

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96127088

Col J 162/00 (2006.01)

※申請日期：96.6.26

※IPC 分類：C09J 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

Col J 11/06 (2006.01)

Hol L 1/00 (2006.01)

Hosk 3/2 (2006.01)

包括聚羰基醚及有機顆粒之黏著組合物，及使用其連接電路板之方法

ADHESIVE COMPOSITION COMPRISING POLYHYDROXYETHER
AND ORGANIC PARTICLES, AND METHOD FOR CONNECTING
CIRCUIT BOARD USING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 川手 恒一郎
KAWATE, KOHICHIRO
2. 原 富裕
HARA, TOMIHIRO
3. 仁 山口
YAMAGUCHI, HITOSHI
4. 大倉 啟幸
OHKURA, YOSHIYUKI
5. 菊池 典子
KIKUCHI, NORIKO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN
4. 日本 JAPAN
5. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年06月27日；特願2006-176796

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種黏著組合物，其藉由將有機顆粒分散於一包括聚羥基醚及一分子中具有烷氧基矽烷基及咪唑基之化合物之熱塑性樹脂相中而製備，及係關於一種使用該黏著組合物達成電子連接例如連接電路板之方法。

【先前技術】

在用於連接微間距電路之方法中，經常使用包括絕緣黏著劑及預定數量導電顆粒之各向異性導電黏著劑。可使用揭示於日本未經審查專利公開案(Kokai)第62-181379號中之熱塑性樹脂作為各向異性導電黏著劑中之絕緣樹脂。該熱塑性樹脂可溶於溶劑並持續保持熱流動性且因此能夠鬆開連接並可再連接(修復特性)。不需固化該樹脂且因此可藉由在短時間內之接觸熱黏結來進行黏結。然而，由於樹脂結構係由線性聚合物之聯鎖組成，因此當施用外力時會發生蠕變。由於蠕變隨溫度上升而更為嚴重，因此熱塑性樹脂在連接部分之耐熱性上較差。提供具有高玻璃態轉變溫度(Tg)之熱塑性樹脂可有效解決該蠕變問題。然而，一般而言此一樹脂具有高彈性且溫度變化時在電路上產生熱應力從而導致諸如電路斷開等問題。高彈性樹脂亦有一問題，即由於對於黏著之剝離強度較小，故當施用外力於連接部位時該樹脂被剝離掉。該熱塑性樹脂之其他問題如下。亦即，在導體藉由施加熱及壓力而彼此相互接觸之狀態下，當壓力釋放後，由於導體彈回而使樹脂流動而不能

維持接觸壓力，且因此不可獲得良好的電連接。為解決此問題，在釋放壓力之前必須將溫度降至該樹脂之玻璃態轉變溫度(Tg)。變得有必要提供具有冷卻機制之用於熱接觸黏結之黏結劑，以控制此一熱接觸黏結操作。有時，與具有將頭部部分維持在一固定溫度下之機制的黏結劑相比較，此一黏結劑較昂貴。

如在日本未經審查專利公開案(Kokai)第1-113480號及日本未經審查專利公開案(Kokai)第1-309206號中所揭示，提出使用熱固性樹脂之技術且該技術目前正得以廣泛使用。該熱固性樹脂在耐熱性方面係優良的，乃因其藉由熱固化而形成三維網狀結構且因此很少發生蠕變。另一方面，其修復特性較差，乃因在連接過程中該樹脂形成一三維網狀結構且因此各組份不能分解。然而，在裝配電子元件之步驟中極其需要修復特性，因此提出揭示於日本未經審查專利公開案(Kokai)第3-292209號及日本未經審查專利公開案(Kokai)第2-288809號中之技術，其中變得可藉由將熱塑性樹脂添加至一主要由熱固性樹脂組成之導電黏著劑中而以溶劑修復。雖然使用溶劑可使該等樹脂膨脹至一定程度，但是由於在接觸黏結過程中因熱固化而形成三維網狀，且熱接觸黏結之後熱流動性顯著降低，因此該等樹脂與習用熱固性樹脂係相同的。當此一樹脂保留於連接部分時，該樹脂在重連接時不會被移除而導致連接不良。因此，在修復步驟中，須將該樹脂完全移除。如果使用熱固性樹脂，由於在熱接觸黏結過程中必須充分加熱以固化該樹脂，因

此與使用熱塑性樹脂黏結情況相比較，黏結所需時間增加。

【發明內容】

本發明之一目的係提供一種黏著組合物，其可對電路板展示高黏著性且亦可鬆開對所連接電路板之連接並可重新連接該電路板(修復特性)。本發明之某些實施例之另一目的係提供一種黏著組合物，其能可靠地電連接電路板而不包含導電顆粒。而且，本發明之某些實施例之另一目的係提供一種使用本發明之黏著組合物且具有高耐熱性之黏著結構。

本發明包括以下態樣。

(1) 一種黏著組合物，其包括：

(i) 一或多種含芳族基團之聚羥基醚樹脂，

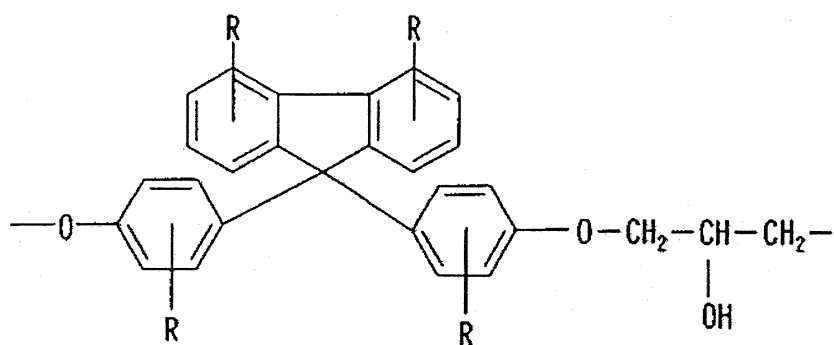
(ii) 一種分子中具有烷氧基矽烷基及咪唑基之化合物，及

(iii) 有機顆粒，其中該等有機顆粒之含量係該黏著組合物重量之50重量%或以上。

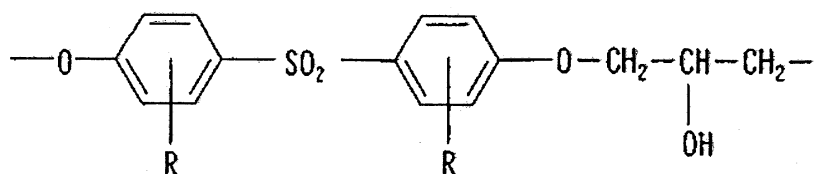
(2) 闡釋於(1)中之黏著組合物，其中該含芳族基團之聚羥基醚樹脂包含化學結構單元(I)至(III)中之任一個：

化學式1

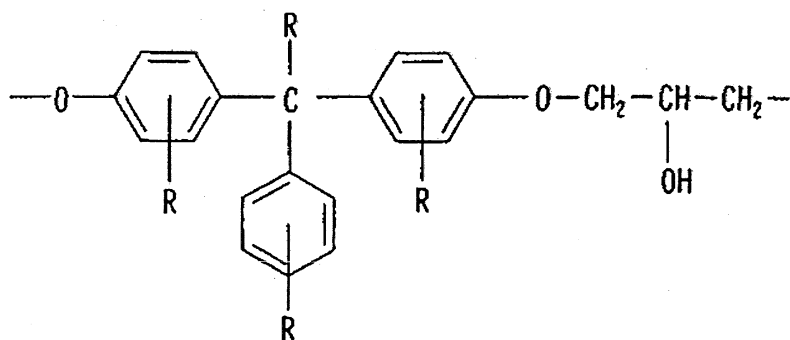
(I)



(II)



(III)

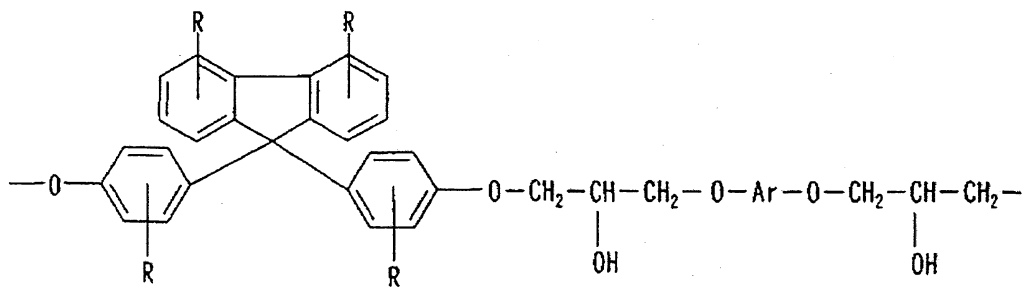


其中各R獨立地表示氫或具有1至3個碳原子之烷基。

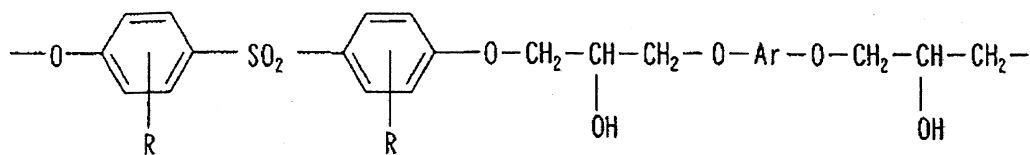
(3) 闡釋於(2)中之黏著組合物，其中該聚羥基醚樹脂係包括以下化學結構單元(I')至(III')之聚合物：

