



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119032146 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 26

(21) 申请号 202380034722.6

(22) 申请日 2023.06.28

(30) 优先权数据

2022-105913 2022.06.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/023974 2023.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/005071 JA 2024.01.04

(71) 申请人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 坂井小雪 德久宪司

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 王博 庞东成

(51) Int.Cl.

C09J 163/00 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 171/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

能量射线固化型膜状透明粘接剂、包含该膜状透明粘接剂的器件和该器件的制造方法

(57) 摘要

一种能量射线固化型膜状透明粘接剂,其含有环氧树脂、苯氧基树脂和在阴离子部位包含铈的光阳离子聚合引发剂;包含该膜状透明粘接剂的器件;以及使用该膜状透明粘接剂的器件的制造方法。

1. 一种能量射线固化型膜状透明粘接剂,其含有环氧树脂、苯氧基树脂和在阴离子部位包含锑的光阳离子聚合引发剂。
2. 如权利要求1所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其中,所述苯氧基树脂的玻璃化转变温度为 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。
3. 如权利要求1或2所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其中,所述能量射线固化型膜状透明粘接剂的固化物的玻璃化转变温度为 $80^{\circ}\text{C}$ 以上。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其中,所述能量射线固化型膜状透明粘接剂的固化物的平行光线透射率为80%以上。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其中,所述能量射线固化型膜状透明粘接剂的固化物在常温下的储能模量为1.0GPa以上。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其中,所述环氧树脂具有氢化双酚结构或双酚结构。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其包含硅烷偶联剂。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其包含固化延迟剂。
9. 如权利要求1~8中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其包含填充材料。
10. 一种器件,其包含使用权利要求1~9中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂将构成构件粘接的结构。
11. 一种器件的制造方法,其包括使用权利要求1~9中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂将构成构件粘接。

## 能量射线固化型膜状透明粘接剂、包含该膜状透明粘接剂的器件和该器件的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及能量射线固化型膜状透明粘接剂、包含该膜状透明粘接剂的器件和该器件的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在数码照相机、数码摄像机等摄影设备中组装有CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor:互补金属氧化膜半导体) 图像传感器、CCD (Charge Coupled Device,电荷耦合器件) 图像传感器等图像传感器(摄像元件)。图像传感器利用光电二极管对入射的光进行光电转换而转换为电信号,经过信号处理而形成数字图像。在光电二极管的表面根据需要配置滤色器、微透镜等,进而在该层积体表面通常配置玻璃板等透明保护膜。这样的透明保护膜借由膜状粘接剂等被固定化。对于用于图像传感器的透明保护膜的粘接、固定化的粘接剂,要求使光充分透过的透明性。

[0003] 另一方面,在图像显示装置中,有时也在支撑基材上配置功能性元件(有机电致发光(有机EL)元件、液晶面板、微型发光二极管(Micro LED)、晶体管等半导体元件等)等,另外,在功能性元件的表面配置功能层(保护层、气体阻隔层(密封层)、硬涂层等)等。这些功能性元件和功能层的粘接/固定化中使用的粘接剂有时也要求充分的透明性。

[0004] 膜状粘接剂本身已知有各种组成的物质,不限于图像传感器、图像显示装置,被广泛用于电子设备、其构件的制造等。例如,在半导体芯片的制造工序中,使用膜状粘接剂作为粘晶膜。

[0005] 专利文献1公开了一种含有玻璃化转变温度为110°C以上的苯氧基树脂、多官能环氧树脂和光阳离子聚合引发剂的片状粘接剂,在其具体实施方式中,作为光阳离子聚合引发剂使用了4-(苯硫基)苯基二苯基硫六氟磷酸盐等。认为该片状粘接剂在高温条件下的形状稳定性优异。

[0006] 专利文献2公开了一种粘接剂,其为具有活性能量射线固化性的粘接剂,其中,将由粘接剂的根据CIE1976L\*a\*b\*表色系统所规定的a\*值和b\*值计算出的X值设为特定的范围,并将固化前后根据该表色系统所规定的色差 $\Delta E_a^*$ 设为特定的范围。该粘接剂含有颜色会因活性能量射线的照射而消失的染料和光引发剂,进而,含有(甲基)丙烯酸酯聚合物、交联剂、活性能量射线固化性成分。认为通过该粘接剂,能够容易地确认由活性能量射线的照射所引起的固化。

[0007] 专利文献3公开了一种有机电致发光元件密封剂,其含有作为光阳离子聚合性化合物的双酚型环氧树脂100质量份、与此相对作为光阳离子聚合剂的特定的硫硼酸盐0.1~100质量份。该密封材料显示出优异的光固化性,适于电致发光元件的密封。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2020/196240号

[0011] 专利文献2:日本特开2020-26491号

[0012] 专利文献1:日本专利第4933751号

## 发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 在功能性元件中,耐热性低的功能性元件也多,在包含这样的低耐热性元件的器件的制造中,为了避免元件的损伤,采用不经加热处理而制造的方法。在这样的器件的制造中,作为粘接剂,大多使用能够在常温或其附近的低温区域固化的能量射线固化方式的膜状粘接剂。但是,膜状粘接剂与液状粘接剂相比分子流动性低,因此在低温区域存在固化成分的反应性差的倾向。

[0015] 为了使膜状粘接剂在低温区域高效地固化,与液状粘接剂相比,需要增加能量射线的照射量。例如,专利文献1在其具体实施方式中公开了:为了片状粘接剂的固化,进行2000mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线(UV)照射和进一步的100℃的加热。另外,专利文献2在其具体实施方式中公开了:通过2000mJ/cm<sup>2</sup>的照射量,粘合剂层的固化基本完成。另外,专利文献3在其具体实施方式中公开了:为了密封材料的固化,进行2000mJ/cm<sup>2</sup>的UV照射和80℃下的养护加热。另一方面,若能量射线的照射量变多,则即使不施加热,也会作为伴随固化反应的副反应而产生发热现象,结果有时功能性元件暴露于高温下。该情况下,容易产生由粘接剂自身的粘接力劣化所引起的可靠性不良、透明性降低的问题。因此,期望能够以较少的能量射线照射量进行固化、为高反应性并且在高温下粘接力不易降低的膜状透明粘接剂。

[0016] 另外,根据器件的不同,考虑到在使用中置于高温环境下,或由于从内部产生的热而使器件自身成为高温(例如车载用的器件等),因此从提高这种环境下的器件的可靠性的方面出发,也需要在高温下粘接力不易降低的粘接剂。

[0017] 通常,为了提高粘接力,大多在粘接剂中添加填充材料。通过添加填充材料,能够提高粘接剂的粘接可靠性。但是,填充材料的添加会使粘接剂的透明性降低,因此在添加填充材料的情况下,上述可靠性提高与粘接剂的透明性处于所谓的取舍关系。期望即使不加入填充材料也能够实现高粘接可靠性的膜状透明粘接剂。

