(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3652698号
(P3652698)
(45)発行日　平成17年5月25日(2005.5.25)　(24)登録日　平成17年3月4日(2005.3.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C09J 9/02	C09J 9/02
C09J 163/00	C09J 163/00
C09J 201/00	C09J 201/00
// C08G 59/40	C08G 59/40
C08G 59/68	C08G 59/68

請求項の数 8　(全 27 頁)

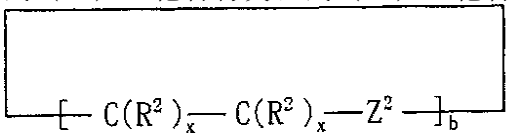
(21)出願番号　特願平7-501767
(86)(22)出願日　平成6年5月2日(1994.5.2)
(65)公表番号　特表平8-511570
(43)公表日　平成8年12月3日(1996.12.3)
(86)国際出願番号　PCT/US1994/004828
(87)国際公開番号　WO1994/029397
(87)国際公開日　平成6年12月22日(1994.12.22)
審査請求日　平成13年5月2日(2001.5.2)
(31)優先権主張番号　08/078,740
(32)優先日　平成5年6月16日(1993.6.16)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
ミネソタ　マイニング　アンド　マニュファクチャリング　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター（番地なし）
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　小川　泰二郎
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

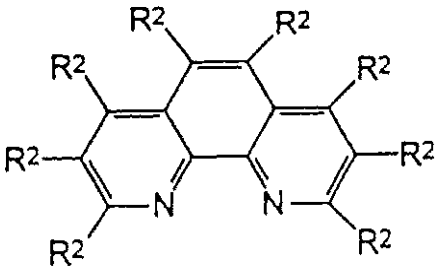
最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性接着剤組成物

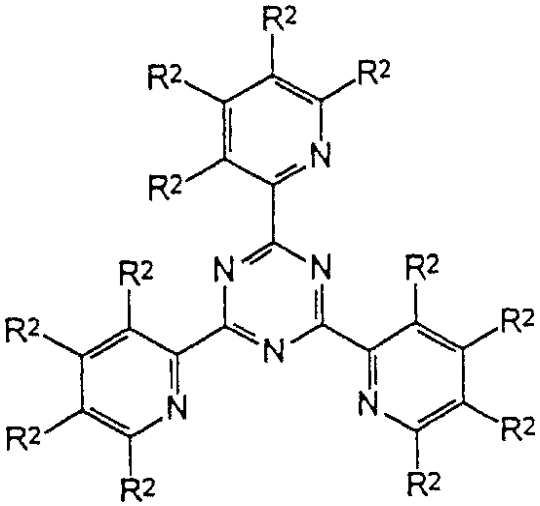
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
次のものを含む異方導電性接着剤硬化性組成物：
（ａ）少なくとも１つのカチオン硬化性エポキシ樹脂；
（ｂ）求核性官能基も、金属錯体形成性官能基も本質的にない少なくとも１つの熱可塑性樹脂；
（ｃ）次のものを含む多成分熱開始剤：
（１）少なくとも１つの有機金属錯体カチオンの塩であって、ここに前記有機金属カチオンは、ベンゼン核又はシクロペンタジエニル核をベースとする置換された又は置換されていない芳香族化合物の種類から選ばれ、アニオンは$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_6H_5SO_3^-$、ｐ－トルエンスルホン酸根、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸根及び関連する異性体、並びにBF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、SbF_5OH^-、SbF_6^-、及び$CF_3SO_3^-$からなる群から選ばれる金属又はメタロイドのハロゲン含有錯体アニオン、から選ばれるもの；
（２）少なくとも１つの安定化添加剤であって、この添加剤が式（１）の大環状化合物、式（２）の化合物又は式（３）の化合物である、



(1)



(2)



(3)

（ここに、Z^2は－Ｏ－、－Ｓ－及び－NH－からなる群より独立に選ばれる２価の基であり；
各R^2は独立に水素又はR^1であることができ、このR^1は独立にC_1～C_{10}のアルキル基、若しくは１～４個の縮合した若しくは非縮合の芳香環の基又はアルキレン（炭素原子数３～10）又はフェニレン成分から選ばれた２価の基、から選ばれることができ、更に、２つのR^2は相互に炭素原子数３～10の環状構造を形成し得；前記炭素原子は、10迄の別々のカートネートされていないＯ、Ｓ及びＮから選ばれるヘテロ原子で遮られていてもよく；
ｘは１又は２であり；そして
ｂは３～10の整数である）；
（３）少なくとも１つの酸発生性エステル；
（ｄ）複数の導電性粒子；及び
（ｅ）任意の、少なくとも１つのシランカップリング剤。
【請求項２】
前記有機金属錯体カチオンの塩が次の式で示される請求の範囲１の組成物：
$〔(L^1)_m(L^2)_pM〕^{+q}X_n$
（ここに、MはCr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、及びOsを含む群れから選ばれ；
L^1は置換された及び非置換のベンゼン化合物並びに置換された及び非置換の複素環式ベンゼン化合物から選ぶことができるπ－電子を供与し、Mの原子価殻に６つのπ－電子を供与することのできる配位子を表し；
L^2は置換された及び非置換のシクロペンタジエニルアニオンから選ぶことができるπ－電子を供与し、Mの原子価殻に６つのπ－電子を供与することのできる配位子を表し；
ｍ及びｐは０又は２の値を有する整数であり、ｍが２に等しいときは、各L^1は同じ又は異なる配位子であり、ｐは０に等しく;pが２に等しいときは、各L^2は同じ又は異なる配位子であり、ｍは０に等しく（但し、（ｍ＋ｐ）の合計は２に等しく；
ｑは１又は２の値を有する整数であって、この錯体カチオンの残留電荷であり；
Ｘは、$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_6H_5SO_3^-$、ｐ－トルエンスルホン酸根、ｐ－クロロベンゼンス

ルホン酸根及び関連する異性体からなる群から選ばれる有機スルホン酸根アニオン、並びにBF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、SbF_5OH^-、SbF_6^-、及び$CF_3SO_3^-$からなる群から選ばれる金属又はメタロイドのハロゲン含有錯体アニオン、から選ばれるアニオンであり；そして
ｎは１又は２の値を有する整数であり、錯体カチオン上の電荷ｑを中和するのに必要な錯体アニオンの数である。）
【請求項３】
前記有機金属錯体カチオンの塩が、ヘキサフルオロアンチモン酸ビス－（η^6－メジチレン）鉄（２＋）である請求の範囲１の組成物。
【請求項４】
前記安定化添加剤が置換された及び置換されていないフェナントロリン化合物であり、ここに前記置換基は炭素原子数１～20のアルキル基である、請求の範囲１の組成物。
【請求項５】
前記安定化添加剤が1,10－フェナントロリンである請求の範囲１の組成物。
【請求項６】
前記酸発生性エステルが、シュウ酸－ｔ－アミル又はシュウ酸－ｔ－ブチルである請求の範囲１の組成物。
【請求項７】
前記組成物が、更に、少なくとも１つのアルコール含有物質を含む請求の範囲１の組成物。
【請求項８】
次のステップを含む異方導電性接着剤相互接続を行う方法：
（ａ）請求の範囲１～７のいずれか１項記載の異方導電性接着剤硬化性組成物を用意し：
（ｂ）前記組成物をカチオン硬化するに充分な熱を加える。
【発明の詳細な説明】
技術分野
本発明は、接着剤組成物、より詳しくは可撓性印刷回路を平たいパネルディスプレーに接続するに有用な異方導電性接着剤組成物に関する。
発明の背景
２つの部品の間の、しばしば非常に接近した多重の分離した電気接続を確立する能力を有する接着剤は、一般に「異方導電性接着剤（anisotropically conductive adhesive）」又は「ｚ－軸接着剤」と呼ばれる。この種の材料の典型的な使用は、可撓性印刷回路と平坦なパネルディスプレーの間の接続を提供することである。
幾つかの性能及び取扱い特性がｚ－軸接着剤に必要とされる。性能に関しては、高い集積度の電気的接続を確立し維持する能力が最も大きな需要を持っている。一般に、これは、前記接着剤が比較的高い弾性率及び良好な耐クリープ性を、高い温度及び湿度においても持っていなければならないことを意味している。加えて、接続されるべき両方の基体への良好な接着性は、製品組み立ての間の良好な作業強度を与えるだけでなく、接続の全体的な破壊へ導きうる極端な環境への暴露の間、剥離を防ぐためにも必須である。
取扱い特性については、必要な接合時間、接合温度及び接合圧力によって規定される接合プロセスの厳しさが最も重要である。一般に、加工温度はその場合に良好な相互接続の結合性が必要とされる最高の温度を超えなければならない。しかしながら、基体又は何であれ隣接する部品の損傷の可能性を回避するために、最高試験温度と加工温度との間のギャップを最小にできる材料を開発することが望まれる。ポリイミド以外のベースフィルムを使用する可撓性印刷回路の使用を求める用途において、この関係は特に重要になっている。どんどん多くなる用途において、120～130℃より高い接合温度に耐えられない基体が開発されてきている。従って、最高試験温度よりもわずかに高い温度で接合できる材料に対する需要がある。
開発されるべき第１のｚ－軸接着剤の幾つかは、簡単な非反応性ホットメルト型組成物、例えばスチレン－ブタジエン－スチレンブロックコポリマーを利用した。これらの材料は無期限の保存寿命、迅速な加工及び容易な再加工の便宜を提供した。しかしながら、これ

