

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5594359号
(P5594359)

(45) 発行日 平成26年9月24日(2014.9.24)

(24) 登録日 平成26年8月15日(2014.8.15)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 R 11/01	(2006.01)	HO 1 R 11/01	5 O 1 A
B 3 2 B 27/00	(2006.01)	HO 1 R 11/01	5 O 1 C
C 0 9 J 201/00	(2006.01)	B 3 2 B 27/00	D
C 0 9 J 9/02	(2006.01)	C 0 9 J 201/00	
C 0 9 J 11/00	(2006.01)	C 0 9 J 9/02	

請求項の数 6 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-507066 (P2012-507066)
 (86) (22) 出願日 平成23年3月24日 (2011.3.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/057208
 (87) 国際公開番号 W02011/118719
 (87) 国際公開日 平成23年9月29日 (2011.9.29)
 審査請求日 平成24年5月21日 (2012.5.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-70544 (P2010-70544)
 (32) 優先日 平成22年3月25日 (2010.3.25)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004455
 日立化成株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎
 (72) 発明者 伊澤 弘行
 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
 (72) 発明者 加藤木 茂樹
 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物及びその使用、並びに、回路部材の接続構造体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主面上に第一の接続端子を有する第一の回路部材と、主面上に第二の接続端子を有する第二の回路部材と、接続部材と、を備える回路部材の接続構造体であって、

前記第一の接続端子及び前記第二の接続端子が対向するように、前記第一の回路部材及び前記第二の回路部材が前記接続部材を介して配置されるとともに、前記第一の接続端子及び前記第二の接続端子が電気的に接続されており、

前記接続部材は、接着剤組成物の硬化物であり、

前記接着剤組成物は、リン酸基含有化合物を含有し、前記接着剤組成物の硬化物における遊離リン酸濃度が100質量ppm以下であるものであり、

前記第一の回路部材及び/又は前記第二の回路部材は、ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含有する基材から構成されており、

前記第一の接続端子及び/又は前記第二の接続端子は、非晶質構造のITO及び/又は非晶質構造のIZOから構成されており、

前記第一の回路部材及び前記第二の回路部材の少なくとも一方が、前記熱可塑性樹脂を含む基材から構成され、且つ、主面上に前記ITO及び/又は前記IZOから構成される接続端子を有するものである、回路部材の接続構造体。

【請求項2】

前記ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種

である、請求項 1 に記載の回路部材の接続構造体。

【請求項 3】

主面上に第一の接続端子を有する第一の回路部材と、主面上に第二の接続端子を有する第二の回路部材と、接続部材と、を備える回路部材の接続構造体であって、

前記第一の接続端子及び前記第二の接続端子が対向するように、前記第一の回路部材及び前記第二の回路部材が前記接続部材を介して配置されるとともに、前記第一の接続端子及び前記第二の接続端子が電氣的に接続されており、

前記接続部材は、接着剤組成物の硬化物であり、

前記接着剤組成物は、リン酸基含有化合物を含有し、前記接着剤組成物の硬化物における遊離リン酸濃度が 100 質量 ppm 以下であるものであり、

10

前記第一の回路部材及び / 又は前記第二の回路部材は、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂を含有する基材から構成されており、

前記第一の接続端子及び / 又は前記第二の接続端子は、非晶質構造の ITO 及び / 又は非晶質構造の IZO から構成されており、

前記第一の回路部材及び前記第二の回路部材の少なくとも一方が、前記熱可塑性樹脂を含む基材から構成され、且つ、主面上に前記 ITO 及び / 又は前記 IZO から構成される接続端子を有するものである、回路部材の接続構造体。

【請求項 4】

前記接着剤組成物が、(a) 熱可塑性樹脂、(b) ラジカル重合性化合物、及び、(c) ラジカル重合開始剤を含有し、前記 (b) ラジカル重合性化合物が前記リン酸基含有化合物を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の回路部材の接続構造体。

20

【請求項 5】

前記 (b) ラジカル重合性化合物が、前記リン酸基含有化合物としてのリン酸基を有するビニル化合物と、該リン酸基を有するビニル化合物以外のラジカル重合性化合物とを、それぞれ 1 種以上含有する、請求項 4 に記載の回路部材の接続構造体。

【請求項 6】

前記接着剤組成物が、(d) 導電性粒子をさらに含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の回路部材の接続構造体。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着剤組成物及びその使用、並びに、回路部材の接続構造体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子及び液晶表示素子において、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。接着剤に対する要求は、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渡る。また、接着に使用される被着体には、プリント配線板やポリイミド等の有機基材をはじめ、SiN、SiO₂等の無機基材や、銅、アルミニウム等の金属やITO（インジウムとスズの複合酸化物）、IZO（酸化インジウムと酸化亜鉛の複合物）等の多種多様な表面状態を有する基材が用いられている。

40

【0003】

また、最近、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリカーボネート（PC）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等の耐熱性の低い有機基材上に半導体素子や液晶表示素子及び配線が形成されるようになっている。そのため、これらの有機基材上に形成される配線等の材料としては、低温製膜が可能であり、エッチングが容易なためパターン加工に優れた非晶質構造のITOやIZOが用いられるようになっている。

【0004】

従来から、上記半導体素子や液晶表示素子用の接着剤としては、高接着性でかつ高信頼

50

性を示すエポキシ樹脂を用いた熱硬化性樹脂が用いられてきた（例えば、特許文献1参照）。樹脂の構成成分としては、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂と反応性を有するフェノール樹脂等の硬化剤、エポキシ樹脂と硬化剤との反応を促進する熱潜在性触媒が一般に用いられている。熱潜在性触媒は、室温等の貯蔵温度では反応せず、加熱の際に高い反応性を示す物質であって、硬化温度及び硬化速度を決定する重要な因子となっており、接着剤の室温での貯蔵安定性と加熱時の硬化速度との観点から種々の化合物が用いられてきた。実際の工程での硬化条件は、170～250の温度で1～3時間硬化することにより、所望の接着を得ていた。

【0005】

しかしながら、PET、PC、PEN等の耐熱性の低い有機基材上に半導体素子や液晶表示素子及び配線が形成される場合、硬化時の加熱によって、有機基材及び周辺部材に悪影響を及ぼす恐れが出てきた。そのため、より低温硬化での接着が要求されている。

10

【0006】

このような中、最近、アクリレート誘導体やメタアクリレート誘導体等のラジカル重合性化合物とラジカル重合開始剤である過酸化物を併用した、ラジカル硬化型接着剤が注目されている。ラジカル硬化は、反応活性種であるラジカルが反応性に富むため、低温で且つ短時間硬化が可能である（例えば、特許文献2参照）。

【0007】

一方、非晶性のITO、IZOは、リン酸を主成分とするエッチャント液を用いてエッチングすることが一般的である。また、アクリレート誘導体やメタアクリレート誘導体等のラジカル重合性化合物とラジカル重合開始剤である過酸化物とを併用したラジカル硬化型接着剤において、金属界面に対しての接着性を改善させるために、リン酸の誘導体を用いられている。（例えば、特許文献3参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平1-113480号公報

【特許文献2】国際公開第98/44067号パンフレット

【特許文献3】特開2001-49228号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、リン酸の誘導体を用いた場合、リン酸の誘導体は劣化によって、リン酸を多量に生成する場合があるため、長時間の信頼性試験（高温高湿試験）後に、非晶質構造のITOやIZOから構成される回路に腐食及び溶出等が発生し易いという問題がある。

【0010】

そこで、本発明は、ITOやIZOから構成される接続端子を有する接続部材に対して、接続端子の溶出を抑制し、優れた接着強度を得ることができ、且つ長時間の信頼性試験（高温高湿試験）後においても安定した性能（接着強度や接続抵抗）を維持することができる接着剤組成物及びその使用、並びに、その接着剤組成物を用いた回路部材の接続構造体及びその製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するために、本発明は、主面上に第一の接続端子を有する第一の回路部材と、主面上に第二の接続端子を有する第二の回路部材とを接続するための接着剤組成物であって、上記第一の回路部材及び/又は上記第二の回路部材は、ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含む基材から構成され、上記第一の接続端子及び/又は上記第二の接続端子は、ITO及び/又はIZOから構成され、上記接着剤組成物は、リン酸基含有化合物を含有し、上記接着剤組成物の硬化物における遊離リン酸濃度が100質量p

50

p m以下である、接着剤組成物を提供する。

【0012】

上記接着剤組成物は、リン酸基含有化合物を含有するとともに、接着剤組成物の硬化物における遊離リン酸濃度を100質量ppm以下とすることによって、接続端子を構成するITO、IZOの溶出を抑制することができ、優れた接着強度を得ることができ、且つ長時間の信頼性試験（高温高湿試験）後においても安定した性能（接着強度及び接続抵抗）を維持することができる。また、本発明の接着剤組成物は、上記リン酸基含有化合物を含有することにより、金属から構成される接続端子を有する回路部材や、特にITOやIZOから構成される接続端子を有する回路部材に対する優れた接着強度を得ることができる。更に、上記組成を有する接着剤組成物は、低温で且つ短時間での硬化が可能であり、ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含む基材から構成される回路部材の接着剤として好適に使用することができる。

