電化氮化硼（Denka Boron Nitride）粉「HGP」、「SP-3」、「GP」、「MGP」或「GHP」等級；聖戈班（Saint-Gobain）公司製造的卡博賽姆（CarboTherm）「PCT-UFB」、「PCTP2」、「PCTF5」；駿業科技（Jonye Tech）公司製造的「PW02」等。

作為雲母，就電絕緣性、熱傳導性、耐熱性、耐腐蝕性、電絕緣性等優異的觀點而言，較佳為合成雲母。合成雲母亦可使用市售品，例如可列舉片倉合作農業（Katakura Co-op Agri）公司製造的「MK-100」、日本光研公司製造的「NK-8G」、「NK-8G-SI」、山口雲母（Yamaguchi mica）公司製造的「A11」等。

【0029】 無機填料的含量相對於所述黏著劑組成物較佳為 1 體積%~50 體積%，更佳為 5 體積%~40 體積%。

另一方面，無機填料的含量相對於所述黏著劑組成物 100 質量份，較佳為 1 質量份~1000 質量份，更佳為 5 質量份~500 質量份。

再者，無機填料的體積%基於以下的式子來算出。

無機填料的體積%=無機填料的體積[cm³]/黏著劑組成物的體積[cm³] \times 100

體積可藉由體積[cm^3]=調配量[g]/密度[g/cm^3] (=比重) 來求出。在含有兩種以上的無機填料的情況下，求出各自的體積來進行合計。關於黏著劑組成物的體積，按黏著劑組成物含有的各成分求出體積來進行合計。

若無機填料的含量為所述範圍內，則容易保持黏著劑組成物或黏著層中的無機填料的分散性，本熱硬化型黏著片的硬化性容易變得良好。另外，硬化物在維持機械特性的同時黏著性及耐熱性優異，並且特別是相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性。

【0030】 本熱硬化型黏著片的黏著層包含含有作為成分 B 的無機填料的黏著性組成物，藉此硬化後的本熱硬化型黏著片的相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性。

【0031】 如上所述，本熱硬化型黏著片所具有的黏著層包含含有作為成分 A 的樹脂組成物、及作為成分 B 的無機填料的黏著劑組成物。

就本熱硬化型黏著片的硬化性、換言之本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化性變得良好、硬化物的黏著性優異、相對介電常數及介電損耗角正切低、顯示出良好的介電特性、且耐熱性優異的觀點而言，較佳為如下態樣的黏著劑組成物：相對於所述黏著性組成物以 1 體積%~50 體積%包含選自氮化硼或雲母中的至少一種以上的無機填料。

【0032】 <其他成分>

在不損害本發明的效果的範圍內，黏著劑組成物可更含有：黏著賦予樹脂；交聯劑、抗老化劑、紫外線吸收劑、聚合抑制劑、表面調整劑、抗靜電劑、發泡劑、消泡劑、黏度調整劑、耐光穩定劑、耐候穩定劑、耐熱穩定劑、抗氧化劑、調平劑、有機顏料、無機顏料、顏料分散劑等其他成分。

【0033】 <黏著層>

本熱硬化型黏著片所具有的黏著層包含含有所述樹脂組成物（成分 A）及無機填料（成分 B）的黏著劑組成物。黏著層可為單層，亦可為兩層以上的多層。黏著層的厚度並無特別限制，通常較佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 75\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $15\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ ，進而佳為 $15\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$ 。若黏著層的厚度為所述範圍，則可在維持硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性的同時使印刷配線板等包含本熱硬化型黏著片的硬化物的零件變薄，就此觀點而言較佳。

【0034】 硬化後的黏著層在 30°C 下的儲存彈性模數 E' 較佳為 $5.0\times 10^6\ \text{Pa}\sim 5.0\times 10^8\ \text{Pa}$ 的範圍，更佳為 $8.0\times 10^6\ \text{Pa}\sim 5.0\times 10^8\ \text{Pa}$ 的範圍，進而佳為 $8.0\times 10^6\ \text{Pa}\sim 1.0\times 10^8\ \text{Pa}$ 的範圍，特佳為 $9.0\times 10^6\ \text{Pa}\sim 1.0\times 10^8\ \text{Pa}$ 的範圍。

另外，硬化後的黏著層在 30°C 下的損耗角正切（ $\tan\delta$ ）較佳為 $0.10\sim 0.40$ 的範圍。

若儲存彈性模數 E' 及 $\tan\delta$ 為所述範圍內，則可進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性，就此觀點而言較佳。儲存彈性模數 E' 及 $\tan\delta$ 例如可藉由對構成黏著劑組成物的成分 A 中的苯乙

烯系彈性體 (a1) 的種類或含量、或者所述芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量進行調整來控制。

再者，儲存彈性模數 E' 及 $\tan\delta$ 是如下值，即，將本熱硬化型黏著片所具有的黏著層重疊而製成厚度設為 $100\ \mu\text{m}$ 、標線間隔 $1.5\ \text{cm}$ 及寬度 $0.5\ \text{cm}$ 的試驗片，在 180°C 下加熱 60 分鐘而使其硬化後，使用拉伸黏彈性試驗機（流變科學 (Rheometrics) 公司製造，商品名：RSA-II) 在載荷模式為 \sin 波（載荷變化頻率 $3\ \text{Hz}$ ）、拉伸應變 0.1% 、升溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的條件下進行測定而得的值。

【0035】 本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化物，換言之，本熱硬化型黏著片的硬化物在 23°C 、 $50\%\text{RH}$ 、 $28\ \text{GHz}$ 下的相對介電常數為 $1.0\sim 3.0$ ，介電損耗角正切為 $0.0001\sim 0.01$ 。

本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化物在 23°C 、 $50\%\text{RH}$ 、 $28\ \text{GHz}$ 下的相對介電常數更佳為 $1.0\sim 2.8$ 。

本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化物在 23°C 、 $50\%\text{RH}$ 、 $28\ \text{GHz}$ 下的介電損耗角正切更佳為 $0.0001\sim 0.005$ ，進而佳為 $0.0001\sim 0.003$ 。

本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化物，換言之，本熱硬化型黏著片的硬化物藉由黏著層含有所述苯乙烯系彈性體 (a1)、樹脂 (a2) 以及無機填料，從而相對介電常數及介電損耗角正切處於所述範圍，可顯現出良好的介電特性。

再者，本說明書中，相對介電常數 (D_k) 及介電損耗角正切 (D_f) 是如下值，即，將本熱硬化型黏著片的黏著層或本熱硬化型

黏著片裁斷成 35 mm×50 mm，在 180°C 下使其硬化 1 小時而製成試驗片，使用介電常數測定裝置（是德（Keysight）公司製造，分體式氣缸諧振器）在 23°C、50%RH、28 GHz 下進行測定而得的值。

【0036】再者，將本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化物進一步在 290°C 下加熱 10 分鐘後的凝膠分率較佳為 10%~100%，更佳為 15%~95%，進而佳為 30%~90%。若凝膠分率為所述範圍內，則可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性。

凝膠分率例如可藉由調整黏著劑層中所含的樹脂（a2）的種類及含量、有機過氧化物的種類或含量來進行調整。

再者，關於凝膠分率，將本熱硬化型黏著片所具有的黏著層在 180°C 下加熱 60 分鐘而使其硬化後，進一步在 290°C 下加熱 10 分鐘，自所獲得的層切出試驗片並測定質量（ M_0 ）。將所述試驗片在甲苯中在 23°C 下浸漬 24 小時後，取出並使其乾燥，來測定質量（ M_1 ），並基於以下的式子來算出。

$$\text{凝膠分率（質量\%）} = (M_1/M_0) \times 100$$

M_0 ：甲苯浸漬前的試驗片的質量

M_1 ：在浸漬於甲苯後，乾燥的試驗片的質量

【0037】 <熱硬化型黏著片>

本熱硬化型黏著片具有包含所述黏著劑組成物的黏著層。

本熱硬化型黏著片可為包含單一的黏著層者，亦可為由相同或不同的兩個以上的黏著層積層而成者。

本熱硬化型黏著片可為黏著層的兩面分別為熱硬化型黏著片的黏著面的無基材的黏著片，亦可在黏著層上進一步積層有基材。在黏著層上進一步積層有基材的情況下，本熱硬化型黏著片可為在基材的單面積層有黏著層的單面黏著片，亦可為在基材的兩面積層有黏著層的雙面黏著片。

作為基材，例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烴樹脂；聚酯樹脂；氯乙烯樹脂；乙酸乙烯酯樹脂；聚醯亞胺樹脂；聚醯胺樹脂；氟樹脂；包含賽璐玢等的樹脂的樹脂膜；日本紙、牛皮紙、玻璃紙、高級紙、合成紙、頂塗層紙等紙；由棉、短纖維、馬尼拉麻、紙漿、嫻縈、乙酸纖維、聚酯纖維、聚乙烯醇纖維、聚醯胺纖維、聚烯烴纖維等各種纖維狀物質單獨或混紡等製成的織布或不織布等布；天然橡膠片、丁基橡膠片；發泡聚胺基甲酸酯片、發泡聚氯丁二烯橡膠片等發泡體片；鋁箔、銅箔等金屬箔；該些的複合體。

【0038】 本熱硬化型黏著片的形狀或尺寸並無特別限定。例如包含具有適於黏貼至規定的被黏物的形狀及尺寸的、經衝壓加工等的黏著片、加工成特定的形狀之前的長條的黏著片。

只要不損害本發明的效果，則本熱硬化型黏著片的厚度並無特別限定。通常較佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ ，進而佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 75\ \mu\text{m}$ ，進而更佳為 $15\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ ，特佳為 $15\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$ 。若本熱硬化型黏著片的厚度為所述範圍，則可在維持硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性的同時使包含本熱

硬化型黏著片的硬化物的印刷配線板變薄，就此觀點而言較佳。

【0039】本熱硬化型黏著片可藉由在貼附於被黏物後利用熱使其硬化而與被黏物牢固地黏著。本熱硬化型黏著片的硬化條件可根據構成黏著層的黏著劑組成物所含有的苯乙烯系彈性體（a1）、樹脂（a2）的種類及含量等適宜設定。

