



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101874089 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 27

(21) 申请号 200880117857. 4

代理人 张爽 樊卫民

(22) 申请日 2008. 11. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09J 7/02 (2006. 01)

10-2007-0120938 2007. 11. 26 KR

C09J 133/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/084354 2008. 11. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02009/070504 EN 2009. 06. 04

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 柳正铉 崔汀完 朴晋佑 杨辛艾

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

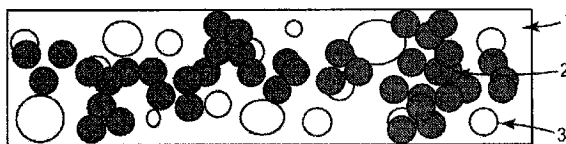
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

粘合片及其制造方法

(57) 摘要

公开了一种粘合片的制造方法,包括如下步骤:(i) 由用于粘合剂聚合物树脂的单体形成聚合物浆料;(ii) 将气体注入到所述聚合物浆料中以形成气泡;(iii) 在含有气泡的聚合物浆料中加入导电填料,并使导电填料与聚合物浆料混合,从而形成粘合剂混合物;(iv) 制造片形的混合物;以及(v) 向所述片的至少两个表面上照射光以将粘合剂混合物光聚合。在向聚合物浆料中加入导电填料之前向聚合物浆料中注入气体以形成气泡,从而得到的粘合片能够屏蔽和/或吸收电磁辐射,并且具有优于用来比较的粘合片的尺寸稳定性和粘附力。



1. 一种粘合片的制造方法,所述方法包括如下步骤:
 - (i) 用形成粘合剂聚合物树脂的单体来形成聚合物浆料;
 - (ii) 将气体注入到所述聚合物浆料中以形成气泡;
 - (iii) 将导电填料与含有气泡的聚合物浆料混合以形成粘合剂混合物;以及
 - (iv) 使所述粘合剂混合物成为片形;以及
 - (v) 向所述片的至少一个表面上照射光,以将所述粘合剂混合物光聚合。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中按100份所述粘合剂聚合物树脂计,导电填料的量在约20至约200重量份的范围内。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物浆料的粘度在约500cPs至约20,000cPs的范围内。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述形成粘合剂聚合物树脂的单体是能够形成丙烯酸类聚合物树脂的单体。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述形成丙烯酸类聚合物树脂的单体选自(a)具有C₁至C₁₄烷基的丙烯酸烷基酯单体和(b)丙烯酸烷基酯单体与至少一种极性可共聚单体的混合物。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述丙烯酸烷基酯单体选自:(间)丙烯酸丁酯、(间)丙烯酸己酯、(间)丙烯酸正辛酯、(间)丙烯酸异辛酯、(间)丙烯酸2-乙基己酯、(间)丙烯酸异壬酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸己酯以及它们的混合物。
7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述极性可共聚单体选自:丙烯酸、衣康酸、丙烯酸羟烷基酯、丙烯酸氰烷基酯、丙烯酰胺、取代的丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯腈、氯乙烯、双重邻苯二甲酸酯以及它们的混合物。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(ii)中,所述气体包括空气、二氧化碳或氮。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(ii)中,流速在约50sccm至约800sccm的范围内。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(ii)中,通过气体注入而产生平均直径在10 μm至100 μm范围内的气泡。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述导电填料选自:贵金属及非贵金属;镀有贵金属的贵金属及非贵金属;镀有非贵金属的贵金属及非贵金属;镀有贵金属或非贵金属的非金属;导电非金属;导电聚合物;以及它们的混合物。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述贵金属包括金、银和白金;所述非贵金属包括镍、铜、锡和铝;所述镀有贵金属的贵金属及非贵金属包括镀覆银的铜、镍、铝、锡和金;所述镀有非贵金属的贵金属及非贵金属包括镀覆镍的铜和银;所述镀有贵金属或非贵金属的非金属包括镀覆银或镍的导电石墨、玻璃、陶瓷、塑料、弹性体和云母;所述导电非金属包括炭黑和碳纤维;和所述导电聚合物包括聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚氮化硫、聚对苯撑、聚苯硫醚和聚对苯乙炔。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述导电填料的平均直径在约0.20 μm至约250 μm的范围内。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (iii) 还包括在所述聚合物浆料中加入至少一种表面活性剂。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中按 100 份所述粘合剂聚合物树脂计,表面活性剂的量在约 0.1 至约 10 重量份的范围内。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在步骤 (v) 中,光照时氧的浓度为 1000ppm 或更少。

17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述粘合片的厚度在 25 μm 至约 3mm 的范围内。

18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (iii) 还包括在所述聚合物浆料中加入选自导热填料、易燃填料和抗静电剂的填料。

19. 按照根据权利要求 1 至 18 中的任一项所述的方法制造的粘合片。

20. 根据权利要求 19 所述的粘合片,其中所述粘合片包括粘合剂聚合物树脂和基本上均匀分布在所述粘合剂聚合物树脂中的导电填料,并且所述粘合剂聚合物树脂具有由气泡形成的多孔结构。

