

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3904798号  
(P3904798)

(45) 発行日 平成19年4月11日(2007.4.11)

(24) 登録日 平成19年1月19日(2007.1.19)

|                             |              |
|-----------------------------|--------------|
| (51) Int. Cl.               | F I          |
| <b>CO8L 63/00 (2006.01)</b> | CO8L 63/00 C |
| <b>HO1B 1/22 (2006.01)</b>  | CO8L 63/00 A |
|                             | HO1B 1/22 A  |

請求項の数 10 (全 37 頁)

|              |                               |           |                   |
|--------------|-------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2000-94811 (P2000-94811)    | (73) 特許権者 | 000005887         |
| (22) 出願日     | 平成12年3月30日(2000.3.30)         |           | 三井化学株式会社          |
| (65) 公開番号    | 特開2000-345010 (P2000-345010A) |           | 東京都港区東新橋一丁目5番2号   |
| (43) 公開日     | 平成12年12月12日(2000.12.12)       | (74) 代理人  | 100112335         |
| 審査請求日        | 平成16年4月23日(2004.4.23)         |           | 弁理士 藤本 英介         |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平11-94582                   | (74) 代理人  | 100101144         |
| (32) 優先日     | 平成11年4月1日(1999.4.1)           |           | 弁理士 神田 正義         |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                       | (74) 代理人  | 100101694         |
|              |                               |           | 弁理士 宮尾 明茂         |
|              |                               | (73) 特許権者 | 000005049         |
|              |                               |           | シャープ株式会社          |
|              |                               |           | 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 |
|              |                               | (74) 代理人  | 100112335         |
|              |                               |           | 弁理士 藤本 英介         |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異方導電性ペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 一分子中にエポキシ基を平均1.2個以上持つエポキシ樹脂30乃至93質量%、  
 (2) 以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子径が5 μm以下からなるゴム状ポリマー微粒子1乃至15質量%、  
 (3) 熱潜在性エポキシ硬化剤5乃至60質量%、  
 (4) 50以上の軟化点温度を持ち、その一次粒子径が2 μm以下の高軟化点ポリマー微粒子1乃至20質量%  
 からなるエポキシ樹脂組成物93乃至97容積%と、  
 (5) 平均粒子径が5～15 μmでかつ最大粒子径が20 μm以下、最小粒子径が0.1 μm以上の導電性粒子を3乃至7容積%  
 を含有させてなる異方導電性ペースト。

【請求項2】

前記異方導電性ペースト中に、更に無機質充填剤(6)を1乃至10質量%含有させてなる請求項1に記載の異方導電性ペースト。

【請求項3】

前記異方導電性ペースト中に、更にシランカップリング剤(7)を0.1乃至5質量%含有させてなる請求項1または2に記載の異方導電性ペースト。

【請求項4】

10

20

前記異方導電性ペースト 10 mg を不活性ガス雰囲気中、毎分 5 で等速昇温させてなる示差熱分析 (DSC) の示差熱ピーク曲線から求められた最大発熱ピーク温度が 80 乃至 180 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の異方導電性ペースト。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の異方導電性ペーストが、1 液型エポキシ樹脂組成物であり、かつその異方導電性ペースト 10 mg を不活性ガス雰囲気中、毎分 5 で等速昇温させてなる示差熱分析 (DSC) の示差熱ピーク曲線から求められた発熱開始温度が 30 乃至 130 の範囲にあることを特徴とする異方導電性ペースト。

【請求項 6】

前記のエポキシ樹脂 (1) が、特に 1 分子中にエポキシ基を平均 1.7 個以上有するエポキシ樹脂であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算数平均分子量が 7000 以下であることを特徴とする請求項 3 乃至 5 のいずれかに記載の異方導電性ペースト。

【請求項 7】

前記成分 (2)、(4)、(5) がエポキシ樹脂中にそれぞれ粒子として分散した状態で存在する請求項 3 乃至 6 のいずれかに記載の異方導電性ペースト。

【請求項 8】

前記成分 (4) が、60 乃至 150 の軟化点温度を持ち、一次粒子径が 0.01 乃至 2  $\mu\text{m}$  の範囲で、かつ架橋構造を持ったポリ(メタ)アクリレートの高軟化点ポリマー微粒子からなることを特徴とする請求項 3 乃至 7 のいずれかに記載の異方導電性ペースト。

【請求項 9】

前記成分 (5) が、有機ポリマーを芯に持ち、金、銀、銅、ニッケルのいずれか又はそれらの合金から選ばれた少なくとも 1 種の金属被覆相からなっていることを特徴とする請求項 3 乃至 8 のいずれかに記載の異方導電性ペースト。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の異方導電性ペーストを液晶ディスプレイ基板と半導体 IC 及び / または IC 搭載回路との電氣的接続部位にディスペンサー塗付し、250 未満の剛体熱プレスで圧着し、該異方導電性ペーストの熱硬化反応を利用して接着固定と同時に上下導通により電気導通回路を形成することを特徴とする液晶ディスプレイ基板と半導体 IC 及び / または IC 搭載回路基板との電氣的な接続回路の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、異方導電性ペーストおよび複雑な電気回路同士の電氣的な接合、または液晶ディスプレイ基板と半導体 IC 及び / または IC 搭載回路基板等との電氣的な接続回路の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータをはじめ、各種の機器の小型化薄型化に伴い、極微細な電気回路同士の接合を要することが増え、特に半導体 IC や IC 搭載回路基板を狭い場所に取り付ける作業が多くなっている。それらの電氣的一括接続手段として、古くは半田付け技術の進展によっていたが、近年では、異方導電性フィルムを用いて行われているのが実状である。

しかし、異方導電性フィルムを使用するに際しては、離型紙の剥離作業や打ち抜き型採り作業を必要とし、その作業の省力化の為に高価な自動剥離機・自動型抜き機・自動接着固定機等の併設が必須となっており、設備投資リスクが伴うという問題や高価な異方導電性フィルムのムダが多く発生する等の問題がある。

【0003】

一方、当該分野でムダの発生が少ないとして提案されているものに、室温で液状の異方導

10

20

30

40

50

電性ペーストがある。例えば、導電性粒子表面に絶縁性の層を設け、絶縁性接着剤成分中に分散させてなる異方導電性ペースト、また、導電ゴム粒子を絶縁性接着剤中に分散させてなる異方導電性ペースト組成物が知られている。

#### 【0004】

ところで、異方導電性ペーストとは、微細な導電回路同志をそれによって接合することで、その上下基板の回路を電氣的に接合固定することを可能とする1液性の熱硬化型の液状組成物を言う。

近年の異方導電性ペーストに対する要求は、過酷な使用に適合することが強く求められており、例えば急激な熱付加を伴う製造ラインにおいて樹脂抜け現象が無く、しみだし汚染の発生も無く、さらに、圧着方向への電極間導通不良や、圧着方向に対して直角の方向の絶縁特性不良などの問題が無いものを求める機運にある。

特に当分野では、仮接着性に優れ、かつ、例えば200 未満/圧力2MPa/m<sup>2</sup>/20乃至30秒といった高生産性を維持する為の厳しい熱圧着条件でも樹脂抜けのない接着信頼性に富む異方導電性ペーストの出現が強く望まれているのが実態である。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記のような社会的背景から、本発明が解決すべき課題は、以下の問題を同時に満足する異方導電性ペーストの提供にある。

すなわち、

熱圧着硬化時の樹脂抜けや気泡の発生が実質的になく、非汚染性である、

30 ~ 200 で短時間熱圧着硬化が容易である、

信頼性の高い異方性を伴う電氣的な接続を可能とする

異方導電性ペーストを提供することであり、

また、同時にその異方導電性ペーストを用いた複雑な電気回路同志の電氣的な接合、または液晶ディスプレイ基板と半導体IC及び/またはIC搭載回路基板との電氣的な接続回路の形成方法を提供することである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題を解決するため鋭意検討した結果、エポキシ樹脂を主剤とし、その樹脂中に各特定量のゴム状ポリマー微粒子、熱活性な潜在性エポキシ硬化剤、高軟化点ポリマー微粒子、特定サイズかつ特定量の導電性粒子、及び必要に応じて、更に無機質充填剤、シランカップリング剤、エポキシ樹脂と相溶し、かつ沸点が150乃至220の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な溶剤、その他添加剤を含有させてなる異方導電性ペーストとすることによって上記課題を達成できることを見だし、本発明を完成した。

#### 【0007】

すなわち、本発明の異方導電性ペーストとは、下記〔1〕乃至〔11〕を提供するものである。

〔1〕導電性微粒子とエポキシ樹脂組成物とからなる異方導電性ペーストであって、

(a) 該異方導電性ペーストと同質量の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が1mS/m以下であり、

(b) 該異方導電性ペーストを50μm厚みに塗布したときの80乃至100 で20分熱処理後の組成物のE型粘度が、80乃至100 粘度で50乃至10000Pa・sにあり、

さらに該異方導電性ペーストの硬化体が、

(c) 該異方導電性ペースト硬化体のサーモメカニカルアナライザー(TMA)から求めた0 乃至100 の線膨張係数が $10 \times 10^{-5} \text{ mm/mm/}$  以下であり、

(d) 該異方導電性ペースト硬化体のサーモメカニカルアナライザー(TMA)から求めた熱変形温度Tgが100 以上であり、

(e) 該異方導電性ペーストの吸水率が2質量%以下であり、

(f) 該異方導電性ペーストの比抵抗が $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以上である異方導電性ペースト

10

20

30

40

50

。

【0008】

〔2〕前記エポキシ樹脂組成物が、

〔1〕一分子中にエポキシ基を平均1．2個以上持つエポキシ樹脂が30乃至93質量%、

〔2〕0以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が、5μm以下からなるゴム状ポリマー微粒子1乃至15質量%、

〔3〕熱活性な潜在性エポキシ硬化剤5乃至60質量%、

〔4〕50以上の軟化点温度を持ちその一次粒子径が、2μm以下の高軟化点ポリマー微粒子1乃至20質量%からなり、

上記〔1〕乃至〔4〕からなるエポキシ樹脂組成物93乃至97容積%と、

〔5〕平均粒子径が5～15μmで、かつ最大粒子径が20μm以下、最小粒子径が0．1μm以上の導電性粒子3乃至7体積%を含有してなる上記〔1〕記載の異方導電性ペースト。

【0009】

〔3〕前記異方導電性ペースト中に、更に無機質充填剤を1乃至10質量%を含有してなる上記〔2〕に記載の異方導電性ペースト。

〔4〕前記異方導電性ペースト中に、更にシランカップリング剤0．1乃至5質量%を含有してなる上記〔2〕または〔3〕記載の異方導電性ペースト。

【0010】

〔5〕前記異方導電性ペースト10mgを不活性ガス雰囲気中、毎分5で等速昇温させてなる示差熱分析(DSC)の示差熱ピーク曲線から求められた最大発熱ピーク温度が80乃至180の範囲にある上記〔2〕乃至〔4〕のいずれかに記載の異方導電性ペースト。

〔6〕上記〔2〕乃至〔5〕のいずれかに記載の異方導電性ペーストが、1液型エポキシ樹脂組成物であると共に、その異方導電性ペースト10mgを不活性ガス雰囲気中、毎分5で等速昇温させてなる示差熱分析(DSC)の示差熱ピーク曲線から求められた発熱開始温度が、30乃至130の範囲にある異方導電性ペースト。

【0011】

〔7〕前記のエポキシ樹脂〔1〕が、特に1分子中にエポキシ基を平均1．7個以上有するエポキシ樹脂であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算数平均分子量が7000以下である〔4〕乃至〔6〕のいずれかに記載の異方導電性ペースト。

〔8〕前記〔2〕、〔4〕、〔5〕が、エポキシ樹脂中にそれぞれ粒子として分散した状態で存在する上記〔4〕乃至〔7〕のいずれかに記載の異方導電性ペースト。

〔9〕前記〔4〕として、60乃至150の軟化点温度を持ち、一次粒子径が0．01乃至2μmの範囲で、ポリマー成分中に0．1～5質量%の割合でエポキシ基が導入され、かつ微架橋構造を持ったポリ(メタ)アクリレート主成分型の高軟化点ポリマー微粒子である上記〔4〕乃至〔8〕のいずれかに記載の異方導電性ペースト。

【0012】

〔10〕前記〔5〕が、有機ポリマーを芯に持ち、金、銀、銅、ニッケルのいずれか又はそれらの合金から選ばれた少なくとも1種の金属被覆相からなっている上記〔4〕乃至〔9〕のいずれかが記載の異方導電性ペースト。

〔11〕上記〔2〕乃至〔10〕のいずれかが記載の異方導電性ペーストを液晶ディスプレイ基板と半導体IC及び/またはIC搭載回路との電気的接続部位にディスペンサー塗付し、250未満の剛体熱プレスで圧着し、該異方導電性ペーストの熱硬化反応を利用して接着固定と同時に上下導通により電気導通回路を形成する液晶ディスプレイ基板と半導体IC及び/またはIC搭載回路基板との電気的な接続回路の形成方法。

【0013】

【発明の実施の形態】

10

20

30

40

50

本発明の異方導電性ペーストとは、導電性微粒子とエポキシ樹脂組成物とからなる異方導電性ペーストであって、

(a) 該異方導電性ペーストと同質量の純水とを充分混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が  $1 \text{ mS} / \text{m}$  以下であり、

(b) 該異方導電性ペーストを  $50 \text{ } \mu\text{m}$  厚みに塗布したときの、 $80$  乃至  $100$  /  $20$  分熱処理後の組成物の E 型粘度が、 $80$  乃至  $100$  粘度で  $50$  乃至  $10000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  にあり、

さらに該異方導電性ペーストの硬化体が、

(c) 該異方導電性ペースト硬化体のサーモメカニカルアナライザー (TMA) から求めた  $0$  乃至  $100$  の線膨張係数が  $10 \times 10^{-5} \text{ mm} / \text{mm} /$  以下であり、

(d) 該異方導電性ペースト硬化体のサーモメカニカルアナライザー (TMA) から求めた熱変形温度  $T_g$  が  $100$  以上であり、

(e) 該異方導電性ペーストの吸水率が  $2$  質量% 以下であり、

(f) 該異方導電性ペーストの比抵抗が  $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$  以上であることが好ましい。

