

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4935907号
(P4935907)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.		F I
H05K 1/14	(2006.01)	H05K 1/14 H
H01R 11/01	(2006.01)	H01R 11/01 501C
C09J 201/00	(2006.01)	C09J 201/00
C09J 175/00	(2006.01)	C09J 175/00

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-536042 (P2009-536042)	(73) 特許権者	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成20年9月29日(2008.9.29)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/067661	(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(87) 国際公開番号	W02009/044706	(72) 発明者	有福 征宏 茨城県筑西市五所宮1150番地 日立化成工業株式会社内
(87) 国際公開日	平成21年4月9日(2009.4.9)	(72) 発明者	小林 宏治 茨城県筑西市五所宮1150番地 日立化成工業株式会社内
審査請求日	平成21年6月11日(2009.6.11)		
(31) 優先権主張番号	特願2007-258637 (P2007-258637)		
(32) 優先日	平成19年10月2日(2007.10.2)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回路接続材料、回路端子の接続構造

(57) 【特許請求の範囲】

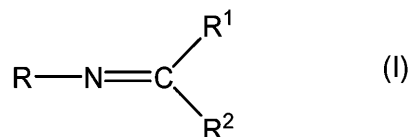
【請求項1】

第一の基板の主面上に第一の回路電極が形成された第一の回路部材と、第二の基板の主面上に第二の回路電極が形成された第二の回路部材とを、前記第一の回路電極及び前記第二の回路電極を対向配置させた状態で接続するための回路接続材料であって、

フィルム形成材と、加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤と、ラジカル重合性物質と、イソシアネート基含有化合物と、下記一般式(I)で表されるケチミン基含有化合物と、を含有し、

前記フィルム形成材と前記ラジカル重合性物質との合計100重量部に対し、前記イソシアネート基含有化合物の配合量が0.1~5重量部であり、前記ケチミン基含有化合物の配合量が0.1~5重量部である回路接続材料。

【化1】



(式中、Rは有機基を示し、R¹及びR²はそれぞれ炭素原子数1~4の1価の脂肪族炭化水素基を示し、R¹及びR²は互いに連結してシクロアルキル基を構成してもよい。)

【請求項2】

分子中にフッ素原子を含む有機化合物をさらに含有する請求項1記載の回路接続材料。

【請求項 3】

分子中にウレタン基を含む分子量 10000 以上の有機化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の回路接続材料。

【請求項 4】

導電性粒子をさらに含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の回路接続材料。

【請求項 5】

第一の基板の主面上に第一の回路電極が形成された第一の回路部材と、第二の基板の主面上に第二の回路電極が形成された第二の回路部材とを、前記第一の回路電極及び前記第二の回路電極が相対向するように配置し、前記第一の回路電極と前記第二の回路電極との間に請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の回路接続材料を介在させ、その状態で加熱加圧することにより前記第一の回路電極と前記第二の回路電極とを電氣的に接続した回路端子の接続構造。

10

【請求項 6】

前記第一の回路電極又は前記第二の回路電極の少なくとも一方の表面が金、銀、錫、白金族の金属及びインジウム - 錫酸化物から選ばれる少なくとも 1 種で構成されている請求項 5 に記載の回路端子の接続構造。

【請求項 7】

前記第一の基板又は前記第二の基板の少なくとも一方が有機絶縁物質、ガラスから選ばれる少なくとも 1 種で構成される請求項 5 又は 6 に記載の回路端子の接続構造。

【請求項 8】

前記第一の回路部材又は前記第二の回路部材の少なくとも一方の表面が窒化シリコン、シリコン化合物、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも 1 種でコーティング又は付着処理されている請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の回路端子の接続構造。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、相対向する回路電極間に介在し、相対向する回路電極を加圧して加圧方向の電極間を電氣的に接続する回路接続材料、並びに該回路接続材料を用いた接続構造体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

近年、精密電子機器の分野では回路の高密度化が進んでおり、電極幅、電極間隔がきわめて狭くなっているため、配線の脱落、剥離や位置ずれが生じる恐れがある。この問題を解決するため、低温速硬化性に優れ且つ、可使用時間を有する電気・電子用の回路接続材料が開発されている（例えば特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特開平 11 - 97825 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

しかし、上記従来の回路接続材料であっても、回路の材料の種類により接着強度が異なり、表面が窒化シリコン、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種でコーティングもしくは付着した回路部材との接着では目標の接着強度が得られない場合があった。

40

【0004】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、回路端子を支持する基板が有機絶縁物質、ガラスから選ばれる少なくとも一種からなる回路部材及び表面が窒化シリコン、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種で処理された回路部材に対して特に良好な接着強度が得られ、且つ十分な可使用時間を有する電気・電子用の回路接続材料、並びに、該回路接続材料を用いた回路端子の接続構造を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記目的を達成するために、先ず、ケチミン基含有化合物の使用及びイソシアネート基含有化合物の使用について検討した。しかし、ケチミン基含有化合物又はイソシアネート基含有化合物を単独で使用した場合、相対湿度70%以上の環境では可使用時間が極端に短くなる問題があった。

【0006】

ところが驚くべきことに、特定構造を有するケチミン基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とをそれぞれ特定の配合割合で併用することによって、相対湿度70%以上の環境下であっても、窒化シリコン等で表面が処理された回路部材に対する接着強度を飛躍的に改善することができ、十分な可使用時間を達成できることが判明した。そして、かかる知見に基づき本発明を完成させるに至った。

