



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I663244 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：107111415

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : C09J9/02 (2006.01)

C09J11/00 (2006.01)

C09J167/02 (2006.01)

C09J177/00 (2006.01)

(30)優先權：2017/03/31 日本

2017- 072959

(71)申請人：日商田中貴金屬工業股份有限公司 (日本) TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.
(JP)

日本

(72)發明人：小堀航洋 KOBORI, KOYO (JP)；今井祥人 IMAI, YOSHITO (JP)；阿部真太郎 ABE, SHINTARO (JP)；近藤剛史 KONDO, TAKESHI (JP)

(74)代理人：郭雨嵐；高志明

(56)參考文獻：

TW 201241841A1

TW 201634638A

WO 2015182730A1

審查人員：楊淨淳

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

導電性黏著劑組成物

(57)摘要

本發明之課題係提供一種導電性黏著劑組成物，其含有熱塑性樹脂且具備高放熱性，並可抑制黏晶（die bonding）後非極性溶劑滲出的滲出（bleed out）現象。本發明係關於一種導電性黏著劑組成物，其包含(A)導電性粒子、(B)熱塑性樹脂、(C)非極性溶劑、(D)非水溶性的氟系界面活性劑。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 導電性黏著劑組成物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於導電性黏著劑組成物。

【先前技術】

【0002】 近年來，對於小型化/高功能化的電子零件，例如電力裝置及發光二極體(LED)的需求急遽擴大。

【0003】 電力裝置作為可抑制電力損失、高效率進行電力轉換的半導體元件，在電動車、油電混合車、急速充電器等領域中逐漸普及，並且被期待在太陽能發電系統、大規模太陽能系統等新能量領域中的需求提高。

【0004】 另一方面，相較於白熾燈泡，具有長壽命、小型、低消耗電力之優點的LED元件，在照明、行動電話、液晶面板、汽車、信號機、路燈、影像顯示裝置等的各種領域中快速普及。

【0005】 在如上述之電子零件的小型化、高功能化發展之中，半導體元件的發熱量有增加的傾向。此外，電子零件若長時間在高溫環境下，無法發揮原本的功能，且使用壽命降低。

【0006】 因此，通常為了有效率地擴散半導體元件產生的熱能，黏晶用的接合材料(黏晶材料)係使用高放熱性的接合材料。雖亦根據用途，但通常接合材料必須具有使半導體元件所產生之熱能有效率地逸散至基板、框體的功能，而要求高放熱性。

【0007】 如此，因為對於電子零件中所使用的接合材料要求高放熱性，以往係廣泛使用大量含鉛的高溫鉛焊料、大量含金的金錫焊料。然而，高溫鉛焊料有包含對人體有害的鉛的問題。因此，最近無鉛化技術的開發蓬勃，改用無鉛焊料相關的研究越來越興盛。另一方面，因為金錫焊料包含高價的金，而在成本面具有問題。

【0008】 於此狀況下，近年來作為代替高溫鉛焊料或金錫焊料的有力的替代材料，等向性導電性黏著劑(以下僅記為「導電性黏著劑」)受到注目。導電性黏著劑，係具有導電性等功能之金屬粒子(例如，銀、鎳、銅、鋁、金等)與具有黏著功能之有機黏著劑(例如，環氧樹脂、聚矽氧樹脂、丙烯酸樹脂、酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂等)的複合體，其中使用多種金屬粒子及有機黏著劑。導電性黏著劑，因為在室溫為液體而使用性良好，而且無鉛且低價，故被預期作為高溫鉛焊料及金錫焊料的有力替代材料的市場會大幅擴大。

【0009】 專利文獻1中揭示一種黏著劑糊，其係由有機聚合樹脂、銀等無機填充材料及易去除性液體所構成，且使上述樹脂及填充材之粒徑、上述樹脂及液體之溶解度在固定值以下。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】 [專利文獻1]日本特表平9-501197號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0011】 導電性黏著劑中使用酯樹脂等熱塑性樹脂粉末的情況，若使用極性溶劑作為溶劑，則粉末樹脂溶解，變得容易產生屏障膜(film barrier)。接著，溶劑從黏著線釋出的揮發去除速度可能變得太慢。因此，對於使用包含硬化劑之酯樹脂粉末的導電性黏著劑，必須使用非極性溶劑。