#### 【0014】

(b) の条件は、例えば液晶ディスプレイ基板と半導体 IC 及び / または IC 搭載回路との電氣的接続時の加熱接着工程、より具体的には B ステージ等におけるシール材に要求される物性であり、この B ステージ化組成物の  $0.5 \text{ rpm}$  回転時の E 型粘度が  $80$  乃至  $100$  粘度で  $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上とすることにより、例えば剛体熱プレス式加熱圧縮接着時に樹脂抜けや染み出しの発生が著しく抑制され、実質的に発生することをなくすることができるようになる。また  $80$  乃至  $100$  の粘度を  $10000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以下とすることにより、例えば剛体熱プレス式加熱圧縮接着時に所望する異方導電性が確保できて好ましい。更には、前記 B ステージ化物の  $80$  乃至  $100$  の粘度を  $75$  乃至  $8000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の範囲とすることがより好ましく、特に好ましくは  $100$  乃至  $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の範囲である。

#### 【0015】

また、異方導電性ペーストの硬化体に関わる吸水率が  $2$  質量% 以下とすることにより電氣的な接続信頼性とその安定性を著しく向上することができる。

本発明の異方導電性ペーストでは、その硬化体の比抵抗が  $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$  以上であることが好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$  以上、特に好ましくは  $1 \times 10^{11} \cdot \text{cm}$  以上である。硬化体の比抵抗を  $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$  以上とすることで同一平面上の電極端子間に不可欠絶縁特性の確保ならびに耐アーク性が向上できる。

#### 【0016】

また、異方導電性ペースト硬化体の熱変形温度特性 ( $T_g$  特性) を特定範囲とすることにより、使用耐久温度域の範囲が広がる。特に、近年要求されているより高温度下において使用することが可能となる。

すなわち、硬化体のサーモメカニカルアナライザー (TMA) より求められた熱変形温度 ( $T_g$ ) を  $100$  以上とすることにより、得られる電気接続回路が長期間、より良好な接続信頼性が確保されることになり好ましい。より好ましくは、熱変形温度が  $110$  以上であり、特に好ましくは  $T_g$  として  $115$  乃至  $180$  の範囲である。

#### 【0017】

さらに、本発明の異方導電性ペースト硬化体の  $0$  乃至  $100$  の線膨張係数を特定範囲とすることにより、得られる電気接続回路の接続安定性が確保出来る。すなわち、異方導電性ペースト硬化体のサーモメカニカルアナライザーより求めた線膨張係数を  $10 \times 10^{-5} \text{ mm} / \text{mm} /$  以下とすることにより、高温度高湿度下においても長期間、断線の発生を防止しうることができる。異方導電性ペースト硬化体の該線膨張係数は、 $5 \times 10^{-5} \text{ mm} / \text{mm} /$  未満であることが好ましく、 $3 \times 10^{-5} \text{ mm} / \text{mm} /$  未満であることがより好ましい。

#### 【0018】

また、本発明の異方導電性ペーストでは、その異方導電性ペースト中の遊離イオン濃度の

10

20

30

40

50

指標として、異方導電性ペーストと同質量の純水とを充分混和させてなる水溶液のイオン伝導度であらわし、そのイオン伝導度を  $1 \text{ mS/m}$  以下とすることが好ましい。そうすることによって加湿経過時の異方導電性の経時変化率を低下できる。より好ましくは  $0.5 \text{ mS/m}$  以下、特に好ましくは  $0.2 \text{ mS/m}$  以下とすることが望ましい。

#### 【0019】

本発明の異方導電性ペーストとは、以下の(1)乃至(4)の成分からなるエポキシ樹脂組成物93容積%乃至97容積%と、(5)平均粒子径が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ でかつ最大粒子径が $20 \mu\text{m}$ 以下で、最小粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上の導電性粒子3容積%乃至7容積%を含有させてなる。

#### 【0020】

該エポキシ樹脂組成物は、

(1) 一分子中にエポキシ基を平均1.2ヶ以上持つエポキシ樹脂30質量%乃至93質量%、

(2) 0 以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以下からなるゴム状ポリマー微粒子1乃至15質量%、

(3) 熱活性な潜在性エポキシ硬化剤5乃至60質量%、

(4) 50 以上の軟化点温度を持ちその一次粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以下の高軟化点ポリマー微粒子1乃至20質量%

からなる。

#### 【0021】

本発明の異方導電性ペーストは、上記成分(1)乃至(5)と、必要に応じて、更に(6)無機質充填剤、(7)シランカップリング剤、(8)エポキシ樹脂と相溶し、エポキシ基に対して不活性な溶剤(以下、単に溶剤という)、及びその他の添加剤を加えてなるものである。

以下、その構成成分について具体的に説明する。

#### 【0022】

(1) エポキシ樹脂

本発明に用いられるエポキシ樹脂(1)とは、一分子中にエポキシ基を平均1.2個以上有するエポキシ樹脂である。好ましくは一分子中にエポキシ基を平均1.7個以上、特に好ましくは平均2個以上6個以下有するものである。一分子中にエポキシ基を平均1.2個以上とすることにより耐熱性が向上することになり好ましい。エポキシ樹脂は一種でも相異なる樹脂の混合物であってもよく、室温で固体または液体に関わらず使用できる。特に、制約するものではないが、異方導電性ペースト中のエポキシ樹脂の官能基数は、液体クロマトグラフィーで分取し、エポキシ当量と質量平均分子量とから該エポキシ樹脂一分子あたりの官能基数を求めることができる。

#### 【0023】

これらのエポキシ樹脂は、所定のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂又はその混合物であれば特に制限はなく、単官能性エポキシ樹脂、多官能性エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂から単独または複数を併用して使用できる。

特に好ましいエポキシ樹脂としては、その単体または複数種の混合物に於いて、同質量の純水と10乃至30分間接触混合させて、分離抽出した抽出水のイオン伝導度が $2 \text{ mS/m}$ 以下、より好ましくは $1 \text{ mS/m}$ 以下、特に好ましくは $0.5 \text{ mS/m}$ 以下であるものが望ましい。

該抽出水のイオン伝導度が $2 \text{ mS/m}$ 以下であれば、最終的に得られる本発明の異方導電性ペーストの硬化体からの遊離イオンの移行を著しく抑制できる、又は実質的に回避できる。また、このことにより電極の腐食を実質的に回避できる。異なる種類のエポキシ樹脂を2種以上用いる場合には、その混合物中の遊離イオン含有量の総含有量が、上記の要件を満たせば良い。

#### 【0024】

エポキシ樹脂(1)は、0乃至50 の温度範囲で液体のエポキシ樹脂(1-1)と0乃

10

20

30

40

50

至 50 の温度範囲で固形のエポキシ樹脂 (1 - 2) との混合物であることが好ましい。  
また、該混合物は 0 乃至 120 で液体となることが好ましい。

エポキシ樹脂 (1) では、0 乃至 50 の温度範囲で液体のエポキシ樹脂 (1 - 1) と 0 乃至 50 の温度範囲で固形のエポキシ樹脂 (1 - 2) との混合質量比率を (1 - 1) : (1 - 2) で表し、(95 : 5) 乃至 (30 : 70) の範囲とすることが良く、特に好ましいは (90 : 10) 乃至 (60 : 40) である。混合物中の 0 乃至 50 の温度範囲で固形のエポキシ樹脂 (1 - 2) は、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 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一種の樹脂又はその混合物とすることが好ましい。

10

#### 【0025】

また、エポキシ樹脂 (1) としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、単に GPC と呼ぶ) により求められた、ポリスチレン換算質量平均分子量が 7000 以下のものが好ましく、150 乃至 3000 の範囲がより好ましく、350 乃至 2000 の範囲にあるものが最も好ましい。

GPC によるポリスチレン換算質量平均分子量が 7000 以下とすることで、80 乃至 100 / 20 分熱処理後の組成物の E 型粘度が、80 乃至 100 に於いて 50 乃至 10000 Pa · s とすることができ、剛体熱プレス式加熱圧締接着適性が確保できることから好ましい。また、同様にポリスチレン換算質量平均分子量を 150 以上とすることにより、得られる硬化体の架橋密度を高く保つことができ、耐熱接着信頼性が確保できるので

20

#### 【0026】

エポキシ樹脂 (1) の含有量は、異方導電性ペースト中のエポキシ樹脂組成物中に 30 乃至 93 質量% であり、好ましくは 30 乃至 70 質量% である。

下記のエポキシ樹脂では、前記の要件を満たすようエポキシ樹脂を直接合成したもの、精製または高純度化によって製造したもの等を用いることができる。精製方法としては、同質量の純水と 10 乃至 30 分間接触混合させて得られた抽出水のイオン伝導度を所定の範囲になるように精製できるものであれば、いずれも用いることができる。例えば、水洗浄 - 溶剤抽出精製法や限外口過法や蒸留精製法などが挙げられる。

#### 【0027】

< 単官能性エポキシ樹脂 >

本発明に用いられる単官能性エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族モノグリシジルエーテル化合物、脂環族モノグリシジルエーテル化合物、芳香族モノグリシジルエーテル化合物、脂肪族モノグリシジレステル化合物、芳香族モノグリシジレステル化合物、脂環族モノグリシジレステル化合物、窒素元素含有モノグリシジルエーテル化合物、モノグリシジプロピルポリシロキサン化合物、モノグリシジアルカン等が挙げられるが、これら以外の単官能性エポキシ樹脂を用いても良いことは言うまでもない。

30

#### 【0028】

( 脂肪族モノグリシジルエーテル化合物 )

例えば炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基を有するポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル類とエピクロルヒドリンとの反応で得られる脂肪族モノグリシジルエーテル化合物や、脂肪族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られる脂肪族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

40

炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基を有するポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル類としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等が挙げられる。

#### 【0029】

50

脂肪族アルコールとしては、例えば *n* - ブタノール、イソブタノール、*n* - オクタノール、2 - エチルヘキシルアルコール、ジメチロールプロパンモノアルキルエーテル、トリメチロールプロパンジアルキルエーテル、グリセリンジアルキルエーテル、ジメチロールプロパンモノアルキルエステル、トリメチロールプロパンジアルキルエステル、グリセリンジアルキルエステル等が挙げられる。

【0030】

(脂環族モノグリシジルエーテル化合物)

例えば炭素数が6～9の飽和型環式アルキル基を有する脂環族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られる脂環族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

反応に用いられる脂環族アルコール類としては、シクロヘキサノール等が挙げられる。

10

【0031】

(芳香族モノグリシジルエーテル化合物)

例えば芳香族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られる芳香族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

反応に用いられる芳香族アルコール類としては、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール、*n* - プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、*n* - ブチルフェノール、ベンジルアルコール、*t* - ブチルフェノール、キシレノール、ナフトール等が挙げられる。

【0032】

(脂肪族又は芳香族モノグリシジルエステル化合物)

20

例えば、脂肪族ジカルボン酸モノアルキルエステル又は芳香族ジカルボン酸モノアルキルエステルとエピクロルヒドリンとの反応で得られる脂肪族モノグリシジルエステル化合物または芳香族モノグリシジルエステル化合物等が挙げられる。

【0033】

<多官能性エポキシ樹脂>

多官能性エポキシ樹脂としては、通常一分子中に平均2～6個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であるが、本発明の効果を阻害しない範囲であればそれ以上のエポキシ基を有する樹脂を用いることもできる。

多官能性エポキシ樹脂としては、例えば脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、芳香族多価グリシジルエーテル化合物、トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物、ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物、レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエステル化合物、脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物、脂環族多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルアミン化合物、芳香族多価グリシジルアミン化合物、ヒダントイン型多価グリシジル化合物、ビフェニル型多価グリシジル化合物、ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、エポキシ化ジエン重合体等が挙げられる。

30

なお、これら以外の多官能性エポキシ樹脂や変性エポキシ樹脂でも用いることができることは言うまでもない。

【0034】

40

(脂肪族多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、ポリアルキレングリコール類又は多価アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られる脂肪族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。反応に用いられるポリアルキレングリコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

反応に用いられる多価アルコール類としては、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0035】

50



(芳香族多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、芳香族ジオール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られる芳香族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

反応に用いられる芳香族ジオールとしては例えばビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール F、ビスフェノール AD 等が挙げられる。

【0036】

(トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、トリスフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られるトリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物が挙げられる。

反応に用いられるトリスフェノール類としては 4, 4', 4'' - メチリデントリスフェノール、4, 4', 4'' - メチリデントリス(2 - メチルフェノール)、4, 4' - [(2 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6 - トリメチルフェノール]、4, 4', 4'' - エチリデントリスフェノール、4, 4' - [(2 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2 - メチルフェノール]、4, 4' - [(2 - ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2 - メチルフェノール]、4, 4' - [(4 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2 - メチルフェノール]、4, 4' - [(4 - ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2 - メチルフェノール]、4, 4' - [(2 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6 - ジメチルフェノール]、4, 4' - [(2 - ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6 - ジメチルフェノール]、4, 4' - [(4 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6 - ジメチルフェノール]、4, 4' - [(4 - ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6 - ジメチルフェノール]、4, 4' - [(2 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5 - ジメチルフェノール]、4, 4' - [(2 - ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[3, 5 - ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6 - トリメチルフェノール]、4, 4' - [(4 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6 - トリメチルフェノール]、4, 4' - [(2 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2 - シクロヘキシル - 5 - メチルフェノール]、4, 4' - [(3 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2 - シクロヘキシル - 5 - メチルフェノール]、4, 4' - [(4 - ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2 - シクロヘキシル - 5 - メチルフェノール]、4, 4' - [1 - [4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル]フェノールエチリデン]ビスフェノール、4, 4' - [(3, 4 - ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2 - メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4 - ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6 - ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4 - ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6 - トリメチルフェノール]、4 - [ビス(3 - シクロヘキシル 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルフェニル)メチル] - 1, 2 - ベンゼンジオール等が挙げられる。

【0037】

(ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、ハイドロキノンとエピクロルヒドリンとの反応で得られるハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

(レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、レゾルシノールとエピクロルヒドリンとの反応で得られるレゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0038】

(脂肪族多価グリシジエステル化合物)

例えば、アジピン酸等で代表される脂肪族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られる脂肪族多価グリシジエステル化合物等が挙げられる。

(芳香族多価グリシジエステル化合物)

例えば、芳香族ポリカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られる芳香族多価グリシジエステル化合物等が挙げられる。

反応に用いられる芳香族ポリカルボン酸としては例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、

ピロメリット酸等が挙げられる。

【0039】

(脂肪族又は芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物)

例えば、ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られる脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物等が挙げられる。

(脂環族多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、ジシクロペンタジエン型多価グリシジルエーテル化合物等で代表される脂環族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0040】

