

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5114784号
(P5114784)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int. Cl.	F I
H05K 3/28 (2006.01)	H05K 3/28 C
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04
C09J 163/00 (2006.01)	C09J 163/00
C09J 11/08 (2006.01)	C09J 11/08
H05K 3/32 (2006.01)	H05K 3/32 B
請求項の数 2 (全 10 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-183227 (P2009-183227)	(73) 特許権者	000108410
(22) 出願日	平成21年8月6日(2009.8.6)		デクセリアルズ株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-161431 (P2004-161431) の分割		東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階
原出願日	平成11年12月9日(1999.12.9)	(74) 代理人	110000224
(65) 公開番号	特開2010-10694 (P2010-10694A)		特許業務法人田治米国際特許事務所
(43) 公開日	平成22年1月14日(2010.1.14)	(72) 発明者	武市 元秀
審査請求日	平成21年8月6日(2009.8.6)		栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社内
前置審査		(72) 発明者	八木 秀和
			栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接続体の製造方法及び接続体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いに接続されるべき接続端子がそれぞれ設けられた一对の基板の間に、熱硬化性樹脂と絶縁性無機フィラーと導電粒子とを含有し、異方導電性を示す熱硬化性接着材料(B)を配し、加熱加圧して該熱硬化性接着材料を硬化させることにより、それぞれの対向面に設けられた接続端子同士を導通させつつ、該一对の基板同士を接続することを含んでなる接続体の製造方法において、

一对の基板が、ベアICチップとその搭載用基板、または液晶表示素子用ガラス基板とそのドライバーICであり、

熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂であり、

絶縁性無機フィラーが、アルミナまたはシリカであり、

絶縁性無機フィラーの配合量(a) [容量%] が、5 ~ 35 容量%であり、

絶縁性無機フィラーの平均粒径が、0.1 ~ 20 μmであり、

該熱硬化性接着材料の硬化物中の絶縁性無機フィラーの配合量(a) [容量%] と該硬化物の弾性率(E) [GPa/30] とが以下の関係式(1)

【数1】

$$0.042a + 0.9 < E < 0.106a + 2.5 \quad (1)$$

を満足し、同時に該熱硬化性接着材料の硬化物中の絶縁性無機フィラーの配合量(a) [容量%] と該硬化物の25における引張り伸び率(d) [%] とが以下の関係式(2)

【数 2】

$$-0.072a + 4 < d < -0.263a + 13 \quad (2)$$

を満足し、

該熱硬化性接着材料の硬化物の弾性率が、 $1.2 \sim 5.7 \text{ GPa}$ の範囲となり、引張り伸び率が $1.8 \sim 9.6\%$ の範囲となるように当該熱硬化性接着材料を硬化させ、且つ

該熱硬化性接着材料(B)の硬化物中の導電性粒子の配合量が、 $0.5 \sim 20$ 容量%であることを特徴とする接続体の製造方法。

【請求項 2】

対向する一対の基板同士が、該一対の基板の間に配置された、熱硬化性樹脂と絶縁性無機フィラーと導電粒子とを含有し、異方導電性を示す熱硬化性接着材料(B)の硬化物で、該一対の基板のそれぞれの対向面に設けられた接続端子同士を導通させつつ、接続されてなる接続体において、

10

一対の基板が、ベアICチップとその搭載用基板、または液晶表示素子用ガラス基板とそのドライバーICであり、

熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂であり、

絶縁性無機フィラーが、アルミナまたはシリカであり、

絶縁性無機フィラーの配合量(a) [容量%] が、 $5 \sim 35$ 容量%であり、

該熱硬化性接着材料の硬化物中の絶縁性無機フィラーの配合量(a) [容量%] と該硬化物の弾性率(E) [$\text{GPa} / 30$] とが以下の関係式(1)

【数 3】

$$0.042a + 0.9 < E < 0.106a + 2.5 \quad (1)$$

20

を満足し、同時に該熱硬化性接着材料の硬化物中の絶縁性無機フィラーの配合量(a) [容量%] と該硬化物の 25 における引張り伸び率(d) [%] とが以下の関係式(2)

【数 4】

$$-0.072a + 4 < d < -0.263a + 13 \quad (2)$$

を満足し、

該熱硬化性接着材料の硬化物の弾性率が、 $1.2 \sim 5.7 \text{ GPa}$ の範囲であり、引張り伸び率が $1.8 \sim 9.6\%$ の範囲であり、且つ