10

【0013】

ここで、上記接着剤組成物は、(a)熱可塑性樹脂、(b)ラジカル重合性化合物、及び、(c)ラジカル重合開始剤を含有し、上記(b)ラジカル重合性化合物が上記リン酸基含有化合物を含むことが好ましい。接着剤組成物が上記構成であることにより、低温で且つ短時間で硬化が可能であるとともに、金属から構成される接続端子を有する回路部材や、特にITOやIZOから構成される接続端子を有する回路部材に対する優れた接着強度を得ることができる。

【0014】

また、本発明の接着剤樹脂組成物は、上記(b)ラジカル重合性化合物が、上記リン酸基含有化合物としてのリン酸基を有するビニル化合物と、該リン酸基を有するビニル化合物以外のラジカル重合性化合物とを、それぞれ1種以上含有することが好ましい。これにより、接着剤組成物の硬化物中の遊離リン酸濃度を100質量ppm以下にしつつ、ラジカル重合反応が十分に進行する程度のラジカル重合性化合物を、接着剤組成物中に含有させることができる。また、(b)ラジカル重合性化合物が、リン酸基を有するビニル化合物を含むことにより、接着剤組成物は、金属から構成される接続端子を有する回路部材のみならず、ITOやIZOから構成される接続端子を有する回路部材に対して、一層優れた接着強度を得ることができる。

20

【0015】

また、本発明の接着剤組成物は、(d)導電性粒子をさらに含有することが好ましい。(d)導電性粒子を含有することにより、接着剤組成物に良好な導電性又は異方導電性を付与することができるため、接着剤組成物を、接続端子（回路電極）を有する回路部材同士の接着用途等に特に好適に使用することが可能となる。また、上記接着剤組成物を介して電氣的に接続した端子間の接続抵抗をより十分に低減することができる。

30

【0016】

また、上記第一の回路部材及び上記第二の回路部材の少なくとも一方が、ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含む基材から構成され、且つ、主面上にITO及び/又はIZOから構成される接続端子を有するものであることが好ましい。

【0017】

また、上記ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂は、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

40

【0018】

本発明はまた、主面上に第一の接続端子を有する第一の回路部材と、主面上に第二の接続端子を有する第二の回路部材と、接続部材と、を備える回路部材の接続構造体であって、上記第一の接続端子及び上記第二の接続端子が対向するように、上記第一の回路部材及び上記第二の回路部材が上記接続部材を介して配置されるとともに、上記第一の接続端子及び上記第二の接続端子が電氣的に接続されており、上記接続部材は、上記接着剤組成物の硬化物であり、上記第一の回路部材及び/又は上記第二の回路部材が、ガラス転移温度

50

が200 以下の熱可塑性樹脂を含有する基材から構成されており、上記第一の接続端子及び/又は上記第二の接続端子が、非晶質構造のITO及び/又は非晶質構造のIZOから構成されており、上記第一の回路部材及び上記第二の回路部材の少なくとも一方が、上記熱可塑性樹脂を含む基材から構成され、且つ、主面上に上記ITO及び/又は上記IZOから構成される接続端子を有するものである、回路部材の接続構造体を提供する。ここで、上記ガラス転移温度が200 以下の熱可塑性樹脂は、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0019】

上記接続構造体は、一对の回路部材の接続に本発明の接着剤組成物の硬化物（接続部材）が用いられるため、接続端子の腐食を抑制するだけでなく、回路部材間の接着強度を十分に高くすることができるとともに、長時間の信頼性試験（例えば85 / 85%RH放置）後にも安定した性能を維持することができる。なお、接続部材として用いられる本発明の接着剤組成物は、完全硬化（所定硬化条件で達成できる最高度の硬化）している必要はなく、上記特性を生じる限りにおいて部分硬化の状態であってもよい。

【0020】

また、第一の回路部材及び/又は第二の回路部材が、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種のガラス転移温度が200 以下の熱可塑性樹脂を含有する基材から構成されている回路部材であることによって、接着剤組成物との濡れ性が向上して接着強度がより向上し、優れた接続信頼性を得ることができる。

【0021】

本発明はまた、主面上に第一の接続端子を有する第一の回路部材と、主面上に第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、上記第一の接続端子及び上記第二の接続端子が対向するように配置し、上記第一の回路部材及び上記第二の回路部材の間に上記本発明の接着剤組成物を介在させ、加熱加圧して、上記第一の接続端子及び上記第二の接続端子を電気的に接続させる工程を有し、上記第一の回路部材及び/又は上記第二の回路部材は、ガラス転移温度が200 以下の熱可塑性樹脂を含有する基材から構成されており、上記第一の接続端子及び/又は上記第二の接続端子は、非晶質構造のITO及び/又は非晶質構造のIZOから構成されており、上記第一の回路部材及び上記第二の回路部材の少なくとも一方が、上記熱可塑性樹脂を含む基材から構成され、且つ、主面上に上記ITO及び/又は上記IZOから構成される接続端子を有するものである、回路部材の接続構造体の製造方法を提供する。ここで、上記ガラス転移温度が200 以下の熱可塑性樹脂は、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0022】

本発明は更に、上記本発明の接着剤組成物の、主面上に第一の接続端子を有する第一の回路部材と、主面上に第二の接続端子を有する第二の回路部材とを接続するための使用であって、上記第一の回路部材及び/又は上記第二の回路部材は、ガラス転移温度が200 以下の熱可塑性樹脂を含む基材から構成され、上記第一の接続端子及び/又は上記第二の接続端子は、ITO及び/又はIZOから構成される、使用を提供する。ここで、上記ガラス転移温度が200 以下の熱可塑性樹脂は、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、ITOやIZOから構成される接続端子を有する接続部材に対して、接続端子の溶出を抑制し、優れた接着強度を得ることができ、且つ長時間の信頼性試験（高温高湿試験）後においても安定した性能（接着強度や接続抵抗）を維持することができる接着剤組成物及びその使用、並びに、その接着剤組成物を用いた回路部材の接続構造体

10

20

30

40

50

及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の実施形態に係る、導電性粒子を含有しない接着剤組成物を用いた回路部材の接続構造体の断面図である。

【図2】本発明の実施形態に係る、第一の回路部材、第二の回路部材及び接着剤組成物（導電性粒子を含有しない）の断面図である。

【図3】本発明の実施形態に係る、導電性粒子を含有する接着剤組成物を用いた回路部材の接続構造体の断面図である。

【図4】本発明の実施形態に係る、第一の回路部材、第二の回路部材及び接着剤組成物（導電性粒子を含有する）の断面図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、場合により図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。また、本発明において、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸又はそれに対応するメタアクリル酸を意味し、（メタ）アクリレートとはアクリレート又はそれに対応するメタアクリレートを意味し、（メタ）アクリロイル基とはアクリロイル基又はメタアクリロイル基を意味する。

【0026】

20

また、本発明において、腐食とは、化学的あるいは電気化学的な反応によって回路（接続端子）の少なくとも一部が溶出して失われることを意味する。

【0027】

また、本発明において、重量平均分子量及び数平均分子量とは、下記表1に示す条件に従って、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）より標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定した値をいう。

【0028】

【表1】

装置	東ソー株式会社製 GPC-8020
検出器	東ソー株式会社製 RI-8020
カラム	日立化成工業株式会社製 Gelpack GL-A-160-S+GL-A150-SG2000Hhr
試料濃度	120mg/3ml
溶媒	テトラヒドロフラン
注入量	60 μ l
圧力	30kgf/cm ²
流量	1.00ml/min

30

【0029】

本実施形態に係る接着剤組成物は、主面上に第一の接続端子を有する第一の回路部材と、主面上に第二の接続端子を有する第二の回路部材とを接続するための接着剤組成物であって、上記第一の回路部材及び/又は上記第二の回路部材は、ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含む基材から構成され、上記第一の接続端子及び/又は上記第二の接続端子は、ITO及び/又はIZOから構成され、上記接着剤組成物は、リン酸基含有化合物を含有し、上記接着剤組成物の硬化物における遊離リン酸濃度が100質量ppm以下であることを特徴とするものである。

【0030】

本発明において、「接着剤組成物の硬化物における遊離リン酸の濃度」とは、接着剤組

50

成物を180、1時間、熱風によって乾燥させることにより硬化させ、得られた硬化物から遊離するリン酸官能基を有する化合物（リン酸基含有化合物）の濃度をいう。

【0031】

また、本発明において、遊離リン酸濃度は、オートクレーブ容器に、試料（接着剤組成物の硬化物）が1質量%になるように、試料と超純水を加え、121、15時間、0.2MPaの高温高压条件下で処理を行った抽出液を下記表2に示す条件に従って、イオンクロマトグラフより、陰イオン混合標準液IV（関東化学社製）による検量線を用いて測定した値をいう。

