

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03807912.7

[51] Int. Cl.

*C09J 163/00 (2006.01)*

*C09J 129/10 (2006.01)*

*C08G 59/68 (2006.01)*

*H01R 4/04 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312246C

[22] 申请日 2003.2.19 [21] 申请号 03807912.7

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 1 [33] JP [31] 099071/2002

[86] 国际申请 PCT/US2003/004944 2003. 2. 19

[87] 国际公布 WO2003/085062 英 2003. 10. 16

[85] 进入国家阶段日期 2004. 10. 8

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 山口裕顕 秋山良太

[56] 参考文献

US5486655 A 1996. 1. 23

GB1554429 A 1979. 10. 24

审查员 皋 锋

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

可阳离子聚合的粘合剂组合物和各向异性导电粘合剂组合物

[57] 摘要

一种可阳离子聚合的粘合剂组合物，它包含：  
(A) 可阳离子聚合的单体，所述单体选自环氧单体、乙烯基醚单体、或者它们的混合物；(B) 阳离子聚合催化剂；以及(C) 用于阳离子聚合催化剂的溶剂，使用用于阳离子聚合催化剂的良溶剂和不良溶剂的混合物作为所述溶剂。

1. 一种可阳离子聚合的粘合剂组合物，它包含：

(a) 可阳离子聚合的单体，所述单体选自环氧单体、乙烯基醚单体、或者它们的混合物；

(b) 阳离子聚合催化剂，它是在360-830nm的可见光范围内有一个吸收峰的铁-芳烃配合物；和

(c) 用于所述阳离子聚合催化剂的溶剂，

其中，所述溶剂是用于阳离子聚合催化剂的良溶剂和不良溶剂的混合物，并且所述良溶剂与所述不良溶剂的重量比为5:95至60:40。

2. 一种各向异性导电粘合剂组合物，它包含权利要求1所述的可阳离子聚合的粘合剂组合物，以及导电颗粒。

3. 一种粘合膜，它是通过在一隔片上施涂权利要求1所述的可阳离子聚合的粘合剂组合物并干燥所述涂膜而形成的。

4. 一种各向异性导电粘合膜，它是通过在一隔片上施涂权利要求2所述的各项异性导电粘合剂组合物并干燥所述涂膜而形成的。

## 可阳离子聚合的粘合剂组合物和各向异性导电粘合剂组合物

### 技术领域

本发明涉及一种粘合膜和一种各向异性导电粘合膜。

### 背景技术

利用阳离子聚合的可阳离子聚合的组合物广泛地应用于，例如涂料、油墨和粘合剂领域。尤其是在应用于粘合剂时，可阳离子聚合的组合物是有优势的，因为它具有较高的固化速度并且无氧气干扰。但是，需要使用阳离子聚合催化剂来引发阳离子聚合反应。并且，在一种具有阳离子聚合性的化合物与阳离子聚合催化剂共存的组合物中，由于它的高反应性，会在储存过程中产生凝胶化的问题，从而缩短存储时间。

作为一种解决这些问题的方法，迄今为止是在使用阳离子聚合催化剂之前立即使用具有阳离子聚合性的化合物。在这种情况下，由于组合物都是双组分式的，并且组分必须在使用之前立即混合，使得操作复杂。这样还会有一种限制，就是组合物必须在低温下存储和运输，并且在制造后的规定的时间内用完。因此，需要能以单组分状态在常温下存储较长时间的可阳离子聚合的组合物，也已经研究了储存该组合物的各种方法。

为了增强可阳离子聚合的组合物存储稳定性，迄今为止使用例如稳定剂。可阳离子聚合的组合物中的稳定剂通常是供电子的 Lewis 碱。强 Lewis 碱替代了阳离子聚合催化剂的抗衡阴离子，由此降低了催化剂本身的活性。另一方面，较弱的 Lewis 碱捕获了在聚合过程中由催化剂和阳离子物质产生的 Lewis 酸，由此延迟了反应。通过选择该 Lewis 碱作为稳定剂并将其加入可阳离子聚合的组合物中，得到所需的活性，且存储稳定性改善（日本未审查专利公报（Kokai）No. 4-227625，日本国家出版物（Kohyo）No. 8-511572 和日本未审查专利公报（Kokai）No. 5-262815）。