【0012】 然而，使用非極性溶劑的情況，根據黏附體的表面狀態，在以導電性黏著劑進行黏晶後，會發生非極性溶劑從該黏著劑滲出而被稱之為滲出的現象。若發生該滲出，則成為在半導體設計之後續步驟中打線接合時，引起打線的接合不良以及成型材料與基板剝離的原因。

【0013】 因此，本發明之目的係提供一種導電性黏著劑組成物，其含有熱塑性樹脂、具備高放熱性，且可抑制黏晶後非極性溶劑滲出的滲出現象。

[解決課題之手段]

【0014】 本案發明人為了達成上述目的而詳細研究，發現在含有非極性溶劑的導電性黏著劑組成物中，藉由進一步含有非水溶性的氟系界面活性劑，可控制該導電性黏著劑組成物與基板的潤濕性，結果可抑制滲出現象，進而完成本發明。

【0015】 亦即本發明係如下所述。

1. 一種導電性黏著劑組成物，包含：(A)導電性粒子、(B)熱塑性樹脂、(C)非極性溶劑及(D)非水溶性的氟系界面活性劑。
2. 如上述1之導電性黏著劑組成物，其中相對於該導電性黏著劑組成物整體，含有20質量ppm以上的氟。

3. 如上述1之導電性黏著劑組成物，其中相對於該導電性黏著劑組成物整體，含有40質量ppm以上的氟。
4. 如上述1~3中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(D)非水溶性的氟系界面活性劑的含氟率為20~70%。
5. 如上述1~4中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(D)非水溶性的氟系界面活性劑為具有全氟烷基的氟系界面活性劑。
6. 如上述1~5中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(D)非水溶性的氟系界面活性劑為具有全氟烷基的環氧乙烷加成物。
7. 如上述1~6中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(D)非水溶性的氟系界面活性劑為具有全氟烷基的低聚物化合物。
8. 如上述1~7中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(A)導電性粒子係以Ag或Cu為主成分的粉狀金屬粒子。
9. 如上述1~8中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(B)熱塑性樹脂為酯樹脂。
10. 如上述9之導電性黏著劑組成物，其中該酯樹脂為飽和酯樹脂。
11. 如上述1~10中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(C)非極性溶劑為脂肪族或芳香族烴。

[發明之效果]

【0016】 根據本發明，可提供具有高放熱性與穩定之導電性，且可抑制黏晶後滲出的導電性黏著劑組成物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0017】 本發明之導電性黏著劑組成物(以下亦僅記為「黏著劑組成物」)，係包含上述(A)導電性粒子、(B)熱塑性樹脂、(C)非極性溶劑及(D)非水溶性的氟系界面活性劑作為必要成分。本發明之黏著劑組成物，係含有(B)熱塑性樹脂且具備高放熱性的黏著劑組成物，且含有(D)非水溶性之氟系界面活性劑，藉此可抑制(C)非極性溶劑滲出的滲出現象。

【0018】 又，本發明中，作為另一態樣，提供一種包含(A)導電性粒子、(B)熱塑性樹脂、(C)非極性溶劑及(D)非水溶性的氟系界面活性劑的抑制滲出用導電性黏著劑組成物。因此，本發明係根據非水溶性之氟系界面活性劑可抑制非極性溶劑滲出之滲出現象這樣的發現。

【0019】 以下詳細說明(A)導電性粒子、(B)熱塑性樹脂、(C)非極性溶劑，及(D)非水溶性氟系界面活性劑的各成分。

【0020】 本發明中的(A)導電性粒子，只要是對導電性黏著劑中的導電性有貢獻的成分，則無特別限制。其中較佳為金屬或奈米碳管等。

【0021】 作為金屬，只要是可作為一般導體處理的金屬粉末則可使用。例如具有良好導電性者，可列舉：銀、銅、金、鎳、鋁、鉻、鉑、鈮、鎢、鈳等的單體、該等2種以上的金屬所構成的合金、該等金屬的塗布物、該等金屬的氧化物或是該等金屬的化合物。

【0022】 其中，從不易氧化且熱傳導性高的觀點來看，更佳為以銀或銅為主成分的金屬。此處「主成分」係指在導電性粒子中的成分之中含量最多的成分。

【0023】 導電性粒子的形狀無特別限定，例如，可列舉：粉狀、球狀、片狀、箔狀、樹枝狀等。一般係選擇片狀或球狀。又，上述導電性粒子，可取得市售品，或是使用以往習知的方法製作。製作上述導電性粒子的方法無特別限制，可為機械的粉碎法、還原法、電解法、氣相等任意方法。

