



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101346449 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 200680049052.1

H01L 21/60 (2006.01)

(22) 申请日 2006.12.14

H05K 1/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

373042/2005 2005.12.26 JP

213230/2006 2006.08.04 JP

(56) 对比文件

JP 特开平 11-087415 A, 1999.03.30, 权利要求 1, 实施例.

JP 特开 2001-271053 A, 2001.10.02, 权 1, 说明书 0001-0002 段, 表 1-2.

JP 特开平 11-345517 A, 1999.12.14, 权利要求 1-2, 实施例.

JP 特开平 11-265910 A, 1999.09.28, 权利要求 1-16, 说明书 0011-0031 段, 附图 1-4.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008.06.24

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2006/324929 2006.12.14

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/074652 JA 2007.07.05

审查员 张爱欣

(73) 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 立泽贵 小林宏治 藤绳贡

福岛直树

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

C09J 201/00 (2006.01)

C09J 7/00 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 5 页

(54) 发明名称

粘接剂组合物、电路连接材料以及电路构件的连接结构

(57) 摘要

本发明提供一种粘接剂组合物, 该粘接剂组合物含有粘接剂成份、导电粒子和绝缘粒子, 其中, 绝缘粒子的平均粒径 R_i 与导电粒子的平均粒径 R_c 之比 (R_i/R_c) 为 120 ~ 300%。

1. 一种粘接剂组合物,其特征在于,含有含聚酯型聚氨酯树脂的粘接剂成份、导电粒子和绝缘粒子,所述绝缘粒子的平均粒径 R_i 与所述导电粒子的平均粒径 R_c 之比 (R_i/R_c) 为 120 ~ 300%,相对于 100 质量份的所述粘接剂成份,含有 1 ~ 20 质量份的所述绝缘粒子。

2. 一种电路连接材料,其特征在于,含有权利要求 1 所述的粘接剂组合物,该电路连接材料用于将具有电路电极的电路构件彼此之间进行粘接,使得各个电路构件所具有的电路电极彼此之间被电连接。

3. 根据权利要求 2 所述的电路连接材料,其特征在于,被形成为膜状。

4. 一种电路构件的连接结构,其特征在于,具备:在第 1 电路基板的主面上形成有第 1 电路电极的第 1 电路构件;在第 2 电路基板的主面上形成有第 2 电路电极的第 2 电路构件;被设置在所述第 1 电路基板的主面与所述第 2 电路基板的主面之间,并且将所述第 1 电路电极与所述第 2 电路电极以对置配置的状态进行电连接的电路连接构件,

所述电路连接构件是权利要求 2 或 3 所述的电路连接材料的固化物。

5. 一种半导体装置,其特征在于,具备:半导体元件;搭载所述半导体元件的基板;被设置在所述半导体元件和所述基板间,并且将所述半导体元件以及所述基板进行电连接的半导体元件连接构件,

所述半导体元件连接构件是权利要求 1 所述的粘接剂组合物的固化物。

粘接剂组合物、电路连接材料以及电路构件的连接结构

技术领域

[0001] 本发明涉及粘接剂组合物、电路连接材料以及电路构件的连接结构。

背景技术

[0002] 以往,已知有通过加热、加压相对置的电路,将加压方向的电极间进行电连接的电路连接用粘接膜。作为这样的电路连接用粘接膜,可以举出例如所谓的各向异性导电性粘接膜。公知的各向异性导电性粘接膜之中,代表的例子为,使导电粒子分散于环氧系粘接剂或丙烯酸系粘接剂等粘接剂成份中而成的膜。所涉及各向异性导电性粘接膜,用于例如搭载有驱动液晶显示器(以下,标记为“LCD”)的半导体的TCP(Tape Carrier Package:薄膜封装)或COF(ChipOn Flex:覆晶薄膜)与LCD面板的电连接。或者,各向异性导电性粘接膜被广泛用于TCP或COF与印刷电路板的电连接。

[0003] 另外,将半导体以倒装方式直接安装于LCD面板或印刷电路板时,以往,一直采用引线键合法。但是最近,在这种半导体的安装中,采用对薄型化或窄间距连接有利的倒装片安装。在该倒装片安装中,上述各向异性导电性粘接膜也用作电路连接用粘接膜(以上,参照专利文献1~4)。