(脂肪族多価グリシジリアミン化合物)

例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等で代表される脂肪族ポリアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られる脂肪族多価グリシジリアミン化合物等が挙げられる。

(芳香族多価グリシジリアミン化合物)

例えば、ジアミノフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミン等で代表される芳香族ジアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られる芳香族多価グリシジリアミン化合物等が挙げられる。

【0041】

(ヒダントイン型多価グリシジル化合物)

例えば、ヒダントインならびにその誘導体とエピクロルヒドリンとの反応で得られるヒダントイン型多価グリシジル化合物等が挙げられる。

【0042】

(ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、フェノール、クレゾール、ナフトール等で代表される芳香族アルコール類とホルムアルデヒドとから誘導されるノボラック樹脂とエピクロルヒドリンとの反応で得られるノボラック型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

また、例えば、フェノールとp-キシリレンジクロライドとから誘導されるフェノール核とパラキシレン核がメチレン結合で結合して成る変性フェノール樹脂と、エピクロルヒドリンとの反応で得られる変性フェノールノボラック樹脂も代表例である。

(エポキシ化ジエン重合体)

例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレン等が挙げられる。

【0043】

<変性エポキシ樹脂>

前記した少なくとも1種または2種以上からなるエポキシ樹脂と、アミン化合物、メルカプト化合物、カルボキシル化合物から選ばれた1種または2種以上との付加誘導体組成物が代表的である。該付加誘導体組成物には、それ自体では相分離構造を持たない室温で液体または固体を示すものが好ましく包含される。

変性エポキシ樹脂製造時に適宜用いられるアミン化合物、メルカプト化合物、カルボキシル化合物について以下にそれぞれ具体例を挙げる。

【0044】

[アミン化合物]

例えば、脂肪族アミン類、脂環族アミン類、芳香族アミン類、ポリアミド類、ポリアミドアミン類、シアナミド類、アミノ基含有低分子ポリシロキサン類、アミノ基含有の低分子ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー類、アミノ基含有低分子アクリル化合物等が代表的な例として挙げられる。

【0045】

(脂肪族アミン類)

脂肪族アミン単量体であればいずれでも良く、特に限定するものではないが、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、

10

20

30

40

50

トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、ポリエチレングリコールモノアミン、ポリエチレングリコールジアミン、ポリプロピレングリコールモノアミン、ポリプロピレングリコールジアミン等で代表される。

#### 【 0 0 4 6 】

( 脂環族アミン類 )

脂環族アミン単量体であればいずれでも良く、特に限定するものではないが、例えば、イソフォロンジアミン、シクロヘキシルジアミン、ノルボルナンジアミン、ピペリジン、ビスアミノプロピルテトラオキサスピロウンデカン等やそれらの変性ポリアミン類が代表的である。

10

( 芳香族アミン類 )

芳香族アミン単量体であればいずれでも良く、特に限定するものではないが、例えば、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等やそれらの変性ポリアミン類が代表的である。

#### 【 0 0 4 7 】

( ポリアミド類 )

ポリアミド類であればいずれでも良く、特に制約はないが、例えば前記の脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン等から選ばれた 1 種または 2 種以上の多価アミン化合物とジカルボン酸化合物等との脱水縮合誘導体等で代表される。

( ポリアミドアミン類 )

20

ポリアミドアミン類であればいずれでも良く、特に制約はないが、例えば前記の脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン等から選ばれた 1 種または 2 種以上のアミンとジカルボン酸化合物およびアミノカルボン酸化合物との脱水縮合誘導体等で代表される。

( シアナミド類 )

シアナミド類であればいずれでも良く、特に制約はないが、例えば、ジシアンジアミド等で代表される。

#### 【 0 0 4 8 】

( アミノ基含有低分子ポリシロキサン類 )

アミノ基含有低分子ポリシロキサン類であればいずれでも良く、特に制約はないが、例えば、アミン当量が 2 0 0 0 以下の両末端アミノ基含有ポリシロキサン等で代表される。

30

#### 【 0 0 4 9 】

( アミノ基含有の低分子ブタジエン - アクリロニトリルコポリマー類 )

アミノ基含有低分子ブタジエン - アクリロニトリルコポリマー類であればいずれでも良く、特に制約はないが、例えば、アミン当量が 2 0 0 0 以下で、かつアクリロニトリル換算含有量で 1 6 ~ 3 0 質量%からなる両末端アミノ基含有ブタジエン - アクリロニトリルコポリマー等で代表される。

#### 【 0 0 5 0 】

( アミノ基含有低分子アクリル化合物 )

アミノ基含有低分子アクリル化合物であればいずれでも良く、特に制約はないが、例えば、アミン当量が 2 0 0 0 以下でかつ親和性の指標である S P 値 ( ソルビリティパラメーター ) が、 8 . 5 乃至 1 0 である多価アミノ基含有アクリル化合物等で代表される。

40

#### 【 0 0 5 1 】

[メルカプト化合物]

メルカプト化合物であればいずれでも良く、特に制約はない。例えば、三井化学製品である M R - 6 , M R - 7 等やその他メルカプト当量が 2 0 0 0 以下の両末端メルカプト基含有ポリシロキサン等を例示できる。

#### 【 0 0 5 2 】

[カルボキシル化合物]

カルボン酸単量体であればいずれでも良く、特に制約はないが、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、アジピン酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタル

50

酸、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、ハイミック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸等で代表される炭素数20以下のカルボン酸単量体及びそのものと公知のジヒドロキシ化合物とから誘導された酸末端ポリエステル等が代表的な例として挙げられる。

また、別の例としては、酸価が5乃至100mg KOH / gの両末端カルボキシル基含有ポリシロキサンや同両末端カルボキシル基含有のブタジエン - アクリロニトリルコポリマーや同末端カルボキシル基含有低分子アクリル化合物なども包含される。

#### 【0053】

ところで、本発明の異方導電性ペーストでは、使用するエポキシ樹脂(1)単独の80 E型粘度が0.3 Pa・sを下回らないことが好ましい。より好ましくは1 Pa・s以上、特に好ましくは5乃至1000 Pa・sの範囲である。エポキシ樹脂(1)単独の80 E型粘度が0.3 Pa・sを上回る事により、剛体熱プレス適性が向上する。

#### 【0054】

(2)0 以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が5 μm以下からなるゴム状ポリマー微粒子

本発明の異方導電性ペーストにおいては、振り振子法と言われる *Torsional Braid Analyzer* (以下、単にTBAと呼ぶ)で求めた軟化点温度で、0 以下の軟化点温度を持ち電子顕微鏡観察から求めた一次粒子の平均粒子径が5 μm以下のゴム状ポリマー微粒子(2)(以下、単にゴム状ポリマー微粒子と呼ぶことがある)を異方導電性ペーストに含まれるエポキシ樹脂中1乃至15質量%含有させる。

ゴム状ポリマー微粒子の一次粒子の平均粒子径としては0.01乃至5 μmがより好ましく、0.01乃至3 μmが更に好ましく、0.05乃至2 μmが特に好ましい。

#### 【0055】

本発明の異方導電性ペースト中のエポキシ樹脂組成物中にゴム状ポリマー微粒子を1質量%以上使用することで、製造される電子回路基板の残留歪みの緩和効果等が導かれ、結果として接着信頼性を向上出来るので好ましい。また、これを15質量%以下とすることで硬化体に必要な耐熱剛性を確保出来、好ましい。より好ましくは3乃至12.5質量%の範囲である。特に、ゴム状ポリマー微粒子(2)をエポキシ樹脂組成物中に占める割合で5乃至10質量%とすることがさらに好ましい。

#### 【0056】

また、ゴム状ポリマー微粒子(2)の軟化点温度を0 以下とすることで、低温下での接着信頼性がより向上する傾向があり好ましい。

さらに、ゴム状ポリマー微粒子(2)の一次粒子径を5 μm以下とすることにより、電極間の上下導通を確実に向上させることができ好ましい。

好ましいゴム状ポリマー微粒子(2)としては、-30 以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子径が0.01乃至3 μmの範囲のシリコンゴム微粒子及び/またはアクリルゴム微粒子またはポリオレフィンゴム微粒子が挙げられ、更に好ましくはそのゴム状ポリマー微粒子が架橋性ゴム粒子であることが望ましい。

#### 【0057】

これらのゴム状ポリマー微粒子(2)は軟化点温度が0 以下であればいずれのゴム状ポリマーでも適宜選定して使用できる。例えば、アクリルゴム系のゴム状ポリマー、シリコンゴム系のゴム状ポリマー、共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー、オレフィンゴム系ゴム状ポリマー、ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー、ウレタンゴム系ゴム状ポリマー、複合化ゴムやエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーが例示できる。特にこれらのゴム状ポリマーは、エポキシ基と反応する官能基を有することが好ましい。

本発明の異方導電性ペーストには、これらゴム状ポリマー微粒子の中から1種または2種以上使用することができる。

ゴム状ポリマー微粒子の具体例を以下に示す。

#### 【0058】

<アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子>

アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、コア部がアクリルゴムからなるコア/シェル型エマルジョンを乾燥して得られる粒子を用いる方法、またエポキシ樹脂中でアクリル系モノマーを非水分散重合させてなる樹脂組成物として用いる方法、更には、エポキシ基と反応する官能基を導入してなるアクリルゴムポリマー溶液を別個に調製後、エポキシ樹脂中に投入または滴下して機械的に混合し、脱溶剤またはグラフト化させてアクリルゴム微粒子をエポキシ樹脂中に安定的に分散させてなる樹脂組成物として用いる方法などがある。

#### 【0059】

<シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子>

シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、特に制限はないが、例えば、粉末状のシリコンゴム微粒子を用いる方法、またエポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能な片末端アクリレート基を持つシリコンマクロモノマーを反応させた後、ビニルシリコンとヒドロジェンシリコンとを仕込み、分散重合させてなる樹脂組成物として用いる方法、更にはエポキシ樹脂中で両末端にエポキシ基と反応しうる官能基を導入された分子量1万乃至30万の反応性シリコンオイルを作用させてなる樹脂組成物として用いる方法などがある。また、その他のシリコンゴム状ポリマーも使用することも出来る。

#### 【0060】

<共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子>

共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレン等のモノマーを重合または共重合して得られた共役ジエンゴム状ポリマー微粒子等が例示でき、特に制約はなく、市販品をそのまま使用することができる。

より具体的な共役ジエンゴムの例としてはブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にカルボキシル基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にアミノ基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体等がある。

#### 【0061】

<オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子>

オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン等の単独非晶質重合体または共重合可能な他のモノマーとの共重合体や、ターポリマーからなる微粒子またはその組成物が例示できる。オレフィンゴムラテックス等の形で市販されている物をエポキシ樹脂中で脱水処理し、オレフィンゴムをエポキシ樹脂中に分散安定化させてなる樹脂組成物として使用方法も良い例である。

#### 【0062】

<ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子>

ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子とは、ポリマー骨格にポリエステル結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子であり、特に制約はない。具体的なポリエステルゴムの例を挙げれば、例えば、液状ポリシロキサンジオール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等から選ばれた少なくとも1種のジオール成分と、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下に、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、フタル酸等から選ばれた少なくとも1種の2塩基酸とから誘導された低軟化点ポリエステルゴム、また前記2塩基酸の代わりに酸無水物を用いた低軟化点ポリエステルゴム、さらにヒドロキシ多価カルボン酸等から誘導された低軟化点ポリエステルゴムが例示できる。

#### 【0063】

<ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子>

ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子とは、ゴム状ポリマー骨格にウレタン結合及び/または尿素結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子であり、特に制約はない。具体的なウレタンゴムの例を挙げれば、例えば、液状ポリシロキサンジオール、液状ポリ

10

20

30

40

50

オレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等から選ばれた少なくとも1種からなるジオール成分と、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下に、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート等で代表されるジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタン、更には、例えば液状ポリシロキサジアミン（前記のアミノ基含有低分子ポリシロキサン）、液状ポリオレフィンジアミン、ポリプロピレングリコールジアミン等から選ばれた少なくとも1種の長鎖ジアミン成分と、必要に応じてトリアミン以上の多価アミン化合物の共存下に、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート等で代表されるジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタン等を例示出来る。

10

#### 【0064】

<複合化ゴム粒子>

複合化ゴム粒子としては、例えば前記したアクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の2種以上からなるグラフトポリマー及び/またはブロックポリマーまたはコアシェルポリマー、複層ポリマー等からなる微粒子が例示できる。

#### 【0065】

<エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマー>

20

エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーとしては、例えば前記したアクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の粒子にエポキシ基と反応する官能基を導入してなるものが代表的な例である。

エポキシ基と反応する官能基としては、例えば、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

#### 【0066】

ゴム状ポリマーには、これらの官能基のうち少なくとも1種を好ましくは、0.01乃至25質量%、さらに好ましくは0.1乃至10質量%導入されているものがよい。

それらの官能基の導入方法には特に限定は無く、官能基含有モノマーと主鎖ポリマーを構成するモノマーとのランダム共重合法、交互共重合法、縮合重合法、付加重合法、コア-シェル重合法による導入方法、イオン吸着導入法、膨潤含浸導入法、ゴム状粒子を形成するポリマーヘグラフト重合する方法等いずれの方法でもよい。

30

このなかでも共重合や、グラフト重合する方法が、少ない量で効率良くゴム状ポリマー微粒子表面近傍に必要な官能基を配置導入出来るので好ましい。

#### 【0067】

このエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーでは、エポキシ基と反応する官能基を有する単量体に由来する構造が、ゴム状ポリマー中に占める質量割合で0.1乃至25質量%であるものが好ましい。エポキシ基と反応する官能基を有する単量体に由来する繰り返し構造の含有量を0.1質量%以上、25質量%以下とすることで、得られる液晶シール剤組成物の接着性が著しく向上する。

40

#### 【0068】

本発明の異方導電性ペーストでは、ゴム状ポリマー微粒子(2)をエポキシ樹脂中に粒子として形状を保持するものが好ましい。エポキシ樹脂中に粒子として存在していることを判別する方法としては、特に制約は無いが、例えば濁りの全く無いエポキシ樹脂(1)とゴム状ポリマー微粒子(2)との混合物を作り、同組成物を光学顕微鏡で観察し、ゴム状ポリマー微粒子の存在を確認する方法、または同組成物にポリメルカプタン系室温硬化剤またはポリアミン系室温硬化剤などの必要量を添加して得た硬化体の微小切断面をオスミウム酸染色増感して透過型電子顕微鏡(TEM)観察又は走査型電子顕微鏡(SEM)観察する方法、硬化体のミクロ層を顕微赤外吸収スペクトル測定(以下、単に顕微IR測定という)して判別する方法等が適宜採用できる。