【0032】

【表2】

装置	DIONEX社製 IC-20 Ion Chromatograph
検出器	電気伝導度検出器
カラム	DIONEX社製 Ion Pac AS9-HC
カラム温度	25°C
サプレッサー	DIONEX社製 ASRS-ULTRA II 100mA
試料濃度	0.01mg/1ml
溶媒	9mM炭酸ナトリウム溶液
注入量	1μl
流量	1.00ml/min

10

20

【0033】

硬化物中の遊離するリン酸基含有化合物の濃度は、100質量ppm以下であることが必要であり、80質量ppm以下であることが好ましく、60質量ppm以下であることがより好ましい。接着剤組成物の硬化物中の遊離リン酸濃度が100質量ppm以下になることで、ITO、IZO及び金属から構成される接続端子の溶出を抑制することができる。硬化物中の遊離するリン酸基含有化合物の濃度の下限は、0質量ppmであることが好ましいが、材料入手性の観点からは1質量ppmが好ましく、20質量ppmが特に好ましい。

30

【0034】

以下、各成分について説明する。本発明において用いる(a)熱可塑性樹脂は、加熱により粘度の高い液状状態になって外力により自由に変形でき、冷却し外力を取り除くとその形状を保ったままで硬くなり、この過程を繰り返して行える性質を持つ樹脂（高分子）をいう。また、上記の性質を有する反応性官能基を有する樹脂（高分子）も含む。(a)熱可塑性樹脂のTgは、0~190が好ましく、20~170がより好ましい。

【0035】

このような熱可塑性樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、フェノキシ樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等を用いることができる。これらは単独あるいは2種類以上を混合して用いることができる。さらに、これら熱可塑性樹脂中にはシロキサン結合やフッ素置換基が含まれていても良い。これらは、混合する樹脂同士が完全に相溶するか、もしくはミクロ相分離が生じて白濁する状態であれば好適に用いることができる。

40

【0036】

接着剤組成物をフィルム状にして利用する場合、上記熱可塑性樹脂の分子量は大きいほどフィルム形成性が容易に得られ、またフィルム状接着剤組成物としての流動性に影響する溶解粘度を広範囲に設定できる。(a)熱可塑性樹脂の重量平均分子量としては、5,000~150,000が好ましく、10,000~80,000が特に好ましい。この値が、5,000以上であると、良好なフィルム形成性が得られやすい傾向があり、一方、150,000以下であると、他の成分との良好な相溶性が得られやすい傾向がある。

50

【 0 0 3 7 】

接着剤組成物における (a) 熱可塑性樹脂の含有量は、接着剤組成物全量を基準として、5 ~ 80 質量%であることが好ましく、15 ~ 70 質量%であることがより好ましい。5 質量%以上であると、接着剤組成物をフィルム状にして利用する場合に特に、良好なフィルム形成性が得られやすい傾向があり、80 質量%以下であると、良好な接着剤組成物の流動性が得られやすい傾向がある。

【 0 0 3 8 】

(b) ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合開始剤の作用でラジカル重合を生じる化合物をいうが、光や熱等の活性化エネルギーを付与することでそれ自体ラジカルを生じる化合物であってもよい。

【 0 0 3 9 】

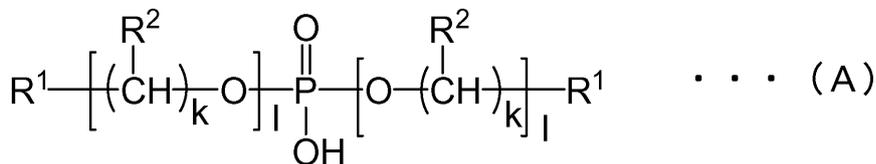
接着剤組成物は、少なくともリン酸基含有化合物を含有するものであるが、当該リン酸基含有化合物は、(b) ラジカル重合性化合物として機能するものであることが好ましい。また、(b) ラジカル重合性化合物として用いられるリン酸基含有化合物は、リン酸基を有するビニル化合物 (リン酸基含有ビニル化合物) であることが好ましい。リン酸基含有ビニル化合物を用いることにより、接着剤組成物は、金属から構成される接続端子を有する回路部材、及び、ITO や IZO から構成される接続端子を有する回路部材への接着性を向上させることが可能になる。

【 0 0 4 0 】

リン酸基含有ビニル化合物としては、リン酸基及びビニル基を有する化合物であれば特に制限はないが、ビニル基としてラジカル重合性に優れる (メタ) アクリロイル基を分子内に少なくとも一つ以上有するリン酸 (メタ) アクリレート化合物がより好ましい。このような化合物としては、下記一般式 (A) ~ (C) で示される化合物が挙げられる。また、リン酸基含有ビニル化合物の劣化により、ビニル基を含まないリン酸基含有化合物が生成した場合、それらを除く、又は減量させることによって、接着剤組成物に適用することができる。リン酸基含有ビニル化合物としてより好ましくは、ビニル基を2つ以上有するリン酸基含有ビニル化合物であり、更に好ましくは、ビニル基を2つ有するリン酸基含有ビニル化合物であり、特に好ましくは、下記一般式 (A) 又は (B) で示されるビニル基を2つ有するリン酸基含有ビニル化合物である。リン酸基含有ビニル化合物として下記一般式 (A) 又は (B) で示される化合物を用いることで、上記接着剤組成物の硬化物性を低下

【 0 0 4 1 】

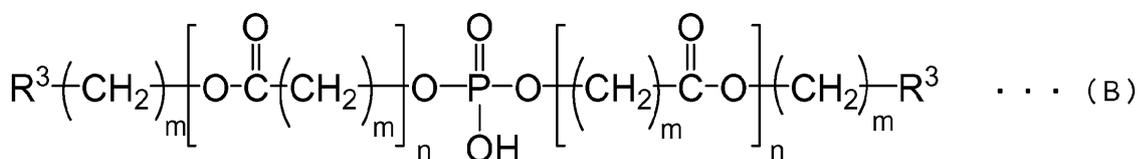
【 化 1 】



[式 (A) 中、 R^1 は、(メタ) アクリロイルオキシ基を示し、 R^2 は水素原子またはメチル基を示し、 k 及び l は各々独立に 1 ~ 8 の整数を示す。なお、式中、 R^1 同士、 R^2 同士、 k 同士及び l 同士はそれぞれ同一でも異なってよい。]

【 0 0 4 2 】

【 化 2 】



[式 (B) 中、 R^3 は、(メタ) アクリロイルオキシ基を示し、 m 及び n は各々独立に 1 ~ 8 の整数を示す。なお、式中、 R^3 同士、 m 同士及び n 同士はそれぞれ同一でも異なっ

10

20

30

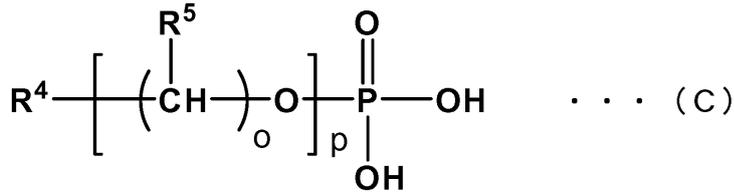
40

50

てもよい。]

【0043】

【化3】



[式(C)中、R⁴は、(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、R⁵は、水素原子又はメチル基、o及びpは各々独立に1~8の整数を示す。なお、式中、R⁴同士、R⁵同士、o同士及びp同士はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

10

【0044】

リン酸基含有ビニル化合物として、具体的には、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシエチルアクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート、2,2'-ジ(メタ)アクリロイロキシジエチルホスフェート、EO変性リン酸ジメタクリレート、リン酸変性エポキシアクリレート、リン酸ビニル等が挙げられる。これらの中でも特に2,2'-ジ(メタ)アクリロイロキシジエチルホスフェート、又は、EO変性リン酸ジメタクリレートを適用することで、良好な接着強度が得られる。

20

【0045】

接着剤樹脂組成物におけるリン酸基含有ビニル化合物等のリン酸基含有化合物の含有量は、リン酸基含有化合物以外のラジカル重合性化合物の含有量とは独立に、(a)熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.2~100質量部とするのが好ましく、1~50質量部とするのがより好ましく、1~5質量部とするのが特に好ましい。リン酸基含有化合物の含有量を0.2質量部以上とすることで、高い接着強度が得られやすくなる傾向があり、また、100質量部以下とすることで、硬化後の接着剤組成物の物性が低下しにくく、信頼性を確保しやすくなる傾向がある。

【0046】

30

接着剤組成物においては、(b)ラジカル重合性化合物として、リン酸基含有化合物とともに、該リン酸基含有化合物以外のラジカル重合性化合物を併用することが好ましい。特に、接着剤組成物は、上述したリン酸基含有ビニル化合物と、該リン酸基含有ビニル化合物以外のラジカル重合性化合物とを、それぞれ1種以上含有することが好ましい。

【0047】

また、リン酸基含有化合物以外のラジカル重合性化合物としては、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、アシル基、マレイミド基等の活性ラジカルによって重合する官能基を有する化合物を好適に使用可能である。このようなラジカル重合性化合物として具体的には、エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー等のオリゴマー、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸変性2官能(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸変性3官能(メタ)アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンアクリレート、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテルのグリシジル基に(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンアクリレート、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテルのグリシジル基に(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノー

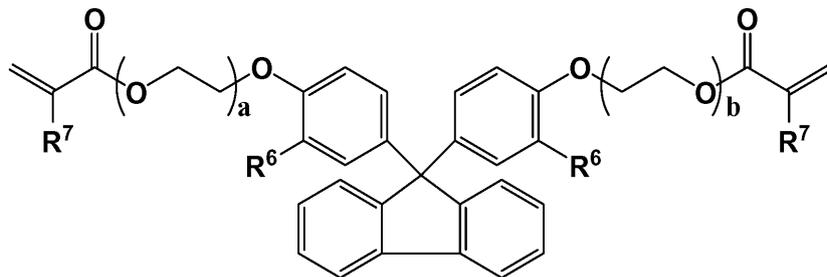
40

50

ルフルオレンジグリシジルエーテルのグリシジル基にエチレングリコールやプロピレングリコールを付加させた化合物に(メタ)アクリロイルオキシ基を導入した化合物、下記一般式(D)および(E)で示される化合物が挙げられる。

【0048】

【化4】



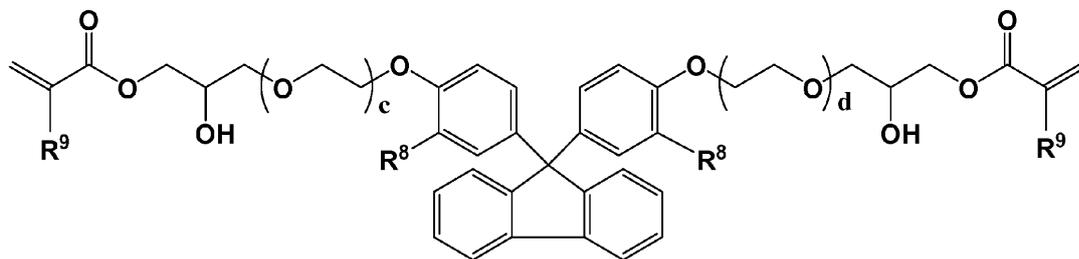
... (D)

10

[式(D)中、 R^6 及び R^7 は、各々独立に水素原子またはメチル基を示し、 a 及び b は各々独立に 1 ~ 8 の整数を示す。]

【0049】

【化5】



... (E)

20

[式(E)中、 R^8 及び R^9 は、各々独立に水素原子またはメチル基を示し、 c 及び d は、各々独立に 0 ~ 8 の整数を示す。]

【0050】

また、リン酸基含有化合物以外のラジカル重合性化合物としては、単独で30に静置した場合にワックス状、ろう状、結晶状、ガラス状、粉状等の流動性が無く固体状態を示すものであっても、特に制限することなく使用できる。このようなラジカル重合性化合物として具体的には、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、N-フェニルマレイミド、N-(o-メチルフェニル)マレイミド、N-(m-メチルフェニル)マレイミド、N-(p-メチルフェニル)-マレイミド、N-(o-メトキシフェニル)マレイミド、N-(m-メトキシフェニル)マレイミド、N-(p-メトキシフェニル)-マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-オクチルマレイミド、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、N-メタクリロキシマレイミド、N-アクリロキシマレイミド、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、N-メタクリロイルオキシコハク酸イミド、N-アクリロイルオキシコハク酸イミド、2-ナフチルメタクリレート、2-ナフチルアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素、2-ポリスチリルエチルメタクリレート、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、テトラメチルピペリジルメタクリレート、テトラメチルピペリジルアクリレート、ペンタメチルピペリジルメタクリレート、ペンタメチルピペリジルアクリレート、オクタデシルアクリレート

30

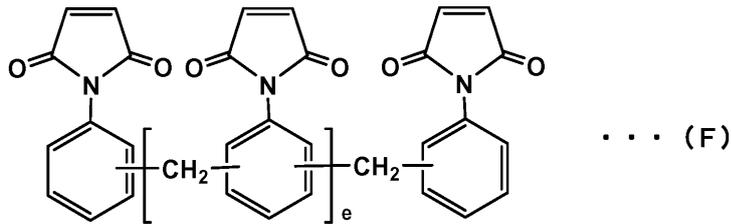
40

50

、N - t - ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N - (ヒドロキシメチル)アクリルアミド、下記一般式 (F) ~ (O) で示される化合物が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

【 化 6 】

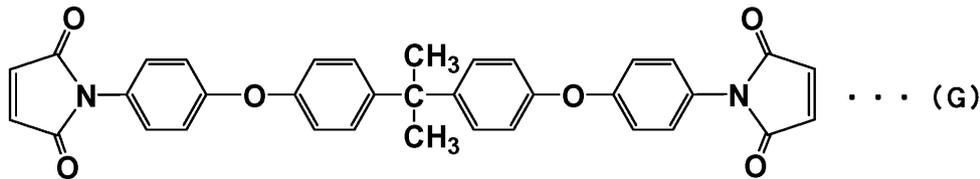


10

[式 (F) 中、e は、1 ~ 10 の整数を示す。]

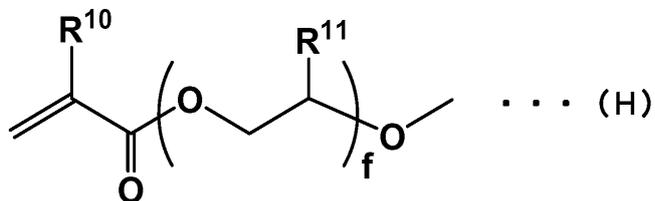
【 0 0 5 2 】

【 化 7 】



【 0 0 5 3 】

【 化 8 】

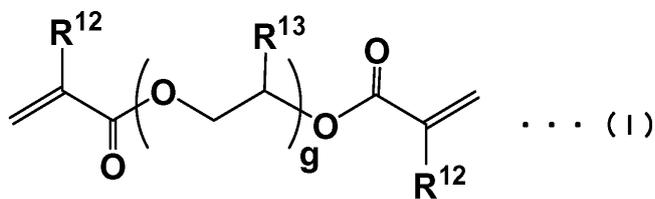


20

[式 (H) 中、R¹⁰ 及び R¹¹ は、各々独立に水素原子またはメチル基を示し、f は、15 ~ 30 の整数を示す。]

【 0 0 5 4 】

【 化 9 】

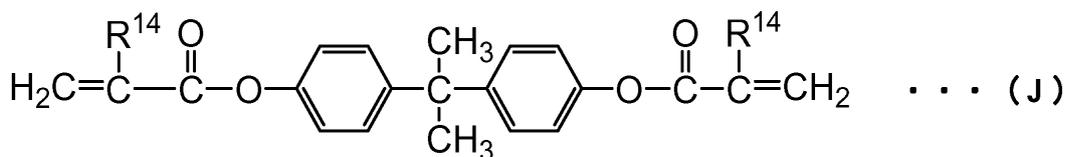


30

[式 (I) 中、R¹² 及び R¹³ は、各々独立に水素原子またはメチル基を示し、g は、15 ~ 30 の整数を示す。]

【 0 0 5 5 】

【 化 10 】

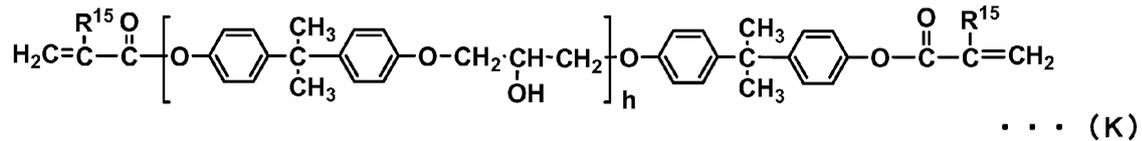


40

[式 (J) 中、R¹⁴ は、水素原子またはメチル基を表す。]

【 0 0 5 6 】

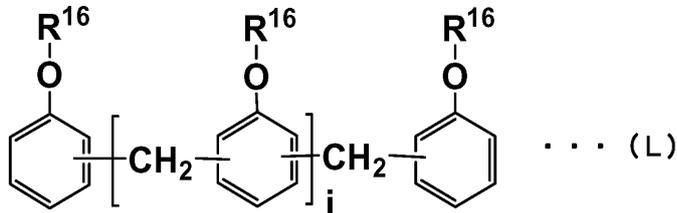
【化 1 1】



[式 (K) 中、 R^{15} は、水素原子またはメチル基を示し、 i は、1 ~ 10 の整数を示す。]

【0057】

【化 1 2】

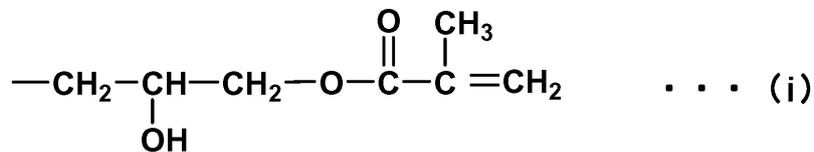


10

[式 (L) 中、 R^{16} は、水素原子または下記一般式 (i) もしくは (ii) で表される有機基を示し、 i は、1 ~ 10 の整数を示す。]

