



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105295824 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201510744806.6

(22)申请日 2008.05.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105295824 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据
2007-134415 2007.05.21 JP

(62)分案原申请数据
200880016734.1 2008.05.20

(73)专利权人 日立化成株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 中村成宏 伊藤敏彦 满生要一郎

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 白丽 陈建全

(51)Int.Cl.
C09J 179/08(2006.01)
C09J 163/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 1582318 A,2005.02.16,
CN 1654539 A,2005.08.17,

审查员 徐晶

权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

粘接剂组合物及使用了该粘接剂组合物的
粘接膜

(57)摘要

本发明为一种热固化性粘接剂组合物,其含有(A)溶解于有机溶剂中的改性聚酰胺酰亚胺树脂、(B)热固化性树脂和(C)固化剂或固化促进剂。

1. 一种热固化性粘接剂组合物,其含有:

(A) 溶解于有机溶剂中的改性聚酰胺酰亚胺树脂;

(B) 热固化性树脂;和

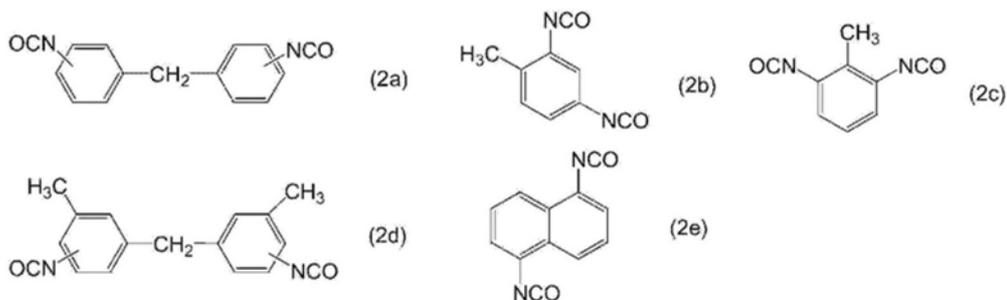
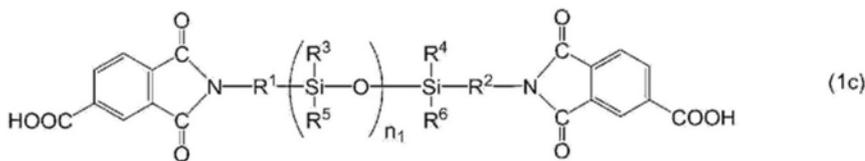
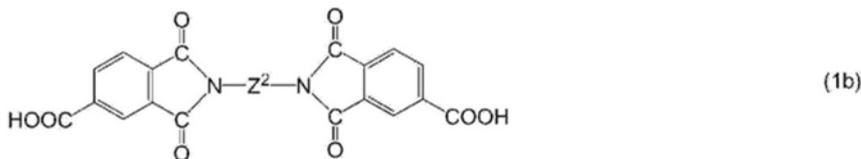
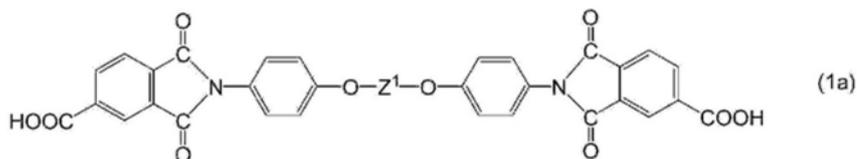
(C) 固化剂或固化促进剂,

其中,所述热固化性树脂含有二环戊二烯型环氧树脂,

所述改性聚酰胺酰亚胺树脂是使二酰亚胺二羧酸混合物与芳香族二异氰酸酯反应而获得的树脂,所述二酰亚胺二羧酸混合物由下述通式(1a)所示的二酰亚胺二羧酸、下述通式(1b)所示的二酰亚胺二羧酸以及下述通式(1c)所示的二酰亚胺二羧酸构成,所述芳香族二异氰酸酯由下述化学式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)或(2e)表示,

相对于所述改性聚酰胺酰亚胺树脂100重量份,含有5~80重量份的所述热固化性树脂,

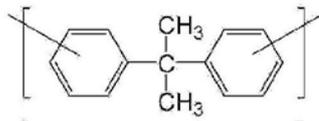
作为所述固化剂或所述固化促进剂,含有酚醛树脂、胺类及咪唑类,



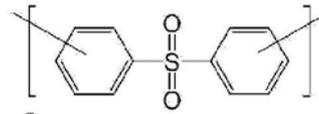
式(1a)中, Z^1 表示下述通式(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)或(18)所示的2价有机基团;

式(1b)中, Z^2 表示下述通式(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)或(27)所示的2价有机基团;

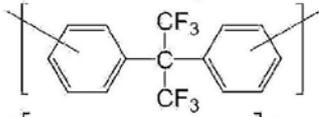
式(1c)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示2价的有机基团, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基或碳原子数为6~18的芳基, n_1 表示1~50的整数;



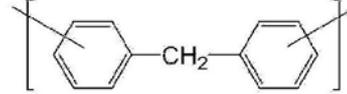
(11)



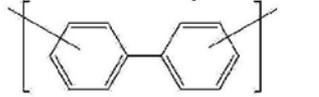
(12)



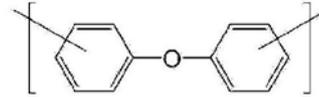
(13)



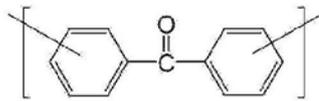
(14)



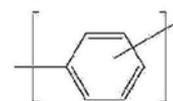
(15)



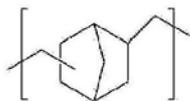
(16)



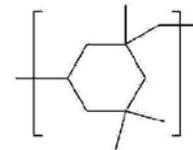
(17)



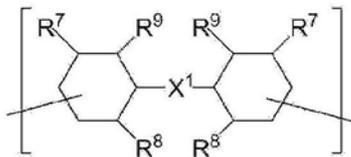
(18)



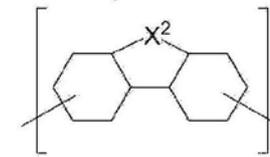
(21)



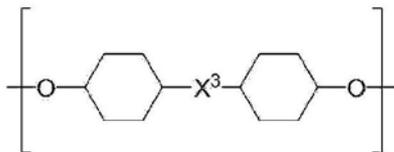
(22)



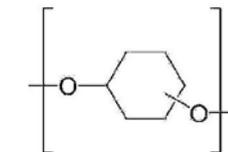
(23)



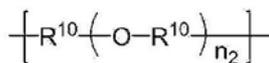
(24)



(25)



(26)



(27)

式 (23) 中, X^1 表示碳原子数为 1~3 的脂肪族烃基、碳原子数为 1~3 的卤代脂肪族烃基、磺酰基、氧基、羰基或单键, R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地表示氢原子、羟基、甲氧基、甲基或卤代甲基;

式 (24) 中, X^2 表示碳原子数为 1~3 的脂肪族烃基、碳原子数为 1~3 的卤代脂肪族烃基、磺酰基、氧基或羰基;

式 (25) 中, X^3 表示碳原子数为 1~3 的脂肪族烃基、碳原子数为 1~3 的卤代脂肪族烃基、磺酰基、氧基、羰基或单键;

