

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7000857号
(P7000857)

(45)発行日 令和4年1月19日(2022.1.19)

(24)登録日 令和3年12月28日(2021.12.28)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J	7/10 (2018.01)	C 0 9 J	7/10
C 0 9 J	163/00 (2006.01)	C 0 9 J	163/00
C 0 9 J	11/06 (2006.01)	C 0 9 J	11/06
C 0 9 J	11/08 (2006.01)	C 0 9 J	11/08
H 0 1 B	1/22 (2006.01)	H 0 1 B	1/22

D

請求項の数 9 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2017-549134(P2017-549134)	(73)特許権者	000004455 昭和電工マテリアルズ株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(86)(22)出願日	平成28年11月4日(2016.11.4)	(74)代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(86)国際出願番号	PCT/JP2016/082851	(74)代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(87)国際公開番号	WO2017/078157	(74)代理人	100169454 弁理士 平野 裕之
(87)国際公開日	平成29年5月11日(2017.5.11)	(72)発明者	森尻 智樹 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
審査請求日	令和1年10月4日(2019.10.4)	(72)発明者	伊澤 弘行 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(31)優先権主張番号	特願2015-216516(P2015-216516)		日立化成株式会社内
(32)優先日	平成27年11月4日(2015.11.4)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2015-248787(P2015-248787)		
(32)優先日	平成27年12月21日(2015.12.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

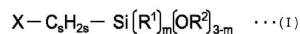
(54)【発明の名称】 接着剤組成物及び構造体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(Ⅰ)で表される構造を有するシラン化合物を含有し、回路接続用であり、フィルム状である、接着剤組成物。

【化1】



(式中、Xは有機基を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立にアルキル基を示し、mは0～2の整数を示し、sは6以上の整数を示し、前記有機基Xは、エチレン性不飽和結合含有基、エポキシ基、窒素原子含有基及び硫黄原子含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、前記窒素原子含有基は、アミノ基、モノ置換アミノ基、ジ置換アミノ基、イソシアナート基、イミダゾール基、ウレイド基又はマレイミド基であり、硫黄原子含有基は、メルカプト基である。)

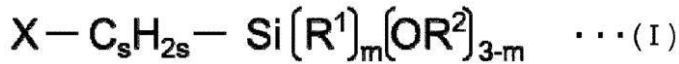
【請求項2】

導電粒子を更に含有する、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

下記一般式(Ⅰ)で表される構造を有するシラン化合物と、接着剤組成物の接着剤成分100質量部に対して、100質量部以下の導電粒子とを含み、フィルム状である、接着剤組成物。

【化 2】



(式中、Xは有機基を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立にアルキル基を示し、mは0～2の整数を示し、sは6以上の整数を示し、前記有機基Xは、エチレン性不飽和結合含有基、エポキシ基、窒素原子含有基及び硫黄原子含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、前記窒素原子含有基は、アミノ基、モノ置換アミノ基、ジ置換アミノ基、イソシアナート基、イミダゾール基、ウレイド基又はマレイミド基であり、硫黄原子含有基は、メルカプト基である。)

10

【請求項 4】

回路接続用である、請求項 3 に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

前記有機基Xが、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、前記窒素原子含有基及び前記硫黄原子含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項 1～4のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

エポキシ樹脂と、潜在性硬化剤と、を更に含有する、請求項 1～5のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

ラジカル重合性化合物と、熱又は光によりラジカルを発生する硬化剤と、を更に含有する、請求項 1～6のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

20

【請求項 8】

請求項 1～7のいずれか一項に記載の接着剤組成物又はその硬化物を備える、構造体。

【請求項 9】

第一の回路電極を有する第一の回路部材と、

第二の回路電極を有する第二の回路部材と、

前記第一の回路部材及び前記第二の回路部材の間に配置された回路接続部材と、を備え、

前記第一の回路電極及び前記第二の回路電極が電気的に接続されており、

前記回路接続部材が、請求項 1～7のいずれか一項に記載の接着剤組成物又はその硬化物を含む、構造体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着剤組成物及び構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子及び液晶表示素子(ディスプレイ表示素子)において、素子中の種々の部材を結合させる目的で従来から種々の接着剤が使用されている。接着剤に要求される特性は、接着性をはじめとして、耐熱性、高温高湿状態における信頼性等、多岐に亘る。また、接着に使用される被着体としては、プリント配線板、有機基材(例えばポリイミド基材)等をはじめ、金属(チタン、銅、アルミニウム等)、ITO、IZO、IGZO、SiNx、SiO₂などの多種多様な表面状態を有する基材が用いられ、各被着体にあわせた接着剤の分子設計が必要である。

40

【0003】

従来、半導体素子用又は液晶表示素子用の接着剤では、高接着性及び高信頼性を示す熱硬化性樹脂(エポキシ樹脂、アクリル樹脂等)が用いられてきた。エポキシ樹脂を使用した接着剤の構成成分としては、エポキシ樹脂、及び、エポキシ樹脂に対する反応性を有するカチオン種又はアニオン種を熱又は光により発生させる潜在性硬化剤が一般に用いられている。潜在性硬化剤は、硬化温度及び硬化速度を決定する重要な因子であり、常温での貯

50

蔵安定性及び加熱時の硬化速度の観点から、種々の化合物が用いられてきた。実際の工程では、例えば、温度 170 ~ 250、10 秒 ~ 3 時間の硬化条件で硬化することにより所望の接着性を得ていた。

【0004】

また、近年、半導体素子の高集積化及び液晶表示素子の高精細化に伴い、素子間及び配線間ピッチが狭小化し、硬化時の熱によって、周辺部材に悪影響を及ぼすおそれがある。更に、低コスト化のためには、スループットを向上させる必要があり、低温（90 ~ 170）且つ短時間（1 時間以内、好ましくは 10 秒以内、より好ましくは 5 秒以内）での接着、換言すれば、低温短時間硬化（低温速硬化）での接着が要求されている。この低温短時間硬化を達成するためには、活性化エネルギーの低い熱潜在性触媒を使用する必要があるが、常温付近での貯蔵安定性を兼備することが非常に難しいことが知られている。

10

【0005】

そのため、近年、（メタ）アクリレート誘導体と、ラジカル重合開始剤である過酸化物を併用したラジカル硬化系の接着剤、エポキシ樹脂と、カチオン重合開始剤であるオニウム塩とを併用したカチオン硬化系の接着剤等が注目されている。ラジカル硬化系は、反応活性種であるラジカルが非常に反応性に富むため、短時間硬化が可能であり、且つ、ラジカル重合開始剤の分解温度以下では、過酸化物が安定に存在することから、低温短時間硬化と貯蔵安定性（例えば、常温付近での貯蔵安定性）とを両立した硬化系である。カチオン硬化系は、反応活性種であるオニウム塩が反応性に富むため、短時間硬化が可能であり、且つ、オニウム塩の分解温度以下では、カチオン種が安定に存在することから、低温短時間硬化と貯蔵安定性とを両立した硬化系である。