【0024】 導電性粒子如上所述，其表面亦可以塗布劑被覆。例如，可列舉包含羧酸的塗布劑。藉由使用包含羧酸的塗布劑，可更加提升黏著劑組成物的放熱性。

【0025】 上述塗布劑所含的羧酸無特別限定，例如，可列舉單羧酸、多羧酸、氧羧酸等。

【0026】 作為上述單羧酸，例如，可列舉：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、辛酸、己酸、癸酸、月桂酸、十四酸、十六酸、十八酸、二十酸、二十二酸、二十四酸等碳數1~24的脂肪族單羧酸。又，亦可使用十八烯酸、亞油酸、 α -亞麻酸、 γ -亞麻酸、二高- γ -亞麻酸、反油酸、二十碳四烯酸、芥子酸、神經酸、十八碳四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸等碳數4~24的不飽和脂肪族羧酸。再者，亦可使用苯甲酸、萘甲酸等碳數7~12的芳香族單羧酸等。

【0027】 作為上述多羧酸，例如，可列舉：乙二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等碳數2~10的脂肪族多羧酸；馬來酸、

富馬酸、衣康酸、山梨酸、四氫酞酸等碳數4~14的脂肪族不飽和多羧酸；
苯二甲酸、偏苯三甲酸等芳香族多羧酸等。

【0028】 作為上述氧羧酸，例如，可列舉：乙醇酸、乳酸、羥丁酸、
甘油酸等的脂肪族羥基單羧酸；水楊酸、氧苯甲酸、沒食子酸等的芳香族
羥基單羧酸；酒石酸、檸檬酸、蘋果酸等的羥基多羧酸等。

【0029】 用以處理導電性粒子表面的塗布劑中，為了降低金屬等的凝
聚，亦可包含碳數10以上的高級脂肪酸或其衍生物。作為這樣的高級脂肪
酸，可例示月桂酸、十四酸、十六酸、十八酸、十八烯酸、亞油酸、亞麻
酸、木蠟酸。作為高級脂肪酸的衍生物，可例示高級脂肪酸金屬鹽、高級
脂肪酸酯、高級脂肪酸醯胺。

【0030】 上述塗布劑所包含的羧酸，亦可為上述羧酸的2種以上的混
合物。又，上述羧酸之中，較佳為碳數12~24之飽和脂肪酸或不飽和脂肪酸
的高級脂肪酸。

【0031】 以塗布劑被覆導電性粒子表面，只要使用例如將兩者在混合
器中攪拌、揉合的方法、使羧酸溶液含浸於金屬粒子以使溶劑揮發的方法
等習知的方法進行即可。

【0032】 相對於黏著劑組成物的整體量，較佳係在50~99質量%的範
圍內含有(A)導電性粒子。(A)導電性粒子的含量若小於50質量%，則難以抑
制黏著劑硬化後的收縮，使導熱性及導電性降低，進而導致與被黏著材料
的密合性變差。反之若超過99質量%，則難以成為糊狀，與黏著材料充分的
密合性亦變差。(A)導電性粒子的更佳含量為60~95質量%，再佳含量為70~95
質量%。

【0033】 導電性粒子平均粒徑(D50)較佳為1~10 μm ，更佳為2~6 μm 。即使粒徑小於1 μm 亦可使用，但成為微粉體需要高成本。又，若超過10 μm ，則具有難以使導電性黏著劑成為糊狀的傾向。平均粒徑(D50)，係從使用雷射法或沉澱法等一般的粒度分布測量法測量的體積累計粒徑50%值所算出。例如，可使用日機裝股份有限公司製的雷射繞射/散射粒度分析計MT-3000測量。

【0034】 本發明之黏著劑組成物含有(B)熱塑性樹脂。熱塑性樹脂，較佳係使用粉末狀，較佳係不溶於或難溶於本發明之黏著劑組成物中而可維持粉末狀之形態者。又，即使係在黏著劑組成物中會溶解的情況，較佳係熱塑性樹脂的90質量%以上不溶解者。此處「粉末狀」係指平均粒徑(D50)為1~100 μm 的粒狀，較佳係平均粒徑(D50)1~20 μm 。平均粒徑(D50)，係從使用雷射法或沉澱法等一般的粒度分布測量法測量的體積累計粒徑50%值算出。