硬化溫度例如較佳為 100°C ~ 220°C，更佳為 120°C ~ 200°C，進而佳為 150°C ~ 180°C。

硬化時間例如較佳為 1 分鐘 ~ 180 分鐘，更佳為 15 分鐘 ~ 120 分鐘，進而佳為 30 分鐘 ~ 60 分鐘。

【0040】本熱硬化型黏著片較佳為貼附於聚醯亞胺膜並使其硬化後的 90°剝離黏著力為 0.5 N/mm 以上。所述 90°剝離黏著力更佳為 0.8 N/mm 以上，進而佳為 1.0 N/mm 以上。另外，所述 90°剝離黏著力較佳為 10 N/mm 以下。

若本熱硬化型黏著片對聚醯亞胺膜的硬化後的 90°剝離黏著力為所述範圍，則硬化後的本熱硬化型黏著片與被黏物的密接變得良好，在高頻用途的零件中使用本熱硬化型黏著片時，可發揮出良好的介電特性來源的優異的傳輸特性，並且黏著性優異。

此處，將本熱硬化型黏著片貼附於聚醯亞胺膜並使其硬化後的 90°剝離黏著力可藉由下述方法來進行測定。

即，在 23°C、50%RH 的環境下在本熱硬化型黏著片的單面貼合聚醯亞胺膜（東麗-杜邦公司製造，卡普頓（Kapton）100H，厚度 0.025 mm），在另一面貼合聚醯亞胺膜（東麗-杜邦公司製造，

卡普頓 (Kapton) 300H, 厚度 0.075 mm) 而製作試驗片。使用熱壓機在 180°C 下加熱所述試驗片, 同時以 4.0 MPa 加壓 10 分鐘, 接著, 利用 180°C 的乾燥機加熱 50 分鐘使試驗片硬化而製作評價用試驗片。將評價用試驗片裁斷成 10 mm×100 mm, 將厚度 0.075 mm 的聚醯亞胺膜側固定於不鏽鋼 (Steel Use Stainless, SUS) 板 (30 mm×130 mm)。利用拉伸試驗機 (A&D 股份有限公司製造的「RTH-1310」) 夾緊所述試驗片的未固定於所述 SUS 板的聚醯亞胺膜的端部, 並沿 90°方向以 50 mm/分鐘進行拉伸, 將剝離時的強度 (N/mm) 設為 90°剝離黏著力。

【0041】 關於構成本熱硬化型黏著片的黏著層的黏著劑組成物, 例如可藉由使用珠磨機或攪拌器等通常的分散機, 供給所述苯乙烯系彈性體 (a1)、樹脂 (a2)、以及視需要的苯乙烯系彈性體 (a')、各種任意添加成分來進行攪拌、混合而製備樹脂組成物, 進而供給無機填料來製造。再者, 在製備樹脂組成物時, 亦可使能夠溶解苯乙烯系彈性體 (a1)、樹脂 (a2)、以及視需要的苯乙烯系彈性體 (a') 的例如甲苯等溶劑共存。

【0042】 本熱硬化型黏著片例如可藉由在剝離襯墊上將包含所述黏著劑組成物的黏著層形成為片狀來製造。此處, 片狀的黏著層例如可藉由利用溶劑對所述黏著劑組成物進行稀釋, 使用塗佈機等以規定的厚度塗敷於剝離襯墊的表面並進行乾燥來製造。

剝離襯墊並無特別限制, 可根據目的適宜選擇, 例如可列舉: 牛皮紙、玻璃紙、高級紙等紙; 聚乙烯、聚丙烯 (雙軸延伸聚丙烯

(延伸聚丙烯 (Oriented Polypropylene, OPP))、單軸延伸聚丙烯 (流延聚丙烯 (Casting Polypropylene, CPP))、聚對苯二甲酸乙二酯等樹脂膜；將所述紙與樹脂膜積層而成的層壓紙、利用黏土或聚乙烯醇等對所述紙實施填縫處理而得者；對該些的單面或雙面實施矽酮系樹脂等的剝離處理而得者等。

剝離襯墊可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

再者，本熱硬化型黏著片的所述厚度及物性為除去剝離襯墊後的厚度及物性。

【0043】〔本熱硬化型黏著片的用途〕

本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性優異，相對介電常數及介電損耗角正切低，顯現出良好的介電特性，進而耐熱性優異，因此例如可較佳地適用於印刷配線板的層間黏著用途、或印刷配線板的端子部與襯有所述端子部的連接用基材的黏著固定用途。

即，本發明一形態是包含本熱硬化型黏著片的硬化物的印刷配線板。印刷配線板可為藉由印刷零件或搭載零件等電路零件連接有電路的印刷電路板，亦可為具有形成電路零件之前的配線的印刷配線板。本發明的印刷配線板可為具有硬質的絕緣基板的剛性印刷配線板，亦可為具有柔軟的絕緣基板的軟性印刷配線板，亦可為絕緣基板具有硬質的部分與柔軟的部分的軟硬印刷配線板。

另外，本熱硬化型黏著片除了印刷配線板以外，亦可較佳地用於軟性扁平電纜、各種高速通訊對應模組等高頻用途的零件。

再者，本熱硬化型黏著片的用途並不限定於所述，能夠適用

於製造利用其特質的各種製品。

【0044】 另外，本發明為熱硬化型黏著片（以下，亦記為「熱硬化型黏著片 Σ 」），其具有包含含有下述成分 A'及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層，其硬化物在 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數為 1.0~3.0。

成分 A'：含有苯乙烯系彈性體及改質聚苯醚樹脂，所述改質聚苯醚樹脂的含量為 5 質量%~50 質量%的樹脂組成物

成分 B：無機填料

【0045】 熱硬化型黏著片 Σ 的介質損耗角正切較佳為 0.0001~0.01。

構成熱硬化型黏著片 Σ 所具有的黏著層的黏著性組成物含有所述成分 A'及成分 B。

關於成分 A'所含有的苯乙烯系彈性體的詳細情況，除了芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量並無特別限制以外，與所述本熱硬化型黏著片中的苯乙烯系彈性體（a1）相同。

成分 A'所含有的改質聚苯醚樹脂的詳細情況與所述本熱硬化型黏著片中的樹脂（a2）中說明的改質聚苯醚樹脂相同，在可更含有有機過氧化物這一方面亦相同。

【0046】 改質聚苯醚樹脂的含量相對於作為成分 A'的樹脂組成物而為 5 質量%~50 質量%，較佳為 5 質量%~20 質量%的範圍，更佳為 9 質量%~15 質量%的範圍。推測若為所述範圍，則藉由改質聚苯醚樹脂而黏著層的儲存彈性模數提高，本熱硬化型黏著片 Σ

的硬化物的黏著性及耐熱性更優異。特別是，在使熱硬化型黏著片 Σ 硬化時，改質聚苯醯樹脂形成交聯結構，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，因此可抑制在回流步驟等所述零件的製造步驟中因暴露於高溫而引起的膨脹等不良情況的產生。

無機填料（成分 B）的詳細情況與所述本熱硬化型黏著片中的成分 B 相同。

【0047】 熱硬化型黏著片 Σ 中的、黏著層的硬化物在 30°C 下的儲存彈性模數 E' 及損耗角正切 ($\tan\delta$)；23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數及介質損耗角正切的詳細情況與所述本熱硬化型黏著片中的黏著層的硬化物在 30°C 下的儲存彈性模數 E' 及 $\tan\delta$ 、以及 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數及介電損耗角正切相同。

熱硬化型黏著片 Σ 較佳為貼附於聚醯亞胺膜並使其硬化後的 90°剝離黏著力為 0.5 N/mm 以上。90°剝離黏著力的詳細情況與在本熱硬化型黏著片中說明的內容相同。

熱硬化型黏著片 Σ 的相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性，在用於印刷配線板等高頻用途的零件時可發揮出良好的傳輸特性。另外，包含熱硬化型黏著片 Σ 的硬化物的印刷配線板的耐熱性優異，特別是可抑制在回流步驟等所述零件的製造步驟中因暴露於高溫而引起的膨脹等不良情況的產生。

【0048】 以上，對本熱硬化型黏著片以及包含本熱硬化型黏著片

的硬化物的印刷配線板的一實施形態進行了說明，但本發明並不限定於所述實施形態的結構。例如，本熱硬化型黏著片在所述實施形態的結構中，可追加具有其他任意的結構，亦可置換為產生同樣作用的任意的結構。

[實施例]

【0049】 以下，列舉實施例及比較例來具體說明本發明，但本發明並不受該些實施例等限定。

本實施例等中使用的各材料等如以下所示。

< 苯乙烯系彈性體 >

a1-1：氫化苯乙烯系彈性體（旭化成公司製造的「塔釜泰克（Tuftec）H1221」，苯乙烯含量 12 質量%，MFR 4.5 g/10 分鐘，比重 0.89）

a'-1：氫化苯乙烯系彈性體（旭化成公司製造的「塔釜泰克（Tuftec）H1041」，苯乙烯含量 30 質量%，MFR 5.0 g/10 分鐘，比重 0.91）

a'-2：經胺改質的氫化苯乙烯系彈性體（旭化成公司製造的「塔釜泰克（Tuftec）MP10」，苯乙烯含量 30 質量%，MFR 4.0 g/10 分鐘，比重 0.91）

a'-3：經馬來酸改質的氫化苯乙烯彈性體（旭化成公司製造的「塔釜泰克（Tuftec）M1913」，苯乙烯含量 30 質量%，MFR 5.0 g/10 分鐘，比重 0.92）

< 樹脂（a2） >

改質 PPE: 在兩末端具有甲基丙烯酸醯基的改質聚苯醚樹脂(沙特基礎工業公司 (Saudi Basic Industry Corporation, SABIC) 公司製造的「NORYL SA9000」, 數量平均分子量 2300, 玻璃轉移溫度 160°C, 比重 1.02)

環氧樹脂: 萘型環氧樹脂 (迪愛生 (DIC) 公司製造的「HP4032D」, 環氧當量 136 g/eq~148 g/eq, 比重 1.1)

<有機過氧化物>

過氧化二異丙苯(日油公司製造的「帕米庫路(Permicle)D」, 用於半衰期成為 1 分鐘的分解溫度為 175°C, 比重 1.1)

<無機填料>

填料 1: 氮化硼(電化(Denka)公司製造的「電化氮化硼(Denka Boron Nitride) HGP」, 鱗片狀, D50=5 μm, 縱橫比 9, 比重 2.3)