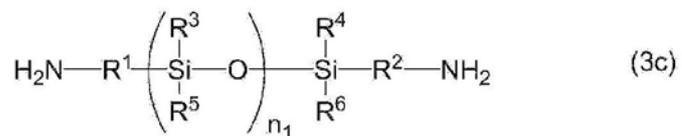
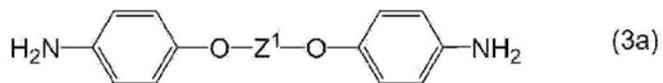
式 (27) 中, R^{10} 表示亚烷基, n_2 表示 1~70 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的粘接剂组合物, 其中, 通过加热进行固化, 从而形成玻璃化转变温度为 100~260°C 的固化物。

3. 根据权利要求 1 所述的粘接剂组合物, 其中, 所述改性聚酰胺酰亚胺树脂具有聚硅氧烷链。

4. 根据权利要求 1 所述的粘接剂组合物, 其中, 所述二酰亚胺二羧酸混合物是通过使含有下述通式 (3a) 所示的二胺、下述通式 (3b) 所示的二胺以及下述通式 (3c) 所示的二胺的二胺混合物与偏苯三酸酐反应而获得的,

所述通式 (3c) 所示的二胺的胺当量为 700~900g/mol,



5. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,其中,所述热固化性树脂仅含有二环戊二烯型环氧树脂。

6. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,其中,所述芳香族二异氰酸酯的量相对于1摩尔的所述二酰亚胺二羧酸混合物为1.1~1.3摩尔。

7. 一种粘接膜,其具备支撑体膜和粘接层,该粘接层形成于所述支撑体膜上且由权利要求1~6任一项所述的粘接剂组合物构成。

粘接剂组合物及使用了该粘接剂组合物的粘接膜

[0001] 本申请是申请日为2008年5月20日、发明名称为“粘接剂组合物及使用了该粘接剂组合物的粘接膜”的中国申请号为200880016734.1的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及粘接剂组合物及使用了该粘接剂组合物的粘接膜。

背景技术

[0003] 近年来,随着各种电子设备的小型化、轻量化的急速发展,电子部件的搭载密度也逐渐增高,其所使用的各种电子部件及材料所要求的特性也开始多样化。特别是印刷配线板,对其配线占有面积小、配线密度增高,多层配线板化(组合配线板)、挠性配线板化(FPC)等的要求也日益增高。这些印刷配线板使用各种粘接剂或粘接膜来制造。作为粘接剂使用的树脂中主要可举出环氧树脂、丙烯酸树脂等。但是,这些树脂均未充分地满足耐热性及电绝缘性等特性。

[0004] 作为具有耐热性及电绝缘性的粘接剂组合物,众所周知使用聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂等。

[0005] 专利文献1:日本特开平11-217503号公报

[0006] 但是,以往的使用了聚酰胺酰亚胺树脂的粘接剂组合物在长期放置于高温或高温高湿环境下后,并不一定获得充分的粘接性及耐热性。

发明内容

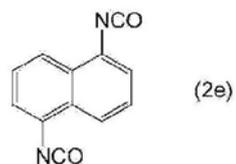
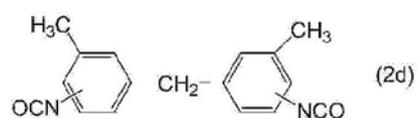
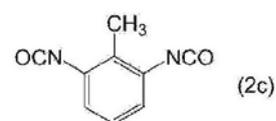
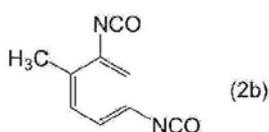
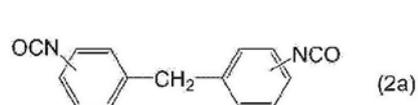
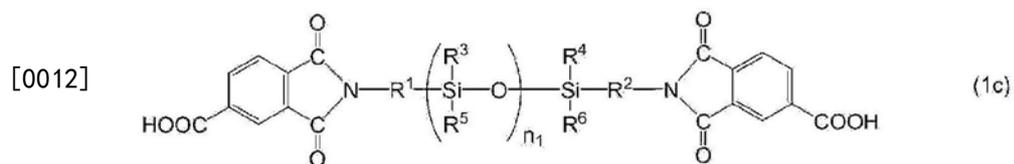
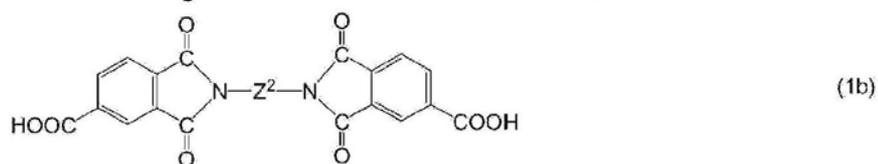
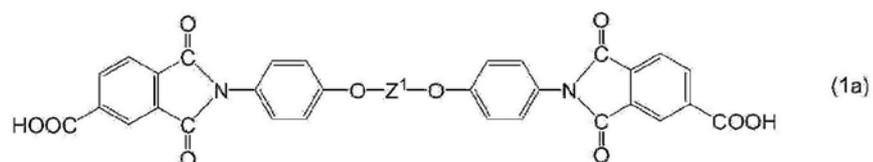
[0007] 本发明鉴于上述事实而完成,其目的在于提供一种在长期放置于高温或高温高湿环境下后也可维持优异的粘接性及耐热性的粘接剂组合物。