50

## 【0069】

また、本発明の異方導電性ペースト中にゴム状ポリマー微粒子(2)が微粒子として存在していることを判定する方法には、特に限定制約は無いが、例えばそのものの熱硬化物を得た後、その微小切断面をオスミウム酸染色増感してTEM観察又はSEM観察する方法、同様に得た硬化体破断面のSEM観察と同時に元素分布解析結果像と比較して判別する方法、または、硬化体表面を公知の方法で選択性を持たせてエッチング後にTEM観察又はSEM観察する方法、硬化体のミクロ層を顕微IR測定して判別する方法、硬化体のミクロ層を熱線照射し分解発生してくるガス種成分から種別と共にその粒子径を判別する方法等が適宜採用できる。

## 【0070】

また調整済みの異方導電性ペースト中に含まれるゴム状ポリマー微粒子(2)の添加配合量を測定する方法としては、特に限定制約は無いが、例えばその異方導電性ペーストの赤外線吸収スペクトル(IR)を取り、ゴム状ポリマー微粒子に特定されて現れる吸収スペクトルの検量線から求める方法、IR分析から特定されたゴム状ポリマー微粒子種を知り、そのゴム状ポリマー微粒子種で発現することが明らかな作用効果の指標量としてのTBA測定による低温域の弾性率減衰率量[G]から求める方法、熱分解ガスクロマトグラフィー法、元素分析法、硬化体の複数のSEM写真からゴム状ポリマー微粒子占有体積を求め、比重換算して求める方法、加熱分解ガス成分分析から求める方法等を適宜採用して良い。そして本発明の異方導電性ペースト中では、ゴム状ポリマー微粒子(2)がエポキシ樹脂(1)と事前にグラフトしていても良く、グラフトしていなくても良い。

## 【0071】

## (3) 熱潜在性エポキシ硬化剤

本発明の異方導電性ペーストに用いる熱潜在性エポキシ硬化剤(3)とは、30以上の温度条件下においてエポキシ樹脂の硬化反応を開始させる作用を付与できる化合物であり、熱活性な潜在性エポキシ硬化剤とも呼称される。

熱潜在性エポキシ硬化剤(3)は、本発明の異方導電性ペースト中のエポキシ樹脂組成物中に占める割合として5乃至60質量%が好ましく、より好ましくは5乃至30質量%である。5質量%以上で異方導電性ペーストの硬化性が良好であり、信頼性の高い異方導電性ペーストが得られる。また、60質量%以下とすることで硬化剤の未反応物の残留を抑制することができると共に硬化物の架橋密度ならびに異方導電性特性の高次信頼性を良好に保つことができる。

## 【0072】

熱活性な潜在性エポキシ硬化剤は、熱活性な潜在性エポキシ硬化剤として作用するものであればいずれでも使用することができる。例えば、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド及びその誘導体、2塩基酸ジヒドラジド化合物、イミダゾール誘導体、イミダゾール化合物と芳香族酸無水物との錯体、イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体またはその変性誘導体、芳香族アリルエーテル化合物、脂環族又は芳香族ジアミンとエステル付加重合物、ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体またはその変性誘導体、アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体またはその変性誘導体、尿素またはチオ尿素とエポキシ樹脂との付加物、尿素またはチオ尿素化合物とジイソシアナート化合物との付加物、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス、ビニルエーテルブロックカルボン酸化合物、N,N-ジアルキル尿素誘導体、N,N-ジアルキルチオ尿素誘導体、メラミン、グアナミン、脂環族ジアミンとエステル付加重合物等が挙げられる。これらの熱活性な潜在エポキシ硬化剤は単独でも複数を併用してもよい。これらの化合物の具体的な例を以下に示す。

## 【0073】

## &lt;2塩基酸ジヒドラジド化合物&gt;

例えば、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、デカン二酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド等で代表される炭素数6乃至20の飽和脂肪酸骨格からなる2塩基酸ジヒドラジド類、オレイン酸ジヒドラジド等で代表さ

10

20

30

40

50

れる炭素数 6 乃至 20 の不飽和脂肪酸骨格からなる 2 塩基酸ジヒドラジド類、イソフタル酸ジヒドラジド等で代表される芳香族 2 塩基酸ジヒドラジド類、バリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジド等を例示出来る。特に好ましいものとして、炭素数 12 乃至 20 の飽和脂肪酸骨格及び/または不飽和脂肪酸骨格からなる 2 塩基酸ジヒドラジドまたはバリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジドが挙げられる。

#### 【0074】

##### <イミダゾール誘導体>

例えば、N - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - n - ペンタデシルイミダゾール等が挙げられる。また、それらのマイクロカプセル化物も好ましく含まれる。

10

##### <イミダゾール化合物と芳香族酸無水物との錯体>

例えば、2 - メチルイミダゾール無水ピロメリット酸塩、2 - メチルイミダゾール無水テトラヒドロフタル酸塩や 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール無水テトラヒドロフタル酸塩等が挙げられる。

#### 【0075】

##### <芳香族アリルエーテル化合物>

例えば、1, 6 - ジナフトールのアリルエーテル化合物等が挙げられる。

##### <脂環族又は芳香族ジアミンとエステル付加重合物>

本発明の熱活性な潜在エポキシ硬化剤として使用できる脂環族または芳香族ジアミンとエステルの付加重合物とは、先に示した脂環族ジアミンまたは芳香族ジアミンの 1 モル当量に対し、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を持つアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルの群から選ばれる少なくとも 1 種又はその混合物を 0.75 乃至 1.2 モル当量付加重縮合させて得られるものである。

20

#### 【0076】

##### <イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体またはその変性誘導体>

本発明に用いるイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体としては、活性水素基を持つ公知のイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体であればいずれでも用いることができる。

#### 【0077】

イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体の変性誘導体の具体例としては、例えば特公昭 52 - 3828 号公報で開示されているときエポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを作用させた後、更に該エポキシ樹脂成分の質量の 2 倍量を越さない量のフェノールノボラック樹脂とを反応させた反応生成物よりなり、エポキシ樹脂中のエポキシ基当量対イミダゾール化合物当量の比が (0.8 : 1) 乃至 (2.2 : 1) の範囲である 70 ~ 150 の軟化点温度を示すアダクト体が例示出来る。また、特開昭 54 - 123200 号公報に開示されているときエポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させ、さらにヒドロキシスチレン樹脂を反応させて得られたアダクト体、更には、特開昭 56 - 127625 号公報に開示されているときエポキシ樹脂とイミダゾール化合物を反応させ、更にポリアルケニルフェノール化合物とを作用させてなるアダクト体、また特開平 8 - 73567 号公報に開示されているときエポキシ樹脂と分子中に一級のアミノ基を持たない窒素塩基を有する化合物 (イミダゾール化合物を含む) と GPC によるポリスチレン換算の平均分子量が 2000 乃至 10000 のフェノール - ホルムアルデヒド樹脂とのアダクト体がそれぞれ例示出来る。

30

40

イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体の変性誘導体の具体例としては、融点が 70 乃至 150 であるものを選定使用することが特に好ましい。

#### 【0078】

##### <ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体>

ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体としては、特に制約するものではないが、公知のポリアミン化合物とエポキシ樹脂とから誘導されるアダクト体で代表される。

より具体例としては、例えば特開平 8 - 12855 号公報で開示されているときエポキシ

50



樹脂とポリアミンとの付加反応物に酸性水酸基を2個以上有する化合物を反応させて得られる低温硬化性の潜在性エポキシ硬化剤が挙げられる。酸性水酸基を2個以上有する化合物としてはフェノール樹脂、ポリフェノール樹脂、ポリカルボン酸等がある。

【0079】

<アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体またはその変性誘導体>アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体としては、公知の第1～第2級アミン化合物とジイソシアナートとを反応させて得られる付加体で代表される。

また、アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体の変性誘導体としては、例えば特開平3-296525号公報で開示されているときN,N-ジアルキルアミノアルキルアミンと、環状アミンと、ジイソシアナートとを加熱反応させてなる付加体が例示出来る。さらに特開平3-70736号公報で開示されているとき軟化点60以上、3級アミノ基を持つ粉末状アミンの粒子表面に均一にジイソシアナート化合物を接触させて得られる潜在性エポキシ硬化剤等が例示出来る。

10

【0080】

より具体的には、富士化成工業社製品・商品名「フジキュアーFXR-1000,同FXR-1030」が市販されており、好ましい具体例である。

また、本発明の熱活性な潜在性エポキシ硬化剤としては、前記の他に、本発明者が既に提案したノルボルナンジアミン-メチルメタクリレート付加型硬化剤も好ましい例として包含され、それらの単独または前記潜在性エポキシ硬化剤と併用する態様がより好ましい。そうすることで短時間硬化性と貯蔵安定性に優れると同時に硬化物が可撓性に優れ、再修

20

【0081】

ノルボルナンジアミン-メチルメタクリレート付加型硬化剤とは、ノルボルナンジアミン1モルに対し、0.8～1.2モルのメチル(メタ)アクリレートを200未満の温度で付加/重縮合させて得られ、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で1,000乃至50,000の範囲、TBAから求めた軟化点温度が、低くとも50以上の組成物をいう。

該ノルボルナンジアミン-メチルメタクリレート付加型硬化剤の示差熱分析(DSC)による熱活性温度は、例えば49と低くでき、しかもビスフェノール型液状エポキシ樹脂に難溶であり、本発明の潜在性エポキシ樹脂硬化剤(3)として好ましく使用できる。

30

【0082】

ここで、熱活性温度とは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の一つである三井化学社製商品名「エポミックSR-140P」液状エポキシ樹脂中に潜在性エポキシ硬化剤20乃至50質量%を添加配合した組成物10mgを採取し、20を起点に毎分1で等速昇温させて得られるDSCチャートから、その組成物に関わる硬化発熱ピークが認められ始める最低温度で示される。

【0083】

特に好ましくは、潜在性エポキシ硬化剤(3)として、イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体やそれらの変性誘導体、尿素及び/又はチオ尿素化合物とエポキシ樹脂またはジイソシアナート化合物との付加物の1種または2種以上からなる態様である。

40

【0084】

異方導電性ペースト中の熱活性な潜在性エポキシ硬化剤の含有量を測定する方法としては、赤外吸収スペクトルより求める方法、官能基分析による方法、固体NMR分析法等が好ましく挙げられる。

【0085】

これら硬化剤は、硬化促進剤として用いることもでき、その場合エポキシ樹脂組成物中に5質量%以内とすることが好ましい。その硬化促進剤としては、前記の潜在性エポキシ硬化剤(3)と共に併せて使用することで低温硬化性が付与出来る物質であればいずれでもよい。

例えば、3-p-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素等で代表される尿素誘導体、イ

50

ミダゾール化合物またはその塩、脂肪族アミンまたはその塩、脂環族アミンまたはその塩、芳香族アミン化合物またはその塩、多価カルボン酸またはその塩、液状ポリアミド、液状ポリアミンアミド等を例示出来る。

前記の中から室温での活性は低く、貯蔵安定性に富むものを選定することが推奨され、その点から尿素誘導体が特に推奨される。

【0086】

(4)50 以上の軟化点温度を持ちその一次粒子径が2 μm以下の高軟化点ポリマー微粒子(以下、単に高軟化点ポリマー微粒子と呼ぶ)

本発明の異方導電性ペーストの構成成分であるエポキシ樹脂組成物中に占める割合として、高軟化点ポリマー微粒子(4)を1乃至20質量%の範囲で含有させることが好ましい

10

。1質量%以上の使用により、剛体熱プレスによる一次接着工程で、樹脂抜けやしみ出しの発生の伴わない異方導電回路を確実に形成出来るようになる。また、20質量%以下の使用により回路基板への十分な濡れ接着作業性を十分確保できるので好ましい。

【0087】

この高軟化点ポリマー微粒子(4)とは、TBAから求めた軟化点温度で50 以上の軟化点温度を持ち、かつ電子顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径が2 μm以下の高軟化点ポリマー微粒子である。

高軟化点ポリマー微粒子(4)の一次粒子の平均粒子径を2 μm以下とすることで、異方導電性の発現をより一層確実にすることができる。一次粒子の平均粒子径は0.01乃至2 μmの範囲とすることがより好ましく、0.2乃至0.5 μmの範囲とすることがさらに好ましい。

20

【0088】

高軟化点ポリマー微粒子(4)は、架橋型、非架橋型いずれでも使用することができるが、架橋型がより好ましく、特に微架橋構造を持つ高軟化点ポリマー微粒子が最も好ましい。

微架橋構造を持つ高軟化点ポリマー微粒子は、ポリマーを製造する際に架橋性モノマーを全モノマー中に0.1乃至50質量%の範囲、好ましくは1乃至10質量%の範囲、最も好ましくは1乃至3質量%にすることにより製造することができる。

【0089】

30

微架橋度の指標の一つとして、ゲル分率がある。これは、10 gの高軟化点ポリマー微粒子を50 gのメチルカルビトール溶剤中に分散し、25 1時間攪拌後に濾過し、濾液量とその濾液中のポリマー含有量(溶解量)を求め、

$$\text{ゲル分率}(\%) = (\text{溶解量} / 10 \text{ g}) \times 100$$

とする指標である。

このゲル分率指標で0乃至50%の範囲が好ましく、0乃至5%であることが更に好ましい。

【0090】

高軟化点ポリマー微粒子は、化学構造式から算出される親和性を表す指数SP値(ソルビリティパラメーター)で、9乃至11の範囲にあるものが好ましく、9.3乃至10.5の範囲に有るものが更に好ましい。

40

【0091】

高軟化点ポリマー微粒子(4)の具体的な例としては、例えば0.1乃至50質量%の架橋性モノマーを共重合させてなる微架橋型のポリメタクリル酸メチルエステル主成分型ポリマー、アイオノマー構造を0.1乃至50質量%の範囲で持つポリメタクリル酸メチルエステルポリマーが例示できる。