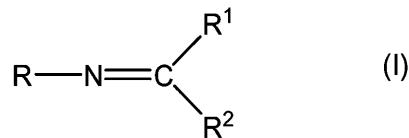
10

【0007】

すなわち、本発明は、第一の基板の主面上に第一の回路電極が形成された第一の回路部材と、第二の基板の主面上に第二の回路電極が形成された第二の回路部材とを、第一の回路電極及び第二の回路電極を対向配置させた状態で接続するための回路接続材料であって、フィルム形成材と、加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤と、ラジカル重合性物質と、イソシアネート基含有化合物と、下記一般式(I)で表されるケチミン基含有化合物と、を含有し、フィルム形成材とラジカル重合性物質との合計100重量部に対し、イソシアネート基含有化合物の配合量が0.1~5重量部であり、ケチミン基含有化合物の配合量が0.1~5重量部である回路接続材料を提供する。

20

【化1】



(式中、Rは有機基を示し、R¹及びR²はそれぞれ炭素原子数1~4の1価の脂肪族炭化水素基を示し、R¹及びR²は互いに連結してシクロアルキル基を構成してもよい。)

【0008】

本発明の回路接続材料は、分子中にフッ素原子を含む有機化合物をさらに含有することができる。

30

【0009】

また、本発明の回路接続材料は、分子中にウレタン基を含む分子量10000以上の有機化合物をさらに含有することができる。

【0010】

また、本発明の回路接続材料は、導電性粒子をさらに含有することができる。

【0011】

また、本発明は、第一の基板の主面上に第一の回路電極が形成された第一の回路部材と、第二の基板の主面上に第二の回路電極が形成された第二の回路部材とを、第一の回路電極及び第二の回路電極が相対向するように配置し、第一の回路電極と第二の回路電極との間に上記本発明の回路接続材料を介在させ、その状態で加熱加圧することにより第一の回路電極と第二の回路電極とを電氣的に接続した回路端子の接続構造を提供する。

40

【0012】

本発明の回路端子の接続構造においては、第一の回路電極又は第二の回路電極の少なくとも一方の表面が金、銀、錫、白金族の金属及びインジウム-錫酸化物から選ばれる少なくとも1種で構成されていることが好ましい。

【0013】

また、第一の基板又は第二の基板の少なくとも一方は有機絶縁物質、ガラスから選ばれる少なくとも1種で構成されることが好ましい。

【0014】

50

また、第一の回路部材又は第二の回路部材の少なくとも一方の表面は窒化シリコン、シリコン化合物、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも1種でコーティング又は付着処理されていることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、回路端子を支持する基板が有機絶縁物質、ガラスから選ばれる少なくとも一種からなる回路部材及び表面が窒化シリコン、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種で処理された回路部材に対して特に良好な接着強度が得られ、且つ十分な可使用時間を有する電気・電子用の回路接続材料、並びに、該回路接続材料を用いた回路端子の接続構造が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】回路端子の接続構造の一実施形態を示す模式断面図である。

【符号の説明】

【0017】

1...接続構造体、7...導電性粒子、10...接着層、11...絶縁層、20...第一の回路部材、21...第一の回路基板、22...第一の接続端子、30...第二の回路部材、31...第二の回路基板、32...第二の接続端子。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

20

【0019】

本発明の回路接続材料は、フィルム形成材と、加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤と、ラジカル重合性物質と、イソシアネート基含有化合物と、下記一般式(I)で表されるケチミン基含有化合物と、を含有する。

【0020】

本発明の回路接続材料に含まれるフィルム形成材としては、ポリビニルホルマール、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリエステルポリウレタン、ポリアミド、キシレン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。フィルム形成材はラジカル重合性の官能基により変性されていてもよい。

30

【0021】

また、本発明の回路接続材料に含まれる、加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤(「遊離ラジカル発生剤」ともいう。)としては、過酸化化合物、アゾ系化合物などが挙げられる。これらの硬化剤は加熱により分解して遊離ラジカルを発生するものであり、目的とする接続温度、接続時間、ポットライフ等により適宜選定されるが、高反応性とポットライフの点から、半減期10時間の温度が40以上且つ、半減期1分の温度が180以下の有機過酸化物が好ましく、半減期10時間の温度が60以上且つ、半減期1分の温度が170以下の有機過酸化物が好ましい。接続時間を25秒以下とした場合、硬化剤の配合量は、十分な反応率を得るために、回路接続材料の全重量を基準として、2.0~10重量%とするのが好ましく、4.0~8.0重量%とするのがより好ましい。また、当該硬化剤の配合量は、フィルム形成材とラジカル重合性物質の合計100重量部に対し0.05~20重量部が好ましく、0.1~10重量部がより好ましい。

40

【0022】

好ましい硬化剤としては、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステルパーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、シリルパーオキサイドなどが挙げられる。また、回路部材の接続端子の腐食を押さえるために、硬化剤中に含有される塩素イオンや有機酸は5000ppm以下であることが好ましく、さらに、加熱分解後に発生する有機酸が少ないものがより好ましい。具体的には、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、シリルパーオキサイドから選定され、高反応性が得られるパーオキシエステルから選定されるこ

50

とがより好ましい。上記硬化剤は、適宜混合して用いることができる。

【0023】

パーオキシエステルとしては、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシノエデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテート等が使用できる。

