



(21)申請案號：112145757 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 27 日

(51)Int. Cl. : C09J179/08 (2006.01) C09J163/00 (2006.01)
C09J7/30 (2018.01) C09J11/06 (2006.01)
B32B15/08 (2006.01) B32B7/12 (2006.01)
H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2022/11/28 日本 2022-189567

(71)申請人：日商東洋紡MC股份有限公司 (日本) TOYOBO MC CORPORATION (JP)
日本
日商住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)
日本
日商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：家根武久 YANE, TAKEHISA (JP)；川楠哲生 KAWAKUSU, TETSUO (JP)；米澤
隆幸 YONEZAWA, TAKAYUKI (JP)；柿本正也 KAKIMOTO, MASAYA (JP)；山
本真 YAMAMOTO, MAKOTO (JP)

(74)代理人：賴碧宏；蔡淑美

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

接著劑組成物

(57)摘要

提供一種適合撓性印刷配線板的用途之同時充分地滿足接著性、絕緣可靠性、焊接耐熱性之接著劑組成物。一種接著劑組成物，其係含有含醯亞胺基的樹脂(A)及環氧樹脂(B)之接著劑組成物，其中，前述含醯亞胺基的樹脂(A)具有作為構成單元之具有酯基或醚基之酸二酐化合物(C)、及二聚物酸(D)。本發明的接著劑組成物能夠進一步含有磷系阻燃劑(E)。本發明的接著劑組成物能夠特別適合地使用於覆銅積層板、覆蓋薄膜、接著劑片等撓性印刷配線板用途。

The present invention relates to an adhesive composition which is suitable for a use in a flexible printed circuit board and which fully satisfies all of adhesive property, isolation reliability and solder-heat resistance. According to the present invention, there is provided an adhesive composition containing an imide-group-containing resin (A) and an epoxy resin (B), wherein the imide-group-containing resin (A) has, as constitution units, an acid di-anhydride compound (C) having an ester group or ether group and a dimer acid (D). The adhesive composition of the present invention may further contain a phosphorus flame-retardant (E). The adhesive composition of the present invention can be suitably used particularly for a flexible printed circuit board such as a copper-clad laminate, coverlay film, adhesive sheet etc.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

接著劑組成物

【英文發明名稱】

ADHESIVE COMPOSITION

【中文】

提供一種適合撓性印刷配線板的用途之同時充分地滿足接著性、絕緣可靠性、焊接耐熱性之接著劑組成物。一種接著劑組成物，其係含有含醯亞胺基的樹脂(A)及環氧樹脂(B)之接著劑組成物，其中，前述含醯亞胺基的樹脂(A)具有作為構成單元之具有酯基或醚基之酸二酐化合物(C)、及二聚物酸(D)。本發明的接著劑組成物能夠進一步含有磷系阻燃劑(E)。本發明的接著劑組成物能夠特別適合地使用於覆銅積層板、覆蓋薄膜、接著劑片等撓性印刷配線板用途。

【 英文 】

The present invention relates to an adhesive composition which is suitable for a use in a flexible printed circuit board and which fully satisfies all of adhesive property, isolation reliability and solder-heat resistance. According to the present invention, there is provided an adhesive composition containing an imide-group-containing resin (A) and an epoxy resin (B), wherein the imide-group-containing resin (A) has, as constitution units, an acid di-anhydride compound (C) having an ester group or ether group and a dimer acid (D). The adhesive composition of the present invention may further contain a phosphorus flame-retardant (E). The adhesive composition of the present invention can be suitably used particularly for a flexible printed circuit board such as a copper-clad laminate, coverlay film, adhesive sheet etc.

【 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】

接著劑組成物

【英文發明名稱】

ADHESIVE COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本發明係關於組合聚醯亞胺系樹脂及硬化劑而成之接著劑組成物，進一步詳細而言，係關於接著性、絕緣可靠性、焊接耐熱性優異，適合覆銅積層板、覆蓋薄膜、接著劑片等撓性印刷配線板用途的接著劑組成物。

【先前技術】

【0002】撓性印刷配線板係於例如智慧型手機、平板電腦、數位相機等被要求柔軟性、省空間之電子設備中廣泛使用之線路基板。隨著設備的小型化、高功能化所致之安裝零件數量的增加，對於撓性印刷配線板，要求以比以往更窄的間距形成配線。

【0003】作為撓性印刷配線板所使用之材料，可列舉：聚醯亞胺系樹脂。聚醯亞胺系樹脂主要係由芳香族系的單體合成，顯示高耐熱性、絕緣可靠性、機械強度，因此被作為覆銅積層板、覆蓋薄膜的基底薄膜使用。

【0004】另一方面，貼合基底薄膜與成為配線之銅箔而成之覆銅積層板、用以保護線路之覆蓋薄膜、進行基板彼此的貼合之接著劑片中，會需要接著劑，且因其

生產步驟而會使用熱硬化的接著劑，但由芳香族系的單體構成之聚醯亞胺系樹脂，其玻璃轉移溫度高，因此以一般的熱壓來進行貼合是困難的，作為接著劑使用是困難的。

【0005】因此，就一邊維持聚醯亞胺系樹脂的耐熱性、絕緣可靠性、機械強度等特徵一邊作為接著劑使用之方法而言，正在探討：藉由將脂肪族等長鏈的單體、寡聚物予以共聚而賦予了貼合時的流動性、柔軟性的狀況下，與硬化劑組合之方法。

【0006】專利文獻 1 中，有人提出使用改性聚醯胺醯亞胺作為接著劑的主劑，該改性聚醯胺醯亞胺係為在分子鏈末端導入了具有為反應性官能基之胺之矽氧烷而成之聚醯亞胺系樹脂。

【0007】又，專利文獻 2 中，有人提出使用改性聚醯胺醯亞胺作為接著劑的主劑，該改性聚醯胺醯亞胺係為在分子鏈末端導入了具有為反應性官能基之羧酸之丙烯酸-丁二烯橡膠而成之聚醯亞胺系樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻 1]日本特開 2005-179513

[專利文獻 2]日本特許 3931387 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】專利文獻 1 中記載的導入了矽氧烷結構而

成之聚醯亞胺系樹脂，為了賦予可作為接著劑使用之等級的柔軟性，需要使用非常昂貴的具有矽氧烷鍵之起始原料，經濟性差。又，有樹脂的接著性隨著矽氧烷結構的導入量增加而降低之疑慮。又，為了以專利文獻 2 中記載的改性聚醯胺醯亞胺展現充分的接著性，需要使丙烯酸-丁二烯橡膠的導入量變多，結果受到丙烯酸-丁二烯橡膠中的腈所致之吸濕的影響而絕緣可靠性降低，因此使用於窄間距的配線是困難的。從而，撓性印刷配線板的用途中，期望可作為接著劑使用的聚醯亞胺系樹脂，但以往的技術無法得到同時充分地滿足接著性、絕緣可靠性之樹脂。