填料 2: 氮化硼(電化(Denka)公司製造的「電化氮化硼(Denka Boron Nitride) SP-3」, 鱗片狀, D50=4 μm, 縱橫比 5~8, 比重 2.3)

填料 3: 合成雲母(片倉合作農業(Katakura Co-op Agri)公司製造的「微雲母(Micromica) MK-100」, 鱗片狀、D50=3 μm~5 μm, 縱橫比 30~50, 比重 2.7)

【0050】 1.熱硬化型黏著片的製作

[例 1~例 9]

藉由將表 1 所示的苯乙烯系彈性體、樹脂 (a2) 及有機過氧化物按照表 1 所示的質量份以達到總量 25 質量%的方式均勻地溶解於甲苯中, 從而製備樹脂組成物。

在所獲得的樹脂組成物中，按照表 1 所示的質量份添加無機填料並均勻地混合，從而製備黏著劑組成物。

將所獲得的黏著劑組成物以乾燥後的厚度成為 25 μm 的方式塗佈於剝離襯墊（藤森工業公司製造的「50E-0010 ST-3」，厚度 50 μm ）的表面，利用 85°C 的乾燥機乾燥 2 分鐘，藉此獲得厚度為 25 μm 的黏著層。進而，在所述黏著層的與剝離襯墊接觸的面的相反側的表面（即，露出的表面）積層其他剝離襯墊，從而製作按剝離襯墊、黏著層、剝離襯墊的順序積層的熱硬化型黏著片。

【0051】 2.物性評價

對於各例中製成的熱硬化型黏著片，進行以下的物性評價。

2-1.硬化後的 90°剝離黏著力

將各例中製作的熱硬化型黏著片的單面的剝離襯墊剝離，在 23°C、50%RH 的環境下貼合聚醯亞胺膜（東麗-杜邦公司製造，卡普頓（Kapton）100H，厚度 0.025 mm）後，將另一單面的剝離襯墊剝離，在 23°C、50%RH 的環境下貼合聚醯亞胺膜（東麗-杜邦公司製造，卡普頓（Kapton）300H，厚度 0.075 mm）而製作試驗片。使用熱壓機在 180°C 下加熱所述試驗片，同時以 4.0 MPa 加壓 10 分鐘，接著，利用 180°C 的乾燥機加熱 50 分鐘使試驗片硬化而製作評價用試驗片。將所獲得的評價用試驗片裁斷成 10 mm×100 mm，將厚度 0.075 mm 的聚醯亞胺膜側固定於 SUS 板（30 mm×130 mm）。利用拉伸試驗機（A&D 股份有限公司製造的「RTH-1310」）夾緊所述試驗片的未固定於所述 SUS 板的聚醯亞胺膜的端部，並沿 90°

方向以 50 mm/分鐘進行拉伸，將剝離時的強度（N/mm）設為 90° 剝離黏著力。

【0052】 2-2.相對介電常數（Dk）及介質損耗角正切（Df）

將各例中製作的熱硬化型黏著片裁斷成 35 mm×50 mm，在 180°C 下使其硬化 1 小時而製作試驗片。對於所述試驗片，使用介電常數測定裝置（是德（Keysight）公司製造，分體式氣缸諧振器）來測定 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數（Dk）及介電損耗角正切（Df）。

【0053】 2-3.凝膠分率

自各例中製作的熱硬化型黏著片中剝離剝離襯墊，將黏著層在 180°C 下加熱 60 分鐘而使其硬化後，進一步在 290°C 下加熱 10 分鐘，自所獲得的層切出試驗片並測定質量（M₀）。將所述試驗片在甲苯中在 23°C 下浸漬 24 小時後，取出並測定乾燥後的質量（M₁），並基於以下的式子來算出。

$$\text{凝膠分率（質量\%）} = (M_1/M_0) \times 100$$

M₀：甲苯浸漬前的試驗片的質量

M₁：浸漬於甲苯後，乾燥的試驗片的質量

【0054】 2-4.儲存彈性模數（E'）及損耗角正切（tanδ）

自各例中製作的熱硬化型黏著片中剝離剝離襯墊，並分離黏著層，且將黏著層重疊而製成厚度設為 100 μm、標線間隔 1.5 cm 及寬度 0.5 cm 的試驗片。將所獲得的試驗片在 180°C 下加熱 60 分鐘而使其硬化後，使用拉伸黏彈性試驗機（流變科學（Rheometrics）

公司製造，商品名：RSA #8722；II) 在載荷模式為 sin 波（載荷變化頻率 3 Hz）、拉伸應變 0.1%、升溫速度 5°C/分鐘的條件下，對儲存彈性模數 E'及損耗角正切（tan δ ）進行測定。

【0055】 2-5.回流耐熱性

將各例中製作的熱硬化型黏著片的剝離襯墊剝離，藉由熱壓在黏著層的雙面貼合 6 μm 的軋製銅箔，在 180°C 加熱 60 分鐘而使其硬化以製成試驗片。接著，將硬化物在 260°C 或 290°C 下加熱 10 分鐘，利用目視觀察試驗片的外觀，並藉由下述基準評價回流耐熱性。

○：在 260°C 及 290°C 的任一加熱後，在試驗片上均未觀察到膨脹或樹脂流動。或者，在 260°C 的加熱後，在試驗片上未產生膨脹或樹脂流動，但在 290°C 的加熱後，觀察到試驗片的膨脹或樹脂流動。

×：在 290°C 與 290°C 的加熱後，在試驗片上產生膨脹或樹脂流動。

將以上的評價結果彙總示於表 1。

【0056】 [表 1]

			例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9		
黏著劑組成物	樹脂組成物 (質量份)	苯乙烯系彈性體	a1-1	72.75	72.75	72.75	82.75	72.75	35			80	
			a'-1	10	10	10		10	47.75			12	
			a'-2							82.75			
			a'-3								82.75		
		樹脂 (a2)	改質 PPE 樹脂	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	4
			環氧樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
			有機過氧化物	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		調配量 小計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	無機填料 (質量份)	填料 1	28			27.5		27.2	27	27	28		
		填料 2		44									
填料 3				52									
無機填料填充量 (體積%)		10	15	15	10	0	10	10	10	10	10		
物性評價	90°剝離黏著力[N/mm]		1.2	1.7	1.3	1.2	0.9	0.5	0.7	1.0	0.5		
	相對介電常數 (Dk)		2.51	2.34	2.56	2.52	2.2	2.42	2.46	2.46	2.5		
	介電損耗角正切 (Df)		0.00076	0.00082	0.00087	0.00071	0.0012	0.0007	0.001	0.00108	0.00063		
	凝膠分率 (%)		76	68	88	80	86	89	63	90	58		
	儲存彈性模數 (E')		1.21E+07	1.46E+07	1.36E+07	9.65E+06	2.89E+06	1.23E+08	4.46E+08	2.79E+08	8.71E+06		
	損耗角正切 (tanδ)		0.199	0.187	0.211	0.225	0.234	0.0984	0.0636	0.074	0.244		
	回流耐熱性		○	○	○	○	○	○	○	○	×		

【0057】 根據表 1，例 1～例 4 的熱硬化型黏著片由於具有包含含有樹脂組成物（成分 A）以及無機填料（成分 B）的黏著劑組成物的黏著層，因此其硬化物的黏著性優異，並且相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性，所述樹脂組成物（成分 A）含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體（a1）、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂（a2）。

另一方面，不含有無機填料的例 5 的熱硬化型黏著片、樹脂組成物中的苯乙烯系彈性體（a1）的含量為 35 質量%以下或不含有的例 6 及例 7 的熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性與例 1～例 4 的熱硬化型黏著片相比降低。

例 8 的熱硬化型黏著片是含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為 30 質量%的苯乙烯系彈性體的黏著層，構成樹脂組成物的苯乙烯系彈性體經酸改質的情況、及在 5 質量%～50 質量%的範圍含有作為樹脂（a2）的改質聚苯醚樹脂的情況複合性地發揮作用，且其硬化物的黏著性得到維持。

關於例 9 的熱硬化型黏著片，由於樹脂（a2）、特別是改質聚苯醚樹脂的含量為 5 質量%以下，因此其硬化物的黏著性與例 1～例 4 的熱硬化型黏著片相比降低。

[產業上之可利用性]

【0058】 藉由本發明的熱硬化型黏著片獲得的硬化物的黏著性優異，發揮出良好的介電特性，耐熱性等各種物性優異。本發明的熱

硬化型黏著片特別是作為印刷配線板用而有用，亦可較佳地用於軟性扁平電纜、各種高速通訊對應模組等高頻用途的零件。

【符號說明】

【0059】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種熱硬化型黏著片，具有包含含有下述成分 A 及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層，且所述熱硬化型黏著片的硬化物在 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數為 1.0~3.0，介電損耗角正切為 0.0001~0.01，

成分 A：含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體（a1）、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂（a2）的樹脂組成物

成分 B：無機填料。

【請求項2】 如請求項 1 所述的熱硬化型黏著片，其中，所述無機填料的形狀為鱗片狀或板狀。

【請求項3】 如請求項 1 所述的熱硬化型黏著片，其中，所述無機填料的含量相對於所述黏著劑組成物而為 1 體積%~50 體積%。

【請求項4】 如請求項 1 所述的熱硬化型黏著片，其中，所述無機填料為選自氮化硼或雲母中的至少一種以上。

【請求項5】 如請求項 1 所述的熱硬化型黏著片，其中，所述樹脂組成物更含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為 30 質量%以上的苯乙烯系彈性體。

【請求項6】 如請求項 1 所述的熱硬化型黏著片，其中，將所述熱硬化型黏著片貼附於聚醯亞胺膜並使其硬化後的 90°剝離黏著力為 0.5 N/mm 以上。

【請求項7】 如請求項 1 所述的熱硬化型黏著片，其中，所述樹

脂 (a2) 的結構中所具有的多個反應性官能基為選自由經基、鹵素基、胺基、羧基、環氧基或包含乙烯性不飽和鍵的官能基所組成的群組中的一種以上。

【請求項8】 如請求項 1 至 7 中任一項所述的熱硬化型黏著片，用於印刷配線板。

【請求項9】 一種印刷配線板，包含如請求項 1 至 7 中任一項所述的熱硬化型黏著片的硬化物。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 熱硬化型黏著片及印刷配線板