10

【0024】

ジアルキルパーオキサイドとしては、','-ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド等が使用できる。

20

【0025】

ハイドロパーオキサイドとしては、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が使用できる。

【0026】

ジアシルパーオキサイドとしては、イソブチルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニクパーオキサイド、ベンゾイルパーオキシトルエン、ベンゾイルパーオキサイド等が使用できる。

30

【0027】

パーオキシジカーボネートとしては、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシメトキシパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート等が使用できる。

【0028】

パーオキシケタールとしては、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)デカン等が使用できる。

40

【0029】

シリルパーオキサイドとしては、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、ビス(t-ブチル)ジメチルシリルパーオキサイド、t-ブチルトリビニルシリルパーオキサイド、ビス(t-ブチル)ジビニルシリルパーオキサイド、トリス(t-ブチル)ビニルシリルパーオキサイド、t-ブチルトリアリルシリルパーオキサイド、ビス(t-ブチル)ジアリルシリルパーオキサイド、トリス(t-ブチル)アリルシリルパーオキサイド等が使用できる。

【0030】

これらの硬化剤(遊離ラジカル発生剤)は単独又は混合して使用することができ、分解

50

促進剤、抑制剤等を混合して用いてもよい。また、これらの硬化剤をポリウレタン系、ポリエステル系の高分子物質等で被覆してマイクロカプセル化したものは、可使時間が延長されるために好ましい。

【0031】

また、(2)ラジカル重合性物質は、ラジカルにより重合する官能基を有する物質であり、アクリレート、メタクリレート、マレイミド化合物等が挙げられる。ラジカル重合性物質はモノマー、オリゴマーいずれの状態でも用いることが可能であり、モノマーとオリゴマーを併用することも可能である。

【0032】

アクリレート(メタクリレート)の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシメトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン、ジシクロペンテニルアクリレート、トリシクロデカニルアクリレート、トリス(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、ウレタンアクリレート等がある。これらは単独又は併用して用いることができ、必要によってはハドロキノン、メチルエーテルハドロキノン類などの重合禁止剤を適宜用いてもよい。また、ジシクロペンテニル基及び/又はトリシクロデカニル基および/またはトリアジン環を有する場合は、耐熱性が向上するので好ましい。

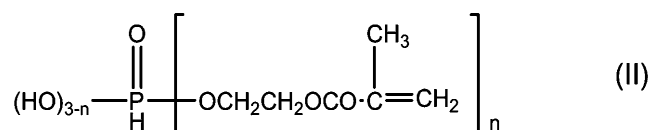
【0033】

マレイミド化合物としては、分子中にマレイミド基を少なくとも2個以上含有するもので、例えば、1-メチル-2,4-ビスマレイミドベンゼン、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-p-フェニレンビスマレイミド、N,N'-m-トルイレンビスマレイミド、N,N'-4,4-ビフェニレンビスマレイミド、N,N'-4,4-(3,3'-ジメチル-ビフェニレン)ビスマレイミド、N,N'-4,4-(3,3'-ジメチル-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、N,N'-4,4-(3,3'-ジエチルジフェニルメタン)ビスマレイミド、N,N'-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-4,4-ジフェニルプロパンビスマレイミド、N,N'-3,3'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N,N'-4,4-ジフェニルエーテルビスマレイミド、2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(3-s-ブチル-4-8-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、1,1-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)デカン、4,4'-シクロヘキシリデン-ビス(1-(4-マレイミドフェノキシ)-2-シクロヘキシルベンゼン)、2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパンなどを挙げることができる。これらは単独でもまた組み合わせても使用できる。

【0034】

また、上記のラジカル重合性物質に下記式(II)で示されるリン酸エステル構造を有するラジカル重合性物質を併用すると金属等の無機物表面での接着強度が向上するので好ましい。

【化2】



(式中、nは1~3の整数を示す。)

【0035】

リン酸エステル構造を有するラジカル重合性物質は、無水リン酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの反応物として得られる。具体的には、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドフォスフェート、ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシ

ッドフォスフェート等がある。これらは単独でもまた組み合わせても使用できる。

【0036】

ラジカル重合性物質の配合量は、フィルム形成材とラジカル重合性物質の合計100重量部に対し0.01～50重量部とするのが好ましく、0.5～5重量部がより好ましい。

【0037】

また、本発明で用いられるイソシアネート基含有化合物は、分子中にイソシアネート基を含む化合物である。イソシアネート基含有化合物としては、p-トルエンスルホニルイソシアネート、p-オクトデシルモノイソシアネート、メタアクロイルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、コロネートL、ミリオネートMR、コロネートEH、コロネートHL（以上4点いずれも日本ポリウレタン工業（株）製）等のジイソシアネート化合物；さらに各種ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミド等とイソシアネート化合物との反応によって得られる末端イソシアネート基含有化合物等を使用することができる。

10

【0038】

また、イソシアネート基含有化合物の末端に水酸基、ニトリル基、カルボニル基等の反応性の高い極性基がある場合、被着材に対する接着強度が向上するため好ましく、また、分子中に-Si(OMe)₃、-Si(OEt)₃等で表されるアルコキシシリル基（Meはメチル基、Etはエチル基を示す。）がある場合、被着材表面の吸着水と化学結合を形成し、強固に接着するためより好ましい。

