



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I583769 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：102123328

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : C09J9/02 (2006.01) C09J163/02 (2006.01)
C09J163/04 (2006.01) H01B1/22 (2006.01)
H05K3/32 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/29 日本 2012-147632

(71)申請人：拓自達電線股份有限公司 (日本) TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：岩井靖 IWAI, KIYOSHI (JP)；寺田恒彥 TERADA, TSUNEHICO (JP)；柳善治
YANAGI, YOSHIHARU (JP)；山本祥久 YAMAMOTO, YOSHIHISA (JP)

(74)代理人：林志青

(56)參考文獻：

JP 2000-86981A

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：4 共 36 頁

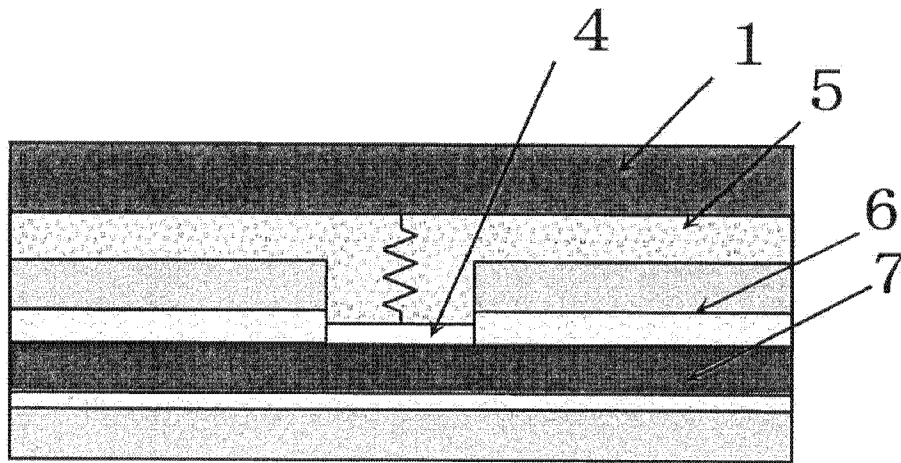
(54)名稱

導電性黏接劑組成物、導電性黏接膜、黏接方法及電路基板

(57)摘要

本發明之課題為提供一種導電性黏接劑組成物及使用該等的導電性黏接膜，該導電性黏接劑組成物可提高交聯密度，並可提高硬化後黏接劑層的物理性質，尚且具有優異的加工性能。本發明之技術手段係一種導電性黏接劑組成物，其特徵在於包含：雙酚型環氧樹脂(A)，每 1 分子具有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體；酚醛清漆型環氧樹脂(B)，每 1 分子具有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體；具有羧基的樹脂(C)；及導電性充填劑(D)，其中，具有羧基的樹脂(C)，係由含有羧基的聚胺甲酸酯樹脂(C-1)及含有羧基的聚丙烯酸樹脂(C-2)中之至少一種所構成。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 金屬補強板
(Ni-SUS 製)

4 . . . GND(Ni-Au
化學電鍍處理)

5 . . . 導電性黏接劑

6 . . . 包覆層膜

7 . . . 銅箔層

第 4 圖

發明摘要

※ 申請案號： 102123328

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

導電性黏接劑組成物、導電性黏接膜、黏接方法及電路基板

【中文】

本發明之課題為提供一種導電性黏接劑組成物及使用該等的導電性黏接膜，該導電性黏接劑組成物可提高交聯密度，並可提高硬化後黏接劑層的物理性質，尚且具有優異的加工性能。本發明之技術手段係一種導電性黏接劑組成物，其特徵在於包含：雙酚型環氧樹脂（A），每 1 分子具有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體；酚醛清漆型環氧樹脂（B），每 1 分子具有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體；具有羧基的樹脂（C）；及導電性充填劑（D），其中，具有羧基的樹脂（C），係由含有羧基的聚胺甲酸酯樹脂（C-1）及含有羧基的聚丙烯酸樹脂（C-2）中之至少一種所構成。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 4 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 金屬補強板（Ni-SUS 製）
- 4 GND（Ni-Au 化學電鍍處理）
- 5 導電性黏接劑
- 6 包覆層膜
- 7 銅箔層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

導電性黏接劑組成物、導電性黏接膜、黏接方法及電路基板

【技術領域】

【0001】 本發明係有關導電性黏接劑組成物、導電性黏接膜、黏接方法及電路基板。

【先前技術】

【0002】 在撓性印刷配線板中，經常使用導電性黏接劑組成物或將該等成形的導電性黏接膜。此種導電性黏接劑含有硬化性樹脂與導電性充填劑。

【0003】 因近年需求物理性質的提昇等之觀點，此種導電性黏接劑的物理性質之提高已被要求。更具體言之，謀求提高例如抗熱性、物理強度、抗水性、抗濕性、電氣性質等多種物理性質。

【0004】 專利文獻 1 至 3 記載一種硬化性聚胺甲酸酯聚脲黏接劑組成物，其含有聚胺甲酸酯聚脲樹脂、環氧基。此種黏接劑組成物必須更提高上述的物理性質，同時，充分控制加工特性。

【0005】 使抗熱性、物理強度、抗水性、抗濕性、電阻性等特性變佳的方法，考慮有硬化後膜的交聯密度為高之物。若要獲得交聯密度高的樹脂，就得增加反應位置，就此種觀點，必須使用官能基量多的環氧化合物。但，因官能基量多的環氧樹脂一般分子量為低，在作為導電性黏接膜的情形時，易有流跡 (bleed out)、且處理困難的問題。亦即，必須如第 2 圖所示的黏接，但有在流跡的情形時，如第 3 圖所示，會有樹脂流到黏接部外面的問題。

【0006】 環氧樹脂方面，併用二種以上使用，一種用較高分

子量之物，另一種用低分子量之物，亦能夠改善上述問題。但，此種環氧樹脂混合物結果變得環氧樹脂全體難以均勻的反應，無法提高全體交聯密度。進而，若使用含有多量環氧基的低分子量環氧化合物，該低分子量之環氧化合物最初的環氧基之反應最快，慢慢地第二個、第三個則反應速度變慢，故未反應的環氧基易有殘存，交聯密度無法像理論值那麼高。因此，反而造成殘存的官能基所致物理性質的降低。

【0007】 引用文獻 1 中，記載併用二種環氧樹脂使用。但是，在此樹脂的選擇，並非由上述觀點進行，而是藉由併用軟化溫度低的樹脂與軟化溫度高的樹脂，而用以提供撓曲性。因而，並非如本發明般自提高硬化物之交聯密度的觀點進行研討，並非用以解決上述課題。

【0008】 又，如專利文獻 4，藉由以導電性黏接劑黏接導電性補強板，將接地層與補強板電性連接，而進行對補強板賦予電磁波遮蔽能力。

此種電路基板之一例顯示於第 4 圖。在此種用途中，需要上述的各種物理性質的提高，特別是加工性的提高。

〔先行技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0009】

〔專利文獻 1〕日本特開 2010-143981 號公報

〔專利文獻 2〕國際公開 2007/032463 號公報

〔專利文獻 3〕日本特開 2007-189091 號公報

〔專利文獻 4〕日本特開 2005-317946 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之問題〕