21. 根据权利要求 19 所述的粘合片,其中所述粘附力在约 300gf/in 至约 2500gf/in 的范围内。

22. 根据权利要求 19 所述的粘合片,其中当厚度为 1mm 且压缩力为约 45kgf/in² 时,所述粘合片的压缩应变小于 30%。

23. 根据权利要求 19 所述的粘合片,其中所述粘合片的表面电导率在约 0.1 Ω/m^2 至约 50 Ω/m^2 的范围内,垂直电导率在约 0.01 Ω/m^2 至约 10 Ω/m^2 的范围内。

粘合片及其制造方法

背景技术

[0001] 本发明涉及能够屏蔽和 / 或吸收电磁辐射的粘合片的制造方法。

[0002] 大多数电子产品包括各种元件的组合。当组装这些电子产品时,使用具有不同厚度和各种所需性能特性的粘合片,如此可以顺利地实现元件的预定功能。

[0003] 电子产品中采用的粘合片必须能使不同的元件彼此粘结,并且呈现某些附加的功能特性,例如导热性、电磁波屏蔽性能和电磁波吸收性能,以便粘结的元件执行其固有的功能。

[0004] 为了执行上述功能,粘合片可以包含各种填料。这些填料包括例如导热填料、电磁波屏蔽填料和电磁吸收填料。然而,粘合片的粘附力可以因填料的存在而显著降低。

发明内容

[0005] 为了解决这些问题,已经开发了新型的粘合片,其中将发泡剂加到粘合剂中,从而在粘合剂中形成气泡,以便提高粘合剂的柔软性和润湿性。

[0006] 本发明人发现,当通过常规工艺制造具有多孔结构的粘合片时,在使粘合剂聚合物树脂与导电填料混合之后,进行机械发泡过程以形成多孔结构,由于导电填料的存在而使机器受到磨损,因此使机器的寿命缩短。

[0007] 此外,本发明人发现,当大量的导电填料加到粘合剂聚合物树脂当中或者导电填料与粘合剂聚合物树脂长时间混合时,粘合片中的气泡彼此聚结,由此使电阻增大,并且容易引起粘合片受压缩而变形。

[0008] 因此本发明人提供一种具有多孔结构的粘合片的制造方法,其中将气体注入到无填料的聚合物浆料中,然后使预定量的填料与粘合剂聚合物树脂混合预定的时间,由此制造具有多孔结构的粘合片。

[0009] 根据本发明的一个方面提供了一种粘合片的制造方法,包括如下步骤:(i) 用形成粘合剂聚合物树脂的单体形成聚合物浆料;(ii) 将气体注入到聚合物浆料中以形成气泡;(iii) 将导电填料与含有气泡的聚合物浆料混合以形成粘合剂混合物;(iv) 使粘合剂混合物成为片形;以及(v) 向片的至少一个表面照射光,将粘合剂混合物光聚合。

[0010] 根据本发明提供一种按上述制造方法制作的粘合片。

附图说明

[0011] 图 1 是描述根据本发明实施例的粘合片制造方法的图示;

[0012] 图 2 是根据本发明实施例的粘合片的截面图;

[0013] 图 3 是表示在实例 1 和比较例 2 中制备的粘合片的压缩应变的曲线图;以及

[0014] 图 4 是表示在实例 1 中制备的粘合片的力和电阻与距离之关系的曲线图。

具体实施方式

[0015] 一般来说,如果通过向粘合剂聚合物浆料中注入气体来形成气泡,则粘合片可具

有由气泡形成的多孔结构。气泡的存在可以提高这种粘合片的柔软性。如果粘合片的柔软性得到提高,则经压缩粘合片(例如在粘合剂镀覆期间发生)可增加粘合片的扩展,即使在不规则的表面上也能够提高粘合片的内聚力,从而改善粘合片的总体粘合性能及特性。

[0016] 可以采用包括如下步骤的方法制造具有这种多孔结构的粘合片,使导电填料与粘合剂聚合物树脂混合以形成粘合剂混合物,以及向粘合剂混合物中注入气体以形成气泡。气体可用混合机以机械方式分配。然而在这种情况下,粘合剂混合物中包含的导电填料使混合机上安装的叶轮受到磨损,从而使混合机的寿命缩短。由于磨损,使用者必须购买高价的混合机,从而增加了制造成本。

[0017] 根据本发明方法的一个方面,在导电填料与粘合剂聚合物树脂混合之前形成气泡。因此,本发明的粘合片可以具有由气泡形成的多孔结构。

[0018] 如果在聚合物树脂中形成气泡后将导电填料加到聚合物树脂当中并与之进行混合,则可以防止混合机安装的叶轮受到磨损。此外,如果将导电填料加到其中已形成气泡的聚合物树脂中,然后再进行搅拌,则可使导电填料均匀分布在聚合物树脂中,并且不但能够防止聚合物树脂中形成新的气泡,还可防止现有的气泡在搅拌过程中相互聚结。由于根据本发明方法制造的粘合片含有气泡,因此粘合片呈现改善的内聚与粘附性能。采用这些方法还可以延长高价混合设备的寿命,从而降低与粘合片相关的制造成本。