日本未审查专利公报（Kokai）No. 7-90237 和 No. 9-291260 描述了使用铈盐和作为阳离子聚合型固化剂的环氧树脂的工艺。此外，还研究了为改善存储稳定性使

用物理技术使可阳离子聚合的催化剂潜在 (latent) 的方法。该方法包括, 例如形成微胶囊的方法 (日本未审查专利公报 (Kokai) No. 6-73163), 其中以颗粒形式用聚合物包封有机磷化合物, 以及通过吸附在具有孔的化合物如沸石上来达到单组分存储稳定性的方法。

此外, 日本未审查专利公报 (Kokai) No. 2000-230038 描述了一种阳离子聚合催化剂, 它能够通过加热或冷却可逆地溶解或沉淀。

但是, 所有使用这类催化剂的组合物都显示较低的反应性和较差的储存稳定性。并且, 它们的另一个缺点是需要额外的操作来包封。在由这些化合物形成粘合膜时, 必须要避免会活化催化剂的曝光, 以防止催化剂被活化, 直到其被实际使用为止, 因此, 需要增强储存稳定性。

另一方面, 在液晶显示装置中, 由玻璃制得的显示板的电极部分和其上装有激励显示板所需的激励 IC 的、被称作 TCP (载带封装 “Tape Carrier Package”) 的柔性电路在插入各向异性导电粘合膜的情况下通过热压粘合来连接。它们的连接距离通常为 100-200 $\mu\text{m}$ 。但是, 随着显示器部分变得高度清晰, 连接距离要变得更小, 并且近年来, 需要连接距离为 50 $\mu\text{m}$  或更小。由于热压粘合时的热量使得 TCP 产生的膨胀和收缩行为导致这种小连接距离产生距离滑动的问题。为了解决这种问题, 需要能在较低的温度下热压粘合的各向异性导电粘合膜。此外, 为了提高生产率, 还需要能在较短时间内热压粘合的各向异性导电粘合膜。为了满足这些要求, 已提出使用阳离子聚合机理并具有高反应性的各向异性导电粘合膜。

例如, 日本国家出版物 (Kohyo) No. 8-511570 描述了一种各向异性导电粘合剂组合物, 它包含可固化的环氧树脂、热塑性树脂、有机金属配合物阳离子、稳定添加剂、固化增速剂和导电颗粒, 并指出可以在 120-125 $^{\circ}\text{C}$  的温度完成热固化。但是, 这种各向异性导电粘合剂组合物在储存稳定性方面不能令人满意。

### 发明内容

在本发明的一个实施方式中, 一种可阳离子聚合的粘合剂组合物包含: (A) 可阳离子聚合的单体, 所述单体选自环氧单体、乙烯基醚单体、或者它们的混合物; (B) 阳离子聚合催化剂; 和 (C) 用于所述阳离子聚合催化剂的溶剂, 其中, 所述溶剂 (C) 是用于阳离子聚合催化剂的良溶剂和不良溶剂的混合物。

根据本发明，还提供了包含上述可阳离子聚合的粘合剂组合物以及导电颗粒的各向异性导电粘合剂组合物。

根据本发明，还提供了通过在一隔片上施涂上述可阳离子聚合的粘合剂组合物或各向异性导电粘合剂组合物，并干燥所述涂膜而形成的粘合膜。

### 具体实施方式

如上所述，本发明的可阳离子聚合的粘合剂组合物由（A）可阳离子聚合的单体；（B）阳离子聚合催化剂；和（C）用于所述阳离子聚合催化剂的溶剂构成。以下分别描述这些组分。

可阳离子聚合的单体选自环氧单体、乙烯基醚单体、或者它们的混合物。环氧单体的例子包括 1,2-环醚、1,3-环醚和 1,4-环醚，它们各自具有可阳离子聚合的官能团，但是，环氧单体局限于不具有抑制阳离子聚合的基团（例如，含有胺、硫或磷的官能团）的单体。较佳地，所述环氧单体是脂环族环氧树脂或含缩水甘油基的环氧树脂。