【0010】 有鑑於上述，本發明的目的係提供一種導電性黏接劑組成物及導電性黏接膜，其可提高交聯密度，使硬化後黏接劑

層的物理性質提高，此外，並具有優異的加工性能。

〔解決問題之技術手段〕

【0011】 本發明係一種導電性黏接劑組成物，其特徵在於包含：

雙酚型環氧樹脂（A），每 1 分子具有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體；

酚醛清漆型環氧樹脂（B），每 1 分子具有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體；

具有羧基之樹脂（C）；及

導電性充填劑（D），

其中，具有羧基的樹脂（C），含有選自由含有羧基的聚胺甲酸酯樹脂（C-1）及含有羧基的聚丙烯酸樹脂（C-2）所構成群組中之至少一種。

【0012】 上述雙酚型環氧樹脂（A）與上述酚醛清漆型環氧樹脂（B）之比率，較佳為重量比 85:15 至 99:1。

上述雙酚型環氧樹脂（A）的環氧當量較佳為 800 至 10000。

上述酚醛清漆型環氧樹脂（B）的環氧當量較佳為 90 至 300。

【0013】 上述導電性充填劑（D）較佳為選自由銀粉、銀被覆銅粉、及銅粉所構成群組中之至少一種。

導電性充填劑（D）的平均粒徑較佳為 3 至 50 μm 。

又，本發明之導電性黏接劑組成物，其特徵在於不含有雙酚型環氧樹脂（A）、酚醛清漆型環氧樹脂（B）、以及具有羧基的樹脂（C）以外之硬化劑。

【0014】 又，本發明亦為一種導電性黏接膜，係將使用上述導電性黏接劑組成物的導電性黏接劑層以及保護層予以積層者。

該等情形中，上述導電性黏接劑組成物厚度較佳為 15 至 100 μm 。

【0015】 又，本發明亦為一種導電性黏接膜，其特徵在於在

以壓製機予以暫時黏接，經過 1 週之後，於熱壓合時之剝離強度為 10N/cm 以上。

【0016】 本發明亦為一種黏接方法，其包含：步驟（1），將上述導電性黏接膜暫時黏接於屬導電性補強板或撓性基板的被黏接基材（X）上；及步驟（2），在具有藉由步驟（1）所得之導電性黏接膜的被黏接基材（X）上，重疊屬撓性基板或導電性補強板的被黏接基材（Y），進行熱壓製。

【0017】 本發明亦為一種電路基板，於至少一部分具有依撓性基板、導電性黏接劑層及導電性補強板的順序所積層的部位，其特徵在於導電性黏接劑層係藉由上述導電性黏接膜所形成。

上述電路基板，較佳為在撓性基板表面中的設有補強板以外之面，係以電磁波遮蔽膜所被覆。

〔發明的功效〕

【0018】 本發明之導電性黏接劑組成物具有優異的抗熱性、物理強度、抗水性、抗濕性、電氣性質，同時，在壓製步驟後，具有不產生膜中成分的流跡等的性質。又，即使使用於具有高低差的基材的黏貼時，亦可進行合適的黏接。進而，暫時黏接後即使經過長期間保存，亦可保持熱壓製所致黏接步驟中的良好黏接性能。

【圖式簡單說明】

【0019】

第 1 圖係顯示實施例之剝離強度測定方法的示意圖。

第 2 圖係實施例之連線電阻測定試驗片的一例。

第 3 圖係顯示實施例之樹脂流動（resin flow）態樣的示意圖。

第 4 圖係使用本發明之導電性黏接劑所得之電路基板的一例。

【實施方式】

【0020】 詳細說明本發明如下。

本發明之導電性黏接劑組成物，其特徵在於包含：雙酚型環

氧樹脂 (A)，每 1 分子具有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體；酚醛清漆型環氧樹脂 (B)，每 1 分子具有 2 個以上之環氧基，且常溫下為固體；樹脂 (C)，其含有羧基；及導電性充填劑 (D)，具有羧基的樹脂 (C) 係含有選自由含有羧基的聚胺甲酸酯樹脂 (C-1) 及含有羧基的聚丙烯酸樹脂 (C-2) 所構成群組中之至少一種。以此種本發明之導電性黏接劑組成物所形成的黏接層，硬化後之交聯密度為均勻，尚且可獲得高的交聯密度。因而，可形成具有優異抗濕性、抗水性、抗熱性、物理強度、電氣性質等的黏接層。又，加工時不會產生流跡等之問題，具有優異的加工特性。進而，暫時黏接後即使經過長期間保存，亦可保持熱壓製所致黏接步驟的良好黏接性能。

【0021】 (雙酚型環氧樹脂(A)及酚醛清漆型環氧樹脂(B))

本發明中使用的環氧樹脂 (A)，係每 1 分子具有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體的雙酚型環氧樹脂。所謂常溫下為固體係指 25℃ 中於無溶劑狀態下，為不具流動性的固體狀態之意。若使上述黏接層僅包含酚醛清漆型環氧樹脂，則因有在密接性或成膜性並非充分之點的問題，故雙酚型環氧樹脂 (A) 為必須。又，為使加工性良好，必須使用常溫下為固體之物。

【0022】 此種雙酚型環氧樹脂 (A) 並無特別限定，可列舉雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、四溴雙酚 A 型環氧樹脂等。該等環氧樹脂，可單獨使用一種或組合二種以上使用。該等中就高黏接性、抗熱性之觀點，較佳為使用雙酚 A 型環氧樹脂或雙酚 F 型環氧樹脂。

【0023】 以上述雙酚型環氧樹脂 (A) 而言，較佳為使用環氧當量 800 至 10000 之物。藉此，可更提高與補強板之密接力，此點令人滿意。上述環氧當量的下限更佳為 1000，再更佳為 1500。上述環氧當量的上限較佳為 5000，更佳為 3000。

【0024】 上述雙酚型環氧樹脂 (A) 可使用市售的環氧樹脂，

可列舉 EPICLON4050、7050、HM-091、HM-101（商品名，DIC 股份有限公司製）、jER1003F、1004、1004AF、1004FS、1005F、1006FS、1007、1007FS、1009、1009F、1010、1055、1256、4250、4275、4004P、4005P、4007P、4010P（商品名，三菱化學股份有限公司製）等。

【0025】 上述酚醛清漆型環氧樹脂（B），係每 1 分子含有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體的酚醛清漆型環氧樹脂。酚醛清漆型環氧樹脂的環氧樹脂密度雖然高，但與其它環氧樹脂的混合性亦為良好，且因環氧基間的反應性之差亦小，故塗膜全體可均勻地成為高交聯密度。

上述酚醛清漆型環氧樹脂，並無特別限定，可列舉甲酚式酚醛清漆型環氧樹脂、酚式酚醛清漆型環氧樹脂、 α -萘酚式酚醛清漆型環氧樹脂、溴化酚式酚醛清漆型環氧樹脂等。該等中就高黏接性、抗熱性之觀點，較佳為使用酚式酚醛清漆型環氧樹脂或甲酚式酚醛清漆型環氧樹脂。

【0026】 上述酚醛清漆型環氧樹脂（B）的環氧當量特佳為 90 至 300。藉此，可獲得樹脂抗熱性提高的效果。上述環氧當量之下限，更佳為 150，再更佳為 170。上述環氧當量之上限較佳為 250，再更佳為 230。

【0027】 如上述般可使用作為酚醛清漆型環氧樹脂（B）之市售之環氧樹脂，可列舉 EPICLONN-660、N-665、N-670、N-673、N-680、N-695、N-655-EXP-S、N-662-EXP-S、N-665-EXP、N-665-EXP-S、N-672-EXP、N-670-EXP-S、N-685-EXP、N-673-80M、N-680-75M、N-690-75M、N-740、N-770、N-775、N-740-80M、N-770-70M、N-865、N-865-80M（商品名，DIC 股份有限公司製）jER152、154、157S70（商品名，三菱化學股份有限公司製）YDPN-638、YDCN-700、YDCN-700-2、YDCN-700-3、YDCN-700-5、YDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704、

YDCN-700-A（商品名，新日鐵化學股份有限公司製）等。

【0028】 本發明導電性黏接劑組成物的導電性黏接劑層，較佳為以重量比 85:15 至 99:1 之比率含有上述雙酚型環氧樹脂（A）與酚醛清漆型環氧樹脂（B）。藉由設定在上述比率，可確保對補強板之密接力，於組裝零件時，可提供可耐受回流焊接（reflow）步驟的抗熱性。又，上述比率中，若雙酚型環氧樹脂（A）之比率變得比 99:1 更大，於組裝零件時，恐怕無法耐受回流焊接步驟，此點並不佳，若酚醛清漆型環氧樹脂（B）之比率變得比 85:15 更大時，對被黏著體（adherend）（Ni-SUS、SUS、鍍金電極、聚醯亞胺樹脂等）之密接力降低，此點並不佳。