化學式 2

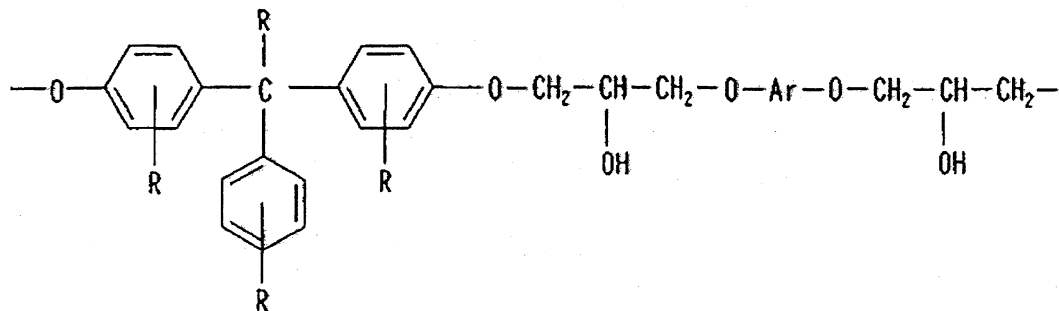
(I')



(II')



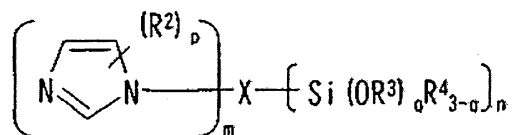
(III')



其中各R獨立地表示氫或具有1至3個碳原子之烷基，且Ar表示含芳族基團之二價基團。

(4) 闡釋於(1)至(3)中任一項之黏著組合物，其中分子中具有一烷氧基矽烷基及一咪唑基之該化合物藉由以下通式(IV)來表示：

化學式3



其中m表示整數1、2或3，n表示整數1、2或3，R²獨立地表示氫或有機基團，舉例而言，具有1至20個碳原子之烷基，p表示0、1或2，q表示1、2或3，R³及R⁴獨立地表示具有1至3個碳原子之烷基，但須該等R³中有一個可係與X之共價鍵，形成包括Si之環，藉此R³充當與鏈接基團X之直接鍵，且X係具有自3至12個碳原子之有機基團，該基團可係經取代的或係未經取代的，其可係線性的、具支鏈的或

環狀的，且該基團可包含醚鍵接基，且X亦可包括通式(IV)與另一通式(IV)之分子之反應產物，因此X包括烷氧基矽烷基及咪唑基。

(5) 闡釋於(1)至(4)中任一項之黏著組合物，其進一步包括環氧樹脂。

(6) 闡釋於(1)至(5)中任一項之黏著組合物，其中該等有機顆粒係丙烯酸樹脂顆粒。

(7) 一種用於在包括一導體的第一基板與包括一導體的第二基板之間導體連接之方法，該方法包括以下步驟：將(1)至(6)中任一項之黏著組合物放入至該第一基板與該第二基板之間並施加熱與壓力，藉此來使該第一基板之導體接觸該第二基板之導體並於兩導體之間維持一接觸壓力。

(8) 闡釋於(7)中之方法，其中該第一基板係藉由使該導體接受打毛處理而獲得。

(9) 一種用於在包括一導體的第一基板與包括一導體的第二基板之間導體連接及修復之方法，該方法包括以下步驟：將闡釋於(1)至(6)中任一項之黏著組合物放入至該第一基板與該第二基板之間並施加熱與壓力，藉此來使該第一基板之導體接觸該第二基板之導體並連接兩導體；在加熱時鬆開連接且進一步重新連接兩導體。

(10) 闡釋於(9)中之方法，其中該第一基板係藉由使該導體接受打毛處理而獲得。

(11) 一種結構，其藉由闡釋於方法(7)至(10)中任一項之方法連接導體。

藉由在短時間內之熱接觸黏結，本發明之黏著組合物對銅箔或聚醯亞胺展示出高黏著性。該黏著組合物亦具有高T_g值且具有極高耐熱性。因此，本發明之黏著組合物適用於連接撓性線路板與其他基板，例如，不包含導電顆粒之玻璃基板。

本發明之黏著組合物具有基於包含於黏著組合物中之有機顆粒之塑性流動性。因此，該黏著組合物於連接之後只要不施加較大應力便不會流動且能保持連接，且藉由對連接部分施加相對較大的應力，亦可展示該黏著組合物之流動性。因此，該黏著組合物具有可在連接操作之後鬆開連接並重新連接之能力(修復特性)。

【實施方式】

現在，將借助以下實施例闡釋本發明，但本發明不限於下文闡釋之具體實施例。

本發明之黏著組合物包括(i)一或多種含芳族基團之聚羥基醚樹脂；(ii)一種分子中具有烷氧基矽烷基及咪唑基之化合物；及(iii)有機顆粒，其中該等有機顆粒之含量係該黏著組合物重量之50重量%或以上。本發明之黏著組合物之主要組份包括有機顆粒，且較佳為彈性有機顆粒(例如丙烯酸樹脂顆粒)，其由一包含含芳族基團之聚羥基醚樹脂的熱塑性樹脂相所包圍。當該黏著組合物包含上述數量之有機顆粒時，顆粒間相互作用加強，且若應力相對較小，則顆粒間之物理相互作用使得該黏著組合物不會流動。另一方面，當施加能對抗顆粒間物理相互作用之應力

時，流動性便展示出來。該流動性稱為塑性流動或賓漢(Bingham)塑性。由於該等特殊之流變性質，本發明之黏著組合物具有幾乎不會發生蠕變之特點。由於在藉由熱接觸黏結連接導體之步驟中，對導體施用相對較高之壓力，因此易於借助塑性流動將該黏著組合物推開並在該黏著組合物內達成導體間之連接。接觸黏結操作完成後，流動性降低且因此保證可保持該黏著組合物之連接。

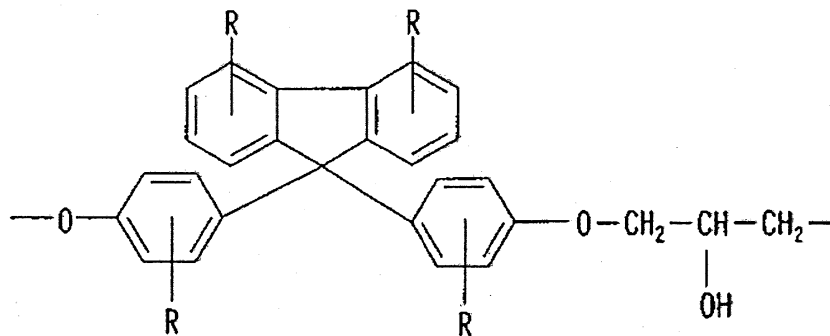
作為可使用由以下製造之顆粒作為可發揮上述作用之有機顆粒：丙烯酸樹脂、基於苯乙烯-丁二烯之樹脂、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸樹脂、三聚氰胺樹脂、三聚氰胺-異氰尿酸酯加合物、聚醯亞胺、聚矽氧樹脂、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚酯、聚碳酸酯、聚醚酮、聚苯并咪唑、聚烯丙基化物、液晶聚合物、烯烴樹脂及乙烯-丙烯酸共聚物，並且粒徑調整至10微米或以下，且較佳為5微米或以下。該等有機顆粒較佳係由丙烯酸樹脂製造之丙烯酸樹脂顆粒。丙烯酸樹脂顆粒不會過多地增加該黏著組合物之彈性模量。因此，在連接部分之附近，彼等幾乎不施加熱應力。該等有機顆粒之量較佳係至少約黏著組合物重量之50重量%。該等有機顆粒之量較佳係低於黏著組合物重量之約90重量%。當該等有機顆粒之量太小時，所得之組合物不展示塑性流動性。另一方面，當該數量太大時，不能確保所得黏著組合物之耐熱性且有時其在黏著性及黏附力方面不足。

在該等有機顆粒之間，存在一種包含一含芳族基團之聚烯基醚樹脂的熱塑性樹脂，其可作為黏結劑。由於玻璃態

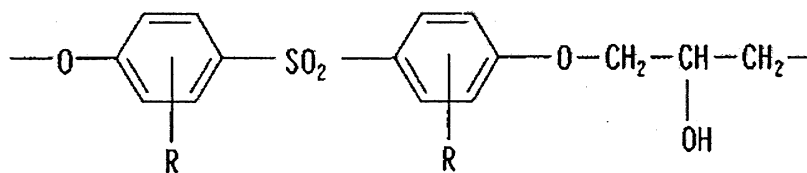
轉變溫度(T_g)較高，故該含芳族基團之聚羥基醚樹脂可增加該黏著組合物之耐熱性。因此，該含芳族基團之聚羥基醚樹脂可包含以下化學結構單元(I)至(III)中之任一個：

