

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94117568 (由 8911 7423 分割)

※申請日期：89年08月25日

※IPC分類：C09J143/04

分割案

一、發明名稱：

(中) 黏著劑、配線端子之連接方法及配線構造物
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 日立化成工業股份有限公司
(英)

代表人：(中) 1. 內崎功
(英)

地址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號
(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

1. 姓名：(中) 有福征宏
(英)

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 渡邊伊津夫
(英)

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 本村耕治
(英)

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 小林宏治
(英)

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 後藤泰史
(英)
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓名：(中) 藤繩貢
(英)
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2000/08/25 ; 11-238408 有主張優先權

(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 後藤泰史
(英)
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓名：(中) 藤繩貢
(英)
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2000/08/25 ; 11-238408 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明為關於配線連接用之黏著劑、及使用此黏著劑之配線端子之連接方法及配線構造物。

【先前技術】

近年，於精密電子機器之領域中已發展配線的高密度化，因為電極寬及電極間隔為極狹窄，故恐發生配線脫落、剝離和位置不齊。為了解決此問題，已開發出低溫速硬化性優，且，具有使用壽命之電器和電子用之黏著劑組成物（例如特開平 11-97825 號公報）。

但是，此些先前的配線連接元件為具有根據構成連接配線之材料種類而使得黏合強度不同之問題。特別，於支撐配線端子之基板為聚醯亞胺樹脂等之絕緣性有機物和玻璃時，或，於配線元件表面塗層或附著氮化矽、聚矽氧烷樹脂、聚醯亞胺時，具有令黏著強度顯著降低之問題。

【發明內容】

發明之揭示

本發明為以提供適於電器和電子用，特別為支撐配線端子之基板為由絕緣性有機物或玻璃所構成之配線元件，和表面至少一部分為具備氮化矽、聚矽氧烷樹脂和／或聚醯亞胺樹脂之配線元件予以黏著時亦可取得高黏著強度之黏著劑，及使用此黏著劑之配線端子之連接方法及配線構

(2)

造物爲其目的。

本發明爲提供含有(1)經由加熱發生游離自由基之硬化劑、(2)自由基聚合性物質、及(3)聚矽氧烷粒子之配線端子連接用之黏著劑。本發明之黏著劑爲被中介存在於表面設置之配線端子爲呈對向配置之配線基板之間，經由將此配線基板加壓並且加熱，則可使用於將端子間電性連接。尚，於本說明書中，端子亦可爲電極。

本發明之黏著劑亦可再含有(4)形成薄膜之材料。形成薄膜之材料較佳爲苯氧樹脂。

又，本發明之黏著劑亦可再含有(5)導電性粒子。導電性粒子較佳至少於其表面含有金、銀及鉑屬金屬，且期望表面以此些金屬之至少一種予以覆蓋。

本發明黏著劑中之聚矽氧烷粒子之含量，相對於自由基聚合性物質 100 重量份(含有形成薄膜之材料時，相對於自由基聚合性物質與形成薄膜之材料合計 100 重量份)，以 5~200 重量份爲佳。

又，本發明黏著劑中所用之聚矽氧烷粒子，較佳於 25℃(室溫)之彈性率爲 0.1~100MPa。

又，本發明爲提供將含有(1)經由加熱發生游離自由基之硬化劑、(2)自由基聚合性物質及(3)聚矽氧烷粒子之組成物所構成之第一層，與含有(5)導電性粒子、(2)自由基聚合性物質及(3)聚矽氧烷粒子之組成物所構成之第二層予以疊層之配線端子連接用黏著薄膜。

更且，本發明爲提供將二個以上配線元件上分別設置

(3)

之連接端子間，使用本發明黏著劑予以電性連接之配線端子的連接方法。

本發明之連接方法為將其間中介存在本發明黏著劑狀態且端子為彼此對向配置之具有第一連接端子之第一配線元件，與具有第二連接端子之第二配線元件，以黏著方向進行加壓加熱，令第一連接端子與第二連接端子為被電性地連接。

本發明之連接方法特別以連接端子之至少一者為以金、銀、錫、鉑族金屬、和／或銦錫氧化物（ITO）所構成之表面為佳。又，本發明之連接方法為以配線元件中之至少一者為具備含有絕緣性有機物和／或玻璃之基板情況為佳。本發明之連接方法為配線元件之至少一種為表面具備氮化矽、聚矽氧烷化合物及聚醯亞胺樹脂中之至少任何一種時，亦可取得優良之黏著強度。

更且，本發明為提供具備有各個連接端子之二個以上配線元件，且配線元件之連接端子間為使用本發明黏著劑予以電性連接之配線構造物。

本發明之配線構造物為具有例如在其間中介存在本發明黏著劑之硬化物之狀態下，令具有第一連接端子之第一配線元件，與具有第二連接端子之第二配線元件，為以第一連接端子與第二連接端子為對向配置，且第一連接端子與第二連接端子為電性連接之構造。

用以實施發明之最佳型態

(4)

(1) 經由加熱發生游離自由基之硬化劑

本發明黏著劑所含之經由加熱發生游離自由基之硬化劑乃為過氧化物、偶氮化合物等之經由加熱分解發生游離自由基之物質。此硬化劑可根據目的之連接溫度、連接時間、適用期等而適當選定，但由反應性之高度及適用期之長度方面而言，較佳為半衰期 10 小時之溫度為 40℃ 以上，且半衰期 1 分鐘之溫度為 180℃ 以下之有機過氧化物，並且以半衰期 10 小時之溫度為 60℃ 以上，且，半衰期 1 分鐘之溫度為 170℃ 以下之有機過氧化物為更佳。