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種熱硬化型黏著片、及包含所述熱硬化性黏著片的硬化物的印刷配線板。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著資訊通訊的高速化及大容量化，電訊號的高頻化正在不斷發展。伴隨於此，對於與高速通訊速度相對應的電子設備中使用的印刷配線板，要求高頻區域中的輸出降低的抑制或低介電特性。其中，在軟性印刷配線板（軟性印刷電路板（Flexible Printed Circuit，FPC））的構成材料中以低介電特性為首，亦要求優異的耐熱性或加工性。

專利文獻 1 中揭示了一種電子零件用途的黏著劑組成物，其包含規定量的含有苯乙烯系彈性體的樹脂組成物及特定的無機填料，其硬化物的相對介電常數及介電損耗角正切為規定範圍。

另外，專利文獻 2 中揭示了一種樹脂組成物，其含有規定量的酸改質苯乙烯系聚合物、二氧化矽或氫氧化鋁即特定粒徑的無機填料、以及硬化劑，且以膜的形態具有規定的光吸收率及霧度。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]國際公開第 2022/045157 號

[專利文獻 2]日本專利特開 2019-199612 號公報

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決之課題]

文獻 1 中揭示的組成物被認為可抑制熱壓接時的樹脂流動且顯示出良好的電特性。文獻 2 中揭示的組成物被認為高濕度下的介電特性、密接性及紫外線 (Ultraviolet, UV) 雷射加工性優異。但是，在兼顧與高頻區域相對應的低介電特性或耐熱性、以及與用於印刷配線板的聚醯亞胺等耐熱性樹脂或金屬箔等材料的黏著性的方面均仍有改善的餘地。

【0005】 本發明者等人進行了努力研究，結果發現：含有以特定的苯乙烯系彈性體為構成成分的樹脂組成物與無機填料而成的黏著劑組成物在硬化後的黏著性優異，另外，所獲得的硬化物的相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性，進而耐熱性等亦優異。

本發明的目的在於提供一種熱硬化型黏著片，所述熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性優異，且介電特性及耐熱性優異。

[解決課題之手段]

【0006】 本發明具有下述態樣。

[1] 一種熱硬化型黏著片，具有包含含有下述成分 A 及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層，且所述熱硬化型黏著片的硬化物在 23℃、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數為 1.0~3.0，介電損耗角正切為 0.0001~0.01。

成分 A：含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1)、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂 (a2) 的樹脂組成物

成分 B：無機填料

[2] 如[1]的熱硬化型黏著片，其中，所述無機填料的形狀為鱗片狀或板狀。

[3] 如[1]或[2]的熱硬化型黏著片，其中，所述無機填料的含量相對於所述黏著劑組成物而為 1 體積%~50 體積%。

[4] 如[1]至[3]中任一項的熱硬化型黏著片，其中，所述無機填料為選自氫化硼或雲母中的至少一種以上。

[5] 如[1]至[4]中任一項的熱硬化型黏著片，其中，所述樹脂組成物更含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為 30 質量%以上的苯乙烯系彈性體。

[6] 如[1]至[5]中任一項的熱硬化型黏著片，其中，將所述熱硬化型黏著片貼附於聚醯亞胺膜並使其硬化後的 90°剝離黏著力為 0.5 N/mm 以上。

[7] 如[1]至[6]中任一項的熱硬化型黏著片，其中，所述樹脂 (a2) 的結構中所具有的多個反應性官能基為選自由羥基、鹵素基、胺基、羧基、環氧基或包含乙烯性不飽和鍵的官能基所組成的群組中的一種以上。

[8] 如[1]至[7]中任一項的熱硬化型黏著片，用於印刷配線板。

[9] 一種印刷配線板，包含如[1]至[8]中任一項的熱硬化型黏著片的硬化物。

[發明的效果]

【0007】 根據本發明，可提供一種熱硬化型黏著片，所述熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性優異，相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性且耐熱性優異。另外，可提供一種包含所述熱硬化型黏著片的硬化物的印刷配線板。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0008】 本發明為一種熱硬化型黏著片，具有包含含有下述成分 A 及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層，且所述熱硬化型黏著片的硬化物在 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數為 1.0~3.0，介電損耗角正切為 0.0001~0.01。

成分 A：含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1)、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂 (a2) 的樹脂組成物

成分 B：無機填料

以下，亦將本發明的熱硬化型黏著片簡稱為「本熱硬化型黏著片」。

【0009】 本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性優異，相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性且耐熱性優異。

另外，包含本熱硬化型黏著片的硬化物的印刷配線板顯示出良好的介電特性且耐熱性優異。

以下，對本熱硬化型黏著片的結構進行說明。

【0010】〔黏著劑組成物〕

本熱硬化型黏著片中的黏著層具有包含含有下述成分 A 及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層。

成分 A：含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1)、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂 (a2) 的樹脂組成物

成分 B：無機填料

【0011】〈樹脂組成物：苯乙烯系彈性體 (a1)〉

構成作為成分 A 的樹脂組成物的、芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1) (以下，亦簡記為「苯乙烯系彈性體 (a1)」) 中，芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量較佳為 25 質量%以下，進而佳為 20 質量%以下。所述芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量較佳為 5 質量%以上，更佳為 7 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。藉由使芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為所述範圍內，可提高本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性。

【0012】 作為苯乙烯系彈性體 (a1)，可列舉：具有含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的聚合物嵌段 (i)、及含有共軛二烯來源的結構單元的聚合物嵌段 (ii) 的嵌段共聚物或其氫化產物；對

芳香族乙烯基化合物與共軛二烯的無規共聚物（苯乙烯-丁二烯橡膠等）或其乙烯性雙鍵進行氫化而成的氫化產物；含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的聚合物嵌段、及具有異丁烯來源的結構單元的嵌段共聚物（聚苯乙烯-聚異丁烯-聚苯乙烯共聚物（苯乙烯-異丁烯-苯乙烯共聚物（Styrene-Isobutylene-Styrene Copolymer，SIBS））等）。

其中，較佳為具有所述聚合物嵌段(i)及所述聚合物嵌段(ii)的嵌段共聚物或其氫化產物。使嵌段共聚物所具有的含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的聚合物嵌段(i)作為硬鏈段發揮作用，使含有共軛二烯來源的結構單元的聚合物嵌段(ii)作為軟鏈段發揮作用，並且作為成分A的樹脂組成物及黏著性組成物、以及黏著層的耐熱性提高，進而硬化物的黏著性容易提高。特別是，若芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為所述較佳的範圍，則黏著層的彈性模數降低，對被黏物的潤濕性變得良好，因此認為黏著性容易提高。

【0013】作為芳香族乙烯基化合物，例如可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙炔基蒽、N,N-二乙基-4-胺基乙基苯乙烯、乙炔基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、二乙炔基苯等。該些

芳香族乙烯基化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯，更佳為苯乙烯。

【0014】 作為共軛二烯，例如可列舉：丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、2-甲基-1,3-辛二烯、月桂油稀、金和歡烯（farnesene）、1,3-環己二烯、氯丁烯等。該些共軛二烯可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，較佳為丁二烯、異戊二烯。

【0015】 作為苯乙烯系彈性體（a1）的具體例，在由（i）表示含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的聚合物嵌段（i）、及由（ii）表示含有共軛二烯來源的結構單元的聚合物嵌段（ii）時，可列舉：

（i）-（ii）所表示的聚苯乙烯-聚丁二烯二嵌段共聚物（苯乙烯-丁二烯共聚物（Styrene-Butadiene Copolymer，SB））、SB 的氫化產物（聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)二嵌段共聚物（苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物（Styrene-Ethylene-Butylene Copolymer，SEB）））等二嵌段共聚物或其氫化產物；

（i）-（ii）-（i）所表示的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物（Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer，SBS））、SBS 的氫化產物（聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物（苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物（Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene Copolymer，SEBS）））、聚苯乙烯-聚異戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物（苯乙烯

-異戊二烯-苯乙烯共聚物 (Styrene-Isoprene-Styrene Copolymer , SIS))、SIS 的氫化產物 (聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物 (苯乙烯 - 乙烯 - 丙烯 - 苯乙烯 共聚物 (Styrene-Ethylene-Propylene-Styrene Copolymer , SEPS))) 等三嵌段共聚物或其氫化產物；

(i) - (ii) - (i) - (ii) 所表示的四嵌段共聚物或其氫化產物；(i) - (ii) - (i) - (ii) - (i) 所表示的五嵌段共聚物或其氫化產物；該些以上的多嵌段共聚物或其氫化產物。

另外，苯乙烯系彈性體 (a1) 亦可具有官能基，例如可列舉對所述嵌段共聚物的末端進行胺改質而得的末端胺改質體；對所述共聚物的一部分進行馬來酸酐改質而得的馬來酸酐改質體等。

苯乙烯系彈性體 (a1) 可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

苯乙烯系彈性體 (a1) 可使用市售品。

【0016】 就可進一步提高使本熱硬化型黏著片硬化時的黏著性及耐熱性、且可發揮出良好的低介電性的觀點而言，作為苯乙烯系彈性體 (a1)，更佳為聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)、聚苯乙烯-聚異戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物 (SIS)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物 (SEPS)。

【0017】 苯乙烯系彈性體 (a1) 的重量平均分子量 (Mw) 較佳為 50000 以上，更佳為 80000 ~ 1000000。在作為成分 A 的樹脂組成物包含兩種以上的苯乙烯系彈性體 (a1) 的情況下，較佳為各自

的 M_w 為所述範圍。若將苯乙烯系彈性體 (a1) 的 M_w 設為所述範圍，則可進一步提高使本熱硬化型黏著片硬化時的黏著性及耐熱性，且可發揮出良好的低介電性，就此觀點而言較佳。

此處，苯乙烯系彈性體 (a1) 的 M_w 是藉由凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 測定的標準聚苯乙烯換算值，測定條件如以下所述。

<測定條件>

GPC 裝置：HLC-8329GPC (東曹股份有限公司製造)

試樣濃度：0.5 質量%四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF) 溶液

試樣注入量：100 μ L

洗滌液及流速：THF，1.0 mL/分鐘

測定溫度：40°C

正式管柱：TSKgel GMHHR-H (20) 兩根

保護管柱：TSKgel HXL-H

檢測器：差示折射計

標準聚苯乙烯的 M_w ：1 萬~2000 萬 (東曹股份有限公司製造)