20

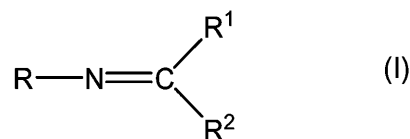
【0039】

イソシアネート基含有化合物の配合量は、フィルム形成材とラジカル重合性物質の合計100重量部に対し、0.1～5重量部であり、0.5～3重量部がより好ましい。当該配合量が0.1重量部未満の場合には所望の効果が得られず、また、5重量部を超えると可使時間が短くなる。

【0040】

本発明に用いるケチミン基含有化合物は下記一般式（I）で表される。

【化3】



30

【0041】

一般式（I）中、Rで示される有機基は特に制限されず、飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基、芳香族基、またはこれらの2種以上で構成される有機基が挙げられる。Rの末端に水酸基、ニトリル基、カルボニル基等の反応性の高い極性基がある場合、被着材に対する接着強度が向上するため好ましく、-Si(OMe)₃、-Si(OEt)₃等で表されるシラノール基であれば被着材表面の吸着水と化学結合を形成し、強固に接着するためより好ましい。

40

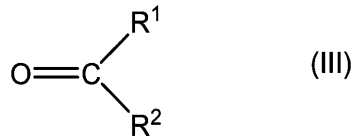
【0042】

また、一般式（I）中、R¹及びR²はそれぞれ炭素原子数1～4の1価の脂肪族炭化水素基を示し、R¹及びR²は互いに連結してシクロアルキル基を構成してもよい。

【0043】

一般式（I）で表されるケチミン基含有化合物は、大過剰の下記一般式（III）で示されるカルボニル化合物と下記一般式（IV）で示される第一級アミンを含有する化合物とを、80～170℃で加熱反応し、反応時に生成する水とカルボニル化合物と反応溶媒を共に共沸留去することで得ることができる。

【化4】



【化5】



(式中、Rは有機基を示し、R¹及びR²はそれぞれ炭素原子数1～4の1価の脂肪族炭化水素基を示し、R¹及びR²は互いに連結してシクロアルキル基を構成してもよい。)

10

【0044】

本発明に用いるケチミン基含有化合物の配合量は、フィルム形成材とラジカル重合性物質の合計100重量部に対し0.1～5重量部であり、0.5～3重量部がより好ましい。当該配合量が0.1重量部未満だと、所望の効果が得られず、また、5重量部を超えると可使用時間が短くなる。

【0045】

本発明の回路接続材料は、フィルム形成材と、加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤と、ラジカル重合性物質と、イソシアネート基含有化合物と、下記一般式(I)で表されるケチミン基含有化合物とのみからなるものであってもよいが、必要に応じて後述する各種成分をさらに含有することができる。

20

【0046】

本発明の回路接続材料はアリル(メタ)アクリレートを中心に含有してもよい。アリル(メタ)アクリレートの配合量は、フィルム形成材とラジカル重合性物質の合計100重量部に対し0.1～10重量部用いるのが好ましく、0.5～5重量部がより好ましい。

【0047】

また、本発明の回路接続材料は、接続する回路に対する接着性をさらに向上する目的で、ゴム微粒子をさらに含有することができる。ゴム微粒子の材質形状等は特に限定されないが、ゴム微粒子の材質がシリコン、アクリルエマルジョン、SBR、NBR、MBS、ポリブタジエンゴム微粒子は単独、または2種以上を混合して用いることが好ましい。また、3次元架橋したこれらゴム微粒子は耐溶剤性が向上し、接着剤に微粒子を分散させやすくなるためより好ましい。また、回路接続材料が後述する導電性粒子を含有する場合には、ゴム微粒子の平均粒径が配合する導電性粒子の平均粒径の2倍以下であり、且つ室温での弾性率が導電性粒子及び接着剤の室温での弾性率の1/2以下であるものが好ましい。

30

【0048】

また、本発明の回路接続材料にはアクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはアクリロニトリルのうち少なくとも一つをモノマー成分とした重合体又は共重合体を使用することができ、グリシジルエーテル基を含有するグリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートを含む共重合体系アクリルゴムを併用した場合、応力緩和に優れるので好ましい。これらアクリルゴムの分子量(重量平均)は接着剤の凝集力を高める点から20万以上が好ましい。

40

【0049】

さらに、充填剤、軟化剤、促進剤、老化防止剤、着色剤、難燃化剤、チキソトロピック剤、カップリング剤及びフェノール樹脂やメラミン樹脂を含有することもできる。

【0050】

充填剤を含有した場合、接続信頼性等の向上が得られるので好ましい。充填剤の最大径が導電性粒子の粒径未満であれば使用でき、5～60体積部(接着剤樹脂成分100体積部に対して)の範囲が好ましい。60体積部を超えると信頼性向上の効果が飽和することがあり、5体積部未満では添加の効果が少ない。

カップリング剤としてはビニル基、アクリル基又はエポキシ基を有する化合物が、接着性

50

の向上の点から好ましい。

【0051】

本発明の回路接続材料は、導電性粒子を含まなくても、接続時に相対向する回路電極の直接接触により接続が得られるが、導電性粒子を含有した場合、より安定した接続が得られる。