20

【0006】

一方、上述の接着剤では、被着体との強固な接着を実現するために、共有結合、水素結合、ファンデルワールス力による疎水性相互作用等により被着体表面と相互作用し得る低分子量の添加剤として、カップリング剤等を用いる場合がある。カップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤；リン酸基、カルボキシル基等を含む化合物などが用いられる。特に、硬化後に樹脂のマトリクスに組み込まれる有機官能基（例えば、エポキシ基、アクリロイル基、ビニル基等に代表される有機官能基）と、被着体表面と相互作用するアルコキシシラン又はカップリング剤（例えば、リン酸基等に代表される官能基を有するカップリング剤）とを用いた場合、被着体と接着剤とを更に強固に接着することができる（例えば、下記特許文献 1 参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開 2013 - 191625 号公報

国際公開第 2009 / 063827 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、シラン化合物を含有する接着剤組成物に対しては、85 ~ 85% RH、60 ~ 95% RH 等の高温高湿条件で保持する信頼性試験後において優れた接着強度を有することが求められている。

40

【0009】

本発明は、信頼性試験後において優れた接着強度を有する接着剤組成物、及び、それを用いた構造体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の接着剤組成物は、下記一般式（I）で表される構造を有するシラン化合物を含有する。

50

【化 1】



(式中、Xは有機基を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立にアルキル基を示し、mは0～2の整数を示し、sは6以上の整数を示す。)

【0011】

ところで、従来、アルコキシシリル基と、アルキレン基を介してアルコキシシリル基に結合する有機基とを有するシラン化合物を含有する接着剤が用いられる場合がある。これに対し、本発明者は、このようなシラン化合物に関する以下の知見を見出した。すなわち、従来のシラン化合物では、アルコキシシリル基のSiと有機基との間に存在するアルキレン基の炭素数が小さい(例えばメチレン基(CH₂)数が3以下と短い)。そのため、アルコキシシリル基及び有機基の一方の第1の官能基が、接着剤の構成成分(樹脂等)及び被着体の一方と反応した際に、アルコキシシリル基と有機基とが十分に離れ難いことにより、アルコキシシリル基及び有機基の他方の第2の官能基の立体的な自由度が低いため、第2の官能基と、接着剤の構成成分(樹脂等)及び被着体の他方との反応が充分に行われず、シラン化合物としての効果を十分に発揮できていなかった。結果として、十分な接着強度が得られない、85～85%RH、60～95%RH等の高温高湿条件に放置する信頼性試験後に接着強度が低下するなどの課題があった。

10

【0012】

一方、本発明の接着剤組成物は、信頼性試験後において優れた接着強度を有する。また、本発明の接着剤組成物は、各種材質(例えば、無機物(酸化物、金属等)、有機物、及びこれらの複合物)で構成される被着体に対し、信頼性試験の前後に関わらず優れた接着強度を有する。

20

【0013】

前記有機基Xは、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、窒素原子含有基及び硫黄原子含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0014】

本発明の接着剤組成物は、エポキシ樹脂と、潜在性硬化剤と、を更に含有してもよい。

【0015】

本発明の接着剤組成物は、ラジカル重合性化合物と、熱又は光によりラジカルを発生する硬化剤と、を更に含有してもよい。

30

【0016】

本発明の接着剤組成物は、導電粒子を更に含有してもよい。

【0017】

本発明の接着剤組成物は、回路接続用(回路接続用接着剤組成物)であってもよい。

【0018】

本発明の構造体は、前記接着剤組成物又はその硬化物を備える。

【0019】

本発明の構造体は、第一の回路電極を有する第一の回路部材と、第二の回路電極を有する第二の回路部材と、前記第一の回路部材及び前記第二の回路部材の間に配置された回路接続部材と、を備え、前記第一の回路電極及び前記第二の回路電極が電氣的に接続されており、前記回路接続部材が前記接着剤組成物又はその硬化物を含む態様であってもよい。

40

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、信頼性試験後において優れた接着強度を有する接着剤組成物、及び、それを用いた構造体を提供することができる。また、本発明によれば、各種材質で構成される被着体に対し、信頼性試験の前後に関わらず優れた接着強度を有する接着剤組成物、及び、それを用いた構造体を提供することができる。

【0021】

50

本発明によれば、構造体又はその製造への接着剤組成物又はその硬化物の応用を提供することができる。本発明によれば、回路接続への接着剤組成物又はその硬化物の応用を提供することができる。本発明によれば、回路接続構造体又はその製造への接着剤組成物又はその硬化物の応用を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の構造体の一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】本発明の構造体の他の一実施形態を示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明はこれらの実施形態に何ら限定されるものではない。

【0024】

本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート、及び、それに対応するメタクリレートの少なくとも一方を意味する。「(メタ)アクリロイル」、「(メタ)アクリル酸」等の他の類似の表現においても同様である。以下で例示する材料は、特に断らない限り、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。「常温」とは、25℃を意味する。

【0025】

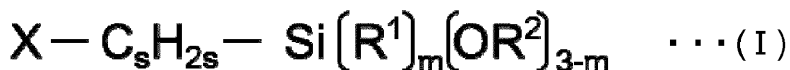
本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

【0026】

本実施形態の接着剤組成物は、下記一般式(I)で表される構造を有するシラン化合物(以下、場合により「シラン化合物A」という)を含有する。本実施形態の接着剤組成物によれば、従来炭素数が小さかったアルキレン基が炭素数6以上のアルキレン基に置き換わることでアルコキシシリル基と有機基Xとが離れやすいことから、アルコキシシリル基及び有機基Xの一方の官能基が反応した後も、他方の官能基の立体的な自由度を確保することができるため、各種被着体への高い接着強度を示し、且つ、信頼性試験後も十分な接着強度を有する。このような接着剤組成物は、回路接続用接着剤組成物として好適に用いることができる。

【0027】

【化2】



(式中、Xは有機基を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立にアルキル基を示し、mは0~2の整数を示し、sは6以上の整数を示す。R¹が複数存在する場合、各R¹は、互いに同じであってもよく、異なってもよい。R²が複数存在する場合、各R²は、互いに同じであってもよく、異なってもよい。R¹、R²及びC_sH_{2s}のそれぞれは、分岐していてもよい。)

【0028】

シラン化合物Aのアルキレン基は、直鎖アルキレン基及び分岐鎖アルキレン基のどちらであってもよい。直鎖アルキレン基及び分岐鎖アルキレン基におけるアルコキシシリル基と有機基Xとの間の炭素数が同じ場合、立体的な自由度をより確保しやすくなる観点から、

10

20

30

40

50

直鎖アルキレン基が好ましい。直鎖アルキレン基を有するシラン化合物Aを用いる場合、従来短かったメチレン基数が6以上であることで、アルコキシシリル基及び有機基Xの一方の官能基が反応した後も、他方の官能基の立体的な自由度を確保することができるため、各種被着体への高い接着強度を示し、且つ、信頼性試験後も十分な接着強度を有する。