【0029】 此外，本說明書中的環氧當量，係以電位差滴定而測定之值。

【0030】 （含有羧基的樹脂（C））

本發明之導電性黏接劑組成物更佳為含有選自由含有羧基的聚胺甲酸酯樹脂（C-1）及含有羧基的聚丙烯酸樹脂（C-2）所構成群組中之至少一種。

亦即，因藉由羧基與環氧基之反應而進行硬化，故可獲得抗熱性的提高與被黏著體之密接力提高的良好性能。

又，羧基可含於鏈之末端，亦可含於側鏈，較佳為含於側鏈。

【0031】 （含有羧基的聚胺甲酸酯樹脂（C-1））

就上述具有羧基的聚胺甲酸酯樹脂（C-1）說明如下。

具有羧基的聚胺甲酸酯樹脂（C-1），係分子內含有羧基的樹脂，其係使具有羧基的多元醇化合物（1）；多元醇（2）及依照需要之短鏈二醇化合物（3）；依照需要之聚胺化合物（4）；及聚異氰酸酯化合物（5）反應所得。在此種反應時，藉由使用作為多元醇化合物（1）之具有羧基之物，可適當獲得具有羧基的聚胺甲酸酯樹脂（C-1）。

【0032】 本說明書中「聚胺甲酸酯」係指聚胺甲酸酯及聚胺

甲酸酯-脲的總稱之意。此外，該「聚胺甲酸酯」亦可為依照需要使胺成分反應之物。又，本說明書中的「含有活性氫基」，係指具有與異氰酸酯基之反應性之具有活性氫的官能基之意。此種「含有活性氫的基」之具體例，可列舉羥基、氫硫基、羧基、胺基等。

【0033】 含有羧基的多元醇化合物（1），係含有至少 1 個羧基與 2 個以上羥基的化合物。具體例可列舉丙酸二羥甲酯、丁酸二羥甲酯等之鏈烷酸二羥甲酯；鏈烷酸二羥甲酯之環氧烷低莫耳加成物（因末端官能基定量數量平均分子量小於 500）；鏈烷酸二羥甲酯之 ϵ -己內酯低莫耳加成物（因末端官能基定量所致數量平均分子量小於 500）；由鏈烷酸二羥甲酯之酸酐與甘油所衍生的半酯類；將鏈烷酸二羥甲酯之羥基、具有不飽和鍵的單體、及具有羧基及不飽和鍵的單體，予以自由基（free radical）反應所得的化合物等。其中，就取得容易、酸價調整容易等之觀點，較佳為丙酸二羥甲酯、及丁酸二羥甲酯等之鏈烷酸二羥甲酯。聚胺甲酸酯樹脂（C-1）中多元醇化合物（1）的含量，由與所得聚胺甲酸酯樹脂（C-1）之環氧基交聯所致抗熱性、耐久性的提高，與柔軟性、密接性並存的觀點而設定。更具體言之，反應成分中多元醇化合物（1）的含量，較佳為使所得聚胺甲酸酯樹脂（C-1）之酸價成為 3 至 100mgKOH/g 的量。

【0034】 上述多元醇（2）為具有 2 個以上羥基的成分，較佳為使用數量平均分子量 500 至 3000 之物。此外，上述多元醇（2）係僅指不相當於上述多元醇化合物（1）之物。

【0035】 上述多元醇（2），並無特別限定，可使用合成胺甲酸酯所使用之先前周知的多元醇。多元醇（2）之具體例，可列舉聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇及其他多元醇等。

【0036】 以聚酯多元醇而言，可例示將脂肪族系二羧酸（例如琥珀酸、己二酸、癸二酸、戊二酸、壬二酸等）及/或芳香族系二羧酸（例如異酞酸、對酞酸等）、與低分子量二醇（例如乙二醇、

1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-六亞甲二醇、新戊二醇，1,4-雙羥甲基環己烷等），經縮聚之物。

【0037】 以此種聚酯多元醇之具體例而言，可列舉聚己二酸乙酯二醇、聚己二酸丁酯二醇、聚己二酸六亞甲酯二醇、聚己二酸新戊酯二醇、聚己二酸乙酯/丁酯二醇、聚己二酸新戊/己酯二醇、聚-3-甲基戊烷己二酸酯二醇、聚丁烯異酞酸二醇、聚己內酯二醇、聚-3-甲基戊內酯二醇等。

【0038】 以聚醚多元醇之具體例而言，可列舉聚乙二醇、聚丙二醇、聚伸丁二醇、及該等無規/嵌段共聚物等。

以聚碳酸酯多元醇之具體例，可列舉聚碳酸伸丁酯二醇、聚碳酸五亞甲酯二醇、聚碳酸新戊酯二醇、聚碳酸六亞甲酯二醇、聚（1,4-環己烷二亞甲碳酸酯）二醇、及該等無規/嵌段共共聚物等。

【0039】 其他多元醇之具體例，可列舉二聚物二醇、聚丁二烯多元醇及其氫化物、聚異戊二烯多元醇及其氫化物、丙烯酸多元醇、環氧多元醇、聚醚酯多元醇、矽氧烷變性多元醇、 α,ω -聚甲基丙烯酸甲酯二醇、 α,ω -聚甲基丙烯酸丁酯二醇等。

【0040】 多元醇（2）之數量平均分子量（ M_n 、依照末端官能基定量），並無特別限定，但較佳為 500 至 3,000。多元醇（2）之數量平均分子量（ M_n ）若超過 3,000，胺甲酸酯鍵結之凝聚力難以顯現，機械特性有降低的傾向。又，數量平均分子量超過 3,000，結晶性多元醇於皮膜化之際，有引起白化現象的情形。此外，多元醇（2）可單獨使用一種或組合二種以上使用。

【0041】 此外，用於獲得聚胺甲酸酯樹脂（C-1）之反應成分，較佳為依照需要使用短鏈二醇成分（3）、及依照需要之聚胺成分（4）。藉此，聚胺甲酸酯樹脂之硬度、黏度等將變得容易控制。以短鏈二醇成分（3）之具體例而言，可列舉乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-六亞甲二醇、新戊二醇等之脂肪族

二醇及其環氧烷低莫耳加成物（藉由末端官能基定量之數量平均分子量小於 500）；1,4-雙羥甲基環己烷、2-甲基-1,1-環己烷二甲醇等之脂環式二醇及其環氧烷低莫耳加成物（數量平均分子量小於 500，同上）；苯二甲二醇等之芳香族二醇及其環氧烷低莫耳加成物（數量平均分子量小於 500，同上）；雙酚 A、硫雙酚、砒雙酚等之雙酚及其環氧烷低莫耳加成物（數量平均分子量小於 500，同上）；C1 至 C18 之烷基二乙醇胺等之烷基二烷醇胺等。

【0042】 以聚胺化合物（4）之具體例而言，以短鏈之物而言，可列舉亞甲二胺、乙二胺、伸丙二胺、六亞甲二胺、伸辛二胺等之脂肪族二胺化合物；伸苯二胺、3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-亞甲雙（苯基胺）、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯砒等之芳香族二胺化合物；環戊二胺、環己二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷、1,4-二胺基環己烷異佛耳酮二胺等之脂環式二胺化合物等。進一步可將胼、碳二醯胼、己二酸二醯胼、癸二酸二醯胼、酞酸二醯胼等之胼類作為二胺化合物（4）使用。又以長鏈而言，可列舉長鏈伸烷二胺、聚氧伸烷二胺、末端胺聚醯胺、矽氧烷變性聚胺類等。該等聚胺化合物（4），可單獨使用一種或組合二種以上使用。

【0043】 以聚異氰酸酯化合物（5）而言，可使用製造聚胺甲酸酯所使用之先前周知的聚異氰酸酯。聚異氰酸酯（5）之具體例，可列舉甲苯-2,4-二異氰酸酯、二異氰酸-4-甲氧基-1,3-伸苯酯、二異氰酸-4-異丙基-1,3-伸苯酯、二異氰酸-4-氯-1,3-伸苯酯、二異氰酸-4-丁氧基-1,3-伸苯酯、2,4-二異氰酸酯二苯醚、4,4'-亞甲雙（伸苯異氰酸酯）（MDI）、二異氰酸伸四甲苯酯（durylene diisocyanate）、二異氰酸聯甲苯胺酯、二異氰酸苯二甲酯（XDI）、二異氰酸-1,5-萘酯、二異氰酸聯苯胺酯、二異氰酸鄰硝基聯苯胺酯、4,4'-二異氰酸酯二苳酯等之芳香族二異氰酸酯；二異氰酸亞甲酯、二異氰酸-1,4-伸丁酯、二異氰酸-1,6-六亞甲酯、二異氰酸