該熱硬化性接着材料(B)の硬化物中の導電性粒子の配合量が、 $0.5 \sim 20$ 容量%であることを満足することを特徴とする接続体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、対向する一対の基板のそれぞれの対向面に設けられた接続端子同士を接続するための熱硬化性接着材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯端末機器等を中心とした電子機器の軽薄短小化並びに高機能化が進展し、それに相応して機器内の実装エリアが狭くなっている現状から、ベアICチップをIC搭載用基板に直接フリップチップ実装したり、チップサイズパッケージ(CSP)の形態に加工し実装することが行われるようになっている。

40

【0003】

このような実装の際には、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂と硬化剤とを主剤として含有し、更に必要に応じて異方性導電接続用の導電性粒子が配合されたフィルム状、ペースト状もしくは液状の熱硬化性接着材料が一般に用いられている。

【0004】

最近では、そのような熱硬化性接着材料の接続信頼性を向上させるために、アルミナやシリカ等の絶縁性無機フィラーを配合することにより、硬化後の接着材料の線膨張係数を減少させ、被接着体(ICチップや配線基板等)の線膨張係数に近づけることが試みられ

50

ている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、単に絶縁性無機フィラーを配合した場合には、硬化後の接着材料の弾性率の上昇、伸び率の低下などのタフネスパラメーターが低下し、接続信頼性が却って損なわれるという問題があった。

【0006】

本発明は、以上の従来の技術の問題を解決するものであり、対向する一対の基板のそれぞれの対向面に設けられた接続端子同士を接続するための熱硬化性接着材料に、そのタフネスパラメーターを低下させずに絶縁性無機フィラーを配合できるようにすることを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、硬化後の熱硬化性接着材料の弾性率を、絶縁性無機フィラーの配合量（容量％）に対して特定の関係を保つように調整することにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

即ち、本発明は、対向する一対の基板のそれぞれの対向面に設けられた接続端子同士を接続するための熱硬化性接着材料であって、熱硬化性樹脂と絶縁性無機フィラーとを含有する熱硬化性接着材料において、絶縁性無機フィラーの配合量（ a （容量％））と熱硬化性接着材料の硬化後の弾性率（ E （ GPa ）/30）とが以下の関係式（1）

20

【0009】

【数1】

$$0.042a + 0.9 < E < 0.106a + 2.5 \quad (1)$$

を満足し、同時に絶縁性無機フィラーの配合量（ a （容量％））と熱硬化性接着材料の硬化後の25における引張り伸び率（ d （％））とが以下の関係式（2）

【0010】

【数2】

$$-0.072a + 4 < d < -0.263a + 13 \quad (2)$$

30

を満足することを特徴とする熱硬化性接着材料を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の熱硬化性接着材料によれば、対向する一対の基板のそれぞれの対向面に設けられた接続端子同士を、タフネスパラメーターを低下させずに絶縁性無機フィラーを配合でき、良好な接続信頼性で接続できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】熱硬化性接着材料における絶縁性無機フィラーの配合量と弾性率及び引張り伸び率との関係図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】

本発明の熱硬化性接着材料は、対向する一対の基板（例えば、ベアICチップとその搭載用基板；液晶表示素子用ガラス基板とドライバーIC等）のそれぞれの対向面に設けられた接続端子同士を接続するためのものであって、少なくとも一種の熱硬化性樹脂と少なくとも一種の絶縁性無機フィラーとを含有する。

50

【0015】

本発明の熱硬化性接着材料においては、絶縁性無機フィラーの配合量（ a （容量％））と熱硬化性接着材料の硬化後の弾性率（ E （GPa）/30）とが以下の関係式（1）

【0016】

【数3】

$$0.042a + 0.9 < E < 0.106a + 2.5 \quad (1)$$

を満足する。具体的には、関係式（1）をプロットした図1から明らかなように、本発明の熱硬化性接着材料においては、絶縁性無機フィラーの配合量と熱硬化性接着材料の硬化後の弾性率とを、直線A及び直線Bで挟まれた領域内に位置するように選ぶ。これは、直線Aよりも下方の領域では、加熱加圧により接続された接続端子同士の接続状態を外部の応力から維持するだけの凝集力が得られず、信頼性試験に耐えられず、逆に直線Bよりも上方の領域では弾性率が高過ぎ、接続端子同士を接着した際に発生する界面応力が大きくなり、信頼性試験で剥離等が生じ易くなるからである。

10

【0017】

また、本発明においては、関係式（1）を満足すると同時に、絶縁性無機フィラーの配合量（ a （容量％））と熱硬化性接着材料の硬化後の25における引張り伸び率（ d （％））とが以下の関係式（2）