【0029】

本実施形態の接着剤組成物の構成成分としては、例えば、(a)エポキシ樹脂(以下、場合により「(a)成分」という)、(b)潜在性硬化剤(エポキシ樹脂の潜在性硬化剤。以下、場合により「(b)成分」という)、(c)ラジカル重合性化合物(以下、場合により「(c)成分」という)、及び、(d)熱(加熱)又は光(光照射)によりラジカル(遊離ラジカル)を発生する硬化剤(以下、場合により「(d)成分」という)が挙げられる。本実施形態の接着剤組成物の第1態様は、(a)成分及び(b)成分を含有する。本実施形態の接着剤組成物の第2態様は、(c)成分及び(d)成分を含有する。本実施形態の接着剤組成物の第3態様は、(a)成分、(b)成分、(c)成分及び(d)成分を含有する。

10

【0030】

以下、各成分について説明する。

【0031】

(シラン化合物)

式(I)で表される構造を有するシラン化合物Aの有機基Xとしては、エチレン性不飽和結合含有基(エチレン性不飽和結合を含む基)、窒素原子含有基(窒素原子を含む基)、硫黄原子含有基(硫黄原子を含む基)、エポキシ基等が挙げられる。エチレン性不飽和結合含有基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基等が挙げられる。窒素原子含有基としては、アミノ基、モノ置換アミノ基、ジ置換アミノ基、イソシアナート基、イミダゾール基、ウレイド基、マレイミド基等が挙げられる。モノ置換アミノ基としては、アルキルアミノ基(メチルアミノ基等)、ベンジルアミノ基、フェニルアミノ基、シクロアルキルアミノ基(シクロヘキシルアミノ基等)などが挙げられる。ジ置換アミノ基としては、非環状ジ置換アミノ基、環状ジ置換アミノ基等が挙げられる。非環状ジ置換アミノ基としては、ジアルキルアミノ基(ジメチルアミノ基等)などが挙げられる。環状ジ置換アミノ基としては、モルホリノ基、ピペラジノ基等が挙げられる。硫黄原子含有基としては、メルカプト基等が挙げられる。エポキシ基は、グリシジル基、グリシドキシ基等のエポキシ基含有基(エポキシ基を含む基)において含まれていてもよい。(メタ)アクリロイル基は、(メタ)アクリロイルオキシ基において含まれていてもよい。

20

30

【0032】

有機基Xは、シラン化合物以外の接着剤組成物の成分に対して反応性を有することが好ましい。有機基Xは、シラン化合物以外の接着剤組成物の成分に対しての反応性を更に向上させる観点から、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、窒素原子含有基及び硫黄原子含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0033】

R¹及びR²のアルキル基の炭素数は、例えば1~20である。前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等が挙げられる。R¹及びR²としては、前記アルキル基の各構造異性体を用いることができる。R¹のアルキル基の炭素数は、アルコキシシリル基部分が被着体と反応する際に立体障害となり難く、被着体との接着性を更に向上させる観点から、1~10が好ましく、1~5がより好ましい。R²のアルキル基の炭素数は、被着体との接着性を更に向上させる観点から、1~10が好ましく、1~5がより好ましい。

40

【0034】

mは、0~2の整数である。mは、被着体との接着性を更に向上させる観点から、0~1が好ましく、0がより好ましい。sは、6以上の整数である。sは、有機基Xとアルコキ

50

シシリル基との物理的な距離を広げ、両者の官能基の反応性を向上させる観点から、6 ~ 20の整数が好ましく、6 ~ 10の整数がより好ましい。同様の観点から、式(I)における有機基Xとアルコキシシリル基との間の炭素鎖(直鎖部分)の炭素数は、6 ~ 20が好ましく、6 ~ 10がより好ましい。

【0035】

シラン化合物Aとしては、グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン、グリシドキシアルキルジアルコキシシラン、(メタ)アクリロキシアルキルトリアルコキシシラン、(メタ)アクリロキシジアルキルジアルコキシシラン、アルケニルトリアルコキシシラン、スチリルアルキルトリアルコキシシラン、N-2-(アミノエチル)-8-アミノオクチルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-8-アミノオクチルトリメトキシシラン、3-アミノオクチルトリメトキシシラン、3-アミノオクチルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)オクチルアミン、N-フェニル-8-アミノオクチルトリメトキシシラン、8-ウレイドオクチルトリエトキシシラン、8-メルカプトオクチルメチルジメトキシシラン、8-メルカプトオクチルトリメトキシシラン、8-イソシアネートオクチルトリメトキシシラン、8-イソシアネートオクチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

10

【0036】

グリシドキシアルキルトリアルコキシシランとしては、8-グリシドキシオクチルトリメトキシシラン、8-グリシドキシオクチルトリエトキシシラン等が挙げられる。グリシドキシアルキルジアルコキシシランとしては、8-グリシドキシオクチルメチルジメトキシシラン、8-グリシドキシオクチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。(メタ)アクリロキシアルキルトリアルコキシシランとしては、8-(メタ)アクリロキシオクチルトリメトキシシラン、8-(メタ)アクリロキシオクチルトリエトキシシラン等が挙げられる。(メタ)アクリロキシジアルキルジアルコキシシランとしては、8-(メタ)アクリロキシオクチルメチルジメトキシシラン、8-(メタ)アクリロキシオクチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。アルケニルトリアルコキシシランとしては、オクテニルトリアルコキシシラン、オクテニルアルキルジアルコキシシラン等が挙げられる。オクテニルトリアルコキシシランとしては、7-オクテニルトリメトキシシラン、7-オクテニルトリエトキシシラン等が挙げられる。オクテニルアルキルジアルコキシシランとしては、7-オクテニルメチルジメトキシシラン、7-オクテニルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。スチリルアルキルトリアルコキシシランとしては、p-スチリルオクチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

20

30

【0037】

シラン化合物Aは、例えば、オルガノクロシランとアルコールとを反応させる等の方法で合成できる。シラン化合物Aは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本実施形態の接着剤組成物は、式(I)においてsが0~5のシラン化合物を更に含有してもよい。

【0038】

シラン化合物Aの含有量は、被着体(回路部材等)と接着剤組成物又はその硬化物(回路接続部材等)との界面の接着力が更に強くなる傾向がある観点から、接着剤組成物中の接着剤成分(接着剤組成物中の導電粒子以外の固形分。以下同様)の全質量を基準として下記の範囲が好ましい。シラン化合物Aの含有量は、0.1質量%以上が好ましく、0.25質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。シラン化合物Aの含有量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましい。これらの観点から、シラン化合物Aの含有量は、0.1~20質量%が好ましく、0.25~10質量%がより好ましく、0.5~5質量%が更に好ましい。