らの材料の相当な欠陥は、それらが高い温度と湿度での老化にたいして抵抗性が幾分貧弱であったことである。これらの物質のために必要な150℃の接合温度は、全ての用途についてではないが、ものによっては充分ひかえめであり、殆どの用途についての相互接続安定性はぎりぎり125℃であった。

ｚ－軸接着剤の用途が発展するに従って、信頼性に対する必要性が高まった。それ故、改善された耐熱性を提供するために、架橋性接着剤組成物を開発することが必要になった。これに対する挑戦の結果、ホットメルト材料の便利な取扱い性を犠牲にすることのない硬化性組成物を提供するようになった。この種の第２世代の材料の例はJP1－113479、に記載されており、これはエポキシで変性されたイミダゾール促進剤と熱可塑性成分を利用する。この種の配合物は室温で６か月までの保存安定性を示すことが述べられているが、接合温度は少なくとも170℃が必要である。この種の材料の他の類似の例は米国特許No.5001542に記載されており、これはマイクロカプセル化した促進剤の使用を記載している。再び、少なくとも170℃の接合温度を必要とする変性されたイミダゾールが促進剤として使用された。上記両方の例はエポキシ－エポキシ単独重合を触媒する促進剤に依存する。同じ種類の材料について、シアネートエステルをベースとする組成物が米国特許No.5143785に記載されているが、これらの材料も170℃より高い硬化を必要とする。

発明の要約

本発明の１つの態様は、次のものを含む配合物から調製される異方導電性接着剤組成物を提供する：

（ａ）少なくとも１つのカチオン硬化性エポキシモノマー；

（ｂ）アミン、アミド、ニトリル、硫黄、又は燐官能基のような求核性基も、カルボン酸、スルフォン酸のような金属錯体形成性基も本質的にない少なくとも１つの熱可塑性オリゴマー樹脂又はポリマー樹脂；

（ｃ）任意の、アルコール含有金属；

（ｄ）次のものを含む多成分熱開始剤：

（１）少なくとも１つの有機金属カチオンの塩であって、ここに前記有機金属カチオンは、ベンゼン核又はシクロペンタジエニル核をベースとする置換された又は置換されていない芳香族化合物の種類から選ばれ、前記金属原子は遷移金属原子であり、アニオンはテトラフルオロホウ酸根（tetrafluoroborate）、ヘキサフルオロ硫酸根、ヘキサフルオロ砒酸根、ヒドロキシペンタフルオロアンチモン酸根、トリフルオロメタンスルホン酸根、又はヘキサフロオロアンチモン酸根であるもの；

（２）少なくとも１つの安定化添加剤；及び

（３）少なくとも１つの硬化速度向上剤；

（ｅ）複数の導電性粒子；

（ｆ）任意の、少なくとも１つのシランカップリング剤；並びに

（ｇ）任意の、追加の補助剤。

他の態様において、本発明は次のステップを含む異方導電性接着剤相互接続を作るための方法を提供する：

（ａ）上述の熱カチオン硬化性接着剤組成物を用意し、そして

（ｂ）前記組成物をカチオン硬化させるために充分な熱を加えること。

更に他の態様において、本発明はその少なくとも１つの表面に本発明の異方導電性接着剤組成物の層を有する基体を有する部品を提供する。この物品は次のステップを含む方法によって調製される：

（ａ）基体を準備し；

（ｂ）前記基体の少なくとも１つの表面を、少なくとも１つのエポキシモノマー、任意の補助剤、並びに有機金属錯体カチオンの塩、安定化添加剤及び硬化速度向上剤を含む多成分熱開始剤系のカチオン重合性組成物で被覆し；そして

（ｃ）前記組成物を硬化させるに充分な熱を加えること。

有利には、本発明の異方導電性接着剤組成物は相対する電極や回路トレース（circuit traces）の間の電気伝導を提供するが、隣接する電極又は回路トレースの間の横方向の電

気絶縁を維持する。
有利には、本発明の接着剤硬化の化学的作用は、当技術分野で公知の導電性接着剤に比較して保存安定性及び周囲との接触安定性において殆ど何らの妥協もせずに、加工温度を大幅に引き下げる。本発明の接着剤は非粘着性又は低粘着性を有する可撓性乾燥フィルムに調製することができ、また廃棄可能なキャリヤーフィルム、例えば剥離ライナー上に設けることができる。この導電性接着剤は、本発明の異方導電性接着剤が170～180℃ではなく、120～125℃の温度で硬化性であることを除いて、当技術分野で記載されている他の公知のｚ－軸接着剤と本質的に同様にして適用できる。
この明細書において用いられている：
「触媒として有効な量」とは、一定の条件下にその組成物の粘度を少なくとも増加させる程度に、硬化性組成物を重合された生成物に重合するに充分な量を意味し；
「基」及び「モノマー」及び「配位子」とは、望みの生成物の障害とならない従来の置換基による置換を許容し又は置換されていてもよい化学種の意味である。前記置換基は、例えばアルキル、アルコキシ、アリール、フェニル、ハロ（F,Cl,Br,I）等でありえ；
「開始系」又は「多成分開始剤」とは、有機金属錯体カチオンの少なくとも１つの塩、少なくとも１つの安定化添加剤及び少なくとも１つの硬化速度向上剤を意味し、前記系はカチオン重合を開始することができ；
「有機金属塩」とは、有機金属錯体カチオンのイオン性塩（ionic salt）であって、ここに前記カチオンは、遷移金属の金属原子に結合した有機基の少なくとも１つの炭素原子を含むもの（F.A.Cotton,G.Wilkinson Basic Inorganic Chemistry,Wiley,1976,p497）を意味し；
ここで有用な「重合性組成物」は、開始系及びカチオン硬化性モノマーの混合物を意味し；
「重合させる又は硬化させる」とは、組成物に充分なエネルギーを供給して組成物の物理的状態を変えて、それを液体からより液体性の少ない状態に、粘着性の状態から非粘着性の状態に、溶解性の状態からより不溶性の状態にすること、又はカチオン重合性物質を反応によって消費することによりその量を減らすことを意味し；そして
「安定化添加剤」とは、本発明の組成物の硬化を緩和する少なくとも１つの特定の種類の化合物を意味する。
好ましい態様の説明
本発明の異方導電性接着剤組成物は、他の周知の異方導電性接着剤に比べて、保存安定性及び周囲接触安定性（environmental contact stability）において、殆ど妥協することなく、加工温度を大幅に低下させる。本発明の導電性接着剤は、非粘着性又は低粘着性を有する可撓性乾燥フィルムとなるように配合することができ、また廃棄できるキャリヤーフィルム上に設けることができる。それらは、170～180℃でなく、120～125℃の温度で硬化性であること以外は上述の当技術分野でｚ－軸接着剤として公知のものと本質的に同じ方法で適用できる。
前記異方導電性接着剤は、（ａ）カチオン重合性エポキシモノマー；（ｂ）本質的に求核性基も金属錯体形成基もない熱可塑性樹脂；（ｃ）任意に、アルコール含有物質；（ｄ）（１）有機金属カチオン錯体触媒；（２）硬化速度向上剤；及び（３）安定化添加剤、を含む多成分熱開始剤系；（ｅ）複数の導電性粒子；及び（ｆ）任意に、シランカップリング剤、を含む硬化性組成物から調製される。
有用な前記カチオン重合性モノマーはエポキシ樹脂である。好ましくは、前記エポキシ樹脂は「エレクトロニクスグレード」、即ち低イオン性汚染物のものである。前記エポキシ樹脂は、プロピレンオキサイド、エピクロルヒドリン、スチレンオキサイド、グリシドール、Dow Chemical Co.から入手可能なQuatrex^{TM}シリーズ型のエポキシ樹脂（ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル及びこの物質の鎖延長された変種、例えばQuatrex1010、Quatrex1410を含む）、もしくはAratonic^{TM}シリーズ（Ciba Geigyから入手可能）（ビスフェノールＦのジグリシジルエーテル、例えばAratonic5040及びAratonic5046を含む）、又は他の製造業者からのこれらの均等物、ジシクロペンタジエンジオキサイド、エポキ

シ化ポリブタジエン（例えばElf Atochemから入手可能なPoly bd™樹脂）、1,4－ブタンジオールジグリシジルエーテル、フェノールホルムアルデヒドレゾールもしくはノボラック（Quatrex™2010）樹脂のポリグリシジルエーテル、並びにレゾルシノールジグリシジルエーテルを含み得る。更に有用なものは、脂環式エポキサイド、例えばシクロヘキセンオキサイド及びUnion Carbideから入手可能なERL™シリーズ型の樹脂、例えばビニルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3,4－エポキシシクロヘキシルメチル－3,4－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス－（3,4－エポキシシクロヘキシル）アジペート及び２－（3,4－エポキシシクロヘキシル－5,5－スピロ－3,4－エポキシ）シクロヘキセン－ｍ－ジオキサンである。好ましいエポキシ樹脂はグリシジルエーテル型の樹脂である。接着剤組成物を調製するのに１より多くのエポキシ樹脂の混合物を使用することも、本発明の範囲内である。