-1,10-癸二酯等之脂肪族二異氰酸酯；二異氰酸 1,4-伸環己酯、4,4-亞甲雙（環己基異氰酸酯）、二異氰酸-1,5-四氫萘酯、二異氰酸異佛耳酮酯、氫化 MDI、氫化 XDI 等之脂環式二異氰酸酯；將該等二異氰酸酯與低分子量之多元醇或聚胺反應，以使末端成為異氰酸酯，所得的聚胺甲酸酯預聚物等。由獲得耐氣候性優異的聚合物組成物等的觀點，較佳為脂肪族二異氰酸酯及脂環式二異氰酸酯。

【0044】 相對於上述具有羧基的多元醇化合物（1）；多元醇（2）；依照需要的短鏈二醇化合物（3）及依照需要的聚胺化合物（4）等之活性氫基（但不含（1）之羧基），與聚異氰酸酯化合物（5）之異氰酸酯基的當量比，較佳為 0.5 至 1.5。就可得抗熱性、機械強度高的胺甲酸酯之觀點，較佳為設定在上述範圍內。

【0045】 又，亦可在末端部具有封鏈基。亦即，藉由使異氰酸酯基過剩反應，而使之形成異氰酸酯末端，且藉由使其異氰酸酯末端與單官能基化合物反應，而經末端封鏈之物。

【0046】 （聚胺甲酸酯樹脂（C-1）之製造方法）

聚胺甲酸酯樹脂（C-1），可根據先前周知之聚胺甲酸酯的製造方法而製造。具體言之，首先，在分子內不含活性氫之有機溶劑的存在下或不存在下，將由：含有羧基的多元醇化合物（1）；多元醇（2）；作為鏈伸長劑之依照需要使用的短鏈二醇化合物（3）；依照需要之聚胺化合物（4）及聚異氰酸酯（5）所構成之反應成分予以反應，獲得反應物（例如預聚物）。反應成分一般較佳為形成具有末端異氰酸酯基之預聚物的調配組成。又，較佳為以單發（one shot）法或多段法，通常在 20 至 150℃，較佳在 60 至 110℃ 下，使之反應至成為理論異氰酸酯%止。

【0047】 所得之反應物（預聚物）亦可依照需要使聚胺化合物（4）反應，使鏈伸長至所期望的分子量。又，較佳為將：含有羧基的多元醇化合物（1）；多元醇（2）；短鏈二醇化合物（3）；

及聚胺化合物（4）之合計的含有活性氫的基（化合物（1）之羧基除外）與聚異氰酸酯化合物（5）之異氰酸酯基（2），以 0.5 至 1.5 的當量比反應。

【0048】 依照上述方式所得聚胺甲酸酯樹脂（C-1）之重量平均分子量（ M_w ）較佳為 1,000 至 1,000,000，因更有效發揮聚胺甲酸酯之柔軟性、密接性、抗熱性及塗膜性能等特性故佳。此外，本說明書中「重量平均分子量（ M_w ）」及「數量平均分子量（ M_n ）」，只要不特別限定，則指以凝膠滲透層析法（GPC）所測定之換算聚苯乙烯之值。

【0049】 本發明之合成胺甲酸酯中，可依照需要使用觸媒。可列舉月桂酸二丁錫、月桂酸二辛錫、辛酸亞錫（stannous octoate）、辛酸鋅、四正丁基鈦酸鹽（titanate）等之金屬與有機及無機酸之鹽、及有機金屬衍生物、三乙胺等之有機胺、二氮雜雙環十一烯系觸媒等。

【0050】 聚胺甲酸酯樹脂（C-1），可不使用溶劑而合成，亦可使用有機溶劑而合成。以有機溶劑而言，可使用對異氰酸酯基為惰性的有機溶劑，或對異氰酸酯基，較反應成分更為低活性的有機溶劑。有機溶劑的具體例，可列舉丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮、環己酮等之酮系溶劑；甲苯、二甲苯、Swasolve（商品名，Cosmo 石油股份有限公司製）、Solvesso（商品名，Exxon 化學股份有限公司製）等之芳香族系烴溶劑；正己烷等之脂肪族系烴溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇等之醇系溶劑；二氧六環、四氫呋喃等之醚系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯等之酯系溶劑；乙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸乙基-3-乙氧酯等之二醇醚酯系溶劑；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等之醯胺系溶劑；N-甲基-2-吡咯啉酮等之內醯胺系溶劑等。

【0051】 此外，在胺甲酸酯之合成中，異氰酸酯基殘存於聚

合物末端時，較佳為進行異氰酸酯基之停止反應。異氰酸酯基之停止反應，可使用與異氰酸酯基具有反應性的化合物來進行。以此種化合物而言，可使用單醇、單胺等之單官能性化合物，具有對異氰酸酯為具有不同反應性之二種官能基的化合物。以此種化合物之具體例而言，可列舉甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、三級丁醇等之單醇；單乙胺、正丙胺、二乙胺、二-正丙胺、二-正丁胺等之單胺；單乙醇胺、二乙醇胺等之烷醇胺等。該等中，因烷醇胺反應控制容易為最佳。

【0052】 （丙烯酸系樹脂（C-2））

本發明可使用的丙烯酸系樹脂（C-2），為分子內含有羧基的樹脂，可與環氧樹脂產生交聯反應。該丙烯酸系樹脂（C-2），係以自由基聚合、陽離子聚合、及陰離子聚合等通常的聚合法，使具有羧基的聚合性單體（6）與其他聚合性單體（7）聚合而得。

【0053】 以具有羧基的聚合性單體（6）而言，可使用丙烯酸、甲基丙烯酸、具有羧基的丙烯酸酯，例如琥珀酸 2-丙烯醯氧乙酯、六氫酞酸 2-丙烯醯氧乙酯、酞酸 2-丙烯醯氧乙酯；具有羧基的甲基丙烯酸酯，例如琥珀酸 2-甲基丙烯醯氧乙酯、六氫酞酸 2-甲基丙烯醯氧乙酯、酞酸 2-甲基丙烯醯氧乙酯等，該等中，就反應性或取得容易性等，較佳為丙烯酸及甲基丙烯酸（以下將「丙烯酸」與「甲基丙烯酸」一併稱為「（甲基）丙烯酸」）。

【0054】 以其他聚合性單體（7）而言，可使用各種之物，較佳為（甲基）丙烯酸系單體。此種（甲基）丙烯酸系單體之具體例可列舉（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丙酯、（甲基）丙烯酸異丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸異丁酯、（甲基）丙烯酸二級丁酯、（甲基）丙烯酸三級丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸異戊酯、（甲基）丙烯酸庚酯、（甲基）丙烯酸正辛酯、（甲基）丙烯酸異辛酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸壬酯、

(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸正月桂酯、(甲基)丙烯酸正硬脂醯酯、(甲基)丙烯酸異硬脂醯酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸異苈基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、N-(甲基)丙烯醯氧乙基六氫酞醯亞胺等。此外，其他聚合性單體(7)，亦可使用苯乙烯系單體或丙烯腈系單體。該等單體，可單獨使用一種或組合二種以上使用。

【0055】 丙烯酸系樹脂(C-2)的酸價愈高，交聯點愈增加，抗熱性愈提高。但是，以酸價過高的丙烯酸系樹脂(C-2)為成分所得的導電性黏接劑組成物，或會變得過硬，而降低了柔軟性，或羧基與環氧基等不能完全反應，耐久性傾向於降低。因此，丙烯酸系樹脂(C-2)之酸價較佳為3至100mgKOH/g。