化學式 4

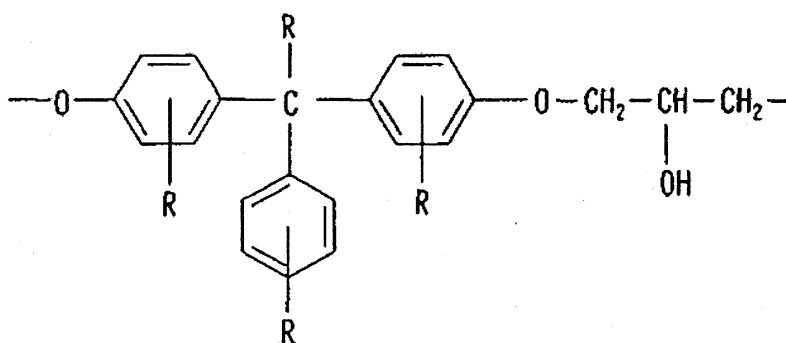
(I)



(II)



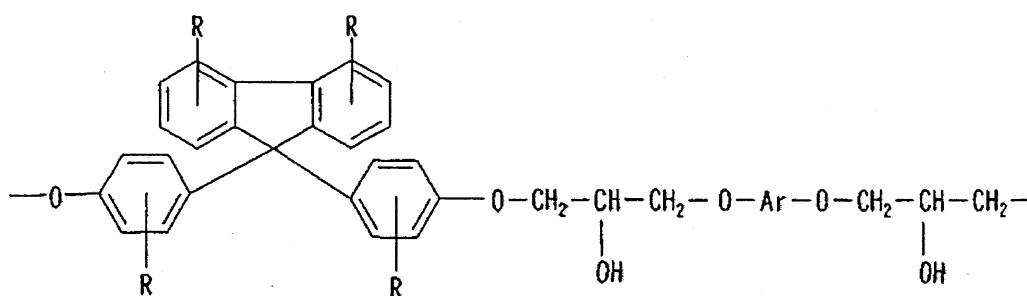
(III)



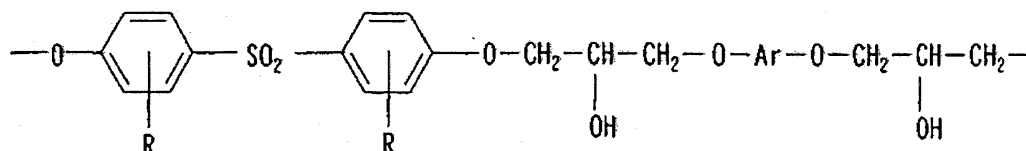
其中各R獨立地表示氫或含有1至3個碳原子之烷基，更佳地該聚羥基醚樹脂係一由以下化學結構單元(I')至(III')組成之聚合物：

化學式 5

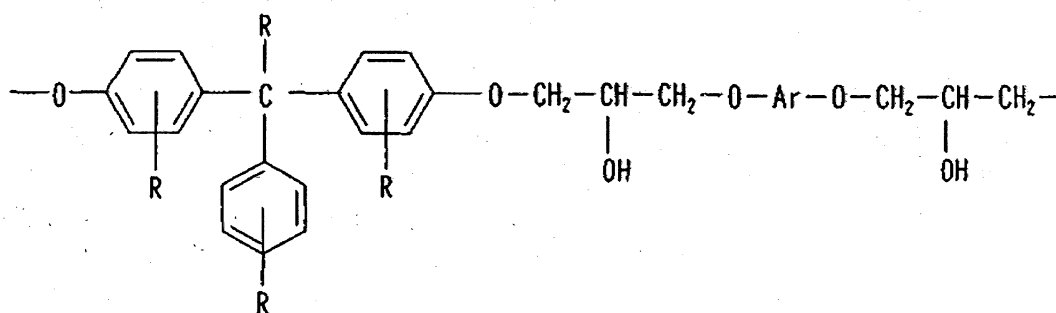
(I')



(II')



(III')



其中各R單獨地表示氫或具有1至3個碳原子之烷基，且Ar表示含芳族基團之二價基團。舉例而言，Ar係聯苯或伸烷基二苯基，其視情況經一個或多性惰性取代基(例如含有1至3個碳原子之烷基)取代。換言之，Ar係衍生自聯苯酚或雙酚之芳族殘基，亦即OH-Ar-OH係聯苯酚或雙酚，其中Ar視情況係經一個或多個惰性基團(例如含有1至3個碳原子之烷基)取代。

該含芳族基團之聚羥基醚樹脂具有剛性結構。由於該黏著組合物包含有機顆粒(例如丙烯酸顆粒)作為主要組份，因此整個黏著組合物不具有過大的彈性模量且幾乎不會對

連接部位附近之導體施加熱應力。

該聚羥基醚樹脂較佳地具有介於10,000至5,000,000之間之重量平均分子量(Mw)。當分子量太低時，結合部位之連接有時會鬆開。另一方面，當分子量太高時，該黏著組合物不可能獲得適於進行熱接觸黏結操作之流動性。藉由凝膠滲透層析法(GPC)(基於聚苯乙烯標準品)量測該重量平均分子量(Mw)。

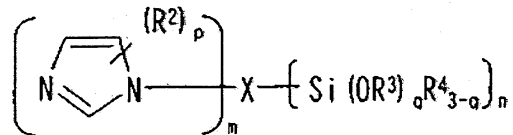
一般而言，芳族聚羥基醚樹脂可以以下方式生產。

將衍生了化學結構(I)至(III)之二元酚(舉例而言，若為(I)，則為4'-(9-亞苐基)聯苯酚)與一芳族二縮水甘油醚(例如伸烷基雙酚二縮水甘油醚或聯苯基二縮水甘油醚)於諸如環己酮等適合溶劑中相混合並加熱使之溶解。然後，將一觸媒溶液加至該溶液中，隨後在攪拌下反應以獲得一含芳族基團之聚羥基醚樹脂。

本發明之黏著組合物包含一分子中具有一烷氧基矽烷基及一咪唑基之化合物。藉由該烷氧基矽烷基水解產生之矽烷醇基可容易地與黏合體表面之OH基或由化學結構(I)至(III)表示之含芳族基團聚羥基醚樹脂之OH基形成共價鍵。具有矽烷醇基之化合物亦可反應形成矽烷醇寡聚物。根據此一機制，本發明之黏著組合物在熱接觸黏結過程中，在黏著組合物與黏合體間介面上形成一化學鍵結且可展示極高黏著性。分子中具有一烷氧基矽烷基及一咪唑基之化合物中的咪唑基可作為矽烷醇基反應之觸媒且因此可促進該機制。

分子中具有一烷氧基矽烷基及一咪唑基之化合物可由以下通式(IV)來表示：

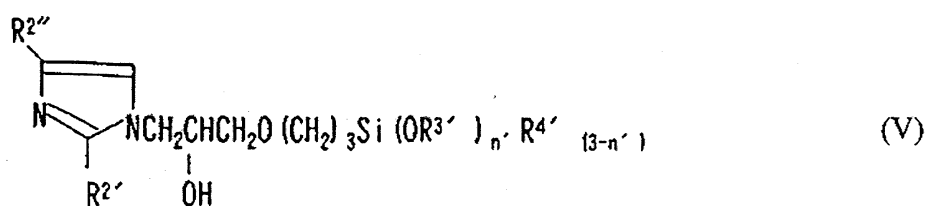
化學式 6

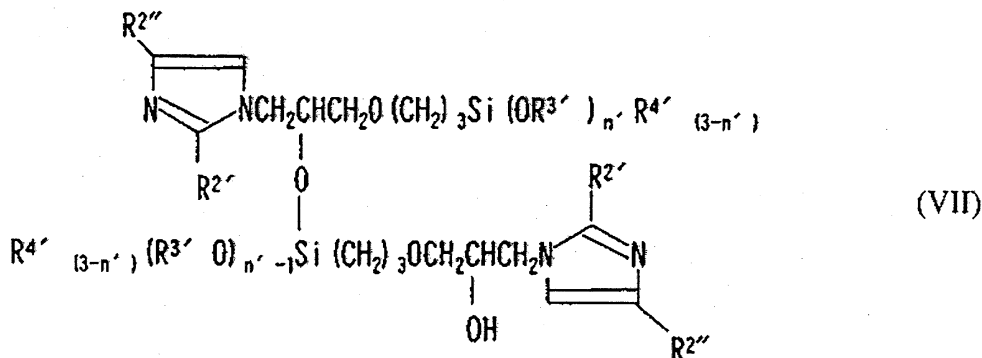
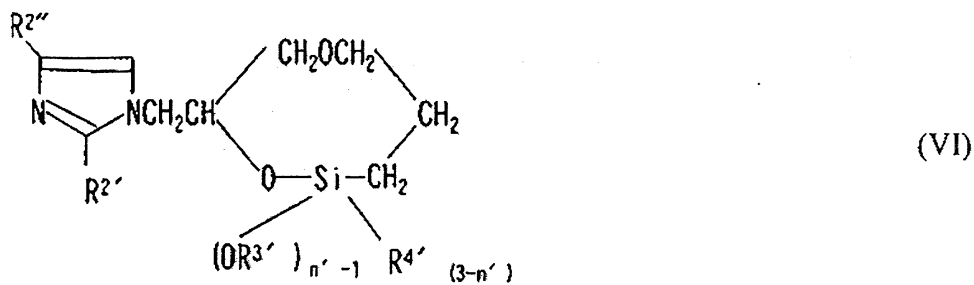