【0010】本發明係為了解決上述以往技術的問題點而完成者，其目的在於提供適合撓性印刷配線板的用途且同時充分地滿足接著性、絕緣可靠性、焊接耐熱性之接著劑組成物。

[用以解決課題之手段]

【0011】本發明人等為了達成上述目的而仔細探討之結果，發現：即使不使用如丙烯酸-丁二烯橡膠般的吸濕性高的原料，只要導入二聚物酸作為構成聚醯亞胺系樹脂之長鏈的單體，並進一步導入具有酯基或醚基之酸二酐化合物，則可賦予貼合時的流動性、柔軟性，結果，組合了這樣的聚醯亞胺系樹脂與環氧樹脂而成之接著劑組成物能夠解決前述課題，遂而完成本發明。

【0012】即，本發明係包含以下[1]～[9]的構成者。

[1]一種接著劑組成物，其係含有含醯亞胺基的樹

脂(A)及環氧樹脂(B)之接著劑組成物，其中，前述含醯亞胺基的樹脂(A)具有作為構成單元之具有酯基或醚基之酸二酐化合物(C)、及二聚物酸(D)。

[2]如[1]記載之接著劑組成物，其中，前述酸二酐化合物(C)係烷二醇雙脫水偏苯三甲酸酯。

[3]如[1]記載之接著劑組成物，其中，前述酸二酐化合物(C)係 4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸二酐或氧二鄰苯二甲酸二酐。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之接著劑組成物，其中，將構成前述含醯亞胺基的樹脂(A)之全部多羧酸成分量設為 100 莫耳%時，前述酸二酐化合物(C)及前述二聚物酸(D)的共聚量分別為 1~80 莫耳%的範圍。

[5]如[1]至[3]中任一項記載之接著劑組成物，其進一步含有磷系阻燃劑(E)。

[6]一種覆銅積層板，其係在絕緣性塑膠薄膜的至少單面，隔著如[1]至[3]中任一項記載之接著劑組成物地積層銅箔而成。

[7]一種覆蓋薄膜，其係積層由如[1]至[3]中任一項記載之接著劑組成物構成之接著劑層與絕緣性塑膠薄膜而成。

[8]一種接著劑片，其係積層由如[1]至[3]中任一項記載之接著劑組成物構成之接著劑層、與可剝離的保護薄膜而成。

[9]一種撓性印刷配線板，其具有由如[1]至[3]中任一項記載之接著劑組成物構成之層。

[發明之效果]

【0013】本發明的接著劑組成物，能夠同時展現優異的接著性、高絕緣可靠性及焊接耐熱性。因此，本發明的接著劑組成物，能夠適合作為撓性印刷配線板用的接著劑使用。尤其，本發明的接著劑組成物具有硬化後的高絕緣可靠性與硬化前的高流動性，因此能夠適合作為線路間的配線間隔窄的細間距用的撓性印刷配線板、產生強磁力之線圈用的撓性印刷配線板的覆蓋薄膜及積層用接著劑薄膜使用。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0014】以下，針對本發明的實施形態進行詳細敘述，但本發明並未限定於此。

【0015】本發明的接著劑組成物係含有含醯亞胺基的樹脂(A)及環氧樹脂(B)、因應需要的阻燃劑者，特徵為含醯亞胺基的樹脂(A)具有作為構成單元之具有酯基或醚基之酸二酐化合物(C)(以下亦稱為酸二酐化合物(C)或簡稱為(C)成分)、及二聚物酸(D)。

【0016】

<含醯亞胺基的樹脂(A)>

含醯亞胺基的樹脂(A)係指具有醯亞胺基作為重複單元之樹脂，就是所謂的聚醯亞胺樹脂，但除了具有醯亞胺基以外，亦可具有例如醯胺基、胺基甲酸酯基、酯

基、醚基等其他鍵作為重複單元。

【 0017】

<酸二酐化合物(C)>

具有酯基或醚基之酸二酐化合物(C)，在將得到之含醯亞胺基的樹脂(A)作為接著劑組成物使用時，具有能夠藉由其酯基或醚基的極性，提高接著劑與被黏體表面的相互作用，展現更牢固的接著強度之效果。又，其結果，具有在焊接耐熱評價中亦變得難以發生剝離、膨脹之效果。

【 0018】就具有酯基之酸二酐化合物(C)而言，可列舉例如：乙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、丙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、1,4-丁二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、六亞甲基二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、聚乙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯、聚丙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯等烷二醇雙脫水偏苯三甲酸酯。又，就具有醚基之酸二酐化合物(C)而言，可列舉例如：4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸二酐、氧二鄰苯二甲酸二酐等。又，亦能夠使用將此等化合物的任一者氫化而成者。此等能夠單獨使用，亦可組合複數種使用。(C)成分的共聚量，將構成含醯亞胺基的樹脂(A)之全部多羧酸成分量設為 100 莫耳%時，較佳為 1~80 莫耳%，更佳為 10~60 莫耳%，進一步較佳為 15~50 莫耳%。若(C)成分的共聚量小於前述下限，則有接著性差之虞，若比前述上限多，則有原料價格變高而工業上變得不利之虞。

【 0019】

<二聚物酸(D)>

二聚物酸(D)係藉由碳數為 18 的不飽和脂肪酸的二聚化所生成之碳數 36 的二羧酸。就二聚物酸(D)而言，亦能夠使用將不飽和鍵氫化而成者。

【0020】以芳香族作為主體之聚醯亞胺系樹脂，在接著劑貼合步驟中缺乏流動性及柔軟性，結果難以得到充分的接著強度。本發明所使用之含醯亞胺基的樹脂(A)，藉由將二聚物酸(D)作為構成單元予以共聚，而可利用其脂肪族鏈賦予流動性及柔軟性，在熱壓著時能夠填埋被黏體表面凹凸，結果能夠提升接著性。二聚物酸(D)的共聚量，將構成含醯亞胺基的樹脂(A)之全部多羧酸成分量設為 100 莫耳%時，較佳為 1~80 莫耳%，更佳為 10~70 莫耳%，進一步較佳為 30~60 莫耳%。若二聚物酸(D)的共聚量小於前述下限，則有接著性差之虞，若比前述上限多，則有含醯亞胺基的樹脂無法得到良好的耐熱性之虞。

【0021】含醯亞胺基的樹脂(A)亦可具有前述(C)成分及二聚物酸(D)以外的多羧酸成分。就這樣的多羧酸成分而言，從使得得到之含醯亞胺基的樹脂(A)及接著劑組成物的耐熱性提升之觀點來看，較佳為使用具有芳香環之多羧酸成分。就具有芳香環之多羧酸成分而言，可列舉例如：偏苯三甲酸酐、偏苯三甲酸二酐、二苯基酮四甲酸二酐、聯苯四甲酸二酐、萘四甲酸二酐、二苯基砒四甲酸二酐、芘四甲酸二酐、(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘

二甲酸等。此等可單獨使用，組合複數種使用亦無妨。具有芳香環之多羧酸成分的共聚量，從耐熱性、柔軟性、接著強度的平衡來看，將構成含醯亞胺基的樹脂(A)之全部多羧酸成分量設為 100 莫耳 % 時，較佳為 20～90 莫耳 %，更佳為 30～80 莫耳 %，進一步較佳為 40～70 莫耳 %。此外，此處將酸二酐化合物(C)具有芳香環的情況，包含在此計算中。

【0022】又，作為多羧酸成分，除了已說明之具有芳香環之多羧酸成分之外，能夠在不損及本發明的效果之程度，使用脂肪族或脂環族的多羧酸或者多羧酸的一酐或者二酐。可列舉例如：將前述具有芳香環之多羧酸成分的任一者氫化而成者、內消旋-丁烷-1,2,3,4-四甲酸二酐、戊烷-1,2,4,5-四甲酸二酐、環丁烷四甲酸二酐、環戊烷四甲酸二酐、環己-1-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐、環己烷二甲酸、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。此等可單獨使用，亦可組合複數種使用。

【0023】含醯亞胺基的樹脂(A)能夠藉由以多羧酸成分與胺成分或異氰酸酯成分作為主要原料進行聚合而得。此處，就胺成分而言，能夠使用具有二官能以上的胺基之化合物，就異氰酸酯成分而言，能夠使用具有二官能以上的異氰酸酯基之化合物。

【0024】就構成含醯亞胺基的樹脂(A)之異氰酸酯成分而言，從使接著劑組成物的耐熱性提升之觀點來看，較佳為具有芳香環者，可列舉例如：二苯基甲烷-4,4'-

二異氰酸酯及其異構物、以及二甲基二苯基甲烷二異氰酸酯、二乙基二苯基甲烷二異氰酸酯、二甲氧基二苯基甲烷二異氰酸酯、二苯基醚二異氰酸酯、二苯基酮二異氰酸酯、二苯基砜二異氰酸酯、甲仲苯基二異氰酸酯、仲苌基二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、4,4'-[2,2-雙(4-苯氧基苯基)丙烷]二異氰酸酯、二甲基聯苯二異氰酸酯、二乙基聯苯二異氰酸酯、二甲氧基聯苯二異氰酸酯、二乙氧基聯苯二異氰酸酯及此等的異構物等。又，就胺成分而言，可列舉：將前述異氰酸酯成分的異氰酸酯基取代為胺基而成者。此等可單獨使用，亦可組合複數種使用。

【0025】又，作為異氰酸酯成分或胺成分，除了已說明之具有芳香環之異氰酸酯成分或胺成分之外，能夠在不損及本發明的效果之程度，使用脂肪族或脂環族的異氰酸酯成分或胺成分。可列舉例如：將前述具有芳香環之異氰酸酯成分或胺成分的任一者氫化而成者、異佛酮二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1,3-環己烷二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、仲乙基二異氰酸酯、仲丙基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等，就胺成分而言，可列舉：將此等異氰酸酯成分的異氰酸酯基取代為胺基而成者。此等可單獨使用，亦可組合複數種使用。從使用了得到之含醯亞胺基的樹脂(A)而成之接著劑組成物的耐熱性、阻燃性的觀點來看，此等成分的共聚量，將全部異氰酸酯成分及胺成分量設為 100 莫耳 % 時，較佳為 50 莫耳 % 以下，進一步較佳為 20 莫

耳 % 以下。

【0026】為了增加與硬化劑的反應點，以使得得到之接著劑組成物的耐熱性提升，可於含醯亞胺基的樹脂(A)中，將具有 3 個以上的官能基之化合物予以共聚。可列舉例如：均苯三甲酸等多官能羧酸、5-羥基間苯二甲酸等具有羥基之二羧酸、5-胺基間苯二甲酸等具有胺基之二羧酸、甘油、聚甘油等具有 3 個以上的羥基者、參(2-胺基乙基)胺等具有 3 個以上的胺基者。其共聚量，將全部多羧酸成分量、或者全部異氰酸酯成分量及全部胺成分量的合計量設為 100 莫耳 % 時，較佳為 20 莫耳 % 以下。若超過 20 莫耳 % 則有樹脂聚合時發生凝膠化、或生成不溶物之虞。

【0027】在不損及本發明的效果之程度，能夠於含醯亞胺基的樹脂(A)中，將聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚矽氧烷等予以共聚，作為賦予得到之樹脂的柔軟性之成分。該情況下，若含醯亞胺基的樹脂(A)中的此等成分的共聚量多，則有耐熱性、絕緣可靠性、經濟性受損之虞，因此此等成分的共聚量，將全部多羧酸成分量、或者全部異氰酸酯成分量及全部胺成分量的合計量設為 100 莫耳 % 時，較佳為 10 莫耳 % 以下。

【0028】本發明的接著劑組成物中之含醯亞胺基的樹脂(A)的含量，將接著劑組成物的非揮發成分整體設為 100 質量 % 時，較佳為 1~80 質量 %，進一步較佳為 10~70 質量 %。若含醯亞胺基的樹脂的含量過少，則有接著劑組成物中的高分子量成分變少故而變脆，處理變

困難之虞。另一方面，若含醯亞胺基的樹脂的含量過多，則有為熱硬化性成分之環氧樹脂的比率變少，硬化變得不充分故而耐熱性降低之虞。

【0029】

<含醯亞胺基的樹脂(A)之製造方法>

含醯亞胺基的樹脂(A)能夠以周知方法製造，該周知方法係：使多羧酸成分與異氰酸酯成分反應來進行製造之方法(異氰酸酯法)、或使多羧酸成分與胺成分反應以形成醯胺酸後使其閉環之方法(直接法)、或使具有羧酸酐及羧醯氯之化合物與胺成分反應之方法(醯氯法)等。工業上，在為副產物之二氧化碳會以氣體的形式被排除至系統外之點，異氰酸酯法是有利的。

【0030】以下，關於含醯亞胺基的樹脂之製造方法係針對代表性的異氰酸酯法進行敘述，但藉由使用各自對應之胺成分、具有羧醯氯之化合物，亦能夠以上述直接法、醯氯法相同地製造含醯亞胺基的樹脂。

【0031】含醯亞胺基的樹脂(A)的聚合反應，能夠藉由在溶劑中一邊將多羧酸成分及異氰酸酯成分加熱至 $60^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 一邊攪拌來進行。此時，多羧酸成分/異氰酸酯成分的莫耳比率，較佳為 $90/100 \sim 100/90$ 的範圍。此外，一般而言，含醯亞胺基的樹脂中的多羧酸成分及異氰酸酯成分的含量(共聚量)係與聚合時各個成分的比率相同。又，為了促進反應，能夠使用氟化鈉、氟化鉀、甲氧鈉等鹼金屬類、三仲乙二胺、三乙胺、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]-5-壬