40

【0039】

((a)成分:エポキシ樹脂)

((a)成分としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック

50

ク型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂等が挙げられる。(a)成分は、ハロゲン化されていてもよく、水素添加されていてもよい。(a)成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0040】

(a)成分の含有量は、被着体との接着性を更に向上させる観点から、接着剤組成物の接着剤成分の全質量を基準として下記の範囲が好ましい。(a)成分の含有量は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましい。(a)成分の含有量は、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましい。これらの観点から、(a)成分の含有量は、5～90質量%が好ましく、10～80質量%がより好ましく、15～70質量%が更に好ましい。

10

【0041】

((b)成分：潜在性硬化剤)

(b)成分としては、エポキシ樹脂を硬化させることができるものであれば特に限定されない。(b)成分としては、熱又は光によりアニオン種を発生することができる硬化剤(アニオン重合性の触媒型硬化剤等)、熱又は光によりカチオン種を発生することができる硬化剤(カチオン重合性の触媒型硬化剤等)、重付加型の硬化剤などが挙げられる。(b)成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。(b)成分は、速硬化性に優れ、且つ、化学当量的な考慮が不要である観点から、熱又は光によりアニオン種又はカチオン種を発生することができる硬化剤が好ましく、アニオン重合性又はカチオン重合性の触媒型硬化剤がより好ましい。

20

【0042】

アニオン重合性の触媒型硬化剤としては、イミダゾール系硬化剤、ヒドラジド系硬化剤、三フッ化ホウ素-アミン錯体、アミンイミド、第3級アミン類、ジアミノマレオニトリル、メラミン及びその誘導体、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド等が挙げられ、これらの変成物も使用することができる。カチオン重合性の触媒型硬化剤としては、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩等が挙げられ、これらの変成物も使用することができる。重付加型の硬化剤としては、ポリアミン類、ポリメルカプタン類、ポリフェノール類、酸無水物等が挙げられる。

30

【0043】

アニオン重合性の触媒型硬化剤として第3級アミン類、イミダゾール系硬化剤等を用いる場合、エポキシ樹脂を160～200程度の中温で数10秒～数時間程度の加熱により硬化させることができる。そのため、可使用時間(ポットライフ)を比較的長くすることができる。

【0044】

カチオン重合性の触媒型硬化剤としては、例えば、エネルギー線照射によりエポキシ樹脂を硬化させることができる感光性オニウム塩(芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩等)が好ましい。また、エネルギー線照射以外に熱によって活性化しエポキシ樹脂を硬化させるものとして、脂肪族スルホニウム塩等が挙げられる。このような硬化剤は、速硬化性を有することから好ましい。

40

【0045】

(b)成分を、高分子物質(ポリウレタン系、ポリエステル系等)、金属(ニッケル、銅等)の薄膜、無機物(ケイ酸カルシウム等)などで被覆してマイクロカプセル化した硬化剤は、可使用時間が延長できるため好ましい。

【0046】

(b)成分の含有量は、被着体との接着性を更に向上させる観点から、(a)成分100質量部に対して下記の範囲が好ましい。(b)成分の含有量は、10質量部以上が好ましく、20質量部以上がより好ましく、30質量部以上が更に好ましい。(b)成分の含有

50

量は、500質量部以下が好ましく、100質量部以下がより好ましく、70質量部以下が更に好ましい。これらの観点から、(b)成分の含有量は、10~500質量部が好ましく、20~100質量部がより好ましく、30~70質量部が更に好ましい。

【0047】

(b)成分の含有量は、被着体との接着性を更に向上させる観点から、(a)成分とフィルム形成材(必要により配合される成分)との合計100質量部に対して下記の範囲が好ましい。(b)成分の含有量は、10質量部以上が好ましく、20質量部以上がより好ましく、30質量部以上が更に好ましい。(b)成分の含有量は、90質量部以下が好ましく、80質量部以下がより好ましく、70質量部以下が更に好ましい。これらの観点から、(b)成分の含有量は、10~90質量部が好ましく、20~80質量部がより好ましく、30~90質量部が更に好ましい。

10

【0048】

(c)成分：ラジカル重合性化合物)

(c)成分は、ラジカル重合可能な官能基を有する化合物である。(c)成分としては、(メタ)アクリレート化合物、マレイミド化合物、シトラコンイミド樹脂、ナジイミド樹脂等が挙げられる。「(メタ)アクリレート化合物」とは、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を意味する。(c)成分は、モノマー又はオリゴマーの状態でもよく、モノマーとオリゴマーとを併用することもできる。(c)成分は、1種単独でもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0049】

(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシメトキシ]フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)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(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、トリス((メタ)アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌル酸EO変性ジ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリレート化合物以外のラジカル重合性化合物としては、例えば、特許文献2(国際公開第2009/063827号)に記載の化合物を好適に使用することができる。(メタ)アクリレート化合物は、1種単独でもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

30

【0050】

(c)成分は、反応性及び応力緩和性に優れる観点から、(メタ)アクリレート化合物が好ましく、ウレタン(メタ)アクリレートがより好ましい。(メタ)アクリレート化合物は、耐熱性が向上する観点から、ジシクロペンテニル基、トリシクロデカニル基及びトリアジン環からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を有することが好ましい。

【0051】

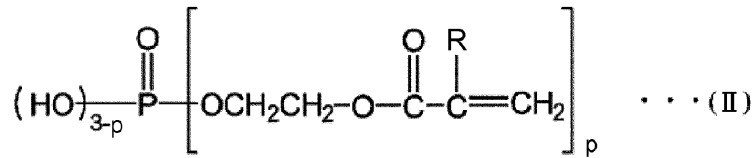
また、(c)成分として、下記一般式(II)で表されるリン酸エステル構造を有するラジカル重合性化合物を用いることが好ましく、(メタ)アクリレート化合物等の前記ラジカル重合性化合物と、式(II)で表されるリン酸エステル構造を有するラジカル重合性化合物とを併用することがより好ましい。これらの場合、無機物(金属等)の表面に対する接着強度が向上するため、例えば、回路電極同士の接着に好適である。

40

【0052】

50

【化3】



【式中、pは1～3の整数を示し、Rは、水素原子又はメチル基を示す。】

【0053】

前記リン酸エステル構造を有するラジカル重合性化合物は、例えば、無水リン酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとを反応させることにより得られる。前記リン酸エステル構造を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、モノ(2-(メタ)ア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)アクリロイルオキシエチル)アシッドフォスフェート等が挙げられる。式(II)で表されるリン酸エステル構造を有するラジカル重合性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0054】

式(II)で表されるリン酸エステル構造を有するラジカル重合性化合物の含有量は、被着体との接着性を更に向上させる観点から、ラジカル重合性化合物(ラジカル重合性化合物に該当する成分の総量)100質量部に対して、0.1～1000質量部が好ましく、1～100質量部がより好ましい。式(II)で表されるリン酸エステル構造を有するラジカル重合性化合物の含有量は、被着体との接着性を更に向上させる観点から、ラジカル重合性化合物及びフィルム形成材(必要により使用される成分)の合計100質量部に対して、0.01～50質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましい。