[0008] 本发明的粘接剂组合物为含有(A)溶解于有机溶剂中的改性聚酰胺酰亚胺树脂、(B)热固化性树脂和(C)固化剂或固化促进剂的热固化性粘接剂组合物。

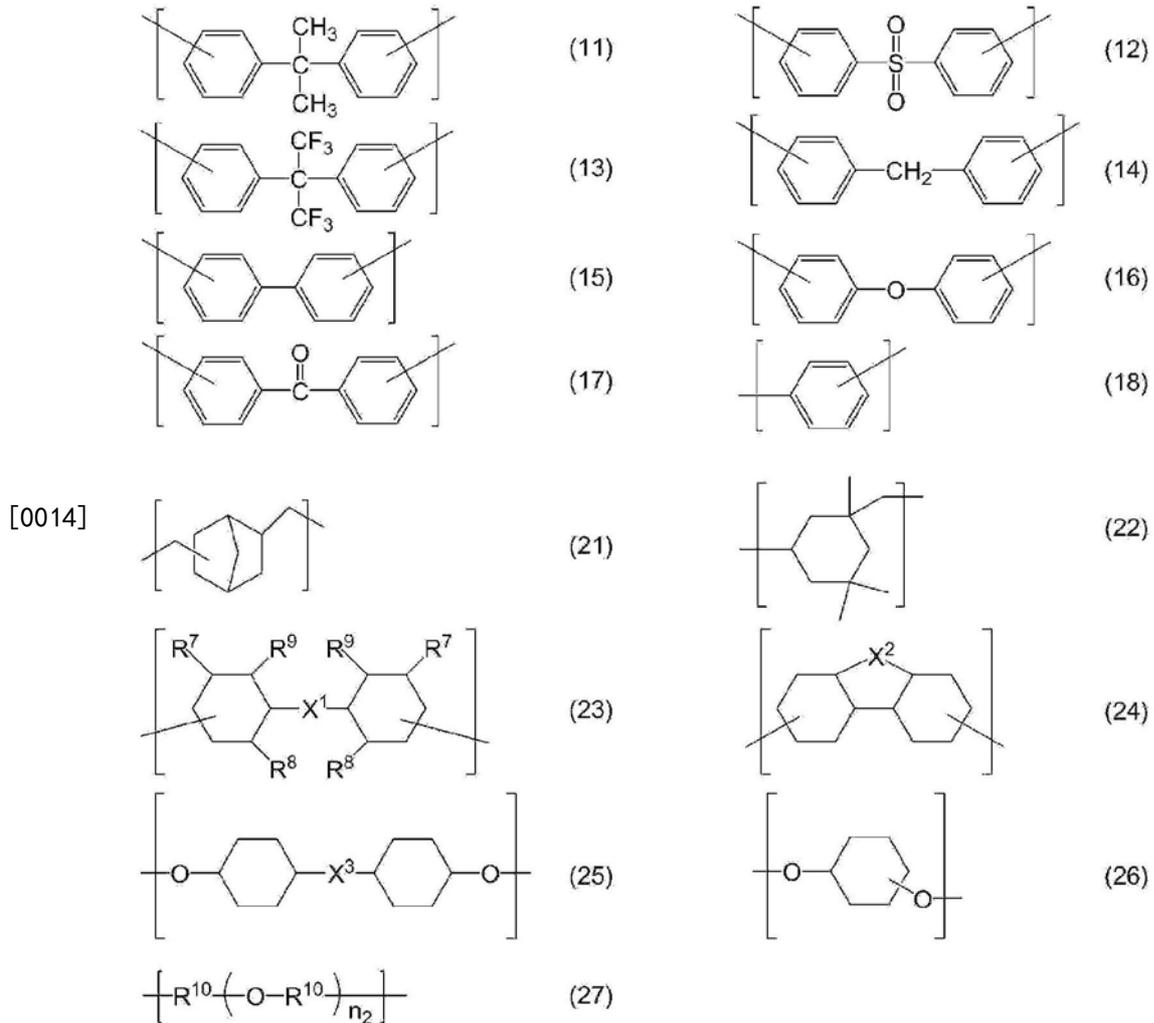
[0009] 本发明的发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现通过使粘接剂组合物具有上述组成,在长期放置于高温或高温高湿环境下后也可维持优异的粘接性及耐热性。

[0010] 本发明的粘接剂组合物优选通过加热进行固化,从而形成玻璃化转变温度为100~260℃的固化物。上述改性聚酰胺酰亚胺树脂优选具有聚硅氧烷链。本发明的粘接剂组合物优选相对于100重量份的改性聚酰胺酰亚胺树脂含有5~100重量份的热固化性树脂。

[0011] 上述改性聚酰胺酰亚胺树脂优选为使含有下述通式(1a)所示的二酰亚胺二羧酸、下述通式(1b)所示的二酰亚胺二羧酸以及下述通式(1c)所示的二酰亚胺二羧酸的二酰亚胺二羧酸混合物与由下述化学式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)或(2e)所示的芳香族二异氰酸酯反应而获得的树脂。



[0013] 式(1a)和(3a)中, Z^1 表示下述通式(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)或(18)所示的2价有机基团,式(1b)和(3b)中, Z^2 表示下述通式(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)或(27)所示的2价有机基团,式(1c)和(3c)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示2价的有机基团, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基或碳原子数为6~18的芳基, n_1 表示1~50的整数。



[0015] 式(23)中, X^1 表示碳原子数为1~3的脂肪族烃基、碳原子数为1~3的卤代脂肪族烃基、磺酰基、氧基、羰基或单键, R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地表示氢原子、羟基、甲氧基、甲基或卤代甲基, 式(24)中, X^2 表示碳原子数为1~3的脂肪族烃基、碳原子数为1~3的卤代脂肪族烃基、磺酰基、氧基或羰基, 式(25)中, X^3 表示碳原子数为1~3的脂肪族烃基、碳原子数为1~3的卤代脂肪族烃基、磺酰基、氧基、羰基或单键, 式(27)中, R^{10} 表示亚烷基, n_2 表示1~70的整数。

[0016] 上述通式(1a)具有3个以上的芳香环、上述通式(1b)具有脂肪族基团或脂环结构、上述通式(1c)具有聚硅氧烷链。因此, 改性聚酰胺酰亚胺树脂骨架中以一定的组合具有作为软链段的脂肪族单元、脂环式单元或硅氧烷单元和由芳香族二异氰酸酯衍生的作为硬链段的芳香族单元。本发明的发明人推测到通过它们的组合, 粘接剂组合物可在固化后或在至少部分地形成交联结构后形成微相分离结构, 由于该微相分离结构的存在, 可以发挥粘接剂组合物中的特异性的应力松弛作用。通过该特异性的应力松弛作用, 粘接剂组合物即便在常态以及高温或高温高湿环境下长时间放置后, 也可获得优异的粘接剂。