[0004] 不过,近年,LCD模块的COF化以及微间距化得到更进一步的发展。因此,使用电路连接用粘接膜时,经常容易发生相邻电极间的短路。作为其对应策略,有人考虑使例如专利文献5~9中记载的绝缘粒子分散于粘接剂成份中,来防止短路的方法。根据这些专利文献记载,使用具有比导电粒子更小的粒径的绝缘粒子。

[0005] 专利文献1:日本特开昭59-120436号公报

[0006] 专利文献2:日本特开昭60-191228号公报

[0007] 专利文献3:日本特开平1-251787号公报

[0008] 专利文献4:日本特开平7-90237号公报

[0009] 专利文献5:日本特开昭51-20941号公报

[0010] 专利文献6:日本特开平3-29207号公报

[0011] 专利文献7:日本特开平4-174980号公报

[0012] 专利文献8:日本特许第3048197号公报

[0013] 专利文献9:日本特许第3477367号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 这里,参照附图对LCD面板与COF的连接进行详细说明。图5是示意地表示将LCD面板与COF连接的样子截面工序图,图6是将连接它们之后的连接部分放大的截面示意图。LCD面板100具备LCD面板基板103、设置在其上的液晶显示部104和电路电极102(参照图5(a))。在LCD面板基板103的连接部边缘实施倒角,通过其设置倒角部109。另一方面,COF200具备COF用膜205、设置在其上的电路电极206和保护层207(参照图5(a))。

另外,电路电极 102 上具备含有导电粒子的电路连接用粘接膜 101。这些 LCD 面板 100 和 COF200 以将各自具备的电路电极 102 和 206 相对置的方式来配置,进一步层叠。接着,沿着它们的层叠方向 F 加压和加热,使电路连接用粘接膜流动和固化,使得电路电极 102 和 206 通过电路连接用粘接膜 101 进行连接(参照图 5(b))。由于电路连接用粘接膜中含有导电粒子,因此,通过这些导电粒子可使 LCD 面板 100 和 COF 电连接。

[0016] 本发明人等发现,在这种连接时,由于以 LCD 面板基板 103 的倒角部 109 与保护层 207 相接的方式来配置,因此,电路连接用粘接膜的固化物 111 的、由 LCD 面板基板 103 和电路电极 102 以及保护层 207 所包围的部分中,随着熔融的电路连接用膜的流动而移动的导电粒子 108 就会凝聚起来塞满其中(参照图 6)。其结果为,与前述一样,容易发生相邻电极间的短路。

[0017] 因此,需要一种电路连接用粘接膜,该电路连接用粘接膜能够防止由 COF 化和微间距化、以及 LCD 面板的连接部边缘的导电粒子的凝聚所引起的相邻电极间的短路。此外,如果能够开发出利用金属显微镜等就能充分看到这种电极间的短路的样子电路连接用粘接膜,则从成品率、可靠性检查等角度考虑,是非常有用的。

[0018] 本发明的目的是提供一种粘接剂组合物,其与以往的构成电路连接用粘接膜的粘接剂组合物相比,可对应于 COF 化和微间距化,充分抑制 LCD 面板的连接部边缘处的导电粒子的凝聚,其结果可以充分防止相邻电极间的短路,并且连接可靠性也非常优异,本发明还提供电路连接材料以及电路构件的连接结构。

[0019] 解决问题的手段

[0020] 为了实现上述目的,本发明提供一种粘接剂组合物,其含有粘接剂成份、导电粒子、绝缘粒子,绝缘粒子的平均粒径 R_i 与导电粒子的平均粒径 R_c 之比 (R_i/R_c) 为 120 ~ 300%。