この異方導電性接着剤組成物において有用な熱可塑性オリゴマー樹脂又はポリマー樹脂は、フィルム形成体であり、場合によっては適当な溶媒を用いる接合の再作業を許容する。この熱可塑性樹脂は、好ましくは120℃未満のガラス転移点又は融点を有するものを含む。有用な熱可塑性樹脂は、エポキシ官能性モノマーのカチオン重合を阻害する基を本質的に有しない。より詳しくは、有用な熱可塑性樹脂は、本質的に、求核性基、例えばアミン、アミド、ニトリル、硫黄もしくは燐官能性基も、金属錯体基、例えばカルボン酸基、スルホン酸基も本質的にない。更に、適当な熱可塑性樹脂はTHF又はMEKのような溶剤に溶解性であり、用いられるエポキシ樹脂との初期の相溶性を示す。この相溶性は、層分離せずにエポキシ樹脂及び熱可塑性樹脂の混合物をを溶剤キャストすることを許容する。これらの特性を有し、この発明において有用な熱可塑性樹脂の例は、ポリエステル、コ－ポリエステル、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノキシ樹脂、及びノボラック樹脂を含むがこれらに限られない。接着剤組成物を調製するにあたって、１より多くの熱可塑性オリゴマー樹脂又はポリマー樹脂の混合物を使用することも、本発明の範囲内である。

更に、以下に述べる安定化添加剤及び／又は硬化速度向上剤として機能する核又はセグメントを含む熱可塑性樹脂を利用することも本発明の範囲内である。しかしながら、本発明の導電性接着剤の調製において、混ぜ物のない（unassociated）安定化添加剤及び／又は硬化速度向上剤を提供するのが好ましい。

アルコール含有材料を添加するのは任意であるが、多くの場合、この添加は不必要である。前記熱可塑性樹脂が多量のアルコール官能基を含むとき、例えばフェノキシ及びノボラック樹脂のようなものであるとき、どんなアルコール含有材料も使用しない方がよい。使用するときは、このアルコール含有材料は硬化の間のエポキシの鎖延長及び過剰な架橋を防ぐのを助けることができる。

存在するときは、有用なアルコール含有物質は、炭素原子数２～18、及び２～５の、好ましくは２～４の水酸基を有する脂肪族、脂環式、もしくはアルカノール置換アレーンモノ－もしくはポリ－アルコール又はこれらの混合物を含む。有用なモノ－アルコールは、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、１－ペンタノール、ネオペンチルアルコール、３－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－フェノキシタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキシルメタノール、３－シクロヘキシル－３－プロパノール、２－ノルボルナンメタノール、及びテトラヒドロフルフリルアルコールを含み得る。

本発明において有用なポリオールは、炭素原子数２～18及び２～５、好ましくは２～４個の水酸基を有する脂肪族、脂環式、又はアルカノール置換アレーンポリオール、又はこれらの混合物である。

有用なポリオールの例は、1,2－エタンジオール、1,2－プロパンジオール、1,3－プロパンジオール、1,4－ブタンジオール、1,3－ブタンジオール、２－メチル－1,3－プロパンジオール、2,2－ジメチル－1,3－プロパンジオール、及び２－エチル－1,6－ヘキサンジオール、1,5－ペンタンジオール、1,6－ヘキサンジオール、1,8－オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6－ヘキサントリ

オール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリン、２－エチル－２－（ヒドロキシメチル）－1,3－プロパンジオール、２－エチル－２－メチル－1,3－プロパンジオール、ペンタエリスリトール、２－エチル－1,3－ペンタンジオール、及び2,2－オキシジエタノール、1,4－シクロヘキサンジメタノール、1,4－ベンゼンジメタノール、２－ブテン－1,4－ジオール、及びポリアルコキシル化ビスフェノールＡ誘導体を含むが、これらに限られない。有用な他のポリオールの例は米国特許No.4503211に開示されている。

高分子量ポリオールは、分子量範囲200～20,000のポリエチレンオキサイドポリマー及びポリプロピレンオキサイドポリマー、例えばUnion Carbideの供給するCarbowax™ポリエチレンオキサイド物質、分子量範囲200～5000のカプロラクトンポリオール、例えばUnion Carbideの供給するTone™ポリオール物質、分子量範囲200～4000のポリテトラメチレンエーテルグリコール、例えばDupontの供給するTerathane™物質、ヒドロキシル末端ポリブタジエン樹脂、例えばElf Atochemの供給するPoly bd™物質、又は他の製造業者の供給する均等な物質を含む。

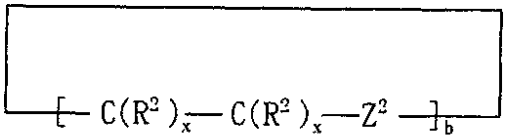
前記アルコール官能性成分は複数の物質の混合物として存在することができ、モノ－及びポリ－ヒドロキシル含有物質を含むことができる。前記アルコール含有物質はアルコール含有物質の配合物であってもよい。好ましくは、前記アルコール含有物質は、少なくとも１つのジオールであり、前記組成物中にエポキシ対ヒドロキシ比が約1:0.1～1:1、より好ましくは約1:0.2～1:0.8、最も好ましくは約1:0.3～1:0.6を与えるのに充分な量で存在する。

シランカップリング剤は任意成分であるけれども、前記基体表面がガラス、酸化物、又はシランカップリング剤の添加によって利益を受けるであろう他のいずれかの表面であるとき、前記接着性重合性組成物にシランカップリング剤を添加するのが好ましい。存在するときは、シランカップリング剤はエポキシ樹脂、例えば３－グリシドキシプロピルトリメトキシシランと反応できる官能基を含む。

導電性粒子は、各回路トレースに多重の分離した相互接続を提供する。この導電性粒子は、末端用途に従って、大きさ及び量を調節すべきである。回路トレースの幅及び隣接する回路トレースの間の距離のようなファクターは、粒子サイズ及び体積密度を決定するのに用いることができる。前記導電体粒子は隣接する回路トレースの間の距離を跨がず、隣接するトレースが短絡するのを防ぐように充分小さくなければならず、また各トレース位置で多重な分離された接触点を提供するのに充分な数存在しなければならない。典型的には粒子サイズ直径は４～30μm、好ましくは10～15μmであり、エポキシモノマー及び熱可塑性樹脂の合計量に対する重量％は、１～30wt％、好ましくは１～10wt％である。例えば、直径10～15μmで、約１～10wt％を接着剤組成物中に配合した粒子集団は、トレースサイズが100,000μm^{2}という小ささで、隣接するトレースの間の間隔が50μmである場合の相互接続を供給することができる。幾つかの粒子の種類のどれかが末端用途に応じて選択することができる。有用な粒子の例は、金属で被覆したプラスチック球、固体金属粒子、貴金属被覆粒子、固体粒子及びグラフィック（graphic）粉末を含む。冶金学及び基体の硬さのようなファクターは、与えられた用途のために粒子の種類を選択するのに使用することができる。

有用な有機金属カチオン塩は、ベンゼン核又はシクロペンタジエニル核をベースとした置換された又は非置換の芳香族化合物の種類から選ばれ、金属原子は鉄であり、アニオンはテトラフルオロ硼酸根、ヘキサフルオロリン酸根、ヘキサフルオロ砒酸根、ヒドロキシペンタフルオロアンチモン酸根、トリフルオロメタンスルホン酸根、又はヘキサフルオロアンチモン酸根である。有機金属カチオンの塩は当技術分野で公知であり、例えば米国特許No.5089536、5059701及び5191101に記載されており、そのような記載をここに引用することによって記載に含める。有機金属カチオンの塩は、混合物及び異性体混合物として使用することができる。２基置換のフェロセン誘導体は、J.Amer.Chem.Soc.,1978,100,7264に記載された一般的な手順で調製できる。フェロセン誘導体は、Inorg.Chem.,1971,10,1559

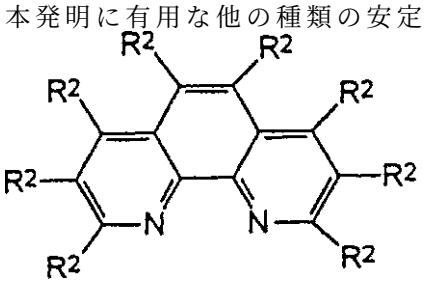
に記載された手順によって酸化して対応するフェロセニウム塩を調製することができる。
本発明の接着剤組成物において有用な有機金属錯体カチオンの塩は、次の式で示される：
〔（L^1）$_m$（L^2）$_p$M〕$^{+q}X_n$
ここに、MはCr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、及びOsを含む群れから選ばれ；
L^1は置換された及び非置換の芳香族化合物並びに置換された及び非置換の複素環式芳香族化合物から選ぶことができるπ－電子を供与し、Mの原子価殻に６つのπ－電子を供与することのできる配位子を表し；
L^2は置換された及び非置換のシクロペンタジエニルアニオン及びインデニルアニオンから選ぶことができるπ－電子を供与し、Mの原子価殻に６つのπ－電子を供与することのできる配位子を表し；
m及びｐは０又は２の値をとり、mが２に等しいときは、各L^1は同じ又は異なる配位子であり、ｐは０に等しく;pが２に等しいときは、各L^2は同じ又は異なる配位子であり、mは０に等しく（但し、（m＋p）の合計は２に等しい）；
ｑは１又は２であって、この錯体カチオンの残留電荷であり；
Xは、$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_6H_5SO_3^-$、ｐ－トルエンスルホン酸根、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸根及び関連する異性体から選ばれる有機スルホン酸根アニオン、並びにBF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、SbF_5OH^-、SbF_6^-、及び$CF_3SO_3^-$からなる群から選ばれる金属又はメタロイドのハロゲン含有錯体アニオン、から選ばれるアニオンであり；そして
ｎは１又は２の値を有する整数であり、錯体カチオン上の電荷ｑを中和するのに必要な錯体アニオンの数である。
有機金属錯体カチオンの塩の好ましい例は、トリフルオロメタンスルフォン酸ビス－（η^6－メジチレン）鉄（２＋）；ヘキサフルオロアンチモン酸ビス－（η^5－シクロペンタジエニル）鉄（１＋）；及びヘキサフルオロアンチモン酸ビス－（η^6－メジチレン）鉄（２＋）を含み、好ましくはヘキサフルオロアンチモン酸ビス（η^6－メジチレン）鉄（２＋）である。
有用な安定化添加剤は、式１～３に記載したセグメント又は中央の核を有する化合物を包含する。第１の種類の有用な安定化添加剤は、大環状化合物を含み、式（１）で示される：