[0018] 本发明的课题在于提供一种能量射线固化型膜状透明粘接剂,其能够以较少的能量射线照射量进行固化而发挥充分的粘接力,固化后的透明性也优异,在高温下粘接力不易降低。另外,本发明的课题在于提供包含上述能量射线固化型膜状透明粘接剂的器件、使用上述能量射线固化型膜状透明粘接剂的器件的制造方法。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 本发明的上述课题通过下述手段得以解决。

[0021] [1]

[0022] 一种能量射线固化型膜状透明粘接剂,其含有环氧树脂、苯氧基树脂和在阴离子部位包含锑的光阳离子聚合引发剂。

[0023] [2]

[0024] 如[1]所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其中,上述苯氧基树脂的玻璃化转变温度为80℃~120℃。

[0025] [3]

[0026] 如[1]或[2]所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其中,上述能量射线固化型膜状透明粘接剂的固化物的玻璃化转变温度为80℃以上。

[0027] [4]

[0028] 如[1]~[3]中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其中,上述能量射线固化型膜状透明粘接剂的固化物的平行光线透射率为80%以上。

[0029] [5]

[0030] 如[1]~[4]中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其中,上述能量射线固化型膜状透明粘接剂的固化物在常温下的储能模量为1.0GPa以上。

[0031] [6]

[0032] 如[1]~[5]中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其中,上述环氧树脂具有氢化双酚结构或双酚结构。

[0033] [7]

[0034] 如[1]~[6]中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其包含硅烷偶联剂。

[0035] [8]

[0036] 如[1]~[7]中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其包含固化延迟剂。

[0037] [9]

[0038] 如[1]~[8]中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂,其包含填充材料。

[0039] [10]

[0040] 一种器件,其包含使用[1]~[9]中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂将构成构件粘接的结构。

[0041] [11]

[0042] 一种器件的制造方法,其包括使用[1]~[9]中任一项所述的能量射线固化型膜状透明粘接剂将构成构件粘接。

[0043] 本发明中,使用“~”表示的数值范围是指包括在“~”前后记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0044] 发明的效果

[0045] 本发明的能量射线固化型膜状透明粘接剂以较少的能量射线照射量进行固化而发挥充分的粘接力,透明性高,在高温下粘接力不易降低。另外,本发明的能量射线固化型膜状透明粘接剂即使作为粘接剂应用于耐热性低的元件,也能够抑制对元件的损伤,能够进一步提高所得到的器件的粘接可靠性。

## 附图说明

[0046] 图1是示意性地示出实施例中制备的带剥离膜的膜状粘接剂的结构的面图。

## 具体实施方式

[0047] [能量射线固化型膜状透明粘接剂]

[0048] 本发明的能量射线固化型膜状透明粘接剂(以下也简称为“本发明的膜状粘接

剂”)含有环氧树脂、苯氧基树脂和在阴离子部位包含锑的光阳离子聚合引发剂。本发明的膜状粘接剂处于固化前的状态、即B阶段的状态,通过能量射线照射而固化,发挥与被粘接体的粘接力。因此,本发明的膜状粘接剂为由固化性组合物构成的膜。本发明的膜状粘接剂可以适合于器件的构成构件的粘接用途或密封用途。作为器件,可以举出数码相机、数码摄像机、有机EL器件、液晶面板器件、微型LED器件、智能手机、个人电脑、电视机等。本发明的膜状粘接剂特别适合于要求高透明性的光学产品的构成构件(例如有机EL器件、液晶面板、微型LED器件等构成构件(例如透镜、透明保护膜、玻璃基板、后述的功能性元件和功能层、它们的层积体等))等的粘接用途或密封用途。

[0049] 作为能量射线,可以举出紫外线(UV)之类的光线、或电子束之类的电离性放射线。能量射线优选为紫外线。

[0050] 本发明的膜状粘接剂不使用热聚合引发剂。

[0051] 对本发明的膜状粘接剂中包含的各成分进行说明。

[0052] (环氧树脂)

[0053] 本发明的膜状粘接剂含有至少1种环氧树脂。

[0054] 环氧树脂只要是具有环氧基的树脂即可,能够广泛使用可用于粘接剂的环氧树脂。环氧树脂是环氧基与其他成分的反应性基团反应、或环氧基彼此开环聚合而在树脂组合物中形成交联结构的树脂。

[0055] 本发明中,环氧树脂是指环氧当量为3000g/eq以下的树脂。需要说明的是,本发明中,环氧当量是指包含1克当量的环氧基的树脂的克数(g/eq)。

[0056] 环氧树脂的环氧当量优选为100~3000g/eq、更优选为180~1500g/eq。

[0057] 环氧树脂具有脂环结构的情况下,优选环氧当量大。例如优选为200g/eq以上、更优选为200~3000g/eq、进一步优选为200~1500g/eq。

[0058] 相反,在环氧树脂不具有脂环结构的情况下,可以使环氧当量较小。例如优选小于200g/eq、更优选为100~195g/eq、进一步优选为120~195g/eq、进一步优选为130~195g/eq。

[0059] 从提高本发明的膜状粘接剂的固化物的柔软性的方面出发,可以合用具有脂环结构且环氧当量小的环氧树脂(例如环氧当量500g/eq以下的环氧树脂、优选环氧当量300g/eq以下的环氧树脂)和具有脂环结构且环氧当量大的环氧树脂(例如环氧当量600~1300g/eq的环氧树脂、优选环氧当量900~1300g/eq的环氧树脂)。

[0060] 作为环氧树脂的骨架,可以举出苯酚酚醛清漆型、邻甲酚酚醛清漆型、甲酚酚醛清漆型、双环戊二烯型、联苯型、茚双酚型、三嗪型、萘酚型、萘二酚型、三苯甲烷型、四苯基型、双酚A型、双酚F型、双酚AD型、双酚S型、三羟甲基甲烷型等。其中,从获得树脂的结晶性低、且具有良好外观的膜状粘接剂的方面出发,优选三苯甲烷型、双酚A型、甲酚酚醛清漆型、邻甲酚酚醛清漆型。它们可以单独使用一种,或者将两种以上组合使用。

[0061] 上述环氧树脂优选具有双酚结构的环氧树脂。

[0062] 另外,上述环氧树脂优选为具有脂环结构的环氧树脂,进一步优选为氢化(Hydrogenation)双酚型环氧树脂(具有氢化双酚结构的环氧树脂),进一步优选氢化双酚A型环氧树脂。