【0055】

前記ラジカル重合性化合物は、アリル(メタ)アクリレートを含んでいてもよい。この場合、アリル(メタ)アクリレートの含有量は、ラジカル重合性化合物及びフィルム形成材(必要により使用される成分)の合計100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.5～5質量部がより好ましい。

【0056】

(c)成分の含有量は、被着体との接着性を更に向上させる観点から、接着剤組成物の接着剤成分の全質量を基準として下記の範囲が好ましい。(c)成分の含有量は、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることが更に好ましい。(c)成分の含有量は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。これらの観点から、(c)成分の含有量は、10～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であることがより好ましく、30～70質量%であることが更に好ましい。

【0057】

((d)成分：熱又は光によりラジカルを発生する硬化剤)
 (d)成分としては、(d1)熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤(以下、場合により「(d1)成分」という)、又は、(d2)光により遊離ラジカルを発生する硬化剤(以下、場合により「(d2)成分」という)を用いることができる。(d1)成分は、熱により分解して遊離ラジカルを発生する硬化剤である。(d1)成分としては、過酸化物(有機過酸化物等)、アゾ系化合物等が挙げられる。(d1)成分は、高反応性及びポットライフの向上の観点から、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より好ましい。

【0058】

10

20

30

40

50

(d1)成分の具体例としては、ジアシルパーオキシド(ベンゾイルパーオキシド等)、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シド、ハイドロパーオキシド、シリルパーオキシド等が挙げられる。

【0059】

(d1)成分としては、電極(回路電極等)の腐食を抑える観点から、含有される塩素イオン及び有機酸の濃度が5000ppm以下である硬化剤が好ましく、熱分解後に発生する有機酸が少ない硬化剤がより好ましい。このような(d1)成分の具体例としては、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキシド、ハイドロパーオキシド、シリルパーオキシド等が挙げられ、高反応性が得られる観点から、パーオキシエステルがより好ましい。

10

【0060】

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ネオデカノエート、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)ヘキサノエート、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)ヘキサノエート、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挙げられる。前記パーオキシエステル以外の(d1)成分としては、例えば、特許文献2(国際公開第2009/063827号)に記載の化合物を好適に使用することができる。パーオキシエステルは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0061】

(d2)成分は、光により分解して遊離ラジカルを発生する硬化剤である。(d2)成分としては、波長150~750nmの光照射によって遊離ラジカルを発生する化合物を用いることができる。このような化合物としては、例えば、光照射に対する感度が高い観点から、Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring, J.-P. Fouassier, Hanser Publishers(1995年)、p17~p35に記載されているアセトアミノフェノン誘導体及びホスフィンオキシド誘導体が好ましい。(d2)成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。(d2)成分と(d1)成分(上記過酸化物、アゾ化合物等)とを組み合わせ用いてもよい。(d1)成分又は(d2)成分と、超音波、電磁波等により遊離ラジカルを発生する硬化剤とを組み合わせ用いてもよい。

30

40

【0062】

(d)成分は、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。(d)成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。(d)成分と、分解促進剤、分解抑制剤等とを併用してもよい。また、(d)成分をポリウレタン系又は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てもよい。マイクロカプセル化した硬化剤は、可使時間が延長されるために好ましい。

【0063】

(d)成分の含有量は、接続時間が25秒以下である場合、十分な反応率が容易に得られる観点から、下記の範囲が好ましい。(d)成分の含有量は、(c)成分100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好まし

50

い。(d)成分の含有量は、(c)成分100質量部に対して、40質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましい。これらの観点から、(d)成分の含有量は、(c)成分100質量部に対して、0.1~40質量部であることが好ましく、1~20質量部であることがより好ましい。

【0064】

(d)成分の含有量は、接続時間が25秒以下である場合、十分な反応率が容易に得られる観点から、下記の範囲が好ましい。(d)成分の含有量は、(c)成分及びフィルム形成材(必要により使用される成分)の合計100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましい。(d)成分の含有量は、(c)成分及びフィルム形成材(必要により使用される成分)の合計100質量部に対して、40質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましい。これらの観点から、(d)成分の含有量は、(c)成分及びフィルム形成材(必要により使用される成分)の合計100質量部に対して、0.1~40質量部であることが好ましく、1~20質量部であることがより好ましい。

10

【0065】

接続時間を限定しない場合の(d)成分の含有量は、十分な反応率が容易に得られる観点から、下記の範囲が好ましい。(d)成分の含有量は、(c)成分100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましい。(d)成分の含有量は、(c)成分100質量部に対して、30質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましい。これらの観点から、(d)成分の含有量は、(c)成分100質量部に対して、0.01~30質量部であることが好ましく、0.1~15質量部であることがより好ましい。

20

【0066】

接続時間を限定しない場合の(d)成分の含有量は、十分な反応率が容易に得られる観点から、下記の範囲が好ましい。(d)成分の含有量は、(c)成分及びフィルム形成材(必要により使用される成分)の合計100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましい。(d)成分の含有量は、(c)成分及びフィルム形成材(必要により使用される成分)の合計100質量部に対して、30質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましい。これらの観点から、(d)成分の含有量は、(c)成分及びフィルム形成材(必要により使用される成分)の合計100質量部に対して、0.01~30質量部であることが好ましく、0.1~15質量部であることがより好ましい。

30

【0067】

(フィルム形成材)

本実施形態の接着剤組成物は、必要に応じて、フィルム形成材を含有してもよい。フィルム形成材は、液状の接着剤組成物をフィルム状に固化した場合に、通常の状態(常温常圧)でのフィルムの取扱い性を向上させ、裂け難い、割れ難い、べたつき難い等の特性をフィルムに付与することができる。フィルム形成材としては、フェノキシ樹脂、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、ポリアミド、キシレン樹脂、ポリウレタン等が挙げられる。これらの中でも、接着性、相溶性、耐熱性及び機械的強度に優れる観点から、フェノキシ樹脂が好ましい。フィルム形成材は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0068】

フェノキシ樹脂としては、例えば、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール類とを重付加させることにより得られる樹脂、及び、2官能フェノール類とエピハロヒドリンとを高分子化するまで反応させることにより得られる樹脂が挙げられる。フェノキシ樹脂は、例えば、2官能フェノール類1モルと、エピハロヒドリン0.985~1.015モルとをアルカリ金属水酸化物等の触媒の存在下、非反応性溶剤中で40~120の温度で反応させることにより得ることができる。フェノキシ樹脂としては、樹脂の機械的特性及び熱的特性に優れる観点から、特に、2官能性エポキシ樹脂と2官能性フェノール類との配合当