其中 m 表示整數 1、2 或 3，n 表示整數 1、2 或 3，R² 單獨地表示氫或有機基團，舉例而言，具有 1 至 20 個碳原子之烷基，p 表示 0、1 或 2，q 表示 1、2 或 3，R³ 及 R⁴ 單獨地表示具有 1 至 3 個碳原子之烷基，但須該等 R³ 中的一個可係與 X 之共價鍵，形成包括 Si 之環，藉此 R³ 充當與鏈接基團 X 之直接鍵，且 X 係具有自 3 至 12 個碳原子之有機基團，該基團可係經取代的或係未經取代的，其可係線性的、具支鏈的或環狀的，且該基團可包含一醚鏈接基，且 X 亦可包括通式(IV)與通式(IV)之另一分子之反應產物，因此 X 包括烷氧基矽烷基及咪唑基。可用於本發明中之分子中具有一烷氧基矽烷基及一咪唑基之化合物闡釋於(例如)日本未經審查專利公開案(Kokai)第 7-68256 號中。

更特定而言，分子中具有一烷氧基矽烷基及一咪唑基之化合物可係

化學式 7





其中 $R^{2'}$ 係氫或具有 1 至 20 個碳原子之烷基， $R^{2''}$ 係氫、乙烯基或具有 1 至 3 個碳原子之烷基， $R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 獨立地係具有 1 至 3 個碳原子之烷基，且 n' 係 1 至 3。

分子中具有一烷氧基矽烷基及一咪唑基之化合物之量可係能有效催化反應(例如矽烷醇基之反應)之量，且可為(例如)黏著組合物重量之約 0.05 至 5 重量%。

人們認為，當二基團包含於同一化合物中時，該等基團間之反應可更有效地發生。由於用作觸媒之該化合物含量很小，因此當該等基團分開包含於化合物中時，在反應過程中兩基團相遇之概率很低且因此反應不可能有效地發生。可加入大量觸媒以提高反應效率。然而，該黏著組合物之特性受損。因此，當二基團包含於同一化合物中時，使用少量觸媒可高效地進行反應。

本發明之黏著組合物可進一步包含一任意量之環氧樹

脂，只要修復特性不會降低。由於環氧樹脂係一種熱固性樹脂，因此有可能形成一種三維結構而降低修復特性。然而，由於該環氧樹脂具有化學結構(I)至(III)及高度相容性，包含一芳族聚羥基醚樹脂及該環氧樹脂之熱塑性組份系統形成一個相，且該相具有極高玻璃態轉變溫度(Tg)。在此一系統中，環氧基之分子遷移率受到高度抑制且該反應於室溫下實質上不進行。此一現象已由 Gillham 及其同事加以研究(至於詳細內容，參考(例如)G. Wisanrakkit 及 J.K. Gillham, *J. Applied Polym. Sci.*, 第41卷, 2885至2929, 1990)。因此，當將該環氧樹脂添加至本發明之黏著組合物時，由於該化合物具有一咪唑基，因此在熱接觸黏結過程中催化作用使一部分環氧樹脂反應。然而，當熱接觸黏結時間很短時，不能形成三維結構且修復特性不會降低。該環氧樹脂之部分反應在由環氧基開環產生之OH基與該黏合體間形成一個氫鍵且因此有助於進一步提高黏著力。

作為環氧樹脂，舉例而言，可使用經聚己內酯改質之環氧樹脂、雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚A二縮水甘油醚型環氧樹脂、酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、萸環氧樹脂、縮水甘油胺樹脂、脂肪族環氧樹脂、溴化環氧樹脂及氟化環氧樹脂。

為維持該黏著組合物之修復特性，環氧樹脂之量可係黏著組合物重量之30重量%或以下。

若必要，本發明之黏著組合物可包含其他組份。其實例包括用於防止金屬氧化且具有溶劑特徵之化合物(例如，

松香)、作為防銹劑之螯合劑(乙二胺四乙酸(EDTA))、Schiff鹼、環氧樹脂之固化促進劑、雙氰胺(DICY)、有機酸鹽肼、胺、有機羧酸、基於聚硫醇之固化劑、酚及異氰酸酯。

本發明之黏著組合物不排除添加導電顆粒，但較佳係不包含導電顆粒。本發明之黏著組合物即使不包含導電顆粒亦可連接撓性線路板之導體。該事實尤其有利，因為可在以微間距連接線路板的情況下防止由導電顆粒導致的鄰近導體線路短路。

本發明之黏著組合物係適用於導體連接包括一導體之第一基板與包括一導體之第二基板，尤其用於連接一撓性線路板與另一包含一導體之基板。根據本發明之一態樣，提供一種用於在包括一導體及一撓性基板之撓性線路板(該導體視情況接受打毛處理)與包括一導體之第二基板間導體連接之方法，該方法包括以下步驟：將本發明之黏著組合物放入至該撓性線路板與該第二基板之間且施加熱及壓力，藉此使第二基板之導體與該撓性線路板之導體接觸且在二導體間維持一接觸壓力。當使用本發明之黏著組合物時，其可能展示修復特性，其中導體間連接並且在加熱時釋放連接且導體又重新連接。

撓性線路板不受特別限制，但通常係藉由銅箔製造之導體線路形成於聚醯亞胺基板上的方式而得到。該第二基板之實例包括剛性印刷線路板、撓性印刷線路板、玻璃基板及陶瓷基板。

撓性線路板中之導體確實可藉由經以下打毛方法進行連接而無需在黏著組合物中包含導電顆粒。原因在於具有打毛表面之導體易於與待連接之導體接觸。至於打毛處理，可使用化學處理(舉例而言，銅之發黑處理、軟蝕刻、陽極處理、電鍍及非電鍍)或物理處理(舉例而言，液體打磨處理、噴砂處理、用砂紙拋光及推壓不規則硬金屬至表面之模壓處理)。導體之打毛表面較佳地藉由非電鍍處理或使用諸如金、錫、銀及鎳等金屬進行電鍍。根據此一方法，由於不使用昂貴的導電顆粒，因此可顯著地縮減材料成本。此一連接可有效地應用於連接玻璃基板(用於液晶顯示器、等離子體顯示器及有機電致發光(EL)顯示器)與撓性印刷線路板。由於該等基板一般與許多撓性基板印刷線路板黏合，當出現連接不良時必需予以修復。本發明之連接尤其有用，乃因可用加熱來剝離且移除連接部分並重新連接組份。隨著顯示器像素數的不斷增加，玻璃面板上之電極間距最近已變小。若進行試驗，使用中等尺寸顯示器或小尺寸顯示器來獲得與大尺寸顯示器同樣之像素，則玻璃面板上電極間距將降至50微米或以下。在此情形下，當使用包含導電顆粒之黏著組合物來進行連接時，由導電顆粒導致的電極間短路之危險增加。使用本發明黏著組合物之連接方法不需要導電顆粒，因此係特別有用之方法。

在導體表面之打毛處理中，表面粗糙度(Rz)較佳地在範圍1至10內調節。考慮到連接穩定性，Rz更佳係自3至10。Rz係指十點平均粗糙度，其為在評估長度上，自均線量測

的5個最高峰之平均高度及自均線量測的5個最低谷之平均深度之和，且規定為係根據JIS B 0601:1994量測。

實例

現在本發明將藉由實例來闡釋。然而，應瞭解該等實例係對本發明加以舉例說明而不應視為限制本發明。

1. 原料

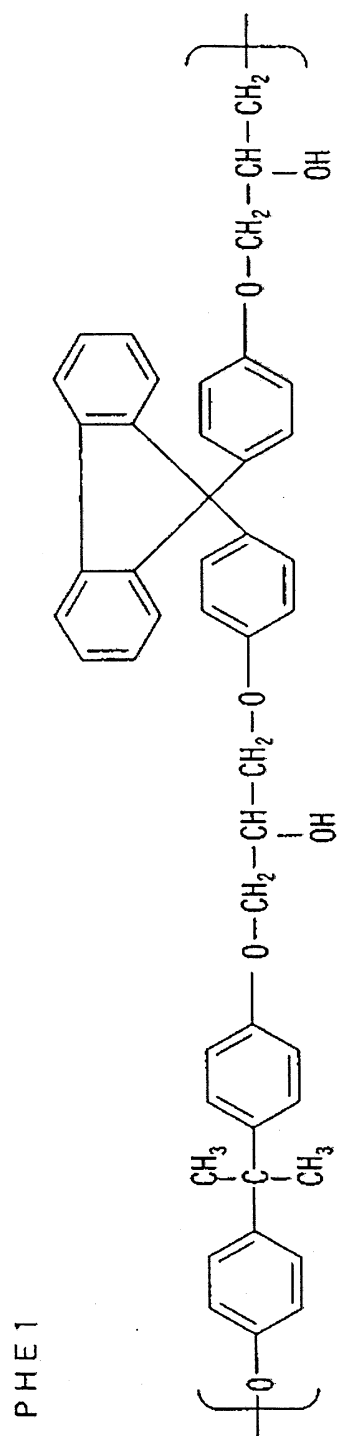
聚羥基醚樹脂(PHE1)