[0063] 从降低本发明的膜状粘接剂的固化物的黄变、提高透明性的方面出发,优选使用

具有脂环结构的环氧树脂,更优选使用具有氢化双酚结构的环氧树脂。

[0064] 环氧树脂可以为液态环氧树脂,也可以为固态环氧树脂。从抑制发粘、提高处理性的方面出发,优选单独使用固态环氧树脂、或并用固态环氧树脂和液态环氧树脂。

[0065] 环氧树脂的重均分子量优选为100~3000、更优选为200~1500。

[0066] 重均分子量是基于GPC(Gel Permeation Chromatography,凝胶渗透色谱)分析的值。

[0067] 本发明的膜状粘接剂的固体成分(溶剂以外的成分)中,环氧树脂的含量优选为10~80质量%、更优选为25~80质量%、进一步优选为30~80质量%、进一步优选为40~75质量%、进一步优选为50~75质量%、最优选为60~70质量%。

[0068] (苯氧基树脂)

[0069] 本发明的膜状粘接剂含有至少1种苯氧基树脂。

[0070] 苯氧基树脂是在形成膜状粘接剂时抑制常温(23℃)下的膜粘性、赋予成膜性(膜形成性)的成分。

[0071] 需要说明的是,本发明中,苯氧基树脂是指环氧当量(每1当量的环氧基的树脂的质量)超过3000g/eq的树脂。即,即便具有苯氧基树脂的结构,环氧当量为3000g/eq以下的树脂也被分类为环氧树脂。

[0072] 苯氧基树脂可以通过常规方法得到。例如,可以通过双酚或联苯酚化合物与环氧氯丙烷之类的环氧卤丙烷的反应、液态环氧树脂与双酚或联苯酚化合物的反应而获得。

[0073] 上述苯氧基树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选为160℃以下、更优选为120℃以下、进一步优选小于110℃、进一步优选为100℃以下、特别优选为90℃以下。苯氧基树脂的Tg也优选为0℃以上、也优选为10℃以上、也优选为20℃以上、可以为30℃以上、可以为40℃以上、可以为50℃以上、可以为60℃以上、可以为70℃以上、也优选为80℃以上。苯氧基树脂的Tg也优选为0~160℃、也优选为10~125℃、也优选为30~120℃、也优选为50~120℃、也优选为70~120℃、也优选为80~120℃、也优选为80℃以上且小于110℃、也优选为80~100℃。从提高本发明的膜状粘接剂的固化物在常温(23℃)下的储能模量的方面出发,苯氧基树脂的Tg优选为80℃以上。从进一步提高本发明的膜状粘接剂的固化物的透明性的方面出发,苯氧基树脂的Tg优选为10~120℃、也优选为80~120℃、也优选为80℃以上且小于110℃、也优选为80~100℃。

[0074] 上述苯氧基树脂的Tg为动态粘弹性测定中的tanδ的峰顶温度。具体而言,可以如下确定Tg。

[0075] 将溶解了苯氧基树脂而成的溶液涂布于脱模膜上,进行加热干燥,在脱模膜上形成由苯氧基树脂构成的膜(聚合物膜)。从该聚合物膜剥离并除去脱模膜,对于该聚合物膜,使用动态粘弹性测定装置(商品名:Rheogel-E4000F、UBM公司制),在测定温度范围20~300℃、升温速度5℃/min和频率1Hz的条件下进行测定。将所得到的tanδ峰顶温度(tanδ显示极大的温度)设为Tg。

[0076] 作为上述苯氧基树脂,重均分子量通常为10000以上。上限值没有特别限制,实际为5000000以下。

[0077] 上述苯氧基树脂的重均分子量通过基于GPC[凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography)]的聚苯乙烯换算而求出的。

[0078] 着眼于苯氧基树脂的骨架,本发明中,可以优选使用双酚A型苯氧基树脂、含联苯骨架和环己烷骨架的苯氧基树脂、或双酚F+1,6-己二醇二缩水甘油醚型苯氧基树脂。

[0079] 本发明的膜状粘接剂中,上述苯氧基树脂的含量例如相对于上述环氧树脂100质量份能够为30~500质量份,可以为30~400质量份、可以为30~300质量份、可以为40~250质量份、可以为40~120质量份、也优选为40~80质量份。

[0080] (光阳离子聚合引发剂)

[0081] 本发明的膜状粘接剂含有在阴离子部位包含锑的光阳离子聚合引发剂(以下也简称为“光阳离子聚合引发剂”)。“在阴离子部位包含锑”是指在阴离子部位具有包含锑原子的阴离子。

[0082] 光阳离子聚合引发剂优选为具有上述阴离子部位和阳离子部位的鎓盐,更优选为芳香族鎓盐。

[0083] 光阳离子聚合引发剂的阴离子部位只要为包含锑原子的阴离子即可,优选 $\text{SbF}_4^-$ 和 $\text{SbF}_6^-$ 、更优选 $\text{SbF}_6^-$ 。

[0084] 光阳离子聚合引发剂的阳离子部位没有特别限定,优选铈化合物离子、碘鎓化合物离子、铵化合物离子、磷化合物离子、吡啶鎓化合物离子等,更优选铈化合物离子、碘鎓化合物离子。

[0085] 阳离子部位只要是作为光阳离子聚合引发剂发挥功能的结构就没有特别限制。从光吸收性的方面出发,优选具有芳香族基团。作为芳香族基团,优选芳基,更优选苯基。

[0086] 光阳离子聚合引发剂根据阳离子部位的种类进行分类时,也可以称为铈盐系化合物、碘鎓盐系化合物、铵盐系化合物、磷盐系化合物、吡啶鎓盐系化合物。它们可以单独使用一种,或者将两种以上组合使用。

[0087] 光阳离子聚合引发剂优选为UV阳离子聚合引发剂。

[0088] 本发明的膜状粘接剂中,上述光阳离子聚合引发剂的含量相对于上述环氧树脂100质量份能够为0.5~30质量份,可以为1~20质量份、可以为1~15质量份,也优选为2~10质量份、也优选为2~8质量份。

[0089] (添加剂)

[0090] 本发明的膜状粘接剂也可以包含硅烷偶联剂作为添加剂。通过使用硅烷偶联剂,能够进一步提高与被粘接体的密合性,其结果,能够提高粘接可靠性。

[0091] 硅烷偶联剂在硅原子上键合有至少1个烷氧基、芳氧基之类的水解性基团,除此以外,也可以键合烷基、烯基、芳基。烷基优选取代有氨基、烷氧基、环氧基、(甲基)丙烯酰氧基,更优选取代有氨基(优选苯基氨基)、烷氧基(优选环氧丙氧基)、(甲基)丙烯酰氧基。

