



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101445714 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200910001608. 5

(22) 申请日 2005. 01. 06

(30) 优先权数据

2004-002922 2004. 01. 08 JP

2004-002923 2004. 01. 08 JP

(62) 分案原申请数据

200510000193. 1 2005. 01. 06

(73) 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 杉浦实 汤佐正己

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

C09J 175/04 (2006. 01)

C09J 179/08 (2006. 01)

C09J 9/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1313023 A, 2001. 09. 12, 全文.

WO 03/046040 A1, 2003. 06. 05, 全文.

US 6121553 A, 2000. 09. 19, 全文.

审查员 艾变开

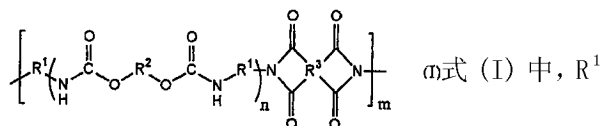
权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

聚氨酯-酰亚胺树脂、粘合剂组合物及电路连接用粘合剂组合物

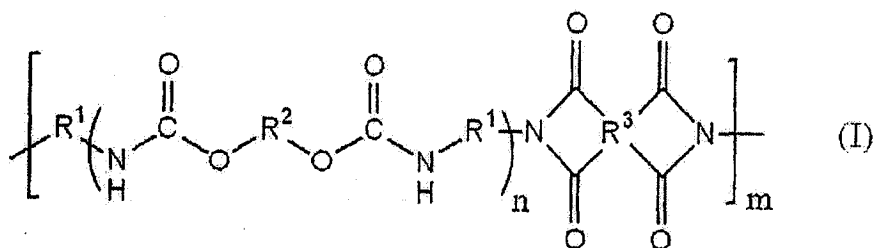
(57) 摘要

本发明提供了聚氨酯-酰亚胺树脂、粘合剂组合物及电路连接用粘合剂组合物。本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂以下述通式 (I) 表示,



是含有芳香族环或脂肪族环的二价有机基, R²是分子量为 100 ~ 10000 的二价有机基, R³是含有大于或等于 4 个碳的四价有机基, n 和 m 是 1 ~ 100 的整数。

1. 一种粘合剂组合物,其特征在于,其含有聚氨酯-酰亚胺树脂和三维交联性树脂,所述聚氨酯-酰亚胺树脂以通式(I)表示,



式(I)中, R^1 是含有芳香族环或脂肪族环的二价有机基, R^2 是分子量为100~10000的二价有机基, R^3 是含有大于或等于4个碳的四价有机基, n 和 m 是1~100的整数。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其特征在于,所述三维交联性树脂至少是自由基聚合物质,含有通过光照射或者加热产生游离自由基的固化剂。

3. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其特征在于,所述三维交联性树脂至少是环氧树脂,含有潜在性固化剂。

4. 根据权利要求2所述的粘合剂组合物,其特征在于,所述三维交联性树脂至少是环氧树脂,含有潜在性固化剂。

5. 根据权利要求1~4中任一项权利要求所述的粘合剂组合物,其特征在于,其还含有导电粒子。

6. 权利要求1~5中任一项权利要求所述的粘合剂组合物作为在电路连接用部件中使用的电路连接用粘合剂组合物的应用。

聚氨酯 - 酰亚胺树脂、粘合剂组合物及电路连接用粘合剂组合物

[0001] 本申请是原申请的申请日为 2005 年 1 月 6 日, 申请号为 200510000193.1, 发明名称为《聚氨酯 - 酰亚胺树脂、粘合剂组合物及电路连接用粘合剂组合物》的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及聚氨酯 - 酰亚胺树脂、使用该聚氨酯 - 酰亚胺树脂的粘合剂组合物及使用该粘合剂组合物的电路连接用粘合剂组合物。

背景技术

[0003] 在半导体领域多使用环氧树脂等有机材料。在封装材料领域, 封装系统的 90% 或其以上正被换成树脂封装系统。封装材料是由环氧树脂、固化剂、各种添加剂、无机填充剂等构成的复合材料, 作为环氧树脂多使用甲酚线型酚醛环氧树脂。但是, 甲酚线型酚醛树脂型环氧树脂在满足低吸水性、低弹性率这样的特性方面, 不具备要求的特性, 因而应对表面封装方式是困难的。为此, 提出了许多代替甲酚线型酚醛树脂型环氧树脂的新颖高性能的环氧树脂, 并达到实用化。

[0004] 另外, 环氧树脂等有机材料, 作为芯片焊接用导电性粘合剂, 多使用在环氧树脂中混合银粉而成的银糊。但是, 随着半导体器件在配线基板上的安装方法向表面封装法的转移, 对银糊的耐软焊条再流平性提高的要求增强。为了解决该问题, 正在进行固化后的芯片焊接用粘合层的空隙率、剥离强度、吸水率、弹性率等的改善。

[0005] 在半导体封装领域, 作为适应低成本化・高精细化的新封装方式, 在印刷线路板或挠性配线板上直接搭载 IC 芯片的倒装法封装正受到注目。作为倒装法封装方式, 已知有在芯片的端子上设置软焊条突起 (はんだバンプ), 进行软焊条连接的方式或通过导电性粘合剂进行电连接的方式。在这些方式中, 基于连接的芯片和基片的热膨胀系数差的应力, 在暴露于各种环境的情况下, 具有在连接界面发生连接可靠性降低这样的问题。因此, 以为了缓和连接界面的应力为目的, 一般在芯片 / 基片的间隙中注入环氧树脂系的底填充材料的方式正在研究。但是, 底填充注入工序使工艺复杂化, 在生产率、成本方面存在不利的问题。应当解决这样的问题, 最近, 使用具有各向异性导电性和密封性能的各向异性导电性粘合剂的倒装法封装, 从工艺简易性这样的观点出发正受到注目。

