



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108350320 B

(45) 授权公告日 2021.11.26

(21) 申请号 201680062847.X

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

(22) 申请日 2016.11.02

代理人 钟晶 陈彦

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108350320 A

(51) Int.CI.

C09J 4/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.07.31

C09J 4/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09J 9/02 (2006.01)

2015-216516 2015.11.04 JP

C09J 11/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 11/06 (2006.01)

2018.04.26

H01B 1/22 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H05K 1/14 (2006.01)

PCT/JP2016/082645 2016.11.02

H05K 3/32 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02017/078087 JA 2017.05.11

CN 104559902 A, 2015.04.29

(73) 专利权人 昭和电工材料株式会社

CN 101675715 A, 2010.03.17

地址 日本东京都

CN 103764776 A, 2014.04.30

(72) 发明人 森尻智树 竹田津润 田中胜

CN 102942881 A, 2013.02.27

立泽贵 工藤直

CN 103360956 A, 2013.10.23

审查员 胡秋萍

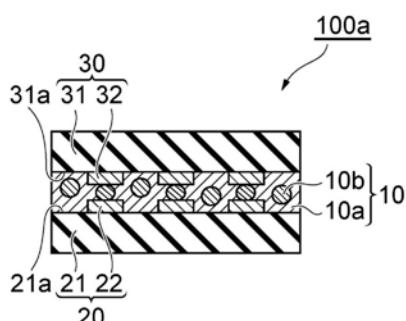
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

粘接剂组合物和结构体

(57) 摘要

一种粘接剂组合物,其含有:具有可自由基聚合的官能团的第1硅烷化合物、与所述第1硅烷化合物反应的第2硅烷化合物、自由基聚合性化合物(相当于所述第1硅烷化合物的化合物除外)、以及1分钟半衰期温度小于或等于120℃的过氧化物。



1. 一种粘接剂组合物, 其含有:

具有可自由基聚合的官能团的第1硅烷化合物;

与所述第1硅烷化合物反应的第2硅烷化合物;

自由基聚合性化合物, 其中相当于所述第1硅烷化合物的化合物除外;

1分钟半衰期温度小于或等于120℃的过氧化物; 以及

导电粒子,

所述第2硅烷化合物不具有可自由基聚合的官能团,

所述第1硅烷化合物的含量以粘接剂组合物的粘接剂成分即粘接剂组合物中除导电粒子以外的固体成分的总质量为基准, 为0.5~20质量%。

2. 如权利要求1所述的粘接剂组合物, 所述第1硅烷化合物的所述官能团包含选自由(甲基)丙烯酰基和乙烯基组成的组中的至少一种。

3. 如权利要求1或2所述的粘接剂组合物, 所述第2硅烷化合物具有环氧基。

4. 如权利要求1或2所述的粘接剂组合物, 其用于电路连接。

5. 一种结构体, 其包含权利要求1~4中任一项所述的粘接剂组合物或其固化物。

6. 一种结构体, 其具备:

具有第一电路电极的第一电路构件、

具有第二电路电极的第二电路构件、以及

配置于所述第一电路构件和所述第二电路构件之间的电路连接构件,

所述第一电路电极和所述第二电路电极电连接,

所述电路连接构件包含权利要求1~4中任一项所述的粘接剂组合物或其固化物。

## 粘接剂组合物和结构体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粘接剂组合物和结构体。

### 背景技术

[0002] 在半导体元件和液晶显示元件(显示器显示元件)中,一直以来,以使元件中的各种构件结合为目的而使用各种粘接剂。粘接剂所要求的特性以粘接性为首,涉及耐热性、高温高湿状态下的可靠性等多个方面。另外,作为粘接中所使用的被粘接体,使用印刷配线板、有机基材(聚酰亚胺基材等)、金属(钛、铜、铝等)、具有ITO、IZO、IGZO、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiO}_2$ 等表面状态的基材等,需要根据各被粘接体而进行粘接剂的分子设计。

[0003] 以往,在半导体元件用粘接剂或液晶显示元件用粘接剂中使用显示出高粘接性和高可靠性的热固性树脂(环氧树脂、丙烯酸树脂等)。作为使用环氧树脂的粘接剂的构成成分,一般使用环氧树脂和潜伏性固化剂,所述潜伏性固化剂通过热或光而产生对于环氧树脂具有反应性的阳离子种或阴离子种。潜伏性固化剂是决定固化温度和固化速度的重要因素,从常温下的储存稳定性和加热时的固化速度的观点考虑,使用各种化合物。在实际的工序中,例如通过在温度170~250℃、10秒~3小时的固化条件下进行固化而获得了所期望的粘接性。

[0004] 另外,近年,随着半导体元件的高集成化和液晶显示元件的高精细化,元件间和配线间的间距狭小化,存在由于固化时的热而对周边构件造成不良影响的担忧。进一步,为了低成本化,需要使生产量提高,要求低温(90~170℃)且短时间(1小时以内、优选为10秒以内、更优选为5秒以内)的粘接,换言之,需要低温短时间固化(低温快速固化)的粘接。已知为了实现该低温短时间固化,需要使用活化能低的热潜伏性催化剂,但非常难以兼具常温附近的储存稳定性。

[0005] 因此,近年来正在关注并用了(甲基)丙烯酸酯衍生物与作为自由基聚合引发剂的过氧化物的自由基固化系粘接剂等。自由基固化系由于作为反应活性种的自由基非常富有反应性,因此可短时间固化,并且,由于在小于或等于自由基聚合引发剂的分解温度时,过氧化物稳定地存在,因此其是兼顾了低温短时间固化与储存稳定性(例如在常温附近的储存稳定性)的固化系。例如,已知含有硅烷化合物(硅烷偶联剂等)的自由基固化系粘接剂组合物,所述硅烷化合物具有可自由基聚合的官能团(甲基)丙烯酰基、乙烯基等)(例如参照下述专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2013-191625号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2006-22231号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2009/063827号

## 发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 然而,在保存含有具有可自由基聚合的官能团的硅烷化合物的以往的粘接剂组合物(混合物)的情况下,硅烷化合物的特性劣化显著,粘接剂组合物的粘接性会降低。因此,对于自由基固化系的以往的粘接剂组合物,要求提高保存稳定性。

[0013] 本发明的目的在于提供具有优异的保存稳定性的粘接剂组合物、和使用其的结构体。

[0014] 解决课题的手段

[0015] 关于以往的粘接剂组合物中硅烷化合物的特性劣化的主要原因,本发明人如下推测。即,在粘接剂组合物的保存中,与硅烷化合物不同的其他引发剂引发聚合反应时,硅烷化合物掺入至该聚合反应中,从而掺入至粘接剂组合物的构成材料(树脂等)的内部。由此推测:可对粘接剂组合物与被粘接体的界面起作用的分子数减少,因此特性劣化。

[0016] 另外,本发明人发现,在自由基聚合系(例如(甲基)丙烯酸酯自由基系)的粘接剂组合物中,使用1分钟半衰期温度小于或等于120℃的活性高的过氧化物的情况(即,近年来需求扩大的130℃、5秒这样的低温短时间固化的情况)下,上述特性降低特别显著。

[0017] 本发明人为了改善保存稳定性(使用期限特性)而反复进行了积极研究,结果发现,在含有自由基聚合性化合物和1分钟半衰期温度小于或等于120℃的过氧化物的粘接剂组合物中并用具有可自由基聚合的官能团的第1硅烷化合物以及与上述第1硅烷化合物反应的第2硅烷化合物的情况下,粘接剂组合物的保存稳定性显著提高。

[0018] 本发明的粘接剂组合物含有:具有可自由基聚合的官能团的第1硅烷化合物、与上述第1硅烷化合物反应的第2硅烷化合物、自由基聚合性化合物(相当于第1硅烷化合物的化合物除外)、以及1分钟半衰期温度小于或等于120℃的过氧化物。