[0019] 为了使粘合片产生表面及垂直导电性,须在粘合剂聚合物树脂中形成填料粒子的连续通路。然而,如果将大量的导电填料加到粘合剂聚合物树脂中来形成连续通路,则导电填料的粒子往往会彼此聚结,从而使粘合剂树脂的粘性增大。这会使粘合剂聚合物树脂的物理性能显著劣化。

[0020] 此外,因为聚合物浆料与导电填料的混合时间变长,可能会使一度已经均匀分布的气泡聚结,或者可能产生过量的气泡。从而不能顺利地形成导电填料粒子之间的连续通路,并且使电阻增大。

[0021] 此外,随着含气泡的聚合物浆料的存放时间的延长,分布的气泡会被从聚合物浆料的表面排除,使粘合片中存在的气泡逐渐减少。这也往往会使粘合片的结合与粘附性能劣化。

[0022] 为了解决这些问题,本发明控制粘合片中导电填料的含量并控制粘合剂聚合物树脂与导电填料的混合时间。因为根据本发明制造的粘合片既具表面导电性又具垂直导电性,本发明的粘合片能有效地屏蔽和/或吸收电磁辐射。

[0023] 图 1 描述根据本发明的一个方面的制造方法。

[0024] 一种根据本发明的粘合片的制造方法,一般包括如下步骤:(i) 用形成粘合剂聚合物树脂的单体来形成聚合物浆料;(ii) 向聚合物浆料中注入气体以形成气泡;(iii) 将导电填料与含有气泡的聚合物浆料混合以形成粘合剂混合物;(iv) 使粘合剂混合物形成片状;以及(v) 向粘合片的至少一个表面上照射光,从而将粘合剂混合物光聚合。

[0025] 在步骤(i)中,可以通过典型的聚合反应,使用形成粘合剂聚合物树脂的单体来形成聚合物浆料。根据本发明一实施例,使用光引发剂,通过自由基聚合部分地聚合用以形成粘合剂聚合物树脂的单体,从而形成粘度在约 500cPs 至约 2000cPs 范围的未固化或半固化的聚合物浆料。

[0026] 用于形成粘合剂聚合物树脂的适用单体包括用于形成丙烯酸类聚合物树脂的那

些单体。然而本发明不限于任何特定类型的粘合剂聚合物树脂。用于形成丙烯酸类聚合物树脂的优选单体包括光聚合型单体,如具有 1 至 14 个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯单体。

[0027] 这种丙烯酸烷基酯单体的非限制性的实例包括:(间)丙烯酸丁酯、(间)丙烯酸己酯、(间)丙烯酸正辛酯、(间)丙烯酸异辛酯、(间)丙烯酸 2-乙基己酯、(间)丙烯酸异壬酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸己酯等。

[0028] 虽然可以单独使用丙烯酸烷基酯单体来形成聚合物浆料,但丙烯酸烷基酯单体可以与一种或多种极性可共聚单体一起使用来形成聚合物浆料。简言之,根据本发明的一个实施例,可以使用具有 C₁ 至 C₁₄ 烷基和极性可共聚单体的丙烯酸烷基酯单体作为形成粘合剂聚合物树脂的单体。

[0029] 在这种情况下,虽然丙烯酸烷基酯单体与极性可共聚单体的重量比不局限于任何特定的范围或特定值,但考虑到通常期望所得到的粘合剂聚合物树脂具有的物理性能,其优选为 99-50 : 1-50。

[0030] 适用的极性可共聚单体的非限制性实例包括丙烯酸、衣康酸、丙烯酸羟烷基酯、丙烯酸氰烷基酯、丙烯酰胺、取代的丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、丙烯腈、氯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙基酯等。

[0031] 也可将一种或多种表面活性剂加到聚合物浆料中。表面活性剂吸附在聚合物浆料的界面上而降低聚合物浆料的表面张力,这样得以通过气体注入来形成相对小尺寸的气泡,并且气泡可以保持其形状。通常根据电离态和活性剂的主体,将适用的表面活性剂分为阴离子、阳离子、两性离子和非离子型表面活性剂。适用的表面活性剂的非限制性的实例包括:聚乙烯基吡咯烷酮(“PVP”)、聚乙撑亚胺(“PEI”)、聚甲基乙烯基醚(“PMVE”)、聚乙烯醇(“PVA”)、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯、氟化丙烯酸酯共聚物-乙酸乙酯等。按 100 份粘合剂聚合物树脂计,表面活性剂的量通常在约 0.1 至约 10 重量份范围内。

[0032] 根据本发明一个方面的制造方法的步骤(ii)是在聚合物浆料中形成气泡的步骤。因此,根据本发明制造的粘合片可具有由气泡形成的多孔结构。在聚合物浆料中形成多孔结构的方法包括采用气体注入的机械发泡法、聚合物中空微球体分配或使用热发泡剂等。根据所述方法的一个实施例,可以采用通过气体注入的机械发泡法在聚合物浆料中形成多孔结构。也就是说,如果使用混合机,同时将气体注入到聚合物浆料中,则通过安装在混合机上的叶轮使气体均匀分布,因此在聚合物浆料中形成通常为均匀尺寸的气泡。因此,粘合片可以具有由气泡形成的多孔结构。