烯等胺類、二月桂酸二丁基錫等觸媒。此等觸媒若過少則無法充分地得到目的之觸媒效果，若過多則有引起副反應之可能性，因此將多羧酸成分或異氰酸酯成分的任一較多者設為 100 莫耳%，較佳為使用 0.01～5 莫耳%，更佳為 0.1～3 莫耳%。

【0032】就含醯亞胺基的樹脂(A)的聚合反應中能夠使用之溶劑而言，可列舉例如：N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-丁基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、二甲基咪唑啉酮、二甲亞砜、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、環己酮、環戊酮等。其中，從得到之含醯亞胺基的樹脂的溶解性與聚合反應的效率的良好程度來看，較佳為 N-甲基-2-吡咯啉酮或二甲基乙醯胺。又，聚合反應後能夠以聚合反應中使用之溶劑或其他低沸點溶劑進行稀釋以調整非揮發成分濃度、溶液黏度。此等可單獨使用，亦可組合複數種使用。

【0033】就稀釋用的低沸點溶劑而言，可列舉：甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑、己烷、庚烷、辛烷等脂肪族系溶劑、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、異丙醇等醇系溶劑、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、環戊酮等酮系溶劑、二乙基醚、四氫呋喃等醚系溶劑、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯等酯系溶劑等。

【0034】

<環氧樹脂(B)>

本發明的接著劑組成物含有環氧樹脂(B)，藉由將含醯亞胺基的樹脂(A)、與環氧樹脂(B)組合使用，能夠

利用與環氧樹脂(B)的反應，將耐熱性優異的含醯亞胺基的樹脂(A)經充分地密接於基材之狀態變牢固，可賦予優異的焊接耐熱性，變得適合作為撓性印刷配線板用途的接著劑。

【0035】就環氧樹脂(B)而言，可由聚矽氧、胺基甲酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺等進行改性，又，亦可在分子骨架內含有硫原子、氮原子等。就環氧樹脂(B)而言，可列舉例如：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂等雙酚型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等酚醛清漆型環氧樹脂、六氫鄰苯二甲酸環氧丙酯、前述雙酚型環氧樹脂的氫化物、前述酚醛清漆型環氧樹脂的氫化物等脂環族環氧樹脂、二聚物酸環氧丙酯、環氧化聚丁二烯、環氧化大豆油等線狀脂肪族環氧樹脂等。此等可單獨使用，組合複數種使用亦無妨。從得到之硬化物的耐熱性的觀點來看，環氧樹脂(B)的環氧當量較佳為 100 ~ 300g/eq，更佳為 150 ~ 200g/eq。又，環氧樹脂(B)的種類較佳為具有芳香環者，進一步較佳為雙酚型環氧樹脂及酚醛清漆型環氧樹脂。

【0036】就環氧樹脂(B)的市售品而言，可列舉例如：三菱化學(股)製的商品名稱 jER828、1001 等雙酚 A 型環氧樹脂、日鐵化學材料(股)製的商品名稱 ST-2004、2007 等氫化雙酚 A 型環氧樹脂、DIC(股)製的 EXA-9726、日鐵化學材料(股)製的商品名稱 YDF-170、2004 等雙酚 F 型環氧樹脂、三菱化學(股)製的商品名稱

jER152、154、陶氏化學公司製的商品名稱 DEN-438 等苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、DIC(股)製的商品名稱 HP7200、HP7200H 等二環戊二烯型環氧樹脂、日鐵化學材料(股)製的商品名稱 YDCN-700 系列、日本化藥(股)製的商品名稱 EOCN-125S、103S、104S 等甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、日鐵化學材料(股)製的商品名稱 YD-171 等可撓性環氧樹脂、三菱化學(股)製的商品名稱 Epon1031S、巴斯夫日本(股)製的商品名稱 Araldite 0163、長瀨化成(股)製的商品名稱 Denacol EX-611、EX-614、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321 等多官能環氧樹脂、三菱化學(股)製的商品名稱 Epikote 604、日鐵化學材料(股)製的商品名稱 YH-434、巴斯夫日本(股)製的商品名稱 Araldite PT810 等含雜環的環氧樹脂、大賽璐化學工業(股)製的商品名稱 Celloxide 2021、EHPE3150、UCC 公司製的 ERL4234 等脂環式環氧樹脂、DIC(股)製的商品名稱 Epiclon EXA-1514 等雙酚 S 型環氧樹脂、日產化學工業(股)製的 TEPIC 等三聚異氰酸三環氧丙酯、三菱化學(股)製的商品名稱 YX-4000 等聯荏酚型環氧樹脂、三菱化學(股)製的商品名稱 YL-6056 等雙酚型環氧樹脂、三菱瓦斯化學(股)製的商品名稱 TETRAD-X、TETRAD-C、日本化藥(股)製的商品名稱 GAN、住友化學(股)製的商品名稱 ELM-120 等環氧丙胺型環氧樹脂。

【0037】本發明的接著劑組成物中之環氧樹脂(B)的含量，將接著劑組成物的非揮發成分整體設為 100 質量

%時，較佳為 1～50 質量%，進一步較佳為 10～40 質量%。若環氧樹脂的含量過少，則無法得到充分的熱硬化性，結果有接著劑組成物的耐熱性差之情況。若環氧樹脂的含量過多，則有接著劑組成物的柔軟性受損而接著強度降低、或因環氧樹脂所含之雜質而絕緣可靠性降低之虞。

【0038】

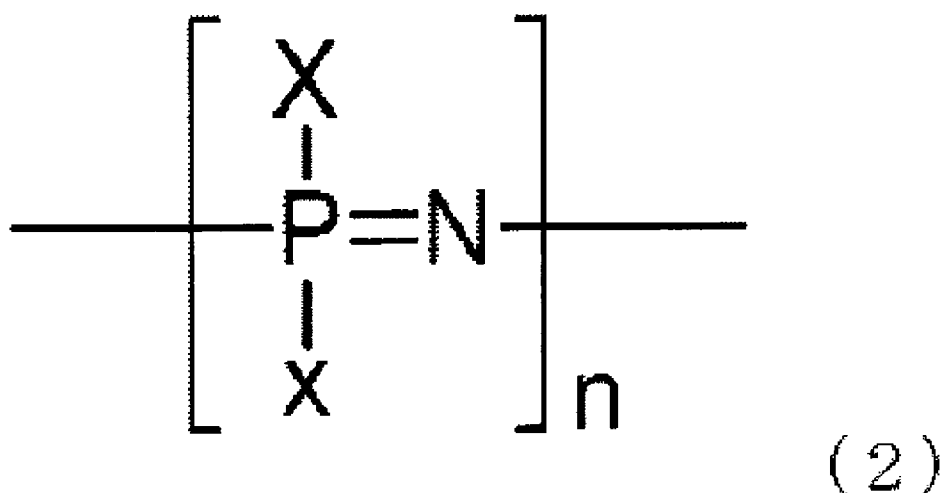
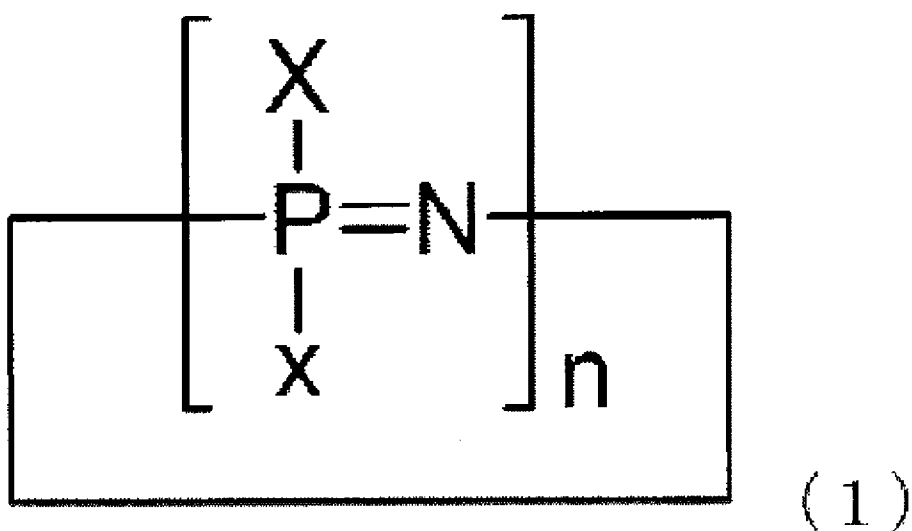
<阻 燃 劑>