[0019] 本发明的粘接剂组合物与以往相比具有优异的保存稳定性。这样的粘接剂组合物能够抑制粘接剂组合物的粘接性在保存中经时性降低。

[0020] 关于获得这样的效果的主要原因,本发明人如下推测。即,通过在粘接剂组合物中存在具有可自由基聚合的官能团的第1硅烷化合物以及与上述第1硅烷化合物反应的第2硅烷化合物,即使在保存中第1硅烷化合物进行自由基聚合而掺入至聚合物中的情况下,也能够通过第2硅烷化合物与聚合物中的第1硅烷化合物和被粘接体交联而维持粘接剂组合物或其固化物与被粘接体的粘接性。

[0021] 另外,在上述专利文献2中,在自由基固化系中,以使连接初期的密合性和可靠性试验后的密合性提高为目的而使用了硅烷偶联剂。然而,在专利文献2中,使用的是1分钟半衰期温度为125℃这样高的过氧化物(换言之,稳定性高的过氧化物),本发明人进行了研究,结果发现存在无法充分地确认硅烷偶联剂对于保存稳定性效果的情况。另外,在专利文献2中,连接条件为150℃、10秒,发现了在近年来所需的130℃、5秒这样的连接条件下,存在不会充分地发生固化反应的情况。对此,根据本发明的粘接剂组合物,能够实现低温短时间固化(90~170℃,1小时以内,优选为10秒以内,更优选为5秒以内),即使在130℃、5秒等的连接条件下,也能够充分地实现固化。

[0022] 上述第1硅烷化合物的上述官能团优选包含选自由(甲基)丙烯酰基和乙烯基组成的组中的至少一种。上述第2硅烷化合物优选具有环氧基。

[0023] 本发明的粘接剂组合物可进一步含有导电粒子。

[0024] 本发明的粘接剂组合物可用于电路连接(电路连接用粘接剂组合物)。

[0025] 本发明的结构体具备上述粘接剂组合物或其固化物。

[0026] 本发明的结构体可为如下的方式,其具备:具有第一电路电极的第一电路构件、具有第二电路电极的第二电路构件、以及配置于上述第一电路构件和上述第二电路构件之间的电路连接构件;上述第一电路电极和上述第二电路电极电连接,上述电路连接构件包含上述粘接剂组合物或其固化物。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,能够提供与以往相比具有优异的保存稳定性的粘接剂组合物和使用其的结构体。

[0029] 根据本发明,能够提供粘接剂组合物或其固化物在结构体或其制造中的应用。根据本发明,能够提供粘接剂组合物或其固化物在电路连接中的应用。根据本发明,能够提供粘接剂组合物或其固化物在电路连接结构体或其制造中的应用。

## 附图说明

[0030] 图1是表示本发明的结构体的一个实施方式的示意截面图。

[0031] 图2是表示本发明的结构体的另一个实施方式的示意截面图。

## 具体实施方式

[0032] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不受这些实施方式的任何限定。

[0033] 在本说明书中,所谓“(甲基)丙烯酸酯”,是指丙烯酸酯和与其对应的甲基丙烯酸酯的至少一者。在“(甲基)丙烯酰基”、“(甲基)丙烯酸”等其他类似的表达中也同样。以下所例示的材料只要没有特别说明,就可单独使用一种,也可组合使用两种以上。关于组合物中的各成分的含量,在组合物中存在多种相当于各成分的物质的情况下,只要没有特别说明,就是指组合物中所存在的该多种物质的合计量。使用“~”表示的数值范围表示包含“~”的前后所记载的数值分别作为最小值和最大值的范围。所谓“A或B”,只要包含A和B的任一者即可,也可两者均包含。所谓“常温”,是指25℃。

[0034] 在本说明书中阶段性记载的数值范围中,某一阶段的数值范围的上限值或下限值也可置换为其他阶段的数值范围的上限值或下限值。另外,在本说明书中所记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可置换为实施例中所示的值。

### 〔粘接剂组合物〕

[0036] 本实施方式的粘接剂组合物含有硅烷化合物、自由基聚合性化合物(自由基聚合性物质)、和固化剂。本实施方式的粘接剂组合物含有具有可自由基聚合的官能团(参与固化系的自由基聚合反应的官能团)的第1硅烷化合物、以及与上述第1硅烷化合物反应的第2硅烷化合物(相当于上述第1硅烷化合物的化合物除外)作为硅烷化合物。本实施方式的粘接剂组合物含有1分钟半衰期温度小于或等于120℃的过氧化物作为上述固化剂。本实施方式的粘接剂组合物是自由基固化系(自由基聚合系)的粘接剂组合物。本实施方式的粘接剂组合物可适宜地用作电路连接用粘接剂组合物。以下,对各成分进行说明。

[0037] (硅烷化合物)

[0038] 本实施方式的粘接剂组合物含有具有可自由基聚合的官能团的第1硅烷化合物、以及与上述第1硅烷化合物反应的第2硅烷化合物。第2硅烷化合物是不相当于第1硅烷化合物的化合物，并不具有可自由基聚合的官能团。硅烷化合物也可为硅烷偶联剂。

[0039] 作为可自由基聚合的官能团，例如可列举(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基、马来酰亚胺基等含有乙烯性不饱和键的基团。从获得更优异的保存稳定性和粘接性的观点考虑，可自由基聚合的官能团优选为选自由(甲基)丙烯酰基和乙烯基组成的组中的至少一种，更优选为(甲基)丙烯酰基。

[0040] 第2硅烷化合物也可具有不参与自由基聚合反应的官能团。作为不参与自由基聚合反应的官能团，可列举烷基、苯基、烷氧基甲硅烷基、氨基、烷基氨基(甲基氨基等)、苄基氨基、苯基氨基、环烷基氨基(环己基氨基等)、吗啉基、哌嗪基、异氰酸酯基、咪唑基、脲基、二烷基氨基(二甲基氨基等)、环氧基等。环氧基也可包含在缩水甘油基、缩水甘油氧基等含有环氧基的基团(包含环氧基的基团)中。从获得更优异的保存稳定性的观点考虑，第2硅烷化合物优选具有选自由烷基和环氧基组成的组中的至少一种，更优选具有环氧基。

[0041] 作为硅烷化合物，可使用下述通式(I)所表示的化合物。式(I)所表示的化合物例如可通过使有机氯硅烷与醇反应等方法来合成。

[0042] [化1]

[0043]  $X-C_sH_{2s}-Si(R^1)_m(OR^2)_{3-m} \cdots (1)$

[0044] [式中，X表示有机基，R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>分别独立地表示烷基，m表示0～2的整数，s表示大于或等于0的整数。在R<sup>1</sup>存在多个的情况下，各R<sup>1</sup>可相互相同也可不同。在R<sup>2</sup>存在多个的情况下，各R<sup>2</sup>可相互相同也可不同。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和C<sub>s</sub>H<sub>2s</sub>各自也可分支。]

[0045] 作为有机基X，可列举含有乙烯性不饱和键的基团(包含乙烯性不饱和键的基团)、含有氮原子的基团(包含氮原子的基团)、含有硫原子的基团(包含硫原子的基团)、环氧基等。作为含有乙烯性不饱和键的基团，可列举(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基等。作为含有氮原子的基团，可列举氨基、单取代氨基、二取代氨基、异氰酸酯基、咪唑基、脲基、马来酰亚胺基等。作为单取代氨基，可列举烷基氨基(甲基氨基等)、苄基氨基、苯基氨基、环烷基氨基(环己基氨基等)等。作为二取代氨基，可列举非环状二取代氨基、环状二取代氨基等。作为非环状二取代氨基，可列举二烷基氨基(二甲基氨基等)等。作为环状二取代氨基，可列举吗啉基、哌嗪基等。作为含有硫原子的基团，可列举巯基等。环氧基也可包含在缩水甘油基、缩水甘油氧基等含有环氧基的基团(包含环氧基的基团)中。(甲基)丙烯酰基也可包含在(甲基)丙烯酰氧基中。

