



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106995678 B

(45) 授权公告日 2021.01.15

(21) 申请号 201611225891.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2016.12.27

C09J 179/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C09J 157/02 (2006.01)

申请公布号 CN 106995678 A

C09J 11/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2017.08.01

审查员 廖佩姿

(30) 优先权数据

2015-255860 2015.12.28 JP

(73) 专利权人 荒川化学工业株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 田崎崇司 盐谷淳 山口贵史

中村太阳 杵本启辅

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 胡嵩麟 王海川

权利要求书5页 说明书15页

(54) 发明名称

聚酰亚胺类胶粘剂

(57) 摘要

本发明涉及聚酰亚胺类胶粘剂。本发明提供低介电特性良好、且对铜的粘附性优良的聚酰亚胺类胶粘剂。一种聚酰亚胺类胶粘剂,其含有以芳香族四羧酸酐(a1)和含有30摩尔%以上的二聚物型二元胺的二元胺(a2)作为构成成分的聚酰亚胺(A)、氢化石油树脂(B)、交联剂(C)和有机溶剂(D)。本胶粘剂可用于柔性印刷布线板和印刷电路板以及使用它们的多层布线板等的制造。

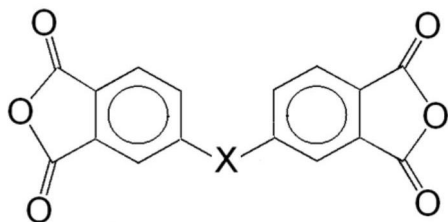
1. 一种聚酰亚胺类胶粘剂,其含有:

以芳香族四羧酸酐(a1)和含有30摩尔%以上的二聚物型二元胺的二元胺(a2)作为构成成分的聚酰亚胺(A),其中,(a1)成分与(a2)成分的摩尔比(a1)/(a2)为1.0~1.5;

相对于100重量份的(A)成分,1重量份~30重量份的氢化石油树脂(B),其中,氢化石油树脂(B)中的芳环的含量小于50重量%;

相对于100重量份的(A)成分,1重量份~30重量份的交联剂(C);和  
有机溶剂(D)。

2. 如权利要求1所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,(a1)成分由以下结构表示,



式中,X表示单键、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 或 $-\text{COO}-\text{Y}-\text{OCO}-$ ,

Y表示 $-(\text{CH}_2)_1-$ 或 $-\text{H}_2\text{C}-\text{HC}(-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ,

1=1~20。

3. 如权利要求1或2所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,(a2)成分以低于70摩尔%的范围含有二氨基聚硅氧烷。

4. 如权利要求1或2所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,(B)成分为选自C5类石油树脂、C9类石油树脂和C5/C9类石油树脂中的至少一种石油树脂的氢化物。

5. 如权利要求3所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,(B)成分为选自C5类石油树脂、C9类石油树脂和C5/C9类石油树脂中的至少一种石油树脂的氢化物。

6. 如权利要求1或2所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,(C)成分为选自环氧化合物、苯并噁嗪化合物、双马来酰亚胺化合物和氰酸酯化合物中的至少一种。

7. 如权利要求3所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,(C)成分为选自环氧化合物、苯并噁嗪化合物、双马来酰亚胺化合物和氰酸酯化合物中的至少一种。

8. 如权利要求4所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,(C)成分为选自环氧化合物、苯并噁嗪化合物、双马来酰亚胺化合物和氰酸酯化合物中的至少一种。

9. 如权利要求5所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,(C)成分为选自环氧化合物、苯并噁嗪化合物、双马来酰亚胺化合物和氰酸酯化合物中的至少一种。

10. 如权利要求1或2所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有由通式 $\text{Z}-\text{Si}(\text{R}^1)_a(\text{OR}^2)_{3-a}$ 表示的反应性烷氧基甲硅烷基化合物(E),

式中,Z表示含有与酸酐基反应的官能团的基团, $\text{R}^1$ 表示氢或碳原子数1~8的烃基, $\text{R}^2$ 表示碳原子数1~8的烃基,a表示0、1或2。

11. 如权利要求3所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有由通式 $\text{Z}-\text{Si}(\text{R}^1)_a(\text{OR}^2)_{3-a}$ 表示的反应性烷氧基甲硅烷基化合物(E),

式中,Z表示含有与酸酐基反应的官能团的基团, $\text{R}^1$ 表示氢或碳原子数1~8的烃基, $\text{R}^2$ 表示碳原子数1~8的烃基,a表示0、1或2。

12. 如权利要求4所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有由通式 $Z-Si(R^1)_a(OR^2)_{3-a}$ 表示的反应性烷氧基甲硅烷基化合物(E),

式中,Z表示含有与酸酐基反应的官能团的基团, $R^1$ 表示氢或碳原子数1~8的烃基, $R^2$ 表示碳原子数1~8的烃基,a表示0、1或2。

13. 如权利要求5所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有由通式 $Z-Si(R^1)_a(OR^2)_{3-a}$ 表示的反应性烷氧基甲硅烷基化合物(E),

式中,Z表示含有与酸酐基反应的官能团的基团, $R^1$ 表示氢或碳原子数1~8的烃基, $R^2$ 表示碳原子数1~8的烃基,a表示0、1或2。

14. 如权利要求6所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有由通式 $Z-Si(R^1)_a(OR^2)_{3-a}$ 表示的反应性烷氧基甲硅烷基化合物(E),

式中,Z表示含有与酸酐基反应的官能团的基团, $R^1$ 表示氢或碳原子数1~8的烃基, $R^2$ 表示碳原子数1~8的烃基,a表示0、1或2。

15. 如权利要求7所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有由通式 $Z-Si(R^1)_a(OR^2)_{3-a}$ 表示的反应性烷氧基甲硅烷基化合物(E),

式中,Z表示含有与酸酐基反应的官能团的基团, $R^1$ 表示氢或碳原子数1~8的烃基, $R^2$ 表示碳原子数1~8的烃基,a表示0、1或2。

16. 如权利要求8所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有由通式 $Z-Si(R^1)_a(OR^2)_{3-a}$ 表示的反应性烷氧基甲硅烷基化合物(E),

式中,Z表示含有与酸酐基反应的官能团的基团, $R^1$ 表示氢或碳原子数1~8的烃基, $R^2$ 表示碳原子数1~8的烃基,a表示0、1或2。

17. 如权利要求9所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有由通式 $Z-Si(R^1)_a(OR^2)_{3-a}$ 表示的反应性烷氧基甲硅烷基化合物(E),

式中,Z表示含有与酸酐基反应的官能团的基团, $R^1$ 表示氢或碳原子数1~8的烃基, $R^2$ 表示碳原子数1~8的烃基,a表示0、1或2。

18. 如权利要求1或2所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

19. 如权利要求3所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

20. 如权利要求4所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

21. 如权利要求5所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

22. 如权利要求6所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

23. 如权利要求7所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

24. 如权利要求8所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

25. 如权利要求9所述的聚酰亚胺类胶粘剂, 其中, 所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃

剂(F)。

26.如权利要求10所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

27.如权利要求11所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

28.如权利要求12所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

29.如权利要求13所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

30.如权利要求14所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

31.如权利要求15所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

32.如权利要求16所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

33.如权利要求17所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有阻燃剂(F)。

34.如权利要求1或2所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

35.如权利要求3所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

36.如权利要求4所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

37.如权利要求5所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

38.如权利要求6所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

39.如权利要求7所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

40.如权利要求8所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

41.如权利要求9所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

42.如权利要求10所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

43.如权利要求11所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

44.如权利要求12所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

45. 如权利要求13所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

46. 如权利要求14所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

47. 如权利要求15所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

48. 如权利要求16所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

49. 如权利要求17所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

50. 如权利要求18所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

51. 如权利要求19所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

52. 如权利要求20所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

53. 如权利要求21所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

54. 如权利要求22所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

55. 如权利要求23所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

56. 如权利要求24所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

57. 如权利要求25所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

58. 如权利要求26所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

59. 如权利要求27所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

60. 如权利要求28所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

61. 如权利要求29所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

62. 如权利要求30所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

63. 如权利要求31所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料(G)。

64. 如权利要求32所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机

填料 (G)。

65. 如权利要求33所述的聚酰亚胺类胶粘剂,其中,所述聚酰亚胺类胶粘剂还含有无机填料 (G)。

## 聚酰亚胺类胶粘剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰亚胺类胶粘剂。本胶粘剂可用于柔性印刷布线板和印刷电路板以及使用它们的多层布线板等的制造。

### 背景技术

[0002] 柔性印刷布线板 (FPWB:Flexible Printed Wiring Board) 和印刷电路板 (PCB:Printed Circuit Board) 以及使用它们的多层布线板 (MLB:Multi-Layer Board) 被用于手机或智能手机等移动通讯设备或其基站装置、服务器和路由器等与网络相关的电子设备、大型计算机等制品。

[0003] 近年来,在这些制品中,为了高速传输、处理大容量的信息而使用高频电信号,但是由于高频信号非常容易衰减,因而对于所述多层布线板等要求抑制传输损耗的设计。

[0004] 传输损耗可以分为来自介电体即导体(铜电路)周围的绝缘材料的“介电体损耗”,来自铜电路本身的“导体损耗”,需要对两者进行抑制。

[0005] 介电体损耗取决于频率、铜电路周围的绝缘材料的介电常数和介质损耗角正切。而且,频率越高,越需要使用低介电常数且低介质损耗角正切的材料作为该绝缘材料。

[0006] 另一方面,导体损耗由集肤效应、即铜电路表面的交流电流密度变高其电阻也变大的现象引起,在频率超过GHz时变得显著。导体损耗的主要对策为铜电路表面的光滑化。

[0007] 为了抑制介电体损耗,如前所述,可以使用低介电常数且低介电损耗的材料作为绝缘材料,作为这样的材料,以往使用特定的聚酰亚胺(参见专利文献1和2)。

[0008] 然而,这种绝缘材料不具有极性基团,即,羟基、羧基和腈基,或者即使具有也是少量的,因此,难以粘附至光滑的铜电路。相反,对于具有大量这种官能团的材料而言,虽然粘附性高,但是具有介电常数和介质损耗角正切都变高的倾向。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 【专利文献1】日本特开2009-299040号公报

[0012] 【专利文献2】日本特开2014-045076号公报

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 本发明的主要课题是提供介电常数和介质损耗角正切(以下有时将两者统称为介电特性)都低、且对于铜特别是具有光滑表面的铜的粘附性(以下也简称为铜粘附性)良好的新型聚酰亚胺类胶粘剂。

[0015] 用于解决问题的手段

[0016] 本发明人深入研究的结果发现通过将以二聚物型二元胺作为构成成分的聚酰亚胺和氢化石油树脂组合,可以获得能够解决前述课题的胶粘剂。

[0017] 即,本发明涉及含有以芳香族四羧酸酐(a1)和含有30摩尔%以上的二聚物型二元

胺的二元胺(a2)作为构成成分的聚酰亚胺(A)、氢化石油树脂(B)、交联剂(C)和有机溶剂(D)的聚酰亚胺类胶粘剂。

#### [0018] 发明效果

[0019] 本发明的聚酰亚胺类胶粘剂的相容性良好,可以用作没有不溶物的均质的清漆。此外,包含该胶粘剂的胶粘层的低介电特性和铜粘附性两者优良,而且焊料耐热性也良好。

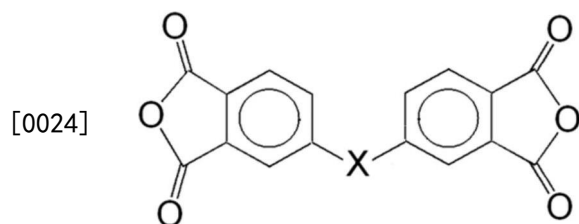
[0020] 本发明的胶粘剂可用于柔性印刷布线板和印刷电路板以及使用它们的多层布线板的制造。这些适合于以智能手机或手机为代表的移动通讯设备或其基站装置、服务器和路由器等与网络相关的电子设备、大型计算机等处理高频信号的制品。

#### 具体实施方式

[0021] 本发明的聚酰亚胺类胶粘剂为含有规定的聚酰亚胺(A)(以下也称为(A)成分)、氢化石油树脂(B)(以下也称为(B)成分)、交联剂(C)(以下也称为(C)成分)和有机溶剂(D)(以下也称为(D)成分)的组合物。

[0022] (A)成分为以芳香族四羧酸酐(a1)(以下也称为(a1)成分)和含有30摩尔%以上的二聚物型二元胺的二元胺(a2)(以下也称为(a2)成分)作为构成成分的聚合物。

[0023] 作为(a1)成分,可以使用各种公知的芳香族四羧酸酐。具体地,可以举出例如:均苯四酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐、3,4,3',4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐、1,2,3,4-苯四甲酸酐、1,4,5,8-萘四甲酸酐、2,3,6,7-萘四甲酸酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐、2,3,3',4'-二苯砜四甲酸二酐、2,2-双(3,3',4,4'-四羧基苯基)四氟丙烷二酐、2,2'-双(3,4-二羧基苯氧基苯基)砜二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、和4,4'-[丙烷-2,2-二基双(1,4-亚苯氧基)]双邻苯二甲酸二酐等,也可以组合二种以上。其中,从耐热胶粘性和低介电特性的平衡的方面考虑,优选为选自3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、4,4'-[丙烷-2,2-二基双(1,4-亚苯氧基)]双邻苯二甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐构成的组中的至少一种。在一个实施方式中,(a1)成分由以下结构表示:



[0025] (式中,X表示单键、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-O-、-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-或-COO-Y-OCO-(Y表示-(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-(1=1~20)或-H<sub>2</sub>C-HC(-O-C(=O)-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-。)