連接時間為 10 秒鐘以下時，為了取得充分的反應率，硬化劑之配合量相對於自由基聚合性物質（於配合形成薄膜材料之情形中，為自由基聚合性物質與形成薄膜材料之合計）100 重量份，以 0.1~30 重量份為佳，且以 1~20 重量份為更佳。硬化劑之配合量未滿 0.1 重量份，則無法取得充分的反應率且具有難取得良好黏著強度和小的抗連接性之傾向。配合量若超過 30 重量份，則令黏著劑之流動性降低，抗連接性升高，並且黏著劑之適用期有變短之傾向。

本發明合適的硬化劑可列舉二醯基過氧化物、二碳酸過氧酯、過氧酯、過氧基縮酮、二烷基過氧化物、過氧化氫、甲矽烷基過氧化物等。

為了抑制配線元件之連接端子的腐蝕，較佳令硬化劑中所含之氯離子和有機酸為 5000 ppm 以下，更且，以加熱分解後所發生之有機酸少者為更佳。具體而言，以過氧

(5)

酯、二烷基過氧化物、過氧化氫、甲矽烷基過氧化物等為佳。特別地，期望由取得高反應性之過氧酯中選出硬化劑。硬化劑可使用一種之化合物，且亦可適當併用二種以上之化合物。

本發明中適當的過氧酯可列舉新癸酸枯基過氧酯、新癸酸 1, 1, 3, 3-四甲基丁基過氧酯、新癸酸 1-環己基-1-甲基乙基過氧酯、新癸酸第三己基過氧酯、特戊酸第三丁基過氧酯、己酸 1, 1, 3, 3-四甲基丁基過氧基-2-乙酯、2, 5-二甲基-2, 5-二(2-乙基己醯過氧基)己烷、己酸 1-環己基-1-甲基乙基過氧基-2-乙酯、己酸第三己基過氧基-2-乙酯、己酸第三丁基過氧基-2-丁酯、異丁酸第三丁基過氧酯、1, 1-雙(第三丁基過氧基)環己烷、單碳酸第三己基過氧基異丙酯、己酸第三丁基過氧基-3, 5, 5-三甲酯、月桂酸第三丁基過氧酯、2, 5-二甲基-2, 5-二(間-甲苯醯過氧基)己烷、單碳酸第三丁基過氧基異丙酯、單碳酸第三丁基過氧基-2-乙基己酯、苯甲酸第三己基過氧酯、醋酸第三丁基過氧酯等。

本發明中適當的二烷基過氧化物可列舉 α, α' -雙(第三丁基過氧基)二異丙基苯、二枯基過氧化物、2, 5-二甲基-2, 5-二(第三丁基過氧基)己烷、第三丁基枯基過氧化物等。

本發明中適當的過氧化氫可列舉二異丙基苯過氧化氫、枯烯過氧化氫等。

(6)

本發明中適當的二醯基過氧化物可列舉異丁基過氧化物、2,4-二氯苯甲醯過氧化物、3,5,5-三甲基己醯過氧化物、辛醯過氧化物、月桂醯過氧化物、硬脂醯過氧化物、琥珀醯過氧化物、苯甲醯過氧基甲苯、苯甲醯過氧化物等。

本發明中適當的二碳酸過氧酯可列舉二碳酸二(正丙基)過氧酯、二碳酸二(異丙基)過氧酯、二碳酸雙(4-第三丁基環己基)過氧酯、二碳酸二(2-乙氧乙基)過氧酯、二碳酸二(2-乙基乙基)過氧酯、二碳酸二(甲氧丁基)過氧酯、二碳酸二(3-甲基-3-甲氧丁基)過氧酯等。

過氧基縮酮可列舉 1,1-雙(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三乙基過氧基)環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)環十二烷、2,2-雙(第三丁基過氧基)癸烷等。

甲矽烷基過氧化物可列舉第三丁基三甲基甲矽烷基過氧化物、雙(第三丁基)二甲基甲矽烷基過氧化物、第三丁基三乙烯基甲矽烷基過氧化物、雙(第三丁基)二乙烯基甲矽烷基過氧化物、三(第三丁基)乙烯基甲矽烷基過氧化物、第三丁基三烯丙基甲矽烷基過氧化物、雙(第三丁基)二烯丙基甲矽烷基過氧化物、三(第三丁基)烯丙基甲矽烷基過氧化物等。

此些經由加熱發生游離自由基之硬化劑可使單獨使用

(7)

其中一種之化合物，且亦可併用二種以上之化合物。

將此些硬化劑以聚胺基甲酸酯系、聚酯系等之高分子化合物等予以覆蓋並且微膠囊化者，因為可延長使用壽命故適於本發明。

(2) 自由基聚合性物質

本發明黏著劑中所含之自由基聚合性物質，為具有可經由自由基進行聚合之官能基之物質。此自由基聚合性物質可列舉丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、馬來醯亞胺化合物等，且可為單體及低聚物任一種狀態。亦可將單體與低聚物併用。

本發明黏著劑中適當的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之具體例可列舉丙烯酸甲酸、丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸異丁酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、四丙烯酸四羥甲基甲烷酯、2-羥基-1,3-二丙烯氧基丙烷、2,2-雙〔4-(丙烯氧甲氧基)苯基〕丙烷、2,2-雙〔4-(丙烯氧聚乙氧基)苯基〕丙烷、二環戊烯基丙烯酸酯、丙烯酸三環癸酯、異氰脲酸三(丙烯醯氧乙基)酯、丙烯酸胺基甲酸酯等、及其相對之甲基丙烯酸酯。

本發明黏著劑中適當的馬來醯亞胺化合物為分子中至少含有二個以上馬來醯亞胺基之化合物。此類馬來醯亞胺化合物可列舉例如 1-甲基-2,4-雙馬來醯亞胺苯，N,N'-間-伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-對-伸苯基

(8)