[0033] 可用于本发明的气体的例子包括(但不限于)空气、二氧化碳、氮等。

[0034] 气体的流速通常在约 50sccm 到约 80sccm 的范围内变动。如果气体流速过低,则在聚合物浆料中气泡的形成可能不充分。如果气体流速过高,则气体可能在聚合物浆料中没有形成气泡的状态下流出。根据本发明的一个实施例,如果气体的流速是约 500sccm,则在聚合物浆料中形成平均直径为 10 μm 至 100 μm 的气泡。

[0035] 在根据本发明的制造方法的步骤(iii)中,向具有在步骤(ii)中形成的气泡的聚合物浆料中加入导电填料,由此形成聚合物浆料状态的混合物。对导电填料材料没有具体的限制,只要能用来赋予导电性,在本发明中可以使用任何填料,没有任何具体的限制。

[0036] 适用的导电填料材料的实例包括：包括贵金属和非贵金属在内的金属；镀有贵金属的贵金属及非贵金属；镀有非贵金属的贵金属及非贵金属；镀有贵金属或非贵金属的非金属；导电非金属；导电聚合物；以及上述任意两种或更多种的混合物。

[0037] 适用的导电填料材料的具体例包括：贵金属，如金、银和铂；非贵金属，如镍、铜、锡和铝；镀有贵金属的贵金属和非贵金属，如镀银的铜、镍、铝、锡和金；镀有非贵金属的贵金属和非贵金属，如镀镍的铜和银；镀有贵金属或非贵金属的非金属，如镀银或镀镍的石墨、玻璃、陶瓷、塑料、弹性体和云母；导电非金属，如炭黑和碳纤维；导电聚合物，如聚乙烯、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚氮化硫、聚对苯撑、聚苯硫醚、聚对苯乙炔；以及任意上述两种或更多种的混合物。

[0038] 导电填料可以具有颗粒形状。对能适应本发明的导电填料的形状没有具体的限制，而如果导电填料的形状可归入颗粒形状一类，则可以使用任意的导电填料。也就是说，如果填料材料具有用于提供导电性的现有技术填料的形状，则可以使用任意形状的填料，没有任何具体的限制。具体地说，导电填料的形状可以为固体微球、中空微球体、弹性体颗粒、弹性体气球、碎片、板、纤维、杆或不确定的形状。

[0039] 根据所用的类型，导电填料可以具有不同的尺寸。虽然对导电填料的尺寸没有限制，但根据本发明的一个实施例，导电填料的平均直径可以为约 $0.20\ \mu\text{m}$ 至约 $250\ \mu\text{m}$ 。此外，根据本发明的另一实施例，导电填料的平均直径可以为约 $1\ \mu\text{m}$ 至约 $100\ \mu\text{m}$ 。

[0040] 可借助于上述导电填料使本发明的粘合片具有导电性，从而屏蔽和 / 或吸收电磁辐射。为了使粘合片更有效地屏蔽和 / 或吸收电磁波，最好使导电填料均匀分布在含有气泡的聚合物浆料中，并且在导电填料材料颗粒之间最好形成连续通路。例如，最好在聚合物浆料的厚度方向和 / 或水平方向上布置导电填料，以使导电填料可从粘合片的一个表面连续地连接到粘合片的另一个表面。因此，根据本发明的粘合片可以具有约 $0.1\ \Omega/\text{m}^2$ 至约 $50\ \Omega/\text{m}^2$ 的表面电导率或 $0.01\ \Omega/\text{m}^2$ 至约 $10\ \Omega/\text{m}^2$ 的垂直电导率，以使粘合片能够有效地屏蔽和 / 或吸收电磁辐射。

[0041] 导电填料材料的量可以调整为使导电填料形成基本上连续的通路。根据本发明的一个实施例，按 100 份粘合剂聚合物树脂计，导电填料量的范围可以是约 20 重量份至约 200 重量份。如果导电填料的量小于约 20 重量份，则在聚合物浆料中的导电填料不能形成基本上连续的通路，电磁辐射不会被有效地吸收或屏蔽。此外，如果导电填料的量超过约 200 重量份，则可能会使粘合片的粘性显著增大，可能会使粘合片的物理性能劣化。

[0042] 此外，在本发明方法的步骤 (iii) 中，气泡往往会彼此聚结，且聚结的气泡可能会扰乱导电填料，不然这些导电填料将在聚合物浆料中形成基本上连续的通路。为了防止这种情况的发生，导电填料与含有气泡的聚合物浆料的混合时间最好保持为小于或等于约 20 分钟。此外，为了确保导电填料材料充分分散在含有气泡的聚合物浆料中，最好对含有气泡的聚合物浆料中的导电填料搅拌至少约 5 分钟。根据本发明的一个实施例，导电填料与含有气泡的聚合物浆料的混合时间为约 5 分钟至约 20 分钟。

[0043] 除了导电填料材料之外，还可以使用其它填料或填料材料，只要粘合片的特性和可用性不劣化即可。这种其他的填料包括导热填料、阻燃剂填料、抗静电剂等。按 100 份粘合剂聚合物树脂计，这些附加填料的用量通常可以为约 100 重量份或更少，例如为约 10-100 重量份。