[0026] 作为(a2)成分的必要成分的二聚物型二元胺为从作为油酸等不饱和脂肪酸的二聚物的二聚酸衍生的化合物(参见日本特开平9-12712号公报等),可以没有特别限制地使用各种公知的二聚物型二元胺。作为(a2)成分的市售品,可以举出例如Versamine 551(BASF日本株式会社制),Versamine 552(Cognis日本株式会社制;Versamine 551的氢化物),PRIAMINE1075,PRIAMINE1074(均为Croda日本株式会社制)等。



[0027] 从本发明的胶粘剂的低介电特性、铜粘附性和焊料耐热性以及在后述的(D)成分中的(A)成分的溶解性等方面考虑,(a2)成分中的所述二聚物型二元胺的含量通常为30摩尔%以上,优选约100摩尔%~约50摩尔%。

[0028] (a2)成分中可以以低于70摩尔%的范围含有各种公知的二氨基聚硅氧烷。作为具体例,可以举出 $\alpha$ , $\omega$ -双(2-氨基乙基)聚二甲基硅氧烷、 $\alpha$ , $\omega$ -双(3-氨基丙基)聚二甲基硅氧烷、 $\alpha$ , $\omega$ -双(4-氨基丁基)聚二甲基硅氧烷、 $\alpha$ , $\omega$ -双(5-氨基戊基)聚二甲基硅氧烷、 $\alpha$ , $\omega$ -双[3-(2-氨基苯基)丙基]聚二甲基硅氧烷、 $\alpha$ , $\omega$ -双[3-(4-氨基苯基)丙基]聚二甲基硅氧烷等。通过在(a2)成分中含有该二氨基聚硅氧烷,胶粘层的柔软性和涂膜的表面光滑性变好,本发明的胶粘剂的对铜的粘附力提高。从该观点考虑,(a2)成分中该二氨基聚硅氧烷的含量优选为约0.1摩尔%~约10.0摩尔%。

[0029] (a2)成分中可以还含有除所述二聚物型二元胺和所述二氨基聚硅氧烷以外的二元胺。作为具体例,可以举出二氨基环己烷、二氨基二环己基甲烷、二甲基二氨基二环己基甲烷、四甲基二氨基二环己基甲烷、二氨基二环己基丙烷、二氨基二环[2.2.1]庚烷、双(氨基甲基)-二环[2.2.1]庚烷、3(4),8(9)-双(氨基甲基)三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷、1,3-双氨基甲基环己烷、异佛尔酮二胺等脂环式二元胺;2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷等双氨基苯氧基苯基丙烷类;3,3'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚等二氨基二苯醚类;对苯二胺、间苯二胺等苯二胺类;3,3'-二氨基二苯基硫醚、3,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基硫醚等二氨基二苯基硫醚类;3,3'-二氨基二苯砜、3,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯砜等二氨基二苯砜类;3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮等二氨基二苯甲酮类;3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷等二氨基二苯基甲烷类;2,2-二(3-氨基苯基)丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)丙烷、2-(3-氨基苯基)-2-(4-氨基苯基)丙烷等二氨基苯基丙烷类;2,2-二(3-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2-(3-氨基苯基)-2-(4-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷等二氨基苯基六氟丙烷类;1,1-二(3-氨基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-二(4-氨基苯基)-1-苯基乙烷、1-(3-氨基苯基)-1-(4-氨基苯基)-1-苯基乙烷等二氨基苯基苯基乙烷类;1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯等双氨基苯氧基苯类;1,3-双(3-氨基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基苯甲酰基)苯等双氨基苯甲酰基苯类;1,3-双(3-氨基- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)苯、1,3-双(4-氨基- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)苯、1,4-双(3-氨基- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)苯、1,4-双(4-氨基- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)苯等双氨基二甲基苄基类;1,3-双(3-氨基- $\alpha$ , $\alpha$ -二(三氟甲基)苄基)苯、1,3-双(4-氨基- $\alpha$ , $\alpha$ -二(三氟甲基)苄基)苯、1,4-双(3-氨基- $\alpha$ , $\alpha$ -二(三氟甲基)苄基)苯、1,4-双(4-氨基- $\alpha$ , $\alpha$ -二(三氟甲基)苄基)苯等双氨基二(三氟甲基)苄基苯类;2,6-双(3-氨基苯氧基)苯甲腈、2,6-双(3-氨基苯氧基)吡啶、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯等氨基苯氧基联苯类;双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮等氨基苯氧基苯基酮类;双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]硫醚等氨基苯氧基苯基硫醚类;双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜等氨基苯氧基苯基砜类;双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚等氨基苯氧基苯基醚类;2,2-双

[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷等氨基苯氧基苯基丙烷类;以及1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、4,4'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯醚、4,4'-双[4-(4-氨基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-双[4-(4-氨基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]二苯砜、4,4'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基]二苯砜、3,3'-二氨基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4,4'-二联苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、6,6'-双(3-氨基苯氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛满、6,6'-双(4-氨基苯氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛满、1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、1,3-双(4-氨基丁基)四甲基二硅氧烷、双(氨基甲基)醚、双(2-氨基乙基)醚、双(3-氨基丙基)醚、双(2-氨基甲氧基)乙基]醚、双[2-(2-氨基乙氧基)乙基]醚、双[2-(3-氨基丙氧基)乙基]醚、1,2-双(氨基甲氧基)乙烷、1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷、1,2-双[2-(氨基甲氧基)乙氧基]乙烷、1,2-双[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙烷、乙二醇双(3-氨基丙基)醚、二乙二醇双(3-氨基丙基)醚、三乙二醇双(3-氨基丙基)醚、乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷等,也可以组合二种以上。(a2)成分中除所述二聚物型二元胺和所述二氨基聚硅氧烷以外的二元胺的含量没有特别限制,但通常低于50摩尔%。

[0030] (a1)成分与(a2)成分的摩尔比[(a1)/(a2)]没有特别限制,从本发明的胶粘剂的低介电特性和铜粘附性的平衡、以及相容性等方面考虑,通常为约1.0~约1.5。

[0031] (A)成分可以通过各种公知的方法制造。具体地,例如,使(a1)成分和(a2)成分以及根据需要的其它反应成分在通常约60℃~约120℃(优选80℃~100℃)的温度下进行通常约0.1小时~约2小时(优选0.1小时~0.5小时)的加聚反应。接着,使获得的加聚物进一步在约80℃~250℃、优选100℃~200℃的温度下进行约0.5小时~约50小时(优选1小时~20小时)的酰亚胺化反应、即脱水闭环反应即可。此外,在这些反应时,可以将后述的(D)成分、特别是非质子极性溶剂作为反应溶剂使用。

[0032] 在酰亚胺化反应中,可以使用各种公知的反应催化剂,脱水剂和后述的溶剂。作为反应催化剂,可以举出三乙胺等脂族叔胺类、二甲基苯胺等芳香族叔胺类、吡啶、甲基吡啶、异喹啉等杂环式叔胺类等,也可以组合二种以上。此外,作为脱水剂,可以举出例如乙酸酐等脂族酸酐和苯甲酸酐等芳香族酸酐等,也可以组合二种以上。