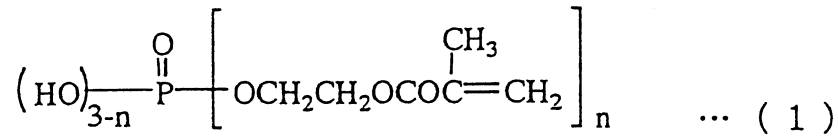
雙馬來醯亞胺、N, N' - 間 - 伸甲苯基雙馬來醯亞胺、N, N' - 4, 4 - 雙伸苯基雙馬來醯亞胺、N, N' - 4, 4 - (3, 3' - 二甲基 - 雙伸苯基) 雙馬來醯亞胺、N, N' - 4, 4 - (3, 3' - 二甲基二苯基甲烷) 雙馬來醯亞胺、N, N' - 4, 4 - (3, 3' - 二乙基二苯基甲烷) 雙馬來醯亞胺、N, N' - 4, 4 - 二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、N, N' - 4, 4 - 二苯基丙烷雙馬來醯亞胺、N, N' - 3, 3' - 二苯基碲雙馬來醯亞胺、N, N' - 4, 4 - 二苯基醚雙馬來醯亞胺、2, 2 - 雙 { 4 - (4 - 馬來醯亞胺苯氧基) 苯基 } 丙烷、2, 2 - 雙 { 3 - 第二丁基 - 4, 8 (4 - 馬來醯亞胺苯氧基) 苯基 } 丙烷、1, 1 - 雙 { 4 - (4 - 馬來醯亞胺苯氧基) 苯基 } 癸烷、4, 4' - 亞環己基 - 雙 { 1 - (4 - 馬來醯亞胺苯氧基) 苯基 } - 2 - 環己基苯、2, 2 - 雙 { 4 - (4 - 馬來醯亞胺苯氧基) 苯基 } 六氟丙烷基等。

此些自由基聚合性物質中，具有至少一個二環戊烯基、三環癸基及三吡環之化合物，因為可提高黏著劑硬化物之耐熱性，故為較佳。

尚，此些自由基聚合性物質可單獨使用一種，且亦可併用二種以上。視需要，亦可適當使用氫醌、甲醌氫醌類等之抑聚劑。

又，於上述之自由基聚合性物質中，若併用具有下述化學式 (I) 所示之磷酸酯構造之自由基聚合性物質，則因為可提高金屬無機物表面的黏著強度，故為佳。

(9)



(但，n 為 1、2 或 3)

具有此類磷酸酯構造之自由基聚合性物質為令無水磷酸與（甲基）丙烯酸 2-羥乙酯反應所得，且具體而言可列舉單（2-甲基丙烯酸醯氧乙基）酸式磷酸酯、二（2-甲基丙烯酸醯氧乙基）酸式磷酸酯等。其可單獨使用一種化合物，且亦可併用二種以上。

具有磷酸酯構造之自由基聚合性物質之配合量為相對於自由基聚合性物質之含量（於包含形成薄膜材料之情況為形成薄膜材料與自由基聚合性物質之合計）100 重量份，以使用 0.01~50 重量份為佳，且以 0.5~5 重量份為更佳。未滿 0.01 重量份，則難取得與金屬等無機物表面之黏著強度之提高，若超過 50 重量份則有時難取得所期待之硬化特性。

(3) 聚矽氧烷粒子

聚矽氧烷粒子可例如藉由氫氧化鈉和氨水等鹼性物質將 pH 調整至大於 9 之醇類水溶液中，添加矽烷化合物（甲基三烷氧基矽烷，其部分水解縮合物等），並將其水解縮聚之方法即可取得，或藉由有機基矽氧烷之共聚即可取得。

於本發明之黏著劑中，為了提高形成薄膜材料和自由基聚合性物質之分散性，較佳為分子末端和分子內側鏈具

(10)

有羥基、環氧基、酮亞胺、羧基、氫硫基等官能基的聚矽氧烷粒子。

本發明為令黏著劑中含有聚矽氧烷粒子，使得即使支撐連接端子之基板為絕緣性有機物或玻璃所構成之配線元件，或，表面為含有氮化矽、聚矽氧烷化合物或聚醯亞胺樹脂之配線元件，亦可取得非常高的黏合強度。又，使用形成薄膜材料作成薄膜狀時，因為提高與支撐材料的剝離性，故對於使用薄膜狀黏著劑進行連接之電子材料的轉印性提高。

本發明為使用球狀或不定形之微粒子做為聚矽氧烷粒子，且較佳使用粒子之平均粒徑為 $0.1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 之微粒子。又，以平均粒徑以下之粒子為佔有微粒子粒徑分佈 80 重量% 以上之聚矽氧烷粒子為佳，且為了提高對於樹脂之分散性，特佳將粒子表面以矽烷偶合劑進行處理。

本發明黏著劑中之聚矽氧烷粒子於室溫（ 25°C ）之彈性率為 $0.1 \sim 100 \text{MPa}$ 為佳，且為了減低粒子之分散性和連接時之界面壓力，以 $1 \sim 30 \text{MPa}$ 為更佳。尚，此處所規定之彈性率為令聚矽氧烷粒子原料之矽烷化合物（烷氧基矽烷化合物，其部分水解縮合物等）聚合之聚矽氧烷橡膠的彈性率，可根據動態寬區黏彈性測定法進行測定。

聚矽氧烷粒子雖亦可於自由基聚合性物質，經由加熱發生游離自由基之硬化劑，形成薄膜材料中直接混合，但因為可於形成薄膜材料和自由基聚合性物質中輕易分散，故於有機溶劑中分散後進行混合為佳。

(11)

聚矽氧烷粒子之配合量相對於自由基聚合性物質之總量（於含有形成薄膜材料之情形中，為自由基聚合性物質與形成薄膜材料之合計）100 重量份，以 5~200 重量份為佳，且以 10~50 重量份為更佳。若未滿 5 重量份，則對於支撐連接端子之基板和配線元件表面之良好黏著強度和與支撐材料之剝離性變差。又，若超過 200 重量份，則因黏著劑之凝集力降低，故恐無法取得良好黏著。