所述脂环族环氧树脂是在分子中平均具有两个或多个脂环族环氧基团的化合物，其例子包括那些在分子中具有两个环氧基团的化合物，如二氧化乙烯基环己烯（例如，ERL-4206，由 Union Carbide Japan 制造）；3,4-环氧环己烷羧酸 3,4-环氧环己基甲酯（例如，UVR-6105 和 UVR-6110，由 Union Carbide Japan 制造）；己二酸双(3,4-环氧环己基)酯（例如，UVR-6128，由 Union Carbide Japan 制造）；2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-间-二噁烷（例如，ERL-4234，由 Union Carbide Japan 制造）；以及在分子中具有 3 个、4 个或多个环氧基团的多官能脂环族环氧树脂（例如，Epolide GT，由 Daicel Chemical Industries 有限公司制造）。

所述脂环族环氧树脂的环氧当量通常为 90-500，较好是 100-400，更好是 120-300，最好是 210-235。如果环氧当量小于 90，则热固化后的韧性和粘合强度可能会降低，从而导致连接可靠性下降，而如果环氧当量超过 500，则整个体系的粘度过度增加，结果在热压粘合时的流动性较差或者反应性下降，由此降低了连接可靠性。

含缩水甘油基的环氧树脂是在分子中平均具有两个或多个缩水甘油基的

化合物，其例子包括双酚 A 型缩水甘油醚（例如，Epikote 828，由 Yuka Shell Epoxy K.K.制造），以及线型酚醛树脂型环氧树脂（例如，Epikote 154，由 Yuka Shell Epoxy K.K.制造）。

含缩水甘油基的环氧树脂的环氧当量通常为 170-5,500，较好是 170-1,000，更好是 170-500，最好是 175-210。如果环氧当量小于 170，则热固化后的韧性和粘合强度会降低，而如果环氧当量超过 5,500，则整个体系的粘度过度增加，结果在热压粘合时的流动性较差或者反应性下降，由此降低了连接可靠性。

所述乙烯基醚单体具有较高的双键电子密度并生成非常稳定的碳阳离子，因此，所述单体在阳离子聚合反应中具有较高的反应性。为了不抑制阳离子聚合，乙烯基醚单体局限于那些不含氮的单体，它们的例子包括甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚和 1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚。所述乙烯基醚单体的优选的例子包括三甘醇二乙烯基醚（例如，Rapi-Cure DVE.3，由 JSP Japan K.K.制造），以及环己烷二甲醇二乙烯基醚（例如，Rapi-Cure CHVE，由 JSP Japan K.K.制造）。

这些环氧单体和乙烯基醚单体可以单独使用或者以它们的混合物使用。可以使用许多环氧单体或乙烯基醚单体。特别是，优选使用脂环族环氧树脂和含缩水甘油基的环氧树脂的混合物。所述脂环族环氧树脂具有改善粘合剂组合物的快速固化性和低温固化性的作用，并且由于它的粘度较低，还具有提高粘合剂组合物对被粘物的粘着力的作用。另一方面，所述含缩水甘油基的环氧树脂具有延长活化后粘合剂组合物的储存时间的作用。因此，通过使用结合使用脂环族环氧树脂和含缩水甘油基的环氧树脂，所得的粘合剂组合物能在脂环族环氧树脂的低温快速固化与含缩水甘油基的环氧树脂在室温下的较长存储稳定性之间达到良好的平衡。混合的脂环族环氧树脂/含缩水甘油基的环氧树脂之比通常为 5:95 至 98:2，较好是 40:60 至 94:6，更好是 50:50 至 90:10，最好是 50:50 至 80:20。如果脂环族环氧树脂的量小于脂环族环氧树脂和含缩水甘油基的环氧树脂的总量的 5 重量%，则在低温下的固化性能会下降，从而无法提供足够高的粘合强度或连接可靠性，而如果脂环族环氧树脂的量超过 98 重量%，则即使在接近室温的温度下固化反应也容易进行，由此会缩短活化后的存储时间。混合的可阳离子聚合的单体的量较好是 10-90 份/100 重量份整个组合物。