50

量比をエポキシ基/フェノール水酸基 = 1 / 0.9 ~ 1 / 1.1 とし、アルカリ金属化合物、有機リン系化合物、環状アミン系化合物等の触媒の存在下、沸点が 120 以上の有機溶剤（アミド系、エーテル系、ケトン系、ラクトン系、アルコール系等）中で、反応固形分が 50 質量% 以下の条件で 50 ~ 200 に加熱して重付加反応させて得た樹脂が好ましい。フェノキシ樹脂は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0069】

2 官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビフェニルジグリシジルエーテル、メチル置換ビフェニルジグリシジルエーテル等が挙げられる。2 官能フェノール類は、2 個のフェノール性水酸基を有する化合物である。2 官能フェノール類としては、ハイドロキノン類、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール A D、ビスフェノール S、ビスフェノールフルオレン（4, 4' - (9 - フルオレニリデン)ジフェノール等）、メチル置換ビスフェノールフルオレン、ジヒドロキシビフェニル、メチル置換ジヒドロキシビフェニル等のビスフェノール類などが挙げられる。フェノキシ樹脂は、ラジカル重合性の官能基、又は、その他の反応性化合物により変性（例えば、エポキシ変性）されていてもよい。

10

【0070】

フィルム形成材の含有量は、接着剤組成物の接着剤成分 100 質量部に対して、10 ~ 90 質量部であることが好ましく、20 ~ 60 質量部であることがより好ましい。

20

【0071】

（導電粒子）

本実施形態の接着剤組成物は、導電粒子を更に含有していてもよい。導電粒子の構成材料としては、金（Au）、銀（Ag）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、はんだ等の金属、カーボンなどが挙げられる。また、非導電性の樹脂、ガラス、セラミック、プラスチック等を核とし、この核に前記金属（金属粒子等）又はカーボンを被覆した被覆導電粒子でもよい。被覆導電粒子又は熱溶融金属粒子は、加熱加圧により変形性を有するため、接続時に回路電極の高さばらつきを解消し、接続時に電極との接触面積が増加することから信頼性が向上するため好ましい。

【0072】

導電粒子の平均粒径は、分散性及び導電性に優れる観点から、1 ~ 30 μm であることが好ましい。導電粒子の平均粒径は、例えば、レーザー回折法等の機器分析を用いて測定することができる。導電粒子の含有量は、導電性に優れる観点から、接着剤組成物の接着剤成分 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、1 質量部以上がより好ましい。導電粒子の含有量は、電極（回路電極等）の短絡を抑制しやすい観点から、接着剤組成物の接着剤成分 100 質量部に対して、100 質量部以下が好ましく、50 質量部以下がより好ましい。

30

【0073】

（その他の成分）

本実施形態の接着剤組成物は、必要に応じて、ハイドロキノン、メチルエーテルハイドロキノン類等の重合禁止剤を適宜含有してもよい。

40

【0074】

本実施形態の接着剤組成物は、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル及びアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のモノマー成分を重合させて得られる単独重合体又は共重合体を更に含有していてもよい。本実施形態の接着剤組成物は、応力緩和に優れる観点から、グリシジルエーテル基を有するグリシジル（メタ）アクリレートを重合させて得られる共重合体であるアクリルゴム等を含有することが好ましい。前記アクリルゴムの重量平均分子量は、接着剤組成物の凝集力を高める観点から、20 万以上が好ましい。

【0075】

50

本実施形態の接着剤組成物は、前記導電粒子の表面を高分子樹脂等で被覆した被覆微粒子を含有してもよい。このような被覆微粒子を前記導電粒子と併用した場合、導電粒子の含有量が増加した場合であっても、導電粒子同士の接触による短絡を抑制しやすいことから、隣接した回路電極間の絶縁性を向上させることができる。導電粒子を用いることなく前記被覆微粒子を単独で用いてもよく、被覆微粒子と導電粒子とを併用してもよい。

【0076】

本実施形態の接着剤組成物は、ゴム微粒子、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、フェノール樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート類等を含有することもできる。本実施形態の接着剤組成物は、密着性向上剤（カップリング剤を除く）、増粘剤、レベリング剤、着色剤、耐候性向上剤等の添加剤を適宜含有してもよい。

10

【0077】

ゴム微粒子は、導電粒子の平均粒径の2倍以下の平均粒径を有し、且つ、常温での貯蔵弾性率が、導電粒子及び接着剤組成物の常温での貯蔵弾性率の1/2以下である粒子が好ましい。特に、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又はポリブタジエンゴムである場合、ゴム微粒子は、単独で又は2種以上を混合して用いることが好適である。3次元架橋したゴム微粒子は、耐溶剤性に優れており、接着剤組成物中に容易に分散される。

【0078】

充填剤は、回路電極間の電気特性（接続信頼性等）を向上させることができる。充填剤としては、例えば、導電粒子の平均粒径の1/2以下の平均粒径を有する粒子を好適に使用できる。導電性を有さない粒子を充填剤と併用する場合、導電性を有さない粒子の平均粒径以下の粒子を充填剤として使用できる。充填剤の含有量は、接着剤組成物の接着剤成分100質量部に対して5～60質量部であることが好ましい。前記含有量が60質量部以下であることにより、接続信頼性の向上効果を更に十分に得られる傾向がある。前記含有量が5質量部以上であることにより、充填剤の添加効果を十分に得られる傾向がある。

20

【0079】

本実施形態の接着剤組成物は、常温で液状である場合にはペースト状で使用することができる。常温で固体である場合には、加熱して使用する他、溶剤を使用してペースト化してもよい。使用できる溶剤としては、接着剤組成物及び添加剤に対して反応性がなく、且つ、十分な溶解性を示す溶剤であれば、特に制限はないが、常圧での沸点が50～150である溶剤が好ましい。沸点が50以上であると、常温での溶剤の揮発性に乏しいため、開放系でも使用できる。沸点が150以下であると、溶剤を揮発させることが容易であるため、接着後に良好な信頼性が得られる。

30

【0080】

本実施形態の接着剤組成物は、フィルム状であってもよい。必要に応じて溶剤等を接着剤組成物に加える等して得られた溶液を、フッ素樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、剥離性基材（離型紙等）上に塗布した後、溶剤等を除去することによりフィルムを得ることができる。また、不織布等の基材に前記溶液を含浸させて剥離性基材上に載置した後、溶剤等を除去することによりフィルムを得ることができる。フィルム状で使用すると、取扱性等に優れる観点から一層便利である。

40

【0081】

本実施形態の接着剤組成物は、加熱又は光照射と共に加圧することにより接着させることができる。加熱及び光照射を併用することにより、更に低温短時間で接着できる。光照射は、150～750nmの波長域の光を照射することが好ましい。低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯（超高圧水銀灯等）、キセノンランプ、メタルハライドランプなどを使用して0.1～10J/cm²の照射量で硬化することができる。加熱温度は、特に制限はないが、50～170の温度が好ましい。圧力は、被着体に損傷を与えない範囲であれば、特に制限はないが、0.1～10MPaが好ましい。加熱及び加圧は、0.5秒～3時間の範囲で行うことが好ましい。