藉由以下方法合成第雙酚聚羥基醚。

在一裝備有回流冷凝器之可分離的2公升燒瓶中，裝填100克第雙酚(4,4'-亞第基)聯苯酚)、100克雙酚A二縮水甘油醚(DER332(商品名)：自Dow Chemical Japan有限公司購得之環氧樹脂，環氧當量：174)及300克環己酮，然後在150℃下使之完全溶解。在使用螺旋漿攪拌該溶液時，逐滴添加16.1克環己酮三苯基膦溶液(6.2重量%)，隨後在150℃下邊持續攪拌邊加熱10小時。藉由使用四氫呋喃(THF)溶液之凝膠滲透層析法(GPC)(使用聚苯乙烯標準品)量測所得聚合物之分子量。結果數量平均分子量(Mn)係24,000且重量平均分子量(Mw)係96,000。

所得聚羥基醚樹脂(PHE1)係具有以下重複單元之聚合物。

化學式 8

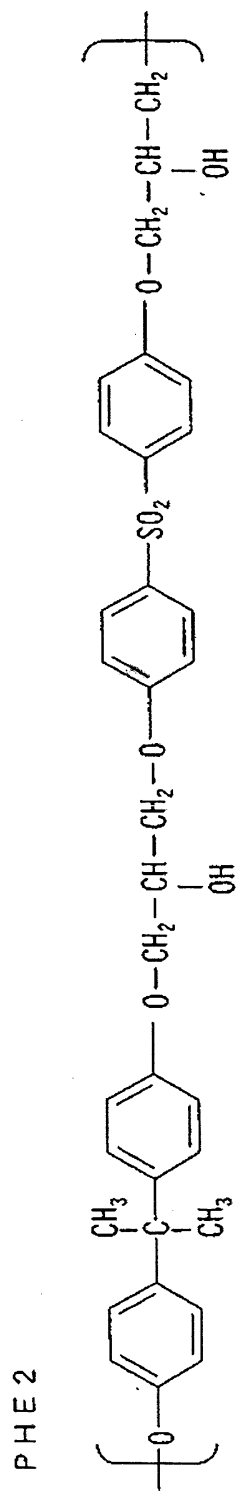


聚羥基醚樹脂 (PHE2)

製備包括雙酚 A 及雙酚 S-環氧樹脂 (YPS007A30:購自 Tohto Kasei有限公司)之聚羥基醚。

該聚合物重量平均分子量(Mw)(藉由 GPC(基於聚苯乙烯

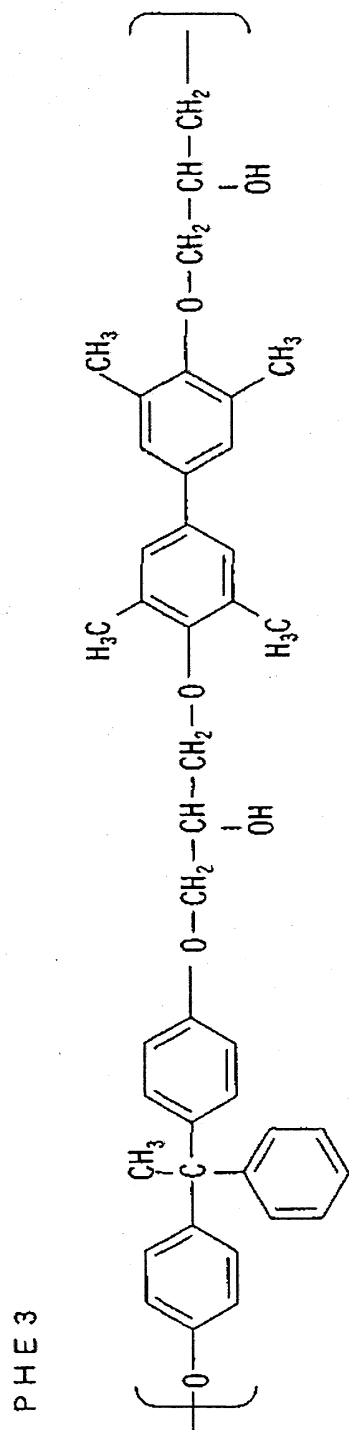
化學式 9



聚羥基醚樹脂 (PHE3)

製備聚羥基醚樹脂(PHE3)，其具有重複單元且亦具有14,500之數量平均分子量(Mn)(藉由GPC(基於聚苯乙烯標準品)量測)及39,000之重量平均分子量(Mw)。

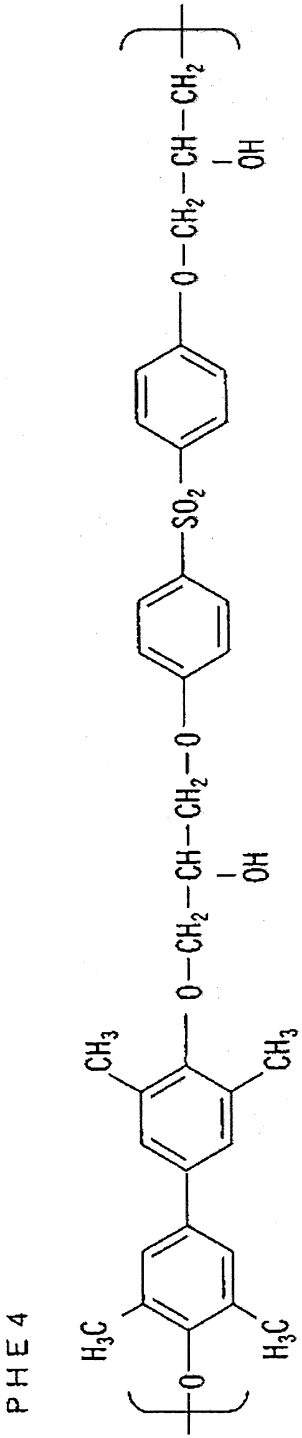
化學式 10



聚羥基醚樹脂(PHE4)

製備聚羥基醚樹脂(PHE4)，其具有以下重複單元且亦具有14,000之數量平均分子量(Mn)(藉由GPC(基於聚苯乙烯標準品)量測)及38,000之重量平均分子量(Mw)。

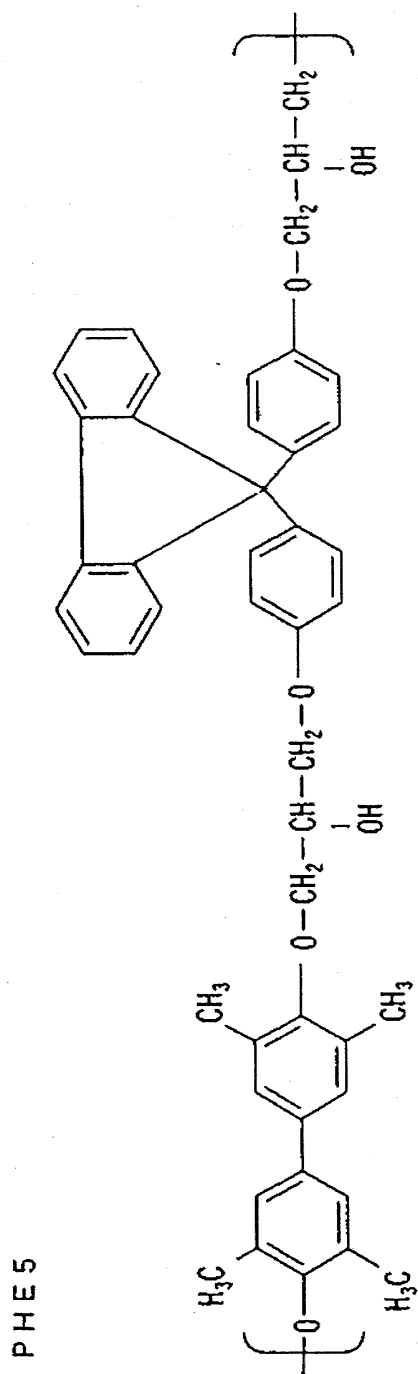
化學式 11



聚羥基醚樹脂(PHE5)

製備聚羥基醚樹脂(PHE5)，其具有以下重複單元且亦具有47,500之數量平均分子量(Mw)(藉由GPC(基於聚苯乙烯標準品)量測)。

化學式 12



有機顆粒

作為有機顆粒，可使用丙烯酸樹脂顆粒 (EXL2314:

PARALOID EXL™，可購自 Rohm and Haas 公司)。

環氧樹脂

使用以下環氧樹脂作為額外的組份。

YD128：可購自 Tohto Kasei 有限公司，環氧當量：180

G402：經聚己內酯改質之環氧樹脂，可購自 Daicel Chemical Industries 有限公司，環氧當量：1350

使用以下作為觸媒。

KBM403：3-縮水甘油醚丙基三甲氧基矽烷(購自 SHIN-ETSU CHEMICAL 有限公司)