[0046] R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>的烷基的碳数例如为1～20。作为上述烷基的具体例，可列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等。作为R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>，可使用上述烷基的各结构异构体。从烷氧基甲硅烷基部分与被粘接体反应时难以成为立体阻碍，获得与被粘接体更优异的粘接性的观点考虑，R<sup>1</sup>的烷基的碳数优选为1～10，更优选为1～5。从获得与被粘接体更优异的粘接性的观点考虑，R<sup>2</sup>的烷基的碳数优选为1～10，更优选为1～5。

[0047] m为0～2的整数。从烷氧基甲硅烷基部分与被粘接体反应时难以成为立体阻碍，获得与被粘接体更优异的粘接性的观点考虑，m优选为0～1，更优选为0。s为大于或等于0的整

数。从获得更优异的保存稳定性的观点考虑,优选为1~20的整数,更优选为1~10的整数。

[0048] 作为第1硅烷化合物,可列举(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基二烷基二烷氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基三烷基烷基三烷氧基硅烷、烯基三烷氧基硅烷、苯乙烯基三烷氧基硅烷、苯乙烯基烷基三烷氧基硅烷等。作为第1硅烷化合物,从获得更优异的保存稳定性和粘接性的观点考虑,优选为选自由(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷和(甲基)丙烯酰氧基二烷基二烷氧基硅烷组成的组中的至少一种。作为(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷,可列举3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、8-(甲基)丙烯酰氧基辛基三甲氧基硅烷、8-(甲基)丙烯酰氧基辛基三乙氧基硅烷等。作为(甲基)丙烯酰氧基二烷基二烷氧基硅烷,可列举3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、8-(甲基)丙烯酰氧基辛基甲基二甲氧基硅烷、8-(甲基)丙烯酰氧基辛基甲基二乙氧基硅烷等。作为烯基三烷氧基硅烷,可列举乙烯基三烷氧基硅烷、辛烯基三烷氧基硅烷、辛烯基烷基二烷氧基硅烷等。作为乙烯基三烷氧基硅烷,可列举乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等。作为辛烯基三烷氧基硅烷,可列举7-辛烯基三甲氧基硅烷、7-辛烯基三乙氧基硅烷等。作为辛烯基烷基二烷氧基硅烷,可列举7-辛烯基甲基二甲氧基硅烷、7-辛烯基甲基二乙氧基硅烷等。作为苯乙烯基三烷氧基硅烷,可列举对苯乙烯基三甲氧基硅烷等。作为苯乙烯基烷基三烷氧基硅烷,可列举对苯乙烯基辛基三甲氧基硅烷等。第1硅烷化合物可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0049] 作为第2硅烷化合物,可列举缩水甘油氧基烷基三烷氧基硅烷(3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、8-缩水甘油氧基辛基三甲氧基硅烷、8-缩水甘油氧基辛基三乙氧基硅烷等)、缩水甘油氧基二烷基二烷氧基硅烷(3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、8-缩水甘油氧基辛基甲基二甲氧基硅烷、8-缩水甘油氧基辛基甲基二乙氧基硅烷等)、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-8-氨基辛基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-8-氨基辛基三甲氧基硅烷、3-氨基辛基三甲氧基硅烷、3-氨基辛基三乙氧基硅烷、3-氨基辛基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)辛基胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-8-氨基辛基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、8-脲基辛基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-巯基辛基甲基二甲氧基硅烷、8-巯基辛基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、8-异氰酸酯基辛基三甲氧基硅烷、8-异氰酸酯基辛基三乙氧基硅烷等。从获得更优异的保存稳定性的观点考虑,第2硅烷化合物优选为选自由缩水甘油氧基烷基三烷氧基硅烷和缩水甘油氧基二烷基二烷氧基硅烷组成的组中的至少一种,更优选为选自由3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷组成的组中的至少一种。第2硅烷化合物可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0050] 作为式(I)所表示的化合物以外的第2硅烷化合物,可列举四烷氧基硅烷、烷基三烷氧基硅烷、二烷基二烷氧基硅烷等。作为这样的第2硅烷化合物,可列举甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷等。作为式(I)所表示

的化合物以外的第2硅烷化合物,从获得更优异的保存稳定性的观点考虑,优选为选自由烷基三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷组成的组中的至少一种,更优选为选自由甲基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷组成的组中的至少一种。式(I)所表示的第2化合物以外的硅烷化合物可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0051] 硅烷化合物(包含第1硅烷化合物、第2硅烷化合物及其他硅烷化合物)的含量没有特别限定,但从容易抑制在被粘接体(电路构件等)与粘接剂组合物或其固化物(电路连接构件等)的界面产生剥离气泡的观点考虑,以粘接剂组合物的粘接剂成分(粘接剂组合物中除导电粒子以外的固体成分。以下同样)的总质量为基准优选为下述范围。硅烷化合物的含量优选为大于或等于0.1质量%,更优选为大于或等于0.25质量%,进一步优选为大于或等于0.5质量%,特别优选为大于或等于1质量%,极其优选为大于或等于2质量%,非常优选为大于或等于3质量%。硅烷化合物的含量优选为小于或等于20质量%,更优选为小于或等于15质量%,进一步优选为小于或等于10质量%,特别优选为小于或等于5质量%。从这些观点考虑,硅烷化合物的含量优选为0.1~20质量%,更优选为0.25~15质量%,进一步优选为0.5~10质量%,特别优选为1~5质量%,极其优选为2~5质量%,非常优选为3~5质量%。

[0052] 从容易抑制在被粘接体(电路构件等)与粘接剂组合物或其固化物(电路连接构件等)的界面产生剥离气泡的观点考虑,第1硅烷化合物的含量以粘接剂组合物的粘接剂成分的总质量为基准优选为下述范围。第1硅烷化合物的含量优选为大于或等于0.1质量%,更优选为大于或等于0.25质量%,进一步优选为大于或等于0.5质量%,特别优选为大于或等于1质量%,极其优选为大于或等于1.5质量%。第1硅烷化合物的含量优选为小于或等于20质量%,更优选为小于或等于15质量%,进一步优选为小于或等于10质量%,特别优选为小于或等于5质量%,极其优选为小于或等于3质量%。从这些观点考虑,第1硅烷化合物的含量优选为0.1~20质量%,更优选为0.25~15质量%,进一步优选为0.5~10质量%,特别优选为1~5质量%,极其优选为1.5~3质量%。

[0053] 从容易抑制在被粘接体(电路构件等)与粘接剂组合物或其固化物(电路连接构件等)的界面产生剥离气泡的观点考虑,第2硅烷化合物的含量以粘接剂组合物的粘接剂成分的总质量为基准优选为下述范围。第2硅烷化合物的含量优选为大于或等于0.1质量%,更优选为大于或等于0.25质量%,进一步优选为大于或等于0.5质量%,特别优选为大于或等于1质量%,极其优选为大于或等于1.5质量%。第2硅烷化合物的含量优选为小于或等于20质量%,更优选为小于或等于15质量%,进一步优选为小于或等于10质量%,特别优选为小于或等于5质量%,极其优选为小于或等于3质量%。从这些观点考虑,第2硅烷化合物的含量优选为0.1~20质量%,更优选为0.25~15质量%,进一步优选为0.5~10质量%,特别优选为1~5质量%,极其优选为1.5~3质量%。

[0054] 从获得更优异的保存稳定性和粘接性的观点考虑,第1硅烷化合物的含量相对于第2硅烷化合物的含量的比率(质量比。相对于第2硅烷化合物的含量1的相对值)优选为大于或等于0.01,更优选为大于或等于0.1,进一步优选为大于或等于0.2,特别优选为大于或等于0.5,极其优选为大于或等于1。从获得更优异的保存稳定性和粘接性的观点考虑,上述比率优选为小于或等于100,更优选为小于或等于10,进一步优选为小于或等于5,特别优选为小于或等于3,极其优选为小于或等于2。