[0033] (A)成分的酰亚胺闭环率没有特别限制,通常为70%以上,优选为85%~100%。此处“酰亚胺闭环率”是指(A)成分中的环状酰亚胺键的含量(下同),可以通过例如NMR、IR分析等各种光谱手段确定。

[0034] (A)成分的物性没有特别限制,从相容性、低介电特性和铜粘附性的平衡的方面考虑,通常,数均分子量(是指利用凝胶渗透色谱法得到的聚苯乙烯换算值,下同)为约5000~约50000,此外,软化点通常为约30℃~约160℃。

[0035] (A) 成分的末端酸酐基浓度没有特别限制,通常为约2000当量/g~约40000当量/g。此外,出于调节本发明所述的胶粘剂的胶粘层的耐热性、该胶粘层的熔融粘度的目的,可以使各种公知的伯烷基单胺与该末端酸酐基进行酰亚胺反应。作为该胺的具体例,可以举出例如乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、仲丁胺、叔丁胺、戊胺、异戊胺、叔戊胺、正辛胺、正癸胺、异癸胺、正十三胺、正十二胺、正十六胺、正十八胺等,其中,烷基的碳原子数为约4~约15的胺是优选的。

[0036] 作为(B)成分,可以使用各种公知的氢化石油树脂。具体地,可以举出选自C5类石油树脂、C9类石油树脂和C5/C9类石油树脂构成的组中的至少一种石油树脂的氢化物。该C5类石油树脂为从石脑油的C5馏分获得的石油树脂,作为C5馏分,可以举出例如环戊二烯、戊烯、戊二烯和异戊二烯等。该C9类石油树脂为从石脑油的C9馏分获得的石油树脂,作为C9馏分,可以举出例如茚、甲基茚、乙烯基甲苯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\beta$ -甲基苯乙烯等。该C5/C9类石油树脂为从所述C5馏分和所述C9馏分获得的石油树脂。这些石油树脂中,除此以外,可以以香豆酮或二聚环戊二烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、丁二烯、戊二烯、环戊二烯、辛二烯等烯烃类作为构成成分。

[0037] 石油树脂可以通过将作为原料的前述馏分在氯化铝或三氟化硼等傅-克(Friedel-Crafts)催化剂的存在下进行阳离子聚合而获得。然后,通过将获得的阳离子聚合物在各种公知的氢化催化剂的存在下进行氢化,可以获得作为目标的(B)成分。作为氢化催化剂,可以举出例如镍、钨、钴、钨、铂和铑等金属、或者该金属的氧化物。此外,氢化条件没有特别限制,通常,温度为约200℃~约300℃,压力为约10kg/cm<sup>2</sup>~约300kg/cm<sup>2</sup>。(B)成分可以是市售品,可以举出例如荒川化学工业株式会社制造的ARKON P系列或ARKON M系列等。

[0038] (B)成分的物性没有特别限制,从相容性、铜粘附性等观点出发,通常,优选软化点为约80℃~约160℃的物质。

[0039] 此外,通过本发明人的研究表明,(B)成分中含有的芳环的含量影响本发明的胶粘剂的铜粘附性和低介电特性。而且,通过将该含量设定为低于50重量%,优选低于30重量%,可以在保持铜粘附性的同时降低低介电特性。该含量为(B)成分的氢化率的倒数,可以使用(B)成分的<sup>1</sup>H-NMR的7ppm附近出现的芳环的H-光谱面积,通过下式求出该氢化率。

[0040] (式1)

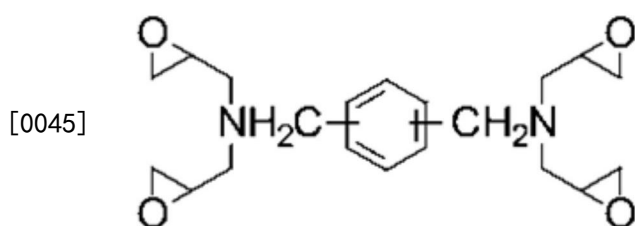
[0041] 氢化率=[1-[(B)成分的光谱面积/原料石油树脂的光谱面积]]×100(%)

[0042] (B)成分的使用量没有特别限制,从本发明的胶粘剂的相容性以及低介电特性、铜粘附性和焊料耐热性等方面考虑,通常相对于所述(A)成分100重量份为约1重量份~约30重量份(按固体成分换算)。

[0043] 作为(C)成分,可以没有特别限制地使用各种公知的热固性树脂,只要其作为聚酰亚胺的交联剂发挥功能即可。具体地,优选例如选自环氧化合物、苯并噁嗪化合物、双马来酰亚胺化合物和氰酸酯化合物构成的组中的至少一种。

[0044] 作为环氧化合物,可以举出例如苯酚酚醛清漆型环氧化合物、甲酚酚醛清漆型环氧化合物、双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、双酚S型环氧化合物、氢化双酚A型环氧化合物、氢化双酚F型环氧化合物、二苯乙烯型环氧化合物、含有三嗪骨架的环氧化合物、含有茚骨架的环氧化合物、链状脂肪族环氧化合物、脂环式环氧化合物、缩水甘油胺型环氧

化合物、三羟苯基甲烷型环氧化合物、烷基改性的三羟苯基甲烷型环氧化合物、联苯型环氧化合物、含有二聚环戊二烯骨架的环氧化合物、含有萘骨架的环氧化合物、芳基亚烷基型环氧化合物、四缩水甘油基苯二甲胺、将这些环氧化合物利用二聚酸改性而得到的改性环氧化合物、二聚酸二缩水甘油酯等,也可以组合二种以上。此外,作为市售品,可以举出例如三菱化学株式会社制造的“jER828”或“jER834”、“jER807”、新日铁化学株式会社制造的“ST-3000”、大赛璐化学工业株式会社制造的“Celloxide 2021P”、新日铁化学株式会社制造的“YD-172-X75”、三菱瓦斯化学株式会社制造的“TETRAD-X”等。其中,从本发明的胶粘剂的相容性以及低介电特性、铜粘附性和焊料耐热性的平衡等方面考虑,优选自由双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、氢化双酚A型环氧化合物和脂环式环氧化合物构成的组中的至少一种,特别优选以下结构的四缩水甘油基苯二甲胺。



[0046] 在使用环氧化合物作为热固性树脂的情况下,可以组合使用各种公知的环氧化合物用固化剂。具体地,可以举出例如丁二酸酐、邻苯二甲酸酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、3-甲基六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、或4-甲基六氢邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐的混合物、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、降冰片烷-2,3-二甲酸酐、甲基降冰片烷-2,3-二甲酸酐、甲基环己烯二甲酸酐、3-十二烯基丁二酸酐、辛烯基丁二酸酐等酸酐类固化剂;双氰胺(DICY)、芳香族二元胺(商品名“LonzacureM-DEA”、“LonzacureM-DETD”等。均为Lonza日本株式会社制造)、脂肪族胺等胺类固化剂;苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、双酚A型酚醛清漆树脂、三嗪改性的苯酚酚醛清漆树脂、含有酚羟基的磷腈(大塚化学株式会社制造的商品名“SPH-100”等)等酚类固化剂、环状磷腈类化合物、马来酸改性松香或其氢化物等松香类交联剂等,也可以组合两种以上。其中,优选酚类固化剂、特别是含有酚羟基的磷腈类固化剂。这些固化剂的使用量没有特别限制,通常在将本发明的胶粘剂的固体成分设为100重量%时,为约0.1重量%~约120重量%,优选为约10重量%~约40重量%。

