



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99103372.8

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1146647C

[22] 申请日 1999.3.18 [21] 申请号 99103372.8

[30] 优先权

[32] 1998.3.18 [33] JP [31] 68530/1998

[32] 1998.5.22 [33] JP [31] 141471/1998

[32] 1998.10.13 [33] JP [31] 291101/1998

[32] 1998.12.14 [33] JP [31] 354953/1998

[71] 专利权人 住友电木株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 宫本哲也 川田政和

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

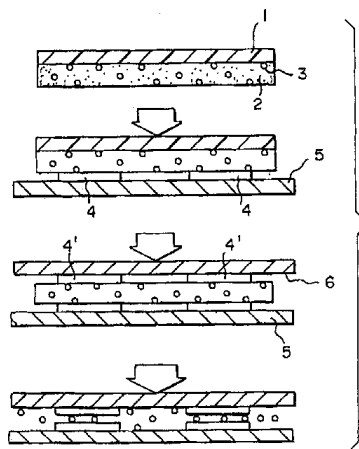
代理人 丁业平 王达佐

权利要求书 5 页 说明书 27 页 附图 1 页

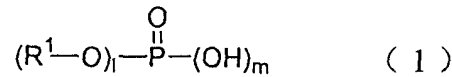
[54] 发明名称 各向异性导电粘合剂、其制法和使
用该粘合剂的电子装置

[57] 摘要

一种各向异性导电粘合剂包含分散在树脂复合物中的导电颗粒，其中该树脂复合物包含自由基聚合反应树脂(A)、有机过氧化物(B)、热塑弹性体(C)和磷酸酯(D)。该树脂复合物还可包含由结构式(2)或(3)表示的环氧硅烷偶联剂(E)。在自由基聚合反应树脂(A)、热塑弹性体(C)、磷酸酯(D)和环氧硅烷偶联剂(E)进行反应之后，将树脂复合物与其它组分混合。也可只将磷酸酯(D)和环氧硅烷偶联剂(E)进行预反应，然后将预反应产物与自由基聚合反应树脂(A)和热塑弹性体(C)进行反应，再加入其它组分。本发明各向异性导电粘合剂可用于电连接电子装置的电子或电气元件。



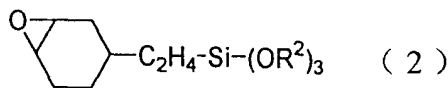
1. 一种包含分散在树脂复合物中的导电颗粒的各向异性导电粘合剂，其中所述树脂复合物包含自由基聚合反应树脂(A)、有机过氧化物
5 (B)、热塑弹性体(C)和由结构式(1)表示的磷酸酯(D)



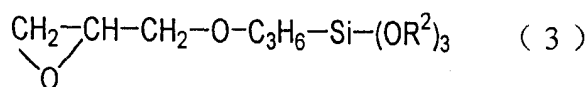
10 式中 R^1 为 $CH_2=CR_1CO(OR_2)_n$ ，其中 R_1 为 -H 或 - CH_3 ， R_2 为 - C_2H_4 -、
- C_3H_6 -、- $CH_2CH(CH_3)$ -、- C_4H_8 -、- C_5H_{10} -、- C_6H_{12} -或 - $C_2H_4-O-CO-C_5H_{10}$ -，
 n 为 1-10 的整数； l 为 1 或 2， m 为 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 所述的各向异性导电粘合剂，其中(A)、(B)、
15 (C)和(D)的重量份混合比为： $(D)/\{(A)+(B)+(C)\} \times 100 = (0.1-50)$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的各向异性导电粘合剂，其中所述树脂复
合物还包含由结构式(2)或(3)表示的环氧硅烷偶联剂(E)：



20



25 其中 R^2 为 - CH_3 或 - C_2H_5 。

4. 根据权利要求 3 所述的各向异性导电粘合剂，它是这样制成的：
首先，将所述自由基聚合反应树脂(A)、所述热塑弹性体(C)、所述磷酸
酯(D)和所述环氧硅烷偶联剂(E)进行反应，形成预反应产物，然后将所
述反应产物与粘合剂的其它组分进行混合。
30

5. 根据权利要求4所述的各向异性导电粘合剂, 其中: 所述自由基聚合反应树脂(A)、所述热塑弹性体(C)、所述磷酸酯(D)和所述环氧硅烷偶联剂(E)是在 0-50 °C 下进行反应的。

5 6. 根据权利要求3所述的各向异性导电粘合剂, 其中所述树脂组分是这样制备的: 在 0-50 °C 下, 使所述磷酸酯(D)和所述环氧硅烷偶联剂(E)反应形成第一反应产物, 将所述第一反应产物与所述自由基聚合反应树脂(A)和所述热塑弹性体(C)反应形成第二反应产物, 然后再将所述第二反应产物与其它组分进行混合。

10

7. 根据权利要求3所述的各向异性导电粘合剂, 其中: (A)、(B)、(C)、(D)和(E)的重量份混合比为: $\{(D)+(E)\}/\{(A)+(B)+(C)\} \times 100 = (0.1-20)$ 。

15

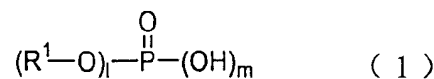
8. 根据权利要求3所述的各向异性导电粘合剂, 其中: 所述磷酸酯(D)和所述环氧硅烷偶联剂(E)的重量份混合比为: (D)/(E)=90/10-10/90。

20

9. 一种制备包含分散在树脂复合物中的导电颗粒的各向异性导电粘合剂的方法, 该方法包括

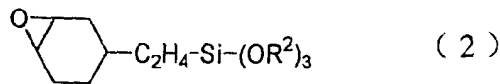
将自由基聚合反应树脂(A)、热塑弹性体(C)、由结构式(1)表示的磷酸酯(D)和由结构式(2)或(3)表示的环氧硅烷偶联剂(E) 进行反应, 形成预反应产物:

25

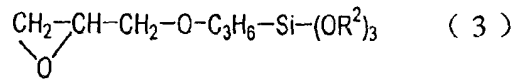


30

式(1)中 R^1 为 $CH_2=CR_1CO(OR_2)_n$, 其中 R_1 为 -H 或 -CH₃, R_2 为 -C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-、-C₅H₁₀-、-C₆H₁₂-或 -C₂H₄-O-CO-C₅H₁₀-, n 为 1-10 的整数; l 为 1 或 2, m 为 1 或 2,



5



式(2)、(3)中 R^2 为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{C}_2\text{H}_5$;

然后, 将所述反应产物与有机过氧化物(B)和所述导电颗粒进行混
10 合。

10 . 根据权利要求 9 所述的各向异性导电粘合剂的制备方法, 其中: 所述自由基聚合反应树脂(A)、所述热塑弹性体(C)、所述磷酸酯(D)和所述环氧硅烷偶联剂(E)是在 $0\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行反应的。

15

11 . 根据权利要求 9 所述的各向异性导电粘合剂的制备方法, 其中(A)、(B)、(C)和(D)的重量份混合比为: $(D)/\{(A)+(B)+(C)\} \times 100 = (0.1\text{-}50)$ 。

20

12 . 根据权利要求 9 所述的各向异性导电粘合剂的制备方法, 其中: (A)、(B)、(C)、(D)和(E)的重量份混合比为:
 $\{(D)+(E)\}/\{(A)+(B)+(C)\} \times 100 = (0.1\text{-}20)$ 。

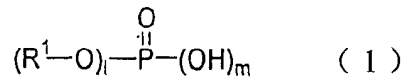
25

13 . 根据权利要求 9 所述的各向异性导电粘合剂的制备方法, 其中: 所述磷酸酯(D)和所述环氧硅烷偶联剂(E)的重量份混合比为:
 $(D)/(E)=90/10\text{-}10/90$ 。