[0006] 另一方面, 近年来, 在半导体、液晶显示器等领域为了固定电子部件, 或为了进行电路连接而使用各种粘合材料。在这些用途中, 高密度化、高精细化越来越高, 对粘合剂也要求更高的粘合力 and 可靠性。

[0007] 特别, 作为电路连接材料, 在液晶显示器和 TCP 或者 FPC (挠性印刷线路) 和 TCP 的连接、FPC 和印刷电路板的连接中, 使用在粘合剂中分散有导电粒子的各向异性导电性粘合剂。另外, 最近, 即使在基片上封装半导体硅片时, 也不是以往的引线焊接, 而进行以面朝下在基片上直接封装半导体硅片的所谓倒装法封装, 在这种情况下也开始应用各向异性导

电性粘合剂。另外,在精密电子仪器领域,电路的高密度化正在发展,电极宽度和电极间隔变得极窄。

[0008] 类似本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂,在特开平 05-023558 号公报中作为薄层复合膜使用。

发明内容

[0009] 但是,上述的树脂封装系统、芯片焊接用导电性粘合剂、倒装法封装,存在和被粘合体的粘合力全面劣化这样的问题。另外,如上所述,在精密电子仪器领域中,电路的高密度化正在发展,电极宽度和电极间隔变得极窄,因此使用以往的环氧树脂系的电路连接用粘合剂的连接条件,存在发生配线脱落、剥离、位置错动等问题。再有,为了提高生产率,强烈要求向小于或等于 10 秒的连接时间的缩短化发展,低温快速固化性变得必不可少。

[0010] 本发明提供了粘合力优良的适合电路连接或者半导体封装用粘合剂的聚氨酯-酰亚胺树脂及使用该聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物。另外,本发明提供了具有能够进行优良的低温度连接、能够使连接时间的缩短化的粘合力的上述粘合剂组合物,及使用该组合物的电路连接用粘合剂组合物。此外,这些粘合剂组合物的连接可靠性也优良。

[0011] 权利要求 1 记载的发明提供了粘合性优良的聚氨酯-酰亚胺树脂。

[0012] 权利要求 2 记载的发明,除权利要求 1 记载的发明外,提供了容易得到的聚氨酯-酰亚胺树脂。

[0013] 权利要求 3 记载的发明,除权利要求 1 记载的发明外,提供了溶解性优良的聚氨酯-酰亚胺树脂。

[0014] 权利要求 4 记载的发明,除权利要求 1 记载的发明外,提供了溶解性优良的聚氨酯-酰亚胺树脂。

[0015] 权利要求 5 记载的发明,除权利要求 1 记载的发明外,提供了溶解性优良并且树脂的成形成容易的聚氨酯-酰亚胺树脂。

[0016] 权利要求 6 ~ 9 记载的发明提供了能够提高粘合可靠性的聚氨酯-酰亚胺树脂。

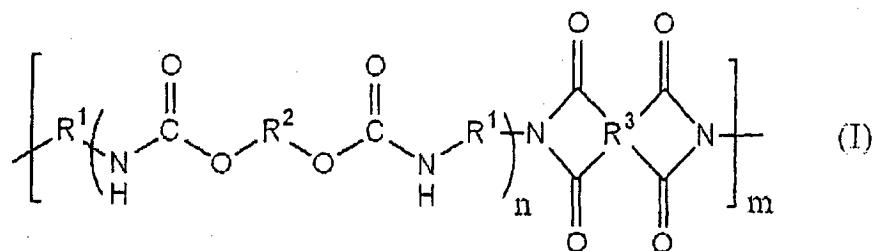
[0017] 权利要求 10 和 11 记载的发明提供了即使低温短时间也能够连接、而且粘合性优良的粘合剂组合物。

[0018] 权利要求 12 记载的发明提供了赋予各向异性导电性的粘合剂组合物。

[0019] 权利要求 13 记载的发明提供了连接可靠性优良的电路连接用粘合剂组合物。

[0020] 权利要求 1 记载的发明是以通式 (I) 表示的聚氨酯-酰亚胺树脂。

[0021]

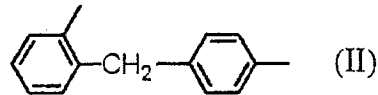


[0022] [式 (I) 中, R^1 是含有芳香族环或脂肪族环的二价有机基, R^2 是分子量为 100 ~ 10000 的二价有机基, R^3 是含有大于或等于 4 个碳的四价有机基, n 和 m 是 1 ~ 100 的整数。]

[0023] 权利要求 2 记载的发明是权利要求 1 记载的聚氨酯-酰亚胺树脂,其特征在於,其是用四羧酸二酐使由二异氰酸酯和二元醇得到的聚氨酯低聚物进行链延长后的嵌段共聚物。

[0024] 权利要求 3 记载的发明是权利要求 1 记载的聚氨酯-酰亚胺树脂,其中,在通式 (I) 中, R^1 的 10mol% ~ 100mol% 具有以通式 (II) 表示的结构。

[0025]



[0026] 权利要求 4 记载的发明是权利要求 1 记载的聚氨酯-酰亚胺树脂,其特征在於,在通式 (I) 中, R^2 的 10mol% ~ 100mol% 是由以通式 (III) 表示的重复单位构成的平均分子量为 100 ~ 10000 的二价有机基。

[0027] $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)-$ (III)

[0028] 权利要求 5 记载的发明是权利要求 1 记载的聚氨酯-酰亚胺树脂,其特征在於,平均分子量是 5000 ~ 500000,可溶于酮系溶剂。

[0029] 权利要求 6 记载的发明是粘合剂组合物,其特征在於,其含有聚氨酯-酰亚胺树脂和三维交联性树脂。

[0030] 权利要求 7 记载的发明是含有权利要求 1 记载的聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物。