[0047] 在使用所述环氧化合物的情况下,还可以使用用于促进其与固化剂的反应的催化剂。具体地,可以举出例如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、三亚乙基二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、三(二甲基氨基甲基)苯酚等叔胺类;2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑等咪唑类;三丁基磷、甲基二苯基磷、三苯基磷、二苯基磷、苯基磷等有机磷类;四苯基磷·四苯基硼酸盐、2-乙基-4-甲基咪唑·四苯基硼酸盐、N-甲基吗啉·四苯基硼酸盐等四苯基硼盐等,也可以组合二种以上。此外,该催化剂的使用量没有特别限制,通常在将本发明的胶粘剂的固体成分设为100重量%时,为约0.01重量%~约5重量%。

[0048] 作为苯并咪唑化合物,可以举出例如6,6-(1-甲基亚乙基)双(3,4-二氢-3-苯基-2H-1,3-苯并咪唑)、6,6-(1-甲基亚乙基)双(3,4-二氢-3-甲基-2H-1,3-苯并咪唑)等,也可以组合二种以上。在咪唑环的氮上可以键合有苯基、甲基、环己基等。此外,作为市售品,可

以举出例如四国化成工业株式会社制造的“苯并咪唑F-a型”或“苯并咪唑P-d型”、AIRWATER公司制造的“RLV-100”等。

[0049] 作为双马来酰亚胺化合物,可以举出例如4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、双酚A二苯醚双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,6'-双马来酰亚胺基-(2,2,4-三甲基)乙烷、4,4'-二苯醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯砜双马来酰亚胺等,也可以组合二种以上。此外,作为市售品,可以举出例如JFE化学株式会社制造的“BAF-BMI”。

[0050] 作为氰酸酯化合物,可以举出例如2-烯丙基苯酚氰酸酯、4-甲氧基苯酚氰酸酯、2,2-双(4-氰酰基苯酚)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双酚A氰酸酯、烯丙基双酚A氰酸酯、4-苯基苯酚氰酸酯、1,1,1-三(4-氰酰基苯基)乙烷、4-枯基苯酚氰酸酯、1,1-双(4-氰酰基苯基)乙烷、4,4'-双酚氰酸酯、和2,2-双(4-氰酰基苯基)丙烷等,也可以组合二种以上。此外,作为市售品,可以举出例如“PRIMASET BTP-6020S (Lonza日本株式会社制造)”等。

[0051] (C)成分的使用量没有特别限制,从本发明的胶粘剂的相容性以及低介电特性、铜粘附性和焊料耐热性的平衡等方面考虑,通常,相对于所述(A)成分100重量份约1重量份~约30重量份(按固体成分换算)。

[0052] 在本发明的聚酰亚胺类胶粘剂中,可以还含有有机溶剂(D)(以下,也称为(D)成分)。具体地,可以举出例如N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N-甲基己内酰胺、甲基三乙二醇二甲醚、甲基二甘醇二甲醚等非质子极性溶剂;环己酮、甲基环己烷等脂环式溶剂;甲醇、乙醇、丙醇、苯甲醇、甲酚等醇类溶剂;甲苯等芳香族类溶剂等。

[0053] (D)成分的使用量没有特别限制,通常,从本发明的胶粘剂的相容性方面考虑,相对于(A)成分100重量份为约1重量份~约500重量份。

[0054] 在本发明的胶粘剂中,可以还含有由通式: $Z-Si(R^1)_a(OR^2)_{3-a}$ (式中,Z表示含有与酸酐基反应的官能团的基团, $R^1$ 表示氢或碳原子数1~8的烃基, $R^2$ 表示碳原子数1~8的烃基,a表示0、1或2)表示的反应性烷氧基甲硅烷基化合物(E)(以下也称为(E)成分)。利用(E)成分,可以保持包含本发明的胶粘剂的胶粘层的低介电特性,同时调节其熔融粘度。结果,可以在提高该胶粘层与基材的界面粘附力(所谓锚固效应)的同时,抑制从该基材端部产生的该固化层的渗出。

[0055] 作为通式的Z中含有的反应性官能团,可以举出氨基、环氧基和巯基等。作为Z含有氨基的化合物,可以举出例如N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷和3-脲基丙基三烷氧基硅烷等。作为Z含有环氧基的化合物,可以举出例如2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷和3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等。作为Z含有巯基的化合物,可以举出例如3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷和3-巯基丙基甲基二乙氧基硅烷等。其中,从与(A)成分快速反应、且所述流量控制的效果良好的观点出发,优选Z含有氨基的化合物。

[0056] (E)成分的使用量没有特别限制,通常,相对于(A)成分100重量份为约0.01重量份~约5重量份,优选约0.1重量份~约3重量份。



[0057] 在本发明的聚酰亚胺类胶粘剂中,可以还含有阻燃剂(F)(以下也称为(F)成分)。具体地,可以举出例如多聚磷酸或磷酸酯等含磷阻燃剂、和/或磷腈类阻燃剂等。作为该含磷阻燃剂,可以举出Clariant日本株式会社制造的Exolit OP935,此外,作为该磷腈类阻燃剂,可以举出例如伏见制药所株式会社制造的Rabitle FP-300等。

[0058] (F)成分的使用量没有特别限制,通常,相对于(A)成分100重量份为约1重量份~约100重量份。

[0059] 在本发明的聚酰亚胺类胶粘剂中,可以还含有无机填料(G)(以下,也称为(G)成分)。具体地,可以举出例如氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙、硅酸镁、氧化钙、氧化镁、氧化铝、氮化铝、硼酸铝晶须、氮化硼、结晶二氧化硅、非晶二氧化硅、石墨粉、勃姆石等。

[0060] (G)成分使用量没有特别限制,通常,相对于(A)成分100重量份为约1重量份~约300重量份。

[0061] 此外,在本发明的胶粘剂中,根据需要,可以配合所述开环酯化反应催化剂或脱水剂、增塑剂、耐候剂、抗氧化剂、热稳定剂、润滑剂、防静电剂、增白剂、着色剂、导电剂、脱模剂、表面处理剂、粘度调节剂等。

[0062] 本发明的聚酰亚胺类胶粘剂通过将所述(A)成分、(B)成分、(C)成分和(D)成分与根据需要的选自由所述(E)成分、(F)成分和(G)成分构成的组中的至少一种混合,并制成清漆状的溶液而得到。

[0063] 本发明的聚酰亚胺类胶粘剂可以通过涂布在后述的支撑膜上并使其半固化,然后从该支撑膜剥离,从而作为膜状胶粘材料(胶粘膜)使用。该胶粘材料的厚度没有特别限制,通常为约0.5 $\mu\text{m}$ ~约80 $\mu\text{m}$ 。