2MI：2-甲基咪唑

IS 1000：咪唑矽烷，可購自 NIKKO MATERIALS 有限公司。

IM1000：咪唑矽烷，可購自 NIKKO MATERIALS 有限公司。

KE604：松香，可購自 Arakawa Chemical Industries 有限公司。

其他組份

YP50S：苯氧基樹脂，可購自 Tohto Kasei 有限公司。

2. 黏著組合物之製備

將根據展示於表1中之配方製備之黏著組合物溶解並分散於500克四氫呋喃(THF)與20克甲醇之溶劑混合中，且隨後使用刮刀式塗佈機制備一膜樣黏著劑。

表 1：樹脂組合物

	聚羧基醚 (pbw)	丙烯酸樹脂顆粒 (pbw)	環氧樹脂 (pbw)	環氧樹脂 (pbw)	觸媒 1 (pbw)	觸媒 2 (pbw)	觸媒 3 (pbw)
實例 1	PHE1 (24)	EXL2314 (70)	G402 (6)	-	IS1000 (0.4)	-	-
實例 2	PHE1 (24)	EXL2314 (70)	G402 (6)	-	IM1000 (0.4)	-	-
實例 3	PHE1 (24)	EXL2314 (70)	YD128 (6)	-	IS1000 (0.4)	-	-
實例 4	PHE1 (30)	EXL2314 (70)	-	-	IS1000 (0.4)	-	-
實例 5	PHE2 (24)	EXL2314 (70)	YD128 (6)	-	IS1000 (0.4)	-	-
實例 6	PHE1 (12)	EXL2314 (64)	YD128 (12)	G402 (12)	IS1000 (1.0)	2MI (1.0)	KE604 (1.0)
實例 7	PHE3 (24)	EXL2314 (70)	YD128 (6)	-	IS1000 (0.4)	-	-
實例 8	PHE4 (24)	EXL2314 (70)	YD128 (6)	-	IS1000 (0.4)	-	-
實例 9	PHE5 (24)	EXL2314 (70)	YD128 (6)	-	IS1000 (0.4)	-	-
實例 10	PHE1 (34)	EXL2314 (60)	YD128 (6)	-	IS1000 (0.4)	-	-
實例 11	PHE1/YP50S =12/12	EXL2314 (70)	YD128 (6)	-	IS1000 (0.4)	-	-

在表中，pbw 意為重量份數

表 1(續)

	聚羧基醚 (pbw)	丙烯酸樹脂顆粒 (pbw)	環氧樹脂 (pbw)	環氧樹脂 (pbw)	觸媒 1 (pbw)	觸媒 2 (pbw)	觸媒 3 (pbw)
比較實例 1	PHEI (24)	EXL2314 (70)	-	-	2MI (0.4)	-	-
比較實例 2	PHEI (24)	EXL2314 (70)	-	-	2MI (0.2)	KBM403 (0.2)	-
比較實例 3	PHEI (24)	EXL2314 (70)	-	-	-	KBM403 (0.4)	-
比較實例 4	PHEI (54)	EXL2314 (40)	-	YDI28 (6)	IS1000 (0.4)	-	-
比較實例 5	YP50S (24)	EXL2314 (70)	-	YDI28 (6)	IS1000 (0.4)	-	-

在表中，pbw 意為重量份數

3. 量測

3.1. 動態機械分析(DMA)之量測

使用 Rheometrics 公司之 RSA(商品名)對所得黏著組合物進行動態機械分析(DMA)。用於量測 DMA 之樣品尺寸為 $30 \times 5 \times 0.06$ 毫米³。在頻率為 1 Hz 且振幅為 0.5% 應變並同時使溫度升高 5°C 之條件下，以拉伸模式進行量測。測定儲能彈性模量 E' 及損耗彈性模量 E'' ，且所測得之玻璃態轉變溫度 (T_g) 為得到 $\tan \delta = E'/E''$ 之峰值時的溫度。

3.2. 剝離強度之量測

將一黏著劑膜放置於一 2 毫米厚玻璃纖維環氧樹脂 (FR4) 上並隨後於其上放置一軋製銅箔 (厚度：35 微米) 或聚醯亞胺 (厚度：25 微米，Kapton™，由 Du Pont 公司生產)，且彼等在 200°C 及 3 MPa 之壓力下藉由熱接觸黏結 20 秒鐘而黏連。自如此獲得之測試件上剝離銅箔或聚醯亞胺之末端部分並對當銅箔或聚醯亞胺以 50 毫米/分鐘之速率剝離並同時維持 90° 剝離角時之負荷予以平均以測定剝離強度。本文所用對銅箔之黏著係藉使樹脂穿透至不規則之銅箔中所施加之錨定效應及該黏著劑與黏合體間所產生之分子間力及化學鍵之總值。至於對聚醯亞胺之黏著，因為聚醯亞胺具有平滑表面，因此無法獲得錨定效應。因此，認為黏著係由黏著劑與黏合體間所產生之分子間力及化學鍵而導致之黏著。

4. 結論

實例及比較實例之量測結果展示於表 2 中。

表 2：表 1 之組合物之 Tg 及黏著力

	Tg(°C)	對聚醯亞胺之剝離強度 (N/cm)	對銅箔之剝離強度 (N/cm)
實例1	133	6.4	17.9
實例2	130	3.2	6.6
實例3	132	5.1	11.4
實例4	164	4.3	8.9
實例5	105	8.2	10.6
實例6	90	5.0	17.3
實例7	106	6.2	13.0
實例8	121	5.5	11.8
實例9	127	5.2	11.2
實例10	135	2.5	5.4
實例11	108	3.8	9.9
比較實例1	164	0.6	3.7
比較實例2	164	0.7	4.2
比較實例3	164	0.4	3.4
比較實例4	135	1.0	5.0
比較實例5	83	5.0	13.0

在實例及比較實例之情況下，皆可獲得對銅箔之足夠高的黏著性。然而，在比較實例中，對聚醯亞胺之黏著性特別低。因此，對於聚醯亞胺，認為由黏著劑與黏合體間所產生之分子間力及化學鍵所導致之黏著性很低。雖然在比較實例1中僅包含咪唑，而在比較實例3中包含烷氧基矽烷基及環氧基，但無施加任何效應。雖然包含咪唑之化合物及包含烷氧基矽烷基之化合物分開包含於比較實例2中，但無施加任何效應。吾人發現使用分子中具有咪唑基及烷

氧基矽烷基之化合物很重要。

5. 連接測試

打毛導體之方法 1

製備在其上形成一12微米厚銅圖案之具有0.1毫米線寬及0.2毫米間距且包括一ESPANEX基材料之撓性印刷線路板(FPC)。在25℃下，該銅圖案表面以一含有過硫酸鈉(100克/公升)及硫酸(18克/公升)之水性溶液進行軟蝕刻2分鐘，隨後在室溫下以硫酸(100克/公升)洗滌1分鐘以藉由非電鍍(Au:1.2克/公升，pH = 7.2)在表面形成0.045微米厚的金鍍層。

打毛導體之方法 2

製備在其上形成有一12微米厚銅圖案之具有0.1毫米線寬及0.2毫米間距且包括一ESPANEX基材料之撓性印刷線路板(FPC)。對銅圖案表面藉由液體打磨加工進行物理處理(高速噴灑含有分散於其中的幾微米的碳化矽的水)，洗滌，在25℃下以一含有過硫酸鈉(100克/公升)及硫酸(18克/公升)之水性溶液軟蝕刻2分鐘，隨後在室溫下以硫酸(100克/公升)洗滌1分鐘以藉由非電鍍(Au:1.2克/公升，pH = 7.2)在表面形成0.050微米厚的金鍍層。

打毛導體之方法 3

製備在其上形成一12微米厚銅圖案之具有0.1毫米線寬及0.04毫米間距且包括一Kapton基材料之撓性印刷線路板(FPC)。藉由以下將銅圖案表面打毛：以混合比率為1:1:1之三種溶液之混合物處理該表面10至120秒，該三種溶液

係藉由將購自 Meltex 公司之軟蝕刻試劑 emplate E-462(商品名)稀釋至 50m/L 獲得之溶液、藉由將 H_2SO_4 (98%)稀釋至 10-200 mL/L 獲得之溶液、及將 H_2O_2 (35%)稀釋至 30-70 mL/L 獲得之溶液。對表面進行非電解鍍鎳且隨後進行電解鍍金。

FPC 與沈積有氧化銦錫(ITO)之玻璃基板之連接

在 200°C 下，將黏著膜(厚度：9 微米)層壓於 FPC 上，且隨後在最高溫度 210°C、5.5 MPa 壓力下及經 5 秒接觸黏結時間將所得層壓物接觸黏結於沈積有 ITO(1500 埃)之玻璃基板(6 x 6 x 0.5 毫米³)上。在 FPC 圖案中藉由四端電位法(藉由使用 3 條線(1 條線用於電流，1 條線用於量測電壓，且 1 條線用於電流及電壓二者)施加電流來量測電壓)量測 ITO 與導體間之連接電阻。結果展示於表 3 中。為了比較，使用相同的評估模式及由 Sony Chemicals 公司製造之各向異性導電膜(CP9120FS)在最高溫度為 180°C、壓力為 3.5 MPa 下經 10 秒接觸黏結時間進行接觸黏結。結果示於同一表中。藉由在 200°C 下將沈積有 ITO 之玻璃基板推至一熱板上而剝離 FPC 後，使用以上方法重新連接進行修復。