【0035】 作為熱塑性樹脂，例如，可使用酯樹脂及聚醯胺樹脂等。該等的樹脂可僅使用1種，亦可併用2種以上。

【0036】 酯樹脂，只要是具有酯基的樹脂則無特別限制，皆可使用。這種酯樹脂，例如，可藉由二羥基化合物與二羧酸的縮合反應形成；該二羥基化合物可選自乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇及六亞甲二醇等的脂肪族二醇；環己烷二甲醇等的脂環族二醇；雙酚等的芳香族二羥基化合物或是該等的2種以上；該二羧酸可選自對苯二甲酸、間苯二甲酸及2,6-萘二羧酸等的芳香族二羧酸；草酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、

及十一烷二羧酸等的脂肪族二羧酸；六氫二羧酸等的脂環族二羧酸或是選自該等2種以上。

【0037】 又，亦可藉由環狀二酯的乳酸交酯類或環狀酯的內酯類的開環聚合來形成酯樹脂。

【0038】 該等酯樹脂，亦可以環氧樹脂等的其他成分改質。

【0039】 本發明中，上述酯樹脂較佳為飽和酯樹脂。特佳係使用飽和聚酯。作為飽和聚酯的例子，可列舉：市售的日本U-PICA公司製的GV-110、GV-150、GV-158、GV-500、GV-550、GV-560、GV-570、GV-580、GV-990、GV-740、GV-741、GV-743、GV-746、GV-230、GV-235、GV-260、GV-350、GV-351、以及DIC公司製的M-8010、M-8020、M-8021、M-8023、M-8051、M-8076、M-8100、M-8230、M-8240、M-8250、M-8842、M-8843、M-8860、M-8630、M-8961、M-8962、M-8964、以及神東塗料公司製的INOVACS P、INOVACS PD、INOVACS SP、INOVACS G、INOVACS PCM等。

【0040】 又，飽和酯樹脂，例如，可藉由多元醇與多價飽和脂肪族羧酸的縮合反應等形成。

【0041】 酯樹脂，其玻璃轉移點為50~100℃，較佳為60~90℃，最佳為70~80℃。

【0042】 又，酯樹脂，其軟化點為100~150℃，較佳為110~140℃，最佳為120~130℃。

【0043】 玻璃轉移點及軟化點，可以一般的DSC測量來量測。

【0044】 聚醯胺樹脂，只要是具有醯胺鍵的聚合則無特別限制。例如，可列舉：尼龍6、尼龍66、尼龍11、尼龍12、尼龍610、尼龍612、尼龍

6/66、尼龍MXD6、尼龍6T、使用二聚酸所形成的聚醯胺(例如，藉由六亞甲基二胺等的脂肪族二胺與二聚酸的反應所得之聚醯胺)、該等的聚醯胺樹脂與聚酯樹脂、聚醚/聚酯樹脂的共聚物。

【0045】 相對於黏著劑組成物的整體量，較佳係在5~20質量%的範圍內含有(B)熱塑性樹脂。(B)熱塑性樹脂的含量若小於5質量%，則黏著力變弱，導致連接可靠度降低。反之，若超過20質量%，則導電性粒子彼此難以接觸，而無法得到導電性及導熱性。(B)熱塑性樹脂的更佳含量為5~12質量%，再佳為5~10質量%。

【0046】 (B)熱塑性樹脂亦可含有微量的硬化劑。該等硬化劑可因應熱塑性樹脂種類進行各種選擇，但例如可列舉三級胺、烷基脛及咪唑等。

【0047】 又，本發明之黏著劑組成物含有(C)非極性溶劑。藉由使本發明之黏著劑組成物含有非極性溶劑，即使(B)熱塑性樹脂中含有硬化劑，硬化劑亦可溶解而活性化，進而可抑制樹脂硬化。

【0048】 作為這種非極性溶劑，例如，可從作為脂肪族烴、芳香族烴、萘烯等工業用洗淨劑之基材來使用的有機溶劑中，因應目的適當選擇。作為脂肪族烴，例如，可例示石臘系等；作為芳香族烴，可例示導入脂肪族烴等脂溶性取代基的苯或萘系等。其中，從溶劑的揮發性及粉末成分之分散性的觀點來看，較佳為石臘系及芳香族系等。