【0052】

導電性粒子としては、Au、Ag、Ni、Cu、はんだ等の金属粒子やカーボン等がある。特に、低い接続抵抗が得られるため、Auが好ましい。また、Ni等の遷移金属類の表面をAu等の貴金属類で被覆したものでよい。また、導電性粒子表面に高さ50nm以上、500nm以下、ピッチ1 μ m以下であり且つ表面が導電性金属である突起を有する場合、接続する回路電極と回路接続材料樹脂の排除性が高まるため好ましい。また、非導電性のガラス、セラミック、プラスチック等に前記した導通層を被覆等により形成し最外層を貴金属類とした場合や熱溶解金属粒子の場合、加熱加圧により変形性を有するので接続時に電極との接触面積が増加し信頼性が向上するので好ましい。貴金属類の被覆層の厚みは良好な抵抗を得るためには、100オングストローム以上が好ましい。しかし、Ni等の遷移金属の上に貴金属類の層をもうける場合には、貴金属類層の欠損や導電性粒子の混合分散時に生じる貴金属類層の欠損等により生じる酸化還元作用で遊離ラジカルが発生し保存性低下を引き起こすため、300オングストローム以上が好ましい。導電性粒子は、接着剤樹脂成分100体積部に対して0.1~30体積部の範囲で用途により使い分ける。過剰な導電性粒子による隣接回路の短絡等を防止するためには0.1~10体積部とするのがより好ましい。

10

20

【0053】

また、回路接続材料を2層以上に分割し、遊離ラジカルを発生する硬化剤を含有する層と導電性粒子を含有する層に分割した場合、ポットライフの向上が得られる。

【0054】

本発明の回路接続材料は、ICチップの bumps 電極とチップ搭載基板電極との電気的導通及び接着や電気回路相互の接着用の接着剤として使用することができる。回路接続材料は液状又はフィルム状接着剤とすることができる。

【0055】

次に、本発明の回路端子の接続構造及びその製造方法について説明する。

30

【0056】

図1は、回路端子の接続構造の一実施形態を示す概略断面図である。図1に示す接続構造体1は、第一の回路基板21及びこれの主面21a上に形成された第一の回路電極(第一の接続端子)22を有する第一の回路部材20と、第二の回路基板31及びこれの主面31a上に形成された第二の回路電極(第二の接続端子)32を有する第二の回路部材30と、第一の回路部材20と第二の回路部材30との間に介在してこれらを接着している接着層10とを備える。第二の回路部材30は、第二の回路電極32が第一の回路電極22と対向するように第一の回路部材20と対向配置されている。

【0057】

接着層10は、上記本発明の回路接続材料を第一の回路部材20と第二の回路部材30との間に介在させ、その状態で加熱加圧することにより形成されたものである。なお、本実施形態では、導電性を有する回路接続材料を用いて接着剤層10を形成した場合の一例を示しており、接着層10は、絶縁層11と、絶縁層11内に分散している導電性粒子7とから構成される。絶縁層11は、接着剤のうち導電性粒子以外の成分に由来し、ラジカル重合性化合物のラジカル重合により形成された硬化体である。

40

【0058】

対向する第一の回路電極22及び第二の回路電極32は、導電性粒子7を介して電気的に接続されている。一方、同一の回路基板上に形成された第一の回路電極22同士、及び第二の回路電極32同士は絶縁されている。

【0059】

50

第一の回路基板 3 1 及び第二の回路基板 2 1 としては、半導体チップ、抵抗体チップ、コンデンサチップ等のチップ部品、プリント基板等の基板等が挙げられる。通常、回路部材には多数の接続端子が設けられているが、接続端子は場合によっては単数でもよい。

【 0 0 6 0 】

より具体的には、半導体、ガラス及びセラミック等の無機材料の基板、プラスチック基板、又はガラス/エポキシ基板が用いられる。プラスチック基板としては、ポリイミドフィルム、ポリカーボネートフィルム及びポリエステルフィルムが挙げられる。第一の回路電極及び第二の回路電極は、銅などの金属から形成される。より良好な電氣的接続を得るためには、第一の回路電極及び第二の回路電極の少なくとも一方の表面を、金、銀、錫及び白金族から選ばれる金属にすることが好ましい。表面層は金、銀、白金族、又は錫のいずれかから選択され、これらを組み合わせて用いてもよい。また、銅/ニッケル/金のように複数の金属を組み合わせて多層構成としてもよい。

10

【 0 0 6 1 】

また、第一の回路部材 2 0 及び第二の回路部材 3 0 のうち一方は、ガラス基板又はプラスチック基板を回路基板として有し、ITO等から形成された接続端子を有する液晶ディスプレイパネルであってもよい。また、第一の回路部材 2 0 及び第二の回路部材 3 0 のうち一方は、ポリイミドフィルムを回路基板として有するフレキシブルプリント配線板 (FPC)、テープキュリアパッケージ (TCP) 若しくはチップオンフィルム (COF)、又は半導体基板を回路基板として有する半導体シリコンチップであってもよい。これらの各種の回路部材を、必要により適宜組み合わせて接続構造体が構成される。

20

【 0 0 6 2 】

なお、回路電極を設けた基板は接続時の加熱による揮発成分による接続への影響を排除するために、回路接続材料による接続工程の前に予め加熱処理することが好ましい。

【 0 0 6 3 】

接続構造体 1 は、例えば、第一の回路部材 2 0、フィルム状の接着剤及び第二の回路部材 3 0 を、この順で、第一の接続端子 2 2 及び第二の接続端子 3 2 が相対峙するように重ね合わせ、その状態で加圧あるいは更に加熱することにより形成される。圧力は、被着体に損傷を与えない範囲であれば、特に制限は受けないが、一般的には 0 . 1 ~ 1 0 M P a が好ましい。加熱温度は、特に制限は受けないが、1 0 0 ~ 2 5 0 が好ましい。これらの加圧及び加熱は、0 . 5 秒 ~ 1 2 0 秒間の範囲で行うことが好ましく、1 4 0 ~ 2 0 0