[0064] 本发明的聚酰亚胺类胶粘剂和所述膜状胶粘材料可以用于多层布线板的制造。具体地,使该胶粘剂或该胶粘材料与作为芯基材的印刷布线板的至少一面接触,在其上层叠其它印刷布线板或印刷电路板,然后在加热和加压下进行压接即可。加热温度和压接时间没有特别限制,通常,(i)在使本发明的聚酰亚胺类胶粘剂或膜状胶粘材料与作为芯基材的印刷布线板的至少一面接触后,通常加热至约70 $^{\circ}\text{C}$ ~约200 $^{\circ}\text{C}$ ,进行约1分钟~约10分钟固化反应,然后(ii)为了进行固化反应,进一步进行通常约150 $^{\circ}\text{C}$ ~约250 $^{\circ}\text{C}$ 、约10分钟~约3小时的加热处理即可。此外,压力也没有特别限制,在工序(i)和工序(ii)中通常为约0.5MPa~约20MPa,优选为约1MPa~约8MPa。

[0065] 可以将所述聚酰亚胺类胶粘剂涂布在支撑膜上,从而加工成胶粘片。作为该支撑膜,可以举出例如聚酯、聚酰亚胺、聚酰亚胺-二氧化硅混合物、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、对苯二甲酸乙二醇酯或由苯酚、邻苯二甲酸、羟基萘甲酸等和对羟基苯甲酸获得的芳香族类聚酯树脂(所谓液晶聚合物;株式会社可乐丽制造、“Vecstar”等)等的塑料膜。此外,涂布手段没有特别限制,可以举出幕涂机,辊式涂布机,层压机等。此外,涂层的厚度也没有特别限制,只要干燥后的厚度通常在约1 $\mu\text{m}$ ~约100 $\mu\text{m}$ 、优选约3 $\mu\text{m}$ ~约50 $\mu\text{m}$ 的范围内即可。此外,该胶粘片的胶粘层可以利用各种保护膜进行保护。

[0066] 可以将所述聚酰亚胺类胶粘剂或膜状胶粘材料涂布或贴合在铜箔上,从而加工成带有树脂的铜箔。作为该铜箔,可以举出例如轧制铜箔或电解铜箔。此外,其厚度没有特别

限制,通常为约 $1\mu\text{m}$ ~约 $100\mu\text{m}$ ,优选为约 $2\mu\text{m}$ ~约 $38\mu\text{m}$ 。此外,该铜箔可以为实施了各种表面处理(粗糙化、防锈等)的铜箔。作为防锈处理,可以举出例如使用含有Ni、Zn、Sn等的镀液的镀敷处理或铬酸盐处理等所谓镜面化处理。此外,作为涂布手段,可以举出前述方法。此外,该带有树脂的铜箔的胶粘层可以为未固化的,此外也可以使其在加热下部分固化或完全固化。部分固化的胶粘层处于被称为所谓B阶段的状态。此外,胶粘层的厚度没有特别限制,通常为约 $0.5\mu\text{m}$ ~约 $30\mu\text{m}$ 。此外,可以在该带有树脂的铜箔的胶粘面上再贴合铜箔,形成两面带有树脂的铜箔。

[0067] 所述覆铜箔层叠板为将本发明的带有树脂的铜箔与铜箔或绝缘片贴合而得到的物品,也称为CCL(Copper Clad Laminate)。具体地,为将本发明的带有树脂的铜箔在加热下压接到各种公知的绝缘片的至少单面或两面上而得到的物品。此外,在单面的情况下,可以在另一面上压接与本发明的带有树脂的铜箔不同的材料。此外,该覆铜箔层叠板中的带有树脂的铜箔和绝缘片的张数没有特别限制。此外,作为该绝缘片,优选预浸料。所谓预浸料是指将玻璃布等增强材料浸渍在树脂中并固化到B阶段而得到的片状材料(JIS C 5603),作为该树脂,通常使用聚酰亚胺树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚酯树脂、液晶聚合物、芳族聚酰胺树脂等绝缘性树脂。此外,该预浸料的厚度没有特别限制,通常为约 $20\mu\text{m}$ ~约 $500\mu\text{m}$ 。此外,加热、压接条件没有特别限制,通常为约 $150^{\circ}\text{C}$ ~约 $280^{\circ}\text{C}$ (优选约 $170^{\circ}\text{C}$ ~约 $240^{\circ}\text{C}$ )和约 $0.5\text{MPa}$ ~约 $20\text{MPa}$ (优选约 $1\text{MPa}$ ~约 $8\text{MPa}$ )。

[0068] 可以在所述覆铜箔层叠板的铜箔面上形成电路图案,从而制成印刷布线板。作为图案化手段,可以举出例如减成法或半加成法。作为半加成法,可以举出例如在本发明的覆铜箔层叠板的铜箔面上利用抗蚀剂膜进行图案化,然后进行电镀铜,除去抗蚀剂,利用碱液进行蚀刻的方法。此外,该印刷布线板中的电路图案层的厚度没有特别限制。此外,通过将该印刷布线板作为芯基材,在其上层叠相同的印刷布线板或其它公知的印刷布线板或印刷电路板,可以获得多层基板。层叠时,不仅可以使使用本发明的聚酰亚胺类胶粘剂,也可以使用其它公知的聚酰亚胺类胶粘剂。此外,多层基板中的层叠数没有特别限制。此外,每次层叠时,可以插入设置通孔,并对内部进行镀敷处理。

[0069] 实施例

[0070] 以下,通过实施例和比较例具体说明本发明,但是本发明的范围不受这些限制。此外,各例中,份和%如果没有特别说明则为重量基准。

[0071] 数均分子量为使用市售的测定机(“高速GPC HLC-8220”,TOSOH公司制造)获得的值。

[0072] 软化点为使用市售的测定器(“ARES-2KSTD-FC0-STD”,Rheometric Scientific公司制造)测定的粘弹性分布中,刚性率开始降低的温度。

[0073] 制造例1

[0074] 向具有搅拌机、分水器、温度计和氮气导入管的反应容器中投入市售的芳香族四羧酸二酐(商品名“BTDA-UP”,Evonik日本株式会社制造;3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐的含量为99.9%以上)210.0g,环己酮1008.0g、甲基环己烷201.6g,将溶液加热至 $60^{\circ}\text{C}$ 。接着,滴加氢化二聚物型二元胺(商品名“PRIAMINE 1075”,Croda日本株式会社制造)341.7g,然后在 $140^{\circ}\text{C}$ 下进行10小时酰亚胺化反应,从而获得聚酰亚胺树脂(A-1)的溶液(不挥发成分30.2%)。需要说明的是,酸成分/胺成分的摩尔比为1.03。此外,该(A-1)成分为数均分子