【0056】 若使用(甲基)丙烯酸與長鏈醇之酯作為聚合性單體，則所得丙烯酸系樹脂(C-2)之玻璃轉移溫度(T_g)有降低的傾向。若使用此種玻璃轉移溫度(T_g)低的丙烯酸系樹脂(C-2)，可獲得柔軟性或密接性優異的導電性黏接劑組成物。一方面，若使用(甲基)丙烯酸及短鏈醇之酯、(甲基)丙烯酸、苯乙烯、或丙烯腈作為聚合性單體，則所得丙烯酸系樹脂(C-2)之玻璃轉移溫度(T_g)傾向於提高。若使用此種玻璃轉移溫度(T_g)高的丙烯酸系樹脂(C-2)，則可獲得抗熱性及耐久性優異的導電性黏接劑組成物。亦即，藉由選擇聚合成分之種類或比率，使丙烯酸系樹脂(C-2)之玻璃轉移溫度(T_g)成為適當的數值，而可獲得柔軟性、密接性、抗熱性及耐久性。具體言之，較佳為使用二種以上之(甲基)丙烯酸系單體作為含有雙鍵的成分。又，丙烯酸系樹脂(C-2)之玻璃轉移溫度(T_g)較佳為-20至30℃。丙烯酸系樹脂(C-2)之玻璃轉移溫度(T_g)若超過30℃，則柔軟性及密接性有降低的傾向。一方面，丙烯酸系樹脂(C-2)之玻璃轉移溫度(T_g)若小於-20℃，則抗熱性及耐久性有降低的傾向。

【0057】 （丙烯酸系樹脂（C-2）之製造方法）

丙烯酸系樹脂（C-2）可藉由以例如乳化聚合、懸浮聚合、溶液聚合、或塊狀聚合等先前周知的聚合方法，聚合具有羧基的聚合性單體（6）與其他聚合性單體（7）而獲得。例如，較佳為在溶液聚合中，聚合引發劑的存在下，在適當的溶劑中使聚合成分聚合。

【0058】 溶液聚合時所使用的溶劑種類，只要不會對聚合反應有不好的影響，則無特別限定。溶劑的具體例可列舉水；甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、正丁醇、異丁醇、三級丁醇、正戊醇、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、丙二醇單甲醚、乙二醇、丙二醇、二乙二醇等之醇系溶劑；石油醚、己烷、庚烷等之脂肪族烴系溶劑；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴系溶劑；二乙醚、二丁醚、四氫呋喃（THF）、二氧六環等之醚系溶劑；甲乙酮、2-戊酮、3-戊酮、2-庚酮、3-庚酮、2-辛酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁酮等之酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等之酯系溶劑；N,N-二甲基甲醯胺（DMF）、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮（NMP）等之醯胺系溶劑。

溶劑之使用量，係依聚合反應的條件而適宜決定。通常，相對於聚合成分，質量比為 0.1 至 100 倍左右，較佳為 0.2 至 20 倍左右。此外，該等溶劑可單獨使用一種或組合二種以上使用。

【0059】 以聚合引發劑而言，可使用先前既知之物。聚合引發劑之具體例，可列舉過氧化苺基、過氧化二丁基、二異丙苯氫過氧化物等之過氧化物類；偶氮雙異丁腈、偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）等之偶氮系聚合引發劑。該等聚合引發劑可單獨使用一種或組合二種以上使用。聚合引發劑之使用量並無特別限定，通常，相對於聚合成分為 0.1 至 10 質量%左右。

【0060】 聚合反應的溫度係依反應條件而適宜設定。通常，只要是室溫（25℃）至使用之溶劑之沸點以下的溫度即可。又，

爲了調整所得丙烯酸系樹脂（C-2）的聚合度，亦可於聚合反應系中添加硫醇類等之鏈轉移劑或氫醌等之聚合抑制劑。

【0061】 如此所得的丙烯酸系樹脂（C-2）之重量平均分子量（ M_w ），爲了滿足密接性、抗熱性、耐久性、互溶性、塗膜性能等之各性能，較佳爲 1,000 至 1,500,000，更佳爲 5,000 至 1,000,000。

【0062】 （環氧樹脂與含有羧基之樹脂的混合比）

本發明中，雙酚型環氧樹脂（A）及酚醛清漆型環氧樹脂（B）之混合物，與聚胺甲酸酯樹脂（C-1）及丙烯酸系樹脂（C-2）之混合比，較佳爲 70:30 至 30:70。就提供成膜性、抗熱性之容易調整的觀點，較佳爲設定在上述範圍內。

【0063】 （其它成分）

本發明之導電性黏接劑組成物，除上述（A）、（B）及（C）以外，較佳爲不添加參與硬化反應的成分。亦即，較佳爲不含有通常與環氧化合物併用所使用的環氧硬化劑。

【0064】 本發明之導電性黏接劑組成物，特別適合使用於撓性配線基板中之基板與導電性補強材的黏接。使用於此種用途時，較佳爲不含有上述的環氧硬化劑。

【0065】 關於此種用途，雖是將其他途徑詳細說明如下，但在進行暫時黏接後，進行熱壓製所致黏接時，爲了製造步驟的便利性，會在進行暫時黏接後、熱壓製之前，經長期間（一週以上）保存之情形。在此種情形下，藉由因暫時黏接所致加熱，而開始硬化反應，並於保存期間，硬化反應急遽地進行，藉此在熱壓製所致黏接的步驟中，有不能獲得充分黏接強度的情形。

【0066】 相對於此，藉由不調配上述環氧硬化劑，而不致產生此種問題，在暫時黏接後長期間保存後，即使提供熱壓製所致黏接步驟，亦可使其在通過黏接步驟後之剝離強度保持在 10N/cm 以上的良好的黏接性能，以此點而言極佳。

【0067】 此外，本發明中以不調配爲佳的硬化劑，係指以促

進聚胺甲酸酯樹脂與環氧樹脂之反應或促進環氧樹脂彼此間之反應為目的所使用者。以此種硬化劑而言，可列舉異氰酸酯化合物、含有羥基的化合物、碳二醯亞胺化合物、嘔唑啉化合物、矽醇化合物、吡環丙烷化合物、酸酐化合物、三級胺化合物、磷化合物、咪唑化合物等，但不限定於該等。此外，只要能滿足為本發明特徵的上述熱壓製所致黏接步驟後之剝離強度為 10N/cm 以上的條件範圍內，則亦可添加上述硬化劑。以此種調配量而言，可列舉相對於 (A) 至 (C) 成分之合計量，為 0.1 重量%以下的範圍。

【0068】 (導電性充填劑 (D))

本發明之導電性黏接劑組成物，含有導電性充填劑 (D)。以上述導電性充填劑 (D) 而言，並無特別限定，可使用金屬充填劑、金屬被覆樹脂充填劑、碳充填劑及該等混合物。以上述金屬充填劑而言，有銅粉、銀粉、鎳粉、銀被覆銅粉、金被覆銅粉、銀被覆鎳粉、金被覆鎳粉，該等金屬粉可以電解法、霧化 (atomization) 法、還原法製成。

又，為了使充填劑彼此間容易接觸，特佳為導電性充填劑之平均粒徑為 3 至 50 μm 。又，以導電性充填劑之形狀而言，可列舉球狀、薄片 (flake) 狀、樹枝狀、纖維狀等。

上述導電性充填劑 (D)，就連線電阻、成本之觀點，較佳為選自由銀粉、銀被覆銅粉、銅粉所構成群組中之至少一種。

上述導電性充填劑 (D)，相對於導電性黏接劑組成物之總量，較佳為含有 40 至 90 重量%之比率。

【0069】 又，在導電性黏接劑組成物中，在不使抗錒料回流 (solder reflow) 性劣化的範圍內，亦可添加矽烷偶合劑、抗氧化劑、顏料、染料、膠黏劑樹脂 (tackifier resin)、塑化劑、紫外線吸收劑、消泡劑、均平調整劑、填充劑、難燃劑等。

【0070】 (導電性黏接劑組成物)

本發明之導電性黏接劑組成物，可藉由使上述各成分反應，

獲得導電性黏接劑組成物後，將該等塗布於基材上而形成塗膜，而作為導電性黏接劑使用。將導電性黏接劑組成物塗布於基材上而形成塗膜時，能夠採用將導電性黏接劑組成物溶解於溶劑中或使之分散，並塗布於基材上，依照需要提供乾燥步驟，而形成塗膜的製造方法等。