30

、3 M P a、1 0 秒の加熱でも接着させることが可能である。

【 0 0 6 4 】

本発明の回路接続材料は、接続時に接着剤が溶融流動し相対向する回路電極の接続を得た後、硬化して接続を保持するものであり、接着剤の流動性は重要な因子である。厚み 0 . 7 m m、1 5 m m x 1 5 m m のガラスを用いて、厚み 3 5 μ m、5 m m x 5 m m の回路用接続材料をこのガラスに挟み、1 5 0 ~ 2 M P a 1 0 s で加熱加圧を行った場合、初期の面積 (A) と加熱加圧後の面積 (B) を用いて表される流動性 (B) / (A) の値は 1 . 3 ~ 3 . 0 であることが好ましく、1 . 5 ~ 2 . 5 であることがより好ましい。1 . 3 未満では流動性が悪く、良好な接続が得られない場合があり、3 . 0 を超える場合は、気泡が発生しやすく信頼性に劣る場合がある。

40

【 0 0 6 5 】

本発明の回路接続材料の硬化後の 4 0 での弾性率は 1 0 0 ~ 3 0 0 0 M P a が好ましく、3 0 0 ~ 2 0 0 0 M P a がより好ましい。

【 0 0 6 6 】

本発明の回路端子の接続方法は、本発明の回路接続材料を表面が金、銀、錫及び白金、インジウム - 錫酸化物 (I T O) から選ばれる少なくとも一種から構成される一方の電極回路に形成した後、もう一方の回路電極を位置合わせし加熱、加圧して接続することができる。

【 0 0 6 7 】

本発明においては、回路端子を支持する基板がポリイミド樹脂等の有機絶縁物質、ガラ

50

スから選ばれる少なくとも一種からなる回路部材及び表面が窒化シリコン、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種でコーティングもしくは付着した回路部材に対して特に良好な接着強度が得られ、且つ十分な可使用時間を有する電気・電子用の回路接続材料を提供が可能となる。

【実施例】

【0068】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0069】

(ウレタンアクリレートの合成)

平均分子量800のポリカプロラク톤ジオール400重量部と、2-ヒドロキシプロピルアクリレート131重量部、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.5重量部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル1.0重量部を攪拌しながら50に加熱して混合した。次いで、イソホロンジイソシアネート222重量部を滴下し更に攪拌しながら80に昇温してウレタン化反応を行った。イソシアネート基の反応率が99%以上になったことを確認後、反応温度を下げてウレタンアクリレートを得た。

【0070】

(ポリエステルウレタン樹脂の調製)

ジガルボン酸にテレフタル酸、ジオールにプロピレングリコールを用いイソシアネートに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用い、テレフタル酸/プロピレングリコール/4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのモル比が1.0/1.3/0.25となるポリエステルウレタン樹脂を調製した。得られたポリエステルウレタン樹脂をメチルエチルケトンに20重量%となるように溶解した。

【0071】

(ケチミン基含有化合物(A-1)の合成)

60の温度下、300rpmで攪拌した300gのメチルエチルケトン中に130gのヘキサメチレンジアミンを滴下し、7時間攪拌しながら反応を継続した後、低沸分を減圧下で90で除去したところ淡黄色透明液体であるケチミン基含有化合物(A-1)を得た。

【0072】

(ケチミン基含有化合物(A-2)の合成)

60の温度下、300rpmで攪拌した300gのメチルエチルケトン中に268.5gの-アミノプロピルトリメトキシシランを滴下し、7時間攪拌しながら反応を継続した後、低沸分を減圧下で90で除去したところ淡黄色透明液体であるケチミン基含有化合物(A-2)を得た。

【0073】

(導電性粒子の作製)

ポリスチレンを核とする粒子の表面に、厚み0.2μmのニッケル層を設け、このニッケル層の外側に厚み0.04μmの金属層を設け、平均粒径10μmの導電性粒子を作製した。

【0074】

[実施例1]

固形重量比でウレタンアクリレート40g、ポリエステルウレタン樹脂60g、リン酸エステル型アクリレート(共栄社油脂株式会社製、商品名P2M)1g、イソシアネート基含有化合物としてヘキサメチレンジイソシアネート0.5g、ケチミン基含有化合物(A-1)0.5g、遊離ラジカル発生剤としてt-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノート5gとなるように配合し、さらに導電性粒子を3体積%配合分散させて液状の回路接続材料1を得た。

【0075】

[実施例2]

10

20

30

40

50

イソシアネート基含有化合物として、ヘキサメチレンジイソシアネートに代えて - イソシアネートプロピルトリエトキシシランを使用した以外は実施例 1 と同様にして、回路接続材料 2 を得た。

【 0 0 7 6 】

[実施例 3]

ケチミン基含有化合物 (A - 1) に代えてケチミン基含有化合物 (A - 2) を使用した以外は実施例 1 と同様にして、回路接続材料 3 を得た。

【 0 0 7 7 】

[実施例 4]

ケチミン基含有化合物 (A - 1) に代えてケチミン基含有化合物 (A - 2) を使用した 10
 以外は実施例 2 と同様にして、回路接続材料 4 を得た。