[0031] 权利要求 8 记载的发明是权利要求 7 记载的粘合剂组合物,该粘合剂组合物还含有三维交联性树脂。

[0032] 权利要求 9 记载的发明是权利要求 6 ~ 8 中任一项记载的粘合剂组合物,其中,聚氨酯-酰亚胺树脂,是用四羧酸二酐使聚氨酯低聚物进行链延长后的嵌段共聚物。

[0033] 权利要求 10 记载的发明是权利要求 6 ~ 8 中任一项记载的粘合剂组合物,其中,三维交联性树脂至少是自由基聚合物,含有通过光照射或加热产生游离自由基的固化剂。

[0034] 权利要求 11 记载的发明是权利要求 6 ~ 8 中任一项记载的粘合剂组合物,其特征在於,三维交联性树脂至少是环氧树脂,含有潜在性固化剂。

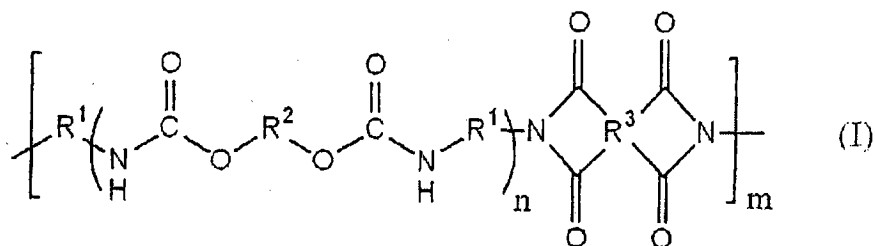
[0035] 权利要求 12 记载的发明是权利要求 6 ~ 11 中的任一项记载的粘合剂组合物,该粘合剂组合物还含有导电粒子。

[0036] 权利要求 13 记载的发明是电路连接用粘合剂组合物,其在电路连接用部件中使用权利要求 6 ~ 12 中的任一项记载的粘合剂组合物。

具体实施方式

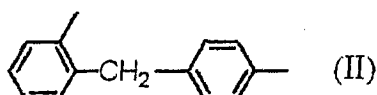
[0037] 本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂是以通式 (I) 表示的聚氨酯-酰亚胺树脂。在通式 (I) 中, R^1 是含有芳香族环或脂肪族环的二价有机基, R^2 是分子量为 100 ~ 10000 的二价有机基, R^3 是含有大于或等于 4 个碳的四价有机基, n 和 m 是 1 ~ 100 的整数。

[0038]



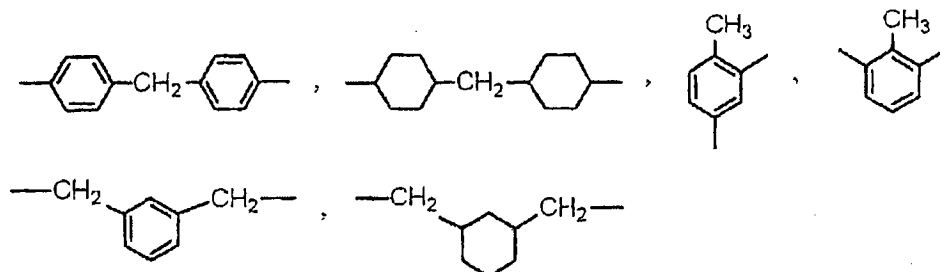
[0039] 通式 (I) 中的 R^1 表示的含有芳香族环或者脂肪族环的二价有机基是二异氰酸酯残基, 优先选择含有 10mol% ~ 100mol% 以通式 (II)

[0040]



[0041] 表示的结构, 作为剩余的二异氰酸酯基, 可举出

[0042]



[0043] 等, 这些可以使用 1 种或者组合大于或等于 2 种使用。

[0044] 以通式 (I) 中的 R^2 表示的分子量为 100 ~ 10000 的二价有机基是二元醇残基, 优先选择含有 10mol% ~ 100mol% 的以通式 (III)

[0045] $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)-$ (III)

[0046] 表示的重复单位构成的结构, 作为剩余的二元醇残基, 可举出具有

[0047] $-(CH_2-CH(CH_3)-O)-$ 、

[0048] $-(CH_2-CH_2-O)-$ 、

[0049] $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)-$ 、

[0050] $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_a-(CH_2-CH_2-O)_b-$ ($a/b = 9 \sim 1/1 \sim 9$ mol% 的共聚物)、

[0051] $-[CO-(CH_2)_4-CO-O-(CH_2)_2-O]-$ 、

[0052] $-[CO-(CH_2)_4-CO-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O]-$ 、

[0053] $-[CO-(CH_2)_4-CO-O-CH_2-CH(CH_3)-O]-$ 、

[0054] $-[CO-(CH_2)_4-CO-O-(CH_2)_4-O]-$ 、

[0055] $-[CO-(CH_2)_4-CO-O-(CH_2)_6-O]-$ 、

[0056] $-[CO-(CH_2)_4-CO-O-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-O]-$ 、