(4) 形成薄膜材料

本發明中適當的形成薄膜材料可列舉聚乙烯甲醛樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚乙烯丁縮醛樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、二甲基樹脂、苯氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂等。

所謂形成薄膜材料為將液狀組成物固化作成薄膜形狀時，於通常狀態下可以薄膜型式操作者，即賦與形成薄膜型式之良好機械特性（所形成之薄膜的操作容易，薄膜不會容易裂開、破裂、發黏等特性）之薄膜。由作成薄膜之操作容易度而言，特別以可形成自我支撐性薄膜者為佳。

於可賦與此類特性之化合物中，由於苯氧樹脂為黏著性、相溶性、耐熱性、機械強度優良，故較佳使用。苯氧樹脂可藉由令二官能苯酚類與表氯醇反應至高分子量，或令二官能環氧樹脂與二官能苯酚類重覆加成即可取得。

具體而言，例如，令二官能苯酚類 1 莫耳與表氯醇 0.985~1.015 莫耳，於鹼金屬氫氧化物存在下，於非反應性溶劑中 40~120℃ 下反應則可取得。

(12)

由樹脂之機械特性和熱特性方面而言，特別令二官能性環氧樹脂與二官能性苯酚類之配合等量比為環氧基／苯酚羥基 = 1 / 0.9 ~ 1 / 1.1，並於鹼金屬化合物、有機磷系化合物、環狀胺系化合物等之觸媒存在下，於沸點為 120℃ 以上之醯胺系、醚系、酮系、內酯系、醇系等之有機溶劑中，令反應固形成分為 50 重量份以下，於 50 ~ 200℃ 中加熱並且重覆加成反應所得者為佳。

二官能環氧樹脂可列舉雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂等。二官能苯酚類為具有二個苯酚性羥基之化合物，可列舉例如氫醌類、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、雙酚 S 等之雙酚類等。苯氧樹脂亦可經自由基聚合性官能基予以改質。

(5) 導電性粒子

本發明之黏著劑因為經由連接之配線端子直接接觸而取得導電，故並不必要特別含有導電性粒子，但若含有導電性粒子，則可取得更為安定的連接，故為佳。

本發明中適當的導電性粒子可列舉 Au、Ag、Ni、Cu、焊藥等之金屬粒子、和碳粒子等。為了取得充分的適用性，較佳以無 Ni、Cu 等過渡金屬類之 Au、Ag、鉑屬之貴金屬類為表層，且特別以表面為 Au 為佳。又，Ni 等過渡金屬類之表面經 Au 等貴金屬類予以覆蓋之粒子亦適於本發明。

又，於非導電性之玻璃、陶瓷、塑料等粒子表面，形

(13)

成由上述金屬所構成的導通層，使得最外層為貴金屬類之複合粒子、和熱熔融金屬粒子因為具有加熱加壓之變形性，故於連接時與電極的接觸面積增加並且令信賴性提高，因而適於本發明。

尚，使用表面具備貴金屬類覆被層之複合粒子時，為了取得良好電阻，較佳令該覆被層之厚度為 100 Å 以上。特別於 Ni 等過渡金屬上具有貴金屬類層時，為了迴避導電性粒子混合分散時所產生的貴金屬類層缺損所產生之氧化還原作用使得游離自由基發生並且引起保存性降低，乃較佳令貴金屬類所形成之覆被層厚度為 300 Å 以上。但，即使厚於 1 μm，亦無法使得效果比例於厚度而改善，故通常期望令覆被層之厚度為 1 μm 以下，但本發明不限定於此。

導電性粒子相對於黏著劑樹脂成分 100 體積份，於 0.1 ~ 30 體積份之範圍中依據用途而使用。為了防止過剩的導電性粒子造成連接配線的短路等，更佳令其為 0.1 ~ 10 體積份。

尚，若作成導電性粒子為不與硬化劑接觸之構造，則可再提高適用期。即，將不含導電性粒子之本發明黏合劑所構成之第一層、與配合導電性粒子代替硬化劑之黏著劑所構成之第二層予以疊層為二層以上多層構造之薄膜狀黏著劑，因可再延長適用期，故為佳。

(6) 其他之添加劑

(14)

於本發明之黏著劑中，爲了改善黏著強度，視需要亦可配合丙烯酸烯丙酯和／或甲基丙烯酸烯丙酯。其配合量爲相對於自由基聚合性物質之總量（含有形成薄膜材料時，爲形成薄膜材料與自由基聚合性物質之合計）100重量份，以0.1~10重量份爲佳，且以0.5~5重量份爲更佳。若未滿0.1重量份則無法充分發揮黏著強度之改善效果，若超過10重量份則使得自由基聚合反應性低，故產生反應不足並且難取得良好之黏著強度。

又，於本發明之黏著劑中，可將丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及丙烯腈中之至少一種配合做爲單體成分之聚合物或共聚物。特別，含有縮水甘油醚基之丙烯酸縮水甘油酯和／或含有甲基丙烯酸縮水甘油酯單體之共聚物系丙烯酸橡膠因爲緩和應力優良，故較佳配合。此些丙烯酸橡膠之重量平均分子量由提高黏著劑之凝集力方面而言，以20萬以上爲佳。

於本發明之黏著劑中，亦可再配合充填劑、軟化劑、促進劑、抗老化劑、著色劑、難燃化劑、觸變劑、偶合劑、樹脂類（苯氧樹脂和蜜胺樹脂等）、及異氰酸酯類等。

充填劑之配合因可提高連接信賴性等，故爲佳。使用充填劑時，其粒子之最大直徑爲未滿導電性粒子之粒徑。又，其配合量相對於黏著劑中之樹脂成分100體積份，以5~60體積份爲佳。若超過60體積份則令提高信賴性之效果飽和，未滿5體積份則添加之效果少。