本發明的接著劑組成物中，能夠基於賦予阻燃性之目的，添加阻燃劑。就本發明所使用之阻燃劑而言並無限制，但從環境角度來看較佳為非鹵素系。就非鹵素系阻燃劑而言，有氮系、金屬氫氧化物等阻燃劑，但在阻燃性的效果優異之點，較佳為磷系阻燃劑(E)。就磷系阻燃劑(E)而言，只要為結構中含有磷原子者則並未特別限定，但從耐水解性、耐熱性、低滲出性等點來看，較佳為次膦酸衍生物、膦氮烯系阻燃劑。此等單獨使用或組合 2 種以上使用亦無妨。本發明的接著劑組成物中之阻燃劑的含量，較佳為接著劑組成物的非揮發成分中 1～50 質量%，進一步較佳為 10～40 質量%。若阻燃劑的含量少則有無法得到充分的阻燃性之情況，又，若阻燃劑的含量多則有接著劑組成物的耐熱性、接著性、絕緣可靠性降低之虞。

【0039】就次膦酸衍生物而言，較佳為菲型的次膦酸衍生物，可列舉例如：9,10-二氫-9-氧雜-10 磷雜菲-10-氧化物(三光(股)製，商品名稱：HCA)、10-苺基-10-

氫 -9- 氧 雜 -10- 磷 雜 菲 -10- 氧化物 (三 光 (股) 製 , 商 品 名 稱 : BCA)、 10-(2,5- 二 羥 基 苯 基)-10H-9- 氧 雜 -10- 磷 雜 菲 -10- 氧化物 (三 光 (股) 製 , 商 品 名 稱 HCA-HQ)、 Olin 製 XZ-92741 等。

【 0040】 磷 氮 烯 系 阻 燃 劑 係 以 下 述 通 式 (1) 或 (2) 表 示 (式 中 , X 係 相 同 或 不 同 , 為 氫 、 羥 基 、 胺 基 、 烷 基 、 芳 基 、 苯 氧 基 、 烯 丙 基 、 氰 基 苯 氧 基 、 羥 基 苯 氧 基 等 , n 為 3 ~ 25 的 整 數)。



【 0041】 就 此 等 磷 氮 烯 系 阻 燃 劑 的 市 售 品 而 言 , 可

列舉例如：環狀苯氧基磷氮烯(大塚化學(股)製，商品名稱：SPB-100、SPE-100)、環狀氰基苯氧基磷氮烯(伏見製藥所(股)製，商品名稱：FP-300)、環狀羥基苯氧基磷氮烯(大塚化學(股)製，商品名稱：SPH-100)等。

【0042】就磷系阻燃劑(E)而言，較佳為將(i)不具有與環氧基反應之官能基之磷系阻燃劑，與(ii)具有與環氧基反應之官能基之磷系阻燃劑，尤其是具有2個以上與環氧基反應之官能基之磷系阻燃劑併用。(i)與(ii)的磷系阻燃劑的比例，以質量比計較佳為1：9～9：1，更佳為2：8～8：2。若(i)的磷系阻燃劑過多則有絕緣可靠性降低之虞，若(ii)的磷系阻燃劑過多則有接著性降低之情況。

【0043】(i)不具有與環氧基反應之官能基之磷系阻燃劑，在熱硬化時不會進入交聯結構，因此具有對熱硬化後的接著劑賦予柔軟性之作用。例如，前述環狀苯氧基磷氮烯(大塚化學(股)製，商品名稱：SPB-100、SPE-100)、環狀氰基苯氧基磷氮烯(伏見製藥所(股)製，商品名稱：FP-300)、10-苄基-10-氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(三光(股)製，商品名稱：BCA)、磷酸酯系(大八化學製，商品名稱：PX-200)等符合此類。(ii)具有與環氧基反應之官能基之磷系阻燃劑，因在熱硬化時會進入交聯結構，而具有抑制滲出同時使耐熱性不降低之作用。例如，前述環狀羥基苯氧基磷氮烯(大塚化學(股)製，商品名稱：SPH-100)、10-(2,5-二羥基苯基)-10-H-9-氧雜-10-鄰雜菲-10-氧化物(三光(股)製，商品名稱

HCA-HQ)、Olin 製 XZ-92741 等符合此類。此處，與環氧基反應之官能基為 1 個者，會成為交聯結構的末端，將網(ネットワーク)切斷，因此使(ii)的耐熱性不降低之效果有可能變得不充分。

【0044】除了上述磷系阻燃劑之外，在不損及阻燃性、焊接耐熱性、低滲出性之範圍，因應需要，單獨使用其他磷系阻燃劑或組合 2 種以上使用亦無妨。

【0045】

<其他成分>

於本發明的接著劑組成物中，能夠在不損及特性之範圍，添加用以使環氧樹脂(B)硬化之進一步硬化劑、用以促進環氧樹脂(B)與含醯亞胺基的樹脂的反應之硬化觸媒。就該硬化劑而言，只要為與環氧樹脂(B)反應之化合物則並無特別限制，可列舉例如：胺系硬化劑、具有酚性羥基之化合物、具有羧酸之化合物、具有酸酐之化合物等。此等硬化劑係用於調整環氧樹脂(B)與含醯亞胺基的樹脂的官能基當量。就硬化觸媒而言，只要為促進環氧樹脂(B)與含醯亞胺基的樹脂及上述硬化劑的反應者則並未特別限制，可列舉例如：四國化成工業(股)製 2MZ、2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZ 等咪唑衍生物；乙胍胺、苯甲胍胺等胍胺類；二胺基二苯基甲烷、間苯二胺、間萘