[0017] 热固化性树脂优选含有具有2个以上的环氧基和脂环基的环氧树脂。

[0018] 本发明的粘接膜具备支撑体膜和形成于该支撑体膜上且由粘接组合物构成的粘接层。

[0019] 根据本发明, 可以提供即便在高温或高温高湿环境下长期放置后也可维持优异的

粘接性和耐热性的粘接剂组合物。另外,根据本发明,可以减少对环境和人体造成影响的有机溶剂的使用,同时还可以降低生产成本。

附图说明

[0020] 图1为表示本发明的粘接膜一个实施方式的剖面图。

[0021] 符号说明

[0022] 1 粘接膜、2 粘接层、3 支撑体膜。

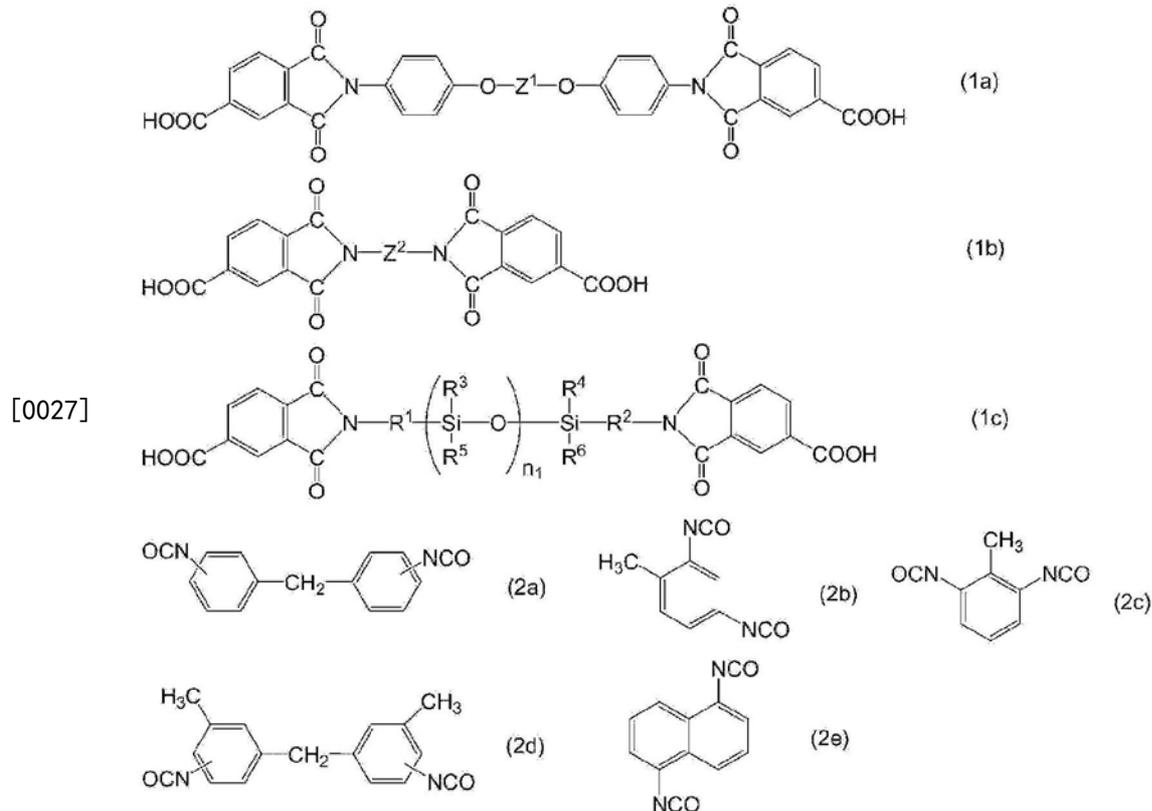
具体实施方式

[0023] 以下参照附图详细地说明本发明的优选实施方式。另外,附图的说明中相同的要件带有相同的符号,并省略重复的说明。另外,为了图示上的方便,附图的尺寸比例也不一定与说明的一致。

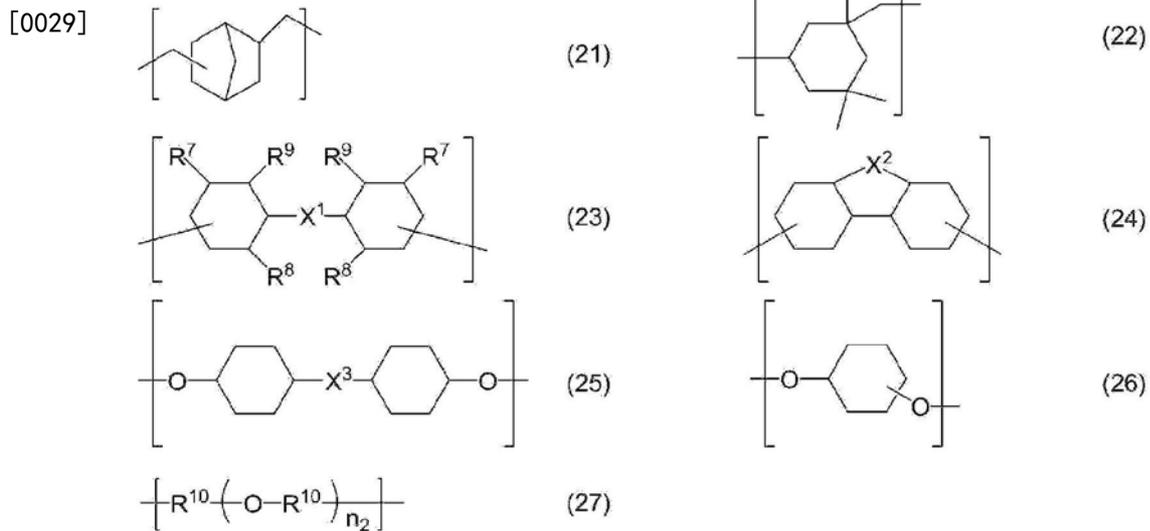
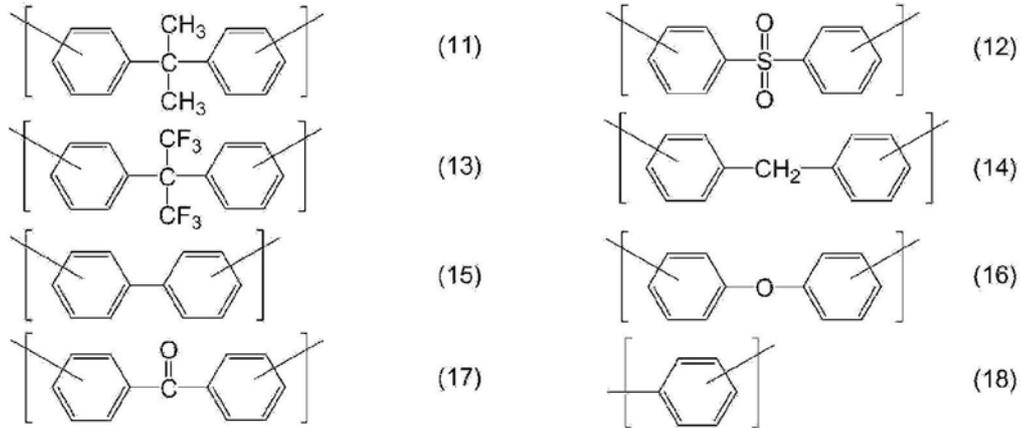
[0024] 本发明的粘接剂组合物含有(A)溶解于有机溶剂中的改性聚酰胺酰亚胺树脂、(B)热固化性树脂和(C)固化剂或固化促进剂。由此,即便在高温或高温高湿环境下长期放置后也可维持优异的粘接性和耐热性。

[0025] 本发明的粘接剂组合物优选通过加热进行固化,从而形成玻璃化转变温度为100~260°C的固化物。更优选该玻璃化转变温度为120~200°C。

[0026] 改性聚酰胺酰亚胺树脂例如通过使含有下述通式(1a)所示的二酰亚胺二羧酸、下述通式(1b)所示的二酰亚胺二羧酸以及下述通式(1c)所示的二酰亚胺二羧酸的二酰亚胺二羧酸混合物与由下述化学式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)或(2e)所示的芳香族二异氰酸酯反应而获得。

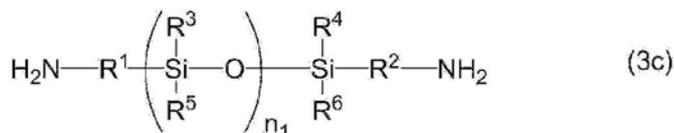
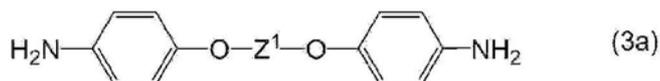


[0028] 式(1a)和(3a)中, Z^1 表示下述通式(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)或(18)所示的2价有机基团,式(1b)和(3b)中, Z^2 表示下述通式(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)或(27)所示的2价有机基团,式(1c)和(3c)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示2价的有机基团, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基或碳原子数为6~18的芳基, n_1 表示1~50的整数。