[0044] 在本发明制造方法的步骤 (iv) 中, 在步骤 (iii) 中形成的聚合物浆料混合物成为 (例如) 带材形状的片。在这种情况下, 可以使用透光的隔离纸或衬片, 将混合物设置在隔离纸或衬片之间。通过使用隔离纸或衬片可以提供基本上无氧的环境。此外, 当隔离纸或衬片包含光屏蔽图案时, 该隔离纸或衬片可以充当掩模来控制入射到聚合物浆料混合物上的光的透过。

[0045] 此后, 穿过隔离纸或衬片或具有光屏蔽图案的另一掩模照射光 (优选紫外辐射), 以使混合物在基本无氧的环境中被聚合和交联。优选的是, 使相同强度的光照射到所述片的每个表面上, 从而使片的两个表面呈现基本上相同的粘附力。作为另一种选择, 可以使不同强度的光照射到所述片的每个表面上, 从而使片的两个表面呈现不同的所得到的粘附力。

[0046] 当使光照射到片的两个表面上时, 氧浓度最好保持为约 1000ppm 或更少。由于保持低的氧浓度, 避免了不希望的氧化反应, 因此所述片通常会呈现较好的粘附性能。通过在隔离衬片之间设置混合物来形成片后, 可以将光穿过在基本上除氧的室 (例如其中氧密度为约 1000ppm 或更少的室) 内的光屏蔽图案化掩模而照射到混合物上。如必要, 氧的浓度可以为约 500ppm 或更少。

[0047] 包括隔离层或低表面能涂层的透明塑料膜可以用作透光隔离纸或衬片。适用的透光隔离纸或衬片包括: 聚乙烯膜、聚丙烯膜以及聚对苯二甲酸乙二醇酯 (“PET”) 膜。

[0048] 为了使光只照射到片的选定部分, 除了透光隔离纸或衬片以外, 还可以使用光屏蔽图案化掩模。这种掩模通常包括一个或多个光能穿过的区域和一个或多个光不能穿过或只有非常少量的光能穿过的区域。这类掩模的实例包括: 其上形成有预定的光屏蔽图案的透光隔离纸或衬片; 网格; 以及点阵。

[0049] 对用于本发明实施的隔离纸、衬片或掩模的厚度没有特别的限制。根据本发明的一个实施例, 隔离衬片或掩模的厚度可以在约 $5\mu\text{m}$ 至约 2mm 的范围内。如果隔离衬片或掩模过薄, 则可能难以形成图案或难以在隔离衬片或掩模上设置混合物。反之, 如果隔离衬片或掩模过厚, 则可能不会顺利地进行光聚合。因此, 通常优选使用上述厚度范围内的隔离衬片或掩模。

[0050] 用于实施聚合物浆料光聚合的光强度可为按常规用于光聚合的任意光强度。根据本发明的一个实施例, 优选采用对应于紫外光的光强度。如果使不同强度的光照射到粘合片的相反表面上, 则粘合片各表面上可以具有不同的粘附力。换句话说, 可以使相对较强的光照射到粘合片的一个表面上, 可以使相对较弱的光照射到粘合片的相反表面上。弱光强度例如可以相当于强光强度的约 10% 至约 90%。根据本发明的一个实施例, 分别用强度为 $5.16\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光和强度为 $4.75\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光对粘合片的顶面和底面照射大约 520 秒。

[0051] 虽然对根据本发明的粘合片的厚度没有限制, 但粘合片优选具有在聚合反应期间能够形成交联的厚度。作为例子, 粘合片的厚度可以为约 3nm 或更少, 但更厚的尺寸也被认为是适用的。优选的是, 粘合片的厚度在约 $25\mu\text{m}$ 至 3mm 的范围内。如果粘合片过薄, 则可能会使粘合片的粘附力受损。反之, 如果粘合片过厚, 则难以将粘合片应用于电子元件之间的间隔狭窄的电子装置。

[0052] 在根据本发明的制造方法中, 可以使用交联剂以实施粘合剂聚合物树脂的交联。可以根据交联剂的量来调整粘合剂聚合物树脂的性能, 特别是调整粘合剂聚合物树脂的粘

附性能。按 100 份粘合剂聚合物树脂计,交联剂的用量可以为约 0.05 至约 2 重量份。可以得到的交联剂包括单体型交联剂,其中包括多官能丙烯酸酯,如 1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇丙烯酸酯。然而本发明并不局限于此。

[0053] 在根据本发明的制造方法中可以使用光引发剂,并且可以根据光引发剂的用量来调整聚合物树脂的聚合度。按 100 份粘合剂聚合物树脂计,光引发剂的用量可以为约 0.01 至约 2 重量份。可用于本发明中的适用光引发剂的非限制性实例包括但不限于:2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、 α, α -甲氧基- α -羟基苯乙酮、2-苯甲酰基-2-(二甲氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮等。

[0054] 图 2 是表示根据本发明方法制造的粘合片的图示。如图 2 所示,粘合片包括粘合剂聚合物树脂 1 和均匀分布在粘合剂聚合物树脂中的粘合剂填料 2。粘合剂聚合物树脂具有由气泡 3 形成的多孔结构。粘合片的粘附力为约 300gf/in 至约 2500gf/in,粘合片可用于各种电子应用。