[0092] 硅烷偶联剂可以举出例如2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等。

[0093] 本发明的膜状粘接剂包含硅烷偶联剂的情况下,硅烷偶联剂的含量相对于上述环



氧树脂100质量份能够为0.1~20质量份,可以为0.5~10质量份、可以为1~7质量份,也优选为1~5质量份、也优选为1~3质量份。

[0094] 本发明的膜状粘接剂也可以包含固化延迟剂作为添加剂。通过使用延迟固化剂,与被粘接体的密合性提高,粘接力提高。

[0095] 作为固化延迟剂,可以使用在粘接剂中通常使用的固化延迟剂。作为固化延迟剂,可以举出聚醚化合物等。作为上述聚醚化合物,例如可以举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、杯芳烃、冠醚化合物等。其中,优选冠醚化合物。作为冠醚,可以举出18-冠-6-醚、15-冠-5-醚等。

[0096] 本发明的膜状粘接剂包含固化延迟剂的情况下,固化延迟剂的含量相对于上述环氧树脂100质量份能够为0.01~20质量份,可以为0.1~10质量份、可以为0.1~8质量份,也优选为0.1~5质量份、也优选为0.1~3质量份。

[0097] 本发明的膜状粘接剂可以包含填充材料。即,本发明的膜状粘接剂能够为包含填充材料的形态,也能够为不包含填充材料的形态。但是,本发明的膜状粘接剂即使不含有填充材料也显示出适宜的粘接力。

[0098] 填充材料优选无机填充材料。作为无机填充材料,例如可以举出二氧化硅、粘土、石膏、碳酸钙、硫酸钡、氧化铝(alumina)、氧化铍、氧化镁、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氮化硼等陶瓷类、铝、铜、银、金、镍、铬、铅、锡、锌、钨、焊料等金属、或合金类、碳纳米管、石墨烯等碳类等各种无机粉末。

[0099] 无机填充材料也可以进行表面处理、表面改性,作为这样的表面处理、表面改性中使用的试剂,可以举出硅烷偶联剂、磷酸或磷酸化合物、表面活性剂等。

[0100] 无机填充材料的形状可以举出薄片状、针状、纤维状、球状、鳞片状,从高填充化和流动性的方面出发,优选球状颗粒。

[0101] 本发明的膜状粘接剂包含填充材料的情况下,上述膜状粘接剂中的填充材料的含量在膜状粘接剂的固体成分中优选为70质量%以下、更优选为60质量%以下、也优选为50质量%以下、也优选为40质量%以下。本发明的膜状粘接剂包含填充材料的情况下,上述膜状粘接剂中的填充材料的含量能够为1质量%以上,可以为2质量%以上、也优选为4质量%以上。本发明的膜状粘接剂包含填充材料的情况下,上述膜状粘接剂中的填充材料的含量在膜状粘接剂的固体成分中能够为71~70质量%、也能够为2~60质量%、也能够为4~50质量%、也能够为4~40质量%、也优选为10~30质量%。

[0102] 本发明的膜状粘接剂可以进一步含有有机溶剂、离子捕获剂(离子捕捉剂)、固化催化剂、粘度调节剂、抗氧化剂、阻燃剂、着色剂等。例如,可以包含国际公开第2017/158994号的其他添加物。

[0103] 环氧树脂、苯氧基树脂和光阳离子聚合引发剂的各含量的合计在本发明的膜状粘接剂中所占的比例例如能够为30质量%以上,优选为40质量%以上、进一步优选为50质量%以上。该比例可以为60质量%以上、可以为70质量%以上、可以为80质量%以上、也可以为90质量%以上。

[0104] 此处,本发明中,“膜”是指厚度200 $\mu\text{m}$ 以下的薄膜。形状、大小等没有特别限制,可以根据使用方式适当调整。

[0105] 本发明的膜状粘接剂和将该膜状粘接剂固化而成的固化物的厚度均通常为1~

100 $\mu\text{m}$ 、优选为2~80 $\mu\text{m}$ 、也优选为5~50 $\mu\text{m}$ 。厚度可以通过接触/线性量规方式(台式接触式厚度测量装置)进行测定。

[0106] 本发明的膜状粘接剂的固化物的玻璃化转变温度(Tg)优选为64 $^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选为80 $^{\circ}\text{C}$ 以上。上述膜状粘接剂的固化物的Tg为动态粘弹性测定中的tan $\delta$ 的峰顶温度。具体而言,可以如下确定Tg。

[0107] 使用层压机在70 $^{\circ}\text{C}$ 下将膜状粘接剂层积至厚度为0.3mm,使用上述汞灯,在23 $^{\circ}\text{C}$ 、500mJ/cm<sup>2</sup>的照射条件下进行紫外线照射而使其进行固化反应。将所得到的固化样品切成5mm宽,作为测定样品。对于测定样品,使用动态粘弹性测定装置RSAIII(TA Instruments制),在夹头间距离20mm、频率10Hz、测定温度范围-40 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$ 和升温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下进行测定。将所得到的tan $\delta$ 峰顶温度(tan $\delta$ 显示出极大的温度)作为膜状粘接剂的固化物的Tg。

[0108] 此处,本发明的膜状粘接剂的固化物的Tg为X $^{\circ}\text{C}$ 是指,在固化物的Tg为2个以上的情况下,最低温侧的Tg为X $^{\circ}\text{C}$ 。因此,例如,本发明的膜状粘接剂的固化物的Tg为80 $^{\circ}\text{C}$ 以上是指,在固化物的Tg为2个以上的情况下,最低温侧的Tg为80 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0109] 本发明的膜状粘接剂的固化物的Tg也能够优选为80 $^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选为90 $^{\circ}\text{C}$ 以上、进一步优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0110] 本发明的膜状粘接剂的固化物的Tg优选为80~150 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为80~140 $^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选为90~130 $^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选为100~130 $^{\circ}\text{C}$ 。Tg也能够为110~125 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0111] 本发明的膜状粘接剂的固化物的平行光线透射率优选为70%以上。本发明中,上述平行光线透射率是指400nm下的平行光线透射率。膜状粘接剂通常容易因能量射线的照射而产生黄变现象,因此可以将所得到的固化物的上述波长下的平行光线透射率作为指标来评价透明性。即,能够以400nm下的平行光线透射率来代表400nm以外的可见光区域的平行光线透射率。

[0112] 本发明的膜状粘接剂的固化物的平行光线透射率优选为80%以上、更优选为85%以上、进一步优选为90%以上。平行光线透射率的上限实际为100%。因此,本发明的膜状粘接剂的固化物的平行光线透射率优选为80~100%。

[0113] 平行光线透射率可以使用分光光度计进行测定。具体而言,上述固化物的平行光线透射率如下确定。使用层压机在70 $^{\circ}\text{C}$ 下将膜状粘接剂层积至厚度0.3mm,在500mJ/cm<sup>2</sup>的条件下使其固化。将所得到的固化样品切成5cm见方,作为测定样品。对于测定样品,使用分光光度计(株式会社岛津制作所制、紫外可见分光光度计UV-1800),确定波长400nm下的平行光线透射率。