[0030] 式(23)中, X^1 表示碳原子数为1~3的脂肪族烃基、碳原子数为1~3的卤代脂肪族烃基、磺酰基、氧基、羰基或单键, R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地表示氢原子、羟基、甲氧基、甲基或卤代甲基,式(24)中, X^2 表示碳原子数为1~3的脂肪族烃基、碳原子数为1~3的卤代脂肪族烃基、磺酰基、氧基或羰基,式(25)中, X^3 表示碳原子数为1~3的脂肪族烃基、碳原子数为1~3的卤代脂肪族烃基、磺酰基、氧基、羰基或单键,式(27)中, R^{10} 表示亚烷基, n_2 表示1~70的整数。

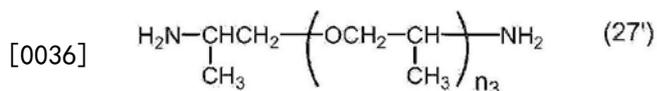
[0031] 上述二酰亚胺二羧酸混合物例如通过使含有下述通式(3a)所示的二胺、下述通式(3b)所示的二胺以及下述通式(3c)所示的二胺的二胺混合物与偏苯三酸酐反应而获得。



[0033] 作为具有3个以上芳香环的上述通式(3a)所示的二胺的具体例子,可以举出2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(以下简记为“BAPP”)、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯等。这些物质可单独使用或2种以上组合使用。其中,从维持改性聚酰胺酰亚胺树脂的特性平衡的观点以及低成本化的观点出发,特别优选BAPP。

[0034] 作为上述通式(3b)所示的二胺的具体例子,可以举出聚氧丙烯二胺、聚氧乙烯二胺等聚氧化烯二胺、丙二胺、己二胺等亚烷基二胺、以及2,2-双[4-(4-氨基环己基氧基)环己基]丙烷、双[4-(3-氨基环己基氧基)环己基]砜、双[4-(4-氨基环己基氧基)环己基]砜、2,2-双[4-(4-氨基环己基氧基)环己基]六氟丙烷、双[4-(4-氨基环己基氧基)环己基]甲烷、4,4'-双(4-氨基环己基氧基)二环己基、双[4-(4-氨基环己基氧基)环己基]醚、双[4-(4-氨基环己基氧基)环己基]酮、1,3-双(4-氨基环己基氧基)苯、1,4-双(4-氨基环己基氧基)苯、2,2'-二甲基二环己基-4,4'-二胺、2,2'-双(三氟甲基)二环己基-4,4'-二胺、2,6,2',6'-四甲基二环己基-4,4'-二胺、5,5'-二甲基-2,2'-磺酰基-二环己基-4,4'-二胺、3,3'-二羟基二环己基-4,4'-二胺、(4,4'-二氨基)二环己基醚、(4,4'-二氨基)二环己基砜、(4,4'-二氨基环己基)酮、(3,3'-二氨基)二苯甲酮、(4,4'-二氨基)二环己基甲烷、(4,4'-二氨基)二环己基醚、(3,3'-二氨基)二环己基醚、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷等脂环式二胺。这些物质可单独使用或2种以上组合使用。

[0035] 其中,从提高粘接剂组合物的粘接性和强韧性的观点出发,特别优选下述通式(27')所示的聚氧丙烯二胺。



[0037] [式中, n_3 表示1~70的整数。]

[0038] 从提高粘接剂组合物的粘接性和强韧性的观点出发,上述通式(3b)所示的二胺的胺当量优选为50~5000g/mol、更优选为100~2000g/mol。

[0039] 上述通式(3b)所示的二胺可以由市售品获得。作为市售品,例如可以举出JEFFAMINE D-230(商品名、サンテクノケミカル株式会社制、胺当量为115)、JEFFAMINE D-400(商品名、サンテクノケミカル株式会社制、胺当量为200)、JEFFAMINE D-2000(商品名、サンテクノケミカル株式会社制、胺当量为1000)、JEFFAMINE D-4000(商品名、サンテクノケミカル株式会社制、胺当量为2000)。这些物质可以单独使用或2种以上组合使用。

[0040] 作为上述通式(3c)中的 R^1 和 R^2 所示的2价有机基团,例如可以举出亚甲基、亚乙基、亚丙基等亚烷基;亚苯基、亚甲苯基、亚二甲苯基等亚芳基。另外,作为上述通式(3c)中的碳原子数为1~20的烷基,例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基或它们的结构异构体。作为上述通式(3c)中的碳原子数为6~18的芳基,例如可以举出苯基、萘基、蒽基或菲基,还可被卤原子、氨基、硝基、氰基、巯基、烯丙基和碳原子数为1~20的烷基等取代。

[0041] 作为上述通式(3c)所示的二胺,可以由市售品获得。作为市售品,可以举出氨基改性硅油X-22-161AS(商品名、信越化学工业株式会社制、胺当量为450)、X-22-161A(商品名、信越化学工业株式会社制、胺当量为840)、X-22-161B(商品名、信越化学工业株式会社制、胺当量为1500)、BY16-853(商品名、Dow Corning Toray Silicone株式会社制、胺当量为650)、BY16-853B(商品名、Dow Corning Toray Silicone株式会社制、胺当量为2200)。这些物质可单独使用或2种以上组合使用。

[0042] 从提高改性聚酰胺酰亚胺树脂的粘接性的观点出发,上述通式(3c)所示的二胺的胺当量优选为400~1500g/mol、更优选为600~1100g/mol、进一步优选为700~900g/mol。从此观点出发,例如优选使用X-22-161A(商品名、信越化学工业株式会社制、胺当量为840)、X-22-161B(商品名、信越化学工业株式会社制、胺当量为1500)。

[0043] 作为本实施方式的芳香族二异氰酸酯,例如可以举出上述化学式(2a)所示的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(以下简称“MDI”)、上述化学式(2b)所示的2,4-甲苯二异氰酸酯、上述化学式(2c)所示的2,6-甲苯二异氰酸酯(以下将上述化学式(2b)或(2c)所示的二异氰酸酯简称为“TDI”)、上述化学式(2d)所示的2,4-甲苯二聚物、上述化学式(2e)所示的萘-1,5-二异氰酸酯。这些物质可以单独使用或2种以上组合使用。

[0044] 其中,从赋予粘接剂组合物以适当的挠性或者防止结晶化的观点出发,优选使用MDI。另外,除了上述芳香族二异氰酸酯之外,还可含有六甲撑二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六甲撑二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯。从提高耐热性的观点出发,相对于100摩尔的芳香族二异氰酸酯,优选使用5~10摩尔左右的脂肪族二异氰酸酯。

[0045] 下面,对用于使用上述原料来获得改性聚酰胺酰亚胺树脂的优选制造方法进行说明。首先,将含有分别由上述通式(3a)、(3b)和(3c)表示的二胺的二胺混合物和偏苯三酸酐(以下称作“TMA”)混合,然后添加非质子性极性溶剂。

[0046] 以二胺混合物的总量为100摩尔时,各自的混合比优选(3a)/(3b)/(3c)为(0.0~70.0)摩尔/(10.0~70.0)摩尔/(10.0~50.0)摩尔、更优选为(0.0~65.0)摩尔/(20.0~60.0)摩尔/(10.0~40.0)摩尔。当二胺没有以上述混合比混合时,具有发生翘曲或者导致改性聚酰胺酰亚胺树脂的分子量降低、使所得粘接膜的粘接性和强韧性降低的倾向。