量为15,000,软化点为约80℃。

[0075] 制造例2

[0076] 向与制造例1相同的反应容器中投入市售的芳香族四羧酸二酐(商品名“BisDA1000”,Evonik日本株式会社制造;4,4'-[丙烷-2,2-二基双(1,4-亚苯氧基)]双邻苯二甲酸二酐的含量为98.0%)297.8g,环己酮818.95g,甲基环己烷136.49g,将溶液加热至60℃。接着,滴加PRIAMINE 1075 200.28g和1,3-双氨基甲基环己烷24.83g,然后在140℃下进行10小时酰亚胺化反应,从而获得聚酰亚胺(A-2)的溶液(不挥发成分29.7%)。该聚酰亚胺树脂的酸成分/胺成分的摩尔比为1.05。此外,该(A-2)成分の数均分子量为15,000,软化点为约100℃。

[0077] 制造例3

[0078] 向与制造例1相同的反应容器中投入BisDA1000 200.00g,环己酮700.00g,甲基环己烷175.00g,将溶液加热到60℃。接着,滴加PRIAMINE 1075 190.54g,然后在140℃下进行10小时酰亚胺化反应,从而获得聚酰亚胺(A-3)的溶液(不挥发成分30.1%)。该聚酰亚胺树脂的酸成分/胺成分的摩尔比为1.09。

[0079] 制造例4

[0080] 向与制造例1相同的反应容器中投入(商品名“BTDA-PF”,Evonik日本株式会社制造;3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐的含量为98%)190.0g,环己酮277.5g,甲基环己烷182.4g,将溶液加热至60℃。接着,滴加PRIAMINE 1075 277.5g和市售的 $\alpha,\omega$ -双(3-氨基丙基)聚二甲基硅氧烷(商品名“KF-8010”,信越化学工业株式会社制造)23.8g,然后在140℃下进行10小时酰亚胺化反应,从而获得聚酰亚胺(A-4)的溶液(不挥发成分30.5%)。该聚酰亚胺树脂的酸成分/胺成分的摩尔比为1.09。此外,该(A-4)成分の数均分子量为10,000,软化点为约70℃。

[0081] 比较制造例1

[0082] 向与制造例1相同的反应容器中投入BisDA1000 1300.0g,甲基环己烷364.0g,二乙基乙酰胺2184.0g,将溶液加热到60℃。接着,滴加1,3-双氨基甲基环己烷323.27g,然后在140℃下进行10小时酰亚胺化反应,从而获得聚酰亚胺(A-5)的溶液(不挥发成分37.7%)。需要说明的是,酸成分/胺成分的摩尔比为1.10。

[0083] 比较制造例2

[0084] 向与制造例1相同的反应容器中投入BisDA1000 297.8g、环己酮818.95g、甲基环己烷136.49g和二乙基乙酰胺245.63g,并将溶液加热至60℃。接着,滴加PRIAMINE1075 73.51g和1,3-双氨基甲基环己烷58.19g,然后在140℃下进行10小时酰亚胺化反应,从而获得聚酰亚胺(A-6)的溶液(不挥发成分37.7%)。需要说明的是,酸成分/胺成分的摩尔比为1.10。

[0085] 实施例1

[0086] 将(A-1)成分的溶液3.93g,(A-2)成分的溶液4.00g,(A-3)成分的溶液1.95g,作为(B)成分的氢化石油树脂(商品名“ARKON P-100”,荒川化学工业株式会社制造,软化点100℃,芳环含量10重量%)0.17g,作为(C)成分的N,N-二缩水甘油基-4-缩水甘油基氧基苯胺(商品名“jER630”,三菱化学株式会社制造)0.08g和苯酚酚醛清漆树脂(商品名“TAMANOL 759”荒川化学工业株式会社制造)0.08g,作为(D)成分的甲苯0.67g、甲乙酮0.08g,以及作



为(E)成分的市售的含有氨基的硅烷偶联剂(商品名“KBM603”,信越化学工业株式会社制造;N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)0.01g混合,从而获得不挥发成分30.1%的树脂组合物(胶粘剂组合物)。

[0087] 实施例2~10和比较例1~7

[0088] 除了将组成变更为表1中记载的组成以外,以与实施例1相同的方式进行制造。

[0089]

表 1

		酸酐基末端聚酰亚胺(A)				(A)中的DDA 含有率(各聚 酰亚胺的含有 率的平均)	氢化石油树脂(B)	相对于聚酰亚胺固 体成分 100 重量份的 (B)的使用量 (重量份)	交联成分(C)		有机溶剂 (D) ※	相对于聚酰亚胺固 体成分 100 重量份的 交联剂的使用量 (重量份)	反应性 环氧树脂 甲基烷基基
		A-1 (Mw. 35000) 3.93g	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	A-3 (Mw. 22000) 1.95g	87.2				环氧	固化剂			
基准	实施例 1	A-1 (Mw. 35000) 3.93g	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	A-3 (Mw. 22000) 1.95g	87.2	ARKON P-100 0.17g	5.6	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.67g MEK 0.08g	5.3	KBM-603 0.01g	
	实施例 2	A-1 (Mw. 35000) 3.93g	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	A-3 (Mw. 22000) 1.95g	87.2	ARKON P-100 0.17g	5.6	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.67g MEK 0.08g	5.3	—	
	实施例 3	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	—	—	68	ARKON P-100 0.07g	5.6	JER630 0.03g	TAMANOL 759 0.03g	甲苯 0.25g MEK 0.08g	5.3	—	
	实施例 4	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	A-3 (Mw. 22000) 3.90g	—	84	ARKON P-100 0.13g	5.6	JER630 0.06g	TAMANOL 759 0.07g	甲苯 0.54g MEK 0.07g	5.3	—	
(A)成分的组合	实施例 5	A-1 (Mw. 35000) 3.93g	—	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	84	ARKON P-100 0.13g	5.6	JER630 0.06g	TAMANOL 759 0.07g	甲苯 0.54g MEK 0.07g	5.3	—	
	实施例 6	A-1 (Mw. 35000) 3.93g	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	A-4 (Mw. 18000) 1.95g	87.2	ARKON P-100 0.17g	5.6	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.67g MEK 0.08g	5.3	—	
	实施例 7	A-1 (Mw. 35000) 3.93g	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	A-3 (Mw. 22000) 1.95g	87.2	ARKON M-100 0.17g	5.6	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.67g MEK 0.08g	5.3	—	
	实施例 8	A-1 (Mw. 35000) 3.93g	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	A-3 (Mw. 22000) 1.95g	87.2	ARKON P-100 0.35g	10	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.86g MEK 0.08g	5.3	—	
(B)成分的组合	实施例 9	A-1 (Mw. 35000) 3.93g	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	A-3 (Mw. 22000) 1.95g	87.2	ARKON P-100 0.45g	15	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.95g MEK 0.08g	5.3	—	
	实施例 10	A-1 (Mw. 35000) 3.93g	A-2 (Mw. 28000) 4.0g	A-3 (Mw. 22000) 1.95g	87.2	ARKON P-100 0.17g	5.6	JER630 0.09g	三季硅酮化学公司 制 TA(聚酸酐) 0.07g	甲苯 0.65g MEK 0.10g	5.3	—	
无(A)成分	比较例 1	—	—	—	—	ARKON P-100 1.10g	—	JER630 0.50g	TAMANOL 759 0.54g	甲苯 4.48g MEK 0.54g	—	KBM-603 0.04g	
	比较例 2	A-1 (Mw. 35000) 3.93g	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	A-4 (Mw. 18000) 1.95g	87.2	—	—	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.45g MEK 0.08g	5.3	—	
	比较例 3	A-5 (不含有二聚物型二元胺) 10.0g				0	ARKON P-100 0.17g	5.6	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.68g MEK 0.08g	5.3	—
	比较例 4	A-6 (二聚物型二元胺 25%) 12.0g				25	ARKON P-100 0.17g	5.6	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.69g MEK 0.08g	5.3	—
(A)成分以外的树脂	比较例 5	XFER-32C (胺基 NBR) 16.5g				—	ARKON P-100 0.17g	5.6	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.67g MEK 0.08g	5.3	—
	比较例 6	SG-708-6 (丙烯酸类弹性体) 16.5g				—	ARKON P-100 0.18g	5.6	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.09g	甲苯 0.75g MEK 0.09g	5.3	—
(B)成分以外的树脂	比较例 7	A-1 (Mw. 35000) 3.93g	A-2 (Mw. 28000) 4.00g	A-3 (Mw. 22000) 1.95g	87.2	非氢化石油树脂 日石 Neopolymer 120 0.17g	5.6	JER630 0.08g	TAMANOL 759 0.08g	甲苯 0.67g MEK 0.08g	5.3	—	