[0021] 在本发明的粘接剂组合物中,绝缘粒子介于导电粒子之间。该绝缘粒子具有比导电粒子小的平均粒径时,在多个导电粒子凝聚时,绝缘粒子只是填充存在于这些导电粒子间的空隙。因而,此时,即使粘接剂组合物含有绝缘粒子,也不能有效地阻止导电粒子的凝聚,不能充分防止相邻电极等之间的短路。但是,在本发明的粘接剂组合物中,绝缘粒子的平均粒径 R_i 是导电粒子的平均粒径 R_c 的 1.2 ~ 3 倍。因此,并不能说绝缘粒子填充在了产生于凝聚的多个导电粒子间的空隙,而是成为了导电粒子存在于由多个绝缘粒子形成的空隙的状态,从而,可以充分有效地抑制导电粒子的凝聚。因此,即使进一步 COF 化以及微间距化,在使用该粘接剂组合物连接电极或连接端子之间时,也能充分防止相邻电极间的短路。

[0022] 另外,如以往那样,使用平均粒径小于导电粒子的绝缘粒子时,为了防止相邻电极等短路,也有人考虑减少粘接剂组合物中的导电粒子的含量的方法。但是,如果减少导电粒子至能够充分防止短路的程度,则对置的电极等之间的电连接就变得不充分,连接可靠性降低。但是,在本发明的粘接剂组合物中,与以往不同,绝缘粒子的平均粒径 R_i 是导电粒子的平均粒径 R_c 的 1.2 ~ 3 倍。因此,即使是充分确保对置的电极等之间的电连接的状态,也能充分防止相邻电极等的短路。

[0023] 此外,由于绝缘粒子和导电粒子间的对比明确,因此,可以容易地看到电极间是否短路。并且,由于对置的电极或连接端子之间的电连接可以通过导电粒子来确保,因此,能

得到充分优良的连接可靠性。有人认为尽管导电粒子的平均粒径 R_c 小于绝缘粒子的平均粒径 R_i , 但仍能得到非常优良的连接可靠性 是因为, 绝缘粒子柔软, 通过连接时的加热和加压而变形 (扁平) 至不妨碍对置的电极等之间导通的程度。但是, 原因并不限于此。

[0024] 在本说明书中, 导电粒子和绝缘粒子的平均粒径是如下导出来定义的。首先, 通过扫描电子显微镜 (SEM: 在本发明中为日立制作所制造的商品名“S800”), 观察 3000 倍的粒子像, 任意选择多个粒子。此时, 为了正确性, 选择 30 个以上的粒子, 但粒子不足 30 个时也不限于此。接着, 对于选择的多个粒子的各粒子, 测定最大粒径和最小粒径。并且, 算出这些最大粒径和最小粒径的乘积的平方根, 将其作为 1 个粒子的粒径。对于选择的多个粒子的全部粒子, 按这种方式求出单个粒子的粒径后, 将由这些粒径的和除以测定的粒子的个数而导出的值定义为平均粒径。

[0025] 本发明的粘接剂组合物相对于 100 质量份的粘接剂成份, 优选含有 1 ~ 20 质量份的绝缘粒子。这样, 可以起到更好地平衡防止相邻电极间的短路以及确保优良的连接可靠性这两方面的效果。

[0026] 本发明提供一种电路连接材料, 其含有上述粘接剂组合物, 用于使具有电路电极的电路构件彼此之间进行粘接, 使得各个具有电路构件的电路电极之间彼此电连接。这样的电路连接材料含有本发明的粘接剂组合物, 因此, 能够充分防止相邻电极间的短路, 连接可靠性也十分优异。

[0027] 本发明的电路连接材料优选形成膜状。这样, 电路连接材料的操作性优异, 因而更方便。

[0028] 本发明提供一种电路构件的连接结构, 其具备: 在第 1 电路基板的主面上形成有第 1 电路电极的第 1 电路构件; 在第 2 电路基板的主面上形成有第 2 电路电极的第 2 电路构件; 设置在第 1 电路基板的主面和第 2 电路基板的主面之间的、将第 1 电路电极和第 2 电路电极以对置配置的状态电连接的电路连接构件, 电路连接构件是上述电路连接材料的固化物。这样, 本发明的电路构件的连接结构, 由于电路连接构件是由本发明的电路连接材料的固化物构成, 因此, 可以充分防止相邻的电路电极间的短路, 非常容易确认其效果, 并且, 连接可靠性也十分优异。