【0049】 作為非極性溶劑的市售品，例如，可列舉：FORMOSAN UNION CHEMICAL CORP.製BAB(烷基苯)及JX日礦日石能量股份有限公司製Normal Paraffin H等。該等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0050】 作為非極性溶劑，其相對介電常數較佳為4以下，更佳為3以下。

【0051】 相對於黏著劑組成物的整體量，較佳係在5~15質量%的範圍內含有(C)非極性溶劑。非極性溶劑之含量若小於5質量%，則難以成為糊狀，銀粉或樹脂成分難以分散而變得不均勻，導致與被黏著材料的密合性降低。反之，若超過15質量%，則硬化後與黏附體之間容易含有孔洞，密合性降低，可能導致導熱性及導電性降低。非極性溶劑的更佳含量為8~10質量%。

【0052】 本發明之黏著劑組成物含有(D)非水溶性的氟系界面活性劑。本發明之黏著劑組成物，藉由含有非水溶性的氟系界面活性劑，可控制本發明之黏著劑組成物與基板的潤溼性，結果可抑制接合後的滲出。這被認為是因為非水溶性的氟系界面活性劑中的氟基在黏著劑組成物表面露出，而降低黏著劑組成物的表面能量。非水溶性，係指例如1大氣壓20℃的環境中，與同容量之純水的混合液不具有均勻的概觀，而係分離成2層這樣的性質。

【0053】 又，因為上述氟系界面活性劑為非水溶性，而可使上述(C)非極性溶劑與氟系界面活性劑相容。

【0054】 本發明的黏著劑組成物，較佳係藉由調整(D)非水溶性的氟系界面活性劑的種類及量，使黏著劑組成物中的氟含量為20質量ppm以上，更佳為40質量ppm以上，再佳為100質量ppm以上。又，黏著劑組成物中的氟含量，較佳為1000質量ppm以下，更佳為500質量ppm以下。

【0055】 (D)非水溶性的氟系界面活性劑，例如，可列舉具有全氟烷基的環氧乙烷加成物(全氟烷基環氧乙烷化合物)，具有全氟烷基的低聚物化合物等。

【0056】 作為全氟烷基環氧乙烷化合物的構造，係以 $C_xF_{2x+1}-(CH_2)_y-(OCH_2CH_2)_z-OH$ 表示。 x 表示全氟烷基的鏈長，通常為1以上20以下。 y 表示伸烷基的鏈長，通常為1以上20以下。 z 表示環氧乙烷基的數量，通常表示1以上50以下。作為非水溶性且具有上述構造的全氟烷基環氧乙烷化合物，例如可使用Surflon公司製的S-420等。

【0057】 作為具有全氟烷基的低聚物化合物，如其名稱，只要係具有全氟烷基的低聚物化合物，則無特別限制。作為非水溶性且具有全氟烷基的低聚物化合物，可使用例如S-651等。

【0058】 本發明中的(D)非水溶性的氟系界面活性劑中，含氟率較佳為20~70%，更佳為30~60%，再佳為40~50%。藉由使含氟率在上述範圍，可減少添加之氟系界面活性劑，而不會大幅改變作為導電性黏著劑的特性，故可更有效地抑制滲出現象。

【0059】 (D)非水溶性的氟系界面活性劑，其0.5%濃度表面張力(mN/m)較佳為20.0以上，更佳為21.0以上，再佳為22.0以上。所謂的0.5%濃度表面張力，係相對於溶劑添加0.5%時的表面張力。藉由在上述範圍，以少量即可縮小表面能量。作為上述溶劑，例如，可列舉：乙酸乙酯、甲苯、PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)及MEK(甲乙酮)等。

【0060】 相對於黏著劑組成物的整體量，較佳係在0.001~1.0質量%的範圍內含有(D)非水溶性的氟系界面活性劑。非水溶性的氟系界面活性劑的

含量若小於0.001質量%，則無法得到充分的表面張力，容易發生滲出。反之，若超過1.0質量%，則黏著強度變小。非水溶性的氟系界面活性劑的更佳含量為0.01~0.1質量%。

【0061】 又，本發明的黏著劑組成物，除了上述成分以外，例如，亦可含有硬化劑。作為硬化劑，例如，可列舉三級胺、烷基脛及咪唑等。

【0062】 相對於黏著劑組成物的整體量，較佳係在1.0~10.0質量%的範圍內含有硬化劑。硬化劑的含量若小於1.0質量%，則有時因為硬化不充分導致耐熱性變差。反之，若超過10.0質量%，則可能殘留未反應的硬化劑，導致與被黏著材料的密合性降低，因而使電特性降低。