[0114] 本发明的膜状粘接剂的固化物在常温(23 $^{\circ}\text{C}$ )下的储能模量(以下也简称为“储能模量”)优选为0.8GPa以上。上述固化物的储能模量更优选为1.0GPa以上、进一步优选为1.2GPa以上。上述固化物的储能模量优选为7.0GPa以下、更优选为6.0GPa以下、进一步优选为5.5GPa以下、特别优选为5.0GPa以下。上述固化物的储能模量能够为0.8~7.0GPa、也能够为0.8~6.0GPa、也优选为1.0~5.5GPa、也优选为1.0~5.0GPa、也优选为1.0~4.0GPa、也优选为1.0~3.0GPa。

[0115] 上述固化物的储能模量如下确定。使用层压机在70 $^{\circ}\text{C}$ 下将膜状粘接剂层积至厚度为0.3mm,在500mJ/cm<sup>2</sup>的条件下使其固化。将所得到的固化样品切成5mm宽,作为测定样品。

对于测定样品,使用动态粘弹性测定装置RSAIII(TA Instruments制),在夹头间距离20mm、频率10Hz的拉伸条件下,以升温速度5°C/min的条件从-40°C升温至250°C,确定23°C下的储能模量。

[0116] 本发明的膜状粘接剂的固化物的储能模量可以通过环氧树脂的化学结构(骨架、官能团的种类等)、分子量、环氧当量和含量等、苯氧基树脂的化学结构(骨架、官能团的种类等)、分子量、玻璃化转变温度和含量等、光阳离子聚合引发剂的化学结构(骨架、官能团的种类等)和含量等、粘接剂中的填充材料和其他添加剂的种类或含量等进行控制。

[0117] 可以制备将膜状粘接剂的各构成成分混合而成的组合物(清漆),将该组合物涂布在脱模膜或所期望的基材上,根据需要使其干燥,由此在上述脱模膜或基材上得到本发明的膜状粘接剂。将粘接剂层的各构成成分混合而成的组合物(清漆)通常含有有机溶剂。

[0118] 作为涂布方法,可以适当采用公知的方法,可以举出例如使用辊式刮刀涂布机、凹版涂布机、模涂机、反向涂布机等的方法。

[0119] 关于干燥,只要实质上不发生固化反应而能够将有机溶剂除去、形成膜状粘接剂即可,例如,可以通过在80~150°C的温度下保持1~20分钟来进行。

[0120] 从抑制膜状粘接剂的固化反应(环氧树脂的固化反应)的方面出发,本发明的膜状粘接剂优选在使用前(固化反应前)遮光保存。遮光保存时的温度条件没有特别限定,可以常温、也可以冷藏。

[0121] [器件的制造方法]

[0122] 本发明的器件的制造方法只要是使用本发明的膜状粘接剂来制造器件的方法,就没有特别限定。

[0123] 本发明的器件的制造方法的一个实施方式包括使用本发明的膜状粘接剂来粘接构成构件。因此,本发明的器件包含使用本发明的膜状粘接剂将构成构件粘接的结构。

[0124] 作为应用本发明的膜状粘接剂的构成了器件的构成构件,没有特别限制,可以举出例如上述功能性元件和功能层、它们的层积体等。本发明的器件的制造方法的一个实施方式包括利用本发明的膜状粘接剂将这些构件间、例如包含功能性元件的层积体(功能性元件与配置于其单面或两面的各种功能层的层积体)彼此之间、基材与包含功能性元件的层积体之间、第一基材与第二基材之间(可以在第一和第二基材中的任一个或两个基材的与粘接剂层相反的一侧进一步形成有包含功能性元件的层积体)等进行粘接。因此,本发明的器件的制造方法的一个实施方式中,包括下述工序:在构成器件的一个构成构件的表面配置本发明的膜状粘接剂,夹着该膜状粘接剂配置构成器件的其他构成构件,使该膜状粘接剂进行固化反应。

[0125] 本发明的器件的制造方法中,上述固化反应的条件可以考虑固化剂的种类、功能性元件的耐热性等而适当设定。例如,使用汞灯等照射100~1500mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线,由此能够使粘接剂层充分固化。从降低照射量的方面出发,照射量的上限优选为700mJ/cm<sup>2</sup>以下、更优选为600mJ/cm<sup>2</sup>以下。

[0126] 实施例

[0127] 基于实施例和比较例更具体地说明本发明,但本发明并不限定于下述实施例的方式。另外,室温是指23°C,MEK为甲乙酮,PET为聚对苯二甲酸乙二醇酯,UV为紫外线。只要没有特别声明,“%”、“份”为质量基准。

[0128] <膜状粘接剂的制作>

[0129] (实施例1)

[0130] 在1000ml的可拆式烧瓶中,将作为环氧树脂的ST-3000(商品名、氢化双酚A型液态环氧树脂、环氧当量:225g/eq、日铁化学材料株式会社制)70质量份、作为苯氧基树脂的YP-50(商品名、双酚A型苯氧基树脂、T<sub>g</sub>:84°C、日铁化学材料株式会社制)30质量份和MEK30质量份在温度110°C加热搅拌2小时,得到树脂清漆。进而,将该树脂清漆移至800ml的行星式混合机,加入作为聚合引发剂的WPI-116(商品名、UV阳离子聚合引发剂(碘鎓盐型、阴离子部位:SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、富士胶片-和光纯药株式会社制)2质量份,在室温搅拌混合1小时后,进行真空脱泡,得到混合清漆。接着,将所得到的混合清漆涂布到厚度38μm的经表面脱模处理的PET膜上,在130°C加热干燥10分钟,得到长300mm、宽200mm、厚度为20μm的带剥离膜的膜状粘接剂。

[0131] (实施例2)

[0132] 使苯氧基树脂为YX7200B35(商品名、含联苯骨架和环己烷骨架的苯氧基树脂、T<sub>g</sub>:150°C、不挥发成分35质量%、环氧当量:9000g/eq、三菱化学株式会社制)86质量份(其中苯氧基树脂(固体成分)30质量份),除此以外与实施例1同样地得到带脱模膜的膜状粘接剂。

[0133] (实施例3)

[0134] 使环氧树脂为828(商品名、双酚A型环氧树脂、环氧当量:185g/eq、日铁化学材料株式会社制)70质量份,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0135] (实施例4)

[0136] 在混合清漆中加入作为添加剂的KBM-402(商品名、硅烷偶联剂(3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制)1质量份,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0137] (实施例5)

[0138] 在混合清漆中加入作为添加剂的18-冠-6-醚(商品名、固化延迟剂、东京化成工业株式会社制)0.1质量份,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0139] (实施例6)