【0018】 作為成分 A 的樹脂組成物含有超過 35 質量%的苯乙烯系彈性體 (a1)，較佳為含有 45 質量%以上，更佳為 55 質量%以上，進而佳為 70 質量%以上。樹脂組成物中的苯乙烯系彈性體 (a1) 的含量較佳為 95 質量%以下，更佳為 90 質量%以下。在作為成分

A 的樹脂組成物包含兩種以上的苯乙烯系彈性體 (a1) 的情況下，較佳為該些的合計含量為所述範圍。若苯乙烯系彈性體 (a1) 的含量為所述範圍，則可進一步提高使本熱硬化型黏著片硬化時的黏著性及耐熱性，且可發揮出良好的低介電性。

【0019】 <樹脂組成物：結構中具有多個反應性官能基的樹脂 (a2)>

作為成分 A 的樹脂組成物含有結構中具有多個反應性官能基的樹脂 (a2) (以下，亦簡記為「樹脂 (a2)」)。

樹脂 (a2) 的結構中所具有的多個反應性官能基較佳為選自由羥基、鹵素基、胺基、羧基、環氧基、或包含乙烯性不飽和鍵的官能基所組成的群組中的一種以上。其中，就提高交聯密度以進一步提高本熱硬化型黏著片在硬化後的耐熱性的觀點而言，選自由胺基、羧基、環氧基、含有乙烯性不飽和鍵的官能基所組成的群組中的一種以上由於聚合反應性高且容易形成交聯結構，因此更佳。此處，作為包含乙烯性不飽和鍵的官能基，例如可列舉(甲基)丙烯酸基、(甲基)丙烯醯基、乙烯基等。再者，在本說明書中，「(甲基)丙烯酸」是丙烯酸、甲基丙烯酸以及該些兩者統稱的術語。「(甲基)丙烯醯基」是丙烯醯基、甲基丙烯醯基及該些兩者統稱的術語。

【0020】 樹脂 (a2) 的含量相對於樹脂組成物整體較佳為 1 質量%~20 質量%的範圍，更佳為 2 質量%~20 質量%的範圍，進而佳為 5 質量%~20 質量%，特佳為 10 質量%~20 質量%。若將樹脂

(a2) 的含量設為所述範圍，則在使本熱硬化型黏著片硬化時，樹脂(a2)形成交聯結構，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，就此觀點而言較佳。

作為樹脂(a2)，例如可列舉改質聚苯醯樹脂、環氧樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂等。

其中，較佳為改質聚苯醯樹脂或環氧樹脂。

【0021】 改質聚苯醯樹脂較佳為在分子中具有聚苯醯鏈，在末端具有反應性官能基，較佳為在一分子中具有兩個以上的環氧基及包含乙烯性不飽和鍵的官能基的至少一種作為反應性官能基。就與苯乙烯系彈性體(a1)的相容性、或本熱硬化型黏著片的介電特性的觀點而言，改質聚苯醯樹脂較佳為在兩末端具有環氧基及包含乙烯性不飽和鍵的官能基的至少一種。其中，在兩末端具有(甲基)丙烯酸基的改質聚苯醯樹脂可容易進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性，且賦予良好的介電特性，就此觀點而言較佳。

改質聚苯醯樹脂的數量平均分子量(Mn)較佳為 1000~10000，更佳為 1000~3000。若改質聚苯醯樹脂的 Mn 為所述範圍內，則可進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的耐熱性及黏著性，且可賦予良好的介電特性，就此觀點而言較佳。再者，改質聚苯醯樹脂的 Mn 為基於 GPC 的標準聚苯乙烯換算的值，可使用在與所述苯乙烯系彈性體(a1)的 Mw 的測定條件相同的條件下測定而得的值。

【0022】 在使用改質聚苯醯樹脂作為樹脂（a2）的情況下，其含量相對於作為成分 A 的樹脂組成物較佳為 5 質量%~20 質量%的範圍，更佳為 9 質量%~15 質量%的範圍。推測若為所述範圍，則藉由改質聚苯醯樹脂而黏著層的儲存彈性模數提高，本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性及耐熱性更優異，且可賦予良好的介電特性，就此觀點而言較佳。特別是，在使本熱硬化型黏著片硬化時，改質聚苯醯樹脂形成交聯結構，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，就此觀點而言較佳。

【0023】 在使用改質聚苯醯樹脂作為樹脂（a2）的情況下，作為成分 A 的樹脂組成物中可更含有有機過氧化物。有機過氧化物作為改質聚苯醯樹脂的硬化劑（聚合起始劑）發揮作用。

作為有機過氧化物，例如可列舉：過氧化二異丙苯、過氧化二-第三丁基、2,5-二(過氧化第三丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化第三丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化第三丁基)己基-3、1,3-雙(第三丁基過氧化異丙基)苯、1,1-雙(過氧化第三丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、正丁基-4,4-雙(過氧化第三丁基)戊酸酯、過氧化苯甲醯、過氧化對氯苯甲醯、過氧化 2,4-二氯苯甲醯、過氧化苯甲酸第三丁酯、第三丁基過氧化異丙基碳酸酯、過氧化二乙醯基、過氧化月桂醯基、過氧化第三丁基異丙苯等。有機過氧化物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，就可進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性的觀點而言，較佳為過氧化二異丙苯。

在作為成分 A 的樹脂組成物更含有有機過氧化物的情況下，其含量相對於樹脂組成物整體較佳為 0.1 質量%~10 質量%的範圍，更佳為 0.5 質量%~7 質量%的範圍，進而佳為 1 質量%~5 質量%的範圍，特佳為 1.5 質量%~3 質量%的範圍。若有機過氧化物的含量為所述範圍內，則可進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性，就此觀點而言較佳。特別是，在使本熱硬化型黏著片硬化時，有機過氧化物促進改質聚苯醚樹脂的交聯結構的形成，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，就此觀點而言較佳。

【0024】作為環氧樹脂，可使用在一分子中具有兩個以上環氧基的化合物。例如可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂等雙酚型環氧樹脂或其改質樹脂；二環戊二烯-苯酚加成反應型環氧樹脂等二環戊二烯型環氧樹脂；聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂、聚羥基萘型環氧樹脂、異氰酸酯改質環氧樹脂、10-(2,5-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧代-10-磷雜菲-10-氧化物改質環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、己二醇型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚-苯酚共聚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚-甲酚共聚酚醛清漆型環氧樹脂、芳香族烴甲醛樹脂改質苯酚樹脂型環氧樹脂、聯苯改質酚醛清漆型環氧樹脂、三羥甲基丙烷型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、具有環氧基的丙烯酸樹脂、具有環氧

基的聚胺基甲酸酯樹脂、具有環氧基的聚酯樹脂、具有可撓性的環氧樹脂等。環氧樹脂可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

其中，就進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性的觀點而言，較佳為二環戊二烯-苯酚加成反應型環氧樹脂等二環戊二烯型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂、聚羥基萘型環氧樹脂。

在使用環氧樹脂作為樹脂（a2）的情況下，其含量相對於作為成分 A 的樹脂組成物較佳為 1 質量%~15 質量%的範圍，更佳為 2 質量%~10 質量%的範圍。若為所述範圍，則本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性及耐熱性更優異，且可賦予良好的介電特性，就此觀點而言較佳。特別是，在使本熱硬化型黏著片硬化時，環氧樹脂形成交聯結構，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，就此觀點而言較佳。

【0025】 在使用環氧樹脂作為樹脂（a2）的情況下，作為成分 A 的樹脂組成物中可更含有環氧樹脂硬化劑。環氧樹脂硬化劑作為促進所述環氧樹脂的硬化反應的觸媒發揮作用。

作為環氧樹脂硬化劑，例如可列舉咪唑系、酚系、胺系、酸酐系的化合物、所述有機過氧化物。環氧樹脂硬化劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，就作為成分 A 的樹脂組成物在常溫下的保管性容易提高的觀點而言，較佳為具有潛在性的硬化劑，更佳為經膠囊化而具有潛在性的咪唑系的硬化劑。具體而言，可列舉以潛在性咪唑改質體為核並利用聚胺基甲酸酯將其表面被

覆而成的微膠囊型潛在性硬化劑。藉由提高常溫下的保管性，可使樹脂組成物的供給或使用中的管理更簡便。

在作為成分 A 的樹脂組成物更含有環氧樹脂硬化劑的情況下，其含量相對於樹脂組成物整體較佳為 1 質量%~10 質量%的範圍，更佳為 1 質量%~7 質量%的範圍，進而佳為 2 質量%~5 質量%的範圍，特佳為 2 質量%~3 質量%的範圍。若環氧樹脂硬化劑的含量為所述範圍內，則可提高本熱硬化型黏著片在加熱時的硬化性，另外，可進一步提高硬化後的黏著性及耐熱性，就此觀點而言較佳。特別是，在使本熱硬化型黏著片硬化時，環氧樹脂硬化劑促進環氧樹脂的交聯結構的形成，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，就此觀點而言較佳。

【0026】作為成分 A 的樹脂組成物可更含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為 30 質量%以上的苯乙烯系彈性體 (a')。苯乙烯系彈性體 (a') 的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量較佳為 30 質量%~80 質量%，更佳為 30 質量%~70 質量%。

在作為成分 A 的樹脂組成物更含有所述苯乙烯系彈性體 (a') 的情況下，其含量相對於樹脂組成物整體較佳為 1 質量%~50 質量%的範圍內，更佳為 1 質量%~35 質量%的範圍，特佳為 1 質量%~25 質量%的範圍。

另外，苯乙烯系彈性體 (a1) 與所述苯乙烯系彈性體 (a') 的合計含量相對於樹脂組成物整體較佳為 50 質量%~90 質量%的範圍，更佳為 70 質量%~90 質量%的範圍。

進而，苯乙烯系彈性體（a1）與所述苯乙烯系彈性體（a'）的質量比 $[(a1)/(a')]$ 較佳為 99/1~42/58 的範圍，更佳為 99/1~66/34 的範圍，特佳為 99/1~85/15 的範圍。

在所述範圍內更含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為所述範圍內的苯乙烯系彈性體（a'）的情況下，在維持本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性的同時耐熱性進一步提高，且容易發揮出良好的介電特性。