偶合劑以酮亞胺、乙烯基、丙烯基、胺基、環氧基及

(15)

異氰酸酯基含有物因爲提高黏著性方面而言，適於本發明。

具有胺基之矽烷偶合劑可列舉例如 N-β (胺乙基) γ-胺丙基三甲氧基矽烷、N-β (胺乙基) γ-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-胺丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-γ-胺丙基三甲氧基矽烷等。

具有酮亞胺之矽烷偶合劑可列舉於上述具有胺基之矽烷偶合劑中，令丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之酮化合物反應所取得者。

(7) 用途

本發明之黏著劑亦可使用於 IC (集成電路) 晶片與晶片搭載基板之黏著，及電配線相互黏著用之薄膜狀黏著劑。即，於連接端子相互對向配置之具有第一連接端子之第一配線元件與具有第二連接端子之第二配線元件之間，令形成薄膜狀之本發明黏著劑 (薄膜狀黏著劑) 中介存在，並且加熱加壓則可將第一連接端子與第二連接端子電性連接。

本發明連接對象之較佳的配線元件可列舉半導體晶片、電阻體晶片、電容器晶片等晶片元件、和印刷基板等之基板等。於此些配線元件中，連接端子通常爲設置多數端子 (視情況亦可爲一個)。將此配線元件之至少一組，對向於其所設置之連接端子之至少一部分，並且於其間中介配置本發明之黏著劑，並一邊加熱加壓使得對向之連接端

(16)

子間予以電性連接，則可製造具備二個以上配線元件之配線構造物（配線板等）。尚，由其所形成之配線端子的導通可經由配線端子的直接接觸而實現，並且亦可透過黏著劑中之導電性粒子而實現。

本發明之配線端子例如可經由第一連接端子（電路電極）表面形成黏著劑層，並於其表面，將第二連接端子（電路電極）以連接端子為彼此間對向地配合位置配置，並且加熱及加壓則可進行連接。黏著劑層之形成可經由液狀黏著劑之塗佈等而進行，又，亦可經由載置薄膜狀黏著劑而進行。

（8）黏著劑之物性

本發明之黏著劑為令連接時熔融流動且相對向之配線端子予以連接後，硬化並且保持其連接。因此，黏著劑之流動性為重要之因子。本發明之黏著劑為在厚度 0.7 mm、15 mm×15 mm 之二枚玻璃之間，夾住厚度 35 μm、5 mm×5 mm 之本發明黏著劑，並且以 150℃、2MPa、10 秒鐘之條件下進行加熱及加壓時，使用初期面積（A）與加熱加壓後面積（B）所表示之流動性（B）／（A）之值為 1.3～3.0 為佳，且以 1.5～2.5 為更佳。未滿 3 則流動性差，有時無法取得良好的連接，超過 3.0 時，則易發生氣泡且令信賴性變差。

又，本發明之黏著劑於硬化後之 25℃ 彈性率為 100～3000MPa 為佳，且以 300～2000MPa 為更佳。於此範圍則

(17)

具有彈性率，且令連接後樹脂內部應力減低，故有利於提高黏著力，且，可取得良好的導通特性。

本發明之黏著劑為於差示掃描熱量計（DSC）之升溫速度 $10^{\circ}\text{C} / \text{分鐘}$ 測定中，發熱量之開始溫度（ T_a ）為 $70^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ，波峰溫度（ T_p ）為 $T_a + 5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ，且，終了溫度（ T_e ）為 160°C 以下為佳。

【實施方式】

實施例

A. 黏著劑之調製

< 實施例 1 >

(1) 胺基甲酸酯丙烯酸酯之合成

將平均分子量 800 之聚己內酯二醇 400 重量份、丙烯酸 2-羥丙酯 131 重量份，做為觸媒之二丁錫二月桂酸酯 0.5 重量份，做為聚合抑制劑之氫醌單甲醚 1.0 重量份，一邊攪拌一邊於 50°C 中加熱混合。其次，滴入異佛爾酮二異氰酸酯 222 重量份，再一邊攪拌一邊升溫至 80°C 進行胺基甲酸酯化反應。確認異氰酸酯基之反應率為 99% 以上後，令反應溫度降低則取得胺基甲酸酯丙烯酸酯 A。

(2) 聚矽氧烷粒子之合成

聚矽氧烷粒子為藉由保持在 20°C 之 pH 12 之醇類水溶液以 300 rpm 攪拌，並於其中添加甲基三甲氧基矽烷，

(18)

令其水解及縮合則可取得。所得之聚矽氧烷粒子於 25°C 之彈性率為 8MPa，平均粒徑為 2 μ m。

(3) 導電性粒子之調整

導電性粒子為藉由在聚苯乙烯為核心粒子表面，設置厚度 0.2 μ m 之鎳層，並於此鎳層之外側設置厚度 0.04 μ m 之金層則可調製此導電性粒子。所得之導電性粒子的平均粒徑為 10 μ m。

(4) 黏著劑之調製

將工程 (2) 所得之聚矽氧烷粒子 100 重量份，於重量比為甲苯 / 乙酸乙酯 = 50 / 50 之混合溶劑 100 重量份中分散。

將固型重量比，於工程 (1) 所得之胺基甲酸酯丙烯酸酯 A 為 99 克、磷酸酯型丙烯酸酯 (共榮社油脂股份有限公司製，商品名：P2M) 為 1 克，聚矽氧烷粒子為 30 克、己酸第三己基過氧基 - 2 - 乙酯 (游離自由基發生劑) 為 5 克予以配合，且再將工程 (3) 所得之導電性粒子配合分散 3 體積%，取得液狀的黏著劑。

< 實施例 2 >

將苯氧樹脂 (Union Carbide 股份有限公司製，商品名 PKHC，平均分子量 45000) 50 克，溶解於重量比為甲苯 (沸點 110.6°C，SP 值 8.90) / 乙酸乙酯 (沸點 77.1°C，