30

14 . 一种制备包含分散在树脂复合物中的导电颗粒的各向异性导电粘合剂的方法, 该方法包括
将由结构式(1)表示的磷酸酯(D)和由结构式(2)或(3)表示的环氧硅

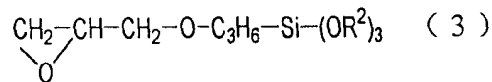
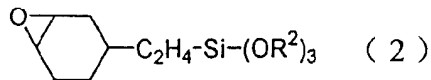
烷偶联剂(E)进行反应, 形成第一反应产物:



5

式(1)中 R^1 为 $CH_2=CR_1CO(OR_2)_n$, 其中 R_1 为 $-H$ 或 $-CH_3$, R_2 为 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_5H_{10}-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 或 $-C_2H_4-O-CO-C_5H_{10}-$, n 为 1-10 的整数; l 为 1 或 2, m 为 1 或 2;

10



15

式(2)、(3)中 R^2 为 $-CH_3$ 或 $-C_2H_5$;

将所述第一反应产物与自由基聚合反应树脂(A)和热塑弹性体(C)进行反应, 形成第二反应产物;

然后, 将所述第二反应产物与有机过氧化物(B)和所述导电颗粒进行混合。

20

15. 根据权利要求 14 所述的各向异性导电粘合剂的制备方法, 其中: 所述磷酸酯(D)和所述环氧硅烷偶联剂(E)是在 $0-50^\circ\text{C}$ 下进行反应的。

25

16. 根据权利要求 14 所述的各向异性导电粘合剂的制备方法, 其中(A)、(B)、(C)和(D)的重量份混合比为: $(D)/\{(A)+(B)+(C)\} \times 100 = (0.1-50)$ 。

30

17. 根据权利要求 14 所述的各向异性导电粘合剂的制备方法, 其中: (A)、(B)、(C)、(D)和(E)的重量份混合比为:

$$\{(D)+(E)\}/\{(A)+(B)+(C)\} \times 100 = (0.1-20)。$$

18. 根据权利要求 14 所述的各向异性导电粘合剂的制备方法，其中：所述磷酸酯(D)和所述环氧硅烷偶联剂(E)的重量份混合比为：

5 (D)/(E)=90/10-10/90。

19. 一种电子装置，其特征在于：电子或电气部件间的电连接是通过使用根据权利要求 1 的各向异性导电粘合剂而形成的。

10 20. 根据权利要求 19 所述的电子装置，其中所述电子或电气部件为半导体设备、印刷电路板、液晶显示器或带式载体封装板。

21. 根据权利要求 19 所述的电子装置，其中所述电子装置为液晶组件、计算机或电视。

15

22. 一种电子装置，其特征在于：电子或电气部件间的电连接是通过使用根据权利要求 3 的各向异性导电粘合剂而形成的。

20 23. 根据权利要求 22 所述的电子装置，其中所述电子或电气部件为半导体设备、印刷电路板、液晶显示器或带式载体封装板。

24. 根据权利要求 22 所述的电子装置，其中所述电子装置为液晶组件、计算机或电视。

各向异性导电粘合剂、其制法和
使用该粘合剂的电子装置

5

本发明涉及一种可用于粘结微电路，如液晶显示器(LCD)和带式载体封装(TCP)、TCP和印刷电路板(PCB)等的各向异性导电粘合剂及其制备方法，以及在制造时使用该粘合剂的电子装置。

10

最近，对粘结微电路，如液晶显示器(LCD)和带式载体封装(TCP)、TCP和印刷电路板(PCB)等的需求迅速增加。在用于此的各向异性导电粘合剂中，导电颗粒分散于树脂中。首先，将各向异性导电粘合剂放置在所要相互连接的部件之间，然后热压。相邻接头在平行于基板表面的方向上仍然绝缘，但相邻接头在垂直于基板表面的方向上是导电的。如上所述，常用各向异性导电粘合剂连接各种材料的原因在于，常规方法例如锡焊等不能用于这些器件。如上所述，这些器件的材质通常不耐热，因此，如果将常规方法用于这些器件，那么在微电路中，相邻接头之间易出现短路。

15

20

有两种各向异性导电粘合剂，即，热塑性树脂型和热固性树脂型。由于热塑性树脂存在下述问题，因此人们认为热固性树脂型，特别是环氧树脂更为可靠，所以其用途比热塑性树脂更广泛。

25

苯乙烯共聚物，如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)等主要用作热塑性树脂型各向异性导电粘合剂。热塑性树脂型粘合剂可熔化，据信，其加工性能要好于热固性树脂型粘合剂，因为它可在较低温度下进行快速粘结。然而，热塑性树脂实际上是不可接受的，这是由于，它不能在长期环境试验下产生令人满意的结果，因为其耐水蒸气性和耐化学性低，不能充分保证粘结的可靠性。

30

另一方面,热固性环氧树脂最近主要用作热固性树脂型各向异性导电粘合剂,因为热固性环氧树脂一般具有良好的储存稳定性和固化特性。但实际上,有必要在 150-200 °C 的温度下加热并固化环氧树脂约 30 秒。在低于 150 °C 的温度下,难以在实用固化时间内进行固化。

为了提高热固性树脂型各向异性导电粘合剂的储存稳定性,已经提出了一种包含潜固化剂,如 BF_3 、胺络合物、双氰胺、有机酸的酰肼、咪唑化合物等的粘合剂。但它需要在较长时间或高温才能固化。另一方面,即便该粘合剂能够在较短时间低温固化,其储存稳定性也不好。不可能两者都满意。

在使用热塑性树脂型各向异性导电粘合剂时,不难在粘结后修复各种缺陷,因为未固化树脂易溶于溶剂,但是,在用热固性树脂型各向异性导电粘合剂粘结微电路之后,再就难以在不破坏粘结部件的情况下将其脱粘以校正缺陷,如错位。这种要求与热固性树脂型粘合剂的性能,如高粘结性能和良好的粘结可靠性相悖。没有一种常规的热固性树脂型粘合剂能够满足这种要求。

具有大屏幕和窄架且特别精密的 LCD 组件已经迅速发展起来了。这伴随着要求粘结间距的微型化或粘结宽度的窄化。在粘结 LCD 和 TCP 时,由于 TCP 的伸展而会出现粘结图案的错位,或者,由于粘结部分非常窄, LCD 的内部组件会被高粘结温度所破坏。在将 LCD 粘结到 TCP 上之后,再将 TCP 粘结到 PCB 上,这时 PCB 和 LCD 易发生翘曲,因为 PCB 易在粘结时热伸展,但热量不会传输到 LCD 上且 LCD 的线性膨胀率较小。因此,破坏了 TCP 线路。

为了解决上述问题,已经尝试低温粘结。尽管可用常规热塑性树脂型各向异性导电粘合剂进行低温粘结,但粘结可靠性较低,因为树脂的耐水蒸气性和耐热性低。另一方面,当使用环氧树脂作为用于各向异性

导电粘合剂的主要热固性树脂时，有必要延长粘结时间以固化树脂。这是不实用的。

5 也有人提出，将导电颗粒分散在包含阳离子聚合反应物质和铈盐的树脂中，得到一种能够用于低温粘结的各向异性导电粘合剂(日本专利公开№ Hei 7-90237)。还有人提出，将导电颗粒分散在环氧树脂与 4-(二烷基氨基)吡啶衍生物的组合物中(日本专利公开№ Hei 4-189883)。然而，这些方案在实际应用中由于以下问题而不令人满意，比如，粘合剂树脂的储存稳定性不够，粘结电路接头的腐蚀等。