50

【 0 0 8 2 】

本実施形態の接着剤組成物は、熱膨張係数の異なる異種の被着体の接着剤として使用することができる。具体的には、異方導電接着剤、銀ペースト、銀フィルム等に代表される回路接続材料；CSP用エラストマー、CSP用アンダーフィル材、LOCテープ等に代表される半導体素子接着材料などとして使用することができる。本実施形態の接着剤組成物は、各種材質（例えば、無機物（酸化物、金属等）、有機物、及び、これらの複合物）で構成される被着体に対し、信頼性試験の前後に関わらず優れた接着強度を有する。

【 0 0 8 3 】

< 構造体及びその製造方法 >

本実施形態の構造体は、本実施形態の接着剤組成物又はその硬化物を備える。本実施形態の構造体は、例えば、回路接続構造体等の半導体装置である。本実施形態の構造体の一態様として、回路接続構造体は、第一の回路電極を有する第一の回路部材と、第二の回路電極を有する第二の回路部材と、第一の回路部材及び第二の回路部材の間に配置された回路接続部材と、を備える。第一の回路部材は、例えば、第一の基板と、当該第一の基板上に配置された第一の回路電極と、を有する。第二の回路部材は、例えば、第二の基板と、当該第二の基板上に配置された第二の回路電極と、を有する。第一の回路電極及び第二の回路電極は、相対向すると共に電氣的に接続されている。回路接続部材は、本実施形態の接着剤組成物又はその硬化物を含んでいる。本実施形態に係る構造体は、本実施形態に係る接着剤組成物又はその硬化物を備えていればよく、前記回路接続構造体の回路部材に代えて、回路電極を有していない部材（基板等）を用いてもよい。

【 0 0 8 4 】

本実施形態の構造体の製造方法は、本実施形態の接着剤組成物を硬化させる工程を備える。本実施形態の構造体の製造方法の一態様として、回路接続構造体の製造方法は、第一の回路電極を有する第一の回路部材と、第二の回路電極を有する第二の回路部材との間に、本実施形態の接着剤組成物を配置する配置工程と、第一の回路部材と第二の回路部材とを加圧して第一の回路電極と第二の回路電極とを電氣的に接続させると共に、接着剤組成物を加熱して硬化させる加熱加圧工程と、を備える。配置工程において、第一の回路電極と第二の回路電極とが相対向するように配置することができる。加熱加圧工程において、第一の回路部材と第二の回路部材とを相対向する方向に加圧することができる。

【 0 0 8 5 】

以下、図面を用いて、本実施形態の一態様として、回路接続構造体及びその製造方法について説明する。図1は、構造体の一実施形態を示す模式断面図である。図1に示す回路接続構造体100aは、相対向する回路部材（第一の回路部材）20及び回路部材（第二の回路部材）30を備えており、回路部材20と回路部材30の間には、これらを接続する回路接続部材10が配置されている。回路接続部材10は、本実施形態の接着剤組成物の硬化物を含む。

【 0 0 8 6 】

回路部材20は、基板（第一の基板）21と、基板21の主面21a上に配置された回路電極（第一の回路電極）22とを備えている。基板21の主面21a上には、場合により絶縁層（図示せず）が配置されていてもよい。

【 0 0 8 7 】

回路部材30は、基板（第二の基板）31と、基板31の主面31a上に配置された回路電極（第二の回路電極）32とを備えている。基板31の主面31a上には、場合により絶縁層（図示せず）が配置されていてもよい。

【 0 0 8 8 】

回路接続部材10は、絶縁性物質（導電粒子を除く成分の硬化物）10a及び導電粒子10bを含有している。導電粒子10bは、少なくとも、相対向する回路電極22と回路電極32との間に配置されている。回路接続構造体100aにおいては、回路電極22及び回路電極32が導電粒子10bを介して電氣的に接続されている。

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

50

回路部材 20 及び 30 は、単数又は複数の回路電極（接続端子）を有している。回路部材 20 及び 30 としては、例えば、電氣的接続を必要とする電極を有する部材を用いることができる。回路部材としては、半導体チップ（IC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、半導体搭載用基板等の基板などを用いることができる。回路部材 20 及び 30 の組み合わせとしては、例えば、半導体チップ及び半導体搭載用基板が挙げられる。基板の材質としては、例えば、半導体、ガラス、セラミック等の無機物；ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、（メタ）アクリル樹脂、環状オレフィン樹脂等の有機物；ガラス/エポキシ等の複合物などが挙げられる。基板は、プラスチック基板であってもよい。

【0090】

図 2 は、構造体の他の実施形態を示す模式断面図である。図 2 に示す回路接続構造体 100b は、回路接続部材 10 が導電粒子 10b を含有していないこと以外は、回路接続構造体 100a と同様の構成を有している。図 2 に示す回路接続構造体 100b では、回路電極 22 と回路電極 32 とが導電粒子を介することなく直接接触して電氣的に接続されている。

【0091】

回路接続構造体 100a 及び 100b は、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、接着剤組成物がペースト状である場合、接着剤組成物を塗布及び乾燥することにより、接着剤組成物を含む樹脂層を回路部材 20 上に配置する。接着剤組成物がフィルム状である場合、フィルム状の接着剤組成物を回路部材 20 に貼り付けることにより、接着剤組成物を含む樹脂層を回路部材 20 上に配置する。続いて、回路電極 22 と回路電極 32 とが対向配置されるように、回路部材 20 上に配置された樹脂層の上に回路部材 30 を載せる。そして、接着剤組成物を含む樹脂層に加熱処理又は光照射を行うことにより、接着剤組成物が硬化して硬化物（回路接続部材 10）が得られる。以上により、回路接続構造体 100a 及び 100b が得られる。

【実施例】

【0092】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0093】

<フィルム状の接着剤組成物の作製>

[実施例 1]

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と、分子内にフルオレン環構造を有するフェノール化合物（4,4'-（9-フルオレニリデン）-ジフェノール）とからフェノキシ樹脂を合成した。このフェノキシ樹脂をトルエン/酢酸エチル = 50/50（質量比）の混合溶剤に溶解して、固形分 40 質量%の溶液を調製した。次に、ゴム成分としてアクリルゴム（ブチルアクリレート 40 質量部 - エチルアクリレート 30 質量部 - アクリロニトリル 30 質量部 - グリシジルメタクリレート 3 質量部の共重合体、重量平均分子量 80 万）を用意し、このアクリルゴムをトルエン/酢酸エチル = 50/50（質量比）の混合溶剤に溶解して、固形分 15 質量%の溶液を調製した。また、マイクロカプセル型潜在性硬化剤（マイクロカプセル化されたアミン系硬化剤）と、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂と、ナフタレン型エポキシ樹脂とを、質量比 34 : 49 : 17 で含有する液状の硬化剤含有エポキシ樹脂（エポキシ当量：202）を用意した。また、シラン化合物として、8-グリシドキシオクチルトリメトキシシラン（製品名：KBM4803、信越化学工業株式会社製）を用意した。