【0092】

また、高軟化点ポリマー微粒子(4)は、60乃至150 の軟化点温度を持ち、その一次粒子径が0.01乃至2 μmの範囲にあるものが好ましい。

この高軟化点ポリマー微粒子では、その粒子表面にエポキシ基、アミノ基、イミノ基、メ

50

ルカプト基、カルボキシル基等の1種の官能基が導入されていることがより一層好ましい。

#### 【0093】

ところで、本発明の異方導電性ペーストでは、前記のゴム状ポリマー微粒子(2)と高軟化点ポリマー微粒子(4)とが予め複合化されていても良く、例えばゴム状ポリマー微粒子(2)がコア相をなし、高軟化点ポリマー微粒子(4)がシェル相を形成してなるいわゆる(2)と(4)のコアシェル型複合微粒子(A)である態様を包含するものである。また、その逆の高軟化点ポリマー微粒子(4)をコア相とし、ゴム状ポリマー微粒子(2)をシェル相とするコアシェル型複合微粒子(B)を用いてもよい。好ましくは、前者のコアシェル型複合微粒子(A)を使用する態样例である。

10

コア相としてゴム状ポリマー微粒子(2)を内包するコアシェル型複合微粒子(A)では、コア：シェルの質量比が(1：0.3)乃至(1：2)の範囲にあることが好ましい。

#### 【0094】

このコアシェル型高軟化点ポリマー微粒子(A)の具体例としては、例えば日本ゼオン社製品・商品名「ゼオンF-351」が容易に入手出来、好ましく使用出来る。

異方導電性ペースト中の高軟化点ポリマー微粒子(4)の割合を求める方法としては、特に制約するものではないが、例えば、熱分解ガスクロマト法、核磁気共鳴スペクトル(NMR)法等がある。

#### 【0095】

(5)平均粒子径が5～15 $\mu\text{m}$ で、かつ最大粒子径が20 $\mu\text{m}$ 以下で、最小粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ 以上の導電性粒子(以下、単に導電性粒子と呼ぶ)

20

本発明の異方導電性ペーストは、前記(1)乃至(4)からなるエポキシ樹脂組成物の93容積%乃至97容積%と、導電性粒子(5)3乃至7体積%を含有させてなる。

導電性粒子(5)の3体積%以上の使用で、上下導通の確実性を確保でき、また7体積%以下の使用で両横(左右)電極間の絶縁特性の確保が向上することから好ましい。

#### 【0096】

導電性粒子種としては特に制限するものではないが、以下に具体的な例を示す。

例えば、貴金属粒子、貴金属合金粒子、卑金属粒子、卑金属合金粒子、その他金属被覆型有機物粒子や金属被覆型絶縁性無機粒子などが使用できる。

##### (貴金属)

30

例えば、金、銀、白金等が例示できる。

##### (貴金属合金)

例えば、銀銅合金、金銅合金、金銀合金、白金銀合金、金白金合金、金ニッケル合金、銀ニッケル合金等を例示できる。

##### (卑金属)

例えば、銅、ニッケル、錫、タングステン等を例示できる。

##### (卑金属合金)

例えば、銅-ニッケル合金、銅-錫合金、ハンダ等を例示できる。

#### 【0097】

(金属被覆型有機物粒子)

40

例えば、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルで代表される有機ポリマー粒子に前記導電性金属皮膜を形成させてなるものが代表的な例である。市販品として積水ファインケミカル社の商品名「ミクロパールAUシリーズ」が知られ、好ましく本発明に使用できる。

#### 【0098】

(金属被覆型絶縁性無機粒子)

例えば、雲母やガラスビーズで代表される高絶縁性の無機質粒子に前記導電性金属皮膜を形成させてなるものが代表的な例である。

導電性粒子は、その一次分散安定性が確保しやすい点で、金属被覆型有機物粒子を本発明の異方導電性ペースト中に占める割合で3乃至7体積%含有させる態样例が好ましい。特に、本発明では、導電性粒子(5)が有機ポリマーを芯に持ち、金、銀、金銅合金、銀銅

50

合金、ニッケル、またはそれらの合金等から選ばれた少なくとも１種の金属被覆相からなっているものが最も好ましい。

#### 【００９９】

この導電性粒子の平均粒子径は、前記の範囲であることが良く、特に平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることによってより一層良好な導通特性を発現でき、一方平均粒子径 $15\text{ }\mu\text{m}$ 且つ最大粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより並列する電極間での導通を実質的に回避することができる。

本発明の異方導電性ペーストでは、（１）乃至（５）からなる異方導電性ペーストに、必要に応じて更に無機質充填剤（６）を $0.1$ 乃至 $10$ 質量％含有させても良い。その際用いることが出来る無機質充填剤（６）について以下に記述する。

10

#### 【０１００】

##### （６）無機質充填剤

本発明の異方導電性ペーストにおいて必要に応じて使用できる無機質充填剤（６）としては、通常電子材料分野で無機充填剤として使用可能なものであればいずれでもよい。

具体的には、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等が挙げられる。

#### 【０１０１】

好ましくは、無機充填剤の湿式分解物の原子吸光分析法で求めたアルカリ金属の総和含有量が $50\text{ ppm}$ 以下、より好ましくは $30\text{ ppm}$ 以下、特に好ましくは $15\text{ ppm}$ 以下とする。

20

アルカリ金属の総和含有量を $50\text{ ppm}$ 以下とする為の精製方法には特に制約は無く、例えば製造原料の段階で水溶液化し、イオン交換法精製等の既に公知の方法で行って良い。

#### 【０１０２】

また、無機質充填剤（６）は、 $632.8\text{ nm}$ 波長のレーザー法粒子径測定器により求めた重量加積曲線上の $99$ 質量％粒子径値が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下にあるものが好ましく、また重量加積曲線上の $50$ 質量％値で示される重量平均粒子径値が $0.005$ 乃至 $1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であるものがより好ましい。

一般的には重量加積曲線上の $99$ 質量％粒子径値が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である無機質充填剤を用いることにより、上下導通性を良好にすることができ、又樹脂抜けを著しく抑制又は実質的に発生しないようにすることができる。

30

#### 【０１０３】

本発明の異方導電性ペーストでは、無機質充填剤（６）の含有割合として $1$ 乃至 $10$ 質量％であることが好ましい。 $1$ 乃至 $7.5$ 質量％の範囲がより好ましく、 $1$ 乃至 $5$ 質量％の範囲が特に好ましい。 $1$ 質量％以上でスクリーン印刷またはディスペンサー塗布時の塗布形状保持性が向上し、また $10$ 質量％以下とすることで上下電極間接合時の異方導電性の性質を確保できる。

#### 【０１０４】

また、無機質充填剤（６）は、特に制約するものではないが、予めエポキシ樹脂（１）やシランカップリング剤（７）でグラフト化変性させたのち使用することが好ましい。

40

グラフト化変性は、無機充填剤（６）の一部または全部に対してグラフト化変性されていてよい。その際、グラフト化率は、繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表され、通常無機質充填剤（６）の $100$ 質量部当たりエポキシ樹脂（１）、シランカップリング剤（７）のいずれか又は双方が $1$ 乃至 $50$ 質量部が化学的に結合されていることが好ましい。

#### 【０１０５】

異方導電性ペースト中の無機質充填剤（６）の含有割合を測定する方法には、特に制約はないが、例えば元素分析より求める方法、または蛍光Ｘ線解析より求める方法、熱分解残渣量で求める方法など任意であって良い。

50

## 【0106】

本発明の異方導電性ペーストでは、(1)乃至(5)または(1)乃至(6)からなる異方導電性ペースト中に更にシランカップリング剤(7)0.1乃至5質量%含有させることが好ましい。

その際用いることが出来るシランカップリング剤(7)について以下に記述する。

## 【0107】

## (7)シランカップリング剤

本発明の異方導電性ペーストにおいて、必要に応じて使用できるシランカップリング剤(7)としては、シランカップリング剤として使用できるものであればいずれでも良く、特に制限するものではない。好ましい例としては、トリアルコキシシラン化合物又はメチルジアルコキシシラン化合物等を挙げることができる。

それらの具体例としては、  
- グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、  
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、  
- グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、  
- グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、  
- アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
- アミノプロピルトリメトキシシラン、  
- アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
- アミノプロピルトリメトキシシラン、  
N - アミノエチル - イミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
N - アミノエチル - イミノプロピルトリメトキシシラン、  
N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン、  
N - フェニル - アミノプロピルトリエトキシシラン、  
N - フェニル - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
N - フェニル - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、  
- メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、  
- アミノプロピルトリメトキシシラン、  
- メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、  
- メルカプトプロピルトリメトキシシラン、  
イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン、  
- イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が例示出来る。なかでもグリシジルシランが特に好ましい。

## 【0108】

シランカップリング剤(7)の使用割合は前記した範囲とすることが好ましく、異方性導電性ペースト中に0.1質量%以上の使用で、ガラス基板に対する接着性向上が期待できる。また、5質量%以下とすることで非滲み出し性と接着信頼性とのバランスが確保出来る。より好ましくは、0.5乃至3質量%使用することがよい。

## 【0109】

異方導電性ペースト中のシランカップリング剤(7)の割合を求める方法としては、特に制約するものではないが、例えば熱分解ガスクロマト法、核磁気共鳴スペクトル(NMR)法、加水分解発生ガス定量法等がある。

## 【0110】

本発明の異方導電性ペーストでは、(1)乃至(5)または(1)乃至(7)からなる異方導電性ペースト中に、エポキシ樹脂と相溶し、エポキシ基に対し不活性な溶剤(8)を1乃至25質量%使用しても良い。1質量%以上使用すると被着体に対する濡れ性が向上し好ましい。また、25質量%以下の使用により塗布作業性が確保され好ましい。

## 【0111】

## (8)溶剤

溶剤(8)としては特に限定するものではないが、沸点が150乃至220の範囲にある高沸点溶剤のいずれかを用いることが好ましい。溶剤は単独で用いても複数を併用してもよい。

溶剤(8)の具体的な例をあげると、例えば、シクロヘキサノンの如きケトン溶剤、エーテル溶剤、アセレート溶剤が好ましい例である。

エーテル溶剤のより具体的な例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコー

10

20

30

40

50

ルジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジフェニルエーテルが挙げられる。

#### 【0112】

アセテート溶剤としては、例えばエチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート等で代表される。

10

#### 【0113】

特に好ましい溶剤(8)としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテートから選ばれた少なくとも1種である。

20

#### 【0114】

(9)その他の添加剤

本発明の異方導電性ペーストでは、必要に応じて更にレベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤の使用が可能である。

#### 【0115】

異方導電性ペーストの調製方法

本発明の異方導電性ペーストの調製は、

- (1) 一分子中にエポキシ基を平均1.2個以上持つエポキシ樹脂、
- (2) 0 以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が5 μm以下であるゴム状ポリマー微粒子、
- (3) 潜在性エポキシ硬化剤、
- (4) 50 以上の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が2 μm以下である高軟化点ポリマー微粒子、
- (5) 導電性粒子、
- 更に必要に応じて
- (6) 無機質充填剤、
- (7) シランカップリング剤、
- (8) 溶剤、
- (9) その他の添加剤

30

40

等を適宜添加し、混合すれば良く、特に限定はない。

#### 【0116】

混合には、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、ボールミル混練機等公知の混練機械を使用して行って良く、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充填され、貯蔵、輸送される。

#### 【0117】

異方導電性ペーストの物性

本発明の異方導電性ペーストは、すでに述べた(a)乃至(f)の特性を示すとともに、下記の物性を示すことが好ましい。

例えば、異方性導電性ペースト10mgを不活性ガス雰囲気中、毎分5 で等速昇温させ

50

て得た示差熱分析(DSC)の示差熱ピーク曲線から求められた最大発熱ピーク温度が80乃至180を示すことが好ましい。80以上とすることにより剛体熱プレス接着時の低温速硬化性が確保できる。また、180以下とすることにより必要以上に接着条件が過酷となることを回避できるので好ましい。特に、本発明の異方導電性ペーストが1液型エポキシ樹脂組成物であると共に、その異方導電性ペーストの10mgを不活性ガス雰囲気中、毎分5で等速昇温させて得た示差熱分析(DSC)の示差熱ピーク曲線から求められた発熱開始温度が、30乃至130を示すことが好ましい。30以上とすることにより本発明の異方導電性ペーストを室温付近で取り扱う際の粘度安定性が確保でき、また130以下とすることにより剛体熱プレス接着時の低温速硬化性が確保でき好ましい。

#### 【0118】

異方導電性ペーストの硬化前の粘度としては、特に限定はないが、E型粘度計による25粘度が1乃至1000Pa・sの範囲が好ましく、5乃至500Pa・sの範囲がより好ましく、10乃至200Pa・sの範囲が最も好ましい。本発明の異方導電性ペーストは事前に加熱養生等の方法でこの範囲の粘度に調整して塗布または製造される。またE型粘度計のローター番号を同一とする、例えば(1rpm粘度値/10rpm粘度値)であらわされるチクソ指数には、特に制限はないが、好ましくは1乃至15の範囲であることが望ましい。

#### 【0119】

液晶ディスプレイ基板と半導体IC及び/またはIC搭載回路基板との電気的な接続回路の形成方法(以下、単に接続回路形成方法と呼ぶ)

本発明の液晶ディスプレイ基板と半導体IC及び/またはIC搭載回路基板との電気的な接続回路の形成方法とは、本願の異方導電性ペーストを液晶ディスプレイ基板と半導体IC及び/またはIC搭載回路との電気的接続部位にディスペンサー塗付し、250未満の剛体熱プレスで短時間圧着し、該異方導電性ペーストの熱硬化反応を利用して接着固定と同時に上下導通により電気導通回路を形成することを特徴とする方法である。

#### 【0120】

本発明で用いる上下導通とは、相対する電極間において、一方の電極面の鉛直方向に他方の電極面があり、その電極面間距離が最短となる位置にある電極との導通、即ち、互いの電極面の鉛直下向き投影内部に他方の電極面を有する電極間において導通することを言う。

#### 【0121】

本発明の接続回路形成方法の具体的な例としては、例えば、ディスペンサー塗布に際して、ディスペンサー全体が20乃至50の温度下にプレヒートされていても良く、また塗付駆動はコンピューター制御で、または人力等で必要部位に塗布することで行って良い。また、剛体熱プレスを用いた加熱接着固定に際しては、特に制約するものではないが、その剛体熱プレス板の温度として100以上250未満、好ましくは110乃至220の範囲、より好ましくは120乃至200の範囲とすることが望ましい。

剛体熱プレスを用いた加熱接着時の圧締圧は、およそ0.01乃至5MPa/cm<sup>2</sup>とすることが良く、接着被着体材料の接合部位に対し均一な熱圧力を付加できるようにするため、例えば、材料面とプレス面との間にゴムマットを介して実施するとよい。