[0057] $-[CO-(CH_2)_8-CO-O-(CH_2)_6-O]-$ 、

[0058] $-[CO-(CH_2)_5-O]-$ 、

[0059] $-[CO-O-(CH_2)_6-O]-$ 、

[0060] $-R^4-(Si(CH_3)_2-O)-R^4-$ (R^4 是碳原子数为 1 ~ 10 的有机基) 等重复单位的残基。这

3-二羧苯基)甲烷二无水物、双(3,4-二羧苯基)甲烷二无水物、双(3,4-二羧苯基)砜二无水物、3,4,9,10-萘四羧酸二酐、双(3,4-二羧苯基)醚无水物、苯-1,2,3,4-四羧酸二酐、3,4,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,2',3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、菲-1,8,9,10-四羧酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四羧酸二酐、噁吩-2,3,4,5-四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐、3,4,3',4'-联苯四羧酸二酐、2,3,2',3'-联苯四羧酸二酐、双(3,4-二羧苯基)二甲基硅烷二无水物、双(3,4-二羧苯基)甲基硅烷二无水物、双(3,4-二羧苯基)二苯基硅烷二无水物、1,4-双(3,4-二羧苯基二甲基甲硅烷基)苯二无水物、1,3-双(3,4-二羧苯基)-1,1,3,3-四甲基二环己烷二无水物、对苯双(偏苯三酸一酯酸酐)、乙烯四甲酸二酐、1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐、十氢化萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氢化萘-1,2,5,6-四羧酸二酐、环戊烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、吡咯烷-2,3,4,5-四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、双(外-双环[2,2,1]庚烷-2,3-二羧酸酐)砜、双环(2,2,2)-辛(7)-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二无水物、2,2-双[4-(3,4-二羧苯氧基)苯基]六氟丙烷二无水物、4,4'-双(3,4-二羧苯氧基)二苯硫化物二无水物、1,4-双(2-羟基六氟异丙基)苯双(偏苯三酸酐)、1,3-双(2-羟基六氟异丙基)苯双(偏苯三酸酐)、5-(2,5-二氧化四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、四氢呋喃-2,3,4,5-四羧酸二酐等。这些可以单独使用或者可以并用。

[0069] 本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂,可以用溶液聚合法等通常的方法合成。例如,在溶液聚合法的情况下,在能溶解生成的聚氨酯-酰亚胺树脂的溶剂例如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等中溶解二异氰酸酯和二元醇,在70℃~180℃反应1小时~5小时,来合成聚氨酯低聚物,再添加四羧酸二酐在70℃~180℃反应1小时至10小时,得到聚氨酯-酰亚胺树脂的NMP溶液。另外,根据情况,再添加一价的醇、肟、胺、异氰酸酯、酸酐等继续发生反应,也能够修饰聚氨酯-酰亚胺树脂的末端。再者,在合成时,作为催化剂也可以使用水、醇、叔胺等。

[0070] 根据目的,所得到的聚氨酯-酰亚胺树脂溶液,也可以借助利用水的再沉淀法等使聚氨酯-酰亚胺树脂分离。

[0071] 构成聚氨酯低聚物的二异氰酸酯和二元醇的组成比,相对于1.0份二异氰酸酯,优先选择二元醇成分是0.1mol%~1.0mol%。构成聚氨酯-酰亚胺树脂的聚氨酯低聚物和四羧酸二酐的组成比,相对于1.0份聚氨酯低聚物,优先选择四羧酸二酐是0.1mol%~2.0mol%。

[0072] 本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂,以对粘合剂赋予强韧性等为目的,使用以四氢呋喃作为溶剂的凝胶渗透色谱法测定的标准聚苯乙烯换算值的平均分子量较好是5000~500000,更好是10000~300000,最好是10000~100000。在平均分子量不到5000时,树脂的强度低,如果超过500000,则树脂的溶解性就不好。

[0073] 本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂,优先选择能够溶解于酮系溶剂的聚氨酯-酰亚胺树脂,作为酮系溶剂,可举出丙酮、甲基乙基甲酮、2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、甲基异丁基甲酮、2-庚酮、4-庚酮、二异丁基甲酮、己二酮、异亚丙基丙酮、二异亚丙基丙酮、异氟尔酮、环

己酮、甲基环己酮、苯乙酮、樟脑等。其中尤其丙酮或者甲基乙基甲酮沸点低，溶剂容易去除，因此优先选择。

[0074] 以上说明的本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂，例如在半导体或者液晶显示器等显示系统中，能够作为半导体器件的封装或者电路连接用等粘合剂使用。

[0075] 本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂，其单独的粘合性优良，但还以提高连接可靠性为目的，优先选择组合三维交联性树脂和固化剂使用。

[0076] 在本发明中使用的三维交联性树脂，可举出环氧树脂、氰酸酯树脂、酰亚胺系树脂、自由基聚合物质丙烯酸酯·甲基丙烯酸酯·马来酰亚胺化合物等。它们和固化剂一起使用。其中特别最好是含有环氧树脂及其潜在性固化剂的组合物。另外，三维交联性树脂是自由基聚合物质，最好是含有通过光照射或者加热而产生游离自由基的固化剂的组合物。在环氧树脂的场合，作为固化剂可以使用公知的咪唑系，胍系，三氟化硼-胺络合物，铊盐，胺、酰亚胺，多胺的盐，双氰胺等的固化剂或其混合物。作为环氧树脂，单独使用或者混合使用由双酚 A、双酚 F、双酚 S、双酚 D 等衍生的双酚型环氧树脂，由酚醛线型树脂、甲酚线型酚醛树脂衍生的环氧酚醛线型树脂，具有萘骨架的萘系环氧树脂，缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油醚型环氧树脂、联苯·脂环式等的其 1 分子内具有大于或等于 2 个缩水甘油基的各种环氧树脂，其他的公知环氧树脂。这些环氧树脂中，为了防止电迁移腐蚀或金属导体电路的腐蚀，优先使用将杂质离子碱金属离子、碱土金属离子、卤素离子、尤其氯离子或水解性氯等减低到低于或等于 300ppm 的高纯度品。