(19)

SP 值 9.10) = 50 / 50 之混合溶劑，作成固形成分 40 重量 % 之溶液。

將固形重量比、苯氧樹脂為 50 克、胺基甲酸酯丙烯酸酯 A 為 49 克、磷酸酯型丙烯酸酯為 1 克、己酸第三己基過氧基 - 2 - 乙酯為 5 克，聚矽氧烷粒子為 5 克予以配合，並令導電性粒子以 3 體積 % 配合分散，將所得液體對經表面處理之厚度 $80 \mu\text{m}$ 單面之 PET (聚對苯二甲酸乙二酯) 薄膜使用塗佈裝置進行塗佈，且以 70°C 之熱風乾燥 10 分鐘，取得厚度 $20 \mu\text{m}$ 之薄膜狀黏著劑。

< 實施例 3 ~ 5 >

除了令苯氧樹脂 / 胺基甲酸酯丙烯酸酯 A / 磷酸酯型丙烯酸酯 / 聚矽氧烷粒子 / 己酸第三己基過氧基 - 2 - 乙酯之固形重量比為 50 克 / 49 克 / 1 克 / 20 克 / 5 克 (實施例 3)、30 克 / 69 克 / 1 克 / 10 克 / 5 克 (實施例 4)、30 克 / 40 克 / 30 克 / 10 克 / 5 克 (實施例 5) 以外，同實施例 2 處理取得薄膜狀黏著劑。

< 比較例 1 >

除了令胺基甲酸酯丙烯酸 A / 磷酸酯型丙烯酸酯 / 己酸第三己基過氧基 - 2 - 乙酯之固形重量比為 99 克 / 1 克 / 5 克，並且未配合聚矽氧烷粒子以外，同實施例 1 之工程 (4) 處理取得液狀之黏著劑。

(20)

< 比較例 2 >

除了未使用聚矽氧烷粒子以外，同實施例 2 處理取得薄膜狀黏著劑。

B. 黏著劑之評價方法

(1) 配線構造物之製作

首先，於厚度 1.1 mm 之玻璃 11 表面將銦－錫氧化物 (ITO) 之配線經由澱積形成之 ITO 基板 (表面電阻 $< 20 \Omega / \square$) 10 (圖 1 (a)) 之形成配線 12 之面，將含有導電性粒子 14 之黏著劑 (於各實施例及比較例中所調製者) 所構成之黏著劑層 15 予以成膜 (圖 1 (b))。

尚，黏著劑層 15 之成膜，於黏著劑為液狀之實施例 1 及比較例 1 中，將黏著劑以塗佈進行成膜，於黏著劑為薄膜狀之實施例 2~5 及比較例 2 中，將黏著劑貼附，並於 70°C 、 0.5MPa 進行 5 秒鐘加熱及加壓且假連接後，將 PET 薄膜剝離進行成膜。

於此黏著劑層 15 之表面，將聚醯亞胺層 18 與銅箔 (厚度 $18 \mu\text{m}$) 以黏著劑 17 予以貼附，並將銅箔之圖型化形成線寬 $50 \mu\text{m}$ 、齒距 $100 \mu\text{m}$ 之配線 16 之可撓式配線板 (3 層 FPC) 19 予以載置 (圖 1 (c))，並於 160°C 、 3MPa 下加熱及加壓 10 秒鐘，並以寬度 2 mm 連接，取得圖 1 (d) 所示之配線構造物 21。

又，使用聚醯亞胺薄膜 (厚度 $100 \mu\text{m}$) 22 之表面形成 500 根線寬 $50 \mu\text{m}$ 、齒距 $100 \mu\text{m}$ 、厚度 $18 \mu\text{m}$ 銅電

(21)

路 23 之可撓式配線板 (2 層 FPC) 24 (圖 2 (a)) 代替 3 層 FPC , 並且同樣與 ITO 基板連接 , 取得配線構造物 25 (圖 2 (b)) 。

(2) 連接電阻之測定

如上述處理製作配線構造物後 , 以 Multimeter 測定包含配線連接部之 FPC 鄰接電路間製作後立即的電阻值 , 並再將配線構造物於 85°C 、 85% RH 之高溫高濕槽中保持 500 小時後 , 同樣測定電阻值。尚 , 電阻值為以鄰接電路間之電阻 150 點之平均值表示。

(3) 黏著強度之測定

對於如上述處理製作之配線構造物 , 以剝離速度 50 mm / 分鐘進行 90 度剝離之剝離試驗並且測定黏著強度。

(4) 絕緣性之評價

首先 , 將線寬 50 μ m 、 齒距 100 μ m 、 厚度 18 μ m 之銅電路交互配置 250 根之形成具有梳形電路之印刷基板電路之面 , 同 (1) 處理成膜出黏著劑層。其次 , 於此黏著劑層之表面 , 載置具有 500 根線寬 50 μ m 、 齒距 100 μ m 、 厚度 18 μ m 銅電路之可撓式配線板 (FPC) , 並於 160°C 、 3MPa 加熱及加壓 10 秒鐘且以寬 2 mm 連接 , 取得配線構造物。對此配線構造物之梳形電路外加 100V 之電壓並且測定絕緣電阻值 , 再測定實施 85°C 、 85% RH 高

(22)

溫高濕試驗 500 小時後之絕緣電阻值。

(5) 流動性之評價

於 15 mm×15 mm、厚度 0.7 mm 之二枚玻璃間，夾住 5 mm×5 mm、厚度 35 μm 之評價對象黏著劑，且於 150℃、2MPa 加熱及加壓 10 秒鐘，並使用初期面積 (A) 與加熱加壓後之面積 (B)，求出流動性 (B) / (A) 之值。