所述阳离子聚合催化剂是一种在用紫外线照射或在加热下产生阳离子活性物质如 Lewis 酸并催化环氧环的开环反应的化合物。这种阳离子聚合催化剂的例子包括芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基铊盐、三芳基硒盐和铁-芳烃配合物。其中，特别优选铁-芳烃配合物（因其热稳定性），其具体的例子包括二甲苯-环戊二烯基铁（II）三（三氟甲基磺酰基）甲基化物、六氟磷酸枯烯-环戊二烯基铁（II）、二（ $\eta$ -1,3,5-三甲基苯）铁（II）三（三氟甲基磺酰基）甲基化物、以及六氟锑酸二（ $\eta$ -1,3,5-三甲基苯）铁（II）。本发明的粘合膜，即使在可见光范围内（360-830nm），也能显示储存稳定性，并且在使用具有在该可见光范围内的吸收波长的阳离子聚合催化剂时特别有利。其它阳离子聚合催化剂的例子公开于日本国家出版物（Kohyo）No. 8-511572、日本国家出版物（Kohyo）No. 11-501909 和日本未审查专利公报（Kokai）No. 59-108003 中。

使用的阳离子聚合催化剂的量通常为 0.05-10.0 重量份，较好是 0.075-7.0 重量份，更好是 0.1-4.0 重量份，最好是 1.0-2.5 重量份，以 100 重量份可阳离子聚合的单体计。如果用量小于 0.05 重量份，则在低温下的固化性能会下降，从而无法提供足够高的粘合强度或连接可靠性，而如果用量超过 10.0 重量份，则即使在接近室温的温度下固化反应也容易进行，从而降低在室温下的储存稳定性。

用于阳离子聚合催化剂的溶剂包括用于所述阳离子聚合催化剂的良溶剂和不良溶剂。本文中使用的术语“良溶剂”是指能溶解阳离子聚合催化剂的有机溶剂，而术语“不良溶剂”是指不能溶解阳离子聚合催化剂的有机溶剂。溶解的判定可以通过在有机溶剂和催化剂的混合溶液中观察不到沉淀来验证，并根据所述溶剂能否在室温下溶解约 5% 阳离子聚合催化剂的标准来进行。当溶解度为 5% 或更大时，为良溶剂。

所述良溶剂和不良溶剂可按上述标准根据使用的阳离子聚合催化剂来适当地选择。例如，当使用二（ $\eta$ -1,3,5-三甲基苯）铁（II）三（三氟甲基磺酰基）甲基化物作为阳离子聚合催化剂时，可以结合使用良溶剂和不良溶剂，例如丙酮和甲苯、甲基乙基酮和甲苯、以及丙酮和二甲苯。

在本发明提供的粘合膜中的催化剂的最终粒度不超过 5 微米，最好是 0-0.1 微米。

较佳地，所用的良溶剂和不良溶剂的重量比为 5:95 至 60:40，更好是 10:90 至 50:50。如果良溶剂的量较少，则粒径为  $5\mu\text{m}$  或更大、呈粗颗粒形式的阳离子聚合催化剂会沉淀，这样就不可能进行均匀的阳离子聚合。另一方面，如果不良溶剂的量较少，则储存稳定性无法改善。较佳地，良溶剂的蒸发速度高于不良溶剂的蒸发速度。这些有机溶剂可以单独使用，或者可以使用这些有机溶剂的混合物。即使单独的所述良溶剂不能作为阳离子聚合催化剂的良溶剂，所述良溶剂与所谓助溶剂的混合物也能用作良溶剂。

通过混合可阳离子聚合的单体、阳离子聚合催化剂和溶剂，可以得到本发明的可阳离子聚合的粘合剂组合物。各向异性导电粘合剂组合物可以通过向该粘合剂组合物中添加导电颗粒来得到。

可以使用的导电颗粒的例子包括导电颗粒，如碳颗粒以及铜、镍、金、锡、锌、铂、钨、铁、钨、钼、焊料等的金属颗粒。这些颗粒也可以在用金属等的导电镀层进一步覆盖了颗粒表面之后使用。此外，也可以使用玻璃珠、二氧化硅、石墨、陶瓷、或者聚合物如聚乙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂和苯胍胺的非导电颗粒，它们的表面用金属等的导电镀层覆盖。导电颗粒的形状没有特别的限制，但是通常优选近球形的形状。所述颗粒具有稍粗或尖钉状的表面。该形状也可以是椭圆形或长圆柱形的。