[0077] 作为环氧树脂的固化剂，可以使用公知的咪唑系，胍系，三氟化硼-胺络合物，铊盐，胺、酰亚胺，多胺的盐，双氰胺等的固化剂或其混合物，优先选择潜在性固化剂。用聚氨酯系、聚酯系的高分子物质被覆这些固化剂而形成微胶囊化的固化剂，由于延长可使用时间，因而优先选择。

[0078] 作为氰酸酯树脂，可举出双(4-氰酰苯)乙烷、2,2-双(4-氰酰苯)丙烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-氰酰苯)甲烷、2,2-双(4-氰酰苯)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、 α, α' -双(4-氰酰苯)间二异丙基苯、苯酚加成二环戊二烯聚合物的氰酸酯化合物等，单独使用或者混合使用它们的预聚物。尤其其中，2,2-双(4-氰酰苯基)丙烷和 2,2-双(3,5-二甲基-4-氰酰苯基)甲烷等，由于固化物的介电特性特别优良，因此优先选择。作为氰酸酯树脂的固化剂，使用金属系反应催化剂类，使用锰、铁、钴、镍、铜、锌等金属催化剂类。具体地说，作为 2-乙基己酸盐、环烷酸盐等有机金属盐化合物和乙酰丙酮络合物等有机金属络合物使用。

[0079] 金属系反应催化剂的配合量，相对于氰酸酯类化合物，较好是 1ppm ~ 3000ppm，更好是 1ppm ~ 1000ppm，最好是 2ppm ~ 300ppm。在金属系反应催化剂的配合量不到 1ppm 时，存在反应性和固化性变得不充分的倾向，如果超过 3000ppm，反应的控制就变得困难，不能限制固化过快的倾向。

[0080] 本发明中使用的自由基聚合物质(自由基聚合性化合物)是具有通过自由基聚合的官能团的化合物，有(甲基)丙烯酸酯树脂、马来酰亚胺树脂、柠康酰亚胺树脂、桥亚甲基四氢化邻苯二甲酰亚胺(ナジイミド)树脂等，可以混合大于或等于 2 种使用。另外自由基聚合性化合物在单体、低聚物的任何状态都能够使用，也可以混合单体和低聚物使用。这里(甲基)丙烯酸酯树脂表示丙烯酸酯树脂、甲基丙烯酸酯树脂(以下相同)。

[0081] 作为(甲基)丙烯酸酯树脂,是使(甲基)丙烯酸酯进行自由基聚合而得到的。作为(甲基)丙烯酸酯,有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇四(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-1,3-二丙烯酰氧基丙烷、2,2-双[4-(丙烯酰氧基甲氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯基]丙烷、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯三癸烯基(トリデカニル)(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性二丙烯酸酯等,这些可以单独使用1种或者混合大于或等于2种使用。另外,根据需要,在不损害固化性的范围也可以使用氢醌、甲醚氢醌等的自由基聚合抑制剂。

[0082] 再有,在使用具有磷酸酯结构的自由基聚合性物质的情况下,能够提高对金属等无机物的粘合力。具有磷酸酯结构的自由基聚合性物质的使用量是0.1重量份数~10重量份数,最好是0.5重量份数~5重量份数。具有磷酸酯结构的自由基聚合性物质是作为无水磷酸和(甲基)丙烯酸2-羟乙酯的反应生成物而得到的。具体地说,具有单(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酸性磷酸酯、二(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酸性磷酸酯等,可以单独使用也可以混合使用。

[0083] 作为马来酰亚胺树脂,其是分子中具有至少一个马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂。例如可举出苯基马来酰亚胺、1-甲基-2,4-双马来酰亚胺苯、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-对亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-4,4-亚联苯基双马来酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二甲基亚联苯基)双马来酰亚胺、N,N',4,4-(3,3-二甲基二苯基甲烷)双马来酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二乙基二苯基甲烷)双马来酰亚胺、N,N'-4,4-二苯基甲烷双马来酰亚胺、N,N'-4,4-二苯基丙烷双马来酰亚胺、N,N'-4,4-二苯醚双马来酰亚胺、N,N'-4,4-二苯砜双马来酰亚胺、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、2,2-双(3-叔丁基-3,4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、1,1-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)癸烷、4,4'-环亚己基-双(1-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯氧基)-2-环己基苯、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)六氟丙烷等。这些可以单独使用,也可以混合大于或等于2种使用。

[0084] 作为柠康酰亚胺树脂,其是使分子中具有至少一个柠康酰亚胺基的柠康酰亚胺化合物聚合后的树脂。作为柠康酰亚胺化合物,例如可举出苯基柠康酰亚胺、1-甲基-2,4-双柠康酰亚胺苯、N,N'-间亚苯基双柠康酰亚胺、N,N'-对亚苯基双柠康酰亚胺、N,N'-4,4-联亚苯基双柠康酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二甲基联亚苯基)双柠康酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二甲基二苯基甲烷)双柠康酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二乙基二苯基甲烷)双柠康酰亚胺、N,N'-4,4-二苯基甲烷双柠康酰亚胺、N,N'-4,4-二苯基丙烷双柠康酰亚胺、N,N'-4,4-二苯醚双柠康酰亚胺、N,N'-4,4-二苯砜双柠康酰亚胺、2,2-双(4-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、2,2-双(3-叔丁基-3,4-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、1,1-双(4-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯基)癸烷、4,4'-环亚己基-双(1-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯氧基)-2-环己基苯、2,2-双(4-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯基)六氟丙烷等。这些可以单独使用,也可以混合大于或等于2种使用。

[0085] 作为桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酰亚胺树脂,其是使分子中具有至少一个桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酰亚胺基的桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酰亚胺化合物聚合后的树脂。