【0018】

【数4】

$$-0.072a + 4 < d < -0.263a + 13 \quad (2)$$

20

を満足する。具体的には、関係式（2）をプロットした図1から明らかなように、本発明の熱硬化性接着材料においては、絶縁性無機フィラーの配合量と熱硬化性接着材料の硬化後の引張り伸び率を、直線C及び直線Dで挟まれた領域内に位置するように選ぶ。これは、直線Cよりも下方の領域では、接着界面で発生した応力を十分に分散できず、信頼性試験で不具合が生じ、逆に直線Dよりも上方の領域では伸び率が大き過ぎ、外部応力に抗して接続端子同士の接続状態を維持することができないからである。

【0019】

本発明においては、絶縁性無機フィラーの配合量（ a （容量％））は、少なすぎると接続信頼性を十分に改善することができず、多すぎると硬化前の熱硬化性接着材料の粘度が過度に高くなり作業性が大きく低下するので、好ましくは5～35容量％である。ここで、配合量（ a （容量％））は、熱硬化性接着材料の固形分中の配合量を意味する。

30

【0020】

絶縁性無機フィラーとしては、従来の熱硬化性接着材料において用いられているものを使用することができ、中でも化学的安定性と入手コストとの点からアルミナ又はシリカが好ましく挙げられる。

【0021】

このような絶縁性無機フィラーの平均粒子径は、接続すべき基板の種類や基板に設けられた接続端子の形状等に応じて異なるが、通常、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。なお、後述するように異方性導電接続用の導電性粒子を配合する場合には、導電性粒子よりも小さくする必要がある。

40

【0022】

本発明の熱硬化性接着材料において使用する熱硬化性樹脂としては、従来の熱硬化性接着材料において用いられている樹脂を使用することができ、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができる。また、熱硬化性樹脂は、アクリル酸エステル残基やメタクリル酸エステル残基等の光反応性官能基を有していてもよい。

【0023】

熱硬化性接着材料中の熱硬化性樹脂の配合量は、少なすぎると熱硬化性接着材料の接着

50

力が不十分となり接続信頼性が低下し、多すぎると相対的に絶縁性無機フィラーの配合量が少なくなり、やはり接続信頼性が低下するので、好ましくは5～90重量%、好ましくは10～70重量%である。

【0024】

本発明の熱硬化性接着材料は、更に熱硬化性樹脂に反応する硬化剤、好ましくは潜在性硬化剤を含有することが好ましい。例えば、イミダゾール系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ヒドラジット系硬化剤、ジシアンジアミド系硬化剤等が挙げられる。

【0025】

熱硬化性接着材料中の硬化剤の配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対し、好ましくは1～50重量部、より好ましくは5～30重量部である。

10

【0026】

本発明の熱硬化性接着材料は、更に、異方性導電接続用の導電性粒子を配合して異方性導電接着材料とすることができる。この場合、導電性粒子を、熱硬化性接着材料中に、好ましくは0.5～2.0容量%、より好ましくは1～1.5容量%の割合で含有させることが好ましい。

【0027】

このような異方性導電接続用の導電性粒子としては、公知の異方性導電接着剤で使用されている導電性粒子を利用することができる。例えば、ハンダ粒子、ニッケル粒子等の金属粒子、樹脂コアの表面をメッキ金属で被覆した複合粒子、これらの粒子の表面に絶縁性樹脂薄膜を形成した粒子等が挙げられる。

20

【0028】

本発明の熱硬化性接着材料は、熱硬化性樹脂と絶縁性無機フィラーと、更に導電性粒子や硬化剤とを必要に応じて溶媒（トルエン等）中で均一に混合することにより調製することができる。液状あるいはペースト状のまま使用してもよく、あるいは成膜して熱硬化性接着フィルムとして使用することもできる。

【0029】

本発明の熱硬化性接着材料は、対向する一对の基板のそれぞれの対向面に設けられた接続端子の間に挟み込んで加熱加圧することにより、良好な導通特性と絶縁特性と接続強度とを実現しながらそれらを接続することができる。

【実施例】

30

【0030】

以下、本発明を以下の実験例により具体的に説明する。

【0031】

実施例1～6及び比較例1～6

表1及び表2に示した配合組成の樹脂成分を、固形分が70%となるようにトルエンと混合し、更にフィラーを混ぜ、3本ロール混練装置で分散し、硬化剤を添加して混合し、熱硬化性接着材料を得た。