(1)

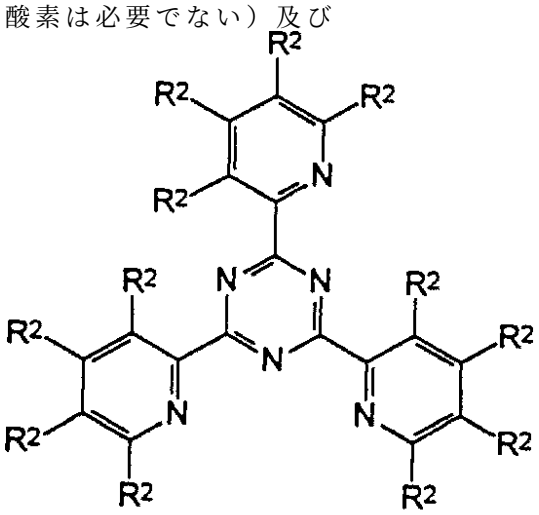
ここに、Z^2は－Ｏ－，－Ｓ－及び－NH－からなる群より独立に選ばれる２価の基であり；
各R^2は独立に水素又はR^1であり得、このR^1は独立にC_1～C_{10}のアルキル基、又は１～４個の縮合した又は非縮合の芳香環の基又はアルキレン（炭素原子数３～10）及びフェニレン成分から選ばれた２価の基、から選ばれることができ、更に、２つのR^2は相互に炭素原子数３～10の環状構造を形成し得；前記炭素原子は、10迄の別々のカートネートされていないＯ、Ｓ及びＮから選ばれるヘテロ原子で遮られていてもよく；
ｘは１又は２であり得；そして
ｂは３～10の整数である。
式１で示される酸素含有大環状錯体は、一般にクラウンエーテル（De Jong,F.et al.Adv.Org.Chem.1980,17,279－433;Gokel,G.W.et al.Aldrichimica Acta,1976,9,3－12）として知られている。酸素に加えて、これらの大環状体は、窒素又は硫黄原子のどんな組み合わせをも含みうる。２環及びより高次の環であるクリプタンドも使用できる。適当なクラウンエーテル及びクリプタンドの例は、15－クラウン－５、12－クラウン－４、18－クラウン－６、21－クラウン－７、ジベンゾ－18－クラウン－６、ジシクロヘキシル－18－クラウン－６、ベンゾ－15－クラウン－５、Kriptofix™21、Kriptofix™211、Kriptofix™222、Kriptofix™222B（全てAldrichChemical Companyから入手可能である）である。
好ましいクラウンエーテルは、15－クラウン－５（1,4,7,10,13－ペンタオキサシクロペ

ンタデカン）である。
本発明に有用な他の種類の安定化添加剤は、式（２）及び（３）で示される：



(2)

（ここにR^2は上に定義した通りである。この例は、置換された及び非置換のフェナントロリン化合物を含み、最も通常の置換基は炭素原子数１～20のアルキル基であり、好ましいフェナントロリンは1,10－フェナントロリンであり；この安定化添加剤を使用するときは酸素は必要でない）及び



(3)

（ここに、R^1は独立に選ばれ、上に定義した通りである）。この安定化添加剤の例は、置換された又は非置換のトリピリジルトリアジン化合物であり、好ましいトリピリジルトリアジンは、2,4,6－トリピリジルトリアジンである。
いずれのR^1基の上にも存在しうる置換基（この全ては、好ましくは炭素原子数30未満であり、窒素、硫黄、非過酸化性酸素、燐、砒素、セレン、アンチモン、テルル、ケイ素、ゲルマニウム、錫、及びホウ素から選ばれた10個までのヘテロ原子を有する）の例は、ヒドロカルビル基、例えばメチル、エチル、ブチル、ドデシル、テトラコサニル、ベンジル、アリル、ベンジリデン、エテニル、及びエチニル；ヒドロカルビルオキシ基、例えばメトキシ、ブトキシ、及びフェノキシ；ヒドロカルビルメルカプト基、例えばメチルメルカプト（チオメトキシ）、フェニルメルカプト（チオフェニル）；ヒドロカルビルオキシカルボニル、例えばメトキシカルボニル、及びフェノキシカルボニル；ヒドロカルビルカルボニル、例えばホルミル、アセチル、及びベンゾイル；ヒドロカルビルカルボニルオキシ、例えばアセトキシ、及びシクロヘキサンカルボニルオキシ；ヒドロカルビルカルボンアミド、例えばアセトアミド、ベンズアミド；アゾ；ボリル；ハロ、例えばクロロ、ヨード、ブロモ、及びフルオロ；ヒドロキシ；オキソ；ジフェニルアルシノ；ジフェニルスチビン；トリメチルゲルマン；トリブチル錫；メチルセレノ；エチルテルロ；トリメチルシロキシ；並びに芳香族基、例えばシクロペンタジエニル、フェニル、ナフチル、及びインデニルを含む。
本発明組成物の硬化速度は、硬化速度向上剤、例えば酸発生エステルを加えることによって変えることができる。そのようなエステルは米国特許No.3907706に記載されており、この文献をここに引用してその記載をここに含める。
好ましいエステルはシュウ酸と第三アルキルアルコールとの間のエステル化反応により調

製できる。そのような第三アルコールの例としては、ｔ－ブタノール、1,1－ジメチルプロパノール、１－メチル－２－エチルプロパノール、1,1－ジメチル－ｎ－ブタノール、1,1－ジメチル－ｎ－ペンタノール、1,1－ジメチルイソブタノール、1,1,2,2－テトラメチルプロパノール、１－メチルシクロペンタノール、１－メチルシクロヘキサノール、1,1－ジメチル－ｎ－ヘキサノール、1,1－ジメチル－ｎ－オクタノール、1,1－ジフェニルエタノール、及び1,1－ジベンジルエタノールがある。

一般に、多成分熱開始剤系は、重合性エポキシモノマーをカチオンで硬化させるのに触媒として有効な量、存在すべきである。一般には、この熱開始剤系は全重合性組成物の0.01～20wt％、好ましくは0.1～5wt％の範囲で存在し得る。有機金属錯体塩対安定化添加剤のモル比は、一般に1:10～10:1、好ましくは1:5～5:1である。一般には、硬化速度向上剤は、存在するときは、全重合性組成物の0.01～20wt％、好ましくは0.1～5wt％の範囲で存在する。

溶媒、好ましくは有機溶媒は、エポキシモノマー中の開始剤系の溶解を助けるために、また加工助剤として使用することができる。エポキシモノマーの接着剤の調製を簡単にするために少量の溶媒の有機金属錯体塩の濃縮液を調製し、組成物を作るのは有利であろう。

前記組成物中に補助剤を任意に加えてもよい。この補助剤の例としては、着色剤、安定剤、光安定剤、酸化防止剤、流動化剤（flow agent）、増粘剤、艶消し剤、不活性充填材、バインダー、発泡剤、殺カビ剤、殺菌剤、界面活性剤、可塑剤、ゴム強化剤、及び当業者に公知の他の添加剤がある。それらは、無機及び有機の充填材のように、実質的に非反応性である。これらの補助剤は、もし存在すれば、それらの技術分野で公知の目的に有効な量で加えられ、本質的に親核性基も金属錯体形成基もない。

前記熱開始剤系は、本発明の異方導電性接着剤組成物をカチオン重合するであろう。触媒活性のレベルは、種々のファクター、例えば有機金属カチオンの塩における配位子と対イオンの選択、安定化添加剤と硬化速度向上剤の選択に依存するであろう。

更に、重合に必要な熱の量及び使用される開始剤系の触媒として有効な量は、使用される特定の重合性組成物及び重合性生成物の望みの用途に依存して変化するであろう。本発明組成物を硬化させるための適当な熱源は、誘導加熱コイル、ホットバーボンダー（hot bar bonders）、炉、ホットプレート、ヒートガン、レーザーを含むIR源、マイクロ波源、等を含む。

一般には、この接着剤組成物は剥離ライナー上に被覆され、転写接着剤として使用され、従って、接着剤は基体に接着させてライナーを除く。異方導電性接着剤の典型的な使用は、可撓性印刷回路と平坦なパネルディスプレーの間の接続を提供することである。他の潜在的な用途は、種々の印刷回路基板への実装されていないシリコンチップのフリップチップ取り付け、及び２つの可撓性印刷回路又はそれらのいずれかの組み合わせの間の相互接続を含む。本発明の物品を提供するために有用な適当な基体は、例えば、金属（例えば、アルミニウム、銅、カドミウム、亜鉛、ニッケル、金、白金、銀）、ガラス、種々の熱可塑性フィルム又は熱硬化性フィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、可塑化ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン）、セラミック、セルロース性物質、例えばセルロースアセテート、及びエポキサイド（回路ボード）を含む。

本発明の利点と目的を以下の例によって更に説明するが、これらの例に記載された特定の物質及び量並びに他の条件及び詳細な事項は、本発明を不当に制限するものと解釈すべきではない。特に断らない限り又は明らかでないとき以外は全ての物質は商業的に入手可能か又は当業者に公知である。