作为桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺化合物,例如可举出苯基桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、1-甲基-2,4-双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、N,N'-间亚苯基双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、N,N'-对亚苯基双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、N,N'-4,4-联亚苯基双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二甲基联亚苯基)双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二甲基二苯基甲烷)双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二乙基二苯基甲烷)双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、N,N'-4,4-二苯基甲烷双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、N,N'-4,4-二苯基丙烷双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、N,N'-4,4-二苯基醚双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、N,N'-4,4-二苯基砜双桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺、2,2-双(4-(4-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺苯氧基)苯基)丙烷、2,2-双(3-叔丁基-3,4-(4-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺苯氧基)苯基)丙烷、1,1-双(4-(4-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺苯氧基)苯基)癸烷、4,4'-环亚己基-双(1-(4-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺苯氧基)苯氧基)-2-环己基苯、2,2-双(4-(4-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐亚胺苯氧基)苯基)六氟丙烷等。这些可以单独使用,也可以混合大于或等于2种使用。

[0086] 在使用上述自由基聚合性化合物的场合,使用通过光照射或者加热产生游离基的固化剂(聚合引发剂)。作为固化剂,只要是通过热或者光产生自由基的化合物即可,没有特别的限制,有过氧化物、偶氮化合物等,考虑作为目的的连接温度、连接时间、保存稳定性等而适宜地选择,但从高反应性和保存稳定性方面考虑,优先选择半衰期10小时的温度是高于或等于40℃、而且半衰期1分钟的温度是低于或等于180℃的有机过氧化物,特别优先选择半衰期10小时的温度是高于或等于50℃、而且半衰期1分钟的温度是低于或等于170℃的有机过氧化物。在连接时间规定为10秒的情况下,为了得到充分的反应率,固化剂的配合量,较好是1重量%~20重量%,特别最好是2重量%~15重量%。作为在本发明中使用的有机过氧化物的具体的化合物,可以从二酰基过氧化物、过氧二碳酸酯、过氧酯、过氧化缩酮、二烷基过氧化物、过氧化氢、甲硅烷基过氧化物等中选定。过氧酯、二烷基过氧化物、过氧化氢、甲硅烷基过氧化物,因为引发剂中的氯离子或有机酸小于或等于5000ppm,在加热分解后产生的有机酸少,能够抑制用金属等形成的电路部件的连接端子的腐蚀,所以是特别优先选择的。

[0087] 作为二酰基过氧化物类,可举出异丁基过氧化物、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过氧化3,5,5-三甲基己酰、过氧化辛酰、过氧化月桂酰、过氧化硬脂酰、过氧化琥珀酰、苯甲酰过氧甲苯、过氧化苯甲酰等。

[0088] 作为过氧二碳酸酯类,可举出二正丙基过氧二碳酸酯、二异丙基过氧二碳酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯、二(2-乙氧基甲氧基过氧)二碳酸酯、二(2-乙基己基过氧)二碳酸酯、二甲氧基丁基二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧丁基过氧)二碳酸酯等。

[0089] 作为过氧酯类,可举出枯烯基过氧新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧新癸酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧新癸酸酯、过氧新癸酸叔己酯、过氧特戊酸叔丁酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧-2-乙基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、1-环己基-1-甲基乙基过氧-2-乙基己酸酯、叔己基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧异丁酸酯、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、叔己基过氧化异丙基一碳酸酯、

叔丁基过氧-3,5,5-三甲基己酸酯、过月桂酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(间甲苯酰基过氧)己烷、叔丁基过氧异丙基-碳酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己基-碳酸酯、过苯甲酸叔己酯、过乙酸叔丁酯等。

[0090] 作为过氧缩酮类,可举出1,1-双(叔己基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-(叔丁基过氧)环十二烷、2,2-双(叔丁基过氧)癸烷等。

[0091] 作为二烷基过氧化物类,可举出 α, α' -双(叔丁基过氧)二异丙基苯、二枯烯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、叔丁基枯烯基过氧化物等。

[0092] 作为过氧化氢类,可举出氢过氧化二异丙苯、氢过氧化枯烯等。

[0093] 作为甲硅烷基过氧化物类,可举出叔丁基三甲基甲硅烷基过氧化物、双(叔丁基)二甲基甲硅烷基过氧化物、叔丁基三乙基甲硅烷基过氧化物、双(叔丁基)二乙基甲硅烷基过氧化物、三(叔丁基)乙基甲硅烷基过氧化物、叔丁基三烯丙基甲硅烷基过氧化物、双(叔丁基)二烯丙基甲硅烷基过氧化物、三(叔丁基)烯丙基甲硅烷基过氧化物等。

[0094] 在被粘合体是例如金属制的电路部件的连接端子的场合,为了抑制其腐蚀,优先选择在固化剂中含有的氯离子和有机酸是小于或等于5000ppm,而且更优先选择在加热分解后产生的有机酸少的固化剂。另外,从提高所制作的被粘合体的稳定性来考虑,优先选择在室温(25℃)、常压下24小时的开放放置后,具有大于或等于20重量%的重量保持率。这些固化剂可以适宜地混合使用。

[0095] 产生这些游离自由基的固化剂可以单独或者混合使用,也可以混合分解促进剂、抑制剂等使用。

[0096] 另外,用聚氨酯系、聚酯系的高分子物质等被覆这些固化剂而形成微胶囊化的固化剂,由于延长可使用时间,因此优先选择。

[0097] 本发明的粘合剂组合物,为了提高粘合性、赋予固化时的应力缓和性,也可以并用聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩甲醛树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、二甲苯树脂、苯氧基树脂、聚氨酯树脂、脲树脂等、丙烯酸橡胶等的高分子成分。这些高分子成分优先选择分子量是10000~10000000。