[0029] 本发明提供一种半导体装置, 其具备: 半导体元件; 搭载半导体元件的基板; 设置在半导体元件和基板之间的、电连接半导体元件和基板的半导体元件 连接构件, 半导体元件连接构件是上述粘接剂组合物的固化物。这样的半导体装置, 由于半导体元件连接构件是本发明的粘接剂组合物的固化物, 因此, 可以充分防止半导体元件或基板上的相邻电极间的短路, 非常容易确认其效果, 并且, 半导体元件和基板间的连接可靠性也十分优异。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明可以提供一种粘接剂组合物, 与以往的构成电路连接用粘接膜的粘接剂组合物相比, 对应于 COF 化以及微间距化, 充分抑制 LCD 面板的粘接部边缘处的导电粒子的凝聚, 其结果可以充分防止相邻电极间的短路, 并且, 连接可靠性也十分优异。

附图说明

[0032] 图 1 是表示本发明涉及的电路构件的连接结构的一个实施方式的概略截面图。

[0033] 图 2 是通过概略截面图表示本发明涉及的电路构件的连接方法的一个实施方式

的工序图。

[0034] 图 3 是表示本发明的半导体装置的一个实施方式的概略截面图。

[0035] 图 4 是实施例的电路构件的连接结构的金属显微镜照片。

[0036] 图 5 是示意地表示 LCD 面板和 COF 的连接工序的剖面工序图。

[0037] 图 6 是图 5 的 (b) 的部分放大图。

[0038] 图 7 是表示本发明的 LCD 面板和 COF 的连接结构的部分截面图。

[0039] 图 8 是表示以往技术的 LCD 面板和 COF 的连接结构的部分截面图。

[0040] 符号说明

[0041] 1 是电路构件的连接结构, 2 是半导体装置, 5 是粘接剂组合物, 7、108、307 是导电粒子, 8、308 是绝缘粒子, 10 是电路连接构件, 11 是绝缘层, 20 是第 1 电路构件, 21 是第 1 电路基板, 21a 是第 1 电路基板主面, 22 是第 1 电路电极, 30 第 2 电路构件, 31 是第 2 电路基板, 31a 是第 2 电路基板主面, 32 是第 2 电路电极, 40 是电路连接材料, 50 是半导体元件, 60 是基板, 60a 是基板主面, 61 是电路图案, 65 是半导体元件搭载用基板, 70 是密封材料, 80 是半导体元件连接构件, 100 是 LCD 面板, 101 电路连接用粘接膜, 102、206 是电路电极, 103 是 LCD 面板基板, 104 是液晶显示部, 109 是倒角部, 111 是电路连接用粘接膜的固化物, 115 是粘接剂组合物的固化物, 200 是 COF, 205 是 COF 用膜, 207 是保护层。

具体实施方式

[0042] 以下, 根据需要参照附图, 对本发明的适宜的实施方式进行详细说明。附图中, 同一要素标记同一符号, 省略重复的说明。另外, 至于上下左右等位置关系只要没有特别解释, 就以附图所示的位置关系为基准。此外, 附图的尺寸比率并不限于附图所示的比率。另外, 本说明书中的“(甲基)丙烯酸”意味着“丙烯酸”和与其对应的“甲基丙烯酸”,“(甲基)丙烯酸酯”意味着“丙烯酸酯”以及与其对应的“甲基丙烯酸酯”,“(甲基)丙烯酰氧基”意味着“丙烯酰氧基”和与其对应的“甲基丙烯酰氧基”,“(甲基)丙烯酰基”意味着“丙烯酰基”以及与其对应的“甲基丙烯酰基”。

[0043] 本发明的适宜的实施方式涉及的粘接剂组合物含有粘接剂成份、导电粒子、绝缘粒子。

[0044] 粘接剂成份只要是显示出粘接性的成份就无特别限制, 但如果例如是含有 (a) 热固性树脂和 (b) 其固化剂的成份, 就能更有效地发挥上述本发明的效果。

[0045] 作为 (a) 热固性树脂, 优选为环氧树脂。环氧树脂可以将 1 分子内具有 2 个以上的缩水甘油基的各种环氧化合物等单独或者混合其 2 种以上来使用。具体来讲, 可以举出由环氧氯丙烷与双酚 A 或 F、AD 等衍生的双酚型环氧树脂、由环氧氯丙烷和苯酚酚醛清漆或甲酚酚醛清漆衍生的环氧酚醛清漆树脂或具有含有萘环的骨架的萘系环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、双酚型环氧树脂、脂环式环氧树脂等。它们可以单独使用 1 种, 或者组合 2 种以上来使用。为了防止电子迁移, 环氧树脂优选为将杂质离子 (Na^+ 、 Cl^- 等) 以及水解性氯等降低至 300ppm 以下的高纯品。