用語解説

CHDM　1,4－シクロヘキサンジメタノール

HDO　1,6－ヘキサンジオール

GPMS　３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

THF　テトラヒドロフラン

MEK　メチルエチルケトン

Quatrex™　商標Quatrexの下にDow Chemical Co.から商業的に入手可能なエポキサイド

Elvacite™　商標Elvaciteの下にDuPontから商業的に入手可能なアクリル系熱可塑性樹脂
Vitel™　商標Vitelの下にShell Chemical Co.から商業的に入手可能なコポリエステル樹脂
Whittaker™　商標Whittakerの下にWhittaker Chemical Co.から商業的に入手可能なコポリエステル樹脂
$MeS_2Fe(SbF_6)_2$　ヘキサフルオロアンチモン酸ビス（η^6－メジチレン）鉄（２＋）
（例１～７）
（異方導電性接着剤の調製）
以下のようにして全ての接着剤フィルムを調製した：エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂とを固形分25～50％でTHF又はMEK溶媒に溶解した。次いで前記樹脂溶液をゆっくり攪拌しつつ導電性粒子（ニッケル粒子で、JCIから37NR12－B2として商業的に入手可能）を加えた。前記粒子は前記エポキシ及び熱可塑性樹脂の合計重量を基準として5wt％添加した。これら粒子は名目的に直径12μｍであった。
黄色光の下に、有機金属カチオン塩の触媒、安定剤、アルコール含有物質、硬化速度向上剤及びシランカップリング剤を最小の溶媒に溶解し、樹脂溶液に加えた。次いで、前記重合性溶液を高速度で５分間攪拌した。次いでこの溶液をポリプロピレンフィルムに、乾燥厚さ１～２ミルとなるように被覆した。この皮膜を18～24時間空気乾燥させた。諸例の成分と量を表１にまとめる。
（基体の接着）
接着剤組成物を用いて可撓性印刷回路と導電性ガラススライドとの間の接続をした。可撓性回路は、金メッキした１オンスの銅トレースを有するポリイミドベースの積層体（Minco Products and Century Circuitsから商業的に入手可能）であった。各可撓性回路サンプルは幅0.2mm、中心から中心の間隔が0.4mmの17本のトレースを含んでいた。ガラス試験スライドは、シート抵抗20Ω／平方を有するインジュウム－錫オキサイド（ITO）の薄膜導電性皮膜（日本シートガラスから商業的に入手可能）を持っていた。
接着剤を接合するにあたって、可撓性回路を約60℃のホットプレート上に置いて接着剤を最初にこの可撓性回路に予備粘着した。この接着剤（剥離ライナー上の）を２～５秒間可撓性回路上に静かに圧した（綿で先を覆った木製アプリケーターを用いて手で擦って）。Unitek Phasemaster IV ホットバーボンダーを用い、整定値195℃及び185℃を用いて20秒間接着剤接合を行った。こららの整定値は接着剤に125℃の温度を与えるように定められた。圧力20～30kg/cm^{2}を用い、接合時間は10又は20秒であった。ソリッドブレード型サーモード（thermode）（幅1.5mm）を、全ての接合配合物に使用した。
（相互接続の試験）
相互接続は、ITOで被覆されたガラススライドに接合された可撓性回路についての剥離接着剤安定性及び相互接続抵抗安定性の両方によって特徴付けられた。20kNロードセルを用い、剥離速度2.5mm/分及び接合幅約20mmを用いて、インストロン1122引っ張り試験機（1000Nフルスケール）上で、90°剥離力を測定した。記録した値はピーク値である。この剥離力の結果を表３及び４にまとめる。
相互接続によらない正味の抵抗を最小にし、約150mΩ（ミリオーム）となるようにして、ASTM B539－90に記載されている原理を用いる４線法を用いて、相互接続電気抵抗を測定した。測定は、初期及び１週間老化させた後に３つの異なった環境で行った。この相互接続抵抗安定性の結果を表５～11にまとめる。
（潜伏性の試験）
潜伏性は、接着剤の熱分析及び約22℃でのシェルフエージ（shelf age）の関数としての取り扱いの評価の両方によって測った。熱分析は、示差走差熱量測定（DSC）を用いて行った。DSC分析のために、Mettler TA3000 DSC装置を用いた。DSCはエポキシ物質の硬化に伴う発熱反応熱を測定するのに用いた。このエネルギーはジュール／グラム（J/g）で測定した。発熱の輪郭、即ち、発熱のピーク温度、開始温度等は、前記物質の硬化に必要な条件に関する情報を与えた。前記開始温度（T_{onset}）は、ベースラインに沿った曲線に引かれた接線と、発熱の開始の後の勾配における最大変化の点での接線との交点である。

発熱ピークの下での集積したエネルギーは、硬化の程度に関連する。Tgは第三の走査から測定した。次いで変曲点を記録した。鍵になるパラメーターは、硬化の開始温度と発熱ピークの温度を含んでいた。一般に、ピーク発熱が120℃又はそれ未満であり、硬化開始温度がピーク発熱温度にできるだけ近い硬化の輪郭を探査した。DSCの結果を表２にまとめる。

表２は、100～110℃の開始値は、接着剤が室温では潜伏していることを示している。鋭い発熱ピーク、即ち、ピークが非常に開始温度に近いこと、及び非常に発熱的であることは、この接着剤が120℃という低い温度で急速に硬化することを示している。高いTgも得られる。

表３～４は満足な剥離接着が電気的用途において得られることを示している。

表５～11は、満足な初期相互接続抵抗が全てのサンプルについて得られることを示している。サンプル６及び７は、60℃/95%RH条件下での良好な相互接続安定性、及び－55～125℃での熱サイクリングについての満足な安定性を示している。サンプル３は、最も厳しい85℃/85%RH環境を含む全ての条件下に優れた相互接続安定性を示している。

表　1

成分	1	2	3	4	5	6	7
Quatrex 1010	--		3.25g		3.25g	3.25g	
Quatrex 1410	--		--		3.25g	3.25g	
Quatrex 2010	6.5g	3.25g	3.25g	6.5g	--	--	6.5g
Elvacite 2009	3.5g		--		--	--	
Elvacite 2041	--		3.5g		--	--	
Elvacite 2042	--	3.5g	--		--	3.5g	
Vitel 2190	--		--	3.5g	3.5g	--	
Whittaker 49000	--		--		--	--	
$Mes_2Fe(SbF_6)_2$	67.5mg	65mg	65mg	68mg	65.3mg	68mg	65.3mg
t-シュウ酸アミル	69.8mg	65mg	71mg	69mg	68.8mg	71mg	69mg
フェナントロリン	13.5mg	13mg	14mg	14mg	13mg	13mg	15mg
CHDM	48.4mg	50mg	49mg	49mg	250mg	255mg	488mg
HDO	48.4mg	50mg	49mg	49mg	250mg	255mg	488mg
GPMS	110mg	110mg	112mg	115mg	105mg	102mg	106mg
ニッケル	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g

表　2　（示差走差熱量データ）

サンプル	開始 (℃)	ピーク (℃)	発熱 (J/g)	Ｔｇ (℃)	Ｔｇ (℃)
1	110.5	116	184.5	91.3	119.2
2	106.5	118.4	211.3	79.4	--
3	106.5	116.6	244.4	110.5	--
4	101.7	111.1	163.1	63.9	109.7
5	101.9	114.1	138.5	66.9	91.7
6	106.3	114.3	149.6	94.5	--
7	105.5	117.8	203.8	33.5	--

表　3　（初期値（ｇ／cm^2））

サンプル	剥離１	剥離２	剥離２	平均
1	175.4	200.8	195.2	185.3
2	225	155.2	159.3	192.2
3	213.3	152.9	128.3	170.8
4	314.7	284.9	389.3	352
5	781.5	947.4	909.7	845.6
6	371	460.6	335.9	353.5
7	1068.6	1090.8	916.6	992.6

表　4

６０℃／９５％相対湿度で１週間老化（ｇ／cm^2）

サンプル	剥離１	剥離２	剥離２	平均
1	140	74.34	--	107.17
2	86.47	66.57	19.59	57.543
3	87.92	148.5	138.2	124.87
4	217.55	224.92	311.5	251.31
5	212.02	188.69	244.2	214.96
6	117.82	119.47	129.3	122.2
7	306.47	370.8	333.6	336.95

表 5

接着剤サンプル１の相互接続抵抗（Ω）

-55℃/125℃ サイクル		60℃／95℃ 相対湿度		85℃／85% 相対湿度	
初期	１週間	初期	１週間	初期	１週間
1.195	15.136	3.339	2E+15	0.953	2E+15
0.928	13.985	1.302	2E+15	1.004	2E+15
0.776	12.49	1.021	2E+15	1.401	2E+15
0.817	7.999	0.696	0.001	1.021	0
0.753	16.312	0.725	7.282	1.402	20.137
0.890	7.884	0.748	2.843	0.970	12.108
0.741	11.058	0.638	2.321	1.049	16.886
1.187	7.097	0.921	5.144	1.201	20.235
0.734	9.260	0.823	1.684	1.390	14.673
0.840	6.009	0.768	1.568	2.063	21.06
0.761	11.475	0.735	1.635	1.065	15.941
1.004	10.318	0.581	1.196	1.572	12.852
0.947	9.265	0.620	1.327	1.102	12.616
0.971	15.142	0.732	2.567	1.449	16.173
1.038	13.152	0.822	3.860	1.124	10.27