10

已经提出了一种可低温固化的各向异性导电粘合剂，其中导电颗粒分散在包含自由基聚合反应树脂、有机过氧化物、热塑弹性体和马来酰亚胺的树脂复合物中，所述自由基聚合反应树脂为甲基丙烯酸酯基酚醛清漆树脂。还提出了这样一种粘合剂，其中加入了氨基硅烷偶联剂以提高
15 粘结性能和粘结可靠性。然而，尚未得到一种具有良好综合性能，即高温和高湿度下的可固化特性、可加工性、粘结性能、粘结可靠性、储存稳定性等的粘合剂。因此，非常需要一种能够在短时间固化并具有优异的粘结性能、粘结可靠性、储存稳定性、修复性能等的各向异性导电粘合剂。

20

本发明的一个目的是提供一种热固性树脂型各向异性导电粘合剂，它可用于在低温下和短时间内连接微电路，如 LCD 和 TCP、TCP 和 PCB 等，而且它还具有优异的粘结性能、粘结可靠性、储存稳定性和可修复性能。

25

本发明的另一个目的是提供一种制备具有优异粘结性能、粘结可靠性、储存稳定性和可修复性能的热固性树脂型各向异性导电粘合剂的方法。

30

本发明的另一个目的是提供一种具有电子或电气元件的电子装

置，所述元件具有粘结可靠性和良好的可修复性能。

图 1 说明了用本发明各向异性导电粘合剂粘结 PCB 和 TCP 的步骤。

5

附图中给出了以下各种部件。

1：载体膜

2：各向异性导电粘合剂

3：导电颗粒

10

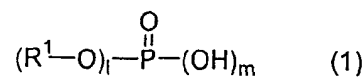
4 和 4'：电路电极

5：PCB(印刷电路板)

6：TCP(带式载体封装板)

15

本发明提供了一种包含分散在树脂复合物中的导电颗粒的各向异性导电粘合剂，其中所述树脂复合物包含自由基聚合反应树脂(A)、有机过氧化物(B)、热塑弹性体(C)和如结构式(1)所示的磷酸酯(D)



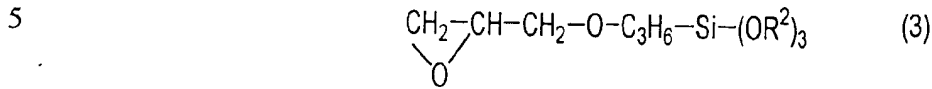
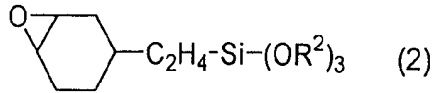
20

其中 R^1 为 $CH_2=CR_1CO(OR_2)_n$ ，其中 R_1 为 -H 或 - CH_3 ， R_2 为 - C_2H_4 -、- C_3H_6 -、- $CH_2CH(CH_3)$ -、- C_4H_8 -、- C_5H_{10} -、- C_6H_{12} - 或 - $C_2H_4-O-CO-C_5H_{10}$ -， n 为 1-10 的整数； l 为 1 或 2， m 为 1 或 2。

25

(A)、(B)、(C)和(D)的重量混合比优选为 $(D)/\{(A)+(B)+(C)\} \times 100 = (0.1-50)$ 。

该树脂复合物还可包含由结构式(2)或(3)表示的环氧硅烷偶联剂(E)：



其中 R^2 为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 。

在自由基聚合反应树脂(A)、热塑弹性体(C)、如结构式(1)所示的磷酸酯(D)和如结构式(2)或(3)所示的环氧硅烷偶联剂(E)进行反应之后，将树脂复合物与其它组分混合。反应在 $0-50\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行。也可在 $0-50\text{ }^\circ\text{C}$ 下只将磷酸酯(D)和环氧硅烷偶联剂(E)进行预反应，然后将预反应产物与自由基聚合反应树脂(A)和热塑弹性体(C)进行反应，再加入其它组分。(A)、(B)、(C)、(D)和(E)的重量混合比为 $\{(\text{D})+(\text{E})\}/\{(\text{A})+(\text{B})+(\text{C})\} \times 100 = (0.1-20)$ 。磷酸酯(D)和环氧硅烷偶联剂(E)的重量份混合比为 $(\text{D})/(\text{E})=90/10-10/90$ 。

一种制备其中包含分散在树脂复合物中的导电颗粒的热固性树脂型各向异性导电粘合剂的方法包括：将自由基聚合反应树脂(A)、热塑弹性体(C)、磷酸酯(D)和环氧硅烷偶联剂(E)进行反应，然后将反应产物与有机过氧化物(B)和导电颗粒混合。

另一种制备其中包含分散在树脂复合物中的导电颗粒的热固性树脂型各向异性导电粘合剂的方法包括：将磷酸酯(D)和环氧硅烷偶联剂(E)反应形成第一反应产物，将第一反应产物与自由基聚合反应树脂(A)和热塑弹性体(C)反应形成第二反应产物，然后将所述第二反应产物与有机过氧化物(B)和导电颗粒混合。

本发明各向异性导电粘合剂可用于电粘结电子装置中的各种电子或电气元件。关于电子或电气元件，可以列举出半导体元件、半导体设

备、印刷电路板、液晶显示(LCD)板等离子体显示板(PDP)、电致发光(EL)板、场致发射显示(FED)板、带式载体封装板等。至于其中使用电子或电气元件的电子装置，可以提及图像显示组件(LCD、PDP、EL、FED)、计算机、电视、测量仪器和装置、通讯设备等。

5

以下详细描述本发明。

本发明各向异性导电粘合剂的特征在于，树脂组分中由结构式(1)表示的磷酸酯。例如，当使用本发明各向异性导电粘合剂粘结用于 LCD 的 TCP 和 PCB 时，磷酸酯可引起自由基聚合反应树脂与金属基质部件 (TCP 和 PCB) 间的偶联作用。因此，可以取得常规粘合剂所不能达到的优异粘结性能和粘结可靠性。在加入由结构式(2)和(3)表示的环氧硅烷偶联剂时，可达到更好的偶联效果。

如果使用了非结构式(1)所示的磷酸酯，那么自由基聚合反应树脂与金属基质部件间的偶联效果就不够好。由结构式(2)和(3)表示的环氧硅烷偶联剂可产生比其它硅烷偶联剂要好的偶联效果。

当(A)、(C)、(D)和(E)直接与树脂的其它组分混合时，它们往往与树脂中的其它组分发生反应。作为一种各向异性导电粘合剂，其最终产物在制造后的短时间内具有良好的粘附力，以后会逐日失去组分(D)与(E)间的偶联作用。据发现，如果(A)、(C)、(D)和(E)进行预反应，然后与其它组分进行混合，那么作为一种各向异性导电粘合剂，所得粘合剂可长期保持稳定性并能够产生优异的粘附力。

25

并不特别限制预反应条件。为了有效地进行反应，反应优选在 0-50℃ 下进行。如果反应在低于 0℃ 的温度下进行，那么反应进程就非常慢而费时。因此，这种反应条件是不切实际的。如果反应温度高于 50℃，可能发生副反应。也不限制反应时间。反应时间优选为 1-7 天。在一天之内，不能充分反应。由于反应在 7 天之内可完成，因此 7 天以上就没

30

有必要。

5 据发现，如果在加入组分(A)和(C)之前，将组分(D)和(E)进行反应，那么可进一步提高最终产物的稳定性。并不特别限制组分(D)与(E)进行反应的方法。然而，反应优选在溶剂中进行。如果反应不在溶剂中进行，那么反应就进行得很快，而且产物是一种凝胶。对溶剂并不限制。优选酮，如丙酮、甲乙酮、甲基·异丁基酮、或类似物。关于组分(D)和(E)在溶剂中的量，同样没有限制。该量优选为 1-80 %(重量)。如果组分(D)和(E)的量小于 1 %(重量)，反应进程就非常慢。如果组分(D)和(E)的量大于 80 %(重量)，反应进程就太快。反应温度为 0-50 °C。如果反应温度低于 0 °C，那么由于反应速率非常低，完成反应需要较长时间。如果反应温度高于 50 °C，可能发生副反应。反应时间优选为 10 分钟-24 小时。如果反应时间低于 10 分钟，反应不够充分。由于反应可在 24 小时之内完成，所以 24 小时以上就没有必要。