导电颗粒的平均粒度可以根据用于连接的电极的宽度和相邻电极之间的间距而改变。例如，当电极宽度是  $50\mu\text{m}$  并且相邻电极之间的间距是  $50\mu\text{m}$ （即，电极间距是  $100\mu\text{m}$ ）时，平均粒度宜为  $3\text{-}20\mu\text{m}$  的数量级。通过使用其中分散了平均粒度在所述范围内的导电颗粒的各向异性粘合膜，可以得到足够好的导电特性，并且同时可以令人满意地防止相邻电极之间的短路。由于电路基片相互连接所用的电极的间距通常为  $50\text{-}1000\mu\text{m}$ ，导电颗粒的平均粒度较好是  $2\text{-}40\mu\text{m}$ 。如果平均粒度小于  $2\mu\text{m}$ ，则颗粒埋在电极表面上的凹陷中，并且不能用作导电颗粒，而如果平均粒度超过  $40\mu\text{m}$ ，则在相邻的电极之间容易产生短路。

导电颗粒的加入量可以根据使用的电极的面积以及导电颗粒的平均粒度而改变。当每个电极存在几个导电颗粒（例如 2-10 个）时，通常达到令人满意的连接。当进一步减小电阻时，可以将导电颗粒混合在粘合剂中，使得有



10-300 个导电颗粒存在。此外，当热压粘合时施加高压时，电极上的导电颗粒的数目可以增加至 300-1000 个以分散压力，由此达到令人满意的连接。导电颗粒的量通常为 0.1-30 体积%，较好是 0.5-10 体积%，更好是 1-5 体积%，以除导电颗粒之外的粘合剂的总体积计。如果导电颗粒的量小于 0.1 体积%，则粘合时电极上很可能没有导电颗粒，并且连接可靠性会降低，而如果导电颗粒的量超过 30 体积%，则相邻的电极之间容易产生短路。

除了上述成分之外，本发明的可阳离子聚合的粘合剂组合物和各向异性导电粘合剂组合物可根据最终用途含有其它添加剂和改性剂。可加入粘合剂组合物中的所述添加剂的例子包括：阳离子聚合促进剂（例如，草酸二叔丁酯）、抗氧化剂（例如，受阻酚系抗氧化剂）、偶联剂（例如，硅烷偶联剂，如 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 $\beta$ -（3,4-环氧环己基）乙基三甲氧基硅烷）、以及稳定剂。所述稳定剂通过捕捉在阳离子聚合反应中用作阳离子活性物质的 Lewis 酸等来压制或抑制阳离子聚合反应，其具体的例子包括冠醚如 15-冠-5,1,10-菲咯啉及其衍生物，甲苯胺如 N,N-二乙基-间-甲苯胺，磷如三苯基磷，2,2'-联吡啶，以及酰胺。

作为改性剂，可以加入二醇（例如，二（苯氧基乙醇）芴）、增粘剂、热塑性弹性体或树脂、填料（例如，火成二氧化硅）和耐冲击性改性剂。可以通过使用在火成二氧化硅中、表面经三甲基甲硅烷基疏水化处理的熔凝硅石来有效地增强粘合组合物的增粘效果。还可以使用所谓核壳颗粒（其中，外壳由与热塑性树脂如环氧树脂具有良好相容性的聚合物制得，核材料由橡胶成分构成）作为耐冲击性改性剂。

当本发明的可阳离子聚合的粘合剂组合物形成粘合膜时，较佳的是加入热塑性的弹性体或树脂。所述热塑性的弹性体或树脂增强了粘合膜的成膜性，并且同时改善了粘合膜的耐冲击性，减小了由固化反应产生的残余内应力，且提高了粘合可靠性。所述热塑性弹性体是一种普遍称作热塑性弹性体的聚合化合物，它由在特定温度或更低温度下作为约束相的硬段和表现橡胶弹性的软段组成。该弹性体的例子包括苯乙烯系热塑性弹性体。所述苯乙烯系热塑性弹性体是一种嵌段共聚物，它含有例如在硬段中的苯乙烯单元和在软段中的聚丁二烯或聚异戊二烯单元。其典型的例子包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物