表 6

接着剤サンプル２の相互接続抵抗（Ω）

-55℃/125℃ サイクル		60℃／95℃ 相対湿度		85℃／85% 相対湿度	
初期	１週間	初期	１週間	初期	１週間
0.108	9.741	12.643	2E+15	0.794	1.84
1.065	3.914	3.709	0	0.905	1.887
0.876	5.886	1.280	3.488	0.686	1.751
1.267	2.782	1.298	5.028	0.981	2.105
0.128	4.519	1.768	2.013	0.816	1.694
0.085	2.618	1.236	1.647	0.656	1.252
0.086	3.841	1.098	2.173	0.940	1.827
0.272	4.426	1.481	2.957	1.181	2.425
1.655	4.633	1.859	2.474	0.995	2.006
1.360	8.207	1.661	2.771	0.965	2.164
0.122	6.218	1.572	4.272	0.806	1.414
0.105	3.747	1.690	2.059	0.818	1.814
1.335	3.967	1.616	4.395	1.428	3.646
1.133	8.510	1.668	5.408	0.901	2.321
1.061	3.751	4.056	4.840	0.960	3.055

表 7

接着剤サンプル３の相互接続抵抗（Ω）

-55℃/125℃ サイクル		60℃／95℃ 相対湿度		85℃／85% 相対湿度	
初期	１週間	初期	１週間	初期	１週間
0.473	1.034	0.352	0.540	0.521	1.301
0.413	0.969	0.354	0.659	0.433	1.489
0.472	1.083	0.434	0.796	0.413	1.121
0.427	0.776	0.437	1.275	0.432	1.178
0.339	0.649	0.376	1.688	0.328	0.613
0.530	1.155	0.340	0.685	0.413	0.84
0.585	1.087	0.392	0.438	0.450	0.788
0.411	0.870	0.452	0.514	0.375	0.681
0.385	0.853	0.521	0.972	0.352	0.72
0.480	0.958	0.675	0.912	0.309	0.456
0.453	0.859	0.610	0.914	0.325	0.472
0.582	1.265	0.691	0.888	0.386	0.665
0.508	0.920	0.630	1.254	0.494	1.107
0.556	1.029	0.669	0.840	0.504	0.906
0.681	1.034	0.433	0.745	0.575	0.951

表 8

接着剤サンプル４の相互接続抵抗（Ω）

-55℃/125℃ サイクル		60℃／95℃ 相対湿度		85℃／85% 相対湿度	
初期	１週間	初期	１週間	初期	１週間
0.782	5.189	2.789	2E+15	0.111	3.557
1.171	10.93	1.313	0.026	3.130	6.779
1.193	12.862	1.284	48.588	2.582	16.102
0.608	2.875	1.171	7.189	3.141	20.129
0.407	3.286	0.781	11.774	2.612	19.05
0.603	5.575	1.540	36.865	2.032	8.125
1.216	9.744	1.144	14.861	1.047	2.018
0.849	9.939	1.007	6.151	1.374	3.639
0.557	1.779	1.442	9.587	2.677	7.946
0.393	2.409	0.930	27.427	2.560	9.142
0.596	6.852	1.128	11.722	3.130	9.279
0.626	6.263	1.086	10.974	1.765	5.224
0.970	4.987	1.192	9.714	2.223	9.542
0.576	6.694	1.745	6.636	6.692	12.526
0.514	4.652	1.729	19.795	3.185	13.563

表 9

接着剤サンプル５の相互接続抵抗（Ω）

-55℃/125℃ サイクル		60℃／95℃ 相対湿度		85℃／85% 相対湿度	
初期	１週間	初期	１週間	初期	１週間
1.261	2E+15	2.524	2E+15	1.154	2E+15
1.475	0	2.372	2E+15	1.734	2E+15
1.117	41.571	1.538	2E+15	1.400	2E+15
2.193	18.016	1.986	2E+15	0.575	2E+15
1.255	2E+15	2.157	2E+15	1.337	2E+15
1.507	2E+15	1.604	2E+15	1.723	2E+15
2.106	0	1.440	2E+15	1.372	2E+15
2.197	14.48	1.661	0	1.077	2E+15
2.757	53.481	2.072	4.090	1.208	2E+15
1.744	0	1.212	3.181	1.338	2E+15
3.660	33.742	1.296	3.792	1.725	2E+15
3.109	43.607	2.463	20.873	1.812	2E+15
1.507	17.721	5.373	35.864	1.753	2E+15
3.013	2E+15	2.419	2E+15	1.884	2E+15

表　１０

接着剤サンプル６の相互接続抵抗（Ω）

-55℃/125℃ サイクル		60℃／95℃ 相対湿度		85℃／85% 相対湿度	
初期	１週間	初期	１週間	初期	１週間
0.736	6.509	0.871	1.205	0.652	2E+15
0.694	3.189	0.513	0.896	0.627	0
0.517	1.884	0.494	1.259	0.725	28.728
0.753	3.135	0.528	0.693	0.863	11.896
0.542	1.789	0.669	1.136	0.804	12.94
0.631	3.674	0.635	0.983	0.681	14.428
0.659	3.035	0.636	1.002	0.632	13.905
0.646	2.671	0.691	1.297	0.776	11.929
0.592	3.307	0.710	0.984	0.805	10.135
0.663	2.383	0.752	1.110	0.805	11.389
0.719	4.647	0.722	1.132	1.007	16.972
0.687	2.639	0.802	1.218	1.138	19.001
0.814	4.090	0.753	1.343	0.803	9.287
0.599	2.421	0.650	1.039	0.833	8.783
0.862	3.813	0.714	1.370	0.907	4.36

表　１１

接着剤サンプル７の相互接続抵抗（Ω）

-55℃/125℃ サイクル		60℃／95℃ 相対湿度		85℃／85% 相対湿度	
初期	１週間	初期	１週間	初期	１週間
0.606	2.214	0.541	0.944	1.159	6.63
0.446	5.600	0.514	0.706	1.374	10.743
0.460	9.715	0.496	0.729	1.934	26.219
0.316	2.275	0.423	0.556	1.935	16.804
0.378	2.729	0.596	1.026	0.953	13.136
0.506	4.218	0.526	0.934	2.211	9.799
0.501	1.449	0.529	1.049	2.241	26.899
0.395	1.116	0.413	0.581	2.256	13.756
0.323	1.167	0.388	0.575	1.085	3.739
0.316	1.663	0.405	0.605	1.132	1.984
0.343	1.680	0.427	0.561	1.370	4.985
0.515	3.736	0.480	0.686	1.022	10.18
0.430	1.593	0.416	0.624	0.697	13.893
0.489	2.493	0.405	0.574	1.017	2E+15
0.438	4.707	0.488	0.732	1.590	2E+15

本発明の範囲と原則から離れることなく、本発明の種々の修飾と変形は当業者にとって明らかであろうが、本発明は上に述べた実施例に不当に制限されるべきでない。個々の文献と特許とは個別にここに書き込んだのと同様の程度に、全ての文献と特許はここに引用することにより記載に含める。

以下に本発明の態様を示す。

1.次のものを含む配合物から調製される異方導電性接着剤組成物生物：

（ａ）少なくとも１つのカチオン硬化性エポキシ樹脂；

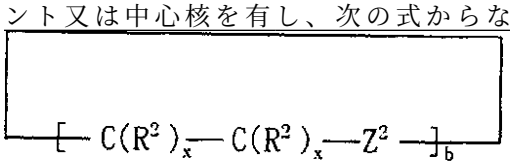
（ｂ）求核性官能基も、金属錯体形成性官能基も本質的にない少なくとも１つの熱可塑性樹脂；

（ｃ）次のものを含む多成分熱開始剤：

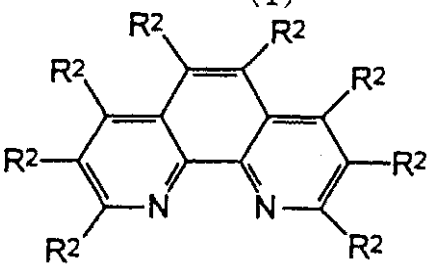
（１）少なくとも１つの有機金属錯体カチオンの塩であって、ここに前記有機金属カチオンは、ベンゼン核又はシクロペンタジエニル核をベースとする置換された又は置換されていない芳香族化合物の種類から選ばれ、アニオンは$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_6H_5SO_3^-$、ｐ－トルエンスルホン酸根、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸根及び関連する異性体、並びにBF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、SbF_5OH^-、SbF_6^-、及び$CF_3SO_3^-$からなる群から選ばれる金属又はメタロイドのハロゲン含有錯体アニオン、から選ばれるもの；

（２）少なくとも１つの安定化添加剤であって、この添加剤が大環状化合物を含むセグメ

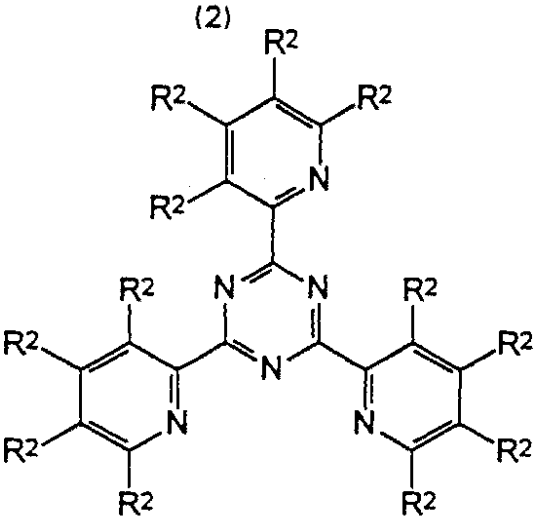
ント又は中心核を有し、次の式からなる群から選ばれる式を有するもの；



(1)