[0055] (自由基聚合性化合物)

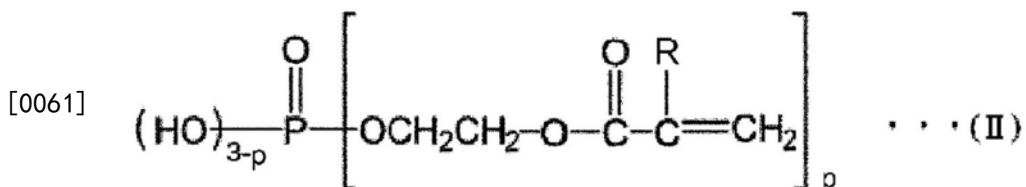
[0056] 自由基聚合性化合物是具有可自由基聚合的官能团的化合物,且是不相当于第1硅烷化合物的化合物。作为这样的自由基聚合性化合物,可列举(甲基)丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、柠檬酰亚胺树脂、纳迪克酰亚胺树脂等。所谓“(甲基)丙烯酸酯化合物”,是指具有(甲基)丙烯酰基的化合物。自由基聚合性化合物可以以单体或低聚物的状态使用,也可将单体与低聚物并用。自由基聚合性化合物可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0057] 作为(甲基)丙烯酸酯化合物的具体例,可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-1,3-二(甲基)丙烯酰氧基丙烷、2,2-双[4-((甲基)丙烯酰氧基甲氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基)苯基]丙烷、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、异氰脲酸三((甲基)丙烯酰氧基乙基)酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸EO改性二(甲基)丙烯酸酯、9,9-双-[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴等。作为(甲基)丙烯酸酯化合物以外的自由基聚合性化合物,例如可适宜地使用专利文献3(国际公开第2009/063827号)中所记载的化合物。(甲基)丙烯酸酯化合物可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0058] 作为自由基聚合性化合物,从获得更优异的保存稳定性的观点考虑,优选(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。从耐热性提高的观点考虑,(甲基)丙烯酸酯化合物优选具有选自由二环戊烯基、三环癸基和三嗪环组成的组中的至少一种取代基。

[0059] 另外,作为自由基聚合性化合物,优选使用下述通式(II)所表示的具有磷酸酯结构的自由基聚合性化合物,更优选将(甲基)丙烯酸酯化合物等上述自由基聚合性化合物与式(II)所表示的具有磷酸酯结构的自由基聚合性化合物并用。在这些情况下,对于无机物(金属等)的表面的粘接强度提高,因此适于例如电路电极彼此的粘接。

[0060] [化2]



[0062] [式中,p表示1~3的整数,R表示氢原子或甲基。]

[0063] 上述具有磷酸酯结构的自由基聚合性化合物例如通过使磷酸酐与(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯反应而获得。作为上述具有磷酸酯结构的自由基聚合性化合物的具体例,可列举单(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酸式磷酸酯、二(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酸式磷酸酯等。式(II)所表示的具有磷酸酯结构的自由基聚合性化合物可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0064] 从获得更优异的粘接性的观点考虑,式(II)所表示的具有磷酸酯结构的自由基聚合性化合物的含量相对于自由基聚合性化合物(相当于自由基聚合性化合物的成分的总量。以下同样)100质量份优选为1~100质量份,更优选为1~50质量份,进一步优选为1~10

质量份。从获得更优异的粘接性的观点考虑,式(II)所表示的具有磷酸酯结构的自由基聚合性化合物的含量相对于自由基聚合性化合物和膜形成材料(根据需要所使用的成分)的合计100质量份优选为0.01~50质量份,更优选为0.5~10质量份,进一步优选为0.5~5质量份。

[0065] 上述自由基聚合性化合物也可包含(甲基)丙烯酸烯丙酯。在该情况下,(甲基)丙烯酸烯丙酯的含量相对于自由基聚合性化合物和膜形成材料(根据需要所使用的成分)的合计100质量份优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。

[0066] 从获得更优异的粘接性的观点考虑,自由基聚合性化合物的含量以粘接剂组合物的粘接剂成分的总质量为基准优选为下述范围。自由基聚合性化合物的含量优选为大于或等于10质量%,更优选为大于或等于20质量%,进一步优选为大于或等于30质量%,特别优选为大于或等于40质量%。自由基聚合性化合物的含量优选为小于或等于90质量%,更优选为小于或等于80质量%,进一步优选为小于或等于70质量%,特别优选为小于或等于60质量%,极其优选为小于或等于50质量%。从这些观点考虑,自由基聚合性化合物的含量优选为10~90质量%,更优选为20~80质量%,进一步优选为30~70质量%,特别优选为40~60质量%,极其优选为40~50质量%。

[0067] (固化剂)

[0068] 作为固化剂,可使用:通过热(加热)而产生游离自由基的固化剂;通过光而产生游离自由基的固化剂;通过超声波、电磁波等而产生游离自由基的固化剂等。

[0069] 通过热而产生游离自由基的固化剂是通过热而分解,产生游离自由基的固化剂。作为这样的固化剂,可列举过氧化物(有机过氧化物等)、偶氮系化合物等。固化剂可根据目标的连接温度、连接时间、使用期限等适宜选定。本实施方式的粘接剂组合物含有1分钟半衰期温度小于或等于120°C的过氧化物(以下称为“过氧化物A”)作为上述固化剂。从更容易实现低温连接的观点考虑,过氧化物A的1分钟半衰期温度优选大于或等于40°C。

[0070] 需要说明的是,所谓“半衰期”,是过氧化物的浓度减少至初期的一半为止的时间,1分钟半衰期温度表示半衰期成为1分钟的温度。作为1分钟半衰期温度,可使用日油株式会社发行的目录(有机过氧化物(第10版、2015年2月))所登载的值。

[0071] 作为通过热而产生游离自由基的固化剂的具体例,可列举过氧化二酰基、过氧化二碳酸酯、过氧化酯、过氧化缩酮、过氧化二烷基、氢过氧化物、甲硅烷基过氧化物等。

[0072] 作为固化剂,从抑制电极(电路电极等)的腐蚀的观点考虑,优选所含有的氯离子和有机酸的浓度小于或等于5000ppm的固化剂,更优选在热分解后产生的有机酸少的固化剂。作为这样的固化剂的具体例,可列举过氧化酯、过氧化二烷基、氢过氧化物、甲硅烷基过氧化物等,从获得高反应性的观点考虑,更优选过氧化酯。

[0073] 作为过氧化酯,可列举过氧化新癸酸异丙苯酯、过氧化新癸酸-1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化新癸酸-1-环己基-1-甲基乙酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化2-乙基己酸-1,1,3,3-四甲基丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧化)己烷、过氧化2-乙基己酸-1-环己基-1-甲基乙酯、过氧化2-乙基己酸叔己酯、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、过氧化异丙基单碳酸叔己酯、过氧化3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化月桂酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(间甲基苯甲酰基过氧化)己烷、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯、过氧化2-乙基己基单碳酸叔丁酯、过氧