【0027】 <無機填料>

作為可用作成分 B 的無機填料，較佳為具有電絕緣性的無機填料。

無機填料的形狀較佳為鱗片狀或板狀。另外，無機填料的縱橫比較佳為 2~1000，更佳為 5~500。無機填料的縱橫比例如根據使用掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）或穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscope，TEM）進行觀察而得的測定值來求出。

無機填料的平均粒徑較佳為 1 μm ~10 μm ，更佳為 2 μm ~8 μm 的範圍。無機填料的平均粒徑例如可藉由雷射散射法來算出，可設為體積基準累積 50%直徑（D50）。

無機填料的比重較佳為小於 5。

若無機填料的縱橫比、平均粒徑、比重為所述範圍內，則容易保持黏著劑組成物或黏著層中的無機填料的分散性，本熱硬化型黏著片的硬化性容易變得良好。另外，硬化物在維持機械特性

的同時黏著性及耐熱性優異，並且特別是相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性。

【0028】 作為無機填料，就本熱硬化型黏著片的硬化物的電絕緣性、耐熱性、介電特性優異的觀點而言，較佳為雲母、滑石即矽系無機填料、氮化硼、玻璃纖維，較佳為選自氮化硼或雲母中的至少一種以上。無機填料可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

作為氮化硼，就電絕緣性、熱傳導性、耐熱性、耐腐蝕性等優異的觀點而言，較佳為六方晶氮化硼。氮化硼亦可使用市售品，例如可列舉電化（Denka）公司製造的電化氮化硼（Denka Boron Nitride）粉「HGP」、「SP-3」、「GP」、「MGP」或「GHP」等級；聖戈班（Saint-Gobain）公司製造的卡博賽姆（CarboTherm）「PCT-UFB」、「PCTP2」、「PCTF5」；駿業科技（Jonje Tech）公司製造的「PW02」等。

作為雲母，就電絕緣性、熱傳導性、耐熱性、耐腐蝕性、電絕緣性等優異的觀點而言，較佳為合成雲母。合成雲母亦可使用市售品，例如可列舉片倉合作農業（Katakura Co-op Agri）公司製造的「MK-100」、日本光研公司製造的「NK-8G」、「NK-8G-SI」、山口雲母（Yamaguchi mica）公司製造的「A11」等。

【0029】 無機填料的含量相對於所述黏著劑組成物較佳為 1 體積%~50 體積%，更佳為 5 體積%~40 體積%。

另一方面，無機填料的含量相對於所述黏著劑組成物 100 質量份，較佳為 1 質量份~1000 質量份，更佳為 5 質量份~500 質

量份。

再者，無機填料的體積%基於以下的式子來算出。

無機填料的體積%=無機填料的體積[cm³]/黏著劑組成物的體積[cm³] \times 100

體積可藉由體積[cm³]=調配量[g]/密度[g/cm³] (=比重) 來求出。在含有兩種以上的無機填料的情況下，求出各自的體積來進行合計。關於黏著劑組成物的體積，按黏著劑組成物含有的各成分求出體積來進行合計。

若無機填料的含量為所述範圍內，則容易保持黏著劑組成物或黏著層中的無機填料的分散性，本熱硬化型黏著片的硬化性容易變得良好。另外，硬化物在維持機械特性的同時黏著性及耐熱性優異，並且特別是相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性。

【0030】 本熱硬化型黏著片的黏著層包含含有作為成分 B 的無機填料的黏著性組成物，藉此硬化後的本熱硬化型黏著片的相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性。

【0031】 如上所述，本熱硬化型黏著片所具有的黏著層包含含有作為成分 A 的樹脂組成物、及作為成分 B 的無機填料的黏著劑組成物。

就本熱硬化型黏著片的硬化性、換言之本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化性變得良好、硬化物的黏著性優異、相對介電常數及介電損耗角正切低、顯示出良好的介電特性、且耐熱性

優異的觀點而言，較佳為如下態樣的黏著劑組成物：相對於所述黏著性組成物以 1 體積%~50 體積%包含選自氮化硼或雲母中的至少一種以上的無機填料。

【0032】 <其他成分>

在不損害本發明的效果的範圍內，黏著劑組成物可更含有：黏著賦予樹脂；交聯劑、抗老化劑、紫外線吸收劑、聚合抑制劑、表面調整劑、抗靜電劑、發泡劑、消泡劑、黏度調整劑、耐光穩定劑、耐候穩定劑、耐熱穩定劑、抗氧化劑、調平劑、有機顏料、無機顏料、顏料分散劑等其他成分。

【0033】 <黏著層>

本熱硬化型黏著片所具有的黏著層包含含有所述樹脂組成物（成分 A）及無機填料（成分 B）的黏著劑組成物。黏著層可為單層，亦可為兩層以上的多層。黏著層的厚度並無特別限制，通常較佳為 10 μm ~75 μm ，更佳為 15 μm ~50 μm ，進而佳為 15 μm ~25 μm 。若黏著層的厚度為所述範圍，則可在維持硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性的同時使印刷配線板等包含本熱硬化型黏著片的硬化物的零件變薄，就此觀點而言較佳。

【0034】 硬化後的黏著層在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下的儲存彈性模數 E'較佳為 5.0 $\times 10^6$ Pa~5.0 $\times 10^8$ Pa 的範圍，更佳為 8.0 $\times 10^6$ Pa~5.0 $\times 10^8$ Pa 的範圍，進而佳為 8.0 $\times 10^6$ Pa~1.0 $\times 10^8$ Pa 的範圍，特佳為 9.0 $\times 10^6$ Pa~1.0 $\times 10^8$ Pa 的範圍。

另外，硬化後的黏著層在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下的損耗角正切（tan δ ）較佳

為 0.10~0.40 的範圍。

若儲存彈性模數 E' 及 $\tan\delta$ 為所述範圍內，則可進一步提高硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性，就此觀點而言較佳。儲存彈性模數 E' 及 $\tan\delta$ 例如可藉由對構成黏著劑組成物的成分 A 中的苯乙烯系彈性體 (a1) 的種類或含量、或者所述芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量進行調整來控制。

再者，儲存彈性模數 E' 及 $\tan\delta$ 是如下值，即，將本熱硬化型黏著片所具有的黏著層重疊而製成厚度設為 100 μm 、標線間隔 1.5 cm 及寬度 0.5 cm 的試驗片，在 180°C 下加熱 60 分鐘而使其硬化後，使用拉伸黏彈性試驗機 (流變科學 (Rheometrics) 公司製造，商品名：RSA-II) 在載荷模式為 sin 波 (載荷變化頻率 3 Hz)、拉伸應變 0.1%、升溫速度 5°C/分鐘的條件下進行測定而得的值。

【0035】 本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化物，換言之，本熱硬化型黏著片的硬化物在 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數為 1.0~3.0，介電損耗角正切為 0.0001~0.01。

本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化物在 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數更佳為 1.0~2.8。

本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化物在 23°C、50%RH、28 GHz 下的介電損耗角正切更佳為 0.0001~0.005，進而佳為 0.0001~0.003。

本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化物，換言之，本熱硬化型黏著片的硬化物藉由黏著層含有所述苯乙烯系彈性體 (a1)、

樹脂（a2）以及無機填料，從而相對介電常數及介電損耗角正切處於所述範圍，可顯現出良好的介電特性。

再者，本說明書中，相對介電常數（Dk）及介電損耗角正切（Df）是如下值，即，將本熱硬化型黏著片的黏著層或本熱硬化型黏著片裁斷成 35 mm×50 mm，在 180℃ 下使其硬化 1 小時而製成試驗片，使用介電常數測定裝置（是德（Keysight）公司製造，分體式氣缸諧振器）在 23℃、50%RH、28 GHz 下進行測定而得的值。

【0036】 再者，將本熱硬化型黏著片所具有的黏著層的硬化物進一步在 290℃ 下加熱 10 分鐘後的凝膠分率較佳為 10%~100%，更佳為 15%~95%，進而佳為 30%~90%。若凝膠分率為所述範圍內，則可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性。

凝膠分率例如可藉由調整黏著劑層中所含的樹脂（a2）的種類及含量、有機過氧化物的種類或含量來進行調整。

再者，關於凝膠分率，將本熱硬化型黏著片所具有的黏著層在 180℃ 下加熱 60 分鐘而使其硬化後，進一步在 290℃ 下加熱 10 分鐘，自所獲得的層切出試驗片並測定質量（M₀）。將所述試驗片在甲苯中在 23℃ 下浸漬 24 小時後，取出並使其乾燥，來測定質量（M₁），並基於以下的式子來算出。

$$\text{凝膠分率（質量％）} = (M_1/M_0) \times 100$$

M₀：甲苯浸漬前的試驗片的質量

M_1 ：在浸漬於甲苯後，乾燥的試驗片的質量

【0037】 < 熱硬化型黏著片 >

本熱硬化型黏著片具有包含所述黏著劑組成物的黏著層。

本熱硬化型黏著片可為包含單一的黏著層者，亦可為由相同或不同的兩個以上的黏著層積層而成者。

本熱硬化型黏著片可為黏著層的兩面分別為熱硬化型黏著片的黏著面的無基材的黏著片，亦可在黏著層上進一步積層有基材。在黏著層上進一步積層有基材的情況下，本熱硬化型黏著片可為在基材的單面積層有黏著層的單面黏著片，亦可為在基材的兩面積層有黏著層的雙面黏著片。

作為基材，例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烴樹脂；聚酯樹脂；氯乙烯樹脂；乙酸乙烯酯樹脂；聚醯亞胺樹脂；聚醯胺樹脂；氟樹脂；包含賽璐玢等的樹脂的樹脂膜；日本紙、牛皮紙、玻璃紙、高級紙、合成紙、頂塗層紙等紙；由棉、短纖維、馬尼拉麻、紙漿、嫫縈、乙酸纖維、聚酯纖維、聚乙烯醇纖維、聚醯胺纖維、聚烯烴纖維等各種纖維狀物質單獨或混紡等製成的織布或不織布等布；天然橡膠片、丁基橡膠片；發泡聚胺基甲酸酯片、發泡聚氯丁二烯橡膠片等發泡體片；鋁箔、銅箔等金屬箔；該些的複合體。