(SBS) 和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS)，另外还包括苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 和苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯嵌段共聚物 (SEPS)，其中软段中的二烯成分被氢化。此外，还可以使用具有反应基团的苯乙烯系热塑性弹性体，如通过甲基丙烯酸缩水甘油酯环氧改性的弹性体，以及其中的共轭二烯的不饱和键被环氧化的弹性体。由于反应基团的高极性，具有反应基团的弹性体与环氧树脂的相容性提高，由此扩大了与环氧树脂的混合范围，并且同时，由于反应基团通过与环氧树脂的交联反应加入交联的结构中，确保了固化之后的耐热性和耐湿性，从而可以改善粘合可靠性。环氧化的苯乙烯系弹性体的例子包括 Epofriend A1020 (由 Daicel Chemical Industries 有限公司制造)。

在本发明中，也可以使用热塑性树脂代替热塑性弹性体。必须通过在粘合膜的热压粘合时的流体化作用除去粘合剂，从而可以在粘合的基片上的电路之间得到良好的电连接。因此，较佳的是，所述热塑性树脂的热压粘合温度为  $T_g$  (例如，100-130°C) 或更小。所述热塑性树脂局限于那些不具有抑制阳离子聚合反应的基团 (例如，包括胺、硫或磷的官能团) 的树脂。此外，特别优选可溶解在使用的有机溶剂中并与可阳离子聚合的单体具有良好相容性的热塑性树脂。所述热塑性树脂的例子包括：聚乙烯醇缩乙醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚酯树脂、苯氧基树脂、线型酚醛树脂、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚砜树脂、以及它们的组合。

热塑性的弹性体或树脂的量通常为 10-900 重量份，较好是 20-500 重量份，更好是 30-200 重量份，最好是 40-100 重量份，以 100 重量份可阳离子聚合的单体计。如果上述含量小于 10 重量份，则粘合剂组合物的成膜性下降，而如果上述含量超过 900 重量份，则粘合剂组合物作为整体在低温下的流动性下降，并且在粘合时导电颗粒与电路基片之间的接触变差，导致电阻增加或连接可靠性下降，有时还会降低粘合强度。

也可以通过将导热填料例如氧化铝、二氧化硅、氮化硼、氧化镁和碳纤维的颗粒，加入本发明的可阳离子聚合的粘合剂组合物中来得到导热粘合膜。

较佳地，可阳离子聚合的粘合剂组合物和各向异性导电粘合剂组合物以膜的形式使用。所述膜可按，例如以下方式制得。首先，在搅拌下充分地混合可

阳离子聚合的单体，上述能改善成膜性的热塑性树脂（如果需要的话），以及不良溶剂和良溶剂，从而得到粘合剂溶液。任选地，为了形成各向异性导电粘合剂组合物，可以将前述导电颗粒加入实施例 E1-E5 所示的所得的粘合剂溶液中。分开混合阳离子聚合催化剂和良溶剂以得到均匀的催化剂溶液。混合这些溶液以制备粘合剂溶液，并使用适合的工具如刮涂机将粘合剂溶液施涂在隔片（例如，用硅氧烷处理的聚酯膜）上，然后干燥涂膜以得到膜。在干燥操作中，溶解在粘合剂溶液中的聚合催化剂逐渐再结晶，并且以细颗粒的形式均匀地沉积在膜中。结果，可以认为改善了储存稳定性。较佳地。这样形成的膜的厚度为 5-100 $\mu\text{m}$ ，从而能必要地和充分地填充，当基片通过热压粘合连接时，不会在连接部分中形成任何间隔。

在将粘合膜放置在基片上（预粘合）之后，其它要粘合的基片通过压力粘合头热压粘合在粘合剂组合物上（最终粘合），由此将两块基片粘合在一起。当阳离子聚合催化剂是可紫外线活化的阳离子聚合催化剂时，必须在最终粘合前或在最终粘合时通过紫外线照射来活化粘合剂组合物。