【0058】

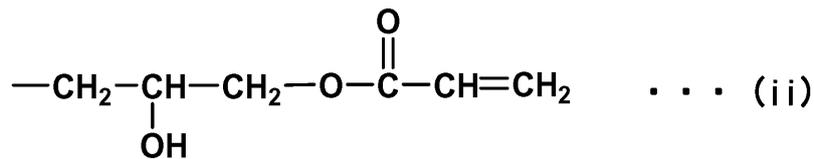
【化 1 3】



20

【0059】

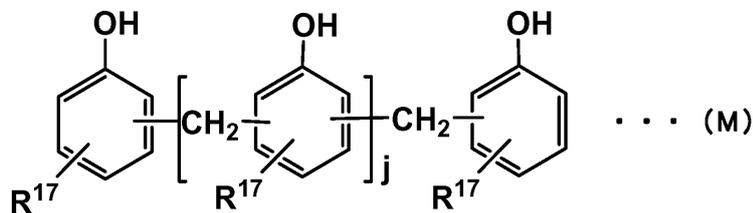
【化 1 4】



30

【0060】

【化 1 5】

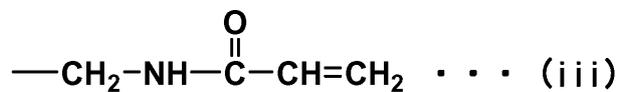


[式 (M) 中、 R^{17} は、水素または下記一般式 (iii)、(iv) で表される有機基を示し、 j は、1 ~ 10 の整数を示す。]

40

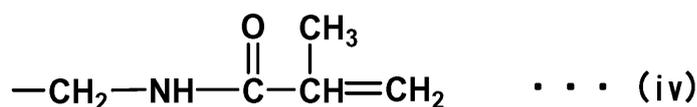
【0061】

【化 1 6】



【0062】

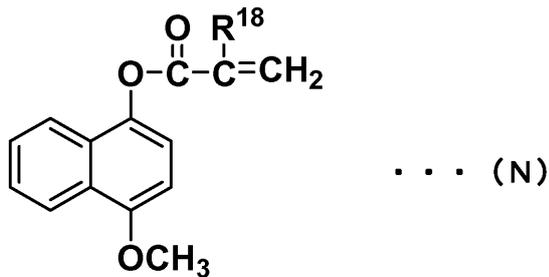
【化 1 7】



50

【 0 0 6 3 】

【 化 1 8 】

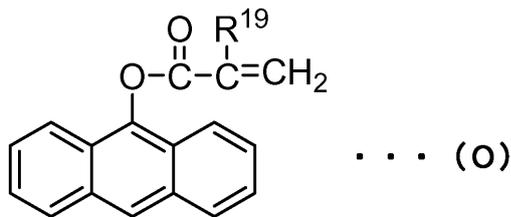


10

[式 (N) 中、 R ^{1 8} は、水素原子またはメチル基を示す。]

【 0 0 6 4 】

【 化 1 9 】

[式 (O) 中、 R ^{1 9} は、水素原子またはメチル基を示す。]

20

【 0 0 6 5 】

また、(b) ラジカル重合性化合物に属する化合物である、 N - ビニル化合物及び N , N - ジアルキルビニル化合物からなる群より選ばれる N - ビニル系化合物を、これら以外の (b) ラジカル重合性化合物と併用することができる。 N - ビニル系化合物の併用により、接着剤組成物の橋かけ率を向上させることができる。

【 0 0 6 6 】

N - ビニル系化合物としては、具体的には、 N - ビニルイミダゾール、 N - ビニルピリジン、 N - ビニルピロリドン、 N - ビニルホルムアミド、 N - ビニルカプロラクタム、 4 , 4 ' - ビニリデンビス (N , N - ジメチルアニリン)、 N - ビニルアセトアミド、 N , N - ジメチルアクリルアミド、 N , N - ジエチルアクリルアミド等が挙げられる。

30

【 0 0 6 7 】

接着剤組成物における、上述したリン酸基含有化合物に包含される化合物以外のラジカル重合性化合物の含有量は、(a) 熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して、 5 0 ~ 2 5 0 質量部であることが好ましく、 6 0 ~ 1 5 0 質量部であることがより好ましい。この含有量が 5 0 質量部以上であると、硬化後に十分な耐熱性が得られやすい傾向がある。また、 2 5 0 質量部以下であると、接着剤組成物をフィルムとして使用する場合に、良好なフィルム形成性が得られやすい傾向がある。

【 0 0 6 8 】

接着剤組成物において用いる (c) ラジカル重合開始剤としては、従来から知られている有機過酸化物やアゾ化合物等外部からのエネルギーの付与によりラジカルを発生する化合物を用いることができる。(c) ラジカル重合開始剤としては、安定性、反応性、相溶性の観点から、 1 分間半減期温度が 9 0 ~ 1 7 5 で、かつ分子量が 1 8 0 ~ 1 , 0 0 0 の有機過酸化物が好ましい。 1 分間半減期温度がこの範囲にあることで、貯蔵安定性に優れ、ラジカル重合性も十分に高く、短時間で硬化できる。

40

【 0 0 6 9 】

(c) ラジカル重合開始剤としては、具体的には、 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、ジ (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 - エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、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、ジラウロイルパーオキサイド、 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

50

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、*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*-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、*t*-アミルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、3-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルブチ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-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシネオデカノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(3-メチルベンゾイル)パーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキサイド、*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*-ブチルパーオキシマレイン酸、*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(3-メチルベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*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、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジブチルパーオキシトリメチルアジペート、*t*-アミルパーオキシノルマルオクトエート、*t*-アミルパーオキシイソノナノエート、*t*-アミルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物；、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で用いる他に、2種以上の化合物を混合して用いてもよい。

【0070】

また、(c)ラジカル重合開始剤としては150~750nmの光照射によって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、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やホスフィンオキサイド誘導体が光照射に対する感度が高いためより好ましい。これらの化合物は、1種を単独で用いる他に、上記有機過酸化物やアゾ化合物と混合して用いてもよい。

【0071】

接着剤組成物における(c)ラジカル重合開始剤の含有量は、(a)熱可塑性樹脂100質量部に対して0.1~500質量部が好ましく、1~300質量部がさらに好ましい。(c)ラジカル重合開始剤の添加量を0.1質量部以上とすると、接着剤組成物が十分に硬化しやすい傾向があり、また、500質量部以下とした場合には、良好な貯蔵安定性が得られる傾向にある。

【0072】

接着剤組成物において用いられる(d)導電性粒子は、その全体又は表面に導電性を有する粒子であればよいが、接続端子を有する回路部材の接続に使用する場合は、接続端子間距離より平均粒径が小さいものを用いる。

【0073】

(d)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挙げられる。また、非導電性のガラス、セラミック、プラスチック等を核とし、この核に上記金属、金属粒子やカーボンを被覆したものでもよい。(d)導電性粒子が、プラスチックを核とし、この核に上記金属、金属粒子やカーボンを被覆したものや熱溶融金属粒子の場合、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

10

20

30

40

50

性が向上するので好ましい。

【0074】

また、これらの(d)導電性粒子の表面を、さらに高分子樹脂などで被覆した微粒子は、導電性粒子の配合量を増加した場合の粒子同士の接触による短絡を抑制し、電極回路間の絶縁性が向上できる。適宜、これを単独で、あるいは(d)導電性粒子と混合して用いてもよい。

【0075】

(d)導電性粒子の平均粒径は、分散性、導電性の点から1~18μmであることが好ましい。このような(d)導電性粒子を含有する場合、接着剤組成物は異方導電性接着剤として、好適に用いることができる。

【0076】

接着剤組成物における(d)導電性粒子の含有量は、特に制限は受けないが、接着剤組成物の固形分全体積に対して0.1~30体積%とすることが好ましく、0.1~10体積%とすることがより好ましい。この値が、0.1体積%以上であると導電性が高くなる傾向があり、30体積%以下であると回路の短絡が生じにくくなる傾向がある。なお、体積%は23の硬化前の各成分の体積をもとに決定されるが、各成分の体積は、比重を利用して重量から体積に換算することができる。また、メスシリンダー等にその成分を溶解したり膨潤させたりせず、その成分をよくぬらす適当な溶媒(水、アルコール等)を入れたものに、その成分を投入し増加した体積をその体積として求めることもできる。

【0077】

また、接着剤組成物には、硬化速度の制御や貯蔵安定性を付与するために、安定化剤を添加することができる。このような安定化剤としては、特に制限なく公知の化合物を使用することができるが、ベンゾキノンやヒドロキノン等のキノン誘導体；4-メトキシフェノールや4-t-ブチルカテコール等のフェノール誘導体；2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルや4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等のアミノキシル誘導体；テトラメチルピペリジルメタクリレート等のヒンダードアミン誘導体；等が好ましい。