【0063】 本發明的黏著劑組成物中亦可摻合硬化促進劑。作為硬化促進劑，例如，可例示：2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、2-甲基-4-甲基咪唑、1-氰基-2-乙基-4-甲基咪唑等的咪唑類、3級胺類、三苯膦類、尿素系化合物、酚類、醇類、羧酸類等。硬化促進劑可僅使用1種亦可併用2種以上。

【0064】 硬化促進劑的摻合量並無限定，可適當決定，但使用的情況下，一般相對於本發明的黏著劑組成物的整體量係0.1~2.0質量%。

【0065】 本發明的黏著劑組成物中，作為其他添加劑，可在不損及本發明之效果的範圍內，適當摻合抗氧化劑、紫外線吸收劑、增黏劑、黏性調整劑、分散劑、偶合劑、強韌性賦予劑、彈性體等。

【0066】 又，本發明之黏著劑組成物，較佳係盡可能地不含有極性溶劑作為溶劑。若含有極性溶劑，則組成物中的樹脂溶解，變得容易產生屏障膜(film barrier)。本發明的黏著劑組成物中的極性溶劑的含量，較佳為1

質量%以下，更佳為0.1質量%以下，再佳為實質上不含有極性溶劑。實質上不含有，係指相對於本發明的黏著劑組成物的總量，小於0.05質量%。

【0067】 本發明的黏著劑組成物可藉由以任意順序混合、攪拌上述(A)成分、(B)成分、(C)成分，及(D)成分以及其他成分而得。作為分散方法，例如，可使用二輥、三輥、混砂機、滾筒磨粉機、球磨機、膠磨機、噴射磨機、珠磨機、揉合機、均質機、無螺旋槳式混合機等的方式。

【0068】 將以上述方式調製之黏著劑組成物中的(A)導電性粒子去除的情況，可以旋轉式黏度計測量其黏度。另外，本發明中上述黏度係使用心軸型黏度計作為旋轉式黏度計，於溫度25℃，使用SC4-14心軸，以特定的旋轉數(rpm)所測量的值。

【0069】 又，如上述所調製的黏著劑組成物，去除其中之(A)導電性粒子的情況，從以旋轉式黏度計所測量之旋轉數10rpm及50rpm的測量值所算出的TI值(觸變性指數)較佳為2~4。藉由具有該TI值，不僅可提升製作糊時的操作性，亦可提升塗布步驟中的操作性。另外，本發明中，上述TI值係以上述旋轉式黏度計的旋轉數10rpm之測量值除以50rpm的測量值所算出的值。

【0070】 本發明的黏著劑組成物的滲出性可以例如下述方法評估。首先，將本發明的黏著劑組成物5.0g填入5cc的注射器，使用分注器(dispenser)，在銅框或鍍銀的銅框上塗布10點，每點0.15mg。接著使用顯微鏡等，測量從塗布成圓形之黏著劑的末端至滲出之末端的寬度(μm)。測量係例如在(1)塗布後立即進行(0小時後)，或是(2)塗布後2小時進行。

【0071】 以上述方法測量的滲出，在鍍銀之銅框的情況中，較佳為小於200 μm ，更佳為小於170 μm ，再佳為小於100 μm ，最佳為小於70 μm 。銅框的情況，較佳為小於300 μm ，更佳為小於200 μm ，再佳為小於100 μm 。

[實施例]

【0072】 以下，以實施例更具體說明本發明，但本發明不因該等實施例而有任何限定。

[實施例1~8，比較例1~6]

【0073】 A.黏著劑組成物的調製

將表1所記載之各材料在三輥及均質機中揉合，調製表1所示之組成的黏著劑組成物(各材料的數值表示相對於黏著劑組成物之總質量的質量%)。所使用之材料如下所述。另外，揉合的順序，係(C)非極性溶劑、(B)酯樹脂、(A)導電性粒子、(D)氟系界面活性劑的順序。於200°C加熱1小時後放冷至室溫，得到黏著劑組成物的硬化體。

【0074】 (A)導電性粒子

作為導電性粒子，使用田中貴金屬工業公司製的平均粒徑(D50)3 μm 、片狀的銀粉與田中貴金屬工業公司製的平均粒徑(D50)6 μm 、片狀的銀粉以1：1混合的銀粉。