化苯甲酸叔己酯、过氧化乙酸叔丁酯等。作为上述过氧化酯以外的、通过热而产生游离自由基的固化剂,例如可适宜地使用专利文献3(国际公开第2009/063827号)中记载的化合物。过氧化酯可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0074] 作为过氧化物A,可列举过氧化二碳酸二正丙酯(1分钟半衰期温度:94.0℃)、过氧化二碳酸二异丙酯(1分钟半衰期温度:88.3℃)、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯(1分钟半衰期温度:92.1℃)、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯(1分钟半衰期温度:90.6℃)、过氧化新癸酸叔己酯(1分钟半衰期温度:100.9℃)、过氧化新庚酸叔丁酯(1分钟半衰期温度:104.6℃)、过氧化新戊酸叔己酯(1分钟半衰期温度:109.1℃)、过氧化新戊酸叔丁酯(1分钟半衰期温度:110.3℃)、过氧化二(3,5,5-三甲基己酰)(1分钟半衰期温度:112.6℃)、过氧化二月桂酰(1分钟半衰期温度:116.4℃)、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧化)己烷(1分钟半衰期温度:118.8℃)等。通过使用这些过氧化物A,能够获得高反应性。过氧化物A可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0075] 本实施方式的粘接剂组合物也可进一步含有过氧化物A以外的固化剂。即,也可将过氧化物A与1分钟半衰期温度超过120℃的过氧化物组合使用。在该情况下,存在可获得更良好的低温活性和保存稳定性的倾向。从获得高反应性的观点、以及进一步提高使用期限的观点考虑,过氧化物A以外的固化剂优选为10小时半衰期温度大于或等于40℃、且1分钟半衰期温度小于或等于180℃的有机过氧化物,更优选为10分钟半衰期温度大于或等于40℃、且1分钟半衰期温度小于或等于160℃的有机过氧化物。

[0076] 通过光而产生游离自由基的固化剂是通过光而分解,产生游离自由基的固化剂。作为这样的固化剂,可使用通过波长150~750nm的光照射而产生游离自由基的化合物。作为这样的化合物,例如从对于光照射的灵敏度高的观点考虑,优选在光引发、光聚合和光固化(Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring), J.-P. Fouassier, Hanser Publishers (1995年)、p17~p35中所记载的α-乙酰氨基苯酮衍生物和氧化膦衍生物。

[0077] 固化剂可单独使用一种,也可组合使用两种以上。也可将固化剂与分解促进剂、分解抑制剂等并用。另外,也可利用聚氨酯系或聚酯系的高分子物质等被覆固化剂并进行微胶囊化。经微胶囊化的固化剂可延长使用寿命,因此优选。

[0078] 在连接时间小于或等于25秒的情况下,从容易获得充分的反应率的观点考虑,过氧化物A的含量优选为下述范围。相对于自由基聚合性化合物100质量份,过氧化物A的含量优选为大于或等于0.1质量份,更优选为大于或等于1质量份,进一步优选为大于或等于3质量份,特别优选为大于或等于5质量份,极其优选为大于或等于10质量份。相对于自由基聚合性化合物100质量份,过氧化物A的含量优选为小于或等于100质量份,更优选为小于或等于50质量份,进一步优选为小于或等于30质量份,特别优选为小于或等于20质量份,极其优选为小于或等于15质量份。从这些观点考虑,相对于自由基聚合性化合物100质量份,过氧化物A的含量优选为0.1~100质量份,更优选为1~50质量份,进一步优选为3~30质量份,特别优选为5~20质量份,极其优选为10~15质量份。

[0079] 在连接时间小于或等于25秒的情况下,从容易获得充分的反应率的观点考虑,过氧化物A的含量优选为下述范围。相对于自由基聚合性化合物和膜形成材料(根据需要所使用的成分)的合计100质量份,过氧化物A的含量优选为大于或等于2质量份,更优选为大于或等于3质量份,进一步优选为大于或等于4质量份,特别优选为大于或等于5质量份。相对

于自由基聚合性化合物和膜形成材料(根据需要所使用的成分)的合计100质量份,过氧化物A的含量优选为小于或等于10质量份,更优选为小于或等于8质量份,进一步优选为小于或等于7质量份,特别优选为小于或等于6质量份。从这些观点考虑,相对于自由基聚合性化合物和膜形成材料(根据需要所使用的成分)的合计100质量份,过氧化物A的含量优选为2~10质量份,更优选为3~10质量份,进一步优选为4~8质量份,特别优选为5~7质量份,极其优选为5~6质量份。

[0080] 从能够容易地获得充分的反应率的观点考虑,在不限定连接时间的情况下过氧化物A的含量优选为下述范围。相对于自由基聚合性化合物100质量份,过氧化物A的含量优选为大于或等于0.01质量份,更优选为大于或等于0.1质量份,进一步优选为大于或等于1质量份,特别优选为大于或等于3质量份,极其优选为大于或等于5质量份,非常优选为大于或等于10质量份。相对于自由基聚合性化合物100质量份,过氧化物A的含量优选为小于或等于100质量份,更优选为小于或等于50质量份,进一步优选为小于或等于30质量份,特别优选为小于或等于20质量份,极其优选为小于或等于15质量份。从这些观点考虑,相对于自由基聚合性化合物100质量份,过氧化物A的含量优选为0.01~100质量份,更优选为0.1~50质量份,进一步优选为1~30质量份,特别优选为3~20质量份,极其优选为5~15质量份,非常优选为10~15质量份。

[0081] 从能够容易地获得充分的反应率的观点考虑,在不限定连接时间的情况下过氧化物A的含量优选为下述范围。相对于自由基聚合性化合物和膜形成材料(根据需要所使用的成分)的合计100质量份,过氧化物A的含量优选为大于或等于0.01质量份,更优选为大于或等于0.1质量份,进一步优选为大于或等于2质量份,特别优选为大于或等于3质量份,极其优选为大于或等于4质量份,非常优选为大于或等于5质量份。相对于自由基聚合性化合物和膜形成材料(根据需要所使用的成分)的合计100质量份,过氧化物A的含量优选为小于或等于100质量份,更优选为小于或等于50质量份,进一步优选为小于或等于10质量份,特别优选为小于或等于8质量份,极其优选为小于或等于7质量份,非常优选为小于或等于6质量份。从这些观点考虑,相对于自由基聚合性化合物和膜形成材料(根据需要所使用的成分)的合计100质量份,过氧化物A的含量优选为0.01~100质量份,更优选为0.1~50质量份,进一步优选为2~10质量份,特别优选为3~8质量份,极其优选为4~7质量份,非常优选为5~6质量份。

#### [0082] (膜形成材料)

[0083] 本实施方式的粘接剂组合物也可根据需要含有膜形成材料。在使液态的粘接剂组合物固形化为膜状的情况下,膜形成材料能够提高通常状态(常温常压)下的膜的操作性,对膜赋予难以开裂、难以破裂、难以发粘等特性。作为膜形成材料,可列举苯氧树脂、聚乙烯醇缩甲醛、聚苯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、聚酯、聚酰胺、二甲苯树脂、聚氨酯等。从粘接性、相溶性、耐热性和机械强度优异的观点考虑,这些中优选苯氧树脂。膜形成材料可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0084] 作为苯氧树脂,例如可列举通过使2官能环氧树脂与2官能酚类进行加聚而获得的树脂、以及通过使2官能酚类与表卤醇进行反应直至高分子化而获得的树脂。苯氧树脂例如可通过使1摩尔2官能酚类与0.985~1.015摩尔表卤醇在碱金属氢氧化物等催化剂的存在下,在非反应性溶剂中以40~120℃的温度进行反应而获得。作为苯氧树脂,从树脂的机械

特性和热特性优异的观点考虑,特别优选将2官能性环氧树脂与2官能性酚类的配合当量比设为环氧基/酚羟基=1/0.9~1/1.1,在碱金属化合物、有机磷系化合物、环状胺系化合物等催化剂的存在下,在沸点大于或等于120℃的有机溶剂(酰胺系、醚系、酮系、内酯系、醇系等)中,在反应固体成分小于或等于50质量%的条件下加热至50~200℃进行加聚反应而获得的树脂。苯氧树脂可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0085] 作为2官能环氧树脂,可列举双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、联苯二缩水甘油醚、甲基取代联苯二缩水甘油醚等。2官能酚类是具有2个酚羟基的化合物。作为2官能酚类,可列举对苯二酚类、双酚A、双酚F、双酚AD、双酚S、双酚芴、甲基取代双酚芴、二羟基联苯、甲基取代二羟基联苯等双酚类等。苯氧树脂也可利用自由基聚合性官能团、或其他反应性化合物进行改性(例如环氧改性)。