【0071】 （導電性黏接膜）

本發明之導電性黏接膜，可藉由於脫模膜上塗布導電性黏接劑而製作。此外，塗布方法並無特別限定，可使用模塗布、模出口塗布、切角塗布所代表的塗布機器等周知的機器。又，於脫模膜上塗布導電性黏接劑後，亦可依照需要提供乾燥步驟。該情形之乾燥條件，較佳為依生產性之觀點，設定最適當的條件。

【0072】 脫模膜，可使用在聚對酞酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等之基質膜上，將矽系或非矽系之脫模劑，塗布於形成導電性黏接劑層之面的表面之物。此外，脫模膜之厚度並無特別限定，可適宜考量容易使用性而決定。

【0073】 脫模膜上所形成的導電性黏接劑層的厚度，較佳為15至100 μm 。若較15 μm 薄，則埋入性不充分，若較100 μm 厚時，則成本上不利，不再能因應膜化的要求。藉由設定在此種厚度，在基材上存在有凹凸的情形時，藉由適度地流動，而可變形成埋入凹部的形狀，可密接性良好的黏接，此點而言極佳。

【0074】 （黏接方法）

其後，就本發明之導電性黏接膜的使用方法加以說明。該導電性黏接膜的用途並無特別限定，但可用於電路基板上補強板的黏接。特別是補強板為導電性時，不僅使該金屬製補強板黏接，也可基於電性導通電路基板本體中接地電極與該金屬製補強板的目的而使用。

【0075】 此外，以電路基板本體之材料而言，只要是具有絕緣性，可形成絕緣層的材料即可，列舉聚醯亞胺樹脂為代表例。

【0076】 導電性補強板，較佳為使用金屬板，金屬板可使用不銹鋼板、鐵板、銅板或鋁板等。該等中，較佳為使用不銹鋼板。藉由使用不銹鋼板，即使板厚度為薄，用以支撐電子零件具有充分的強度。導電性補強板之厚度，並無特別限定，但較佳為 0.025 至 2mm，更佳為 0.1 至 0.5mm。導電性補強板，若在該範圍內，可無不當地進行內藏於小型機器，又，用以支撐組裝的電子零件具有充分的強度。

此外，在此所謂的電子零件，除了連接器或 IC 之外，可列舉電阻器、冷凝器等之晶片零件等。

【0077】 本發明之黏接方法，包含：步驟（1），將上述導電性黏接膜暫時黏接於屬補強板或撓性基板的被黏接基材（X）上；及步驟（2），在具有藉由步驟（1）而所得之導電性黏接膜的被黏接基材（X）上，重疊屬撓性基板或補強板的被黏接基材（Y），並予以熱壓製。

【0078】 上述導電性黏接膜，特別適合使用於撓性電路基板中的撓性基板與補強板之黏接。亦即，如引用文獻 4 所記載，藉由使用導電性的金屬板等作為補強板，將該等以導電性黏接劑組成物黏接於撓性電路基板上，而可獲得補強板所致的電磁波遮蔽能力。

【0079】 就藉由此種方法，而黏接補強板時，可獲得良好的黏接性能，以此點而言，本發明之導電性黏接膜具有特別優異的效果。亦即，進行暫時黏接後，經一定期間保存時，因硬化反應緩慢進行，其後，在進行熱壓製所致本黏接的情形時，則黏接性能並不會降低。

【0080】 本發明的黏接方法，係首先將導電性黏接膜暫時黏接於被黏接基材（X）上。被黏接基材（X）可為補強板或是撓性基板的任一種，但較佳為補強板。暫時黏接的條件並無特別限定，只要將導電性黏接膜固定於被黏接基材上，不致偏離而經黏接之

物即可，但較佳為面黏接而非點黏接。亦即，較佳為在黏接面全面進行暫時黏接。

【0081】 暫時黏接能以壓製機來進行，就其黏接條件而言，可列舉溫度：120℃、時間：5 秒、壓力：0.5MPa 的條件。

【0082】 藉由上述步驟（1），使導電性黏接膜所暫時黏接的被黏接基材（X）於其後亦可馬上施以步驟（2），亦可在施以步驟（2）之前保存 1 週以上。本發明之導電性黏接劑組成物，即便使部分硬化後，黏接性能亦不會降低，這一點極佳。

【0083】 步驟（2）係自藉由步驟（1）所得之具有導電性黏接膜的被黏接基材（X），剝離導電性黏接膜上之脫模膜，將屬撓性基板或補強板的被黏接基材（Y）重疊，並予熱壓製之步驟。此外，被黏接基材（X）與被黏接基材（Y）成為其一為補強板，另一為撓性基板的關係。

【0084】 熱壓製可以通常的條件進行，例如以 1 至 5MPa、140 至 190℃、15 至 90 分鐘的條件進行。

【0085】 （電路基板）

本發明的電路基板，於至少一部分具有依撓性基板、導電性黏接劑組成物及導電性補強板的順序所積層之部位的電路基板。此種電路基板，可藉由上述的黏接方法而黏接之物，亦可為以其他黏接方法所得之物。此外，此種電路基板之示意圖如第 4 圖所示。第 4 圖中，電路基板與補強板以本發明之導電性黏接劑組成物所黏接，且亦為電性連接。

【0086】 此外，上述電路基板中，較佳為導電性補強板，僅存在於電路基板之一部分。亦即，較佳為在具有電子零件的部分中，具有補強板。

【0087】 本發明的電路基板中，較佳為如上述方式之補強板以外之面的至少一部分，藉由電磁波遮蔽膜所被覆。亦即，電磁波遮蔽膜可僅被覆補強板以外之面的一部分，亦可被覆補強板以

外之面的全部。在該情形，電磁波遮蔽膜亦可與補強板之至少一部分重疊。藉此，以在電路基板全面可獲得良好的電磁波遮蔽性能這一點來說極佳。此外，以電磁波遮蔽膜而言，並無特別限定，但較佳為具有絕緣層、各向同性導電性黏接劑層之物，或具有絕緣層、金屬層、各向異性導電性黏接劑層。

〔實施例〕

【0088】 茲根據實施例具體說明本發明如下，但本發明並不限定於該等實施例。此外，實施例、比較例中之「份」及「%」，只要無事先告知，即為質量基準。

【0089】 (1) <聚胺甲酸酯樹脂 (C-1) 之合成>

〔合成例 c1：含有羧基的聚胺甲酸酯 (胺甲酸酯脲)〕

準備具備攪拌機、回流冷卻管、溫度計、氮吹入管、及檢查孔 (manhole) 的反應容器。反應容器內部以氮氣取代後，裝入 6.0g 丙酸二羥甲酯 (DMPA)、100g 聚碳酸六亞甲酯二醇 (商品名「Plaxel CD220」、Daicel 股份有限公司製、藉由末端官能基定量之數量平均分子量 2000)、及 59.0g 二甲基甲醯胺 (DMF)。接著，添加 31.9g 二異氰酸六亞甲酯 (HDI) (NCO 基對 OH 基為 2 倍當量)，90℃ 下進行反應至樹脂之 NCO 基成為理論值之 4.0% 止，獲得胺甲酸酯預聚物溶液。在所得之胺甲酸酯預聚物溶液中，添加 298.5g 之 DMF，冷卻至 40℃ 後，滴下 16.1g 異佛耳酮二胺 (IPDA)，使之與胺甲酸酯預聚物之 NCO 基反應。予以攪拌，至以紅外吸收光譜分析所測定之游離異氰酸酯基所致 2,270cm⁻¹ 之吸收消失為止，獲得酸價 16.4mgKOH/g、數量平均分子量 (Mn) 50,000、重量平均分子量 (Mw) 105,000 之聚胺甲酸酯樹脂 (c1) 的 DMF 溶液 (固體成分濃度 30%)。