【0075】 (B)熱塑性樹脂

作為熱塑性樹脂，使用田中貴金屬工業公司製的粉末狀的飽和酯樹脂(玻璃轉移點：70~80°C，軟化點120~130°C)。作為樹脂的尺寸，平均粒徑(D50)為10 μm 。可確認所使用的熱塑性樹脂即使在黏著劑組成物中亦不會溶解，而以粉末狀存在。

【0076】 (C)非極性溶劑

作為非極性溶劑，使用FORMOSAN UNION CHEMICAL CORP.製BAB(烷基苯)與JX日礦日石能量股份有限公司製Normal Paraffin H以1：1混合的溶劑。

【0077】 (D)非水溶性的氟系界面活性劑

·全氟烷基環氧乙烷化合物[Surflon S420，AGC SEIMI CHEMICAL股份有限公司] 含氟率：47%，乙酸乙酯0.5%濃度表面張力(mN/m)：23.1

·具有全氟烷基的低聚物化合物 [Surflon S651，AGC SEIMI CHEMICAL股份有限公司] 含氟率23%，0.5%濃度表面張力(mN/m)：23.0

·具有全氟烷基的低聚物化合物 [Surflon S611，AGC SEIMI CHEMICAL股份有限公司] 含氟率：10%，乙酸乙酯0.5%濃度表面張力(mN/m)：18.4

另外，上述氟系界面活性劑的含氟率係使用離子層析法測量。

【0078】 (非氟系界面活性劑)

比較例中，使用下述非氟系界面活性劑代替非水溶性的氟系界面活性。

·日本乳化劑製Antox EDH-400(比較例2)

·日本乳化劑製Newcol 2609(比較例3)

·日本乳化劑製Newcol 565-PS(比較例4)

·花王股份有限公司AMIET 320(比較例5)

·花王股份有限公司HOMOGENOL L-95(比較例6)

【0079】 B.黏著劑組成物的物性評估

1.滲出性

首先，將各樣品5.0g填入5cc武藏注射器。使用分注器，在銅框或鍍銀的銅框上塗布10點，每點0.15mg。

使用Olympus製Microscope STM7，以下述(1)及(2)的條件觀察滲出的狀態。

(1)塗布後立即觀察(0小時後)

(2)塗布後2小時後觀察

測量係測量從塗布成圓形的黏著劑之末端至滲出之末端的寬度(μm)。又，測量點，係針對1點測量上下左右4處。

[評估]

【0080】 對於每個樣品、每個條件求得滲出的平均值，以下述基準進行評估。○表示抑制滲出效果優良，△表示良好，×表示不良。

【0081】 鍍銀的銅框

○：滲出小於100 μm

△：滲出在100 μm 以上、小於200 μm

×：滲出在200 μm 以上

銅框

○：滲出小於100 μm

△：滲出在100 μm 以上、小於300 μm

×：滲出在300 μm 以上

【0082】 實施上述(1)、(2)的各種評估(共4種)，使評估的優先順序為 $\times > \Delta > \circ$ ，針對各實施例、比較例實施4種評估，將優先順序高者作為綜合評估，顯示於表1。

2.導電性評估

【0083】 將上述調製的黏著劑組成物分別在玻璃基板上以日榮化工公司製的透明PET片覆蓋，寬度0.5mm、以長度60mm的圖案進行模版印刷，放入烘箱，於200℃、60分鐘的條件下使其硬化。之後，冷卻至室溫，將端子抵接於硬化膜的長度5cm間的兩端，以測量電阻值。更進一步，測量硬化膜的膜厚。從經測量的電阻值與膜厚算出體積電阻值，評估導電性($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)。此外，硬化膜的電阻值係使用日置電機股份有限公司製的3540 milliohm tester測量。又，硬化膜的膜厚，係使用小坂研究所股份有限公司製的表面粗度計SURFCORDER SE-30H測量。結果顯示於表1。