[0047] TMA的配合量相对于1摩尔的二胺混合物优选为2.05~2.20摩尔,更优选为2.10~2.15摩尔。TMA的配合量不在该范围内时,具有反应后残存胺混合物或TMA、所得改性聚酰胺酰亚胺树脂的分子量降低的倾向。

[0048] 非质子性极性溶剂优选是与二胺混合物和TMA不发生反应的有机溶剂。具体地例如可举出二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、环丁砷或环己酮。这些物质可单独使用或2种以上组合使用。反应多在高温条件下进行,其中优

选使用沸点高的N-甲基-2-吡咯烷酮。改性聚酰胺酰亚胺树脂优选溶解于这些有机溶剂中。

[0049] 非质子性极性溶剂的使用量相对于二胺混合物和TMA的总量100重量份优选为10~80重量份、更优选为50~80重量份。其使用量小于10重量份时,具有TMA无法充分地溶解、二酰亚胺二羧酸的生成变得不利的倾向。另外,非质子性极性溶剂中所含的水分量优选为0.1~0.2重量份。水分量超过0.2重量份时,由于TMA发生水合而获得的偏苯三酸的存在,反应无法充分地进行,具有改性聚酰胺酰亚胺树脂的分子量降低的倾向。

[0050] 有机溶剂最终需要使其挥发,但由于是对环境或人产生影响的物质,因此其使用量越少越优选。另外,在使有机溶剂挥发时,为了寻求制造工序的缩短而利用加热等强行地除去,因此有机溶剂的使用量与制造成本也相关。本发明中,通过使用上述粘接剂组合物,可以减少有机溶剂的使用量。

[0051] 接着,一边将混合有上述原料的反应混合液加热至50~90℃,一边使二胺混合物与TMA反应0.2~1.5小时。然后,将能够与水共沸的芳香族烃以相对于非质子性极性溶剂为0.1~0.5的质量比投入反应混合液中,并加热至120~180℃。作为能够与水共沸的芳香族烃,例如可以举出甲苯或二甲苯等。其中,优选使用沸点较低且无害的甲苯。

[0052] 这样,获得含有上述通式(1a)~(1c)所示的二酰亚胺二羧酸的二酰亚胺二羧酸混合物。接着,在含有二酰亚胺二羧酸混合物的上述混合液中加入芳香族二异氰酸酯,一边加热至150~250℃、一边使其反应0.5~3小时,由此形成改性聚酰胺酰亚胺树脂。

[0053] 芳香族二异氰酸酯的配合量相对于1摩尔的二酰亚胺二羧酸混合物优选为1.05~1.50摩尔、更优选为1.1~1.3摩尔。该摩尔比小于1.05时,有改性聚酰胺酰亚胺树脂变为凝胶状的倾向;超过1.50时,有获得改性聚酰胺酰亚胺树脂的分子量降低的倾向。

[0054] 改性聚酰胺酰亚胺树脂的重均分子量优选为30000~300000、更优选为40000~200000、进一步优选为50000~100000。重均分子量小于30000时,有粘接膜的强度或挠性降低、粘性增大并且微层分离结构消失的倾向。重均分子量大于300000时,有粘接膜的挠性和粘接性降低的倾向。重均分子量利用凝胶渗透色谱法来测定,并通过使用标准聚苯乙烯制作的校正曲线换算得到。

[0055] 热固化性树脂是在固化剂或固化促进剂的存在下通过加热等发生固化的成分。热固化性树脂优选具有通过加热等能够与改性聚酰胺酰亚胺树脂骨架中的酰胺基反应的官能团。具体地例如可举出具有2个以上环氧基的环氧树脂、酚醛树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂。其中,从粘接性和处理性的观点出发,更优选环氧树脂。这些物质可以单独使用或2种以上组合使用。

[0056] 环氧树脂只要为液态并具有2个以上的环氧基即可,例如可以举出双酚A型、双酚F型。特别优选具有四氢二环戊二烯环等脂环基的环氧树脂(例如二环戊二烯型环氧树脂)。环氧树脂可以由市售品获得。作为市售品,例如可以举出Epikote 827(商品名、Yuka-Shell Epoxy株式会社制)、Epikote828(商品名、Yuka-Shell Epoxy株式会社制)、EPOMIK R140P(商品名、三井石油化学株式会社制)、EPOMIK R110(商品名、三井石油化学株式会社制)、YD127(商品名、东都化成株式会社制)、YD128(商品名、东都化成株式会社制)、YDF170(商品名、东都化成株式会社制)、甲酚酚醛清漆型环氧树脂N660、N670、N-680、N-695、N-673-80M、N-680-75M、N-690-75M(商品名、大日本油墨化学工业株式会社制)、萘型环氧树脂Epiclon HP4032、HP4032D(商品名、大日本油墨化学工业株式会社制)、二环戊二烯型环氧树脂

HP7200、HP7200L(商品名、大日本油墨化学工业株式会社制)。这些物质可以单独使用或2种以上组合使用。环氧树脂的环氧当量优选为150~4000、更优选为160~400。

[0057] 上述热固化性树脂的配合量相对于100重量份的改性聚酰胺酰亚胺树脂优选为5~100重量份、更优选为5~80重量份。该配合量小于5重量份时,有固化机能降低的倾向,超过100重量份时,有固化后的粘接剂特性降低的倾向。

[0058] 固化剂或固化促进剂是与热固化性树脂反应以使其固化的成分或者促进热固化性树脂固化的成分。固化剂或固化促进剂优选促进改性聚酰胺酰亚胺树脂与热固化性树脂的反应。使用环氧树脂作为热固化性树脂时,可以使用通常使用的公知的固化剂作为其固化剂,具体地例如可举出胺类、咪唑类、酚醛树脂(酚醛清漆树脂)。这些物质可单独使用或2种以上组合使用。作为上述胺类,例如可举出双氰胺、二氨基二苯基甲烷、脒基脒。这些物质可单独使用或2种以上组合使用。作为上述咪唑类,例如可举出2-乙基-4-甲基咪唑等烷基取代咪唑、苯并咪唑。这些物质可单独使用或2种以上组合使用。作为酚醛树脂的市售品,例如可使用PHENOLITE KA1160(商品名、大日本油墨化学工业株式会社制)、TD2131(商品名、大日本油墨化学工业株式会社制)。从提高粘接性和耐热性的观点出发,在使用环氧树脂作为热固化性树脂时,优选使用酚醛树脂作为固化剂。

[0059] 对于固化剂或固化促进剂的配合量,在为胺类的情况下,优选胺的活性氢的当量(胺当量)与环氧树脂的环氧基当量为彼此基本相等的量,在为咪唑的情况下,优选相对于100重量份的环氧树脂为0.1~2.0重量份。该配合量在小于0.1重量份时,有未固化的环氧树脂残留、交联后的树脂的玻璃化转变温度降低的倾向;超过2.0重量份时,有未反应的固化促进剂残留,有效时间、绝缘性等降低的倾向。

[0060] 一边参照图1一边说明粘接膜。图1为表示粘接膜的一个实施方式的剖面图。粘接膜1具备支撑体膜3和粘接层2。

[0061] 作为支撑体膜3,例如可以举出聚乙烯、聚氯乙烯等聚烯烃,聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯,聚碳酸酯、特氟隆(注册商标)膜、聚苯硫醚膜、液晶聚合物(例如VECSTAR(注册商标))的膜、脱模纸、铜箔、铝箔、SUS箔等金属箔。这些物质可单独使用或2种以上组合使用。另外,支撑体膜3的厚度优选为25~200 μm 。另外,单独取出粘接层2时,可以使用实施了脱模处理的支撑体膜3。