【0078】

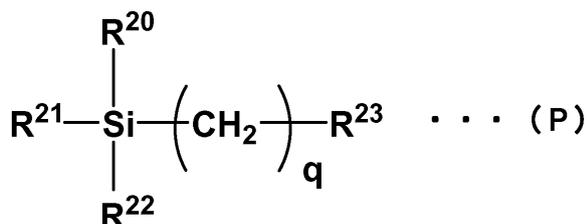
安定化剤の添加量は、安定化剤を除く接着剤組成物100質量部に対して、0.01~30質量部であることが好ましく、0.05~10質量部であることがより好ましい。添加量が0.01質量部以上の場合、硬化速度の制御や貯蔵安定性が付与されやすくなる傾向があり、また、30質量部以下の場合には、他の成分との相溶性に悪影響を及ぼしにくい傾向がある。

【0079】

接着剤組成物には、アルコキシシラン誘導体やシラザン誘導体に代表されるカップリング剤、密着向上剤及びレベリング剤などの接着助剤を適宜添加してもよい。カップリング剤として具体的には、下記一般式(P)で示される化合物が好ましく、接着助剤は、単独で用いる他に、2種以上の化合物を混合して用いてもよい。

【0080】

【化20】



〔式(P)中、R²⁰、R²¹及びR²²は各々独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアルコキシカルボニル基又はアール基を示し、R²³は(メタ)アクリロイル基、ビニル基、イソシアナート基、イミダゾール基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ベンジルアミ

10

20

30

40

50

ノ基、フェニルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、モルホリノ基、ピペラジノ基、ウレイド基又はグリシジル基を示し、 q は1～10の整数を示す。]

【0081】

接着剤組成物には、応力緩和及び接着性向上を目的に、ゴム成分を併用してもよい。ゴム成分とは、そのままの状態でもゴム弾性（例えばJIS K6200）を示す成分又は反応によりゴム弾性を示す成分をいう。ゴム成分は、室温（25）で固形でも液状でもよいが、流動性向上の観点から液状であることが好ましい。ゴム成分としては、ポリブタジエン骨格を有する化合物が好ましい。ゴム成分は、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、（メタ）アクリロイル基またはモルホリン基を有していてもよい。また、接着性向上の観点から、高極性基であるシアノ基、カルボキシル基を側鎖あるいは末端に含むゴム成分が好ましい。なお、ポリブタジエン骨格を有していても、熱可塑性を示す場合は（a）成分に分類し、ラジカル重合性を示す場合は（b）成分に分類する。

10

【0082】

ゴム成分としては、具体的には、ポリイソブレン、ポリブタジエン、カルボキシル基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン、カルボキシル基末端1,2-ポリブタジエン、水酸基末端1,2-ポリブタジエン、アクリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、水酸基末端スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシル基、水酸基、（メタ）アクリロイル基またはモルホリン基をポリマ末端に含有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシル化ニトリルゴム、水酸基末端ポリ（オキシプロピレン）、アルコキシシリル基末端ポリ（オキシプロピレン）、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ポリオレフィングリコールが挙げられる。

20

【0083】

また、上記高極性基を有し、室温で液状であるゴム成分としては、具体的には、液状アクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシル基、水酸基、（メタ）アクリロイル基またはモルホリン基をポリマ末端に含有する液状アクリロニトリル-ブタジエンゴム、液状カルボキシル化ニトリルゴムが挙げられる。これらの室温で液状であるゴム成分において、極性基であるアクリロニトリル含有量は10～60質量%が好ましい。これらのゴム成分は1種を単独で用いる他に、2種以上の化合物を混合して用いてもよい。

【0084】

また、接着剤組成物は、応力緩和及び接着性向上を目的に、有機微粒子を併用してもよい。有機微粒子の平均粒径は0.05～1.0 μm であることが好ましい。なお、有機微粒子が上述のゴム成分からなる場合は、有機微粒子ではなくゴム成分に分類し、有機微粒子が上述の（a）熱可塑性樹脂からなる場合は、有機微粒子ではなく（a）熱可塑性樹脂に分類する。

30

【0085】

有機微粒子としては、具体的には、ポリイソブレン、ポリブタジエン、カルボキシル基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン、カルボキシル基末端1,2-ポリブタジエン、アクリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシル基、水酸基、（メタ）アクリロイル基またはモルホリン基をポリマ末端に含有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシル化ニトリルゴム、水酸基末端ポリ（オキシプロピレン）、アルコキシシリル基末端ポリ（オキシプロピレン）、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ポリオレフィングリコール（メタ）アクリル酸アルキル-ブタジエン-スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸アルキル-シリコーン共重合体又はシリコーン-（メタ）アクリル共重合体若しくは複合体からなる有機微粒子が挙げられる。これらの有機微粒子は、1種を単独で用いる他に、2種以上の化合物を併用して用いてもよい。

40

【0086】

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。室温で固体の場合には、加熱して使用する他、溶媒を使用してペースト化してもよい。使用で

50

きる溶媒としては、接着剤組成物及び添加剤と反応性がなく、かつ十分な溶解性を示すものが好ましく、常圧での沸点が50～150であるものが好ましい。沸点が50以上の場合、室温で放置しても揮発する恐れが少なく、開放系での使用が容易となる傾向がある。また、沸点が150以下であると、溶媒を揮発させることが容易で、接着後の信頼性に悪影響を及ぼすことが少なくなる傾向がある。

【0087】

接着剤組成物はフィルム状にして用いることもできる。接着剤組成物に必要により溶媒等を加えるなどした溶液を、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、離型紙等の剥離性基材上に塗布し、あるいは不織布等の基材に上記溶液を含浸させて剥離性基材上に載置し、溶媒等を除去してフィルムとして使用することができる。接着剤組成物をフィルムの形状で使用すると取扱性等の点から一層便利である。

10

【0088】

接着剤組成物は加熱及び加圧を併用して接着させることができる。加熱温度は、100～200の温度が好ましい。圧力は、被着体に損傷を与えない範囲が好ましく、一般的には0.1～10MPaが好ましい。これらの加熱及び加圧は、0.5秒～120秒間の範囲で行うことが好ましく、140～190、3MPa、10秒の加熱でも接着させることが可能である。

【0089】

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として使用することができる。

20

【0090】

本発明の接着剤組成物は、主面上に第一の接続端子を有する第一の回路部材と、主面上に第二の接続端子を有する第二の回路部材とを接続するための接着剤組成物として用いられる。ここで、上記第一の回路部材及び/又は上記第二の回路部材は、ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含む基材から構成され、上記第一の接続端子及び/又は上記第二の接続端子は、ITO及び/又はIZOから構成される。ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレート等が挙げられる。

30

【0091】

次に、上述した本発明の接着剤組成物を用いた回路部材の接続構造体について説明する。図1は、(d)導電性粒子を含有しない本発明の接着剤組成物を用いた、回路部材の接続構造体の一実施形態を示す模式断面図である。図2は、図1に示す回路部材の接続構造体を作製する前の、第一の回路部材、第二の回路部材及び接着剤組成物(導電性粒子を含有しない)を示す模式断面図である。

【0092】

図1に示す回路部材の接続構造体100は、第一の回路基板31の主面31a上に第一の接続端子32を有する第一の回路部材30と、第二の回路基板41の主面41a上に第二の接続端子42を有する第二の回路部材40と、第一の接続端子32と第二の接続端子42とが対向するように、第一の回路基板31の主面31aと第二の回路基板41の主面41aとを接続する接続部材10cと、を備える。第一の接続端子32と第二の接続端子42は、互いに接することにより電氣的に接続されている。また、接続部材10cは、本発明の接着剤組成物10の硬化物からなる。

40

【0093】

図1に示す回路部材の接続構造体100は、例えば次のようにして製造することができる。

【0094】

まず、図2に示すように、第一の回路部材30、第二の回路部材40及びフィルム状に成形した接着剤組成物10を用意する。次に、接着剤組成物10を、第二の回路部材40

50

における第二の接続端子42が形成されている主面42aに載せ、さらに、接着剤組成物10の上に、第一の接続端子32が第二の接続端子42と対向するように、第一の回路部材30を載せる。続いて、第一の回路部材30及び第二の回路部材40を介して接着剤組成物10を加熱しながらこれを硬化させ、同時に主面31a、41aに垂直な方向に加圧し、第一及び第二の回路部材30、40の間に接続部材10Cを形成させて、図1の回路部材の接続構造体100を得る。

【0095】

図3は、(d)導電性粒子を含有する本発明の接着剤組成物を用いた、回路部材の接続構造体の一実施形態を示す模式断面図である。図4は、図3に示す回路部材の接続構造体を作製する前の、第一の回路部材、第二の回路部材及び接着剤組成物(導電性粒子を含有する)を示す模式断面図である。