15

作为用于本发明的自由基聚合反应树脂，可以列举：包含酚羟基的甲基丙烯酸酯基酚醛清漆树脂、乙烯酯树脂、丙烯酸酯例如聚氨酯丙烯酸酯树脂、不饱和聚酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂和马来酰亚胺树脂。包含酚羟基的甲基丙烯酸酯基酚醛清漆树脂、乙烯酯树脂、聚氨酯丙烯酸酯树脂和马来酰亚胺树脂是优选的，因为它们具有良好的固化特性、储存性能、耐热性、耐水蒸气性和耐化学性。

20

如日本专利公开No Hei 4-146951 中所提出的，为了得到更好的储存性能，也可向本发明各向异性导电粘合剂中加入聚合反应抑制剂，如醌、多元酚、苯酚等。也可用丙烯酸酯，如三羟甲基丙基三丙烯酸酯(TMPTA)、单硬脂酸二丙烯酸季戊四醇酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯等，或单体如苯乙烯，或常规的反应性稀释剂来稀释本发明各向异性导电粘合剂。

25

30 只要能够得到具有所需性能的粘合剂，并不特别限制用于本发明的

有机过氧化物。可以提及以下有机过氧化物：

2-乙基过己酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、2-乙基过己酸叔丁酯、2-乙基过己酸叔己基酯、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯等。为了控制固化特性，这些过氧化物可单个或以两种或多种的混合物的形式使用。也可用溶剂稀释，这样易于在树脂中溶解过氧化物。当然，应该理解，过氧化物的选择或用量可根据最终产物的所需性能，即，固化性能和储存稳定性来确定。

只要能够得到具有所需性能的粘合剂，对用于本发明的热塑弹性体没有任何限制。可以列举：聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚丁二烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚缩醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、丁基橡胶、聚酰胺树脂、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-甲基丙烯酸共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚乙烯酯树脂、尼龙、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯等。为了使最终产物，即各向异性导电粘合剂具有固化粘结性能和粘结可靠性，优选丙烯腈-丁二烯-甲基丙烯酸共聚物、聚酰胺树脂、尼龙、聚乙烯醇缩丁醛树脂、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物。

用于本发明的磷酸酯不限于任何特殊种类，只要该磷酸酯可由结构式(1)来表示。磷酸酯可单个或以两种或多种的混合物的形式来使用。关于磷酸酯，可以列举：(甲基)丙烯酰基羟乙基酸式磷酸酯、(甲基)丙烯酰基羟丙基酸式磷酸酯、(甲基)丙烯酰基羟异丙基酸式磷酸酯、(甲基)丙烯酰基多羟基乙二醇酸式磷酸酯、(甲基)丙烯酰基羟基丙二醇酸式磷酸酯、己内酰胺改性(甲基)丙烯酰基羟乙基酸式磷酸酯、二(甲基)丙烯酰基羟丙基酸式磷酸酯、二[己内酰胺改性(甲基)丙烯酰基羟乙基]酸式磷酸酯等。

本发明所用的环氧硅烷偶联剂不限于任何特殊种类，只要环氧硅烷

偶联剂可由结构式(2)或(3)来表示。环氧硅烷偶联剂可单个或以两种或多种的混合物的形式来使用。关于环氧硅烷偶联剂，可以列举： β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基二甲氧基甲基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基二乙氧基乙基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基乙氧基二乙基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基甲氧基二甲基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基乙基二乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基乙氧基二乙基硅烷等。

5

(D)与(A)、(B)和(C)的重量混合比优选为 $(D)/\{(A)+(B)+(C)\} \times 100 = (0.1-50)$ 。如果该比率低于 0.1 %，不能达到能够产生足够粘附作用的偶联效果。如果该比率超过 50 %，那么粘合剂的固化性能和储存稳定性变差。

10

(A)、(B)、(C)、(D)和(E)的重量混合比优选为 $\{(D)+(E)\}/\{(A)+(B)+(C)\} \times 100 = (0.1-20)$ 。如果该比率低于 1 %，不能达到能够产生足够粘附作用的偶联效果。如果该比率超过 20 %，那么粘合剂的固化性能和储存稳定性变差。

15

磷酸酯(D)和环氧硅烷偶联剂(E)的重量份混合比优选为 $(D)/(E)=90/10-10/90$ 。如果磷酸酯的比率超过 90/10，那么树脂复合物就因 pH 值太低而破坏了粘合剂的储存稳定性。如果磷酸酯的比率小于 10/90，那么就不能产生足够的偶联效果，因此粘附性变差。

20

用于本发明的导电颗粒并不特别限制，只要它们具有导电性。可以列举：金属颗粒，例如，镍、铁、铜、铝、锡、铅、氯、钴、银、金等、合金颗粒、金属氧化物、以及碳、石墨、玻璃、陶瓷和具有金属涂层的塑料颗粒等。导电颗粒的直径、材质、及与树脂复合物的混合比，可根据所要粘结电路的布线间距或图案、以及所要粘结的电路接头的厚度或

25

材质而确定。

5 本发明热固性树脂型各向异性导电粘合剂具有优异的粘结性能、粘结可靠性、储存稳定性和修复性能。本发明热固性树脂型各向异性导电粘合剂的固化温度和固化时间分别较低和较短。

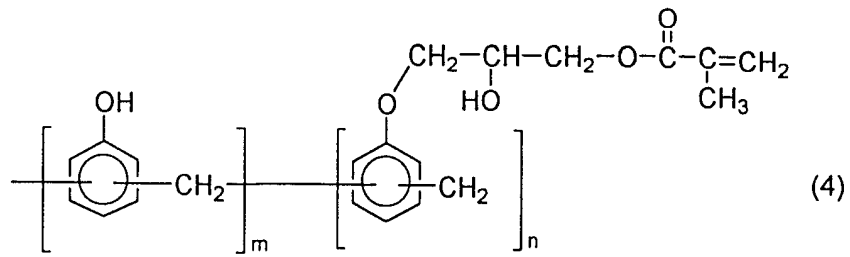
10 当使用各向异性导电粘合剂粘结半导体器件、半导体设备、印刷电路板、液晶显示(LCD)板等离子体显示板(PDP)、电致发光(EL)板、场致发射显示(FED)板、带式载体封装板等的电子或电气元件时，可进行微型化以减轻重量，这有助于制造图像显示组件(LCD、PDP、EL、FED)、计算机、电视、测量仪器和装置、通讯设备等，同时可便于修复。

实施例

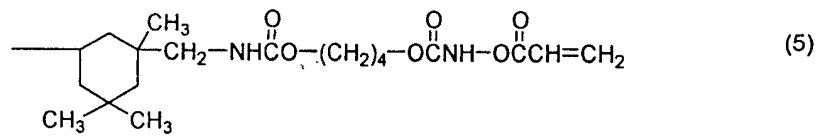
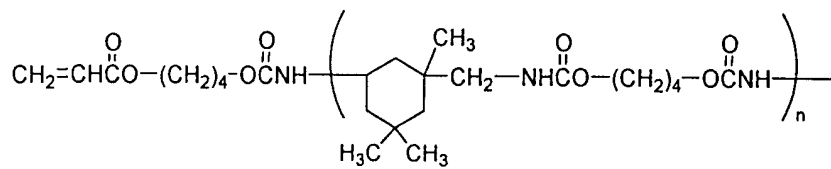
15 表 1 给出了用于实施例和对比例的物质。