(2)



(3)

（ここに、Z^2は－Ｏ－，－Ｓ－及び－NH－からなる群より独立に選ばれる２価の基であり；
各R^2は独立に水素又はR^1であることができ、このR^1は独立にC_1～C_{10}のアルキル基、若しくは１～４個の縮合した若しくは非縮合の芳香環の基又はアルキレン（炭素原子数３～10）及びフェニレン成分から選ばれた２価の基、から選ばれることができ、更に、２つのR^2は相互に炭素原子数３～10の環状構造を形成し得；前記炭素原子は、10迄の別々のカートネートされていないＯ、Ｓ及びＮから選ばれるヘテロ原子で遮られていてもよく；
ｘは１又は２であり；そして
ｂは３～10の整数である）；
（３）少なくとも１つの酸発生性エステル；
（ｄ）複数の導電性粒子；及び
（ｅ）任意の、少なくとも１つのシランカップリング剤。
2.前記有機金属錯体カチオンの塩が次の式で示される、態様１の異方導電性接着剤組成物：
$〔(L^1)_m(L^2)_pM〕^{+q}X_n$
ここに、MはCr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、及びOsを含む群れから選ばれ；
L^1は置換された及び非置換のベンゼン化合物並びに置換された及び非置換の複素環式ベンゼン化合物から選ぶことができるπ－電子を供与し、Mの原子価殻に６つのπ－電子を供与することのできる配位子を表し；
L^2は置換された及び非置換のシクロペンタジエニルアニオンから選ぶことができるπ－電子を供与し、Mの原子価殻に６つのπ－電子を供与することのできる配位子を表し；

mは０又は２の値をとり、mが２に等しいときは、各L^1は同じ又は異なる配位子であり、ｐは０に等しく;pが２に等しいときは、各L^2は同じ又は異なる配位子であり、mは０に等しく（但し、（ｍ＋ｐ）の合計は２に等しい）；
ｑは１又は２であって、この錯体カチオンの残留電荷であり；
Ｘは、$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_6H_5SO_3^-$、ｐ－トルエンスルホン酸根、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸根及び関連する異性体からなる群から選ばれる有機スルホン酸根アニオン、並びにBF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、SbF_5OH^-、SbF_6^-、及び$CF_3SO_3^-$からなる群から選ばれる金属又はメタロイドのハロゲン含有錯体アニオン、から選ばれるアニオンであり；そして
ｎは１又は２の値を有する整数であり、錯体カチオン上の電荷ｑを中和するのに必要な錯体アニオンの数である。

3.前記有機金属錯体カチオンの塩が、ヘキサフルオロアンチモン酸ビス－（η^6－メジチレン）鉄（２＋）である態様２の異方導電性接着剤組成物。

4.前記安定化添加剤が置換された及び置換されていないフェナントロリン化合物であり、ここに前記置換基は炭素原子数１～20のアルキル基である、態様１の異方導電性接着剤組成物。

5.前記安定化添加剤が1,10－フェナントロリンである態様４の異方導電性接着剤組成物。

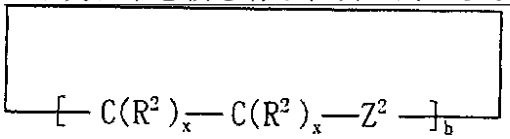
6.前記酸発生性エステルが、シュウ酸－ｔ－アミル又はシュウ酸－ｔ－ブチルである態様１の異方導電性接着剤組成物。

7.更に、少なくとも１つのアルコール含有物質を含む態様１の異方導電性接着剤組成物。

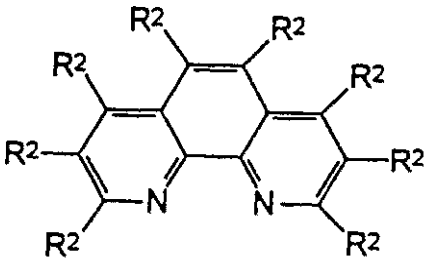
8.更に、追加の補助剤を含有する態様１の異方導電性接着剤組成物。

9.次のものを含む異方導電性接着剤組成物：
（ａ）少なくとも１つのエポキシ官能性樹脂；
（ｂ）120℃より小さいTgを有し、本質的に親核性官能基も金属錯体形成官能基も有しない少なくとも１つの熱可塑性樹脂；
（ｃ）次のものを含む多成分熱開始剤：
（１）ヘキサフルオロアンチモン酸ビス－（η^6－メジチレン）鉄（２＋）；
（２）1,10－フェナントロリン；及び
（３）シュウ酸－ｔ－アミル及びシュウ酸－ｔ－ブチルの内の少なくとも１つ；
（ｄ）複数の導電性粒子；並びに
（ｅ）３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

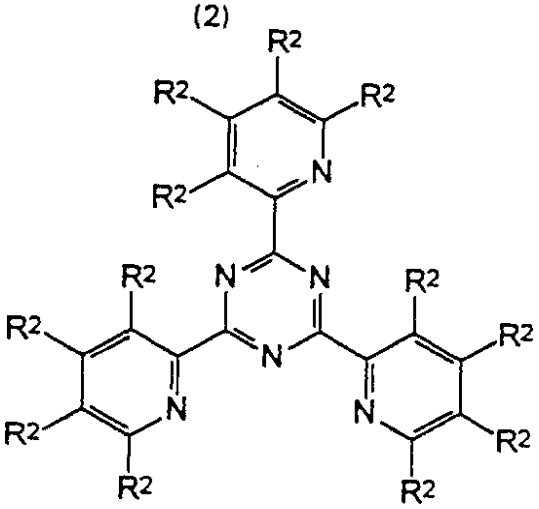
10.次のステップを含む異方導電性接着剤相互接続を行う方法：
（ａ）次のものを含む熱でカチオン硬化する接着剤組成物を用意し：
（１）少なくとも１つのエポキシ官能性樹脂；
（２）本質的に求核性官能基も金属錯体官能基も含まない少なくとも１つの熱可塑性樹脂；
（３）次のものを含む多成分熱開始剤：
（ｉ）少なくとも１つの有機金属錯体カチオンの塩であって、ここに前記有機金属カチオンは、ベンゼン核又はシクロペンタジエニル核をベースとする置換された又は置換されていない芳香族化合物の種類から選ばれ、前記アニオンは$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_6H_5SO_3^-$、ｐ－トルエンスルホン酸根、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸根及び関連する異性体、並びにBF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、SbF_5OH^-、SbF_6^-、及び$CF_3SO_3^-$からなる群から選ばれる金属又はメタロイドのハロゲン含有錯体アニオン、から選ばれるもの；
（ii）少なくとも１つの安定化添加剤であって、この添加剤が大環状化合物を含むセグメント又は中心核を有し、次の式からなる群から選ばれる式を有するもの；



(1)



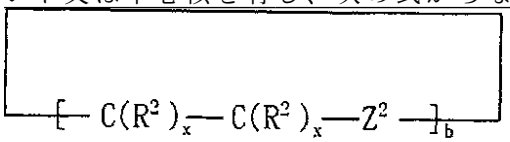
(2)



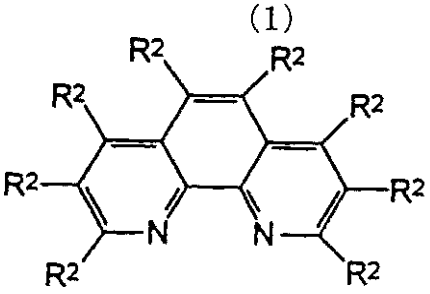
(3)

（ここに、Z^2は－Ｏ－，－Ｓ－及び－NH－からなる群より独立に選ばれる２価の基であり；
各R^2は独立に水素又はR^1であることができ、このR^1は独立にC_1～C_{10}のアルキル基、若しくは１～４個の縮合した若しくは非縮合の芳香環の基又はアルキレン（炭素原子数３～10）及びフェニレン成分から選ばれた２価の基、から選ばれることができ、更に、２つのR^2は相互に炭素原子数３～10の環状構造を形成し得；前記炭素原子は、10迄の別々のカートネートされていないＯ、Ｓ及びＮから選ばれるヘテロ原子で遮られていてもよく；
ｘは１又は２であり得；そして
ｂは３～10の整数である）；
（iii）少なくとも１つの酸発生性エステル；
（４）複数の導電性粒子；及び
（５）任意の、少なくとも１つのシランカップリング剤；そして
（ｂ）前記組成物をカチオン硬化するに充分な熱を加える。
11.前記有機金属錯体カチオンの塩が次の式で示される態様10の方法：
$〔(L^1)_m(L^2)_pM〕^{+q}X_n$
（ここに、ＭはCr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、及びOsを含む群れから選ばれ；
L^1は置換された及び非置換のベンゼン化合物並びに置換された及び非置換の複素環式ベンゼン化合物から選ぶことができるπ－電子を供与し、Ｍの原子価殻に６つのπ－電子を供与することのできる配位子を表し；
L^2は置換された及び非置換のシクロペンタジエニルアニオンから選ぶことができるπ－電子を供与し、Ｍの原子価殻に６つのπ－電子を供与することのできる配位子を表し；
ｍ及びｐは０又は２の値を有する整数であり、ｍが２に等しいときは、各L^1は同じ又は異なる配位子であり、ｐは０に等しく;pが２に等しいときは、各L^2は同じ又は異なる配位子であり、ｍは０に等しく（但し、（ｍ＋ｐ）の合計は２に等しく；
ｑは１又は２の値を有する整数であって、この錯体カチオンの残留電荷であり；
Ｘは、$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_6H_5SO_3^-$、ｐ－トルエンスルホン酸根、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸根及び関連する異性体からなる群から選ばれる有機スルホン酸根アニオン、並びにBF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、SbF_5OH^-、SbF_6^-、及び$CF_3SO_3^-$からなる群から選ばれる金属又はメ