#### 【0122】

また、本発明の接続回路形成方法として好ましく採用できるものに、例えば、液晶表示セルの上下基板の上下導通回路の形成方法があり、本発明の異方導電性ペーストをガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の電気接合とセルシール接着をかねる構成部位に印刷またはディスペンサー塗布し、80乃至100でプレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を剛体熱プレス温度110乃至200で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させることを特徴とする液晶表示セルの上下基板の上下導通回路の形成方法が好ましい態様例として挙げられる。

#### 【0123】

その際、溶剤を含有してなる異方導電性ペーストを完全硬化させて接着シールするには予めプレキュアが必要である。プレキュア条件には、特に制約はないが、含有する溶剤分を少なくとも95質量%脱溶剤化でき、かつ含有する潜在性エポキシ硬化剤の熱活性温度以下の加熱乾燥温度を選択することが好ましい。一般的なプレキュア条件としては、温度が80乃至100の範囲、乾燥時間として5乃至20分である。高温化するほど短時間乾燥にすることが好ましい。

#### 【0124】

前記の液晶セル用基板群では当然のこととして、酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜、その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工されている、いわゆる液晶セル構成用ガラス基板または同プラスチック基板が用いられる。

10

#### 【0125】

剛体熱プレスには、枚葉熱プレスまたは多段熱プレスがあり、いずれであってもよい。

#### 【0126】

また、電氣的に接続することが必要な基板に異方導電性ペーストを塗布する方法は、特に限定はなく、例えばスクリーン印刷塗布方法またはディスペンサー塗布方法などで行って良い。また、塗布後は、必要に応じてプレ乾燥しても良い。特に、剛体枚葉熱プレスでもって熱圧着する際は、仮接着性を確保出来る条件として、特に制約するものではないが、好ましくは200乃至250で5秒乃至1分程度接合後、圧を開放して取り出し、引き続き100乃至200未満の加熱オープン中で完全硬化養生させるなどの2段または複数の加熱工程や養生工程を経て接合することができる。

20

ここで、剛体枚葉熱プレスとは、一セット枚づつ接合する仕様の熱プレス機を意味する。

#### 【0127】

##### 【実施例】

以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

例中%、部とはそれぞれ質量%、質量部(重量部)を意味する。また、例中用いる原材料種(略記号)は以下の通りである。

#### 【0128】

##### 試験方法

##### (貯蔵安定性試験)

30

異方導電性ペーストまたは導電性粒子未配合のベースとなるエポキシ樹脂組成物のいずれか100部をポリエチレン製容器に入れ、密封したのち、密封時の20粘度値を100とし、-10/30日経過後の同粘度値の変化率で表す。

：変化率10%未満で、貯蔵安定性が良好

：変化率11から50%であって、貯蔵安定性がやや問題

×：変化率50%を超え、貯蔵安定性不良

#### 【0129】

##### (塗付作業性試験)

氷点下以下のポリエチレン製容器に密封保存された異方導電性ペーストを取り出し、2時間かけて室温25に戻した。その時点の25粘度値を100とし、25で12時間放置後の粘度変化率で表す。

40

：変化率15%未満で、塗付作業性は良好

：変化率16~50%であって、塗付作業性にやや欠ける

×：変化率50%を超え、塗付作業適性に著しく欠ける

#### 【0130】

##### (Bステージ化組成物の80乃至120 E型粘度特性)

各例の異方導電性ペーストを平滑な離型フィルム上に厚さ10乃至50μ厚みで塗布し、80で20分熱処理させて得られたBステージ化組成物塊0.6部をすばやく採取し、E型粘度計にて、80から1/2分で等速昇温させ、120までの温度-粘度曲線を求める。その温度-粘度曲線から、80から100の範囲下の最低粘度(ボトム粘

50



度とも呼ぶ)を読み取る。

× ( - ) : 値が 5 0 P a ・ s 未満

: 5 0 乃至 1 0 0 P a ・ s

: 1 0 1 乃至 5 0 0 P a ・ s

: 5 0 1 乃至 1 0 0 0 0 P a ・ s

× ( + ) 1 0 0 0 0 P a ・ s を越える

#### 【 0 1 3 1 】

( 硬化体の線膨張係数 )

各例の異方導電性ペーストを平滑な離型フィルム上に厚さ 7 0 乃至 1 2 0 μ 厚みで塗布し、8 0 で 2 0 分熱処理後、更に 1 5 0 で 9 0 分熱硬化させて得られた硬化膜の小片 ( 1 5 m m 角 ) を切り出し、該硬化体を 0 から 1 8 0 まで毎分 5 で等速昇温下に T M A 測定する。0 から 8 0 の歪み量を 8 0 で割って 1 当たりの線膨張係数を求める。

10

#### 【 0 1 3 2 】

( 硬化体の熱変形温度 )

各例の異方導電性ペーストを平滑な離型フィルム上に厚さ 7 0 乃至 1 2 0 μ 厚みで塗布し、8 0 で 2 0 分熱処理後、更に 1 5 0 で 9 0 分熱硬化させて得られた硬化膜の小片 ( 1 5 m m 角 ) を切り出し、該硬化体を 4 0 から 1 8 0 まで毎分 5 で等速昇温下に T M A 測定する。歪み量変曲点をその硬化体の熱変形温度 ( T g ) とする。

#### 【 0 1 3 3 】

( 硬化体の吸水率 )

20

各例の異方導電性ペーストを平滑な離型フィルム上に厚さ 7 0 乃至 1 2 0 μ 厚みで塗布し、8 0 で 2 0 分熱処理後、更に 1 5 0 で 9 0 分熱硬化させて得られた硬化膜を 1 0 0 m m 角に切り出し、該硬化体を煮沸水に 3 時間浸漬後の質量増加量を求め、その値を元の質量で割った値に 1 0 0 を乗じた値を吸水率とする。

すなわち、

吸水率 ( % ) = ( 煮沸水浸漬後の質量増加量 / 試験前の質量 ) × 1 0 0 で示す。

#### 【 0 1 3 4 】

( 遊離イオン濃度 )

各例の異方導電性ペースト 1 0 0 質量部と同質量の純水とを室温下に 1 0 分間攪拌接触させてなる組成物のイオン伝導度を測定した。

30

— : 伝導度が 1 m S / m 以下

: 伝導度が 1 . 1 乃至 9 . 9 m S / m

× : 伝導度が 1 0 m S / m 以上

#### 【 0 1 3 5 】

( ゲルタイム試験 )

異方導電性ペーストの 0 . 1 部を 1 5 0 熱板上に乗せ、木製楊枝で攪拌しつつ、糸引き性がなくなるまでに要した時間を求め、その時間を 1 5 0 ゲルタイムとする。

#### 【 0 1 3 6 】

( 加熱接合試験 )

ベース基板は間隔 2 0 ミクロンの櫛状透明電極を持つガラス I T O 基板で、その電極面全体を覆う状態にディスペンサーで平均 2 0 μ m 厚みに異方導電性ペーストを塗布したのち、これに別のもう一枚のベース基板の I T O 電極に対になる位置に直線状に平行する間隔 2 0 ミクロンの I T O 電極が配列されてなる対回路基板を重ねた後、各例に示された条件下の熱プレス硬化工程を経て製造した I T O 複合基板間のセルを位相差顕微鏡を介して肉眼で観察し、樹脂抜けの有無、気泡の有無を観察する。また同セルの異端子間の絶縁特性 ( ペースト硬化体の比抵抗 ) ならびに上下対電極間の導電性を測定する。

40

#### 【 0 1 3 7 】

( セルのくさび引き剥がし試験 )

セルにくさびを打ち込みその時の剥離状態で異方導電性ペーストの接着力を表す。

: 基板が破壊、接着性に優れる

50

：ペーストの凝集破壊を一部伴い、接着性は良好

×：界面剥離を伴う破壊が認められ、接着力に問題がある

【0138】

（異方導電性ペーストのはみ出し汚染性）

接合試験後のセルに於いて、異方導電性ペーストの接着端面ラインからの距離を測定する。

：0.1mm未満の樹脂流れが発生している場合で、はみだし汚染性が無い

：0.2乃至1mmで樹脂流れ汚染が発生している場合で、汚染性が少し見られる

×：1.1mmを超える液流れが有る場合で、汚染性が著しい

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造されたセルを20倍拡大鏡で拡大して肉眼で観察し、接合ラインの乱れの有無、および樹脂抜けの有無を測定する。

【0139】

使用原材料

1. エポキシ樹脂（1）

単官能性エポキシ樹脂として、同質量の純水と1時間接触混合させ分離抽出された抽出水のイオン伝導度（以下、単に抽出水のイオン伝導度と呼ぶ）で0.015mS/mまで精製して成る2-エチルヘキシルモノグリシジルエーテル（略記号；2EHG）、抽出水のイオン伝導度で0.012mS/mまで精製したt-ブチルフェノールモノグリシジルエーテル（略記号；t-BPMG）を用意する。

【0140】

2官能性以上の多価エポキシ樹脂としては以下のものを用いる。

2官能性脂肪族エポキシ樹脂として、抽出水のイオン伝導度で0.02mS/mまで精製した1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルを用いる。

2官能性ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、三井化学製品・商品名「エボミックR-140P」（平均分子量370）、油化シェル製品・商品名「エピコート1001」（平均分子量900）、同・商品名「エピコート1004」（平均分子量1400）を用いる。

2官能性ビスフェノールF型エポキシ樹脂として、大日本インキ製品・商品名「エピクロン830-S」（平均分子量約350～370）を用いる。

2官能性の可撓性液状エポキシ樹脂として、旭電化工業製品・商品名「アデカEP-4000」（分子量4000未満）を使用する。

3官能性ノボラックエポキシ樹脂としては東都化成製品・商品名「エポトートYDCN」（分子量約870～1000）を使用する。

【0141】

2. 熱活性な潜在性エポキシ硬化剤（3）

DSC測定による熱活性温度が73を示したアミンアダクト体-1として富士化成工業製品・商品名フジキュアーFXR-1000〔略号；AD1〕を用いる。

DSC測定による熱活性温度が59を示したアミンアダクト体-2（三井化学製品・Cat-Z-15）〔略号；AD2〕を用いる。

【0142】

また、新規な低温熱活性型潜在性エポキシ硬化剤として、4つ口フラスコ中で窒素ガス存在下に、ノルボルナンジアミン1モルに対しメチルメタクリレート0.98モルを150で3時間付加させて得られた融点55のアダクト固体を得た後、その平均粒子径を3～5μmまで粉碎加工してなるDSC測定による熱活性温度が47を示す、略称：NBDAアダクト型潜在性硬化剤を用意し、使用する。

【0143】

導電性微粒子（5）

積水ファインケミカル社製品・商品名「ミクロパールAU-205」（平均粒子系5μm、最大粒子径6.5μm、最低粒子径4μm）を使用する。

【0144】

10

20

30

40

50

## 無機質充填剤 (6)

略称；無定型シリカ - 1として、日本アエロジル工業製品・商品名「アエロジル # 2 0 0」(一次平均粒子サイズ  $0.08 \mu\text{m}$ ) を使用する。

略称；無定型シリカ - 2として信越化学製品・商品名「MU - 1 2 0」(一次平均粒子サイズ  $0.07 \mu\text{m}$ ) を使用する。

略称；無定型アルミナとして昭和電工製品・商品名「UA - 5 1 0 5」を、酸化チタンとして石原産業製品・商品名「CR - EL」(一次粒子平均サイズ  $1 \mu\text{m}$ ) を使用する。

## 【0145】

また、グラフト化変性アルミナとして以下のものを使用する。

略称；グラフト化変性アルミナ - 1

632.8nm波長のレーザー照射式粒度分布測定法により求めた重量加積曲線から求めた50%平均粒子径で  $0.1 \mu\text{m}$ 、かつ重量加積曲線から求めた99.5%粒子径が  $2 \mu\text{m}$  の無定型の - アルミナを用意した。そしてその無定型 - アルミナ1kgに対し、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン製品・商品名KBM403)30.3gの割合で100 雰囲気下に噴霧処理し、更に80 で48時間グラフト化熟成させて得たものである。なお、グラフト化変性アルミナ - 1の10部をトルエン溶剤100部で5回洗浄後の乾燥試料を磁性ルツボ中で焼くと有機分として1.7%の加熱減量があったことから、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランとしておよそ2.4%がグラフト化している事が判明した。

## 【0146】

略称；グラフト化変性アルミナ - 2

632.8nm波長のレーザー照射式粒度分布測定法により求めた重量加積曲線から求めた50%平均粒子径で  $0.1 \mu\text{m}$ 、かつ重量加積曲線から求めた99.5%粒子径が  $2 \mu\text{m}$  の無定型の - アルミナを用意した。そしてその無定型 - アルミナ1kgに対し、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン製品・商品名KBM403)30.3gの割合でアセトン溶剤存在下に湿潤後、80 真空乾燥器で乾燥し、更に大気圧下80 で48時間グラフト化熟成させて得たものである。なお、グラフト化変性アルミナ - 2の10部をトルエン溶剤100部で5回洗浄後の乾燥試料を磁性ルツボ中で焼くと有機分として1.7%の加熱減量があったことから、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランとしておよそ2.5%がグラフト化していることが判明した。

## 【0147】

## 5. シランカップリング剤 (7)

- グリシジルプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン製品・商品名KBM403)を使用。

## 【0148】

## 6. ゴム状ポリマー微粒子 (2)

ゴム状ポリマー微粒子 (2) は以下に示す合成例1乃至合成例2によって調製したそれぞれの組成物を用いる。

(合成例1)

ゴム状ポリマー微粒子(微架橋型アクリルゴム微粒子；S - 1と略称)含有エポキシ樹脂組成物(a)の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコ中に、2官能性エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂(エピクロン830S・大日本インキ化学工業(株)製)600g、アクリル酸12g、ジメチルエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110 で5時間反応させ二重結合を導入した。次に、ブチルアクリレート350g、グリシジルメタクリレート20g、ジビニルベンゼン1g、アゾビスジメチルバレロニトリル1g、及びアゾビスイソブチロニトリル2gを加え、反応系内に窒素を導入しながら70 で3時間反応させ、更に90 で1時間反応させた。次いで110 の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させ、その硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分

10

20

30

40

50

散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒子径が  $0.05 \mu\text{m}$  の微架橋型アクリルゴム微粒子 (S - 1) が均一に分散したエポキシ樹脂組成物 (a) を得た。なお、モノマー仕込量と残存モノマーとから算出される微架橋型アクリルゴム微粒子 (S - 1) 含有量は 37.9 質量% と判明した。