[0086] 相对于粘接剂组合物的粘接剂成分100质量份,膜形成材料的含量优选为10~90质量份,更优选为20~60质量份,进一步优选为30~50质量份。

[0087] (导电粒子)

[0088] 本实施方式的粘接剂组合物也可进一步含有导电粒子。作为导电粒子的构成材料,可列举金(Au)、银(Ag)、镍(Ni)、铜(Cu)、焊料等金属、碳等。另外,也可为以非导电性的树脂、玻璃、陶瓷、塑料等为核,在该核上被覆上述金属(金属粒子等)或碳而成的被覆导电粒子。被覆导电粒子或热熔融金属粒子由于具有通过加热加压而变形的性质,因此在连接时会消除电路电极的高度偏差,在连接时与电极的接触面积增加,因此可靠性提高,因而优选。

[0089] 从分散性和导电性优异的观点考虑,导电粒子的平均粒径优选为1~30μm。导电粒子的平均粒径例如可使用激光衍射法等设备分析而测定。从导电性优异的观点考虑,导电粒子的含量以粘接剂组合物的粘接剂成分的总体积为基准优选为大于或等于0.1体积%,更优选为大于或等于1体积%。从容易抑制电极(电路电极等)的短路的观点考虑,导电粒子的含量以粘接剂组合物的粘接剂成分的总体积为基准优选为小于或等于50体积%,更优选为小于或等于20体积%,进一步优选为小于或等于10体积%,特别优选为小于或等于5体积%,极其优选为小于或等于3体积%。从这些观点考虑,导电粒子的含量优选为0.1~50体积%,更优选为0.1~20体积%,进一步优选为1~20体积%,特别优选为1~10体积%,极其优选为1~5体积%,非常优选为1~3体积%。需要说明的是,“体积%”基于23℃的固化前的各成分的体积而决定,各成分的体积可利用比重而由质量换算为体积。另外,也可求出在如下容器中投入对象成分所增加的体积作为对象成分的体积,上述容器是装有不使对象成分溶解或膨润、且充分润湿对象成分的适当溶剂(水、醇等)的量筒等。

[0090] (其他成分)

[0091] 本实施方式的粘接剂组合物也可根据需要适宜含有对苯二酚、对苯二酚甲基醚类等阻聚剂。

[0092] 本实施方式的粘接剂组合物也可进一步含有使选自由(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯和丙烯腈组成的组中的至少一种单体成分聚合而获得的均聚物或共聚物。从应力缓和优异的观点考虑,本实施方式的粘接剂组合物优选含有丙烯酸橡胶等,上述丙烯酸橡胶是使具有缩水甘油醚基的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯聚合而获得的共聚物。从提高粘接剂组合物的凝聚力的观点考虑,上述丙烯酸橡胶的重均分子量优选大于或等于20万。

[0093] 本实施方式的粘接剂组合物也可含有利用高分子树脂等被覆上述导电粒子的表面而成的被覆微粒。在将这样的被覆微粒与上述导电粒子并用的情况下,即使在导电粒子的含量增加的情况下,也容易抑制由于导电粒子彼此接触所造成的短路,因此能够提高相邻的电路电极间的绝缘性。可不使用导电粒子而单独使用上述被覆微粒,也可将被覆微粒与导电粒子并用。

[0094] 本实施方式的粘接剂组合物也可含有橡胶微粒、填充剂(二氧化硅粒子等)、软化剂、促进剂、抗老化剂、着色剂、阻燃剂、触变剂等。本实施方式的粘接剂组合物也可适宜含有增粘剂、流平剂、着色剂、耐候性改善剂等添加剂。

[0095] 橡胶微粒优选为具有小于或等于导电粒子的平均粒径的2倍的平均粒径、且在常温下的储能模量小于或等于导电粒子和粘接剂组合物在常温下的储能模量的1/2的粒子。特别是在橡胶微粒的材质为硅酮、丙烯酸乳胶、SBR、NBR或聚丁二烯橡胶的情况下,橡胶微粒适合单独使用或将两种以上混合使用。经三维交联的橡胶微粒的耐溶剂性优异,容易分散于粘接剂组合物中。

[0096] 填充剂能够使电路电极间的电气特性(连接可靠性等)提高。作为填充剂,例如可适宜使用具有小于或等于导电粒子的平均粒径的1/2的平均粒径的粒子。在将不具有导电性的粒子与填充剂并用的情况下,可使用小于或等于不具有导电性的粒子的平均粒径的粒子作为填充剂。填充剂的含量相对于粘接剂组合物的粘接剂成分100质量份优选为0.1~60质量份。通过上述含量小于或等于60质量份,存在能够更充分地获得连接可靠性的提高效果的倾向。通过上述含量大于或等于0.1质量份,存在能够充分获得填充剂的添加效果的倾向。

[0097] 本实施方式的粘接剂组合物在常温下为液态的情况下,可以以糊状使用。粘接剂组合物在常温下为固体状的情况下,除了进行加热而使用以外,也可使用溶剂而进行糊化。作为可使用的溶剂,只要为对于粘接剂组合物中的成分没有反应性、且显示出充分的溶解性的溶剂,就没有特别限制。溶剂优选在常压下的沸点为50~150℃的溶剂。如果沸点大于或等于50℃,则在常温下溶剂的挥发性差,因此即使是开放系统也可使用。如果沸点小于或等于150℃,则容易使溶剂挥发,因此可在粘接后获得良好的可靠性。

[0098] 本实施方式的粘接剂组合物也可为膜状。通过将根据需要含有溶剂等的粘接剂组合物涂布于氟树脂膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、剥离性基材(脱模纸等)上,然后将溶剂等除去,从而可获得膜状的粘接剂组合物。另外,通过在无纺布等基材中含浸上述溶液并载置于剥离性基材上之后,将溶剂等除去,从而可获得膜状的粘接剂组合物。如果以膜状使用粘接剂组合物,则操作性等优异。膜状粘接剂组合物的厚度可为1~100μm,也可为5~50μm。

[0099] 本实施方式的粘接剂组合物可通过在加热或光照射的同时进行加压而使其粘接。通过并用加热和光照射,能够进一步以低温短时间进行粘接。光照射优选照射150~750nm的波长区域的光。光源可使用低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯(超高压水银灯等)、氙气灯、金属卤化物灯等。照射量可为0.1~10J/cm<sup>2</sup>。加热温度没有特别限制,优选为50~170℃的温度。压力只要为不对被粘接体造成损伤的范围,就没有特别限制,优选为0.1~10MPa。优选在0.5秒~3小时的范围内进行加热和加压。

[0100] 本实施方式的粘接剂组合物可用作同一种被粘接体的粘接剂,也可用作热膨胀系数不同的不同种被粘接体的粘接剂。具体而言,可用作以各向异性导电粘接剂、银糊、银膜

等为代表的电路连接材料；以CSP用弹性体、CSP用底部填充材料、LOC胶带等为代表的半导体元件粘接材料等。

[0101] <结构体及其制造方法>

[0102] 本实施方式的结构体具备本实施方式的粘接剂组合物或其固化物。本实施方式的结构体例如为电路连接结构体等半导体装置。作为本实施方式的结构体的一个方式，电路连接结构体具备：具有第一电路电极的第一电路构件、具有第二电路电极的第二电路构件、以及配置在第一电路构件和第二电路构件之间的电路连接构件。第一电路构件例如具有第一基板和配置在该第一基板上的第一电路电极。第二电路构件例如具有第二基板和配置在该第二基板上的第二电路电极。第一电路电极和第二电路电极相对向且电连接。电路连接构件包含本实施方式的粘接剂组合物或其固化物。本实施方式所涉及的结构体只要具备本实施方式所涉及的粘接剂组合物或其固化物即可，也可使用不具有电路电极的构件（基板等）代替上述电路连接结构体的电路构件。