【0038】 本熱硬化型黏著片的形狀或尺寸並無特別限定。例如包含具有適於黏貼至規定的被黏物的形狀及尺寸的、經衝壓加工等的黏著片、加工成特定的形狀之前的長條的黏著片。

只要不損害本發明的效果，則本熱硬化型黏著片的厚度並無特別限定。通常較佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ ，進而佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 75\ \mu\text{m}$ ，進而更佳為 $15\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ ，特佳為 $15\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$ 。若本熱硬化型黏著片的厚度為所述範圍，則可在維持硬化後的本熱硬化型黏著片的黏著性及耐熱性的同時使包含本熱硬化型黏著片的硬化物的印刷配線板變薄，就此觀點而言較佳。

【0039】 本熱硬化型黏著片可藉由在貼附於被黏物後利用熱使其硬化而與被黏物牢固地黏著。本熱硬化型黏著片的硬化條件可根據構成黏著層的黏著劑組成物所含有的苯乙烯系彈性體（a1）、樹脂（a2）的種類及含量等適宜設定。

硬化溫度例如較佳為 $100^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，進而佳為 $150^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

硬化時間例如較佳為 1 分鐘 \sim 180 分鐘，更佳為 15 分鐘 \sim 120 分鐘，進而佳為 30 分鐘 \sim 60 分鐘。

【0040】 本熱硬化型黏著片較佳為貼附於聚醯亞胺膜並使其硬化後的 90° 剝離黏著力為 $0.5\ \text{N/mm}$ 以上。所述 90° 剝離黏著力更佳為 $0.8\ \text{N/mm}$ 以上，進而佳為 $1.0\ \text{N/mm}$ 以上。另外，所述 90° 剝離黏著力較佳為 $10\ \text{N/mm}$ 以下。

若本熱硬化型黏著片對聚醯亞胺膜的硬化後的 90° 剝離黏著力為所述範圍，則硬化後的本熱硬化型黏著片與被黏物的密接變得良好，在高頻用途的零件中使用本熱硬化型黏著片時，可發揮出良好的介電特性來源的優異的傳輸特性，並且黏著性優異。

此處，將本熱硬化型黏著片貼附於聚醯亞胺膜並使其硬化後的 90°剝離黏著力可藉由下述方法來進行測定。

即，在 23°C、50%RH 的環境下在本熱硬化型黏著片的單面貼合聚醯亞胺膜（東麗-杜邦公司製造，卡普頓（Kapton）100H，厚度 0.025 mm），在另一面貼合聚醯亞胺膜（東麗-杜邦公司製造，卡普頓（Kapton）300H，厚度 0.075 mm）而製作試驗片。使用熱壓機在 180°C 下加熱所述試驗片，同時以 4.0 MPa 加壓 10 分鐘，接著，利用 180°C 的乾燥機加熱 50 分鐘使試驗片硬化而製作評價用試驗片。將評價用試驗片裁斷成 10 mm×100 mm，將厚度 0.075 mm 的聚醯亞胺膜側固定於不鏽鋼（Steel Use Stainless，SUS）板（30 mm×130 mm）。利用拉伸試驗機（A&D 股份有限公司製造的「RTH-1310」）夾緊所述試驗片的未固定於所述 SUS 板的聚醯亞胺膜的端部，並沿 90°方向以 50 mm/分鐘進行拉伸，將剝離時的強度（N/mm）設為 90°剝離黏著力。

【0041】 關於構成本熱硬化型黏著片的黏著層的黏著劑組成物，例如可藉由使用珠磨機或攪拌器等通常的分散機，供給所述苯乙烯系彈性體（a1）、樹脂（a2）、以及視需要的苯乙烯系彈性體（a'）、各種任意添加成分來進行攪拌、混合而製備樹脂組成物，進而供給無機填料來製造。再者，在製備樹脂組成物時，亦可使能夠溶解苯乙烯系彈性體（a1）、樹脂（a2）、以及視需要的苯乙烯系彈性體（a'）的例如甲苯等溶劑共存。

【0042】 本熱硬化型黏著片例如可藉由在剝離襯墊上將包含所述

黏著劑組成物的黏著層形成為片狀來製造。此處，片狀的黏著層例如可藉由利用溶劑對所述黏著劑組成物進行稀釋，使用塗佈機等以規定的厚度塗敷於剝離襯墊的表面並進行乾燥來製造。

剝離襯墊並無特別限制，可根據目的適宜選擇，例如可列舉：牛皮紙、玻璃紙、高級紙等紙；聚乙烯、聚丙烯（雙軸延伸聚丙烯（延伸聚丙烯（Oriented Polypropylene，OPP））、單軸延伸聚丙烯（流延聚丙烯（Casting Polypropylene，CPP）））、聚對苯二甲酸乙二酯等樹脂膜；將所述紙與樹脂膜積層而成的層壓紙、利用黏土或聚乙烯醇等對所述紙實施填縫處理而得者；對該些的單面或雙面實施矽酮系樹脂等的剝離處理而得者等。

剝離襯墊可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

再者，本熱硬化型黏著片的所述厚度及物性為除去剝離襯墊後的厚度及物性。

【0043】〔本熱硬化型黏著片的用途〕

本熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性優異，相對介電常數及介電損耗角正切低，顯現出良好的介電特性，進而耐熱性優異，因此例如可較佳地適用於印刷配線板的層間黏著用途、或印刷配線板的端子部與襯有所述端子部的連接用基材的黏著固定用途。

即，本發明一形態是包含本熱硬化型黏著片的硬化物的印刷配線板。印刷配線板可為藉由印刷零件或搭載零件等電路零件連接有電路的印刷電路板，亦可為具有形成電路零件之前的配線的印刷配線板。本發明的印刷配線板可為具有硬質的絕緣基板的剛

性印刷配線板，亦可為具有柔軟的絕緣基板的軟性印刷配線板，亦可為絕緣基板具有硬質的部分與柔軟的部分的軟硬印刷配線板。

另外，本熱硬化型黏著片除了印刷配線板以外，亦可較佳地用於軟性扁平電纜、各種高速通訊對應模組等高頻用途的零件。

再者，本熱硬化型黏著片的用途並不限定於所述，能夠適用於製造利用其特質的各種製品。

【0044】 另外，本發明為熱硬化型黏著片（以下，亦記為「熱硬化型黏著片 Σ 」），其具有包含含有下述成分 A' 及成分 B 的黏著劑組成物的黏著層，其硬化物在 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數為 1.0~3.0。

成分 A'：含有苯乙烯系彈性體及改質聚苯醚樹脂，所述改質聚苯醚樹脂的含量為 5 質量%~50 質量%的樹脂組成物

成分 B：無機填料

【0045】 熱硬化型黏著片 Σ 的介質損耗角正切較佳為 0.0001~0.01。

構成熱硬化型黏著片 Σ 所具有的黏著層的黏著性組成物含有所述成分 A' 及成分 B。

關於成分 A' 所含有的苯乙烯系彈性體的詳細情況，除了芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量並無特別限制以外，與所述本熱硬化型黏著片中的苯乙烯系彈性體（a1）相同。

成分 A' 所含有的改質聚苯醚樹脂的詳細情況與所述本熱硬化

型黏著片中的樹脂（a2）中說明的改質聚苯醚樹脂相同，在可更含有有機過氧化物這一方面亦相同。

【0046】改質聚苯醚樹脂的含量相對於作為成分 A'的樹脂組成物而為 5 質量%~50 質量%，較佳為 5 質量%~20 質量%的範圍，更佳為 9 質量%~15 質量%的範圍。推測若為所述範圍，則藉由改質聚苯醚樹脂而黏著層的儲存彈性模數提高，本熱硬化型黏著片 Σ 的硬化物的黏著性及耐熱性更優異。特別是，在使熱硬化型黏著片 Σ 硬化時，改質聚苯醚樹脂形成交聯結構，藉此可抑制硬化後的黏著層在高溫下的流動性，且進一步提高耐熱性，因此可抑制在回流步驟等所述零件的製造步驟中因暴露於高溫而引起的膨脹等不良情況的產生。

無機填料（成分 B）的詳細情況與所述本熱硬化型黏著片中的成分 B 相同。

【0047】熱硬化型黏著片 Σ 中的、黏著層的硬化物在 30°C 下的儲存彈性模數 E'及損耗角正切（ $\tan\delta$ ）；23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數及介質損耗角正切的詳細情況與所述本熱硬化型黏著片中的黏著層的硬化物在 30°C 下的儲存彈性模數 E'及 $\tan\delta$ 、以及 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數及介電損耗角正切相同。

熱硬化型黏著片 Σ 較佳為貼附於聚醯亞胺膜並使其硬化後的 90°剝離黏著力為 0.5 N/mm 以上。90°剝離黏著力的詳細情況與在本熱硬化型黏著片中說明的內容相同。

熱硬化型黏著片 Σ 的相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性，在用於印刷配線板等高頻用途的零件時可發揮出良好的傳輸特性。另外，包含熱硬化型黏著片 Σ 的硬化物的印刷配線板的耐熱性優異，特別是可抑制在回流步驟等所述零件的製造步驟中因暴露於高溫而引起的膨脹等不良情況的產生。

【0048】 以上，對本熱硬化型黏著片以及包含本熱硬化型黏著片的硬化物的印刷配線板的一實施形態進行了說明，但本發明並不限定於所述實施形態的結構。例如，本熱硬化型黏著片在所述實施形態的結構中，可追加具有其他任意的結構，亦可置換為產生同樣作用的任意的結構。

[實施例]

【0049】 以下，列舉實施例及比較例來具體說明本發明，但本發明並不受該些實施例等限定。

本實施例等中使用的各材料等如以下所示。

< 苯乙烯系彈性體 >

a1-1：氫化苯乙烯系彈性體（旭化成公司製造的「塔釜泰克（Tuftec）H1221」，苯乙烯含量 12 質量%，MFR 4.5 g/10 分鐘，比重 0.89）

a'-1：氫化苯乙烯系彈性體（旭化成公司製造的「塔釜泰克（Tuftec）H1041」，苯乙烯含量 30 質量%，MFR 5.0 g/10 分鐘，比重 0.91）

a'-2：經胺改質的氫化苯乙烯系彈性體（旭化成公司製造的「塔

釜泰克 (Tuftec) MP10」, 苯乙烯含量 30 質量%, MFR 4.0 g/10 分鐘, 比重 0.91)

a'-3: 經馬來酸改質的氫化苯乙烯彈性體 (旭化成公司製造的「塔釜泰克 (Tuftec) M1913」, 苯乙烯含量 30 質量%, MFR 5.0 g/10 分鐘, 比重 0.92)