10

【0096】

図3に示す回路部材の接続構造体200は、第一の回路基板31の主面31a上に第一の接続端子32を有する第一の回路部材30と、第二の回路基板41の主面41a上に第二の接続端子42を有する第二の回路部材40と、第一の接続端子32と第二の接続端子42とが対向するように、第一の回路基板31の主面31aと第二の回路基板41の主面41aとを接続する接続部材20Cと、を備える。なお、接続部材20Cは、接着剤組成物の導電性粒子以外の成分21中に導電性粒子22が分散した接着剤組成物20の硬化物(すなわち、接着剤組成物の導電性粒子以外の成分の硬化物21C中に導電性粒子22が分散したもの)であり、対向する第一の接続端子32と第二の接続端子42との間において、導電性粒子22が両接続端子に接することにより、導電性粒子22を介して両接続端子が電氣的に接続されている。

20

【0097】

図3に示す回路部材の接続構造体200は、例えば、図4に示すように、第一の回路部材30、第二の回路部材40及びフィルム状に成形した接着剤組成物20を用意し、上記の回路部材の接続構造体100を得るのと同様の方法により、製造することができる。

【0098】

ここで、第一の回路部材30及び第二の回路部材40のうちの少なくとも一方は、ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含有する基材から構成され、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種のガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含有する基材から構成される。すなわち、第一の回路基板31及び第二の回路基板41のうちの少なくとも一方は、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する。第一の回路部材30及び第二の回路部材40のうちの少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する基材から構成されている回路部材であることによって、接着剤組成物との濡れ性が向上して接着強度がより向上する。そのため、このような回路部材の接続構造体は、より優れた接続信頼性を得ることができる。

30

【0099】

なお、第一の回路部材30及び第二の回路部材40のうちの一方は、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリエチレンナフタレート等のガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含有しない基材から構成されていてもよい。そのような回路部材を形成する基材としては、半導体、ガラス、セラミック等の無機物からなる基材、ポリイミド又はポリカーボネート等の有機物からなる基材、ガラス/エポキシ等の無機物と有機物とを組合せた基材などを用いることができる。

40

【0100】

また、第一の接続端子32及び第二の接続端子42のうちの少なくとも一方は、ITO及びIZOからなる群より選ばれる少なくとも1種で構成される。ITO及びIZOは、エッチングが容易でパターン加工性に優れるため、接続端子として好適である。そして、

50

本発明の接着剤組成物を用いることにより、ITO及び/又はIZOで構成された接続端子の腐食を十分に抑制することができる。

【0101】

なお、第一の接続端子32及び第二の接続端子42のうち的一方は、ITO及びIZO以外の材料で構成されていてもよい。そのような接続端子としては、銅、銀、アルミニウム、金、パラジウム、ニッケル及びこれらの合金等の金属からなる接続端子を用いることができる。

【実施例】

【0102】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより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。

【0103】

<熱可塑性樹脂>

(フェノキシ樹脂の調製)

フェノキシ樹脂(商品名:YP-50、東都化成株式会社製)40質量部を、メチルエチルケトン60質量部に溶解して、固形分40質量%の溶液とした。

【0104】

(ポリエステルウレタン樹脂の準備)

ポリエステルウレタン樹脂(商品名:UR-1400、東洋紡株式会社製)は、樹脂分30質量%のメチルエチルケトンとトルエンの1:1混合溶媒溶解品を用いた。

【0105】

(ウレタン樹脂の合成)

重量平均分子量2000のポリブチレンアジペートジオール(Aldrich株式会社製)450質量部と、平均分子量2000のポリオキシテトラメチレングリコール(Aldrich株式会社製)450質量部、1,4-ブチレングリコール(Aldrich株式会社製)100質量部を、メチルエチルケトン(和光純薬工業株式会社製)4000質量部中で溶解し、ジフェニルメタンジイソシアネート(Aldrich株式会社製)390質量部を加えて70にて60分間反応させて、ウレタン樹脂を得た。得られたウレタン樹脂の重量平均分子量をGPC法によって測定したところ、100000であった。

【0106】

<ラジカル重合性化合物>

(ウレタンアクリレート(UA)の合成)

攪拌機、温度計、塩化カルシウム乾燥管を備えた還流冷却管、及び、窒素ガス導入管を備えた反応容器に、2-ヒドロキシエチルアクリレート(Aldrich株式会社製)238質量部(2.05モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル(Aldrich株式会社製)0.53質量部、数平均分子量2000のポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジペート)ジオール(Aldrich株式会社製)4000質量部(2.00モル)、ジブチルスズジラウレート(Aldrich株式会社製)5.53質量部を投入した。十分に窒素ガスを導入した後、70~75に加熱し、イソフォロンジイソシアネート(Aldrich株式会社製)666質量部(3.00モル)を3時間で均一に滴下し、反応させた。滴下完了後、約15時間反応を継続し、IR測定によりイソシアネートが消失したことを確認して反応を終了してウレタンアクリレート(UA)を得た。得られたウレタンアクリレート(UA)の数平均分子量は3700であった。

【0107】

<リン酸基含有化合物>

ビス[2-(メタ)アクリロイロキシ]エチル]ホスフェート(Aldrich社製)、リン酸アクリレート(商品名:PM2、日本化薬社製)、ジブチルホスフェート(Aldrich社製)を準備した。なお、ビス[2-(メタ)アクリロイロキシ]エチル]ホスフェート、及び、リン酸アクリレート(PM2)は、ラジカル重合性化合物として機能するものである。

10

20

30

40

50

【0108】

<ラジカル重合開始剤>

ラジカル重合開始剤として t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート（商品名：パーヘキシルO、日油株式会社製）を準備した。

【0109】

<導電粒子>

（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 0.2 μm のニッケル層を設け、このニッケル層の外側に、厚み 0.02 μm の金属層を設け、平均粒径 10 μm、比重 2.5 の導電性粒子を作製した。

10

【0110】

[実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 5]

固形質量比で表 3 に示すように配合し、さらに導電性粒子を、接着剤組成物の固形分全体積を基準として 1.5 体積% となるように配合分散させ、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物を、塗工装置を用いて厚み 80 μm のフッ素樹脂フィルム上に塗布し、70、10 分の熱風乾燥によって接着剤層の厚みが 20 μm のフィルム状接着剤組成物を得た。

【0111】

また、接着剤組成物の硬化物に含まれる遊離リン酸濃度については、以下のようして測定した。まず、接着剤組成物を 180、1 時間熱風乾燥によって硬化させた。その後、オートクレーブ容器に、試料（接着剤組成物の硬化物）が 1 質量% になるように、試料と超純水を加え、熱風乾燥器で 121、0.2 MPa で 15 時間加熱し、抽出液を得た。得られた抽出液についてイオンクロマトグラフで測定を行い、陰イオン混合標準液 IV（関東化学社製）による検量線を用いて遊離リン酸濃度を算出した。なお、イオンクロマトグラフの測定条件は、上記表 2 に示した通りである。接着剤組成物の硬化物に含まれる遊離リン酸濃度を下記表 3 に示す。

20

【0112】

【表 3】

配合剤		実施例								比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
熱可塑性樹脂	YP-50	50	50	-	-	50	-	50	-	50	-	50	-	-
	UR-1400	-	-	50	50	-	50	-	50	-	50	-	50	50
ウレタン樹脂		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ラジカル重合性化合物	UA	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
リン酸基含有化合物	ビス[2-(メタ)アクリロイロキシ]エチルホスフェート	1	3	1	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PM2	-	-	-	-	1	1	-	-	3	3	-	-	-
	ジブチルホスフェート	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	-	-	1	1	-
ラジカル重合開始剤	パーヘキシルO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
遊離リン酸濃度 (重量ppm)		30	70	34	65	54	85	59	76	120	129	113	125	0

30

40

50

【0113】

[接続抵抗及び接着強度の測定]

実施例1～8、比較例1～5のフィルム状接着剤組成物を、ポリイミドフィルム（ T_g ：350）上にライン幅50 μm 、ピッチ100 μm 、厚み18 μm の銅回路を250本有するフレキシブル回路板（FPC）と、PETフィルム（ T_g ：120）上に厚み0.2 μm のIZOの薄層を形成したPET基板（厚み0.1mm、表面抵抗30 / ）との間に介在させた。これを、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社製）を用いて、150、2MPaで10秒間加熱加圧して幅2mmにわたり接続し、接続構造体を作製した。この接続構造体の隣接回路間の抵抗値を、接着直後と、85、85%RHの高温高湿槽中に240時間保持した後（試験後）にマルチメータで測定した。抵抗値は隣接回路間の抵抗37点の平均で示した。

10

【0114】

また、この接続構造体の接着強度をJIS-Z0237に準じて90度剥離法で測定し、評価した。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のテンシロンUTM-4（剥離速度：50mm/min、測定温度：25）を使用した。以上のようにして行ったフィルム状接着剤組成物の接続抵抗及び接着強度の測定結果を下記表4に示す。

【0115】

[腐食の評価]