[0103] 本实施方式的结构体的制造方法具备使本实施方式的粘接剂组合物固化的工序。作为本实施方式的结构体的制造方法的一个方式，电路连接结构体的制造方法具备：配置工序，在具有第一电路电极的第一电路构件与具有第二电路电极的第二电路构件之间配置本实施方式的粘接剂组合物；以及加热加压工序，对第一电路构件与第二电路构件进行加压而使第一电路电极与第二电路电极电连接，并且对粘接剂组合物进行加热而使其固化。在配置工序中，可以按照第一电路电极与第二电路电极相对向的方式进行配置。在加热加压工序中，可对第一电路构件与第二电路构件在相对向的方向进行加压。

[0104] 以下，使用附图，对作为本实施方式的一个方式的电路连接结构体及其制造方法进行说明。图1是表示结构体的一个实施方式的示意截面图。图1所示的电路连接结构体100a具备相对向的电路构件（第一电路构件）20和电路构件（第二电路构件）30，在电路构件20与电路构件30之间配置有连接这些构件的电路连接构件10。电路连接构件10包含本实施方式的粘接剂组合物的固化物。

[0105] 电路构件20具备基板（第一基板）21和配置在基板21的主面21a上的电路电极（第一电路电极）22。在基板21的主面21a上，也可根据情况配置有绝缘层（未图示）。

[0106] 电路构件30具备基板（第二基板）31和配置在基板31的主面31a上的电路电极（第二电路电极）32。在基板31的主面31a上，也可根据情况配置有绝缘层（未图示）。

[0107] 电路连接构件10含有绝缘性物质（除导电粒子以外的成分的固化物）10a和导电粒子10b。导电粒子10b至少配置在相对向的电路电极22与电路电极32之间。在电路连接结构体100a中，电路电极22和电路电极32介由导电粒子10b而电连接。

[0108] 电路构件20和30具有单个或多个电路电极（连接端子）。作为电路构件20和30，例如可使用具有需要电连接的电极的构件。作为电路构件，可使用半导体芯片（IC芯片）、电阻器芯片、电容器芯片等芯片部件；印刷基板、半导体搭载用基板等基板等。作为电路构件20和30的组合，例如可列举半导体芯片和半导体搭载用基板。作为基板的材质，例如可列举半导体、玻璃、陶瓷等无机物；聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、（甲基）丙烯酸树脂、环状烯烃树脂等有机物；玻璃与环氧等的复合物等。基板也可为塑料基板。

[0109] 图2是表示结构体的另一个实施方式的示意截面图。图2所示的电路连接结构体100b除了电路连接构件10不含导电粒子10b以外，具有与电路连接结构体100a同样的构成。

在图2所示的电路连接结构体100b中,电路电极22与电路电极32不介由导电粒子而直接接触,从而电连接。

[0110] 电路连接结构体100a和100b例如可通过以下的方法而制造。首先,在粘接剂组合物为糊状的情况下,通过涂布粘接剂组合物并干燥,从而在电路构件20上配置包含粘接剂组合物的树脂层。在粘接剂组合物为膜状的情况下,通过将膜状的粘接剂组合物贴附于电路构件20,从而在电路构件20上配置包含粘接剂组合物的树脂层。接着,以电路电极22与电路电极32对向配置的方式,在配置于电路构件20上的树脂层上放置电路构件30。然后,通过对包含粘接剂组合物的树脂层进行加热处理或光照射,从而使粘接剂组合物固化而获得固化物(电路连接构件10)。由上,获得电路连接结构体100a和100b。

[0111] 实施例

[0112] 以下,列举实施例和比较例对本发明进行更具体的说明。但本发明并不限定于以下的实施例。

[0113] (聚氨酯的合成)

[0114] 在具有回流冷却器、温度计和搅拌机的可分离式烧瓶中,加入1000质量份作为具有醚键的二醇的聚丙二醇(和光纯药工业株式会社制造,数均分子量Mn=2000)和4000质量份甲基乙基酮(溶剂)后,在40℃进行30分钟搅拌,调制反应液。将上述反应液升温至70℃后,加入0.0127质量份月桂酸二甲基锡(催化剂)。接着,对于该反应液,用1小时滴加在125质量份甲基乙基酮中溶解125质量份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯而调制的溶液。然后,在上述温度下继续搅拌直至通过红外分光光度计(日本分光株式会社制造)无法看到源自异氰酸酯基的吸收峰(2270cm<sup>-1</sup>),获得聚氨酯的甲基乙基酮溶液。接着,以该溶液的固体成分浓度(聚氨酯的浓度)成为30质量%的方式调整溶剂量。通过GPC(凝胶渗透色谱法)测定了所获得的聚氨酯(氨基甲酸酯树脂)的重均分子量,结果为320000(标准聚苯乙烯换算值)。将GPC的测定条件示于表1中。

[0115] [表1]

[0116]	装置	GPC-8020(东曹株式会社制造)
	检测器	RI-8020(东曹株式会社制造)
	色谱柱	Gelpack GL-A160-S + GL-A150-SG2000Hhr (日立化成株式会社制造)
	试样浓度	120mg/3mL
	溶剂	四氢呋喃
	注入量	60 μL
	压力	2.94 × 10 <sup>6</sup> Pa
	流量	1.00mL/min

[0117] (氨基甲酸酯丙烯酸酯的合成)

[0118] 在安装有温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷却器的2L(升)的四口烧瓶中,装入4000质量份聚碳酸酯二醇(Aldrich公司制造,数均分子量2000)、238质量份丙烯酸-2-羟基乙酯、0.49质量份对苯二酚单甲醚、和4.9质量份锡系催化剂,调制反应液。对于加热至70℃的反应液,用3小时均匀地滴加666质量份异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),使其反

应。在滴加完成后,继续进行15小时反应,将NCO% (NCO含量) 小于或等于0.2质量%的时间点视为反应结束,获得氨基甲酸酯丙烯酸酯。通过电位差自动滴定装置(商品名:AT-510,京都电子工业株式会社制造)确认了NCO%。利用GPC进行分析,结果氨基甲酸酯丙烯酸酯的重均分子量为8500(标准聚苯乙烯换算值)。需要说明的是,利用GPC的分析在与上述聚氨酯的重均分子量的分析同样的条件下进行。

[0119] (导电粒子的制作)

[0120] 在聚苯乙烯粒子的表面形成厚度0.2μm的镍层。进一步在该镍层的外侧形成厚度0.04μm的金层。由此制作平均粒径4μm的导电粒子。

[0121] (膜状粘接剂的制作)

[0122] 将表2和表3中所示的成分以表2和表3中所示的质量比(固体成分)进行混合,获得混合物。使上述导电粒子以1.5体积%的比例(基准:粘接剂组合物的粘接剂成分的总体积)分散于该混合物中,获得用于形成膜状粘接剂的涂敷液。使用涂敷装置将该涂敷液涂布于厚度50μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上。在70℃对涂膜进行10分钟热风干燥,形成厚度18μm的膜状粘接剂。

[0123] 表2和表3中所示的苯氧树脂以将40g的PKHC(联合碳化物株式会社制造,商品名,重均分子量45000)溶解于60g甲基乙基酮中而调制的40质量%溶液的形态使用。作为聚氨酯,使用如上所述合成的聚氨酯。作为自由基聚合性化合物A,使用如上所述合成的氨基甲酸酯丙烯酸酯。作为自由基聚合性化合物B,使用异氰脲酸EO改性二丙烯酸酯(商品名:M-215,东亚合成株式会社制造)。作为自由基聚合性化合物C(磷酸酯),使用2-甲基丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯(商品名:LIGHT ESTER P-2M,共荣社化学株式会社制造)。作为自由基聚合性化合物D,使用9,9-双-[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴(商品名:A-BPEF,新中村化学株式会社制造)。