表 3：對 ITO 之接觸電阻 (歐姆)

打毛方法	黏著組合物		初值	修復後	85°C/85%下 1000 小時後
方法 1	實例 3	No. 1	0.14	0.12	-
方法 1	實例 3	No. 2	0.13	0.17	-
方法 1	實例 3	No. 3	0.16	0.14	-
方法 2	實例 3	No. 1	0.12	0.11	0.18
方法 2	實例 3	No. 2	0.13	0.13	0.21
方法 2	實例 3	No. 3	0.12	0.13	0.20
方法 2	實例 3	No. 4	0.10	0.09	0.12
方法 2	實例 3	No. 5	0.10	0.11	0.16
方法 2	比較實例 4		未接觸	-	-
方法 2	比較實例 4		未接觸	-	-
不經處理	各向異性導體膜		0.13	-	-

吾人認為在表3中，丙烯酸樹脂顆粒之量小於50重量%，比較實例4之黏著組合物塑性流動不足，且因此不能進行連接。

使用以上打毛方法3幾小時，製成具有展示於下表4至6中之粗糙度(Rz)之各基本材料。使用三維非接觸表面形貌量測系統(MM520N-M100型，由Ryoka Systems公司製造)量測粗糙度(Rz)。

各基本材料鍍Ni(兩種厚度：1.5微米及3微米)且然後鍍金。在200℃下將實例6之黏著膜(厚度：9微米)層壓於FPC上，且隨後在最高溫度180℃、壓力5.5 MPa下經接觸黏結時間15秒將所得層壓物接觸黏結於一沈積有ITO(1500埃)之玻璃基板(6 x 6 x 0.5毫米³)上。在FPC圖案中藉由四端電位法(藉由使用3條線(1條線用於電流，1條線用於量測電壓，且1條線用於電流及電壓二者)施加電流來量測電壓)量測ITO與導體間之連接電阻。結果展示於下表4至表6中。

表4：FPC(導體寬度/導體間隔=15/25(微米/微米))與ITO沈積玻璃間之連接電阻(Ω)，使用實例6之黏著膜(厚度：9微米)

銅箔之粗糙度 (Rz)(微米)	Ni鍍層厚度 (微米)	連接電阻 (初始)	老化(60℃/90%下500小時) 後連接電阻
0.33	3	未連接	
0.39	1.5	未連接	
1.99	3	0.6	23
2.04	1.5	0.6	14
3.83	3	1.3	2.1
4.67	1.5	2.1	5.1

表 5：FPC(導體寬度/導體間隔=20/20(微米/微米))與 ITO 沈積玻璃間之連接電阻(Ω)，使用實例 6 之黏著膜(厚度：9 微米)

銅箔之粗糙度 (Rz)(微米)	Ni 鍍層厚度 (微米)	連接電阻 (初始)	老化(60°C/90%下500小 時)後連接電阻
0.33	3	未連接	
0.39	1.5	未連接	
1.99	3	0.4	10
2.04	1.5	0.4	28
3.83	3	0.8	0.9
4.67	1.5	1.0	4.2

表 6：FPC(導體寬度/導體間隔=25/15(微米/微米))與 ITO 沈積玻璃間之連接電阻(Ω)，使用實例 6 之黏著膜(厚度：9 微米)

銅箔之粗糙度 (Rz)(微米)	Ni 鍍層厚度 (微米)	連接電阻 (初始)	老化(60°C/90%下500小 時)後連接電阻
0.33	3	未連接	
0.39	1.5	未連接	
1.99	3	0.3	1.4
2.04	1.5	0.3	25
3.83	3	0.5	0.7
4.67	1.5	1.8	14

由以上結果可清楚看出，藉由使銅箔表面經受打毛處理可令人滿意地實現連接。亦發現當銅箔粗糙度 Rz 係 1.99 微米或以上時可達成良好初始電阻且當銅箔粗糙度 Rz 係約 3.8 微米時，藉由在高溫及高濕度下進行老化處理可達成穩定連接。

FPC與玻璃纖維環氧樹脂線路板之連接

將實例3之30微米厚黏著組合物放入一包括一導體並且具有具有0.2毫米間距及51條線路的玻璃纖維環氧樹脂(FR4)基板(導體厚度：0.1毫米，帶有Ni/Au鍍層，不經打毛處理， $R_z < 0.5$ 微米)與FPC(包括一ESPANEX基本材料，具有厚度為12微米之銅圖案、寬度為0.1毫米且間距為0.2毫米)之間，隨後使用由Osaki Engineering公司製造之陶瓷黏結劑(CT-300)進行熱接觸黏結。在接觸黏結過程中，最高到達溫度(黏合線量測溫度)為 210°C ，接觸黏結時間為15秒。藉由如上所述黏結FPC與玻璃纖維環氧樹脂線路板而形成一電路，其中在51個點處之連接係串列構型。量測該電路之電阻。在不對連接部分施加負載(此狀態下FPC不彎曲)情況下及在對連接部分施加負載(此狀態下FPC 180° 回折至玻璃纖維環氧樹脂基板側)情況下進行量測。獲得初始量測值後，將樣品放置於一溫度為 85°C 且相對濕度為85%的爐內，且每過一段時間(數小時)後進行一次量測。結果展示於下表7至9中。進行熱衝擊後，量測電阻值。對於熱衝擊，使樣品於 -55°C 測試浴中放置30分鐘，轉移至 125°C 下測試浴中經約30秒，且隨後使之在 125°C 下放置30分鐘(該操作形成1個循環)。此外，將樣品轉移至 -55°C 下之測試浴中經約30秒並重複上述相同操作。熱衝擊後量測之電阻值展示於下表10中。

表7：在FPC不彎曲情況下，電阻值與測試時間之間之相關性，使用實例3之黏著組合物

	1號	2號	3號
初始時	2.9	2.9	2.9
21小時	2.9	3.0	2.9
138小時	2.9	3.0	3.0
210小時	3.0	3.0	3.0
300小時	3.0	3.1	3.1

表 8：在 FPC 彎曲情況下，電阻值與測試時間之間之相關性，使用實例 3 之黏著組合物

	1號	2號	3號
初始時	2.6	2.9	2.9
21小時	2.6	2.9	2.8
138小時	2.6	2.9	2.9
210小時	2.7	3.0	3.0
300小時	2.7	3.0	3.0

表 9：在 FPC 彎曲情況下(在 85°C /85%下老化)測試電阻值，使用實例 4 之黏著組合物

	1號	2號	4號	4號	5號
初始時	3.1	3.2	3.0	3.0	2.9
110小時	3.1	3.2	3.0	3.0	2.9
230小時	3.1	3.3	3.0	3.0	2.9
300小時	3.1	3.3	3.0	3.0	2.9
560小時	3.1	3.4	3.0	3.0	2.9

表 10：在 FPC 彎曲情況下(在 -55°C /125%下熱衝擊)測試電阻值，使用實例 4 之黏著組合物

	1號	2號	4號	4號	5號
初始時	3.0	3.0	2.9	3.0	3.0
100個循環	3.2	3.1	3.0	3.1	3.2
200個循環	3.2	3.2	3.1	3.1	3.2
500個循環	3.2	3.2	3.1	3.1	3.1

吾人發現，在FPC與玻璃纖維環氧樹脂線路板連接的情況下，不對導體進行打毛處理便可達成令人滿意之連接。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種黏著組合物，其可對電路板展示高黏著性且亦具有鬆開與所連接電路板之連接並重新連接該電路板(修復特性)之能力。

本發明係關於一種黏著組合物，其包括：

- (i) 一或多種含有芳族基團之聚羥基醚樹脂，
- (ii) 一種分子中具有烷氧基矽烷基及咪唑基之化合物，及
- (iii) 有機顆粒，其中

該等有機顆粒之含量係黏著組合物重量之50重量%或以上。

六、英文發明摘要：

To provide an adhesive composition which can exhibit high adhesion to a circuit board and also has ability capable of releasing the connection to the circuit board connected and reconnecting the circuit board (repairing properties).

An adhesive composition comprising:

- (i) one or more aromatic-group-containing polyhydroxy ether resins,
 - (ii) a compound having an alkoxysilyl group and an imidazole group in the molecule, and
 - (iii) organic particles, wherein
- the content of the organic particles is 50% by weight or more based on the weight of the adhesive composition.