< 樹脂 (a2) >

改質 PPE: 在兩末端具有甲基丙烯酸酯基的改質聚苯醚樹脂 (沙特基礎工業公司 (Saudi Basic Industry Corporation, SABIC) 公司製造的「NORYL SA9000」, 數量平均分子量 2300, 玻璃轉移溫度 160°C, 比重 1.02)

環氧樹脂: 萘型環氧樹脂 (迪愛生 (DIC) 公司製造的「HP4032D」, 環氧當量 136 g/eq~148 g/eq, 比重 1.1)

< 有機過氧化物 >

過氧化二異丙苯 (日油公司製造的「帕米庫路 (Permicle) D」, 用於半衰期成為 1 分鐘的分解溫度為 175°C, 比重 1.1)

< 無機填料 >

填料 1: 氮化硼 (電化 (Denka) 公司製造的「電化氮化硼 (Denka Boron Nitride) HGP」, 鱗片狀, D50=5 μm, 縱橫比 9, 比重 2.3)

填料 2: 氮化硼 (電化 (Denka) 公司製造的「電化氮化硼 (Denka Boron Nitride) SP-3」, 鱗片狀, D50=4 μm, 縱橫比 5~8, 比重 2.3)

填料 3: 合成雲母 (片倉合作農業 (Katakura Co-op Agri) 公

司製造的「微雲母 (Micromica) MK-100」，鱗片狀、 $D50=3\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ ，縱橫比 30~50，比重 2.7)

【0050】 1.熱硬化型黏著片的製作

[例 1~例 9]

藉由將表 1 所示的苯乙烯系彈性體、樹脂 (a2) 及有機過氧化物按照表 1 所示的質量份以達到總量 25 質量%的方式均勻地溶解於甲苯中，從而製備樹脂組成物。

在所獲得的樹脂組成物中，按照表 1 所示的質量份添加無機填料並均勻地混合，從而製備黏著劑組成物。

將所獲得的黏著劑組成物以乾燥後的厚度成為 $25\ \mu\text{m}$ 的方式塗佈於剝離襯墊 (藤森工業公司製造的「50E-0010 ST-3」，厚度 $50\ \mu\text{m}$) 的表面，利用 85°C 的乾燥機乾燥 2 分鐘，藉此獲得厚度為 $25\ \mu\text{m}$ 的黏著層。進而，在所述黏著層的與剝離襯墊接觸的面的相反側的表面 (即，露出的表面) 積層其他剝離襯墊，從而製作按剝離襯墊、黏著層、剝離襯墊的順序積層的熱硬化型黏著片。

【0051】 2.物性評價

對於各例中製成的熱硬化型黏著片，進行以下的物性評價。

2-1.硬化後的 90° 剝離黏著力

將各例中製作的熱硬化型黏著片的單面的剝離襯墊剝離，在 23°C 、50%RH 的環境下貼合聚醯亞胺膜 (東麗-杜邦公司製造，卡普頓 (Kapton) 100H，厚度 $0.025\ \text{mm}$) 後，將另一單面的剝離襯墊剝離，在 23°C 、50%RH 的環境下貼合聚醯亞胺膜 (東麗-杜邦

公司製造，卡普頓（Kapton）300H，厚度 0.075 mm）而製作試驗片。使用熱壓機在 180°C 下加熱所述試驗片，同時以 4.0 MPa 加壓 10 分鐘，接著，利用 180°C 的乾燥機加熱 50 分鐘使試驗片硬化而製作評價用試驗片。將所獲得的評價用試驗片裁斷成 10 mm×100 mm，將厚度 0.075 mm 的聚醯亞胺膜側固定於 SUS 板（30 mm×130 mm）。利用拉伸試驗機（A&D 股份有限公司製造的「RTH-1310」）夾緊所述試驗片的未固定於所述 SUS 板的聚醯亞胺膜的端部，並沿 90°方向以 50 mm/分鐘進行拉伸，將剝離時的強度（N/mm）設為 90°剝離黏著力。

【0052】 2-2.相對介電常數（Dk）及介質損耗角正切（Df）

將各例中製作的熱硬化型黏著片裁斷成 35 mm×50 mm，在 180°C 下使其硬化 1 小時而製作試驗片。對於所述試驗片，使用介電常數測定裝置（是德（Keysight）公司製造，分體式氣缸諧振器）來測定 23°C、50%RH、28 GHz 下的相對介電常數（Dk）及介電損耗角正切（Df）。

【0053】 2-3.凝膠分率

自各例中製作的熱硬化型黏著片中剝離剝離襯墊，將黏著層在 180°C 下加熱 60 分鐘而使其硬化後，進一步在 290°C 下加熱 10 分鐘，自所獲得的層切出試驗片並測定質量（M₀）。將所述試驗片在甲苯中在 23°C 下浸漬 24 小時後，取出並測定乾燥後的質量（M₁），並基於以下的式子來算出。

$$\text{凝膠分率（質量\%）} = \left(M_1/M_0 \right) \times 100$$

M_0 ：甲苯浸漬前的試驗片的質量

M_1 ：浸漬於甲苯後，乾燥的試驗片的質量

【0054】 2-4.儲存彈性模數 (E') 及損耗角正切 ($\tan\delta$)

自各例中製作的熱硬化型黏著片中剝離剝離襯墊，並分離黏著層，且將黏著層重疊而製成厚度設為 100 μm 、標線間隔 1.5 cm 及寬度 0.5 cm 的試驗片。將所獲得的試驗片在 180°C 下加熱 60 分鐘而使其硬化後，使用拉伸黏彈性試驗機(流變科學(Rheometrics)公司製造，商品名：RSA-II)在載荷模式為 sin 波(載荷變化頻率 3 Hz)、拉伸應變 0.1%、升溫速度 5°C/分鐘的條件下，對儲存彈性模數 E' 及損耗角正切 ($\tan\delta$) 進行測定。

【0055】 2-5.回流耐熱性

將各例中製作的熱硬化型黏著片的剝離襯墊剝離，藉由熱壓在黏著層的雙面貼合 6 μm 的軋製銅箔，在 180°C 加熱 60 分鐘而使其硬化以製成試驗片。接著，將硬化物在 260°C 或 290°C 下加熱 10 分鐘，利用目視觀察試驗片的外觀，並藉由下述基準評價回流耐熱性。

○：在 260°C 及 290°C 的任一加熱後，在試驗片上均未觀察到膨脹或樹脂流動。或者，在 260°C 的加熱後，在試驗片上未產生膨脹或樹脂流動，但在 290°C 的加熱後，觀察到試驗片的膨脹或樹脂流動。

×：在 290°C 與 290°C 的加熱後，在試驗片上產生膨脹或樹脂流動。

將以上的評價結果彙總示於表 1。

【0056】 [表 1]

			例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9		
黏著劑組成物	樹脂組成物 (質量份)	苯乙烯系彈性體	a1-1	72.75	72.75	72.75	82.75	72.75	35			80	
			a'-1	10	10	10		10	47.75			12	
			a'-2							82.75			
			a'-3								82.75		
		樹脂 (a2)	改質 PPE 樹脂	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	13.25	4
			環氧樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
			有機過氧化物	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		調配量 小計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	無機填料 (質量份)	填料 1	28			27.5		27.2	27	27	28		
		填料 2		44									
填料 3				52									
無機填料填充量 (體積%)		10	15	15	10	0	10	10	10	10	10		
物性評價	90°剝離黏著力[N/mm]		1.2	1.7	1.3	1.2	0.9	0.5	0.7	1.0	0.5		
	相對介電常數 (Dk)		2.51	2.34	2.56	2.52	2.2	2.42	2.46	2.46	2.5		
	介電損耗角正切 (Df)		0.00076	0.00082	0.00087	0.00071	0.0012	0.0007	0.001	0.00108	0.00063		
	凝膠分率 (%)		76	68	88	80	86	89	63	90	58		
	儲存彈性模數 (E')		1.21E+07	1.46E+07	1.36E+07	9.65E+06	2.89E+06	1.23E+08	4.46E+08	2.79E+08	8.71E+06		
	損耗角正切 (tanδ)		0.199	0.187	0.211	0.225	0.234	0.0984	0.0636	0.074	0.244		
	回流耐熱性		○	○	○	○	○	○	○	○	×		

【0057】 根據表 1，例 1～例 4 的熱硬化型黏著片由於具有包含含有樹脂組成物（成分 A）以及無機填料（成分 B）的黏著劑組成物的黏著層，因此其硬化物的黏著性優異，並且相對介電常數及介電損耗角正切低，顯示出良好的介電特性，所述樹脂組成物（成分 A）含有超過 35 質量%的芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量小於 30 質量%的苯乙烯系彈性體（a1）、以及結構中具有多個反應性官能基的樹脂（a2）。

另一方面，不含有無機填料的例 5 的熱硬化型黏著片、樹脂組成物中的苯乙烯系彈性體（a1）的含量為 35 質量%以下或不含有的例 6 及例 7 的熱硬化型黏著片的硬化物的黏著性與例 1～例 4 的熱硬化型黏著片相比降低。

例 8 的熱硬化型黏著片是含有芳香族乙烯基化合物來源的結構單元的含量為 30 質量%的苯乙烯系彈性體的黏著層，構成樹脂組成物的苯乙烯系彈性體經酸改質的情況、及在 5 質量%～50 質量%的範圍含有作為樹脂（a2）的改質聚苯醚樹脂的情況複合性地發揮作用，且其硬化物的黏著性得到維持。

關於例 9 的熱硬化型黏著片，由於樹脂（a2）、特別是改質聚苯醚樹脂的含量為 5 質量%以下，因此其硬化物的黏著性與例 1～例 4 的熱硬化型黏著片相比降低。

[產業上之可利用性]

【0058】 藉由本發明的熱硬化型黏著片獲得的硬化物的黏著性優異，發揮出良好的介電特性，耐熱性等各種物性優異。本發明的

熱硬化型黏著片特別是作為印刷配線板用而有用，亦可較佳地用於軟性扁平電纜、各種高速通訊對應模組等高頻用途的零件。

【符號說明】

【0059】

無