当吸收波长在光的范围，尤其是可见光范围（360-830nm）内的可阳离子聚合的催化剂溶解在可阳离子聚合的单体中时，一部分阳离子聚合催化剂分子由于暴露在给定量或更大量的可见光下而分解，从而形成阳离子形式，并且可阳离子聚合的单体甚至在室温下逐步聚合。因此，当常规的可阳离子聚合的粘合剂在室温下暴露在荧光灯的灯光下一天后，反应过度地进行，从而降低了粘性和流动性，由此显著地降低了其作为粘合剂的作用。但是，由本发明的可阳离子聚合的组合物制得的粘合膜即使在相同的条件下暴露一天后，反应也进行地较慢，并且可保持其作为粘合剂的作用。

## 实施例

### 各向异性导电粘合膜的制造

将 1.0g 脂环族环氧树脂（商品名：Cyracure UVR6128，由 Union Carbide Japan 有限公司制造，环氧当量：200）、5.0g 含缩水甘油基的线型酚醛清漆环氧树脂（商品名：Epikote 154，由 Yuka Shell Epoxy 有限公司制造，环氧当量：178）、4.0g 苯氧基树脂（PKHC，由 Phenoxy Associates 有限公司制造，OH 当量：284）和 0.009g

N,N-二甲基-间甲苯胺，与 11.0g 表 1 所示良溶剂和不良溶剂的混合有机溶剂混合，并搅拌混合物直到形成均匀的溶液。向其中加入导电颗粒（通过在二乙烯基苯共聚物的表面上形成镍层并进一步在其上叠加金层而得到的颗粒，平均粒度：5 $\mu$ m）以占据最终固体的 3 体积%，并持续搅拌直到导电颗粒完全分散。分开混合 0.06g 阳离子聚合催化剂（二（ $\eta$ -1,3,5-三甲基苯）铁（II）三（三氟甲基磺酰基）甲基化物）、0.2g 硅烷偶联剂（硅烷偶联剂 A187，由 Nippon Unicar 有限公司制造， $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷）和 0.6g 良溶剂，并搅拌直到形成均匀的溶液，将该溶液加入上述制备的分散液中，然后进一步搅拌。使用刮涂机将这样制得的各向异性导电粘合剂组合物的分散液施涂在作为隔片的用硅氧烷处理的聚酯膜上，然后在 65 $^{\circ}$ C 干燥 10 分钟以得到厚度为 25 $\mu$ m（E1-5）的各向异性导电粘合膜。

为比较起见，以与 E1 所述同样的方式制造各向异性导电粘合膜，除了将良溶剂与不良溶剂的重量比改为 70:30（C1），或者以与 E1 所述同样的方式制造各向异性导电粘合膜，除了不使用不良溶剂并将良溶剂的量改为 100%（C2 和 C3），或者以与 E1 所述同样的方式制造各向异性导电粘合膜，除了不使用良溶剂并将不良溶剂的量改为 100%（C4 和 C5）。

将这样制得的宽度为 2mm、长度为 4cm 的各向异性导电粘合膜各自粘附在 0.7mm 厚的具有 ITO（氧化铟锡）膜的厚玻璃板上，并在 60 $^{\circ}$ C 和 1.0MPa 下热压粘合 4 秒，然后剥去隔片聚酯膜（预粘合）。随后，将包含 25 $\mu$ m 厚的聚酰亚胺膜（在膜上排列有镀金的铜导线，该导线间距为 70 $\mu$ m，导线宽度为 35 $\mu$ m、厚度为 12 $\mu$ m）的柔性电路放置并固定在上述预粘合的导电粘合膜上。使用普通加热型压缩机在以下条件下进行热压：使得各向异性导电粘合膜部分在 180 $^{\circ}$ C 和 1.5MPa 下加热 10-20 秒，由此完成电路连接（最终粘合）。

### 粘合强度的评价

将通过这样在具有 ITO 膜的玻璃板上热压粘合形成的柔性电路切割成 5mm 的宽度，并在与具有 ITO 膜的玻璃板成 90 $^{\circ}$  的方向以 50mm/分钟的速度拉伸，记载其最大值。