(6) 硬化後之彈性率

將液狀之黏著劑 (實施例 1、比較例 1) 流入金屬模具中，且於 160℃ 加熱 1 分鐘，硬化取得棒狀之硬化物。將薄膜狀之黏著劑 (實施例 2~5、比較例 2) 於 160℃ 之油中浸漬 1 分鐘，取得硬化之薄膜狀硬化物。將此些硬化物之貯藏彈性率使用動態黏彈性測定裝置進行測定 (升溫速度 5℃ / 分鐘、10Hz)，求出 25℃ 之彈性率。

(7) DSC 之測定

使用各實施例及比較例所得之黏著劑，並以差示掃描熱量計 (DSC、TA Instrument 公司製、商品名 910 型)，求出發熱反應之開始溫度 (Ta)、波峰溫度 (Tp)、終了溫度 (Te)。尚，測定中之升溫度速度為 10℃ / 分鐘。

C. 結果

(23)

上述各評價方法之結果示於表 1。

(24)

表 1

黏著劑組成物		實施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
黏著力 (N/m)	2層 FPC 初期吸	400	700	750	650	680	50	100
	濕後	200	400	550	450	400	10	20
	3層 FPC 初期吸	900	1200	1300	1100	1250	600	700
	濕後	600	900	1000	1000	950	300	500
連接電阻 (Ω)	初期吸	0.9	1.2	1.7	1.1	1.2	0.9	1.2
	濕後	1.3	1.4	1.8	1.3	1.3	1.3	1.4
絕緣電阻 (Ω)		>10 ⁹	>10 ⁹	>10 ⁹	>10 ⁹	>10 ⁹	>10 ⁹	>10 ⁹
流動性 (%)		2.5	1.9	1.7	1.8	1.9	2.6	1.8
彈性率 (MPa)		500	800	700	800	800	600	700
DSC (°C)	Ta	88	87	90	89	89	87	88
	Tp	105	108	107	109	108	104	107
	Te	140	148	147	147	148	143	148



(25)

比較例 1、2 之黏著劑為未配合聚矽氧烷粒子。相對地，配合聚矽氧烷粒子之實施例 1~5 為支撐連接端子之基板表面露出聚醯亞胺樹脂之 2 層 FPC、露出黏著劑之 3 層 FPC，均較比較例大幅改善黏著力。又，吸濕後之黏著力亦大。

產業上之可利用性

如上述，若根據本發明，則即使支撐連接端子之基板為聚醯亞胺樹脂等之絕緣性有機物或玻璃所構成之配線元件，或，表面具有聚矽氧烷樹脂或聚醯亞胺樹脂之配線元件，亦可取得良好的黏著強度，並且可製造連接信賴性高之配線構造物。

【圖式簡單說明】

圖 1 及圖 2 為示出配線端子之連接工程的說明圖。

【主要元件符號說明】

11	玻璃
12	配線
14	導電性粒子
15	黏著劑層
16	配線
17	黏著劑
18	聚醯亞胺層

(26)

- 19 可撓式配線板
- 21 配線構造物
- 22 聚醯亞胺薄膜
- 23 銅電路
- 24 可撓式配線板
- 25 配線構造物

五、中文發明摘要

發明名稱：黏著劑、配線端子之連接方法及配線構造物

本發明為提供含有經由加熱發生游離自由基之硬化劑、自由基聚合性物質、及聚矽氧烷粒子之配線端子連接用之黏著劑、及使用此黏著劑之配線端子之連接方法及配線構造物。

六、英文發明摘要

發明名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種配線端子連接用黏著劑，其特徵係含有經由加熱產生游離自由基之硬化劑、自由基聚合性物質、聚矽氧烷粒子、薄膜形成材料及導電性粒子。