[0124] 作为具有可自由基聚合的官能团(参与固化系自由基聚合反应的官能团)的硅烷化合物(第1硅烷化合物),使用如下成分。使用3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(商品名:KBM-502,信越化学工业株式会社制造)作为硅烷化合物A1,使用3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-503,信越化学工业株式会社制造)作为硅烷化合物A2,使用3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-5103,信越化学工业株式会社制造)作为硅烷化合物A3。

[0125] 作为具有不参与固化系自由基聚合反应的官能团且不具有可自由基聚合的官能团(参与固化系自由基聚合反应的官能团)的硅烷化合物(第2硅烷化合物),使用如下成分。使用3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(商品名:KBM-402,信越化学工业株式会社制造)作为硅烷化合物B1,使用3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-403,信越化学工业株式会社制造)作为硅烷化合物B2,使用甲基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-13,信越化学工业株式会社制造)作为硅烷化合物B3。

[0126] 作为自由基聚合引发剂,使用过氧化二月桂酰(过氧化物A1,商品名:PEROYL L,日油株式会社制造,1分钟半衰期温度:116.4℃)、过氧化新戊酸叔丁酯(过氧化物A2,商品名:PERBUTYL PV,日油株式会社制造,1分钟半衰期温度:110.3℃)、和过氧化2-乙基己酸-1,1,3,3-四甲基丁酯(过氧化物B,商品名:PEROCTAO,日油株式会社制造,1分钟半衰期温度:124.3℃)。

[0127] 使10g作为无机物粒子的二氧化硅粒子(商品名:R104,日本AEROSIL株式会社制造)分散于45g甲苯和45g乙酸乙酯的混合溶剂中,调制10质量%的分散液,将其配合于涂敷液中。

[0128] (连接体的制作)

[0129] 使用表2和表3中所示的膜状粘接剂,将柔性电路基板(FPC)与SiN<sub>x</sub>基板(厚度0.7mm)连接,所述柔性电路基板具有2200根线宽75μm、间距150μm(间隙75μm)和厚度18μm的铜电路,所述SiN<sub>x</sub>基板具有玻璃基板和形成在玻璃基板上的厚度0.2μm的氮化硅(SiN<sub>x</sub>)薄层。连接使用热压接装置(加热方式:恒温型,东丽工程株式会社制造),在130℃、3MPa下通过5秒的加热和加压、或者在170℃、3MPa下通过5秒的加热和加压来进行。由此制作通过膜状粘接剂的固化物将FPC与SiN<sub>x</sub>基板以1.5mm的宽度连接而成的连接体。将压接面积设为0.495cm<sup>2</sup>,计算加压的压力。

[0130] (剥离评价)

[0131] 使用光学显微镜观察上述连接体刚制作后的连接外观、以及将上述连接体在85℃、85%RH的恒温恒湿槽中放置250小时后(高温高湿试验后)的连接外观。测定间隙部分中在SiN<sub>x</sub>基板与固化物的界面产生了剥离的面积(剥离面积),评价有无剥离。将剥离面积占间隙整体的比例超过30%的情况评价为“B”(有剥离),将剥离面积的比例小于或等于30%的情况评价为“A”(无剥离)。将评价结果示于表2和表3中。需要说明的是,关于连接体刚制作后的连接外观,在所有实施例和比较例中均为无剥离。

[0132] (保存稳定性(使用期限特性)的评价)

[0133] 在40℃的恒温槽中对上述膜状粘接剂进行1天处理。使用该膜状粘接剂,通过与上述同样的方法制作连接体后进行高温高湿试验。将评价结果示于表2和表3中。

[0134] [表2]

项目	材料	实施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
组成	苯氧树脂	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	聚氨酯												40	
	自由基聚合性化合物A	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	自由基聚合性化合物B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	自由基聚合性化合物C	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	自由基聚合性化合物D										10			
	硅烷化合物A1	2	2	2							2	2	2	2
	硅烷化合物A2				2	2	2							
	硅烷化合物A3							2	2	2				
	硅烷化合物B1	2			2			2			2	2	2	2
	硅烷化合物B2		2			2			2					
	硅烷化合物B3			2			2			2				
	过氧化物A1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	过氧化物A2											5		
剥离评价结果 85°C 85%RH 250小时后	过氧化物B													
	二氧化硅粒子	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	130°C连接时 未处理膜	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	130°C连接时 以40°C处理1天的膜	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
剥离评价结果 85°C 85%RH 250小时后	170°C连接时 未处理膜	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	170°C连接时 以40°C处理1天的膜	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0136] [表3]

项目	材料	比较例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
组成	苯氧树脂	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	聚氨酯													
	自由基聚合性化合物A	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	自由基聚合性化合物B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	自由基聚合性化合物C	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	自由基聚合性化合物D													
	硅烷化合物A1	2	4								2			2
	硅烷化合物A2			2	4							2		
	硅烷化合物A3					2	4						2	
	硅烷化合物B1							2						2
	硅烷化合物B2								2					
	硅烷化合物B3									2				
	过氧化物A1	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
剥离评价结果 85°C 85%RH 250小时后	过氧化物A2													
	过氧化物B										5	5	5	5
	二氧化硅粒子	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	130°C连接时 未处理膜	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B
	130°C连接时 以40°C处理1天的膜	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	170°C连接时 未处理膜	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A
	170°C连接时 以40°C处理1天的膜	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A

[0137]

[0138] 由表2和表3确认到:实施例的膜状粘接剂与比较例相比,能够进行低温短时间连接(特别是130°C、5秒的连接)。另外确认到:实施例的膜状粘接剂与比较例相比,即使在高温高湿处理后也能够良好地保持与基板(无机物基板)表面的密合力,保存稳定性优异。

[0139] 符号说明

[0140] 10:电路连接构件;10a:绝缘性物质;10b:导电粒子;20:第一电路构件;21:第一基板;21a:正面;22:第一电路电极;30:第二电路构件;31:第二基板;31a:正面;32:第二电路电极;100a、100b:电路连接结构体。

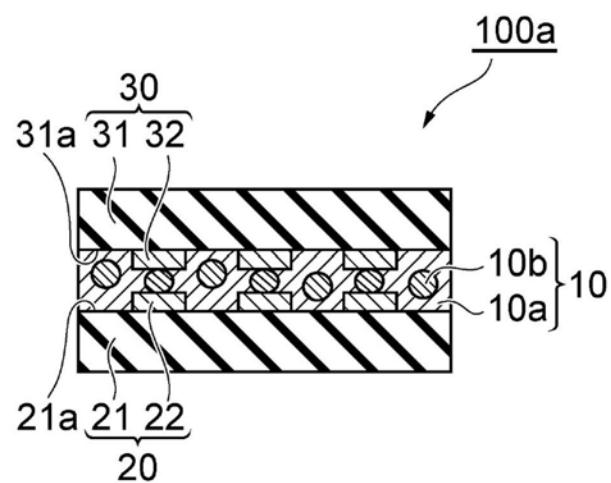


图1

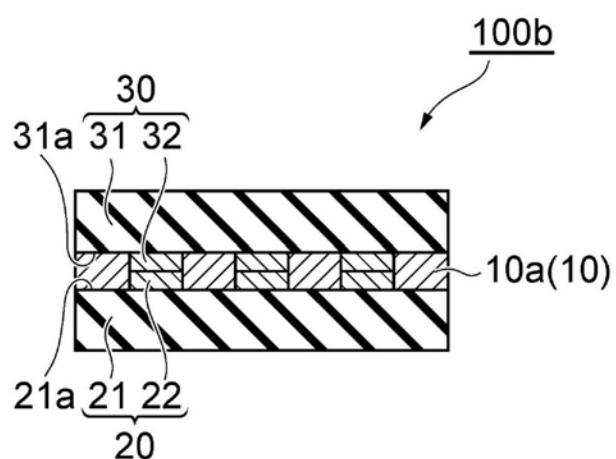


图2