表 1

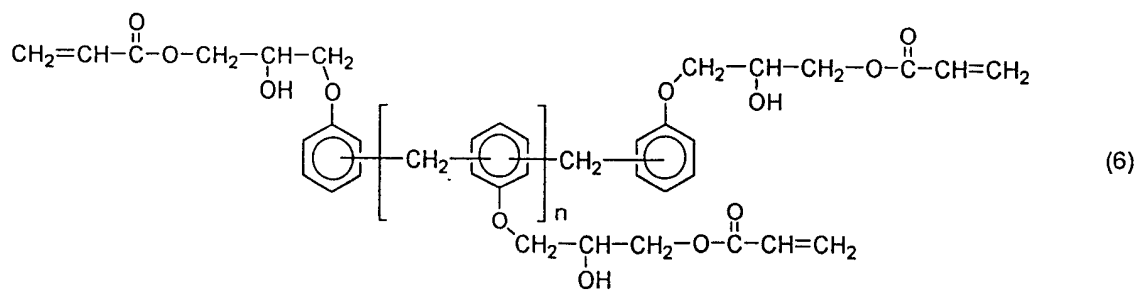
| | | |
|-------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| | | |
| 自由基聚合反应树脂 | G | 甲基丙烯酰基酚醛清漆树脂[结构式(4)] |
| | H | 聚氨酯丙烯酸酯树脂[结构式(5)] |
| | I | 乙烯酯树脂[结构式(6)] |
| | J | 双马来酰亚胺树脂[结构式(7)] |
| | K | 胺改性双马来酰亚胺树脂 [结构式(8)] |
| 有机过氧化物 | 2-乙基过己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯 | |
| 热塑弹性体 | L | 丙烯腈-丁二烯-甲基丙烯酸共聚物 [结构式(9)] |
| | M | 饱和聚酯共聚物 (分子量 25000, 软化温度 120 °C) |
| | N | 环氧化的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物 |
| | O | 聚乙烯醇缩丁醛 (聚合度 500, 丁醛化度 70 摩尔%) |
| 磷酸酯 | P | 己内酰胺改性 (甲基)丙烯酰基羟乙基酸式磷酸酯 |
| | Q | (甲基)丙烯酰基羟乙基酸式磷酸酯 |
| 环氧硅烷偶联剂 | R | β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷 |
| | S | γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 |
| 乙烯基硅烷偶联剂 | 乙烯基三甲氧基硅烷 | |
| 甲基丙烯酰基硅烷偶联剂 | γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 | |
| 导电颗粒 | Ni/Au 金属化聚苯乙烯颗粒 (平均颗粒直径 5 μ m) | |



$$n/m+n = 0.7/1, m+n = 8$$

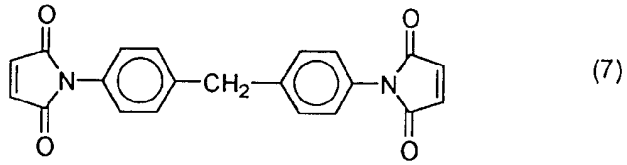


$$n = 1 \sim 5$$

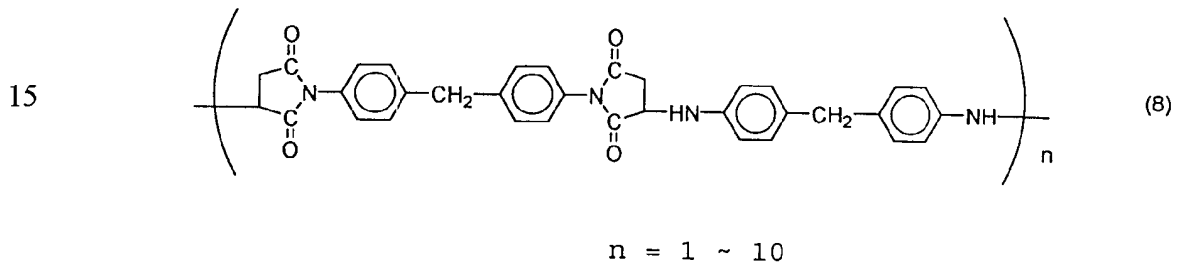


$$n = 5$$

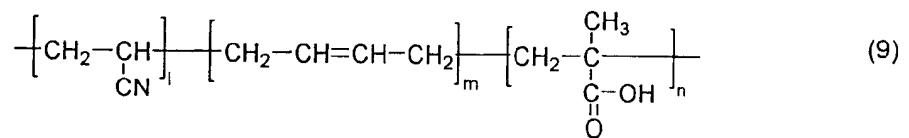
5



10



20



25

1:1.27 %(重量), n:4.0 摩尔%, 分子量: 100,000

实施例 1

混合 200 重量份的结构式(4)所示甲基丙烯酰基酚醛清漆树脂的 50
% 甲乙酮溶液、 350 重量份的结构式(7)所示二氨基二苯甲烷型双马来
5 酰亚胺的 20 % 四氢呋喃溶液、 5 重量份的过己酸 1,1,3,3-四甲基丁基
酯、 500 重量份的丙烯腈-丁二烯-甲基丙烯酸共聚物的 20 % 甲乙酮溶
液、 5 重量份的己内酰胺改性(甲基)丙烯酰基羟乙基酸式磷酸酯和 7 重
量份的 Ni/Au 金属化聚苯乙烯颗粒， 然后进行均匀分散。 将混合物浇铸
10 在经脱模剂处理过的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上， 干燥后的厚度为
45 μm 。 干燥之后， 将产品切成 2 毫米宽， 得到一种各向异性导电粘合
剂。

实施例 2-18

按照与实施例 1 相同的方式， 制备出各向异性导电粘合剂， 只是使
15 用表 2 和 3 所给出的物质和用量。

表 2

| | | 实施例 | | | | |
|-------------------------------|--------------|---------|----------|----------|---------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 自由基 聚合反应 树脂 | G 50% 甲乙酮溶液 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | H | | | | | |
| | I 50% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| | J 20% 四氢呋喃溶液 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 |
| | K 20% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| 有机过氧化物 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 热塑 弹性体 | L 20% 甲乙酮溶液 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| | M 50% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| | N 20% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| | O 30% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| 磷酸酯 | P | 5.0 | 0.1 | 150 | 5.0 | 3.5 |
| | Q | | | | | |
| 环氧硅烷 偶联剂 | R | | | | 1.5 | 3.0 |
| | S | | | | | |
| 导电颗粒 | | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| (A)&(E)的反应温度 (°C) | | | | | | |
| (A)&(E)的反应时间 (小时) | | | | | | |
| (A)、(B)、(C)&(D)的 反应温度 (°C) | | | | | | |
| (A)、(B)、(C)&(D)的 反应时间(天) | | | | | | |
| (D)/{(A)+(B)+(C)} | | 1.8/100 | 0.04/100 | 54.5/100 | 1.8/100 | 1.3/100 |
| {(D)+(E)}/{(A)+(B)+(C)} | | 1.8/100 | 0.04/100 | 54.5/100 | 2.4/100 | 2.4/100 |
| (D)/(E) | | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 77/23 | 54/46 |
| 粘结强度 (克/厘米) | 起始 | 1100 | 700 | 1500 | 1700 | 1500 |
| | 处理后 | 1000 | 600 | 1200 | 1500 | 1500 |
| 粘结可靠 性(Ω) | 起始 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 1.1 |
| | 处理后 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.2 | 1.3 |
| 修复性能 | | | | | | |
| 储存性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 2(继续)