二胺、二胺基二苯基砒、二氰二胺、脲、脲衍生物、三聚氰胺、多元醯肼等多胺類；此等的有機酸鹽及/或環氧加成物；三氟化硼的胺錯合物；乙基二胺基-S-三吡啶、2,4-二胺基-S-三吡啶、2,4-二胺基-6-萘基-S-三吡啶等三吡啶衍生物類；三甲胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛胺、N-苄基二甲胺、吡啶、N-甲基咪啉、六(N-甲基)三聚氰胺、2,4,6-參(二甲基胺基酚)、四甲基胍、DBU(1,8-二氮雜雙環[5,4,0]-7-十一烯)、DBN(1,5-二氮雜雙環[4,3,0]-5-壬烯)等三級胺類；此等的有機酸鹽及/或四苯基硼酸鹽；聚乙烯基酚、聚乙烯基酚溴化物；三丁基膦、三苯基膦、參-2-氰基乙基膦等有機膦類；三正丁基(2,5-二羥基苯基)溴化磷、十六烷基三丁基氯化磷、四苯基硼酸四苯基磷等四級磷鹽類；苄基三甲基氯化銨、苯基三丁基氯化銨等四級銨鹽類；前述多羧酸酐；四氟硼酸二苯基碘鎢、六氟銻酸三苯基銻、六氟磷酸2,4,6-三苯基銻雜苯(2,4,6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート)、Irgacure 261(Ciba Specialty Chemicals(股)製)、Optomer SP-170(ADEKA(股)製)等光陽離子聚合觸媒；苯乙烯-馬來酸酐樹脂；異氰酸苯酯與二甲胺的等莫耳反應產物、甲仲苯基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯等有機多異氰酸酯與二甲胺的等莫耳反應產物等。此等硬化劑及硬化觸媒能夠單獨使用、或組合2種以上使用亦無妨。

【0046】本發明的接著劑組成物中，能夠基於接著性提升的目的，添加矽烷偶合劑。就其具體例而言，可

列舉：胺基矽烷、巯基矽烷、乙烯基矽烷、環氧基矽烷、甲基丙烯醯基矽烷、異氰酸酯矽烷、酮亞胺矽烷或者此等的混合物或者反應產物、或藉由此等與多異氰酸酯的反應而得到之化合物等。就這樣的矽烷偶合劑而言，可列舉例如：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基乙基二乙氧基矽烷、雙三甲氧基矽基丙胺、雙三乙氧基矽基丙胺、雙甲氧基二甲氧基矽基丙胺、雙乙氧基二乙氧基矽基丙胺、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基乙基二乙氧基矽烷等胺基矽烷； γ -巯基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巯基丙基三乙氧基矽烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -巯基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -巯基丙基乙基二乙氧基矽烷等巯基矽烷；乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 α -(2-甲氧基乙氧基)乙烯基矽烷等乙烯基矽烷； γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基二甲基乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等環氧基矽烷；3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等甲基丙烯醯基矽烷；異氰酸酯丙基三乙

氧基矽烷、異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷等異氰酸酯矽烷；酮亞胺化丙基三甲氧基矽烷、酮亞胺化丙基三乙氧基矽烷等酮亞胺矽烷。此等單獨使用 1 種、或併用 2 種以上亦無妨。此等矽烷偶合劑之中，環氧基矽烷因具有反應性的環氧基，而能夠與含醯亞胺基的樹脂反應，因此在耐熱性、耐濕熱性提升的點較佳。矽烷偶合劑的摻含量，將樹脂劑組成物的非揮發成分整體設為 100 質量 % 時，較佳為 0~3 質量 %，更佳為 0~2 質量 %。若摻含量超過上述範圍則有耐熱性降低之傾向。

【0047】本發明的接著劑組成物中，能夠在不損及本發明的效果之範圍，基於使焊接耐熱性提升之目的，添加有機填料、無機填料。就有機填料而言，可列舉：為耐熱性樹脂之聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等的粉末。又，就無機填料而言，可列舉例如：二氧化矽 (SiO_2)、氧化鋁 (Al_2O_3)、二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鉭 (Ta_2O_5)、氧化鋯 (ZrO_2)、氮化矽 (Si_3N_4)、鈦酸鋇 ($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)、碳酸鋇 (BaCO_3)、鈦酸鉛 ($\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$)、鋯鈦酸鉛 (PZT)、鋯鈦酸鉛鏤 (PLZT)、氧化鎵 (Ga_2O_3)、尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、莫來石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、滑石 ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、鈦酸鋁 ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)、含氧化釔的氧化鋯 ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)、矽酸鋇 ($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$)、氮化硼 (BN)、碳酸鈣 (CaCO_3)、硫酸鈣 (CaSO_4)、氧化鋅 (ZnO)、鈦酸鎂 ($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、硫酸鋇 (BaSO_4)、有機膨潤土、黏土、雲母、氫氧化鋁、氫氧化鎂、次膦酸金屬鹽等。其中，從分散的容易度、耐熱

性提升效果來看較佳為二氧化矽。此等單獨使用或組合二種以上使用亦無妨。又，此等有機填料及無機填料的添加量，相對於接著劑組成物的非揮發成分，較佳為 1 ~ 30 質量%，進一步較佳為 3 ~ 15 質量%。若有機填料、無機填料的添加量過多則有接著劑塗膜脆化之虞，若添加量過少則有無法得到充分的耐熱性提升的效果之虞。

【0048】

<撓性印刷配線板>

本發明的接著劑組成物適合撓性印刷配線板的用途。作為構成撓性印刷配線板之構件，本發明的接著劑組成物能夠使用於覆銅積層板、覆蓋薄膜、接著劑片。

【0049】本發明的覆銅積層板，其具有藉由本發明的接著劑組成物在絕緣性塑膠薄膜的至少單面貼合銅箔之構成。銅箔並未特別限制，能夠使用撓性印刷配線板以往使用之壓延銅箔、電解銅箔。

【0050】本發明的覆蓋薄膜，其具有積層由本發明的接著劑組成物構成之接著劑層與絕緣性塑膠薄膜而成之構成，尤其是具有絕緣性塑膠薄膜/接著劑層或絕緣性塑膠薄膜/接著劑層/保護薄膜的構成。所謂絕緣性塑膠薄膜，係指由聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、液晶聚合物(LCP)、氟樹脂、聚苯硫醚、聚醚砜、聚醚醚酮、聚芳醯胺、聚碳酸酯、聚芳酯等塑膠構成之厚度 1 ~ 200 μm 的薄膜，亦可積層選自此等之複數薄膜。保護薄膜只要可在不損及

接著劑的特性之情況下剝離則並無特別限制，可列舉例如：聚乙烯、聚丙烯、聚烯烴、聚酯、聚甲基戊烯、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚苯硫醚等塑膠薄膜、及將此等進行塗布聚矽氧或者氟化物或者其他脫模劑之處理而成之薄膜、將此等積層而成之紙、將有剝離性之樹脂進行含浸或者塗布而成之紙等。