また、エポキシ樹脂組成物 (a) を TBA にかけて求めた微架橋型アクリルゴム微粒子 (S - 1) の軟化点温度は  $-42$  を示した。

#### 【0149】

##### (合成例2)

シリコン系のゴム状ポリマー微粒子 (架橋型シリコンゴム微粒子; S - 2) 含有エポキシ樹脂組成物 (b) の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた  $2000 \text{ ml}$  の四つ口フラスコを用意し、2官能性エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂 (エピクロン830S・大日本インキ化学工業(株)製)  $600 \text{ g}$ 、アクリル酸  $12 \text{ g}$ 、ジメチルエタノールアミン  $1 \text{ g}$ 、トルエン  $50 \text{ g}$  を加え、空気を導入しながら  $110$  で5時間反応させ、二重結合を導入した。次に、ヒドロキシアクリレート  $5 \text{ g}$ 、ブチルアクリレート  $10 \text{ g}$ 、アゾビスイソブチロニトリル  $1 \text{ g}$  を加え  $70$  で3時間反応させ、更に  $90$  で1時間反応させた。次いで、 $110$  の減圧下で脱トルエンを行った。次に、分子中にメトキシ基を有するシリコン中間体  $70 \text{ g}$ 、ジブチルスズジラウレート  $0.3 \text{ g}$  を加え、 $150$  で1時間反応を行い、生成メタノールを除去するため更に1時間反応を続行した。このグラフト体に常温硬化型2液タイプのシリコンゴムを質量比  $1/1$  で混合したものを  $300 \text{ g}$  加え、2時間反応させ架橋型シリコンゴム微粒子が均一に分散した S - 2 含有エポキシ樹脂組成物 (b) を得た。

#### 【0150】

該組成物 (b) を光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させ、その硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒子径値は、 $1.5 \mu\text{m}$  の架橋型シリコンゴム微粒子 (S - 2) が均一に分散したエポキシ樹脂組成物 (b) と判明した。

なお、仕込量から算出される微架橋型シリコンゴム微粒子 (S - 2) 含有量は  $30.0\%$  である。

また、エポキシ樹脂組成物 (b) を TBA にかけて求めた微架橋型シリコンゴム微粒子 (S - 2) の軟化点温度は  $-65$  を示した。

#### 【0151】

##### 7. 高軟化点ポリマー微粒子 (5)

高軟化点ポリマー微粒子 (5) は以下に示す合成例3乃至合成例5によって調製したそれぞれの組成物を用いる。

##### (合成例3)

高軟化点ポリマー微粒子 (P - 1) の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、還流冷却管を備えた  $2000 \text{ ml}$  の四つ口フラスコにイオン交換水  $420.5 \text{ g}$ 、イタコン酸  $10 \text{ g}$ 、界面活性剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムである(株)花王製品の「ペレックスSS-L」 $2.6 \text{ g}$  を加え、窒素を導入しながら  $70$  まで昇温させた。同温度に達した段階で、過硫酸カリウムの  $1.2 \text{ g}$  をイオン交換水の  $10 \text{ g}$  に溶解させた開始剤水溶液  $11.2 \text{ g}$  を加え、さらに n - ブチルアクリレート  $5 \text{ g}$  とメチルメタクリレート  $5 \text{ g}$  とヒドロキシアクリレート  $0.5 \text{ g}$  からなる混合液を一括添加し、 $70$  で20分間シード重合を行った。そのあと、同温度雰囲気下に、メチルメタクリレート  $339 \text{ g}$  とグリシジルメタクリレート  $20 \text{ g}$  と n - ブチルアクリレート  $40 \text{ g}$  と 1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート  $2 \text{ g}$  との混合モノマー液を、イオン交換水  $160 \text{ g}$  に前記の「ペレックスSS-L」 $1.8 \text{ g}$  含有する水溶液で、機械的に乳化させた乳化液を約4時間かけて連続滴下した。滴下終了後、更に同温度下に1時間残モノマー重合を完結させて、固形分  $39.9$  質量%のエマルジョン溶液 (Em - 1) を得た。なお、引き続き、該 (Em - 1) 溶液を純水を用い限

10

20

30

40

50

外濾過装置に48時間かけて水溶性成分を除去精製した。48時間限外濾過精製時の(E m - 1)のイオン伝導度は0.03 mS/mであった。

【0152】

その限外口過処理後の(E m - 1)エマルション溶液の1,000gを噴霧乾燥器にかけて、0.1%以下の水分含有量からなる高軟化点アクリルポリマー微粒子(P - 1)粉末を388g得た。

なお、(E m - 1)を電子顕微鏡にかけて分散粒子の一次平均粒子サイズを求めた結果、170 nm (0.17 μm)であった。

高軟化点ポリマー微粒子(P - 1)の微架橋度指数は全モノマー中に占める架橋性モノマーの含有比率で表し、0.5質量%の微架橋度を持つものである。

10

高軟化点ポリマー微粒子(P - 1)のゲル分率は99.9%であった。

また、その熱溶融フィルムを用いてTBA測定から求められた高軟化点ポリマー微粒子(P - 1)の軟化点温度は80 であった。

【0153】

(合成例4)

高軟化点ポリマー微粒子(P - 2)の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、還流冷却管を備えた2000 mlの四つ口フラスコにイオン交換水420.5 g、14%アンモニア水1.5 g、ステアリルメタクリレート0.07モル%と質量平均分子量が230のポリエチレングリコールモノメチルエーテルモノメタクリレート0.1モル%、アクリル酸0.85モル%からなる質量平均分子量3,100の水溶性ポリマー50質量%水溶液6gを加え、窒素を導入しながら70 まで昇温させた。同温度に達した段階で、4,4 - アゾビス(4 - シアノ琥珀酸)1gを60 のイオン交換水の10gに溶解させた開始剤水溶液11gを加え、さらにn - ブチルアクリレート2.5gとメチルメタクリレート2.5gとヒドロキシエチルメタクリレート0.3gからなる混合液を一括添加し、70 で20分間シード重合を行った。そのあと、同温度雰囲気下に、アクリロニトリル5gとスチレン1gとメチルメタクリレート332gとグリシジルメタクリレート40gとn - ブチルアクリレート20gと1,4 - テトラメチレンジオールジメタクリレート3gとの混合モノマー液をイオン交換水160gに前記のアンモニア水で中和してなる水溶性ポリマーの50質量%水溶液3.5gを含有する水溶液で、機械的に乳化させた乳化液を約4時間かけて連続滴下した。滴下終了後、更に同

20

30

温度下に1時間残モノマー重合を完結させて、固形分39.2重量%のエマルション溶液(E m - 2)を得た。

その(E m - 2)エマルション溶液の1,000gを純水を用い限外口過装置に24時間かけて水溶性成分を除去精製した。24時間後の(E m - 2)のイオン伝導度は0.02 S/mであった。

【0154】

その限外口過処理後の(E m - 2)エマルション溶液を噴霧乾燥器にかけて、0.1%以下の水分含有量からなる軟化点76 の高軟化点ポリマー微粒子(P - 2)粉末380gを得た。

なお、(E m - 2)をレーザー照射型粒子径測定器にかけて分散粒子の一次平均粒子サイズを求めた結果、290 nm (0.29 μm)であった。

40

高軟化点ポリマー微粒子(P - 2)の微架橋度指数は全モノマー中に占める架橋性モノマーの含有比率で表し、0.7重量%の微架橋度を持つものである。

また、高軟化点ポリマー微粒子(P - 2)のメチルカルビトール溶解液からの分率は99.8%であった。

【0155】

(合成例5)

高軟化点ポリマー微粒子(P - 3)の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、還流冷却管を備えた2000 mlの四つ口フラスコにイオン交換水420.5 g、イタコン酸10g、界面活性剤としてアルキルジフェニルエー

50

ルジスルホン酸ナトリウムである(株)花王製品の「ペレックスSS-L」0.5gとノニオン性の反応性界面活性剤として公知の第一工業製薬社製品・商品名「アクアロンRN-20」2gを加え、窒素を導入しながら70℃まで昇温させた。同温度に達した段階で、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]の1gをイオン交換水の10gに溶解させた開始剤水溶液11gを加え、さらにn-ブチルアクリレート10gとメチルメタクリレート10gとヒドロキシエチルメタクリレート1gからなる混合液を一括添加し、70℃で30分間シード重合を行った。そのあと、同温度雰囲気下に、メチルメタクリレート339gとグリシジルメタクリレート20gとn-ブチルアクリレート40gと1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート2gとの混合モノマー液をイオン交換水160gに前記の「ペレックスSS-L」0.5gと前記の「アクアロンRN-20」1.5gとを含有する水溶液で、機械的に乳化させた乳化液を約4時間かけて連続滴下した。滴下終了後、更に同温度下に1時間残モノマー重合を完結させて、固形分39.5重量%のエマルション溶液(Em-3)を得た。

10

#### 【0156】

その(Em-3)エマルション溶液の1,000gを純水を用い限外口過装置に72時間かけて水溶性成分を除去精製した。72時間後の(Em-3)のイオン伝導度は0.04S/mであった。その限外口過処理後の(Em-3)エマルション溶液を凍結乾燥器にかけて、0.14%の水分含有量からなる軟化点83℃の高軟化点ポリマー微粒子(P-3)粉末390gを得た。

なお、高軟化点ポリマー微粒子(P-3)を電子顕微鏡観察で一次分散粒子の最大粒子サイズを求めた結果、1.1μmであった。

20

#### 【0157】

##### 8. 低軟化点ポリマー微粒子

比較の為の低軟化点ポリマー微粒子は以下に示す比較合成例1にて調製した組成物を用いる。

##### (比較合成例1)

低軟化点ポリマー微粒子(Q-1)の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、還流冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコにイオン交換水420.5g、イタコン酸10g、界面活性剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムである(株)花王製品の「ペレックスSS-L」2.5gを加え、窒素を導入しながら70℃まで昇温させた。同温度に達した段階で、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]1gをイオン交換水10gに溶解させた開始剤水溶液11gを加え、さらにn-ブチルアクリレート10gとメチルメタクリレート10gとヒドロキシエチルメタクリレート1gからなる混合液を一括添加し、70℃で30分間シード重合を行った。そのあと、同温度雰囲気下に、メチルメタクリレート210gとグリシジルメタクリレート17gとn-ブチルアクリレート150gと1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート5gとの混合モノマー液をイオン交換水160gに前記の「ペレックスSS-L」2gを含有する水溶液で、機械的に乳化させた乳化液を約4時間かけて連続滴下した。滴下終了後、更に同温度下に1時間残モノマー重合を完結させて、固形分39.5重量%のエマルション溶液(Em-4)を得た。

30

40

その(Em-4)エマルション溶液の1,000gを純水を用い限外口過装置に48時間かけて水溶性成分を除去精製した。48時間後の(Em-4)のイオン伝導度は0.03S/mである。

#### 【0158】

その限外口過処理後の(Em-4)エマルション溶液を凍結乾燥器にかけて、0.14%の水分含有量からなる軟化点温度が約45℃の低軟化点ポリマー微粒子(Q-1)粉末387gを得た。

なお、(Q-1)を電子顕微鏡観察で一次分散粒子の最大粒子サイズを求めた結果、0.2μmである。

50

## 【0159】

## 実施例 1

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂として「エピクロン EP - 1004」30部を1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル20部で溶解した液に、更に、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂として「エピクロン 830S」31.6部、平均粒子径が0.05  $\mu\text{m}$  の微架橋型アクリルゴム微粒子 (S - 1) が均一に分散したエポキシ樹脂組成物 (a) 40部、熱活性な潜在性エポキシ硬化剤として「フジキュアー FXR - 1030」30部、Cat - Z - 15 の10部、無定型シリカ - 2 の2部、グラフト化変性アルミナ - 2 の8部、高軟化点ポリマー微粒子 (P - 1) 18部、シランカップリング剤 KBM 403 の0.4部とを加え、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5  $\mu\text{m}$  以下になるまで混練した樹脂組成物190部に対し、「マイクロパール AU - 205」10部を添加し、気泡が入らない程度に混練し、更に60 で熱処理して、E 型粘度計による25

10

初期粘度が2500 Pa $\cdot$ s に達するまで変性し、その後直ちに冷却し、更に室温下に真空脱泡処理して異方導電性ペースト (ACP - 1) を得た。

異方導電性ペースト (ACP - 1) は、一分子中に平均2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量として53%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が7.8%、無機質充填剤含有量が5%、高軟化点ポリマー微粒子含有量が9%、シランカップリング剤含有量が0.2%、潜在性エポキシ硬化剤含有量20%、導電無性粒子含有量5質量% (4容積%) とからなる無溶剤型の異方導電性ペーストである。

## 【0160】

20

異方導電性ペースト (ACP - 1) の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果および150 ゲルタイム特性、遊離イオン濃度測定結果等をそれぞれ表1に示した。また、B ステージ化組成物の80乃至120 E 型粘度特性、該硬化体の線膨張係数、Tg、吸水率特性も合わせて表1に記載した。

ACP - 1 の DSC による反応開始温度は63、Top 温度は133 であった。

ACP - 1 を用い、被接着体の材料温度がおよそ熱圧開始から10秒後には120 に達する様にシリコンゴムシートを介して、190 熱プレスによる圧締圧0.03 MPa /  $\text{cm}^2$ 、30秒の加熱接合試験を5回繰り返し実施した。その結果を併せて表1に記載した。

## 【0161】

30

## 実施例 2

実施例1に於いて、高軟化点ポリマー微粒子 (P - 1) に替えて高軟化点ポリマー微粒子 (P - 2) を同部とした以外は、同様にして25 初期粘度が4000 Pa $\cdot$ s の異方導電性ペースト (ACP - 2) を得た。

異方導電性ペースト (ACP - 2) は、一分子中に平均2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量として53%、ゴム状ポリマー微粒子含有量7.8%、無機質充填剤含有量5%、高軟化点ポリマー微粒子含有量9%、シランカップリング剤含有量0.2%、潜在性エポキシ硬化剤含有量20%、導電無性粒子含有量5質量% (4容積%) とからなる無溶剤型の異方導電性ペーストである。

## 【0162】

40

異方導電性ペースト (ACP - 2) の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果および150 ゲルタイム特性、遊離イオン濃度測定結果等をそれぞれ表1に示した。また、B ステージ化組成物の80乃至120 E 型粘度特性、該硬化体の線膨張係数、Tg、吸水率特性も合わせて表1に記載した。