【 0 0 7 8 】

[実施例 5]

- イソシアネートプロピルトリエトキシシランの使用量を 0 . 1 g とした以外は実施例 2 と同様にして、回路接続材料 5 を得た。

【 0 0 7 9 】

[実施例 6]

ケチミン基含有化合物 (A - 2) の使用量を 0 . 1 g とした以外は実施例 2 と同様にして、回路接続材料 6 を得た。

【 0 0 8 0 】

20

[実施例 7]

- イソシアネートプロピルトリエトキシシランの使用量を 0 . 1 g とした以外は実施例 6 と同様にして、回路接続材料 7 を得た。

【 0 0 8 1 】

[実施例 8]

- イソシアネートプロピルトリエトキシシランの使用量を 5 g とした以外は実施例 2 と同様にして、回路接続材料 8 を得た。

【 0 0 8 2 】

[実施例 9]

ケチミン基含有化合物 (A - 2) の使用量を 5 g とした以外は実施例 2 と同様にして、 30
 回路接続材料 9 を得た。

【 0 0 8 3 】

[実施例 1 0]

- イソシアネートプロピルトリエトキシシランの使用量を 5 g とした以外は実施例 9 と同様にして、回路接続材料 1 0 を得た

【 0 0 8 4 】

[実施例 1 1]

フェノキシ樹脂 (ユニオンカーバイド株式会社製、商品名 P K H C、平均分子量 4 5 0 0 0) 5 0 g を、重量比でトルエン (沸点 1 1 0 . 6 、 S P 値 8 . 9 0) / 酢酸エチル (沸点 7 7 . 1 、 S P 値 9 . 1 0) = 5 0 / 5 0 の混合溶剤に溶解して、固形分 4 0 % 40
 の溶液とした。

得られたフェノキシ樹脂溶液をポリエステルウレタン樹脂溶液の代わりに用いた以外は実施例 4 と同様にして、回路接続材料 1 1 を得た。

【 0 0 8 5 】

[実施例 1 2]

(フッ素含有ポリイミド樹脂の調製)

ディーンスターク還流冷却器、温度計、攪拌器を備えた 1 0 0 0 m L のセパラブルフラスコにジアミン化合物としてポリオキシプロピレンジアミン 1 5 . 0 m m o l、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン 1 0 5 . 0 m m o l、非プロトン性極性溶媒として N - メチル - 2 - ピロリドン 2 8 7 g を加え、温室温 50

にて30分間攪拌した。

攪拌終了後、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン180g、テトラカルボン酸二無水物として、4,4'-ヘキサフルオロプロピリデンビスフタル酸二無水物114.0mmolを加え、温度を50に昇温させて1攪拌した後、温度を160に昇温させて3時間還流させた。水分定量受器に理論量の水がたまり、水の流出が見られなくなっていることを確認したら、水分定量受器中の水とトルエンを除去し、温度を180まで上昇させて反応溶液中のトルエンを除去し、ポリイミド樹脂のNMP溶液を得た。

ポリイミド樹脂のNMP溶液をメタノールにて再沈し、粉碎、乾燥させの分子中にシリコン原子を含まないフッ素変性ポリイミド樹脂を得た。

上記フッ素変性ポリイミド樹脂をメチルエチルケトンに40%重量%となるように溶解した。

10

固形重量比で、上記で得られたポリエステルウレタン樹脂55g、フッ素変性ポリイミド樹脂5gとした以外は実施例4と同様にして、回路接続材料12を得た。

【0086】

[比較例1]

ヘキサメチレンジイソシアネート及びケチミン化合物(A-1)を使用しなかった以外は実施例1と同様にして、回路接続材料13を得た。

【0087】

[比較例2]

- イソシアネートプロピルトリエトキシシランの使用量を0.05gとした以外は実施例4と同様に回路接続材料14を得た。

20

【0088】

[比較例3]

ケチミン基含有化合物(A-2)の使用量を0.05gとした以外は実施例4と同様に回路接続材料15を得た。

【0089】

[比較例4]

- イソシアネートプロピルトリエトキシシランの使用量を7.5gとした以外は実施例4と同様に回路接続材料16を得た。

【0090】

30

[比較例5]

ケチミン基含有化合物(A-2)の使用量を7.5gとした以外は実施例4と同様に回路接続材料17を得た。

【0091】

次に、実施例1~12及び比較例1~5の各回路接続材料について、以下のようにして回路の接続抵抗の測定、接着強度の測定及び接続外観の観察を行い、可使用時間を評価した。各評価においては、回路接続材料として、未処理品(回路接続材料A)、回路接続材料をアルミ袋に入れて密封し、40に設定した恒温槽で5日処理したもの(回路接続材料B)、回路接続材料をそのまま30-70%RHに設定した恒温高湿槽で1日処理したもの(回路接続材料C)の3種類を用いた。回路接続材料Aと回路接続材料Bとの比較により、可使用時間に対する温度の影響がわかる。また、回路接続材料Aと回路接続材料Cとの比較により、可使用時間に対する湿度の影響がわかる。

40

【0092】

[回路の接続抵抗の測定]

ポリイミドフィルム(宇部興産株式会社製、商品名:ユーピレックス、厚み25μm)上にライン幅50μm、ピッチ100μm、厚み8μmの銅回路500本を直接形成した2層からなるフレキシブル回路板(FPC)を作製した。