【0051】本發明的接著劑片，其具有積層由本發明的接著劑組成物構成之接著劑層、與可剝離的保護薄膜而成之構成，尤其是具有保護薄膜/接著劑層或保護薄膜/接著劑/保護薄膜的構成。有時亦會在接著劑層之中設置絕緣性塑膠薄膜層。接著劑片亦能夠使用於多層印刷基板。

【0052】上述任一用途中，皆將本發明的接著劑組成物的溶液，在成為基材之絕緣性塑膠薄膜或者銅箔上進行塗布、溶劑乾燥，並與被黏體進行熱壓著、熱硬化處理來使用。又，有時亦基於調整熱壓著時的接著劑的流動性之目的，在溶劑乾燥後進行加熱處理，使含醯亞胺基的樹脂與硬化劑部分反應。又，將熱壓著前的狀態稱為 B 階段。

【0053】上述任一用途中，皆要求在熱硬化後有耐熱性、接著性、柔軟性、絕緣性，較佳為具有阻燃性。又，覆蓋薄膜及接著劑片中，一般在 B 階段狀態進行捲繞、保存、切割、衝孔等加工，亦需要在 B 階段狀態的柔軟性。另一方面，覆銅積層板中，一般在 B 階段狀態形成後立刻進行熱壓著及熱硬化，在 B 階段狀態的柔軟

性並未被要求要像覆蓋薄膜及接著劑片那麼高。使用了本發明的接著劑之覆蓋薄膜及接著劑片具有在 B 階段狀態的高流動性與熱硬化後的高絕緣性，使用了其之撓性印刷配線板能夠對應於線路寬度及線路間隔為數 $\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 左右的細間距圖案，又，亦能夠對應於線路高度相對於線路寬度之比(高寬比)大且線路間隔窄的線圈用的撓性印刷配線板。

[實施例]

【0054】以下，藉由實施例實證本發明的效果，但本發明並未限定於此等。此外，實施例中的特性的評價係利用以下方法進行。

【0055】

(接著性的評價方法)

以乾燥後的厚度成為 $20\mu\text{m}$ 的方式，將接著劑組成物的溶液塗布於聚醯亞胺薄膜(鐘化製 Apical 12.5NPI)，在 140°C 以熱風乾燥機使其乾燥 3 分鐘，得到 B 階段狀態的樣品。將此 B 階段樣品的接著劑塗布面與銅箔(JX 日礦日石製 BHY 厚度 $18\mu\text{m}$)的光澤面重合，設置於壓製機，從室溫開始升溫，達到 180°C 後以 60 分鐘 $\times 30\text{Kg}/\text{cm}^2$ 進行熱壓著。針對熱壓著後的樣品，使用拉伸試驗機(島津製 Autograph AG-X plus)在 25°C 的環境下將聚醯亞胺薄膜沿 180° 的方向以 $50\text{mm}/\text{分鐘}$ 的速度剝離，測定接著強度，依照以下評價基準評價接著性。

(評價基準)

◎：接著強度為 $0.7\text{N}/\text{mm}$ 以上

○：接著強度為 0.5N/mm 以上且小於 0.7N/mm

×：接著強度小於 0.5N/mm

【0056】

(阻燃性的評價方法)

與接著性的評價方法相同地製作 B 階段樣品，將接著劑塗布面與聚醯亞胺薄膜(鐘化製 Apical 12.5NPI)以 $180^{\circ}\text{C} \times 60$ 分鐘進行熱壓著。針對熱壓著後的樣品，依據 UL-94VTM 規格，依照以下評價基準評價阻燃性。

(評價基準)

○：滿足 VTM-0

×：不滿足 VTM-0

【0057】

(絕緣可靠性-1 的評價方法)

與接著性的評價方法相同地製作 B 階段樣品，在以銅箔形成為線路寬度 L 與線路間隔 S 為 $L/S=50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$ 的梳型線路圖案之聚醯亞胺製的印刷基板上，以 $180^{\circ}\text{C} \times 60$ 分鐘進行熱壓著。之後，在溫度 85°C 、濕度 85% 的環境下，施加 50V 的電壓 1000 小時，依照以下評價基準評價絕緣可靠性。

(評價基準)

○：1000 小時後的電阻值為 $5 \times 10^8 \Omega$ 以上，無樹枝狀晶體的產生

×：1000 小時後的電阻值小於 $5 \times 10^8 \Omega$ 、或產生樹枝狀晶體

(絕緣可靠性-2 的評價方法)

絕緣可靠性-2 係使梳型線路圖案的 L/S 變得比絕緣可靠性-1 更窄而使條件變得嚴格之評價方法。

與絕緣可靠性-1 的評價相同地製作 B 階段樣品，在以半加成法形成線路之 $L/S=10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ 的梳型線路圖案上，以 $180^{\circ}\text{C}\times 60$ 分鐘進行熱壓著。之後，在溫度 85°C 、濕度 85% 的環境下，施加 50V 的電壓 500 小時，依照以下評價基準評價絕緣可靠性。

(評價基準)

◎：500 小時後的電阻值為 $1\times 10^8\Omega$ 以上，無樹枝狀晶體的產生

○：500 小時後的電阻值為 $1\times 10^8\Omega$ 以上，但稍微產生樹枝狀晶體

×：500 小時內絕緣破壞

【0058】

(焊接耐熱性的評價方法)

與接著性的評價方法相同地製作熱壓著後的樣品，切成 20mm 見方，在 280°C 或者 300°C 的焊接浴中使聚醯亞胺薄膜面朝上並使其漂浮 1 分鐘，依照以下評價基準評價焊接耐熱性。

(評價基準)

◎：在 280°C 及 300°C 的任一溫度皆無膨脹、剝離的發生

○：在 280°C 無膨脹、剝離的發生，在 300°C 發生膨脹或剝離

×：在 280°C 發生膨脹或剝離

【 0059 】

(含醯亞胺基的樹脂(A1)的製造例)

在具備攪拌機、冷卻管、氮導入管及溫度計之四頸的可分離燒瓶中，添加 30 莫耳份的偏苯三甲酸酐、20 莫耳份的 BPADA、50 莫耳份的二聚物酸、100 莫耳份的二苯基甲烷二異氰酸酯及作為聚合溶劑的 N-甲基-2-吡咯啉酮以使脫碳酸後的樹脂成分的濃度成為 40 質量%，在氮氣下升溫至 100℃並使其反應 2 小時，進一步升溫至 150℃並使其反應 5 小時。之後，以樹脂成分的濃度成為 30 質量%的方式添加作為稀釋溶劑的環己酮進行稀釋，得到含醯亞胺基的樹脂(A1)的溶液。

【 0060 】

(含醯亞胺基的樹脂(A2)～(A12)的製造例)