【0094】

これらの材料を、フェノキシ樹脂、アクリルゴム、硬化剤含有エポキシ樹脂及びシラン化合物の質量比（固形分）が 20 : 30 : 47 : 3 となるように配合し、ワニス A1（接着剤組成物含有液）を調製した。更に、ポリスチレンを核とする粒子の表面に、厚み 0.2 μm のニッケル層を設けた導電粒子 A を作製した。当該導電粒子の平均粒径は 5 μm、比

10

20

30

40

50

重は2.5であった。この導電粒子Aを、ワニスA1の固形分100質量部に対して5質量部配合してワニスB1（回路接続材料含有液）を調製した。片面を表面処理した厚み50 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、塗工装置を用いてワニスB1を塗布した後、70 $^{\circ}$ Cで3分間熱風乾燥させることにより、厚みが20 μ mのフィルム状の接着剤組成物をPETフィルム上に形成した。

【0095】

[比較例1]

シラン化合物として、8-グリシドキシオクチルトリメトキシシランに代えて3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（製品名：KBM403、信越化学工業株式会社製）を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、フィルム状の接着剤組成物を作製した。

10

【0096】

[実施例2]

フェノキシ樹脂（製品名：PKHC、ユニオンカーバイド株式会社製、重量平均分子量45000）50gをトルエン/酢酸エチル=50/50（質量比）の混合溶剤に溶解して、固形分40質量%のフェノキシ樹脂溶液を調製した。ラジカル重合性化合物として、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート（製品名：M-215、東亜合成株式会社製）、2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェート（製品名：P-2M、共栄社化学株式会社製）、及び、ウレタンアクリレート（製品名：U-2PPA、新中村化学工業株式会社製）を用いた。シラン化合物として、7-オクテニルトリメトキシシラン（製品名：KBM1083、信越化学工業株式会社製）を用意した。ラジカル発生剤としてベンゾイルパーオキサイド（製品名：ナイパーBMT-K40、日油株式会社製）を用意した。

20

【0097】

これらの材料を、フェノキシ樹脂、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェート、ウレタンアクリレート、シラン化合物及びラジカル発生剤の質量比（固形分）が50:19:3:20:3:5となるように配合し、ワニスB1（接着剤組成物含有液）を調製した。更に、導電粒子Aを、ワニスB1の固形分100質量部に対して5質量部配合してワニスB2（回路接続材料含有液）を調製した。片面を表面処理した厚み50 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、塗工装置を用いてワニスB2を塗布した後、70 $^{\circ}$ Cで3分間熱風乾燥させることにより、厚みが20 μ mのフィルム状の接着剤組成物をPETフィルム上に形成した。

30

【0098】

[比較例2]

シラン化合物として、7-オクテニルトリメトキシシランに代えてビニルトリメトキシシラン（製品名：KBM103、信越化学工業株式会社製）を使用したこと以外は、実施例2と同様にして、フィルム状の接着剤組成物を作製した。

【0099】

[実施例3]

シラン化合物として、7-オクテニルトリメトキシシランに代えて8-メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン（製品名：KBM5803、信越化学工業株式会社製）を使用したこと以外は、実施例2と同様にして、フィルム状の接着剤組成物を作製した。

40

【0100】

[比較例3]

シラン化合物として、7-オクテニルトリメトキシシランに代えて3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（製品名：KBM503、信越化学工業株式会社製）を使用したこと以外は、実施例2と同様にして、フィルム状の接着剤組成物を作製した。

【0101】

<接着強度の評価>

第1の回路部材として、ライン幅75 μ m、ピッチ150 μ m、厚み18 μ mの銅回路を500本有するフレキシブル回路板（FPC）を用意した。第2の回路部材として、0.5 μ mの窒化シリコン（SiN_x）の薄層を形成したガラス（厚み0.7mm）ガラスを

50

用意した。第1の回路部材及び第2の回路部材の間に実施例1～3又は比較例1～3のフィルム状の接着剤組成物を介在させた状態で、熱圧着装置（加熱方式：コンスタントヒート型、東レエンジニアリング株式会社製）を用いて170℃、3MPaで20秒間の加熱加圧を行って幅2mmにわたり接続し、回路接続構造体（接続体）を作製した。

【0102】

この回路接続構造体について、接着直後（上記、170℃、3MPaで20秒間の加熱加圧後）の接着強度と、85℃、85%RH恒温恒湿槽に100時間放置した後の接着強度とを、JIS Z 0237に準じて90度剥離法で測定した。ここで、接着強度の測定装置は、東洋ポールドウィン株式会社製、テンシロンUTM-4（剥離速度50mm/min、25℃）を使用した。

10

【0103】

以上のようにして行った測定の結果を表1に示す。

【0104】

【表1】

評価項目	接続体処理条件	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
接着強度 (N/m)	接着直後	630	720	830	540	700	760
	85℃85%RH 100時間処理後	590	700	850	400	500	550

20

【0105】

以上より、実施例1～3のそれぞれでは、比較例1～3と比較して、接着直後の接着強度が高く、また、信頼性試験（高温高湿処理）後にも基板（無機基板）表面への接着力を良好に保つことができることが確認された。

【符号の説明】

【0106】

10...回路接続部材、10a...絶縁性物質、10b...導電粒子、20...第一の回路部材、21...第一の基板、21a...主面、22...第一の回路電極、30...第二の回路部材、31...第二の基板、31a...主面、32...第二の回路電極、100a、100b...回路接続構造体。

30

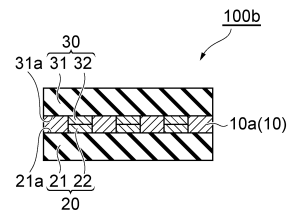
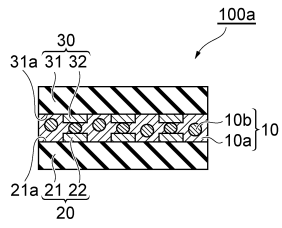
40

50

【 図面 】

【 図 1 】

【 図 2 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
 C 0 9 J 11/04 (2006.01) C 0 9 J 11/04
 C 0 9 J 9/02 (2006.01) C 0 9 J 9/02
 H 0 5 K 3/32 (2006.01) H 0 5 K 3/32 B
- (72)発明者 杜 暁黎
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 岩井 慧子
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 関 耕太郎
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- 審査官 松原 宜史
- (56)参考文献 国際公開第2015/141347(WO, A1)
 国際公開第2015/098998(WO, A1)
 特開2001-072936(JP, A)
 特開2016-079215(JP, A)
 特開2016-183261(JP, A)
 国際公開第2016/116959(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0