[0140] 使环氧树脂为ST-3000(商品名、氢化双酚A型液态环氧树脂、环氧当量:225g/eq、日铁化学材料株式会社制)50质量份和YX8040(商品名、氢化双酚A型固态环氧树脂、环氧当量:1200g/eq、三菱化学株式会社制)20质量份,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0141] (实施例7)

[0142] 在混合清漆中加入作为填充材料的YC100C-MLA(商品名、二氧化硅填料浆料、固体成分:60%、株式会社Admatechs制)33质量份(其中二氧化硅填料20质量份),除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0143] (实施例8)

[0144] 使环氧树脂的混配量为50质量份,使苯氧基树脂的混配量为50质量份,使聚合引发剂为CPI-101A(商品名、UV阳离子聚合引发剂(铈盐型、阴离子部位:SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、San-Apro株式会社制)2质量份,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0145] (实施例9)

[0146] 使聚合引发剂为CPI-101A(商品名、UV阳离子聚合引发剂(铊盐型、阴离子部位： $\text{SbF}_6^-$ )、San-Apro株式会社制)2质量份,除此以外与实施例4同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0147] (实施例10)

[0148] 使环氧树脂的混配量为30质量份,使苯氧基树脂的混配量为70质量份,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0149] (实施例11)

[0150] 使环氧树脂的混配量为50质量份,使苯氧基树脂为YX7180(商品名、双酚F+1,6-己二醇二缩水甘油醚型苯氧基树脂、 $T_g$ :15°C、三菱化学株式会社制)50质量份,除此以外与实施例1同样地得到带脱模膜的膜状粘接剂。

[0151] (实施例12)

[0152] 使苯氧基树脂为YX7180(商品名、双酚F+1,6-己二醇二缩水甘油醚型苯氧基树脂、 $T_g$ :15°C、三菱化学株式会社制)30质量份,除此以外与实施例1同样地得到带脱模膜的膜状粘接剂。

[0153] (实施例13)

[0154] 在混合清漆中加入作为填充材料的YC100C-MLA(商品名、二氧化硅填料浆料、固体成分:60%、株式会社Admatechs制)67质量份(其中二氧化硅填料40质量份),除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0155] (比较例1)

[0156] 使环氧树脂的混配量为40质量份,使苯氧基树脂YX7200B35(商品名、含联苯骨架和环己烷骨架的苯氧基树脂、 $T_g$ :150°C、不挥发成分35质量%、环氧当量:9000g/eq、三菱化学株式会社制)的混配量为171质量份(其中苯氧基树脂(固体成分)60质量份),使聚合引发剂为CPI-100P(商品名、UV阳离子聚合引发剂(铊盐型、阴离子部位: $\text{PF}_6^-$ )、San-Apro株式会社制)2质量份,除此以外与实施例2同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0157] (比较例2)

[0158] 使环氧树脂的混配量为50质量份,使苯氧基树脂YX7200B35(商品名、含联苯骨架和环己烷骨架的苯氧基树脂、 $T_g$ :150°C、不挥发成分35质量%、环氧当量:9000g/eq、三菱化学株式会社制)的混配量为142质量份(其中苯氧基树脂(固体成分)50质量份),使聚合引发剂为CPI-200K(商品名、UV阳离子聚合引发剂(铊盐型、阴离子部位: $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ )、San-Apro株式会社制)2质量份,除此以外与实施例2同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0159] (比较例3)

[0160] 与比较例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0161] (比较例4)

[0162] 使聚合引发剂为CPI-100P(商品名、UV阳离子聚合引发剂(铊盐型、阴离子部位: $\text{PF}_6^-$ )、San-Apro株式会社制)2质量份,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0163] (比较例5)

[0164] 使聚合引发剂为CPI-200K(商品名、UV阳离子聚合引发剂(铊盐型、阴离子部位: $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ )、San-Apro株式会社制)2质量份,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜

状粘接剂。

[0165] (比较例6)

[0166] 代替苯氧基树脂而使用SG-708-6(商品名、丙烯酸类树脂、Tg:5°C、Nagase ChemteX株式会社制)50质量份,使聚合引发剂为TP0(商品名、UV自由基聚合引发剂(2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦)、东京化成工业株式会社制)2质量份,除此以外与比较例2同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0167] (比较例7)

[0168] 使聚合引发剂为二苯甲酮(UV自由基聚合引发剂、东京化成工业株式会社制)2质量份,除此以外与比较例6同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0169] (比较例8)

[0170] 使聚合引发剂为WPI-116(商品名、UV阳离子聚合引发剂(碘鎓盐型、阴离子部位:SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、富士胶片-和光纯药株式会社制)2质量份,除此以外与比较例6同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂。

[0171] 表1中示出各实施例和比较例的膜状粘接剂的组成。

[0172] <固化物(固化样品)的制作、发热有无的确认>

[0173] 从各实施例和比较例中得到的带剥离膜的膜状粘接剂剥下剥离膜,使用层压机在70°C下将膜状粘接剂层积至厚度0.3mm,得到层积样品,在室温(23°C)下以表1的“固化样品制作条件”的“UV照射量”栏中记载的UV照射量分别对该层积样品进行处理,得到用于后述储能模量和平行光线透射率的评价的固化样品(固化物)。

[0174] 此时,测定UV照射前后的样品表面温度,也评价有无因UV照射引起的发热。表面温度的测定使用非接触式表面温度计(FT3700、日置电机株式会社制)进行,UV照射后的表面温度的测定在UV照射后5秒以内进行。将UV照射前后的表面温度差(UV照射后的表面温度—UV照射前的表面温度)记载于表1中。

[0175] <固化物的储能模量和玻璃化转变温度的测定>

[0176] 作为膜状粘接剂的固化状态的指标,测定膜状粘接剂的固化物的储能模量和玻璃化转变温度。

[0177] 将上述制作的固化样品切成5mm宽,作为测定样品。

[0178] 使用测定装置RSAIII(TA Instruments制),在夹头间距离20mm、频率10Hz的拉伸条件下,测定以升温速度5°C/min的条件从-40°C升温至250°C时的各测定样品的粘弹性行为,求出23°C下的储能模量和Tg。Tg为显示tanδ极大值的温度,极大值为2点以上时,将显示低温侧的极大值的温度设为Tg。将测定结果示于表1。

[0179] <平行光线透射率测定>

[0180] 通过波长400nm的平行光线透射率评价膜状粘接剂的固化物的透明性。

[0181] 将上述制作的固化样品切成5cm见方,作为测定样品。

[0182] 使用分光光度计(株式会社岛津制作所制、紫外可见分光光度计UV-1800)测定所得到的各测定样品的平行光线透射率,确定波长400nm的平行光线透射率。