[0062] 粘接层2通过将本发明的粘接剂组合物的清漆涂布于支撑体膜3上进行加热干燥以除去溶剂而获得。将此时的加热条件设为使粘接剂组合物的反应率达到5~10%的条件。通常干燥温度优选设为120 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 。粘接层2的厚度优选为3~100 μm 、更优选为5~50 μm 。

[0063] 作为粘接膜1的形态,例如可举出按规定长度裁成的片状、辊状。从保存性、生产率及操作性的观点出发,优选在粘接膜1的表面进一步层叠保护膜并卷绕成辊状进行贮藏。上述保护膜与支撑体膜1相同,例如可以举出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯,聚碳酸酯、特氟隆(注册商标)膜、脱模纸。另外,保护膜的厚度更优选为20~100 μm 。进而,还可对保护膜实施消光处理、电晕处理、脱模处理。

[0064] 作为粘接膜的其他实施方式,可以使支撑体膜为聚酰亚胺膜,然后在聚酰亚胺膜的单面或两面上层叠上述粘接层。该粘接膜可以作为挠性印刷电路板用盖层膜、基底膜来使用。进而,还可通过按照与粘接层相接触的方式层叠金属箔等来形成挠性印刷电路基

板用基板等。

[0065] 印刷电路板用基板通过层叠绝缘性膜、粘接层和铜箔等金属膜而形成,可以在绝缘性膜上形成粘接层后层叠金属箔,也可以在金属箔上形成粘接层后层叠绝缘性膜。

[0066] 作为使用本发明的粘接剂组合物来形成印刷电路板用基板的方法,例如可以举出下述方法:在绝缘性膜上直接涂布粘接剂组合物的清漆后进行加热或者吹拂热风以干燥溶剂,从而形成粘接层,然后使用加热压制或加热辊装置将金属箔贴合在粘接层上。还可使用粘接膜来代替粘接剂组合物清漆。在使用粘接膜的情况下,当在绝缘层上层叠粘接层时,可以将粘接膜的支撑体膜除去后进行层叠,也可以层叠后将支撑体膜除去。

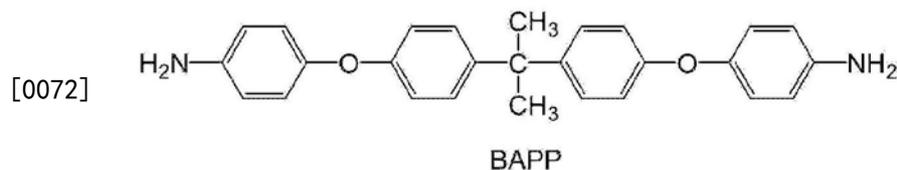
[0067] 以上,根据其实施方式详细地说明了本发明。但是,本发明并不限定于上述实施方式。本发明可以在不脱离其主旨的范围内进行各种变形。

[0068] 实施例

[0069] 以下具体地说明本发明的实施例,但本发明并非限定于此。

[0070] (改性聚酰胺酰亚胺树脂的合成)

[0071] 首先,准备连接有回流冷却器、带旋塞阀且具备25ml的水分定量接收器、温度计、搅拌器的1升的可拆分式烧瓶。向其中分别以表1所示的配比加入作为上述通式(3a)所示的二胺的BAPP(2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷)、作为上述通式(27')所示的二胺的聚氧丙烯二胺的JEFFAMINE D-2000(サンテクノケミカル株式会社制、商品名、胺当量为1000、 n_3 平均为33.1)、作为上述通式(3c)所示的二胺的反应性硅油X-22-161A(信越化学工业株式会社制、商品名、胺当量为840、 n_1 为10~60)、作为非质子性极性溶剂的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)和 γ -BL(γ -丁内酯)、偏苯三酸酐(TMA),制成反应混合液,一边将其加热至80℃,一边搅拌30分钟。然后,投入100ml作为能够与水共沸的芳香族烃的甲苯,然后将温度设定为约160℃,回流2小时。确认水分定量接收器中积存约3.6ml以上的水且观察不到水的流出后,一边将积存于水分定量接收器中的流出水除去,一边升温至约190℃,从反应混合液中除去甲苯。配合量的单位为重量份。



[0073] 之后,使反应混合液降回至室温(25℃),以表1所示混合比将作为芳香族二异氰酸酯的MDI(4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯)和TDI(2,4-甲苯二异氰酸酯)投入反应混合液中,在190℃下使其反应2小时。反应结束后加入NMP,从而获得改性聚酰胺酰亚胺树脂的NMP溶液A-1~A-3。

[0074] 表1

[0075]

项目	A-1	A-2	A-3
BAPP	23	26	29
JEFFAMINE D-2000	123	107	93
X-22-161A	68	68	68
TMA	61	61	61

NMP	400	400	400
γ -BL	200	200	200
MDI	27	27	27
TDI	13	13	13
重均分子量	90000	85000	80000

[0076] 在所得的改性聚酰胺酰亚胺树脂A1~A3中,以表2所示的配合量混合表2所示的原料,搅拌约1小时直至树脂变得均匀后,在室温下放置24小时进行脱泡,获得粘接剂组合物的溶液。在此,作为热固化性树脂,使用二环戊二烯型环氧树脂Epiclon 7200H(商品名、大日本油墨化学工业株式会社制)、双酚A型环氧树脂EPOMIK R-140P(商品名、三井石油化学株式会社制)、NBR(日本合成橡胶株式会社制)。另外,作为环氧树脂固化剂,使用酚醛树脂PHENOLITE KA1160(商品名、大日本油墨化学工业株式会社制)、酚醛清漆树脂TD2131(商品名、大日本油墨化学工业株式会社制)。配合量的单位是重量份。

[0077] 表2

[0078]

项目		实施例			比较例	
		1	2	3	1	2
(A) 成分: 改性聚酰胺酰 亚胺树脂	A-1	219	-	-	-	-
	A-2	-	219	-	-	-
	A-3	-	-	219	-	-
	A-4	-	-	-	-	-
(B) 成分: 环氧树脂	Epiclon 7200H	30	30	30	-	-
	EPOMIK R-140P	-	-	-	70	50
	NBR	-	-	-	-	20
(C) 成分: 固化剂或固化 促进剂	PHENOLITE KA1160	4	4	4	-	-
	TD2131	-	-	-	30	30
	二胺二酰胺	0.1	0.1	0.1	-	-
	2-乙基-4-甲基咪唑	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
其他	N-甲基-2-吡咯烷酮	40	40	40	50	50

[0079] 接着,按照以下顺序制作粘接剂组合物的评价中所使用的试样A~D。试样A用于玻璃化转变温度、贮藏弹性模量、比介电常数和介质损耗角正切的测定,试样B用于热分解温度和热膨胀系数的测定,试样C用于粘接性和焊剂耐热性的评价,试样D用于粘接性的评价。测定或评价结果一并示于表3。

[0080] (试样A)