| | | 实施例 | | | |
|-------------------------------|-------------|---------|----------|----------|---------|
| | | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 自由基 聚合反应 树脂 | G 50%甲乙酮溶液 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | H | | | | |
| | I 50%甲乙酮溶液 | | | | |
| | J 20%四氢呋喃溶液 | 350 | 350 | 350 | 350 |
| | K 20%甲乙酮溶液 | | | | |
| 有机过氧化物 | | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 热塑 弹性体 | L 20%甲乙酮溶液 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| | M 50%甲乙酮溶液 | | | | |
| | N 20%甲乙酮溶液 | | | | |
| | O 30%甲乙酮溶液 | | | | |
| 磷酸酯 | P | 10.0 | 0.1 | 46.2 | 6.0 |
| | Q | | | | |
| 环氧硅烷 偶联剂 | R | 3.0 | 0.03 | 13.8 | 0.5 |
| | S | | | | |
| 导电颗粒 | | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| (A)&(E)的反应温度(°C) | | | | | |
| (A)&(E)的反应时间(小时) | | | | | |
| (A)、(B)、(C)&(D)的反应温度 (°C) | | | | | |
| (A)、(B)、(C)&(D)的反应时间 (天) | | | | | |
| $(D)/\{(A)+(B)+(C)\}$ | | 3.6/100 | 0.04/100 | 16.8/100 | 1.8/100 |
| $\{(D)+(E)\}/\{(A)+(B)+(C)\}$ | | 4.7/100 | 0.05/100 | 21.8/100 | 2.4/100 |
| (D)/(E) | | 77/23 | 77/23 | 77/23 | 92/8 |
| 粘结强度 (克/厘米) | 起始 | 1900 | 1000 | 2000 | 1200 |
| | 处理后 | 1800 | 900 | 2100 | 1000 |
| 粘结可靠 性(Ω) | 起始 | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 1.2 |
| | 处理后 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 |
| 修复性能 | | | | | |
| 储存性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 3

| | | 实施例 | | | | |
|-------------------------------|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 自由基 聚合反应 树脂 | G 50%甲乙酮溶液 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | H | | | | | |
| | I 50%甲乙酮溶液 | | | | | |
| | J 20%四氢呋喃溶液 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 |
| | K 20%甲乙酮溶液 | | | | | |
| 有机过氧化物 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 热塑 弹性体 | L 20%甲乙酮溶液 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| | M 50%甲乙酮溶液 | | | | | |
| | N 20%甲乙酮溶液 | | | | | |
| | O 30%甲乙酮溶液 | | | | | |
| 磷酸酯 | P | 0.5 | | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | Q | | 5.0 | | | |
| 环氧硅烷 偶联剂 | R | 6.0 | 1.5 | | 1.0 | 1.5 |
| | S | | | 1.5 | 0.5 | |
| 导电颗粒 | | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| (A)&(E)的反应温度 (°C) | | | | | | |
| (A)&(E)的反应时间 (小时) | | | | | | |
| (A)、(B)、(C)&(D)的 反应温度 (°C) | | | | | | |
| (A)、(B)、(C)&(D)的 反应时间 (天) | | | | | | |
| (D)/{(A)+(B)+(C)} | | 1.8/100 | 1.8/100 | 1.8/100 | 1.8/100 | 1.8/100 |
| {(D)+(E)}/{(A)+(B)+(C)} | | 2.4/100 | 2.4/100 | 2.4/100 | 2.4/100 | 2.4/100 |
| (D)/(E) | | 8/92 | 77/23 | 77/23 | 77/23 | 77/23 |
| 粘结强度 (克/厘米) | 起始 | 1100 | 1600 | 1400 | 1800 | 1700 |
| | 处理后 | 800 | 1600 | 1500 | 1900 | 1600 |
| 粘结可靠 性(Ω) | 起始 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.2 |
| | 处理后 | 1.2 | 1.2 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 修复性能 | | | | | | |
| 储存性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 3(继续)

| | | 实施例 | | | |
|-------------------------------|-------------|---------|---------|---------|---------|
| | | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 自由基 聚合反应 树脂 | G 50%甲乙酮溶液 | | 200 | 200 | 200 |
| | H | | | | |
| | I 50%甲乙酮溶液 | 200 | | | |
| | J 20%四氢呋喃溶液 | 350 | | 350 | 350 |
| | K 20%甲乙酮溶液 | | 350 | | |
| 有机过氧化物 | | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 热塑 弹性体 | L 20%甲乙酮溶液 | 500 | 500 | | |
| | M 50%甲乙酮溶液 | | | 200 | |
| | N 20%甲乙酮溶液 | | | | 500 |
| | O 30%甲乙酮溶液 | | | | |
| 磷酸酯 | P | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | Q | | | | |
| 环氧硅烷 偶联剂 | R | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | S | | | | |
| 导电颗粒 | | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| (A)&(E)的反应温度(°C) | | | | | |
| (A)&(E)的反应时间(小时) | | | | | |
| (A)、(B)、(C)&(D)的反应温度(°C) | | | | | |
| (A)、(B)、(C)&(D)的反应时间(天) | | | | | |
| $(D)/\{(A)+(B)+(C)\}$ | | 1.8/100 | 1.8/100 | 1.8/100 | 1.8/100 |
| $\{(D)+(E)\}/\{(A)+(B)+(C)\}$ | | 2.4/100 | 2.4/100 | 2.4/100 | 2.4/100 |
| (D)/(E) | | 77/23 | 77/23 | 77/23 | 77/23 |
| 粘结强度 (克/厘米) | 起始 | 1500 | 1600 | 1400 | 1500 |
| | 处理后 | 1500 | 1500 | 1100 | 1200 |
| 粘结可靠 性(Ω) | 起始 | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 1.3 |
| | 处理后 | 1.2 | 1.3 | 1.3 | 1.4 |
| 修复性能 | | | | | |
| 储存性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ |

评估

1. 测试样品的制备

5 在包含镀锡(锡厚度: $0.5\mu\text{m}$)铜箔(厚度: $25\mu\text{m}$)和聚酰亚胺(厚度: $75\mu\text{m}$)的 TCP(6)上, 连接了间距 0.3 毫米且接头数为 60 的电路电极(4), 在其外层和内层为铜薄膜(厚度: $18\mu\text{m}$)的四层板(FR-4)PCB(5)(厚度: 0.8 毫米)上, 连接了间距 0.3 毫米且接头数为 60 的电路电极(4'), 使用各向异性导电粘合剂, 将 TCP(6)和 PCB(5)按压粘结。在图 1 中, 1 表示用于粘合剂的载体膜, 3 表示粘合剂中的导电颗粒。

10 2. 粘结强度的测试方法

在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度和 30 公斤/厘米^2 的压力下, 按压粘结样品 15 秒, 然后通过 90° 剥离试验进行评估。

3. 粘结可靠性的测试方法

15 将所制样品在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度和 85% 的湿度下储存 100 小时, 然后测定其接通电阻。如果不能测出接通电阻, 就认为“加接失败(断路)”。

4. 储存性能的测试方法

20 将各向异性导电粘合剂储存在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 2 周。将其涂覆在样品上, 在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度和 30 公斤/厘米^2 的压力下按压粘结 15 秒, 然后测定接通电阻。结果在表中给出, 其中: O 表示接通电阻不大于 1.5Ω , × 表示接通电阻大于 1.5Ω 。

5. 修复性能的测试方法

25 将各向异性导电粘合剂涂覆在样品上, 在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度和 30 公斤/厘米^2 的压力下按压粘结 15 秒, 然后剥离 TCP。使用丙酮去除残留在 PCB 上的树脂, 然后将新的各向异性导电粘合剂涂覆在 PCB 上。按压粘结, 然后测定接通电阻和粘结强度。结果在表中给出, 其中: O(良好的修复性能)表示接通电阻不大于 1.5Ω , ×(不好的修复性能)表示接通电阻大于 1.5Ω 。如果与修复前的强度相比能够保持 80% 以上的粘结强
30