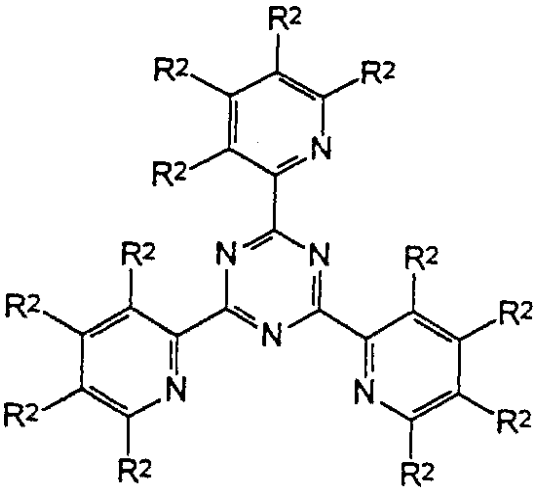
タロイドのハロゲン含有錯体アニオン、から選ばれるアニオンであり；
そして
ｎは１又は２の値を有する整数であり、錯体カチオン上の電荷ｑを中和するのに必要な錯体アニオンの数である。
12.前記有機金属錯体カチオンの塩が、ヘキサフルオロアンチモン酸ビス－（η^6－メジチレン）鉄（２＋）である態様11の方法。
13.前記安定化添加剤が置換された及び置換されていないフェナントロリン化合物であり、ここに前記置換基は炭素原子数１～20のアルキル基である、態様10の方法。
14.前記安定化添加剤が1,10－フェナントロリンである態様13の方法。
15.前記酸発生性エステルが、シュウ酸－ｔ－アミル又はシュウ酸－ｔ－ブチルである態様10の方法。
16.前記熱カチオン硬化性接着剤組成物が、更に、少なくとも１つのアルコール含有物質を含む態様10の方法。
17.前記熱カチオン硬化性接着剤組成物が、更に、追加の補助剤を含有する態様10の方法。
18.態様10の方法で得ることのできる熱カチオン硬化された接着剤組成物。
19.その少なくとも１つの面上に異方導電性接着剤組成物の層を有する印刷回路基板を含む物品であって、前記異方導電性接着剤組成物が次のものを含む物品：
（ａ）少なくとも１つのエポキシ官能性樹脂；
（ｂ）120℃より小さいTgを有し、本質的に親核性官能基も金属錯体形成官能基も有しない少なくとも１つの熱可塑性樹脂；
（ｃ）次のものを含む多成分熱開始剤：
（１）少なくとも１つの有機金属錯体カチオンの塩であって、ここに前記有機金属カチオンは、ベンゼン核又はシクロペンタジエニル核をベースとする置換された又は置換されていない芳香族化合物の種類から選ばれ、前記アニオンは$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_6H_5SO_3^-$、ｐ－トルエンスルホン酸根、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸根及び関連する異性体、並びにBF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、SbF_5OH^-、SbF_6^-、及び$CF_3SO_3^-$からなる群から選ばれる金属又は，メタロイドのハロゲン含有錯体アニオン、から選ばれ；
（２）少なくとも１つの安定化添加剤であって、この添加剤が大環状化合物を含むセグメント又は中心核を有し、次の式からなる群から選ばれる式を有し：



(1)



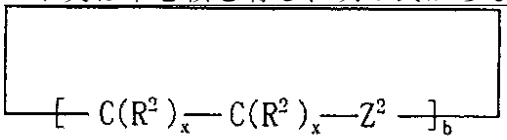
(2)



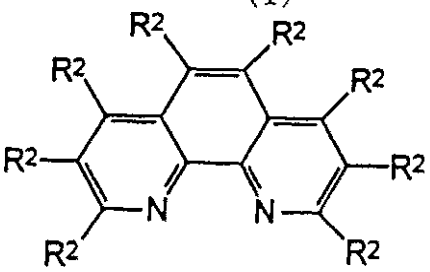
(3)

（ここに、Z^2は－Ｏ－，－Ｓ－及び－NH－からなる群より独立に選ばれる２価の基であり；
各R^2は独立に水素又はR^1であることができ、このR^1は独立にC_1～C_{10}のアルキル基、又は１～４個の縮合した又は非縮合の芳香環の基又はアルキレン（炭素原子数３～10）又はフェニレン成分から選ばれる２価の基、から選ばれることができ、更に、２つのR^2は相互に炭素原子数３～10の環状構造を形成し得；前記炭素原子は、10迄の別々のカートネートされていないＯ、Ｓ及びＮから選ばれるヘテロ原子で遮られていてもよく；
ｘは１又は２であり得；そして
ｂは３～10の整数である）；
（３）少なくとも１つの酸発生性エステル；
（ｄ）複数の導電性粒子；及び
（ｅ）任意の、少なくとも１つのシランカップリング剤。
20.少なくとも１つの主平面に次のものを含む異方導電性接着剤組成物を被覆されてなる可撓性印刷回路を有する物品：
（ａ）少なくとも１つのエポキシ官能性樹脂；
（ｂ）120℃より小さいTgを有し、本質的に親核性官能基も金属錯体形成官能基も有しない少なくとも１つの熱可塑性樹脂；
（ｃ）次のものを含む多成分熱開始剤：
（１）ヘキサフルオロアンチモン酸ビス－（η^6－メジチレン）鉄（２＋）；
（２）1,10－フェナントロリン；及び
（３）シュウ酸－ｔ－アミル及びシュウ酸－ｔ－ブチルの内の少なくとも１つ；
（ｄ）複数の導電性粒子；並びに
（ｅ）３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
21.その少なくとも１つの表面上に異方導電性接着剤組成物の層を有する剥離ライナーを含む物品であって、前記異方導電性接着剤組成物が次のものを含むもの：
（ａ）少なくとも１つのエポキシ官能性樹脂；
（ｂ）120℃より小さいTgを有し、本質的に求核性官能基も金属錯体形成官能基も有しない少なくとも１つの熱可塑性樹脂；
（ｃ）次のものを含む多成分熱開始剤；
（１）少なくとも１つの有機金属錯体カチオンの塩であって、ここに前記有機金属カチオンは、ベンゼン核又はシクロペンタジエニル核をベースとする置換された又は置換されていない芳香族化合物の種類から選ばれ、前記アニオンは$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_6H_5SO_3^-$、ｐ－トルエンスルホン酸根、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸根及び関連する異性体、並びにBF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、SbF_5OH^-、SbF_6^-、及び$CF_3SO_3^-$からなる群から選ばれる金属又はメタロイドのハロゲン含有錯体アニオン、から選ばれ；
（２）少なくとも１つの安定化添加剤であって、この添加剤が大環状化合物を含むセグメ

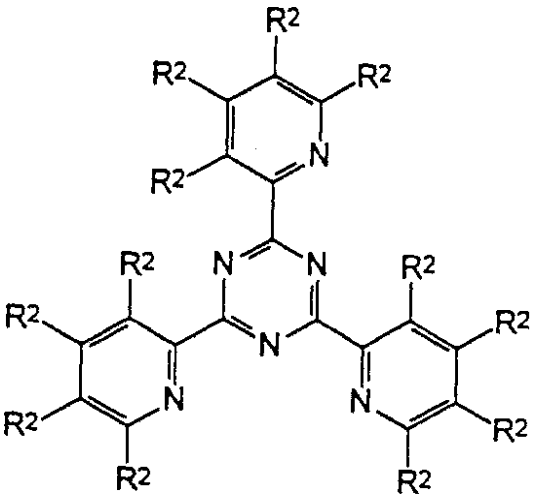
ント又は中心核を有し、次の式からなる群から選ばれる式を有し：



(1)



(2)



(3)

（ここに、Z^2は－Ｏ－，－Ｓ－及び－NH－からなる群より独立に選ばれる２価の基であり；
各R^2は独立に水素又はR^1であり得、このR^1は独立にC_1～C_{10}のアルキル基、又は１～４個の縮合した又は非縮合の芳香環の基又はアルキレン（炭素原子数３～10）又はフェニレン成分から選ばれた２価の基、から選ばれることができ、更に、２つのR^2は相互に炭素原子数３～10の環状構造を形成し得；前記炭素原子は、10迄の別々のカートネートされていないＯ、Ｓ及びＮから選ばれるヘテロ原子で遮られていてもよく；
ｘは１又は２であり得；そして
ｂは３～10の整数である）；
（３）少なくとも１つの酸発生性エステル；
（ｄ）複数の導電性粒子；及び
（ｅ）任意の、少なくとも１つのシランカップリング剤。

フロントページの続き

(72)発明者 クロップ，マイケル エー.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７（番地なし）
(72)発明者 マホーニー，ウェイン エス.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７（番地なし）

審査官 橋本 栄和

(56)参考文献 特開平０５－０２８８２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２２１５７８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１９８５３２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１７０６５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１５２７２２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０４７６０４（ＪＰ，Ａ）
特表平０７－５０３２７０（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５１１５７１（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５１１５６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１２１４６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１１６３６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１３２５０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２６２８２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２６５０１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０９２０２２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09J 4/00 -201/10
C08G 59/00 - 59/72