### 用 DSC（差示扫描量热计）评价放热性能

如果粘合剂组合物具有较差的储存稳定性，则固化反应会在存储过程中以及在使用 DSC 进行测量时发生，这表现为放热能增加。因此，要在 50-200℃的范围内测量放热能。在测量时，将升温速度设定为 10℃/分钟。

### 连接状态评价

使用数字多用表测量具有 ITO 膜的玻璃板与柔性电路之间的连接电阻。

### 储存稳定性的评价

放置位于隔片上的各向异性导电膜，使得所述各向异性导电膜面向白色荧光灯，然后使其在室温下静置 24 小时。在膜表面上的照度控制在 1000 勒（存储之后）。

评价结果示于表 1 和表 2。

表 1

	有机溶剂		起始值			存储之后		
	良溶剂 (%)	不良溶剂 (%)	起始温度 (°C)	放热峰温度 (°C)	放热能 (卡/克)	起始温度 (°C)	放热峰温度 (°C)	放热能 (卡/克)
实 施 例	E1	丙酮 (40)	96	104	281	108	115	291
	E2	丙酮 (20)	108	120	299	124	132	305
	E3	丙酮-醋酸乙酯混 合物 (52.5)	97	107	315	119	126	291
	E4	MEK (30)	110	127	289	127	134	260
	E5	丙酮 (30)	96	108	280	116	124	281
比 较 例	CE1	丙酮 (70)	90	99	316	52	82	210
	CE2	丙酮 (100)	89	98	286	47	76	229
	CE3	MEK (100)	90	101	286	50	75	218
	CE4	无	—	—	—	—	—	—
	CE5	无	—	—	—	—	—	—

表 2

	有机溶剂		起始值		存储之后	
	良溶剂 (%)	不良溶剂 (%)	平均连接电阻 ( $\Omega$ )	平均粘合强度 (N/cm)	平均连接电阻 ( $\Omega$ )	平均粘合强度 (N/cm)
实 施 例	E1	丙酮 (40)	1.8	7.5	1.9	6.6
	E2	丙酮 (20)	1.6	6.3	1.6	5.3
	E3	丙酮-醋酸乙酯混合物 (52.5)	1.6	7.3	1.5	5.6
	E4	MEK (30)	1.5	5.8	1.6	5.7
	E5	丙酮 (30)	1.6	7.1	2.3	5.6
比 较 例	CE1	丙酮 (70)	1.7	7.2	断开	6.0
	CE2	丙酮 (100)	1.6	7.0	断开	5.0
	CE3	MEK (100)	1.9	7.5	断开	5.2
	CE4	无	—	—	—	—
	CE5	无	—	—	—	—

在与 180°C/10 秒/1.5MPa 相同的条件下进行热压粘合。在 E2 和 E4 的情况下，热压粘合在 180°C/20 秒/1.5MPa 的条件下进行。

E3: 醋酸乙酯用作助溶剂，丙酮 (10%) 和醋酸乙酯 (90%) 的混合溶剂用作良溶剂。  
断开: 30k $\Omega$  或更大。

从上述表格中可以明显地看出，在本发明的实施例中，即使在室温（25℃）下暴露在照度为 1000 勒（lx）的白色荧光灯灯光下（储存之后），也观察不到放热能减少或放热峰温度的明显变化，并且电连接电阻和剥离粘合强度是令人满意的。另一方面，在比较例 CE1-3 中，虽然起始性能是令人满意的，但是在暴露在白色荧光灯下 24 小时后，观察到放热能减少，并且电连接电阻较高（断开）。由于在 CE4 中单独使用甲苯作为溶剂，并且在 CE5 中单独使用二甲苯作为溶剂，粘合剂的组成组分不能完全溶解，并且无法制得均匀的粘合剂溶液和均匀的膜。因此，不能测定 DSC、连接电阻和粘合强度。由此，可以观察到本发明的各向异性导电粘合膜的良好效果。

如上文中所证实的，本发明的可阳离子聚合的粘合剂组合物能提供具有极好的存储稳定性的粘合膜，它即使在暴露于可见光下也不会引起过多的反应，并且不会丧失作为粘合剂的功能。