以成為表 1 所示之樹脂組成的方式變更原料及溶劑的種類及量，除此以外，以與含醯亞胺基的樹脂 1 相同的方法，製作含醯亞胺基的樹脂(A2)～(A12)的溶液。

【 0061 】表 1 所使用之原料的詳細內容如下。

二聚物酸：Croda 製 PRIPOL1013

氫化二聚物酸：Croda 製 PRIPOL1009

BPADA：富士軟片和光純藥工業股份有限公司製
4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐

ODPA：東京化成工業製 氧二鄰苯二甲酸二酐

TMEG：新日本理化股份有限公司製 乙二醇雙脫水偏苯三甲酸酯

TMPG：Trylead Chemical 製 丙二醇雙脫水偏苯三

甲 酸 酯

TMA：富士軟片和光純藥工業股份有限公司製 偏
苯三甲酸酐

NBR：HUNTSMAN 製 CTBN1300×13NA，兩末端具
有羧基之丙烯腈-丁二烯橡膠

MDI：富士軟片和光純藥工業股份有限公司製 二
苯基甲烷二異氰酸酯

TDI：東京化成工業製 甲仲苯基二異氰酸酯

ToDI：日本曹達製 聯鄰甲苯胺二異氰酸酯

NMP：富士軟片和光純藥工業股份有限公司製 N-
甲基-2-吡咯啉酮

DMAc：富士軟片和光純藥工業股份有限公司製
N,N-二甲基乙醯胺

【 0062 】 [表 1]

		含鹽亞胺基的樹脂											
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
樹脂組成 (莫耳%)	二聚物酸	50	40		70	20	40	50	40	50		70	
	氫化二聚物酸			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								
聚合溶劑	NMP	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
	DMAc									○			
稀釋溶劑	環己酮	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
	甲苯									○			

【 0063 】

<實施例 1>

混合以固體含量計 55 質量份的含醯亞胺基的樹脂 (A1) 的溶液、以固體含量計 25 質量份的 jER828 (環氧樹脂 (B))、以固體含量計 10 質量份的 BCA (磷系阻燃劑 (E)) 及以固體含量計 6 質量份的 ZX-92741 (磷系阻燃劑 (E))，製作接著劑組成物。此外，針對 jER828、BCA 及 ZX-92741，事先製備固體含量 30 質量%的二甲基乙醯胺溶液來使用。針對得到之接著劑組成物，實施接著性、阻燃性、絕緣可靠性及焊接耐熱性的各評價。將結果示於表 2。

【 0064 】

<實施例 2～13、比較例 1～3>

以成為表 2 所示之接著劑組成物配方的方式變更含醯亞胺基的樹脂 (A)、環氧樹脂 (B) 及磷系阻燃劑 (E) 的種類及量，除此以外，與實施例 1 相同地進行以製作接著劑組成物。此外，針對環氧樹脂 (B) 及磷系阻燃劑 (E)，事先製備固體含量 30 質量%的二甲基乙醯胺溶液來使用。針對得到之接著劑組成物，實施接著性、阻燃性、絕緣可靠性及焊接耐熱性的各評價。將結果示於表 2。

【 0065 】表 2 所使用之環氧樹脂 (B) 及磷系阻燃劑 (E) 的詳細內容如下。

jER828：三菱化學製環氧樹脂 (雙酚型環氧樹脂 環氧當量 189g/eq)

jER152：三菱化學製環氧樹脂 (苯酚酚醛清漆型環

氧樹脂 環氧當量 177g/eq)

jER1001：三菱化學製環氧樹脂(雙酚型環氧樹脂
環氧當量 475g/eq)

BCA：10-苄基-9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧
化物

HCA：9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物

ZX-92741：Olin 製，具有 2 個酚性羥基之磷酚化合物

【 0066 】 [表 2]

接著劑組成物的配方 (固體含量質量%)		實施例													比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
含醯亞胺基的樹脂 (A)	A1	55									65	55	55	55			
	A2		55														
	A3			55													
	A4				55												
	A5					55											
	A6						55										
	A7							55									
	A8								55								
	A9									55							
	A10														55		
	A11															55	
	A12																55
環氧樹脂(B)	jER828	25	25	25	25	25	25	25	25	25	15		25	15	25	25	25
	jER152											25					
	jER1001													10			
磷系 阻燃劑 (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
評價結果	接著性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×	○	◎
	阻燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	絕緣可靠性-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	絕緣可靠性-2	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	◎	○	◎	○	○	○	○	×
	焊接耐熱性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	×	◎

【0067】從表 2 可得知，滿足本發明的要件之實施例 1～13 的接著劑組成物，能夠同時展現優異的接著性、高絕緣可靠性及焊接耐熱性。相對於此，比較例 1 中含醯亞胺基的樹脂不具有作為構成單元之二聚物酸，因此作為接著劑的柔軟性不足而無法滿足接著性。比較例 2 中，含醯亞胺基的樹脂不具有作為構成單元之具有酯基或醚基之酸二酐化合物，因此焊接耐熱性差。比較例 3 中，含醯亞胺基的樹脂不具有作為構成單元之二聚物酸，而使用了丙烯腈-丁二烯橡膠(NBR)作為原料來代替，因此受到 NBR 中的腈所致之吸濕的影響而絕緣可靠性差。

[產業上利用之可能性]

【0068】本發明的接著劑組成物係接著性、絕緣可靠性、焊接耐熱性優異，因此適於覆蓋薄膜、接著劑片、覆銅積層板等。從而，本發明在該業界中極為有用。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種接著劑組成物，其係含有含醯亞胺基的樹脂(A)及環氧樹脂(B)之接著劑組成物，其中，該含醯亞胺基的樹脂(A)具有作為構成單元之具有酯基或醚基之酸二酐化合物(C)、及二聚物酸(D)。

【請求項 2】如請求項 1 之接著劑組成物，其中，該酸二酐化合物(C)係烷二醇雙脫水偏苯三甲酸酯。

【請求項 3】如請求項 1 之接著劑組成物，其中，該酸二酐化合物(C)係 4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸二酐或氧二鄰苯二甲酸二酐。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之接著劑組成物，其中，將構成該含醯亞胺基的樹脂(A)之全部多羧酸成分量設為 100 莫耳 % 時，該酸二酐化合物(C)及該二聚物酸(D)的共聚量分別為 1~80 莫耳 % 的範圍。

【請求項 5】如請求項 1 至 3 中任一項之接著劑組成物，其進一步含有磷系阻燃劑(E)。

【請求項 6】一種覆銅積層板，其係在絕緣性塑膠薄膜的至少單面，隔著如請求項 1 至 3 中任一項之接著劑組成物地積層銅箔而成。

【請求項 7】一種覆蓋薄膜，其係積層由如請求項 1 至 3 中任一項之接著劑組成物構成之接著劑層與絕緣性塑膠薄膜而成。

【請求項 8】一種接著劑片，其係積層由如請求項 1 至 3 中任一項之接著劑組成物構成之接著劑層、與可剝離的保護薄膜而成。

【請求項 9】一種撓性印刷配線板，其具有由如請求項 1 至 3 中任一項之接著劑組成物構成之層。