[0098] 本发明中使用的导电粒子,只要具有能够得到电连接的导电性即可,没有特别的限制,有Au、Ag、Ni、Cu、Co、软焊条等的金属粒子或碳等。另外,也可以使用上述金属导电物质被覆非导电性的玻璃、陶瓷、塑料等而成的导电粒子。此时,为了得到充分的导电性,优先选择被覆的金属层的厚度是大于或等于100Å。相对粘合剂成分,导电粒子在0.1体积%~30体积%的范围内使用,最好可以在0.1体积%~20体积%的范围内使用。

[0099] 本发明的粘合剂组合物,由通式(I)表示的结构构成的聚氨酯-酰亚胺树脂(A)和三维交联性树脂(B)的配合比,按重量份数以(A):(B)=1:99~99:1可以使用,最好是10:90~90:10。

[0100] 在使用聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物中,以流动性或物性的提高,或者以附加导电性、各向异性导电性、热传导性的性能为目的,可以添加填料或粒子再使用。作为这样的填料或粒子,可以是二氧化硅、三氧化二锑、金、银、铜、镍、铝、不锈钢、碳、陶瓷、或者以上述金属、非导电性的玻璃、陶瓷、塑料等作为核在该核上被覆上述金属或碳而成的填料或粒子。填料或粒子的使用量没有特别的限制,相对100体积%含有聚氨酯-酰亚胺树脂

的粘合剂组合物,优先选择 0.1 ~ 50 体积%。

[0101] 含有本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物,以提高粘合力 and 粘合剂的物性为目的,可以适宜地添加各种聚合物。所使用的聚合物不受特别的限制。作为这样的聚合物,可以使用双酚 A 型苯氧基树脂或双酚 F 型苯氧基树脂、双酚 A · 双酚 F 共聚型苯氧基树脂等通用的苯氧基树脂类、聚甲基丙烯酸酯类、聚丙烯酸酯类、聚酰亚胺类、聚氨酯类、聚酯类、聚乙烯醇缩丁醛类、SBS 及其环氧改性体、SEBS 及其改性体等。这些可以单独使用,或者混合大于或等于 2 种使用。而且,在这些聚合物中还可以含有硅氧烷键或氟取代基。这些聚合物,如果混合的树脂之间完全相互溶解,或者发生微相分离而成白浊状态,就能够适合作为粘合剂组合物使用。上述聚合物的分子量,不受特别的限制,作为一般的平均分子量更好是 5000 ~ 150000,特别最好是 10000 ~ 80000。在该值不到 5000 时,有粘合剂的物理性能降低的倾向,而且,如果超过 150000,则有和其他的成分的相溶性变差的倾向。使用量,相对于 100 重量份数含有聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物,优先选择是 20 重量份数 ~ 320 重量份数。在该使用量不到 20 重量份数或者超过 320 重量份数时,有流动性和粘性降低的倾向。

[0102] 含有本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物,也可以适宜地添加软化剂、促进剂、抗老化剂、着色剂、阻燃剂、偶合剂。

[0103] 含有本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物,在常温(25℃)是液状的情况下,可以以糊状使用。在室温是固体的情况下,除了加热使用外,也可以使用溶剂进行糊化。作为能够使用的溶剂,只要没有和粘合剂组合物及添加剂的反应性,而且显示充分的溶解性的溶剂,就不作特别的限制,优先选择常压(大气压)下的沸点是 50℃ ~ 150℃ 的溶剂。另外,在沸点是低于或等于 50℃ 时,如果在室温放置,就有挥发的担忧,因而开放系统下的使用受到限制。另外,沸点如果高于或等于 150℃,就难以使溶剂挥发,而存在对粘合后的可靠性带来恶劣影响的担忧。

[0104] 含有本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物,也可以制成薄膜状使用。根据需要在粘合剂组合物中加入溶剂等形成溶液,将该溶液涂布在氟树脂薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、离型纸等的剥离性基材上,或者使无纺布等基材含浸上述溶液而载置在剥离性基材上,去除溶剂等而能够作为薄膜使用。如果以薄膜的形状使用,从操作性等方面考虑,是更方便的。

[0105] 含有本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物,能够作为热膨胀系数不同的不同种类的被粘合体的粘合剂使用。具体地说,能够作为银糊、银薄膜、以各向异性导电粘合剂等为代表的电路连接材料、CSP 用弹性体、CSP 用内衬填充材、LOC 胶带、以芯片焊接用粘结材等为代表的半导体器件粘合剂使用。

[0106] 优先选择使用本发明的粘合剂组合物用于电路连接用部件。电路连接用部件由基板和电极构成。作为基板,只要是形成以电连接作为必需的电极的基板,就没有特别的限制,有通过 ITO(铟锡氧化物)等形成用于液晶显示器的电极的玻璃或者塑料基板、印刷配线板、陶瓷配线板、挠性印刷配线板、半导体硅片等,根据需要进行组合使用。

[0107] 作为连接时的条件,没有特别的限制,连接温度是 90℃ ~ 250℃,连接时间是 1 秒 ~ 10 分钟,根据使用用途、粘合剂、基板适宜地选择,根据需要也可以进行后固化。另外,尽管连接时通过加热加压进行,但根据需要也可以使用热以外的能,例如光、超声波、电磁