度，就将结果评为 O；如果小于 80%，就评为 X。

5 实施例 19

在 40 °C 下，将 4 重量份的己内酰胺改性(甲基)丙烯酸羟乙基酸式磷酸酯、1 重量份的 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷和 100 重量份的甲乙酮进行预反应 1 小时。加入 100 重量份的结构式(5)所示聚氨酯丙烯酸酯树脂、60 重量份的结构式(4)所示甲基丙烯酸酐树脂 ($n/m+n=0.7/1$ ， $m+n=8$)的 50%甲乙酮溶液、3 重量份的过己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、300 重量份的结构式(9)所示丙烯腈-丁二烯-甲基丙烯酸共聚物的 20%甲乙酮溶液和 4 重量份的 Ni/Au 金属化聚苯乙烯颗粒，然后进行均匀分散。将混合物浇铸在经脱模剂处理过的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，干燥后的厚度为 35 μ m。干燥之后，将产品切成 2 毫米宽，得到一种各向异性导电粘合剂。

15 实施例 20

在 25 °C 下，将 4 重量份的己内酰胺改性(甲基)丙烯酸羟乙基酸式磷酸酯、1 重量份的 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、100 重量份的甲乙酮、100 重量份的结构式(5)所示聚氨酯丙烯酸酯树脂、60 重量份的结构式(4)所示甲基丙烯酸酐树脂($n/m+n=0.7/1$ ， $m+n=8$)的 50%甲乙酮溶液和 300 重量份的结构式(9)所示丙烯腈-丁二烯-甲基丙烯酸共聚物的 20%甲乙酮溶液进行反应 1 天。加入 3 重量份的过己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯和 4 重量份的 Ni/Au 金属化聚苯乙烯颗粒，然后进行均匀分散。将混合物浇铸在经脱模剂处理过的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，干燥后的厚度为 35 μ m。干燥之后，将产品切成 2 毫米宽，得到一种各向异性导电粘合剂。

25 实施例 21、23、27 和 28

按照与实施例 19 相同的方式，制备出各向异性导电粘合剂，只是使用表 4 所给出的物质和用量。

30

实施例 22、24、25 和 26

按照与实施例 20 相同的方式，制备出各向异性导电粘合剂，只是使用表 4 所给出的物质和用量。

表 4

| | | 实施例 | | | | |
|---------------------------|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
| 自由基 聚合反应 树脂 | G 50% 甲乙酮溶液 | 60 | 60 | | | |
| | H | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | I 50% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| | J 20% 四氢呋喃溶液 | | | | | 150 |
| | K 20% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| 有机过氧化物 | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 热塑 弹性体 | L 20% 甲乙酮溶液 | 300 | 300 | | | |
| | M 50% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| | N 20% 甲乙酮溶液 | | | | | 300 |
| | O 30% 甲乙酮溶液 | | | 200 | 200 | |
| 磷酸酯 | P | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | Q | | | | | |
| 环氧硅烷 偶联剂 | R | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | S | | | | | |
| 导电颗粒 | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| (A)&(E)的反应温度 (°C) | | 40 | - | 22 | - | 22 |
| (A)&(E)的反应时间 (小时) | | 1 | - | 1 | - | 3 |
| (A)、(B)、(C)&(D)的反应温度 (°C) | | - | 25 | - | 25 | - |
| (A)、(B)、(C)&(D)的反应时间 (天) | | - | 1 | - | 1 | - |
| (D)/{(A)+(B)+(C)} | | 2.1/100 | 2.1/100 | 2.5/100 | 2.5/100 | 2.1/100 |
| {(D)+(E)}/{(A)+(B)+(C)} | | 2.6/100 | 2.6/100 | 3.1/100 | 3.1/100 | 2.6/100 |
| (D)/(E) | | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 |
| 粘结强度 (克/厘米) | 起始 | 1400 | 1500 | 1500 | 1500 | 1500 |
| | 处理后 | 1400 | 1400 | 1400 | 1500 | 1400 |
| 粘结可靠 性(Ω) | 起始 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| | 处理后 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| 修复性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 储存性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 4(继续)

| | | 实施例 | | | | |
|------------------------------|--------------|---------|----------|---------|---------|---------|
| | | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
| 自由基 聚合反应 树脂 | G 50% 甲乙酮溶液 | | 60 | 60 | | |
| | H | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | I 50% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| | J 20% 四氢呋喃溶液 | 150 | | | | |
| | K 20% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| 有机过氧化物 | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 热塑 弹性体 | L 20% 甲乙酮溶液 | | 300 | 300 | | |
| | M 50% 甲乙酮溶液 | | | | | |
| | N 20% 甲乙酮溶液 | 300 | | | | |
| | O 30% 甲乙酮溶液 | | | | 200 | 200 |
| 磷酸酯 | P | 4.0 | 4.0 | 0.08 | 8.0 | 0.05 |
| | Q | | | | | |
| 环氧硅烷 偶联剂 | R | 1.0 | 5.0 | 0.08 | 0.5 | 5.0 |
| | S | | | | | |
| 导电颗粒 | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| (A)&(E)的反应温度(°C) | | - | - | - | 22 | 22 |
| (A)&(E)的反应时间(小时) | | - | - | - | 5 | 5 |
| (A)、(B)、(C)&(D)的 反应温度(°C) | | 25 | 25 | 25 | - | - |
| (A)、(B)、(C)&(D)的 反应时间(天) | | 2 | 1 | 1 | - | - |
| (D)/{(A)+(B)+(C)} | | 2.1/100 | 21/100 | 0.4/100 | 5.0/100 | 0.3/100 |
| {(D)+(E)}/{(A)+(B)+(C)} | | 2.6/100 | 23.2/100 | 0.8/100 | 5.2/100 | 3.4/100 |
| (D)/(E) | | 80/20 | 89/11 | 50/50 | 94/6 | 9/91 |
| 粘结强度 (克/厘米) | 起始 | 1500 | 1800 | 600 | 1700 | 900 |
| | 处理后 | 1500 | 1300 | 500 | 1600 | 800 |
| 粘结可靠 性(Ω) | 起始 | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| | 处理后 | 1.2 | 1.4 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| 修复性能 | | ○ | ○ | ○ | | ○ |
| 储存性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

实施例 29

5 在 22 °C 下，将 4 重量份的己内酰胺改性(甲基)丙烯酸羟乙基磷酸酯、1 重量份的 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷和 100 重量份的甲乙酮预反应 3 小时。加入 100 重量份的结构式(5)所示聚氨酯丙烯酸酯树脂、60 重量份的结构式(4)所示甲基丙烯酸酞醛树脂 ($n/m+n=0.7/1$ ， $m+n=8$)的 50%甲乙酮溶液和 300 重量份的结构式(9)所示丙烯腈-丁二烯-甲基丙烯酸共聚物的 20%甲乙酮溶液，然后在 25 °C 下
10 反应 2 天。加入 3 重量份的过己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯和 4 重量份的 Ni/Au 金属化聚苯乙烯颗粒，然后进行均匀分散。将混合物浇铸在经脱模剂处理过的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，干燥后的厚度为 35 μ m。干燥之后，将产品切成 2 毫米宽，得到一种各向异性导电粘合剂。