【0032】

得られた熱硬化性接着材料を剥離PETフィルムに乾燥厚が40 μm となるようにコーティングし、熱風循環式オープン中で乾燥することにより熱硬化性接着フィルムに加工した。

40

【0033】

得られた熱硬化性接着フィルムを使用して以下に説明するように接続信頼性を評価し、また引張り伸び率と弾性率とを測定した。

【0034】

（接続信頼性）

裏面に160個の高さ20 μm のAuメッキパンプ（高さ $h^1 = 20\mu\text{m} / 150\mu\text{m}$ ピッチ）が設けられたシリコンICチップ（6.3mm平方/0.4mm厚）と、ニッケル-金メッキが施された銅配線（厚さ（電極高さ） $h^2 = 12\mu\text{m}$ ）が形成されたガラスエポキシ基板（40mm平方/0.6mm厚）との間に、剥離PETフィルムを取り除い

50

た各実施例及び各比較例の熱硬化性接着フィルムを配置して位置合わせし、フリップチップボンダーを用いて両者を接続して接続体を得た（接続条件：180℃、20秒、100g/バンプ）。

【0035】

接続終了後、接続体を30℃、70%RHの雰囲気下に186時間放置し、次いで240℃（max）のリフロー炉に2回通過させた。そして、4端子法により接続部の抵抗を測定した。測定後、接続体にプレッシャークーラー（PCT）処理（121℃、2.1気圧、100%RH）を200時間施した後の接続部の抵抗を再度測定した。得られた結果を表3及び表4に示す。

【0036】

（引張り伸び率と弾性率）

未硬化の熱硬化性接着フィルムを1cm（幅）×15cm（長）の大きさにカッターナイフを用いて切り出し、180℃の熱風循環式オープン中で15分間硬化させた後、剥離PETフィルムを取り除いた。ここで、硬化後にカッターナイフを用いて切り出さないのは、マイクロクラックの発生を避けるためである。

【0037】

得られたフィルムの引張り伸び率を引張り試験機（オートグラフAGS-H/ビデオ式伸び計DVE-200、島津製作所）で測定（測定条件：引張り速度=1mm/min；チャック間距離=10cm；標線間距離=5cm；測定温度=25℃）した。また、弾性率は、引張り試験機より得られたストレス-ストレインカーブにおける歪量0.05%~0.25%間の傾きから算出した。得られた測定結果並びに算出結果を表3及び表4に示す。併せて絶縁性無機フィラーの配合量（容量%）も表3及び表4に示す。

【0038】

なお、実施例及び比較例における絶縁性無機フィラーの容量%（5.7%；16%；19%；35%）に対する式（1）の弾性率E（GPa/30℃）の範囲並びに式（2）の引張り伸び率d（%）の範囲を表5に示した。

【0039】

【表1】

成分	実施例 (重量部)					
	1	2	3	4	5	6
フェノキシ樹脂*1	30	30	30	20	20	30
エポキシ樹脂*2	20	20	20	—	—	20
エポキシ樹脂*3	—	—	—	20	20	—
ポリブタジエン系ゴム微粒子*4	10	10	10	10	10	10
アクリル樹脂*5	—	—	—	10	10	—
イミダゾール系硬化剤*6	40	40	40	40	40	40
絶縁性無機フィラー						
シリカ粒子*7	10	30	50	10	30	50
炭酸カルシウム粒子*8	—	—	—	—	—	—
導電性粒子*9	—	—	—	—	—	12

表1及び表2注

*1 YP50、東都化成社製； *2 4032D、大日本化学工業社製； *3 YD128、東都化成社製； *4：（株）クラレ社製； *5：SG80、藤倉化成社製； *6：3941HP、旭化成社製； *7：SOE2、龍森社製； *8：ホワイトンSB、白石カルシウム社製； *9：EH20GNR、日本化学工業社製

10

20

30

40

50

【0040】

【表2】

成分	比較例 (重量部)					
	1	2	3	4	5	6
フェノキシ樹脂*1	20	35	35	20	20	20
エポキシ樹脂*2	—	25	25	40	—	—
エポキシ樹脂*3	20	—	—	—	30	30
ポリブタジエン系ゴム微粒子*4	10	—	—	—	10	10
アクリル樹脂*5	10	—	—	—	40	40
イミダゾール系硬化剤*6	40	40	40	40	—	—
絶縁性無機フィラー						
シリカ粒子*7	—	10	50	10	10	50
炭酸カルシウム粒子*8	30	—	—	—	—	—
導電性粒子*9	—	—	—	—	—	—