【0084】 【表1】

表 1

表 1		成分	種類	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A)導電性粒子		Ag 粉(D50：3μm)		41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.6	41.6	41.6	41.6	41.6
		Ag 粉(D50：6μm)		41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.6	41.6	41.6	41.6	41.6
(B)聚酯樹脂		熱塑性樹脂		7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
(C)非極性溶劑		BAB		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
		Normal Paraffin H		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
(D)非水溶性的 氟系界面活性劑		Surflon S420(氟：47%)		0.020	0.040	0.080	0	0	0	0.008	0	0	0	0	0	0	0
		Surflon S651(氟：23%)		0	0	0	0.020	0.040	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Surflon S611(氟：10%)		0	0	0	0	0	0.100	0	0.020	0	0	0	0	0	0
非氟系界面活性 劑		EDH-400		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.299	0	0	0	0
		Newcol 2609		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.299	0	0	0
		Newcol 565-PS		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.299	0	0
		AMIET320		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.299	0
		HOMOGENOL L-95		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.299
總計				100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
含氟量 計算值(ppm)				94	189	377	46	92	100	38	20	0	0	0	0	0	0
滲出		鍍銀銅框 0hr		24	16	15	44	43	39	121	150	209	207	276	182	219	214
		鍍銀銅框 2hr		33	23	20	61	59	43	145	168	243	249	350	201	224	246
		銅框 0hr		37	29	31	70	65	61	189	234	329	322	426	264	315	350
		銅框 2hr		51	39	33	96	91	70	231	271	373	369	511	312	353	384
綜合評估				○	○	○	○	○	○	△	△	X	X	X	X	X	X
導電性(μΩ·cm)				18	20	20	21	27	26	22	20	19	18	23	20	21	19

【0085】 如上述結果所得知，可知本發明的導電性黏著劑組成物，因為含有非水溶性的氟系界面活性劑，一方面可良好地維持導電性，一方面可抑制滲出。特別可知氟的含量為40質量ppm以上的實施例1~6中，明顯可抑制滲出。

【0086】 雖參照特定實施態樣詳細說明本發明，但本領域從業者應明白只要不脫離本發明之精神與範圍，則可添加各種變更及修正。

本申請案係根據2017年3月31日提出申請的日本專利出願特願2017-072959，參照其內容並將其引用至此。



I663244

【發明摘要】

【中文發明名稱】 導電性黏著劑組成物

【中文】

本發明之課題係提供一種導電性黏著劑組成物，其含有熱塑性樹脂且具備高放熱性，並可抑制黏晶（die bonding）後非極性溶劑滲出的滲出（bleed out）現象。本發明係關於一種導電性黏著劑組成物，其包含(A)導電性粒子、(B)熱塑性樹脂、(C)非極性溶劑、(D)非水溶性的氟系界面活性劑。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種導電性黏著劑組成物，包含：(A)導電性粒子、(B)熱塑性樹脂、(C)非極性溶劑及(D)非水溶性的氟系界面活性劑；

其中(A)導電性粒子相對於黏著劑組成物的整體量為50質量%以上的範圍內，且平均粒徑(D50)較佳為1~10 μm ；

其中(B)熱塑性樹脂相對於黏著劑組成物的整體量為5~20質量%的範圍內；

其中(C)非極性溶劑相對於黏著劑組成物的整體量為5~15質量%的範圍內；

其中(D)非水溶性的氟系界面活性劑相對於黏著劑組成物的整體量為0.001~1.0質量%的範圍內。

【第2項】如申請專利範圍第1項之導電性黏著劑組成物，其中相對於該導電性黏著劑組成物整體，含有20質量ppm以上、1000質量ppm以下的氟。

【第3項】如申請專利範圍第1項之導電性黏著劑組成物，其中相對於該導電性黏著劑組成物整體，含有40質量ppm以上、1000質量ppm以下的氟。

【第4項】如申請專利範圍第1至3項中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(D)非水溶性之氟系界面活性劑的含氟率為20~70%。

【第5項】如申請專利範圍第1至3項中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(D)非水溶性的氟系界面活性劑為具有全氟烷基的氟系界面活性劑。

【第6項】如申請專利範圍第1至3項中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(D)非水溶性的氟系界面活性劑為具有全氟烷基的環氧乙烷加成物。

【第7項】如申請專利範圍第1至3項中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(D)非水溶性的氟系界面活性劑為具有全氟烷基的低聚物化合物。

【第8項】 如申請專利範圍第1至3項中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(A)導電性粒子係以Ag或Cu為主成分的粉狀金屬粒子。

【第9項】 如申請專利範圍第1至3項中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(B)熱塑性樹脂為酯樹脂。

【第10項】 如申請專利範圍第9項之導電性黏著劑組成物，其中該酯樹脂為飽和酯樹脂。

【第11項】 如申請專利範圍第1至3項中任一項之導電性黏著劑組成物，其中該(C)非極性溶劑為脂肪族或芳香族烴。