※在有机溶剂(D)中也含有在酸酐基末端聚酰亚胺(A)中含有的在制造酸酐基末端聚酰亚胺(A)时使用的反应溶剂。

[0090] <胶粘片的制作>

[0091] 将实施例1的胶粘剂利用间隙涂布机涂布在聚酰亚胺膜(商品名“Kapton 100EN”，

膜厚25 $\mu\text{m}$ )上使得干燥后的厚度为12 $\mu\text{m}$ ,然后在150 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥5分钟,从而获得胶粘片。对于比较例1的胶粘剂组合物,也以同样的方式获得胶粘片。

[0092] <覆铜箔层叠板的制作>

[0093] 接着,在各胶粘片的胶粘面上重叠12 $\mu\text{m}$ 厚的轧制铜箔(商品名“GHF5-93F-HA-V2”,JX金属株式会社制造,十点平均粗糙度(Rz):0.45 $\mu\text{m}$ )的镜面侧,在压力5MPa、170 $^{\circ}\text{C}$ 和30分钟的条件下进行热压,从而制作层叠体。对于比较例1的胶粘剂组合物,也以同样的方式获得层叠体。

[0094] <胶粘层介电常数和介质损耗角正切的测定>

[0095] 将实施例和比较例的胶粘剂各自向含氟树脂PFA平盘(直径75mm,株式会社相互理化学硝子制作所制造)中注入约7g,在30 $^{\circ}\text{C}\times 10$ 小时、70 $^{\circ}\text{C}\times 10$ 小时、100 $^{\circ}\text{C}\times 6$ 小时、120 $^{\circ}\text{C}\times 6$ 小时、150 $^{\circ}\text{C}\times 6$ 小时、180 $^{\circ}\text{C}\times 12$ 小时的条件下进行固化,从而获得膜厚约300 $\mu\text{m}$ 的固化物片。接着,对于该固化物片,利用市售的介电常数测定装置(空腔谐振器型,AET公司制造)根据JIS C2565测定10GHz下的介电常数和介质损耗角正切。

[0096] <胶粘性试验>

[0097] 对于实施例和比较例的各层叠体,根据JIS C-6481(柔性印刷布线板用覆铜箔层叠板试验方法),测定剥离强度(N/cm)。

[0098] <焊料耐热试验>

[0099] 对于实施例和比较例的各层叠体,固化后,在288 $^{\circ}\text{C}$ 的焊料浴中以铜箔侧向下的方式漂浮30秒,确认有无外观变化。无变化记为○,有发泡、膨胀的情况记为×

[0100] 表2

[0101]

	胶粘层介电常数 (10GHz)	胶粘层介质损耗角正切 (10GHz)	胶粘性 (N/mm)	焊料 耐热性
实施例 1	2.4	0.0017	1.1	○
实施例 2	2.4	0.0019	1.0	○
实施例 3	2.4	0.0019	1.0	○
实施例 4	2.4	0.0017	1.1	○
实施例 5	2.5	0.0019	1.1	○
实施例 6	2.5	0.0018	1.0	○
实施例 7	2.5	0.0019	1.0	○
实施例 8	2.5	0.0018	1.1	○
实施例 9	2.5	0.0016	1.1	○
实施例 10	2.4	0.0016	1.1	○
比较例 1	无法测定		0.1	×
比较例 2	2.5	0.0026	0.8	○
比较例 3	无法测定		0.1	×
比较例 4	无法测定		0.2	×
比较例 5	3.3	0.01	0.7	×
比较例 6	3.3	0.03	0.6	×
比较例 7	2.6	0.003	0.6	○

[0102] &lt;接合片的制作&gt;

[0103] 将实施例1的胶粘剂利用间隙涂布机涂布在脱模膜(商品名“WH52-P25CM(白)”、山樱化研株式会社制造)上使得干燥后的厚度为约25 $\mu$ m,然后在150℃下干燥5分钟,从而获得接合片。对于其它实施例和比较例的胶粘剂组合物,也以同样的方式获得接合片。

[0104] &lt;印刷布线板的制作&gt;

[0105] 通过将在实施例1的覆铜箔层叠板的两面的铜箔上形成有线宽/间距=0.2/0.2(mm)的抗蚀剂图案的材料浸渍在浓度40%的氯化铁水溶液中而进行蚀刻,从而形成铜电路。以这种方式获得了印刷布线板。

[0106] &lt;多层布线板的制作&gt;

[0107] 以获得的印刷布线板作为芯材,在其两面上重叠实施例1的带有树脂的铜箔,在压力4.5MPa、200℃和30分钟的条件下进行压接而获得的材料的外层的未处理铜箔上,形成线宽/间距=0.2/0.2(mm)的抗蚀剂图案。接着,通过将获得的基板浸渍在浓度40%的氯化铁水溶液中而进行蚀刻,从而形成铜电路。在形成有该铜电路的表层上重叠所述胶粘片,在压

力1MPa、180℃和30分钟的条件下进行热压,从而进行层叠。以这种方式获得了具有4个电路图案层的多层布线板。

[0108] <多层布线板的制作2>

[0109] 通过将在实施例1的单面覆铜箔层叠板的铜箔上形成有线宽/间距=0.2/0.2(mm)的抗蚀剂图案的材料浸渍在浓度40%的氯化铁水溶液中而进行蚀刻,从而形成铜电路。准备相同的材料,将所述接合片夹在没有铜电路的基材侧之间,在压力1MPa、180℃和30分钟的条件下进行热压,从而进行层叠。然后,在层叠体的形成有铜电路的表层上重叠所述接合片,在压力1MPa、180℃和30分钟的条件下进行热压,从而进行层叠。以这种方式获得了具有4个电路图案层的多层布线板。