[0055] 实例

[0056] 以下将具体参照实例、比较例和实验例进一步描述本发明。这些实例、实验例和比较例用来例示本发明,但本发明的范围不受限于此。

[0057] 在以下描述中,“重量份”按通过单体聚合形成的粘合剂聚合物树脂组分为 100 份计。

[0058] 实例 1

[0059] 首先,搅拌丙烯酸 2-乙基己酯单体与 0.04 重量份的 IrgacureTM-651(α, α -甲氧基- α -羟基苯乙酮,光引发剂),然后使用紫外灯进行部分聚合,由此得到丙烯酸 2-乙基己酯预聚物。

[0060] 然后,在将 90 重量份丙烯酸 2-乙基己酯预聚物放入 1 升玻璃反应器后,使 10 重量份丙烯酸、0.12 重量份 IrgacureTM-819(双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦,光引发剂)、0.1 重量份 1,6-己二醇二丙烯酸酯(“HDDA”)(交联剂)和 0.13 重量份氟化丙烯酸酯共聚物-乙酸乙酯(表面活性剂)与丙烯酸 2-乙基己酯预聚物混合,然后进行充分的搅拌。此后,使用紫外灯使混合物部分聚合,由此得到粘度为约 1700cPs 的聚合物浆料。

[0061] 随后,使用频率 60Hz 的发泡设备(Reica 公司的 AP-混合机),以约 500scm 的流速向聚合物浆料中注入氮气(99.99%)。该聚合物浆料的密度为 0.83g/mL。

[0062] 然后,使 30 重量份平均粒径约 1 μ m 的镍(细丝型导电填料)与注入有氮气的聚合物浆料混合。然后将它们搅拌约 20 分钟,由此产生聚合物浆料形状的混合物。

[0063] 在从玻璃反应器中挤出聚合物浆料状态的混合物的同时,使用辊涂机在聚合物浆料状态的混合物的两个表面上设置由聚丙烯膜构成的用于双面固化的隔离衬片,使混合物的厚度变为约 1mm。隔离纸设置在聚合物浆料状态的混合物的两个表面上,由此防止混合物与空气(特别是氧)发生接触。

[0064] 用紫外灯对混合物的两个表面以相同强度的紫外辐射照射 520 秒时间,由此制造粘合片。

[0065] 比较例 1

[0066] 搅拌丙烯酸 2-乙基己酯单体和 0.04 重量份 IrgacureTM-651(α , α -甲氧基- α -羟基苯乙酮, 光引发剂), 然后使用紫外灯进行部分聚合, 从而得到丙烯酸 2-乙基己酯预聚物。

[0067] 然后, 在将 90 重量份丙烯酸 2-乙基己酯预聚物放入 1 升玻璃反应器后, 使 10 重量份丙烯酸、0.12 重量份 IrgacureTM-819(双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦, 光引发剂)、0.1 重量份 1,6-己二醇二丙烯酸酯(“HDDA”)(交联剂)和 0.13 重量份氟化丙烯酸酯共聚物-乙酸乙酯(表面活性剂)与丙烯酸 2-乙基己酯预聚物混合, 然后进行充分的搅拌。

[0068] 然后, 将 30 重量份的平均粒径约 1 μ m 的镍(细丝型导电填料)与上述混合物进行混合, 接着进行长时间搅拌, 从而产生聚合物浆料形状的混合物。

[0069] 此后, 使用频率 60Hz 的发泡设备(Reica 公司的 AP-混合机), 以约 500scm 的流速在聚合物浆料中注入氮气(99.99%)。

[0070] 在从玻璃反应器中挤出聚合物浆料状态的混合物的同时, 使用辊涂机在聚合物浆料状态的混合物的两个表面上设置由聚丙烯膜构成的用于双面固化的隔离衬片, 使混合物的厚度变为约 1mm。隔离衬片设置在聚合物浆料状态的混合物的两个表面上, 由此防止混合物与空气(特别是氧)发生接触。

[0071] 用紫外灯以相同强度的紫外辐射对混合物的两个表面照射 520 秒, 由此制造粘合片。

[0072] 比较例 2

[0073] 除了不向混合物中注入氮气之外, 按与比较例 1 中同样的方式制备粘合带。

[0074] 压缩应变测量

[0075] 按如下方式进行实例 1 和比较例 2 中制造的粘合片的压缩应变的测量。

[0076] 将在实例 1 和比较例 2 中制造的粘合片切成所需的尺寸。此后, 在万能试验机(“UTM”)的两个端头之间设置用来测量 DC 电阻的金属端子, 将试件附着在金属端子上。然后, 两个端头之间的间隔因试件的厚度而变窄, 缓慢地压挤端头以测量试件随压缩力的厚度变化。测量结果示于图 3。

[0077] 结果表明, 45kgf/in² 的压缩力使比较例 2 中的粘合片变形约 50%。45kgf/in² 的压缩力使实例 1 中的粘合片变形约 30%。

[0078] 因此可以确认, 根据本发明制造的粘合片具有低压缩应变, 也就是说, 具有优良尺寸稳定性。

[0079] 电阻测量

[0080] 按 Mil-G-83528 表面探头方案测量实例 1 中制造的粘合片的体积电阻。

[0081] 将实例 1 中制造的粘合片切成尺寸为 1 英寸 \times 1 英寸的方形样品, 由此制成试件。在由万能试验机压挤试件的同时使用 KiethelyTM 580 微欧姆表测量试件的体积电阻。测量结果示于图 4。