ACP - 2 の DCS による反応開始温度は63.5、Top 温度は135 であった。

ACP - 2 を用い、被接着体の材料温度がおよそ熱圧開始から10秒後には130 に達する様にシリコンゴムシートを介して190 熱プレスによる圧締圧0.03 MPa /  $\text{cm}^2$ 、30秒間の加熱接合試験を5回繰り返し実施した。その結果を併せて表1に記載した。

## 【0163】

50

## 実施例 3

ノボラックエポキシ樹脂である「エポトートYDCN」10部と「エピコートEP-1004」30部とを、2EHGの10部、t-BPMGの10部、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルの10部に溶解し、その液に、平均粒子径が $1.5\mu\text{m}$ の微架橋型シリコンゴム微粒子(S-2)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(b)24.8部、潜在性エポキシ硬化剤としてNBDAアダクト変性潜在性硬化剤64部、無定型シリカ-1の2部、グラフト化変性アルミナ-1の18部、高軟化点ポリマー微粒子(P-3)7部、シランカップリング剤KBM403の0.2部とを加え、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が $5\mu\text{m}$ 以下になるまで混練して、その樹脂組成物の186部と「ミクロパールAU-205」14部を添加し、気泡が入らない程度に混練し、更に60で熱処理して、E型粘度計による25初期粘度が $2500\text{Pa}\cdot\text{s}$ に達した時点で、急冷却させ、更に室温下に真空脱泡処理して異方導電性ペースト(ACP-3)を得た。

異方導電性ペースト(ACP-3)は、一分子中に平均1.7ケのエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量として43.7%、ゴム状ポリマー微粒子含有量3.7%、無機質充填剤含有量10%、高軟化点ポリマー微粒子含有量3.5%、シランカップリング剤含有量0.1%、潜在性エポキシ硬化剤含有量32%、導電無性粒子含有量7質量%(5.5体積%)とからなる無溶剤型の異方導電性ペーストである。

## 【0164】

異方導電性ペースト(ACP-3)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果および150ゲルタイム特性、遊離イオン濃度測定結果等をそれぞれ表1に示した。また、Bステージ化組成物の80乃至120E型粘度特性、該硬化体の線膨張係数、Tg、吸水率特性も合わせて表1に記載した。

ACP-3のDSCによる反応開始温度は47、Top温度は111であった。

ACP-3を用い、被接着体の材料温度がおおよそ熱圧開始から10秒後には130に達する様にシリコンゴムシートを介して、200熱プレスによる圧締圧 $0.03\text{MPa}/\text{cm}^2$ 、30秒間の加熱接合試験を5回繰り返し実施した。その結果を併せて表1に記載した。

## 【0165】

## 実施例 4

ビスフェノールA型エポキシ樹脂である「エピコートEP-1001」50部を、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル20部に溶解し、その液に、可撓性エポキシ樹脂として「アデカ4000」20部、平均粒子径が $1.5\mu\text{m}$ の微架橋型シリコンゴム微粒子(S-2)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(b)25部、潜在性エポキシ硬化剤としてNBDAアダクト変性潜在性硬化剤60部、Cat-Z-15の20部、高軟化点ポリマー微粒子(P-3)10部とを加え、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が $5\mu\text{m}$ 以下になるまで混練しその樹脂組成物190部と「ミクロパールAU-205」10部を添加して、気泡が入らない程度に混練し、更に40で熱処理し、E型粘度計による25初期粘度が $4500\text{Pa}\cdot\text{s}$ に達した時点で、急冷却させ、更に室温下に真空脱泡処理して異方導電性ペースト(ACP-4)を得た。

異方導電性ペースト(ACP-4)は、一分子中に平均2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量として46.25%、ゴム状ポリマー微粒子含有量3.75%、高軟化点ポリマー微粒子含有量5%、潜在性エポキシ硬化剤含有量40%、導電無性粒子含有量5質量%(4容積%)とからなる無溶剤型の異方導電性ペーストである。

## 【0166】

異方導電性ペースト(ACP-4)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果および150ゲルタイム特性、遊離イオン濃度測定結果等をそれぞれ表1に示した。また、Bステージ化組成物の80乃至120E型粘度特性、該硬化体の線膨張係数、Tg、吸水率特性も合わせて表1に記載した。

ACP-4のDSCによる反応開始温度は45、Top温度は98であった。



ACP-4を用い、実施例1と同様、シリコンゴムシートを介して190℃熱プレスによる圧縮圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、30秒間の加熱接合試験を5回繰り返し実施した。その結果を併せて表1に記載した。

#### 【0167】

##### 実施例5

ビスフェノールA型エポキシ樹脂である「エピコートEP-1004」25部とノボラック型エポキシ樹脂「YDCN」の25部を、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル20部に溶解し、その液に、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂として「エピクロン830S」20部、平均粒子径が0.05μmの微架橋型アクリルゴム微粒子(S-1)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(a)40部、Cat-Z-15の30部、高軟化点ポリマー微粒子(P-2)18部、無定型シリカ-2の2部、グラフト変性アルミナ-2の10部とを加え、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練して、その樹脂組成物の190部と「ミクロパールAU-205」10部を添加し、気泡が入らない程度に混練して、E型粘度計による25℃初期粘度が500~700Pa・sの異方導電性ペースト(ACP-5)を得た。

異方導電性ペースト(ACP-5)は、一分子中に平均2.3個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量として57.7%、ゴム状ポリマー微粒子含有量7.3%、高軟化点ポリマー微粒子含有量9%、潜在性エポキシ硬化剤含有量15%、無機質充填剤含有量6%、導電無性粒子含有量5質量%(4容積%)とからなる無溶剤型の異方導電性ペーストである。

#### 【0168】

異方導電性ペースト(ACP-5)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果および150℃ゲルタイム特性、遊離イオン濃度特性測定等をそれぞれ表1に示した。また、Bステージ化組成物の80乃至120℃E型粘度特性、該硬化体の線膨張係数、Tg、吸水率特性も合わせて表1に記載した。

ACP-5のDCSによる反応開始温度は76℃、Top温度は124℃であった。

ACP-5を用い、実施例1と同様、シリコンゴムシートを介して190℃熱プレスによる圧縮圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、30秒間の加熱接合試験を5回繰り返し実施した。その結果を併せて表1に記載した。

#### 【0169】

##### 比較例1

実施例1に於いて、ビスフェノールF型エポキシ樹脂「エピクロン830S」31.6部の代わりにビスフェノールF型エポキシ樹脂「エピクロン830」31.6部、グラフト化変性アルミナ-2の8部に替えて無定形アルミナ8部とし、かつ高軟化点ポリマー微粒子(P-1)を含まない以外は、同様にして比較・異方導電性ペースト(ACP-B1)を調製した。

異方導電性ペースト(ACP-B1)は、一分子中に平均2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量として58.2%、ゴム状ポリマー微粒子含有量8.57%、無機質充填剤含有量5.49%、シランカップリング剤含有量0.22%、潜在性エポキシ硬化剤含有量21.98%、導電無性粒子含有量5.5質量%(4.5容積%)とからなる無溶剤型の異方導電性ペーストである。

#### 【0170】

異方導電性ペースト(ACP-B1)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果および150℃ゲルタイム特性、遊離イオン濃度測定結果等をそれぞれ表1に示した。また、Bステージ化組成物の80乃至120℃E型粘度特性、該硬化体の線膨張係数、Tg、吸水率特性も合わせて表1に記載した。

ACP-B1のDCSによる反応開始温度は63.5℃、Top温度は133℃であった。

ACP-B1を用い、被接着体の材料温度がおよそ熱圧開始から10秒後には120℃に達する様にシリコンゴムシートを介して、190℃熱プレスによる圧縮圧0.03MPa

10

20

30

40

50

$/\text{cm}^2$  , 30 秒の加熱接合試験を5回繰り返し実施した。その結果を併せて表1に記載した。

#### 【0171】

##### 比較例2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂として「エピクロンEP-1004」30部を1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル20部で溶解した液に、更に、未精製の汎用ビスフェノールF型エポキシ樹脂として「エピクロン830」の1.6部、熱活性な潜在性エポキシ硬化剤として「フジキュア-FXR-1030」30部、Cat-Z-15の10部、無定型シリカ-2の2部、無定型アルミナ-1の8部、高軟化点ポリマー微粒子(P-1)58部、シランカップリング剤KBM403の0.4部とを加え、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 $\mu\text{m}$ 以下になるまで混練した樹脂組成物の190部に対し、「マイクロパールAU-205」の10部を添加し、気泡が入らない程度に混練して、真空脱泡処理してなる比較・異方導電性ペースト(ACP-B2)を得た。

異方導電性ペースト(ACP-B2)は、一分子中に平均2ケのエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量として40.8%、ゴム状ポリマー微粒子含有量0%、無機質充填剤含有量5%、低軟化点ポリマー微粒子含有量29%、潜在性エポキシ硬化剤含有量20%、シランカップリング剤含有量0.2%、導電無性粒子含有量5質量%(4容積%)とからなる無溶剤型の異方導電性ペーストである。

#### 【0172】

異方導電性ペースト(ACP-B2)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果および150 $\mu\text{m}$ ゲルタイム特性をそれぞれ表1に示した。

ACP-B2のDCSによる反応開始温度は69 $^{\circ}\text{C}$ 、Top温度は138 $^{\circ}\text{C}$ であった。

ACP-B2を用い、被接着体の材料温度がおよそ熱圧開始から10秒後には120 $^{\circ}\text{C}$ に達する様にシリコンゴムシートを介して、190 $^{\circ}\text{C}$ 熱プレスによる圧縮圧0.03MPa/ $\text{cm}^2$  , 30秒の加熱接合試験を5回繰り返し実施した。その結果を併せて表1に記載した。

#### 【0173】

##### 比較例3

実施例1に於いて高軟化点ポリマー微粒子(P-1)に替えて低軟化点ポリマー微粒子(Q-1)同部に替えた以外は、同様にして比較・異方導電性ペースト(ACP-B3)を製造した。

異方導電性ペースト(ACP-B3)の25 $^{\circ}\text{C}$ の粘度は安定せず、経時変化が激しく認められた。同温度の12時間経過後の粘度は3倍を越す粘度変化を呈した。よって該比較・異方導電性ペースト(ACP-B3)は塗布作業安定性に欠けるものであり、その後の熱圧接合試験には供しなかった。

#### 【0174】

##### 【表1】

| 例番号                                   | 実施例 1          | 実施例 2          | 実施例 3          | 実施例 4          | 実施例 5          | 比較例 1            | 比較例 2              | 比較例 3  |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|--------------------|--------|
| 項目                                    | ACP-1          | ACP-2          | ACP-3          | ACP-4          | ACP-5          | ACP-B1           | ACP-B2             | ACP-B3 |
| 異方導電性ペースト                             | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○                | △                  | ×      |
| 貯蔵安定性試験                               | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○                | ○                  | ×      |
| 塗付作業性試験                               | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | △                | △                  | —      |
| 遊離イオン濃度特性                             | 16秒            | 16秒            | 23秒            | 19秒            | 13秒            | 25秒              | 18秒                | 未実施    |
| 150℃ゲルタイム                             | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ×                | ○                  | 未実施    |
| 仮接着性                                  | 1.8            | 1.9            | 1.7            | 1.7            | 1.9            | 2.2              | 2.5                | —      |
| 硬化体の吸水率(%)                            | 8.5            | 8.7            | 9.4            | 9.9            | 8.2            | 11               | 13                 | —      |
| 線膨張係数<br>( $\times 10^{-5}$ mm/mm/°C) | 124            | 122            | 107            | 101            | 131            | 125              | 103                | —      |
| 熱変形温度Tg                               | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ×                | ◎                  | —      |
| Bステージ化物の80乃至<br>100℃粘度特性              | なし             | なし             | なし             | なし             | なし             | あり               | なし                 | —      |
| 熱圧接合試験                                | なし             | なし             | なし             | なし             | なし             | あり               | なし                 | —      |
| 樹脂抜けの有無                               | なし             | なし             | なし             | なし             | なし             | あり               | なし                 | —      |
| 気泡の発生の有無                              | なし             | なし             | なし             | なし             | なし             | あり               | なし                 | —      |
| 異方導電特性                                | $>10^{12}$     | $>10^{12}$     | $>10^{12}$     | $>10^{12}$     | $>10^{12}$     | シフトあり            | $>10^{12}$         | —      |
| 左右電極間絶縁性 $\Omega\cdot\text{cm}$       | $4\sim5\Omega$ | $3\sim4\Omega$ | $2\sim3\Omega$ | $4\sim5\Omega$ | $4\sim5\Omega$ | $5\sim500\Omega$ | $50\sim1500\Omega$ | —      |
| 上下電極間導電性                              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ×                | ×                  | —      |
| 再現性の良否(*1)                            | ◎              | ◎              | ○              | ◎              | ○              | ○                | △                  | —      |
| 剥離試験                                  | ◎              | ◎              | ○              | ◎              | ○              | ○                | ○                  | —      |
| はみ出し性評価                               | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ×                | ○                  | —      |

\*1 (再現性の良否) : 5回の繰り返し試験ならびに同一セルにおける異方導電性抵抗値のバラツキの有無を記号で表し、記号○は再現性に優れており、基板間ならびに上下電極間のすべてで異常のないことを意味する。また、記号×はセル間で測定値のバラツキが大きい結果を得たことを意味する。

#### 【0175】

#### 【発明の効果】

本発明の異方導電性ペーストは、1液型においても剛体熱プレス加熱接着方式に適合し、かつその一次硬化接着信頼性が高く、その硬化体の熱変形温度は100以上と高く、滲み出しや樹脂抜けを著しく低減又は実質的に回避することができる。また、その硬化体は、低吸水性に優れ、低い線膨張係数特性を示し、寸法安定性にも優れる。さらに、貯蔵安定性ならびに塗布作業性に優れるため長期間保存でき、その操作も簡便である。そのため、本発明の異方性導電ペーストにより得られる電気回路は、電気接続抵抗が低く、高温時においても接着耐久性に優れるので、高温多湿環境下で長時間その値を安定確保

させることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 北村 正  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

審査官 三谷 祥子

(56)参考文献 国際公開第00/009623(WO,A1)  
特開2000-219865(JP,A)  
特開2000-021236(JP,A)  
特開平11-228925(JP,A)  
特開平08-295854(JP,A)  
特開平08-176408(JP,A)  
特開平06-052715(JP,A)  
特開平03-029207(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C08L,C08K,C09J,C08G