实施例 30-38

15 按照与实施例 29 相同的方式，制备出各向异性导电粘合剂，只是使用表 5 所给出的物质和条件。

表 5

| | | 实施例 | | | | |
|-------------------------------|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 |
| 自由基 聚合反应 树脂 | G 50%甲乙酮溶液 | 60 | 60 | 60 | | |
| | H | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | I 50%甲乙酮溶液 | | | | | |
| | J 20%四氢呋喃溶液 | | | | | |
| | K 20%甲乙酮溶液 | | | | | |
| 有机过氧化物 | | | | | | |
| 热塑 弹性体 | L 20%甲乙酮溶液 | 300 | 300 | 300 | | |
| | M 50%甲乙酮溶液 | | | | | |
| | N 20%甲乙酮溶液 | | | | | |
| | O 30%甲乙酮溶液 | | | | 200 | 200 |
| 磷酸酯 | P | | | | 4.0 | 4.0 |
| | Q | 4.0 | 4.0 | 4.0 | | |
| 环氧硅烷 偶联剂 | R | 1.0 | 1.0 | 1.0 | | |
| | S | | | | 1.0 | 1.0 |
| 导电颗粒 | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| (A)&(E)的反应温度(°C) | | 22 | 30 | 40 | 22 | 30 |
| (A)&(E)的反应时间(小时) | | 3 | 1 | 1 | 3 | 1 |
| (A)、(B)、(C)&(D)的反应温度 (°C) | | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| (A)、(B)、(C)&(D)的反应时间(天) | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| $(D)/\{(A)+(B)+(C)\}$ | | 2.1/100 | 2.1/100 | 2.1/100 | 2.5/100 | 2.5/100 |
| $\{(D)+(E)\}/\{(A)+(B)+(C)\}$ | | 2.6/100 | 2.6/100 | 2.6/100 | 3.1/100 | 3.1/100 |
| (D)/(E) | | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 |
| 粘结强度 (克/厘米) | 起始 | 1400 | 1400 | 1400 | 1500 | 1500 |
| | 处理后 | 1300 | 1400 | 1400 | 1500 | 1500 |
| 粘结可靠 性(Ω) | 起始 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| | 处理后 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| 修复性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 储存性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 5(继续)

| | | 实施例 | | | | |
|--------------------------|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 |
| 自由基 聚合反应 树脂 | G 50%甲乙酮溶液 | | 60 | 60 | | |
| | H | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | I 50%甲乙酮溶液 | | | | | |
| | J 20%四氢呋喃溶液 | | | | | |
| | K 20%甲乙酮溶液 | | | | | |
| 有机过氧化物 | | | | | | |
| 热塑 弹性体 | L 20%甲乙酮溶液 | | 300 | 300 | | |
| | M 50%甲乙酮溶液 | | | | | |
| | N 20%甲乙酮溶液 | | | | | |
| | O 30%甲乙酮溶液 | 200 | | | 200 | 200 |
| 磷酸酯 | P | 4.0 | | | 4.0 | 4.0 |
| | Q | | 4.0 | 4.0 | | |
| 环氧硅烷 偶联剂 | R | | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 2.0 |
| | S | 1.0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 0.5 |
| 导电颗粒 | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| (A)&(E)的反应温度(°C) | | 40 | 22 | 30 | 22 | 30 |
| (A)&(E)的反应时间(小时) | | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 |
| (A)、(B)、(C)&(D)的反应温度(°C) | | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| (A)、(B)、(C)&(D)的反应时间(天) | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| (D)/{(A)+(B)+(C)} | | 2.5/100 | 2.5/100 | 2.5/100 | 2.5/100 | 2.5/100 |
| {(D)+(E)}/{(A)+(B)+(C)} | | 3.1/100 | 3.1/100 | 3.4/100 | 3.7/100 | 4.0/100 |
| (D)/(E) | | 80/20 | 67/33 | 80/20 | 67/33 | 80/20 |
| 粘结强度 (克/厘米) | 起始 | 1500 | 1500 | 1500 | 1600 | 1600 |
| | 处理后 | 1400 | 1500 | 1400 | 1500 | 1600 |
| 粘结可靠 性(Ω) | 起始 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| | 处理后 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| 修复性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 储存性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

对比例 1-4

按照与实施例 1 相同的方式，制备出各向异性导电粘合剂，只是使用表 6 所给出的物质和条件。

5

表 6

| | | 对比例 | | | |
|-------------------------------|--------------|-------|---------|---------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 自由基聚合 反应树脂 | G 50% 甲乙酮溶液 | 200 | 200 | 200 | |
| | J 20% 四氢呋喃溶液 | 350 | 350 | 350 | 350 |
| 有机过氧化物 | | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 热塑弹性体 | L 20% 甲乙酮溶液 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 磷酸酯 | P | | | | |
| 环氧硅烷偶联剂 | R | | 6.5 | | |
| 乙烯基硅烷偶联剂 | | | | 6.5 | |
| 甲基丙烯酰基硅烷偶联剂 | | | | | 6.5 |
| 导电颗粒 | | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| (A)&(E) 的反应温度 (°C) | | | | | |
| (A)&(E) 的反应时间 (小时) | | | | | |
| (A)、(B)、(C)&(D) 的反应温度 (°C) | | | | | |
| (A)、(B)、(C)&(D) 的反应时间 (天) | | | | | |
| $(D)/\{(A)+(B)+(C)\}$ | | 0/100 | 0/100 | 0/100 | 0/100 |
| $\{(D)+(E)\}/\{(A)+(B)+(C)\}$ | | 0/100 | 2.4/100 | 2.4/100 | 2.4/100 |
| (D)/(E) | | - | 0/100 | 0/100 | 0/100 |
| 粘结强度 (克/厘米) | 起始 | 300 | 400 | 300 | 400 |
| | 处理后 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 粘结可靠 性(Ω) | 起始 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.2 |
| | 处理后 | 1.2 | 2.3 | 1.3 | 1.3 |
| 修复性能 | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 储存性能 | | ○ | × | × | × |

本发明提供了一种具有优异的可加工性和长期可靠性的热固性树脂型各向异性导电粘合剂及其制备方法。本发明各向异性导电粘合剂使得在 130 °C 左右的低温下粘结微电路电极成为可能。其中使用了本发明各向异性导电粘合剂粘结电子或电气元件的电子装置易于修复。该粘合剂对提高昂贵电子装置的生产率是有价值的。

5

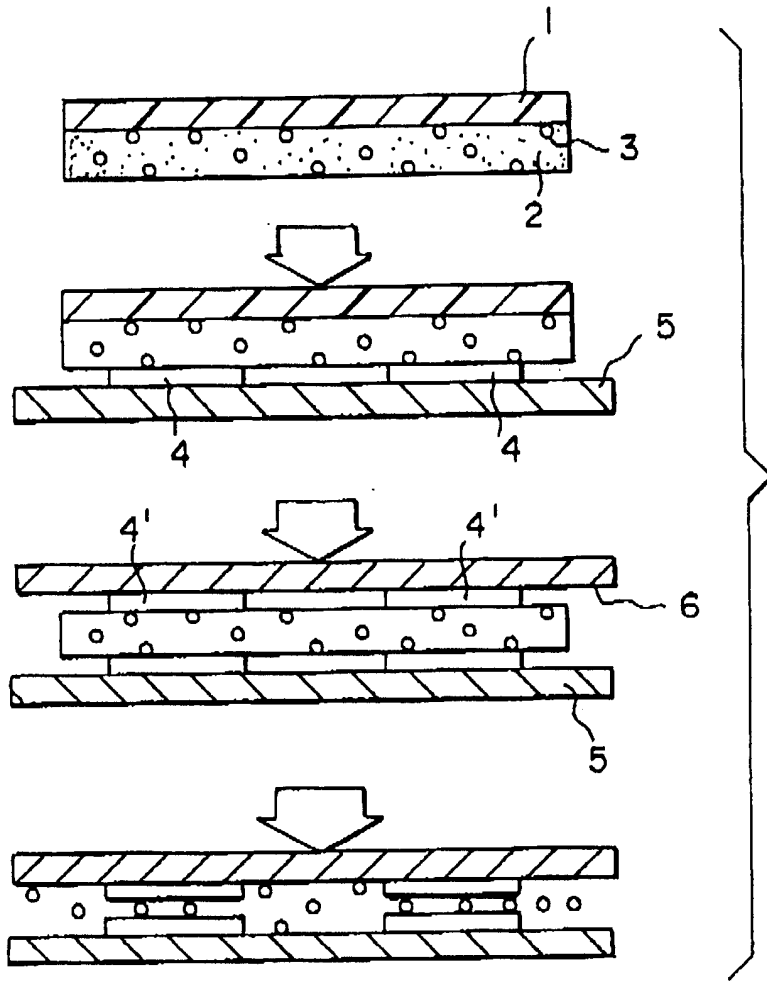


图 1