圖 1

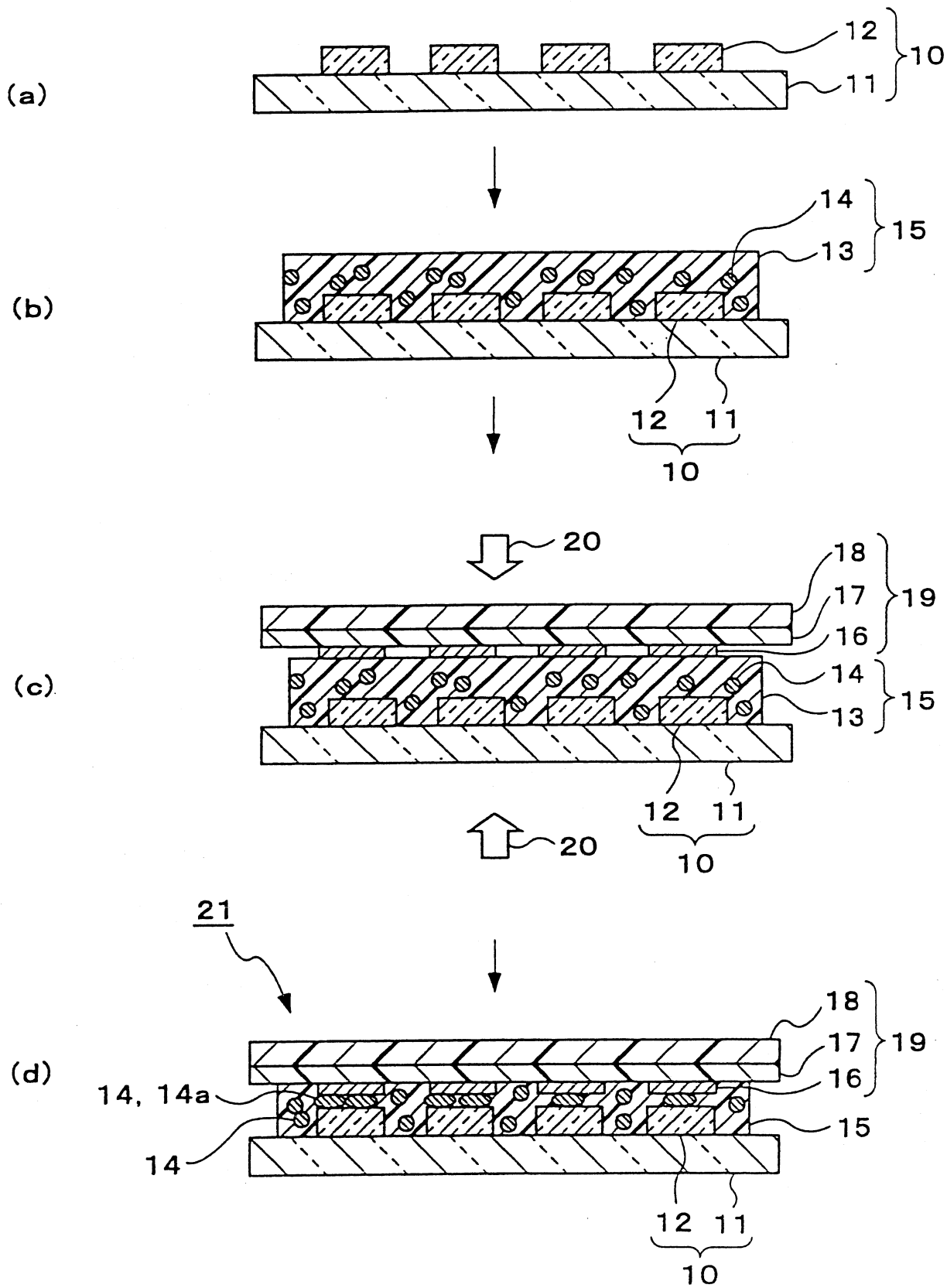
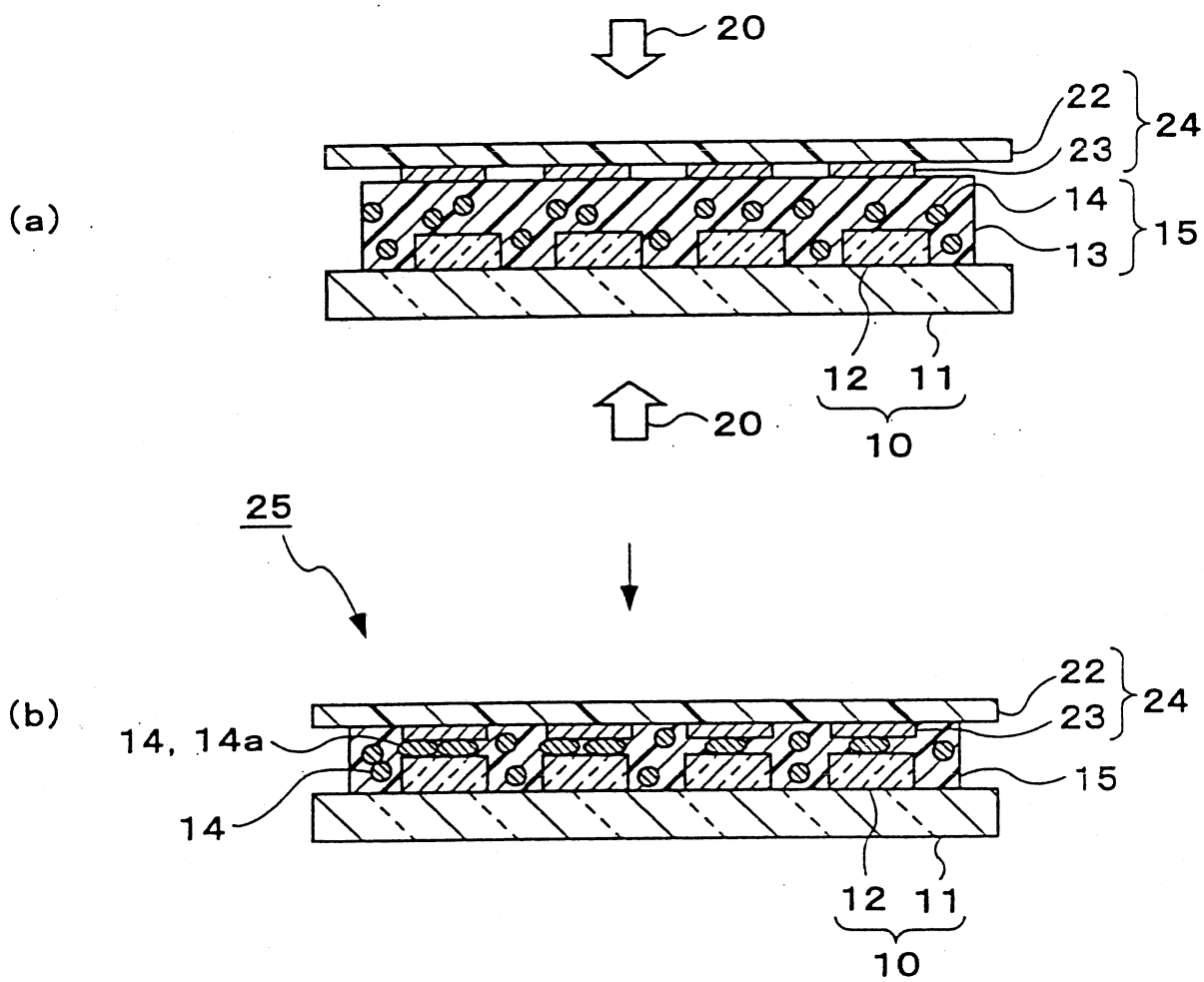


圖 2



七、指定代表圖：

- (一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖
- (二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

11	玻璃
12	配線
14	導電性粒子
15	黏著劑層
16	配線
17	黏著劑
18	聚醯亞胺層
19	可撓式配線板
21	配線構造物

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：