【0090】 〔合成例 c2：含羧基的聚胺甲酸酯 (無脲鍵結)〕

準備具有攪拌機、回流冷卻管、溫度計、氮吹入管、及檢查孔的反應容器。反應容器內部以氮氣取代後，裝入 6.0g 之 DMPA、

6.0g 之 1,4-丁二醇、100g 之 Plaxel CD220、及 139.1g 之 DMF。接著，添加 27.1g 之 HDI（NCO 基對 OH 基為當量），90℃下攪拌至以紅外吸收光譜分析所測定之游離異氰酸酯基所致 2,270cm⁻¹之吸收消失為止後，添加 185.5g 之 DMF，獲得酸價 18.1mgKOH/g、數量平均分子量（Mn）52,000、重量平均分子量（Mw）112,000 之聚胺甲酸酯樹脂（c2）的 DMF 溶液（固體成分濃度 30%）。以紅外吸收光譜確認聚胺甲酸酯樹脂（c2）不含有脲鍵結。

【0091】〔合成例 c3：含羧基的聚胺甲酸酯（有脲鍵結）〕

準備具備攪拌機、回流冷卻管、溫度計、氮吹入管、及檢查孔的反應容器。反應容器內部以氮氣取代後，裝入 6.0g 之 DMPA、100g 之 Plaxel CD220、70.8g 之 DMF。接著，添加 42.1g 二異氰酸異佛耳酮酯（IPDI）（NCO 基對 OH 基為 2 倍當量），90℃下進行反應至樹脂之 NCO 基成為理論值的 3.6%為止，獲得胺甲酸酯預聚物溶液。在所得之胺甲酸酯預聚物溶液中，添加 312.3g 之 DMF，冷卻至 40℃後，滴下 16.1g 之 IPDA，使之與胺甲酸酯預聚物之 NCO 基反應。以紅外吸收光譜分析測定，予以攪拌，至游離異氰酸酯基所致 2,270cm⁻¹之吸收消失為止，獲得酸價 15.3mgKOH/g、數量平均分子量（Mn）50,000、重量平均分子量（Mw）102,000 之聚胺甲酸酯樹脂（c3）的 DMF 溶液（固體成分濃度 30%）。

【0092】〔比較合成例 c4：無羧基〕

準備具有攪拌機、回流冷卻管、溫度計、氮吹入管、及檢查孔的反應容器。反應容器之內部以氮氣取代後，裝入 4.0g 之 1,4-丁二醇、100g 之 CD220、及 58.2g 之 DMF。接著，添加 131.7g 之 HDI（NCO 基對 OH 基為 2 倍當量），90℃下進行反應至樹脂之 NCO 基成為理論值的 4.1%為止，獲得胺甲酸酯預聚物溶液。在所得之胺甲酸酯預聚物溶液中，添加 295.8g 之 DMF，冷卻至 40℃後，滴下 16.0g 之 IPDA，使之與胺甲酸酯預聚物之 NCO 基反應。以紅外吸收光譜分析測定，予以攪拌，至游離異氰酸酯基所致

2,270cm⁻¹ 之吸收消失為止，獲得不含有羧基之數量平均分子量（Mn）52,000、重量平均分子量（Mw）109,000 之聚胺甲酸酯樹脂（c4）的 DMF 溶液（固體成分濃度 30%）。

【0093】 （2）＜丙烯酸系樹脂（C-2）之合成＞

〔合成例 c5：含有羧基的丙烯酸系樹脂〕

準備具備攪拌機、回流冷卻管、溫度計、氮吹入管、及檢查孔的反應容器。反應容器內部以氮氣取代後，裝入 100g 甲乙酮（MEK），在氮環境下加熱至 80℃。準備 5g 甲基丙烯酸甲酯、65g 甲基丙烯酸 2-乙基己酯、25g 甲基丙烯酸正月桂酯、5g 甲基丙烯酸、及 2g 之 2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）之混合物。將混合物之 1/3 添加至反應容器內，剩餘以滴下漏斗，經 1 小時的時間滴下至反應容器內。滴下後，保持此狀態使之反應 6 小時，獲得酸價 32.5mgKOH/g、重量平均分子量（Mw）29,000、數量平均分子量（Mn）10,000、及 Tg 之計算值-18.5℃之丙烯酸系樹脂（c5）的溶液（固體成分濃度 50%）。

【0094】 〔比較合成例 c6：無羧基〕

準備具備攪拌機、回流冷卻管、溫度計、氮吹入管、及檢查孔的反應容器。反應容器之內部以氮氣取代後，裝入 100g 甲乙酮（MEK），在氮環境下加熱至 80℃。準備 10g 甲基丙烯酸甲酯、65g 甲基丙烯酸 2-乙基己酯、25g 甲基丙烯酸正月桂酯、及 2g 之 2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）之混合物。將混合物之 1/3 添加至反應容器內，剩餘以滴下漏斗經 1 小時的時間滴下至反應容器內。滴下後，保持此狀態 6 小時使之反應，獲得重量平均分子量（Mw）35,000、數量平均分子量（Mn）14,000、及 Tg 之計算值-19.1℃之丙烯酸系樹脂（c6）的溶液（固體成分濃度 50%）。

【0095】 （實施例膜試樣的製造方法）

以下就各實施例、各參考例及各比較例之導電性黏接膜之製造方法加以說明。調配各材料，並製成預定的糊。在經脫模處理

的聚對酞酸乙二酯膜上，使用刮刀片（板狀之刮刀），手工塗布該等，進行 $100^{\circ}\text{C} \times 3$ 分鐘之乾燥，製作導電性黏接膜。此外，刮刀片係藉由製作之導電性黏接膜的厚度，而適當選擇 1mil 至 5mil 物品。此外， $1\text{mil} = 1/1000$ 英吋 $= 25.4\mu\text{m}$ 。另外，在各實施例、各參考例及各比較例中，製作各導電性黏接膜，以使導電性黏接膜之厚度成為預定厚度。此外，導電性黏接膜之厚度係以測微計測定。

【0096】〔表 1〕

環氧樹脂A	種類	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	比較例1	比較例2	比較例3	參考例1	參考例2	參考例3	參考例4
	調配比	A-1	A-2	A-3	A-1	A-2	A-3	A-1	A-2	A-1	A-2	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1	A-1
環氧樹脂B	種類	B-1	B-2	B-3	B-1	B-2	B-3	B-1	B-2	B-1	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	調配比	15	1	10	15	1	10	15	1	15	1	10	10	-	20	20	15	15
胺基甲酸酯樹脂	種類	-	-	-	C-1	-	-	-	-	C-1	C-2	C-1	C-1	-	C-4	-	-	C-1
	調配比	-	-	-	100	100	100	-	-	67	150	100	100	-	100	-	-	100
丙烯酸樹脂	種類	C-5	C-5	C-5	-	-	-	C-5	C-5	-	-	-	-	C-5	-	C-6	C-5	-
	調配比	100	100	100	-	-	-	67	150	-	-	-	-	100	-	100	100	-
硬化劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調配量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
導電性充填劑	種類	D-1	D-2	D-3	D-1	D-2	D-3	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-3	D-2	D-3	D-1	D-1
	調配量	300	300	300	300	300	300	250	375	250	375	300	300	300	300	300	300	300
薄膜厚		40	50	60	20	50	60	40	40	40	85	40	40	60	50	60	40	30

※調配比：環氧樹脂A、環氧樹脂B、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、全部以固體成分比記載

【0097】 此外，以表 1 中所示各成分而言係使用下表 2 所記載之物。

又，硬化劑使用的是三級胺化合物（三菱化學製，商品名 jER3010）。

【0098】〔表 2〕

環氧樹脂	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	E-1	E-2
性狀	固體	固體	固體	固體	固體	固體	液狀	固體
結構	BisA	BisF	BisA	酚式酚醛清漆	酚式酚醛清漆	甲酚式酚醛清漆	BisA	THPE
環氧樹脂當量 (g/eq)	3000	2000	8000	175	188	210	189	200
製造號碼	jER1009	jER1009F	jER1256	jER152	N-770	N-670	jER828	jER1031S
製造公司	三菱化學	三菱化學	三菱化學	三菱化學	DIC	DIC	三菱化學	三菱化學