[0082] 结果表明, 当将实例 1 中制造的粘合片压挤成约 0.1mm 时, 粘合片的体积电阻为约 0.32 Ω 。此外, 当将实例 1 中制造的粘合片压挤成约 0.3mm 时, 粘合片的体积电阻为约 0.06 Ω 。

[0083] 测量粘附力

[0084] 根据 ASTM D1000, 将在实例 1 和比较例 1 中制造的粘合片与铝结合, 用 UTM 在 180 度方向上测量粘合片对钢的粘附力。

[0085] 作为测量结果, 比较例 1 中制造的粘合片显示的粘附力为约 1.5kgf/in, 实例 1 中制造的粘合片显示的粘附力为约 2.23kgf/in。

[0086] 因此可以确认, 本发明的粘合片具有优于现有的粘合片的粘附力。

[0087] 根据本发明的方法, 在向聚合物浆料中加入导电填料之前将气体注入到聚合物浆料中以形成气泡, 由此得到的粘合片能够屏蔽和 / 或吸收电磁辐射, 并且具有优于用来比较的粘合片的尺寸稳定性和粘附力。

[0088] 为了说明之目的, 已经描述了本发明的若干优选实施例, 但本领域技术人员应当知道, 在不偏离由所附权利要求公开的本发明范围和实质的情况下可以进行各种修改、补充和替换。