波等。

[0108] 在本发明的电路连接用粘合剂组合物中也可以适宜地添加填充剂、软化剂、促进剂、抗老化剂、着色剂、阻燃剂、偶合剂、萘烯系树脂等的增粘剂。

[0109] 实施例

[0110] 以下,根据实施例具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的限制。

[0111] 实施例 1

[0112] 在 1-甲基-2-吡咯烷酮中,在氮气气氛下、在 100℃使二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (1.0mol)、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯 (1.0mol) 和平均分子量为 1000 的聚丁二醇 (0.8mol) 反应 1 小时,再向其中添加 4,4'-羟苯二甲酸酐 (1.0mol)、三乙胺和 1-甲基-2-吡咯烷酮,再在 100℃搅拌 3 小时。再添加苄醇,在 100℃搅拌 1 小时,结束反应。将得到的溶液放入激烈搅拌的水中,过滤沉淀物,在真空中,在 80℃干燥 8 小时,得到聚氨酯-酰亚胺树脂 PUI-1。用 GPC(凝胶渗透色谱法)测定得到的聚氨酯-酰亚胺树脂的结果,按聚苯乙烯换算, $M_w = 51000$, $M_n = 22000$ 。另外,该聚氨酯-酰亚胺树脂以固体成分含量 40 重量%可溶于甲基乙基甲酮中。

[0113] 使得到的聚氨酯-酰亚胺树脂以固体成分浓度 40 重量%溶解在甲基乙基甲酮中,按固体重量比以表 1 所示配合氨基甲酸酯丙烯酸酯(U-108,新中村化学工业株式会社制商品名)、作为固化剂的 1,1-双(叔己基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷(パ-ヘキサ TMH,日本油脂株式会社制商品名),再配合分散 1.5 体积%的导电粒子,该导电粒子是在以聚苯乙烯为核的粒子表面设置厚 0.2 μm 的镍层,在该镍层的外侧设置厚 0.2 μm 的金属层而成的平均粒径为 5 μm 、比重为 2.5 的导电粒子。使用涂装装置涂布在厚 80 μm 的氟树脂薄膜上,通过 70℃、10 分钟热风干燥,得到粘合剂层的厚度为 20 μm 的薄膜状粘合剂。

[0114] 实施例 2

[0115] 将 PUI-1 的二元醇成分变成平均分子量为 2000 的聚(碳酸六亚甲酯),和实施例 1 相同地合成,得到 PUI-2。用 GPC 测定的结果,按聚苯乙烯换算, $M_w = 55000$, $M_n = 25000$ 。

[0116] 使该 PUI-2 和实施例 1 相同地按照表 1 的配合,得到粘合剂层的厚度为 20 μm 的薄膜状粘合剂。

[0117] 实施例 3

[0118] 将 PUI-1 的二元醇成分变成平均分子量为 1000 的聚丁二醇 (0.4mol)、平均分子量为 2000 的聚(碳酸六亚甲酯) (0.4mol),和实施例 1 相同地合成,得到 PUI-3。用 GPC 测定的结果,按聚苯乙烯换算, $M_w = 55000$, $M_n = 25000$ 。另外,该聚氨酯酰亚胺树脂以固体成分含量 40 重量%可溶于甲基乙基甲酮中。

[0119] 使该 PUI-3 和实施例 1 相同地按照表 1 的配合,得到粘合剂层的厚度为 20 μm 的薄膜状粘合剂。

[0120] 对比例 1

[0121] 代替 PUI-1 使用苯氧基树脂(PKHC,ユニオンカーバイド公司制商品名,平均分子量 45000,甲基乙基甲酮溶液(固体成分含量 40 重量%)),和实施例 1 同样地得到薄膜状粘合剂。

[0122] 对比例 2

[0123] 代替 PUI-1 使用聚乙烯醇缩丁醛树脂(3000K,电气化学工业株式会社制商品名,

平均聚合度 800, 甲基乙基甲酮溶液 (固体成分含量 40 重量%) , 和实施例 1 同样地得到薄膜状粘合剂。

[0124] 粘合强度的测定

[0125] 使用由上述制造方法得到的薄膜状粘合剂, 将利用蒸镀在 40 μm 的聚酰亚胺薄膜上形成有线宽 50 μm 、间距 100 μm 、厚 10 μm 的铜电路 500 条的 2 层挠性印刷电路板 (FPC) 和已形成有 0.2 μm 的氧化铟锡 (ITO) 薄层的玻璃 (厚 1.1mm、表面电阻 20 Ω/\square), 使用热压接装置 (加热方式: 恒定加热型 (コンスタントヒート), 东レエンジニアリング株式会社制), 在 170 $^{\circ}\text{C}$ 、以 3MPa 进行 20 秒的加热加压, 全部宽 2mm 进行连接, 制成连接体。

[0126] 以 JIS-Z0237 标准用 90 度剥离法测定所得到的连接体的粘合强度, 进行评价。这里, 粘合强度的测定装置采用东洋ボルドウイン株式会社制テンシロン UTM-4 (剥离速度 50mm/min, 25 $^{\circ}\text{C}$)。

[0127] 汇总以上进行的测定结果示于表 1 中。

[0128] 表 1

[0129]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2
PUI-1	80				
PUI-2		80			
PUI-3			80		
PKHC				80	
3000K					80
U-108	20	20	20	20	20
TMN	3	3	3	3	3
粘合强度 (N/m)	580	500	600	100	150

[0130] 使用本发明的通式 (I) 表示的聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物的实施例 1 ~ 3, 粘合强度高。与此相反, 使用苯氧基树脂的对比例 1、使用聚乙烯醇缩丁醛树脂的对比例 2, 粘合强度劣化。

[0131] 同样地, 在三维交联性树脂中含有环氧树脂和潜在性固化剂, 也得到同样的效果。

[0132] 综上所述, 本发明的聚氨酯-酰亚胺树脂及含有该聚氨酯-酰亚胺树脂的粘合剂组合物适合于粘合力优良的电路连接或者半导体封装用粘合剂。另外, 按照本发明, 能够提供可以低温连接、使连接时间缩短化的, 即使在由电路的高密度化引起的电极宽度、电极间隔变窄的情况下也具有能够应对的粘合力优良的特性的粘合剂组合物, 以及使用该粘合剂组合物的电路连接用粘合剂组合物, 这些粘合剂组合物的连接可靠性也优良。