十、申請專利範圍：

1. 一種黏著組合物，其包括：

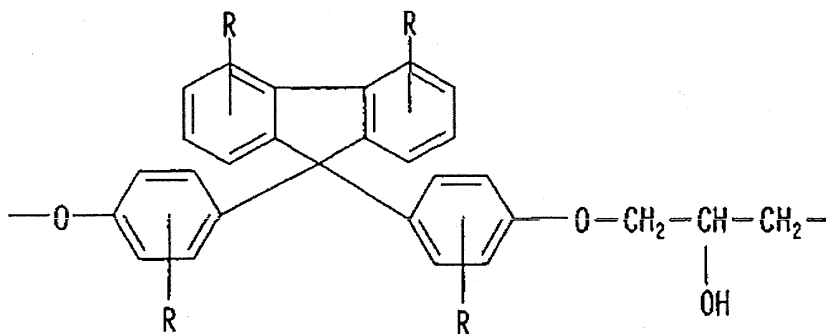
- (i) 一或多種含芳族基團之聚羥基醚樹脂，
- (ii) 一分子中具有烷氧基矽烷基及咪唑基之化合物，及
- (iii) 有機顆粒，其中

該等有機顆粒之含量係該黏著組合物重量之50重量%或以上。

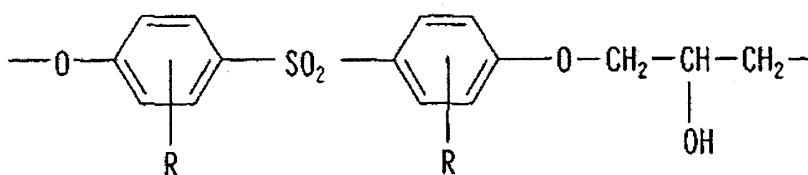
2. 如請求項1之黏著組合物，其中該含芳族基團之聚羥基醚樹脂包括化學結構單元(I)至(III)中之任一個：

化學式1

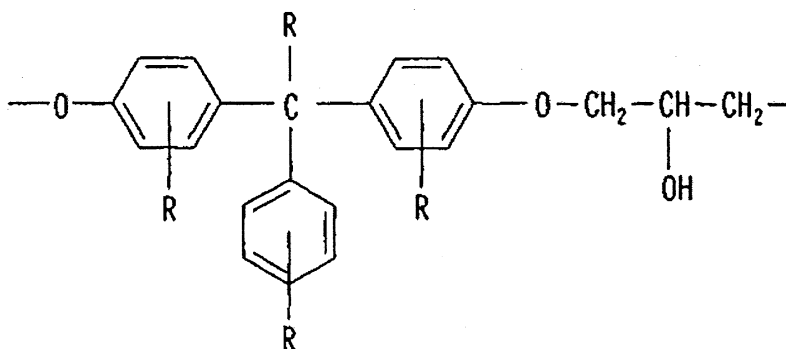
(I)



(II)



(III)

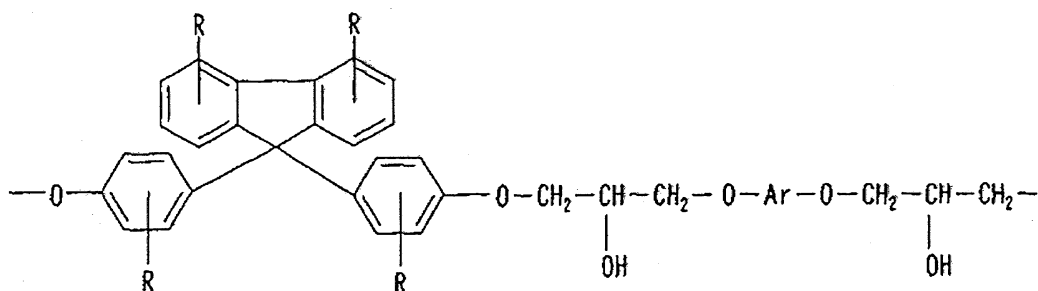


其中各R獨立地表示氫或具有1至3個碳原子之烷基。

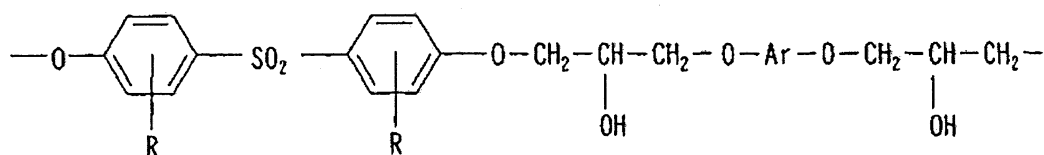
3. 如請求項2之黏著組合物，其中該聚羥基醚樹脂係由以下化學結構單元(I')至(III')組成之聚合物：

化學式2

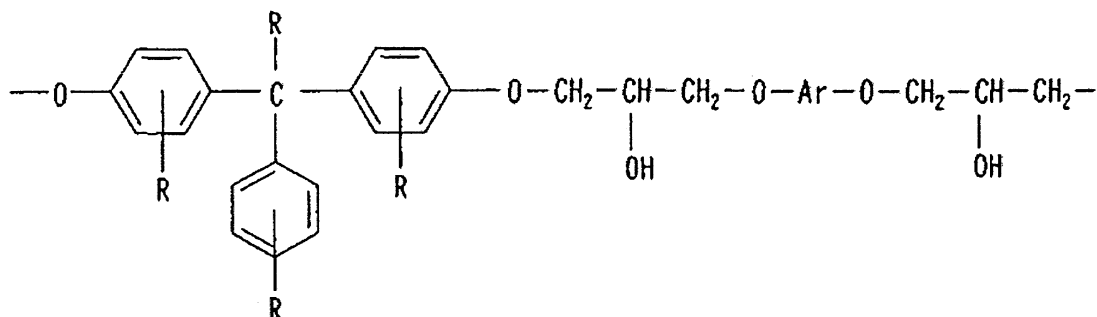
(I')



(II')



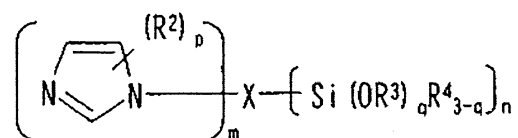
(III')



其中各R獨立地表示氫或具有1至3個碳原子之烷基，且Ar表示含芳族基團之二價基團。

4. 如請求項1之黏著組合物，其中該分子中具有烷氧基矽烷基及咪唑基之化合物係由以下通式(IV)表示：

化學式3



其中 m 表示整數 1、2 或 3， n 表示整數 1、2 或 3， R^2 單獨地表示氫或有機基團，舉例而言，具有 1 至 20 個碳原子之烷基， p 表示 0、1 或 2， q 表示 1、2 或 3， R^3 及 R^4 單獨地表示具有 1 至 3 個碳原子之烷基，但須 R^3 中有一個可係與 X 之共價鍵，形成包括 Si 之環，藉此 R^3 充當與鏈接基團 X 之直接鍵，且 X 係具有自 3 至 12 個碳原子之有機基團，該基團可係經取代的或係未經取代的，其可係線性的、具支鏈的或環狀的，且該基團可包含醚鏈接基，且 X 亦可包括通式 (IV) 與另一通式 (IV) 分子之反應產物，因此 X 包括烷氧基矽烷基及咪唑基。

5. 如請求項 1 之黏著組合物，其進一步包括環氧樹脂。
6. 如請求項 1 之黏著組合物，其中該等有機顆粒係丙烯酸顆粒。
7. 一種用於包括一導體之第一基板與包括一導體之第二基板間之導體連接之方法，該方法包括以下步驟：將如請求項 1 至 6 中任一項之黏著組合物放入該第一基板與該第二基板之間並施用熱及壓力，藉此使該第一基板之導體與該第二基板之導體接觸且在二導體間維持接觸壓力。
8. 如請求項 7 之方法，其中該第一基板係藉由使該導體接受打毛處理而獲得。
9. 一種用於包括一導體之第一基板與包括一導體之第二基板間之導體連接及修復之方法，該方法包括以下步驟：將如請求項 1 至 6 中任一項之黏著組合物放入該第一基板與該第二基板之間並施用熱及壓力，藉此使該第一基板

之導體與該第二基板之導體接觸且連接二導體，在加熱時鬆開連接且進一步重新連接二導體。

10. 如請求項9之方法，其中該第一基板係藉由使該導體接受打毛處理而獲得。
11. 一種結構，其係藉由如請求項7之方法連接導體。
12. 一種結構，其係藉由如請求項9之方法連接導體。

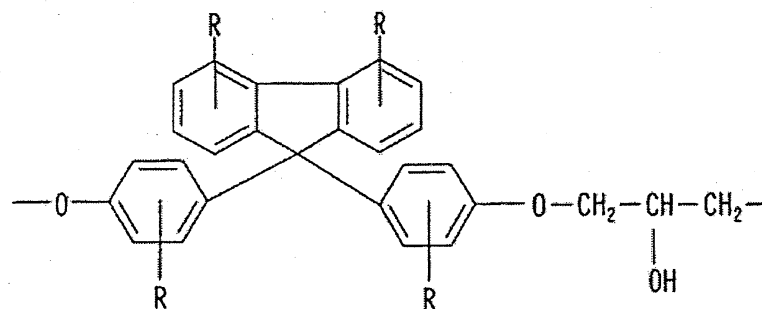
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

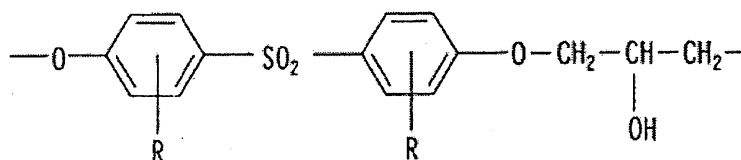
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(I)



(II)



(III)