[0081] 将所得的粘接剂组合物溶液(实施例1~3、比较例1~2)涂布于厚度为50 μ m的特氟隆(注册商标)膜(Nichias株式会社制、商品名:Naflon Tape)上,使用干燥机在140 $^{\circ}$ C下加热10分钟以除去溶剂,从而形成膜厚为25 μ m的由粘接剂组合物形成的粘接层。然后,使用干燥机在200 $^{\circ}$ C下加热固化60分钟,之后剥离特氟隆(注册商标)膜,制成试样A。

[0082] (试样B)

[0083] 将所得的粘接剂组合物溶液(实施例1~3、比较例1~2)涂布于厚度为50 μm 的特氟隆(注册商标)膜(Nichias株式会社制、商品名:Naflon Tape)上,使用干燥机在140 $^{\circ}\text{C}$ 下加热10分钟以除去溶剂,从而形成膜厚为60 μm 的由粘接剂组合物形成的粘接层。然后在200 $^{\circ}\text{C}$ 下加热固化60分钟,之后剥离特氟隆(注册商标)膜,制成试样B。

[0084] (试样C)

[0085] 将所得的粘接剂组合物溶液(实施例1~3、比较例1~2)涂布于厚度为25 μm 的聚酰亚胺膜(DUPONT-TORAY株式会社制、商品名:Kapton 100V)上,使用干燥机在140 $^{\circ}\text{C}$ 下加热10分钟以除去溶剂,从而形成膜厚为25 μm 的由粘接剂组合物形成的粘接层。接着,将35 μm 的轧制铜箔(株式会社日矿Materials制、商品名:BHY-22B-T)的粗化面一侧与上述粘接层相向接触地贴合,在温度200 $^{\circ}\text{C}$ /压力4MPa下进行热压,使其暂时粘接。然后,使用干燥机在200 $^{\circ}\text{C}$ 下加热固化60分钟,按照聚酰亚胺膜/粘接层/轧制铜箔的顺序进行层叠而获得层叠体,将其作为试样C。

[0086] (试样D)

[0087] 将所得的粘接剂组合物溶液(实施例1~3、比较例1~2)涂布于厚度为25 μm 的聚酰亚胺膜(DUPONT-TORAY株式会社制、商品名:Kapton 100V)上,使用干燥机在140 $^{\circ}\text{C}$ 下加热10分钟以除去溶剂,从而形成膜厚为25 μm 的由粘接剂组合物形成的粘接层。接着,将35 μm 的轧制铜箔(株式会社日矿Materials制、商品名:BHY-22B-T)的光泽面一侧与上述粘接层相向接触地贴合,在温度200 $^{\circ}\text{C}$ /压力4MPa下进行热压,使其暂时粘接。然后,使用干燥机在200 $^{\circ}\text{C}$ 下加热固化60分钟,按照聚酰亚胺膜/粘接层/轧制铜箔的顺序进行层叠而获得层叠体,将其作为试样D。

[0088] (玻璃化转变温度的测定)

[0089] 试样(A)的玻璃化转变温度(T_g)使用动态粘弹性测定装置DVE(Rheometric株式会社制、商品名),在拉伸模式、夹具间距离为22.5mm、测定温度为-50~300 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速度为5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟、测定频率为10Hz的条件下进行测定,并采用 $\tan\delta$ 峰的最大值。将其结果示于表3。

[0090] (贮藏弹性模量的测定)

[0091] 贮藏弹性模量的测定与 T_g 的测定同样地进行,并使用25 $^{\circ}\text{C}$ 下的值。

[0092] (热分解温度的测定)

[0093] 对于试样B(仅膜状固化物),使用分析装置TG-DTA(精工电子工业公司制、商品名),将试样的质量减少5%时的温度作为热分解温度。

[0094] (热膨胀系数的测定)

[0095] 对于试样B(仅膜状固化物),使用热机械分析装置TMA(精工电子工业公司制、商品名),测定从25 $^{\circ}\text{C}$ 至玻璃化转变温度的温度范围内的热膨胀率。

[0096] (比介电常数和介质损耗角正切的测定)

[0097] 对于试样B(仅膜状固化物),使用阻抗/材料分析仪(HP公司制),在频率为1GHz和5GHz的条件下进行测定。

[0098] (粘接性的评价)

[0099] 试样C和试样D是在粘接层中形成10mm的窄长方形状的裂纹后来使用。试样的粘接性是在常态、在150 $^{\circ}\text{C}$ 下加热放置240小时后以及在121 $^{\circ}\text{C}$ 、2个大气压、蒸气饱和的状态下放置30小时后,分别进行评价。作为其评价方法,使用放置于上述环境下后的试样,在测定温

度为25℃、剥离速度为10mm/min的条件下进行90°方向的牵拉剥离试验,测定拉开轧制铜箔的剥离强度(kN/m),作为试样的粘接性。

[0100] (焊剂耐热性的评价)

[0101] 将试样C截成20×20mm的四边形后使用。试样的焊剂耐热性是在常态及在40℃、湿度90%的状态下放置8小时后,分别进行评价。作为其评价方法,使用放置于上述环境下后的试样,在加热至280℃或300℃的焊剂浴中,将铜箔侧朝下使试样漂浮1分钟,然后从有无起泡、剥落等外观异常来进行评价。评价如下设定:○:没有起泡、剥落等外观异常;×:有起泡、剥落等外观异常。

[0102] 表3

[0103]

项目		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	
玻璃化转变温度 (°C)		120	135	150	130	120	
贮藏弹性模量 (MPa、25°C)		550	700	950	1200	1000	
热分解温度 (°C)		360	370	380	300	280	
热膨胀系数 (ppm/°C)		200	190	180	200	220	
比介电常数	1GHz	3.25	3.16	3.10	3.75	3.83	
	5GHz	3.10	3.03	3.00	3.55	3.64	
介质损耗角正切	1GHz	0.030	0.028	0.025	0.041	0.043	
	5GHz	0.027	0.025	0.022	0.035	0.038	
粘接性 (KN/m)	常态	1.4	1.3	1.2	1.0	1.0	
	150°C/240 小时 放置后	1.3	1.3	1.3	0.2	0.1	
	121°C/2 个大气压/ 30 小时放置后	0.9	0.8	0.8	0.2	0.2	
焊剂耐 热性	常态	300°C 漂浮	○	○	○	×	×
	40°C/湿度 90%/8 小 时放置后	300°C 漂浮	○	○	○	×	×
		280°C 漂浮	○	○	○	×	×

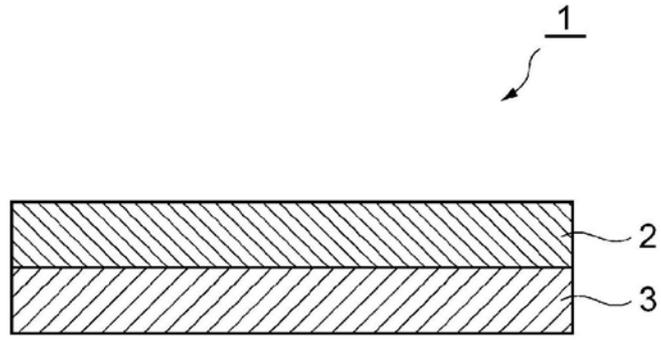


图1