[0183] <粘接可靠性>

[0184] 以与借由膜状粘接剂的固化物粘接的被粘接体(玻璃板和假片芯片)的粘接力(剪切强度)的变化率为指标,对膜状粘接剂的固化状态、以及粘接力进行评价。

[0185] 1) 试样的制作

[0186] 对于各实施例和比较例中得到的带剥离膜的膜状粘接剂(固化前),首先,利用手动层压机(商品名:FM-114、Technovision公司制)在温度70℃、压力0.3MPa的条件下热压接至假片硅晶片(8英寸大小、厚度350μm)的一个面上。之后,将剥离膜从膜状粘接剂剥离后,利用同样的手动层压机在室温、压力0.3MPa的条件下使切晶膜和切晶框(商品名:DTF2-8-1H001、DISCO公司制)压接至膜状粘接剂的与上述假片硅晶片相反侧的面上。接着,使用设置有双轴划片刀(Z1:NBC-ZH2050(27HEDD)、DISCO公司制/Z2:NBC-ZH127F-SE(BC)、DISCO公司制)的切割装置(商品名:DFD-6340、DISCO公司制),按照形成尺寸2mm×2mm的方式从假片硅晶片侧沿膜状粘接剂的厚度方向切割(切断)至达到膜状粘接剂的整个厚度的深度,在切晶膜上得到带粘接剂的假片芯片。

[0187] 接着,利用粘片机(商品名:DB-800、日立高新技术公司制),从切晶膜拾取上述带粘接剂的假片芯片,在80℃、压力0.1MPa(载荷400gf)、时间1.0秒的条件下,使上述带粘接剂的假片芯片的粘接剂侧与作为被粘接体基板的玻璃板(厚度700μm、长10mm×宽10mm)在玻璃板的中央贴合并热压接。接着,利用UV照射机以规定的UV照射量(表的“可靠性评价”的“UV照射量”栏中记载)从玻璃板侧进行UV照射,使粘接剂固化。这样,得到具有假片芯片-粘接剂的固化物-玻璃板的试验片。

[0188] 2) 剪切强度的测定

[0189] 上述得到的试验片的粘接剂的固化物与玻璃板的剪切强度使用万能型接合试验仪(商品名:系列4000PXY、Nordson Advanced Technology公司制)进行测定。试验条件设为测定速度100μm/s、测定高度740μm的条件,测定将试验片中的假片芯片相对于试验片水平地挤出时的剪切强度。在2个测定温度(常温(23℃)和高温(100℃))下进行上述剪切强度的测定,求出剪切强度的变化率,按照以下的评价基准进行评价。剪切强度的测定是将借由膜状粘接剂的固化物粘接的被粘接体在上述测定温度下分别保存1分钟后进行的。评价A以上为合格。

[0190] 需要说明的是,实施例1~13的各膜状粘接剂均在刚利用UV照射进行固化后显示出足够高的剪切强度。

[0191] 剪切强度的变化率 = {(常温下的剪切强度 - 高温下的剪切强度) / 常温下的剪切强度} × 100[%]

[0192] -评价基准-

[0193] AA:剪切强度的变化率小于5%

[0194] A:剪切强度的变化率为5%以上且小于10%

[0195] B:剪切强度的变化率为10%以上且小于40%

[0196] C:剪切强度的变化率为40%以上

[0197]

[表 1-1]  
表 1

|              |                                                                                              | 实 施 例 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|              |                                                                                              | 1     | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  |
| 环氧树脂         | ST-3000(氢化双酚 A 型液态环氧树脂、225g/eq)                                                              | 70    | 70  |     | 70  | 70  | 50  | 70  | 50  | 70  | 30  | 50  | 70  | 70  |
|              | YX8040(氢化双酚 A 型固态环氧树脂、1200g/eq)                                                              |       |     |     |     |     | 20  |     |     |     |     |     |     |     |
|              | 828(双酚 A 型液态环氧树脂、185g/eq)                                                                    |       |     | 70  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 苯氧基树脂        | YP-50(苯氧基树脂、Tg 84℃)                                                                          | 30    |     | 30  | 30  | 30  | 30  | 30  | 50  | 30  | 70  |     |     | 30  |
|              | YX7200B35(苯氧基树脂、Tg 150℃)                                                                     |       | 30  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|              | YX7180(苯氧基树脂、Tg 15℃)                                                                         |       |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 50  | 30  |     |
| 丙烯酸类树脂       | SG-708-6(丙烯酸类树脂、Tg 5℃)                                                                       |       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|              | WPI-1116(阴离子部位: SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )                                              | 2     | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |     |     | 2   | 2   | 2   | 2   |
|              | CPI-101A(阴离子部位: SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )                                              |       |     |     |     |     |     |     | 2   | 2   |     |     |     |     |
| 聚合引发剂        | CPI-100P(阴离子部位: PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )                                               |       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|              | CPI-200K(阴离子部位: PF <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) |       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|              | TPO                                                                                          |       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|              | 二苯甲酮                                                                                         |       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|              | KBM-402(硅烷偶联剂)                                                                               |       |     |     | 1   |     |     |     |     | 1   |     |     |     |     |
| 填充材料         | 18-冠-6-醚(固化延迟剂)                                                                              |       |     |     |     | 0.1 |     |     |     |     |     |     |     |     |
|              | YC100C-MLA(二氧化硅填料)                                                                           |       |     |     |     |     |     | 20  |     |     |     |     |     | 40  |
|              | 层积样品厚度 [mm]                                                                                  | 300   | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| 固化样品<br>制作条件 | UV 照射量 [mJ/cm <sup>2</sup> ]                                                                 | 500   | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
|              | UV 照射前后的样品的表面温度差 [℃]                                                                         | 0     | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
|              | 固化物的 Tg [℃]                                                                                  | 120   | 125 | 130 | 118 | 120 | 110 | 123 | 103 | 115 | 100 | 64  | 90  | 130 |
| 储能模量评价       | 固化物的储能模量 [GPa]                                                                               | 2.0   | 3.0 | 3.2 | 1.8 | 1.7 | 1.5 | 5.4 | 1.2 | 1.7 | 1.0 | 0.8 | 0.9 | 7.0 |
| 透明性评价        | 固化物的平行光线透射率@400nm [%]                                                                        | 95    | 80  | 87  | 92  | 92  | 93  | 83  | 95  | 93  | 94  | 93  | 94  | 70  |
| 可靠性评价        | UV 照射量 [mJ/cm <sup>2</sup> ]                                                                 | 500   | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
|              | 可靠性评价结果                                                                                      | A     | A   | A   | AA  | AA  | A   | AA  | A   | A   | A   | A   | A   | AA  |



[0198]

[表 1-2]