一方、ライン幅50μm、ピッチ100μm、厚み0.4μmのクロム回路500本をガラス(コーニング社製、商品名:#1737)上に形成したガラス基板を作製した。

次いで、回路接続材料A、B又はCを用いて、上記FPCとガラス基板を160、3

50

M P aで10秒間加熱加圧して幅2mmにわたり接続して接続構造体を得、その接続抵抗を測定した。得られた結果を表1に示す。

回路接続材料Aを用いた場合の接続抵抗は、実施例1～12及び比較例1～5の全てで1前後の良好な接続抵抗を示した。しかし、比較例4においては、回路接続材料Bを用いた場合の接続抵抗が回路接続材料Aを用いた場合の接続抵抗の2倍以上であった。また、比較例5においては、回路接続材料Cを用いた場合の接続抵抗が回路接続材料Aを用いた場合の接続抵抗の2倍以上であった。

【0093】

[接着強度の測定]

上記のようにして回路を接続した後、90 剥離、剥離速度50mm/minの条件下で接着強度の測定を行った。得られた結果を表1に示す。実施例1～12及び比較例1～5では、回路接続材料A、B及びCのいずれを用いた場合にも、7N/cm以上の良好な接着強度を示した。

10

【0094】

[接続外観の観察]

上記のようにして回路を接続した後、接続構造体を85 / 85%RHの高温高湿条件下で250h処理し、処理後の外観をガラス基板側から顕微鏡で観察した。回路接続材料と電極間スペース界面で剥離が生じると電極間の絶縁性が大幅に低下するため、このような剥離が生じたものをNGと判定した。得られた結果を表1に示す。

実施例1～12においては、回路接続材料A、B及びCのいずれを用いた場合も外観が良好であった。これに対して、比較例1においては、回路接続材料A、B及びCの全ての場合に剥離が発生し、NGとなった。比較例2においては、回路接続材料Cを用いた場合に剥離が発生し、NGとなった。比較例3においては、回路接続材料Bを用いた場合に剥離が発生し、NGとなった。

20

【0095】

検討内容	回路接続材料A (初期特性)				回路接続材料B (40°C5日処理後の特性)				回路接続材料C (30°C70%RH1日開放放置処理後の特性)			
	接続抵抗 (Ω)		接着強度 (N/cm)		接続抵抗 (Ω)		接着強度 (N/cm)		接続抵抗 (Ω)		接着強度 (N/cm)	
	初期	高温高湿 処理後	初期	高温高湿 処理後	初期	高温高湿 処理後	初期	高温高湿 処理後	初期	高温高湿 処理後	初期	高温高湿 処理後
実施例1	1.1	9.2	1.1	9.3	1.1	9.3	1.1	8.9	1.1	8.9	良好	良好
実施例2	1.1	9.5	1.2	9.7	1.2	9.7	1.2	9.2	1.2	9.2	良好	良好
実施例3	1.1	9.6	1.1	9.5	1.1	9.5	1.1	9.4	1.1	9.4	良好	良好
実施例4	1.1	8.9	1.1	8.6	1.1	8.6	1.1	9.2	1.1	9.2	良好	良好
実施例5	1.1	9.8	1.2	9.9	1.2	9.9	1.2	9.9	1.2	9.9	良好	良好
実施例6	1.1	8.9	1.1	10	1.1	10	1.4	10.3	1.4	10.3	良好	良好
実施例7	1.2	9.1	1.2	8.3	1.2	8.3	1.2	9.4	1.2	9.4	良好	良好
実施例8	1.2	9.4	1.1	11.4	1.1	11.4	1.1	9.5	1.1	9.5	良好	良好
実施例9	1.2	9.2	1.3	10.3	1.3	10.3	1.3	9.9	1.3	9.9	良好	良好
実施例10	1.3	9.4	1.3	9.5	1.3	9.5	1.2	9.7	1.2	9.7	良好	良好
実施例11	1	8.7	1.1	10.2	1.1	10.2	1.2	9.6	1.2	9.6	良好	良好
実施例12	1.1	10.3	1.2	10.3	1.2	10.3	1.3	9.9	1.3	9.9	良好	良好
比較例1	1.1	8.6	1.1	8.4	1.1	8.4	NG(剥離発生)	1.1	8.4	1.1	良好	NG(剥離発生)
比較例2	1.1	9.1	1.1	8.6	1.1	8.6	良好	1.1	9.2	1.1	良好	NG(剥離発生)
比較例3	1.1	9.3	1.2	9.3	1.2	9.3	NG(剥離発生)	1.2	9.4	1.2	良好	良好
比較例4	1.4	9.8	4.5	10.2	4.5	10.2	良好	1.5	9.7	1.5	良好	良好
比較例5	1.4	9.8	1.4	10.2	1.4	10.2	良好	5.6	9.4	5.6	良好	良好

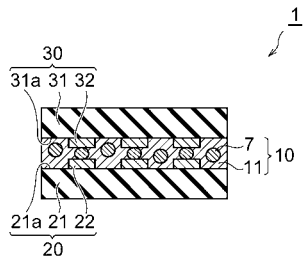
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 小島 和良
茨城県筑西市五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 望月 日臣
茨城県筑西市五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 工藤 直
茨城県筑西市五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社内

審査官 飛田 雅之

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 6 0 7 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 7 7 2 0 4 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 6 4 3 3 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 4 7 2 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H05K 1/14
C09J 175/00
C09J 201/00
H01R 11/01