10

20

【0041】

【表3】

評価項目	実施例					
	1	2	3	4	5	6
絶縁性無機フィラー (容量%)	5.7	19	35	5.7	19	35
弾性率E (GPa)	3.0	4.3	5.7	1.2	1.8	5.7
引張り伸び率d (%)	4.8	3.2	2.0	9.6	5.9	1.8
抵抗初期値 (mΩ)	8	8	8	8	8	13
PCT処理後抵抗値 (mΩ)	10	10	9	9	10	13

30

【0042】

【表4】

評価項目	比較例					
	1	2	3	4	5	6
絶縁性無機フィラー (容量%)	16	5.7	35	5.7	5.7	35
弾性率E (GPa)	1.6	3.1	6.2	3.4	1.2	2.5
引張り伸び率d (%)	1.8	1.5	1.2	1.1	16.8	7.2
抵抗初期値 (mΩ)	8	8	8	8	8	8
PCT処理後抵抗値 (mΩ)	245	68	47	56	302	195

40

50

【 0 0 4 3 】

【表 5】

絶縁性無機フィラー 容量 (%)	式 (1) の 弾性率範囲	式 (2) の 引張り伸び率範囲
5. 7	1. 1 4 ~ 3. 1 0	3. 5 9 ~ 1 1. 5 0
1 6	1. 5 7 ~ 4. 2 0	2. 8 5 ~ 8. 7 9
1 9	1. 7 0 ~ 4. 5 1	2. 6 3 ~ 8. 0 0
3 5	2. 3 7 ~ 6. 2 1	1. 4 8 ~ 3. 8 0

10

【 0 0 4 4 】

表 3 ~ 表 5 からわかるように、実施例 1 ~ 6 の熱硬化性接着材料の場合、絶縁性無機フィラーの容量%と弾性率とが関係式 (1) を満たしており、同時に絶縁性無機フィラーの容量%と引張り伸び率とが関係式 (2) を満たしている。このため初期抵抗値も P C T 2 0 0 時間処理後の抵抗値も殆ど変化がなく、良好な接続信頼性を示していることがわかる。

【 0 0 4 5 】

一方、比較例 1 ~ 3 及び 5 ~ 6 の熱硬化性接着材料の場合には、関係式 (1) を満たしているが、関係式 (2) を満たしておらず、また、比較例 4 の熱硬化性接着材料の場合には関係式 (1) 及び関係式 (2) を同時に満たしていない。このため、初期抵抗値は良好であるが、P C T 2 0 0 時間処理後の抵抗値は増大しており、接続信頼性が劣っていることがわかる。

20

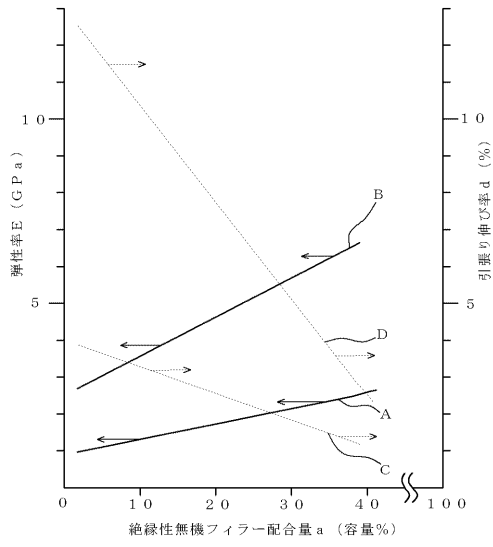
【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 6 】

本発明の熱硬化性接着材料によれば、対向する一对の基板のそれぞれの対向面に設けられた接続端子同士を、タフネスパラメーターを低下させずに絶縁性無機フィラーを配合でき、良好な接続信頼性で接続できる。

30

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 5 K	3/34	(2006.01)	H 0 5 K	3/34	5 0 4 B
H 0 5 K	1/14	(2006.01)	H 0 5 K	1/14	A

審査官 飛田 雅之

(56) 参考文献 特開平 1 0 - 1 7 8 0 6 5 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 3 8 5 5 0 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 6 7 8 1 5 (J P , A)
特開平 0 3 - 2 4 5 5 5 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 9 8 3 6 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 6 1 0 8 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 7 8 2 5 1 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 5 K 3 / 2 8
C 0 9 J 1 1 / 0 4
C 0 9 J 1 1 / 0 8
C 0 9 J 1 6 3 / 0 0
H 0 5 K 1 / 1 4
H 0 5 K 3 / 3 2
H 0 5 K 3 / 3 4