表 1(续)

|        | 比较例                                                                                          |     |     |      |     |     |     |     |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
|        | 1                                                                                            | 2   | 3   | 4    | 5   | 6   | 7   | 8   |
| 环氧树脂   |                                                                                              | 40  | 50  | 40   | 70  | 50  | 50  | 50  |
|        | ST-3000(氢化双酚 A 型液态环氧树脂、22.5g/eq)                                                             |     |     |      |     |     |     |     |
|        | YX8040(氢化双酚 A 型固态环氧树脂、1200g/eq)                                                              |     |     |      |     |     |     |     |
|        | 828(双酚 A 型液态环氧树脂、18.5g/eq)                                                                   |     |     |      |     |     |     |     |
| 苯氧基树脂  | YP-50(苯氧基树脂、Tg84℃)                                                                           |     |     | 30   | 30  |     |     |     |
|        | YX7200B35(苯氧基树脂、Tg150℃)                                                                      | 60  | 50  | 60   |     |     |     |     |
|        | YX7180(苯氧基树脂、Tg15℃)                                                                          |     |     |      |     |     |     |     |
| 丙烯酸类树脂 | SG-708-6(丙烯酸类树脂、Tg5℃)                                                                        |     |     |      |     | 50  | 50  | 50  |
|        | WPI-116(阴离子部位: SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )                                               |     |     |      |     |     |     | 2   |
|        | CPI-101A(阴离子部位: SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )                                              |     |     |      |     |     |     |     |
| 聚合引发剂  | CPI-100P(阴离子部位: PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )                                               | 2   | 2   | 2    |     |     |     |     |
|        | CPI-200K(阴离子部位: PF <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) |     | 2   |      | 2   |     |     |     |
|        | TPO                                                                                          |     |     |      |     | 2   |     |     |
|        | 二苯甲酮                                                                                         |     |     |      |     |     | 2   |     |
| 添加剂    | KBM-402(硅烷偶联剂)                                                                               |     |     |      |     |     |     |     |
|        | 18-冠-6-醚(固化延迟剂)                                                                              |     |     |      |     |     |     |     |
| 填充材料   | YC100C-M1A(二氧化硅填料)                                                                           |     |     |      |     |     |     |     |
| 固化样品   | 层积样品厚度 [mm]                                                                                  | 300 | 300 | 300  | 300 | 300 | 300 | 300 |
| 制作条件   | UV 照射量 [mJ/cm <sup>2</sup> ]                                                                 | 500 | 500 | 2000 | 500 | 500 | 500 | 500 |
|        | UV 照射前后的样品的表面温度差 [℃]                                                                         | 0   | 0   | 45   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 储能模量评价 | 固化物的 Tg [℃]                                                                                  | 65  | 62  | 130  | 57  | 56  | 5   | 5   |
|        | 固化物的储能模量 [GPa]                                                                               | 0.6 | 0.5 | 1.8  | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.4 |
| 透明性评价  | 固化物的平行光线透射率@400nm [%]                                                                        | 65  | 67  | 30   | 70  | 72  | 10  | 13  |
| 可靠性评价  | UV 照射量 [mJ/cm <sup>2</sup> ]                                                                 | 500 | 500 | 2000 | 500 | 500 | 500 | 500 |
|        | 可靠性评价结果                                                                                      | B   | B   | A    | B   | B   | C   | C   |

[0199] 上述表中,以质量份表示粘接剂的各成分的混配量。空白栏是指不含有该成分。

[0200] 如上表所示,作为聚合引发剂,在使用阴离子部位不包含锑原子的光阳离子聚合引发剂、或光自由基聚合引发剂的情况下,在500mJ/cm<sup>2</sup>的较少UV照射量下,由于固化不良,储能模量和Tg中的至少一者低,另外粘接可靠性差(比较例1~2、4~5)。进而,比较例1和2的平行光线透射率也差。此外,若为2000mJ/cm<sup>2</sup>的通常的UV照射量,则储能模量和Tg变高,另外粘接可靠性提高,但有发热,另外,成为平行光线透射率差的结果(比较例3)。认为平行光线透射率降低的原因在于由发热引起的黄变。若使用丙烯酸类树脂代替苯氧基树脂,则无论聚合引发剂的种类如何,在500mJ/cm<sup>2</sup>的较少UV照射量下,结果储能模量、粘接可靠性和透明性均差(比较例6~8)。比较例6~8产生白浊,认为丙烯酸类树脂与环氧树脂的相容性低是成为透明性差的结果的原因。

[0201] 与此相对,满足本发明规定的实施例1~13的膜状粘接剂即使在UV照射量为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的情况下,储能模量和 $T_g$ 也高,显示出优异的粘接可靠性和平行光线透射率。本发明的膜状粘接剂能够以较少的照射量充分固化,可知粘接力、透明性和高温下的粘接可靠性均优异。另外,可知通过将本发明的膜状粘接剂用于器件的制造,能够提高器件的可靠性。

[0202] 另外,可知:若使用 $T_g$ 为 $120^\circ\text{C}$ 以下的苯氧基树脂作为苯氧基树脂,则能够进一步提高透明性(实施例1与实施例2的比较)。

[0203] 可知:若使用具有氢化双酚结构的环氧树脂作为环氧树脂,则能够进一步提高透明性(实施例1与实施例3的比较)。

[0204] 可知:若使用 $T_g$ 为 $80^\circ\text{C}$ 以上的苯氧基树脂作为苯氧基树脂时,则能够进一步提高固化物的粘接力,具体而言,能够进一步提高固化物的 $T_g$ 、储能模量,有助于粘接力的提高(实施例1与实施例11和12的比较)。

[0205] 可知:若将填充材料的含量降低至膜状粘接剂的固体成分中的20质量%左右,则能够更可靠地将平行光线透射率提高至80%以上(实施例7与实施例13的比较)。

[0206] 结合其实施方式对本发明进行了说明,但本申请人认为,只要没有特别指定,则本发明在说明的任何细节均不被限定,应当在不违反所附权利要求书所示的发明精神和范围的情况下进行宽泛的解释。

[0207] 本申请要求基于2022年6月30日在日本进行专利提交的日本特愿2022-105913的优先权,将其参照于此并将其内容作为本说明书记载内容的一部分引入。

[0208] 附图标记说明

[0209] 1膜状粘接剂

[0210] 2基材(支撑基材)

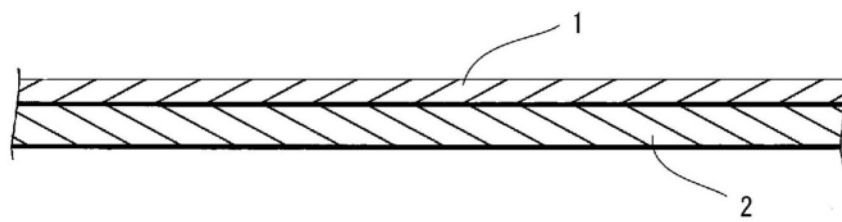


图1