実施例1～8及び比較例1～5のフィルム状接着剤組成物を、ポリイミドフィルム（ T_g ：350）上にライン幅100 μm 、ピッチ200 μm 、厚み18 μm の銅回路を250本有するフレキシブル回路板（FPC）と、PETフィルム（ T_g ：120）上にライン幅100 μm 、ピッチ200 μm 、厚み0.2 μm のITOの回路を形成したPET基板、又は、PETフィルム（ T_g ：120）上にライン幅100 μm 、ピッチ200 μm 、厚み0.2 μm のIZOの回路を形成したPET基板との間に介在させた。これを上記接続抵抗及び接着強度の測定の際と同じ方法及び条件で加熱圧着して接続構造体を作製した。この接続構造体を85、85%RHの高温高湿槽中に240時間保持した後、ITO回路及びIZO回路の腐食の有無を光学顕微鏡を用いて観察した。このとき、ITO回路及びIZO回路の少なくとも一部が溶出して失われていた場合を腐食有りとし、ITO回路及びIZO回路の溶出が認められなかった場合を腐食無しとした。以上のようにして行った回路腐食の有無の評価結果を下記表4に示す。

20

30

【0116】

【表 4】

	接続抵抗(Ω)		接着強度(N/m)		回路腐食有無	
			IZO		ITO	IZO
	接着直後	240h後	接着直後	240h後	240h後	
実施例1	1.2	1.6	650	620	無	無
実施例2	1.4	1.8	670	650	無	無
実施例3	1.5	1.9	640	630	無	無
実施例4	1.2	1.6	680	600	無	無
実施例5	1.5	1.9	600	630	無	無
実施例6	1.2	1.6	610	600	無	無
実施例7	1.6	1.9	570	550	無	無
実施例8	1.4	1.7	600	570	無	無
比較例1	1.3	1.6	530	520	有	有
比較例2	1.5	1.9	500	490	有	有
比較例3	1.6	1.7	550	510	有	有
比較例4	1.8	2.0	690	620	有	有
比較例5	1.2	1.4	380	200	無	無

10

20

【0117】

実施例1～8で得られた接続部材を構成する接着剤組成物は、その硬化物における遊離リン酸濃度が100質量ppm以下となるため、加熱温度150において、接着直後及び85、85%RHの高温高湿槽中に240時間保持した後(試験後)でも、回路腐食は観察されず、良好な接続抵抗及び良好な接着強度を示すことが明らかとなった。

【0118】

これらに対して、比較例1～4では、接続部材を構成する接着剤組成物の硬化物における遊離リン酸濃度が100質量ppmを超えるため、接着直後、高温高湿槽中に240時間保持した後で良好な接続強度が得られるが、高温高湿槽中に240時間保持した後(試験後)に回路腐食が発生することが明らかになった。また、リン酸基含有化合物を含まない比較例5は、回路の腐食は発生しないが、銅からなる回路及びIZOからなる回路界面との密着性が低下したため、接着直後、及び高温高湿槽中240時間保持した後の接着力が低いことが明らかとなった。

30

【0119】

[参考例1～8]

実施例1～6及び比較例1～2のフィルム状接着剤組成物を、ポリイミドフィルム(Tg:350)上にライン幅25 μ m、ピッチ50 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)と、厚み0.20 μ mの酸化インジウム(ITO)の薄層を形成したガラス(厚み1.1mm、表面抵抗20 /)との間に介在させた。これを、上記接続抵抗及び接着強度の測定の際と同じ方法及び条件で加熱圧着して接続構造体を作製した。この接続構造体の接続抵抗、接着強度及び回路腐食の有無を、上記と同様の方法で測定した。その結果を下記表5に示す。

40

【0120】

【表 5】

項目	接着剤組成物	接続抵抗(Ω)		接着強度(N/m)		回路腐食有無
		接着直後	240h後	接着直後	240h後	240h後
参考例1	実施例1	1.4	1.8	750	680	無
参考例2	実施例2	1.2	1.7	800	700	無
参考例3	実施例3	1.3	1.7	750	690	無
参考例4	実施例4	1.2	1.6	790	680	無
参考例5	実施例5	1.5	1.7	780	650	無
参考例6	実施例6	1.4	1.6	720	680	無
参考例7	比較例1	1.5	1.6	690	620	無
参考例8	比較例2	1.4	1.9	700	630	無

10

【0121】

参考例1～8で得られた接続部材を構成する接着剤組成物は、その硬化物における遊離リン酸濃度にかかわらず、接着直後及び85、85%RHの高温高湿槽中に240時間保持した後(試験後)でも、回路腐食は観察されず、良好な接続抵抗及び良好な接着強度を示すことが明らかとなった。このことから、ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含む基材から構成される回路部材は、従来、回路部材として使用されているFPC基板や透明電極が形成されたガラス基板等とは接続信頼性の良し悪しの傾向が異なっていることが確認された。

【0122】

これらの結果から、主面上に第一の接続端子を有する第一の回路部材と、主面上に第二の接続端子を有する第二の回路部材とを接着剤組成物を用いて接続する際に、第一の回路部材及び/又は第二の回路部材が、ガラス転移温度が200以下の熱可塑性樹脂を含む基材から構成され、第一の接続端子及び/又は第二の接続端子が、ITO及び/又はIZOから構成される場合、リン酸基含有化合物を含有し且つ接着剤組成物の硬化物における遊離リン酸濃度が100質量ppm以下である本発明の接着剤組成物を用いることで、非晶質構造のITOやIZOから構成される接続端子を有する接続部材に対して、接続端子の溶出を抑制し、優れた接着強度を得ることができ、且つ長時間の信頼性試験(高温高湿試験)後においても安定した性能(接着強度や接続抵抗)を維持することができることが確認された。

20

【産業上の利用可能性】

【0123】

以上説明した通り、本発明によれば、ITOやIZOから構成される接続端子を有する接続部材に対して、接続端子の溶出を抑制し、優れた接着強度を得ることができ、且つ長時間の信頼性試験(高温高湿試験)後においても安定した性能(接着強度や接続抵抗)を維持することができる接着剤組成物及びその使用、並びに、その接着剤組成物を用いた回路部材の接続構造体及びその製造方法を提供することができる。

30

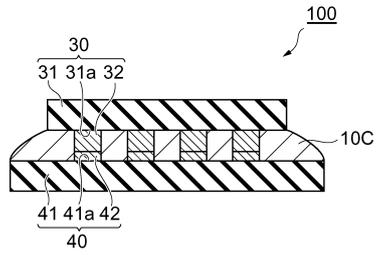
【符号の説明】

【0124】

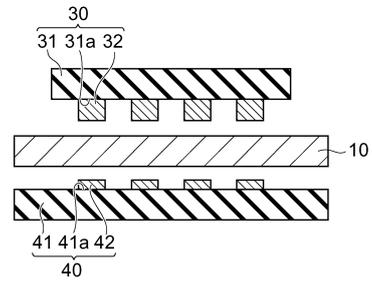
10、20...接着剤組成物、10C、20C...接続部材、21...導電性粒子を含まない接着剤組成物、22...導電性粒子、21C...導電性粒子を含まない接着剤組成物の硬化物、30...第一の回路部材、31...第一の回路基板、31a...主面、32...第一の接続端子、40...第二の回路部材、41...第二の回路基板、41a...主面、42...第二の接続端子、100、200...回路部材の接続構造体。

40

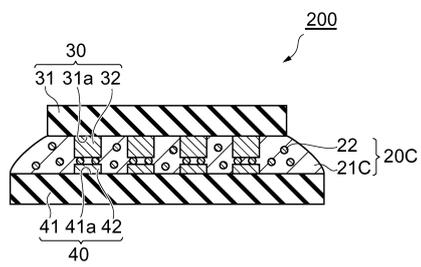
【図 1】



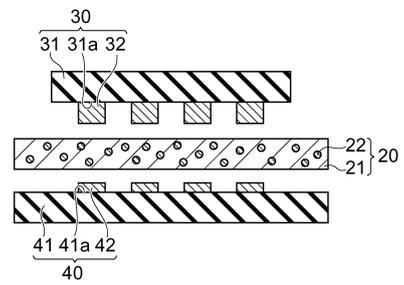
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 9 J	4/00	(2006.01)	C 0 9 J	11/00	
C 0 9 J	5/06	(2006.01)	C 0 9 J	4/00	
H 0 1 B	1/22	(2006.01)	C 0 9 J	5/06	
H 0 1 B	5/16	(2006.01)	H 0 1 B	1/22	D
H 0 1 L	21/60	(2006.01)	H 0 1 B	5/16	
H 0 5 K	3/32	(2006.01)	H 0 1 L	21/60	3 1 1 S
			H 0 1 L	21/60	3 1 1 R
			H 0 5 K	3/32	B

審査官 松原 宜史

- (56)参考文献 特開2009-277769(JP,A)
 特開2005-120220(JP,A)
 特開2004-043603(JP,A)
 特開2009-277682(JP,A)
 特開2009-155387(JP,A)
 特開2009-114352(JP,A)
 特開平10-313161(JP,A)
 国際公開第2009/128530(WO,A1)
 特開2006-257208(JP,A)
 特開2009-074027(JP,A)
 特開2004-043725(JP,A)
 特開2007-258184(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0