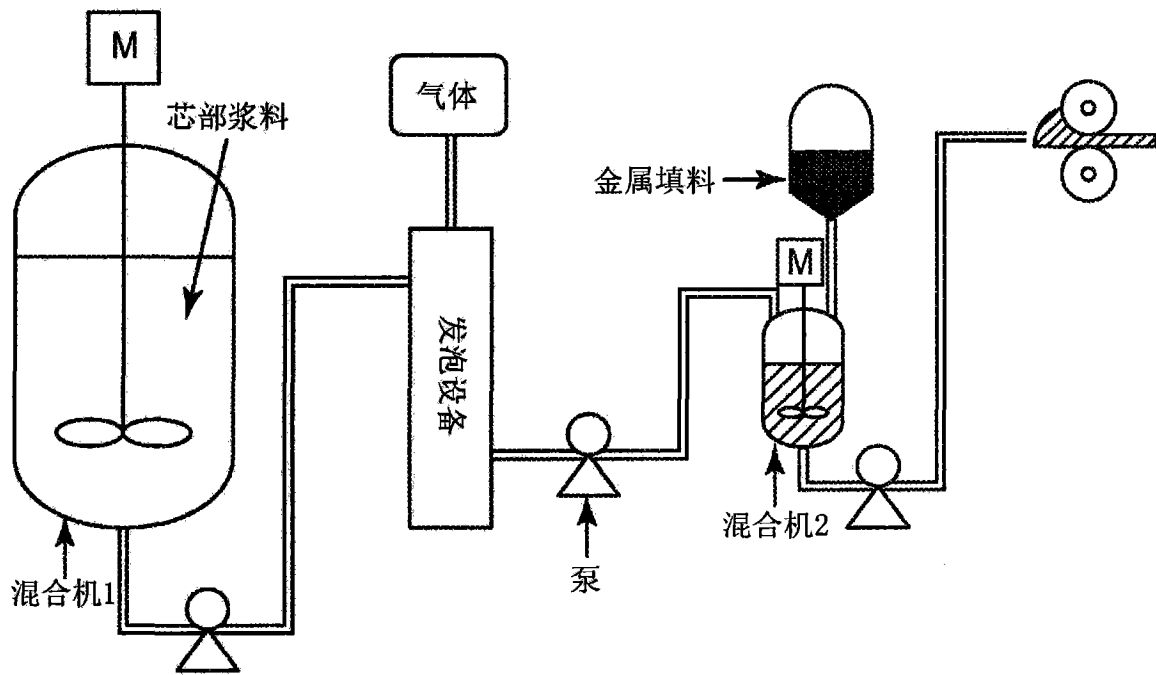


图 1

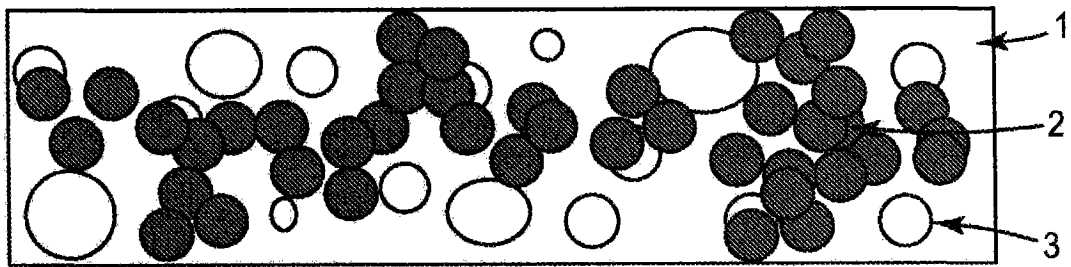


图 2

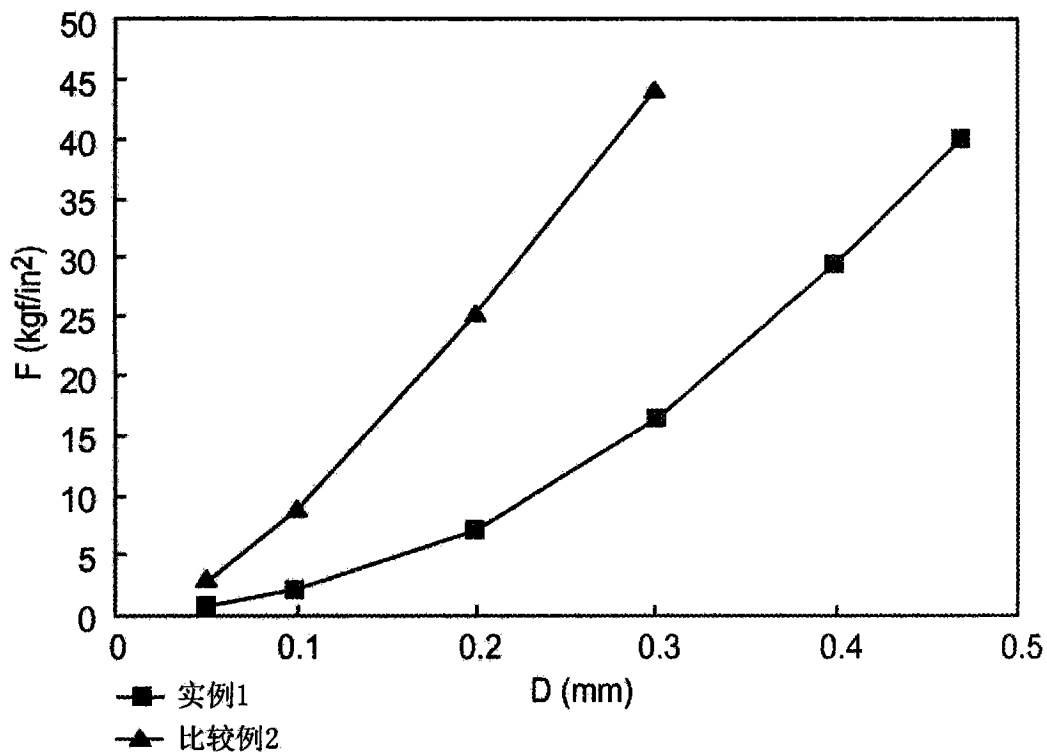


图 3

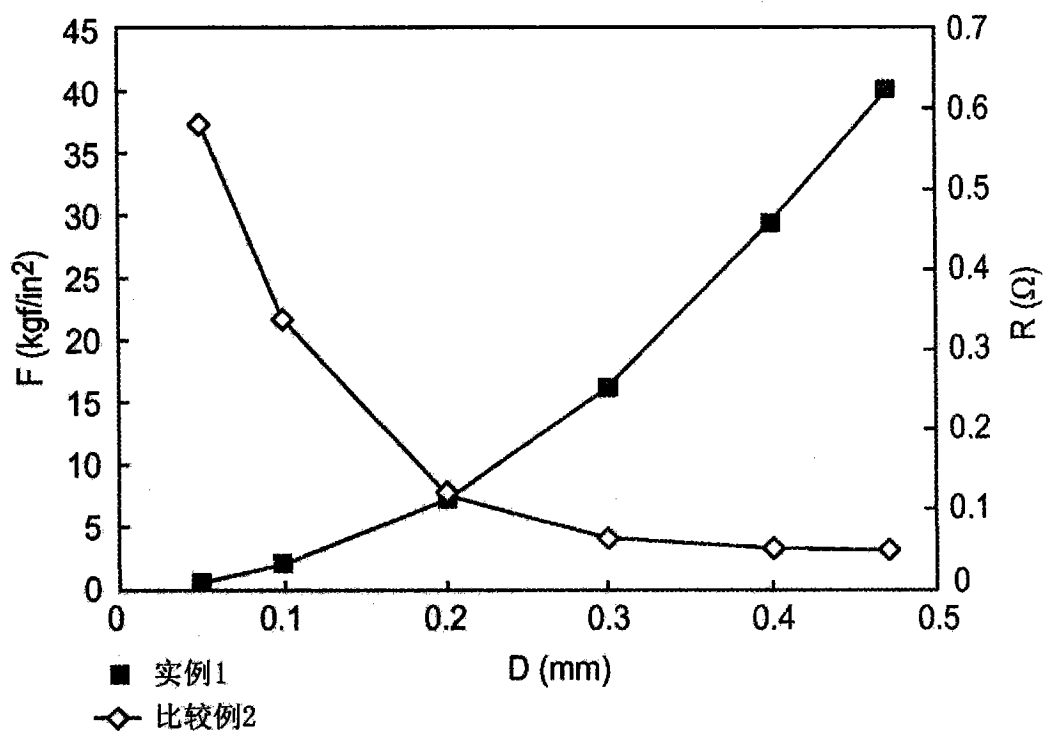


图 4