【0099】 以表 1 中的導電性充填劑而言，係使用以下之物。
導電性充填劑 D-1：銀粉（平均粒徑 12μm，福田金屬箔粉工業股份有限公司製）

• 導電性充填劑 D-2：銀被覆銅粉（平均粒徑 $20\mu\text{m}$ ，福田金屬箔粉工業股份有限公司製）

導電性充填劑 D-3：銀被覆銅粉（平均粒徑 $25\mu\text{m}$ ，福田金屬箔粉工業股份有限公司製）

【0100】（黏接方法）

用壓製機（溫度： 120°C 、時間：5 秒、壓力： 0.5MPa ）以熱壓合暫時黏接補強板與導電性黏接膜，並剝離導電性黏接膜上之間隔件膜，在撓性基板上以上述暫時黏接方法暫時黏接後，進一步以壓製機（溫度： 170°C 、時間：30 分鐘、壓力： 3MPa ）熱壓合。

【0101】（評價方法）

在評價時，就上述暫時黏接後 1 小時以內進行熱壓合之情形，與在暫時黏接後保存一週後進行熱壓合之情形，以下列方法對剝離強度、連線電阻值、耐回流焊接性、樹脂流動、可靠度試驗進行評價。在此，假定是長期保存，而在調溫調濕為 23°C 、60%RH 的室內保存一週。

【0102】（剝離強度）

使用 90° 剝離試驗，測定與補強板的密接力。具體言之，如第 1 圖所示，經由本實施例之導電性黏接膜，將不銹鋼板（寬 10mm 、長 100mm ）與具有聚醯亞胺層及膜狀銅層的銅箔積層板中之聚醯亞胺層之表面側，如以上述實施形態之導電性黏接膜的使用方法所說明般，予以壓製接合後，將銅箔積層板往垂直方向拉伸剝離。只要是 10N/cm 以上則可毫無問題的使用。

【0103】（連線電阻值）

就以上述方法所製成之附有金屬補強板的電路基板，實施電性評價。在模擬連接部之開口徑為直徑 1.0mm 之接地的撓性印刷基板上，測定在與補強板之間將導電性黏接膜壓製加工時之附有金屬補強板的電路基板的連線電阻（第 2 圖之電極間）。此外，只要是 1Ω 以下，則可確保遮蔽性能。

【0104】（耐回流焊接性）

進行回流焊接後之評價。此外，以回流焊接之溫度條件而言，假定為無鉛焊接，設定最高 265℃ 的溫度曲線。在與補強板之間將導電性黏接膜經壓製加工之附有金屬補強板的電路基板的試驗片，將此試驗片通過 IR 回流焊接 5 次，觀察有無膨脹。

【0105】（樹脂流動）

就以上述方法製成之附金屬補強板的電路基板，測定樹脂流動距離。對所製成之附金屬補強板的電路基板，自補強板側觀察時，測定自補強板下方外露的導電性黏接劑端與補強板端之距離。只要是 300 μ m 以下，則可毫無問題的使用。

【0106】（可靠度試驗）

將以上述方法製成的剝離試驗用試驗片與連線電阻測定用試驗片，在高溫高濕度環境下（85℃、85%）放置 1000 小時後，測定各自的剝離強度與連線電阻。

【0107】 評價結果如下述表 3 所示。

【0108】 [表 3]

	暫時膠黏 在1小時以內之 評價	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	比較例1	比較例2	比較例3	參考例1	參考例2	參考例3	參考例4
		剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)	剝離強度(N/cm)
暫時膠黏後 在1小時以內之 評價	剝離強度(N/cm)	16	14	12	13	15	15	15	16	14	17	9	5	8	4	6	10	12
	連續電阻值(mΩ)	120	30	56	300	38	50	42	49	23	45	50	45	21	35	21	90	85
	抗回流焊接性	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	膨脹	膨脹	若干膨脹	無異常	膨脹	膨脹	無異常
	樹脂流動(μm)	150	120	200	100	280	130	290	75	245	230	500	340	505	350	455	110	95
暫時膠黏後 經過1週之 評價	剝離強度(N/cm)	15	14	10	12	13	12	14	16	13	17	2	4	6	4	3	5	6
	連續電阻值(mΩ)	255	64	138	450	73	60	130	88	39	67	300	450	21	35	250	510	800
	抗回流焊接性	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常	膨脹	膨脹	膨脹	膨脹	膨脹	膨脹	膨脹
	樹脂流動(μm)	150	120	200	90	257	135	288	60	230	190	470	310	500	290	530	75	65
可靠度試驗 85°C85%	剝離強度(N/cm)	15	12	10	12	11	12	11	16	13	15	1	3	3	4	3	1	1
	連續電阻值(mΩ)	120	32	53	320	40	60	41	50	25	44	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<

【0109】由表 3 之結果，本發明之導電性黏接劑組成物具有良好的物理性質、電氣性質。進而，在暫時黏接後即使長期保存，亦具有良好的黏接性能。進一步，即使黏接於有高低差的基材上時，亦可獲得良好的黏接性能、電性導電性。

〔產業上可利用性〕

【0110】本發明之導電性黏接劑組成物，特別適合使用於黏接金屬製補強板與撓性基板的用途。

【符號說明】

【0111】

- 1 金屬補強板（Ni-SUS 製）
- 2 電極（Ni-Au 化學電鍍（electroless plating）處理）
- 3 樹脂流動
- 4 GND（Ni-Au 化學電鍍處理）
- 5 導電性黏接劑
- 6 包覆層膜
- 7 銅箔層
- 8 銅箔積層板
- 9 連線電阻測定處

申請專利範圍

1、一種導電性黏接劑組成物，其特徵在於包含：

雙酚型環氧樹脂（A），每 1 分子含有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體；

酚醛清漆型環氧樹脂（B），每 1 分子含有 2 個以上環氧基，且常溫下為固體；

具有羧基之樹脂（C）；及

導電性充填劑（D），

其中，具有羧基的樹脂（C），係含有選自由含有羧基的聚胺甲酸酯樹脂（C-1）及含有羧基的聚丙烯酸樹脂（C-2）所構成群組中之至少一種，該導電性黏接劑組成物不含有雙酚型環氧樹脂（A）、酚醛清漆型環氧樹脂（B）、以及具有羧基的樹脂（C）以外之硬化劑。

2、如請求項 1 項之導電性黏接劑組成物，其中雙酚型環氧樹脂（A）與酚醛清漆型環氧樹脂（B）之比率為重量比 85:15 至 99:1。

3、如請求項 1 或 2 之導電性黏接劑組成物，其中雙酚型環氧樹脂（A）的環氧當量為 800 至 10000。

4、如請求項 1 或 2 之導電性黏接劑組成物，其中酚醛清漆型環氧樹脂（B）的環氧當量為 90 至 300。

5、如請求項 1 之導電性黏接劑組成物，其中導電性充填劑（D）係選自由銀粉、銀被覆銅粉、及銅粉所構成群組中之至少一種。

6、如請求項 1 或 5 之導電性黏接劑組成物，其中導電性充填劑（D）的平均粒徑為 3 至 50 μm 。

7、一種導電性黏接膜，係將使用如請求項 1 之導電性黏接劑組成物的導電性黏接劑層以及保護層予以積層而成。

8、如請求項 7 之導電性黏接膜，其中該導電性黏接劑層之厚度為 15 至 100 μm 。

9、如請求項 7 之導電性黏接膜，其中在以壓製機予以暫時黏接，

經過 1 週後，於熱壓合時之剝離強度為 10N/cm 以上。

10、一種黏接方法，包含：

步驟（1），將如請求項 7 至 9 中任一項之導電性黏接膜暫時黏接於屬導電性補強板或撓性基板的被黏接基材（X）上；及

步驟（2），在具有藉由步驟（1）所得之導電性黏接膜的被黏接基材（X）上，重疊屬撓性基板或導電性補強板的被黏接基材（Y），進行熱壓製。

11、一種電路基板，於至少一部分具有依撓性基板、導電性黏接劑層及導電性補強板的順序所積層的部位，其特徵在於該導電性黏接劑層係藉由如請求項 7 至 9 中任一項的導電性黏接膜所形成。

12、如請求項 11 之電路基板，其中該撓性基板表面中的設有補強板以外的面，係以電磁波遮蔽膜所被覆。