[0046] 从得到更长的适用期的角度考虑, (b) 热固性树脂的固化剂优选为潜在性固化剂。热固性树脂为环氧树脂时, 作为潜在性固化剂, 可以举出咪唑系、酰肼系、三氟化硼-胺络合物、铈盐、胺化酰亚胺、多胺的盐、双氰胺。另外, 从延长可用时间的角度考虑, 优选使用由

聚氨酯系、聚酯系的高分子物质等披覆这些固化剂制成微胶囊的物质。这些固化剂可以单独使用 1 种,或者混合 2 种以上来使用,也可以并用分解促进剂、抑制剂等。

[0047] 粘接剂成份也可以是含有 (c) 通过加热或光而产生游离自由基的固化剂(以下,也称为“游离自由基产生剂”)以及 (d) 自由基聚合性化合物的物质。即使使用这样的粘接剂成份,也可以更有效地发挥上述本发明的效果。

[0048] 作为 (c) 游离自由基产生剂,可以使用过氧化化合物(有机过氧化物)、偶氮系化合物或光引发剂这样的、通过加热和光照射之中的至少一种处理产生活性自由基的化合物。

[0049] 有机过氧化物以及偶氮系化合物主要通过加热产生活性自由基。将这些化合物作为游离自由基产生剂使用时,根据所需的连接温度、连接时间、适用期等,从有机过氧化物和 / 或偶氮系化合物中适当地选择 1 种或 2 种以上。

[0050] 从同时获得高的反应性和长的适用期的角度考虑,有机过氧化物优选 10 小时半衰期温度为 40℃ 以上、并且 1 分钟半衰期温度为 180℃ 以下,更优选 10 小时半衰期温度为 60℃ 以上、并且 1 分钟半衰期温度为 170℃ 以下。另外,为了防止电路构件的电路电极(连接端子)的腐蚀,有机过氧化物的氯离子或有机酸的含量优选为 5000ppm 以下,此外,更优选加热分解后产生的有机酸少的物质。

[0051] (c) 游离自由基产生剂优选相对于粘接剂成份的总量配合 0.05 ~ 10 质量%,更优选配合 0.1 ~ 5 质量%。

[0052] 作为有机过氧化物,具体来讲,可以适当地使用从由二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、过氧化二碳酸酯、过氧化酯、过氧化缩酮、氢过氧化物以及甲硅烷基过氧化物构成的组中选出的 1 种以上。其中,为了更好地抑制电路构件的连接结构或半导体装置的连接端子的腐蚀,优选使用从由过氧化酯、二烷基过氧化物以及氢过氧化物构成的组中选出的 1 种以上。此外,为了得到更高的反应性,更优选使用过氧化酯。

[0053] 作为二酰基过氧化物,可以举出例如异丁基过氧化物、2,4-二氯苯甲酰过氧化物、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、辛酰基过氧化物、月桂酰过氧化物、硬酯酰过氧化物、琥珀酰过氧化物、苯甲酰过氧化甲苯以及苯甲酰过氧化物。这些可以单独使用 1 种或者组合 2 种以上使用。

[0054] 作为二烷基过氧化物,可以举出例如 α, α' -双(叔丁基过氧化)二异丙基苯、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷以及叔丁基过氧化异丙苯。

[0055] 作为过氧化二碳酸酯,可以举出例如二正丙基过氧化二碳酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二-2-乙氧基甲氧基过氧化二碳酸酯、双(2-乙基己基过氧化)二碳酸酯、二甲氧基丁基过氧化二碳酸酯以及双(3-甲基-3-甲氧基丁基过氧化)二碳酸酯。这些可以单独使用 1 种或者组合 2 种以上使用。

[0056] 作为过氧化酯,可以举出例如过氧化新癸酸异丙苯酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化三甲基乙酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(2-乙基己酰基过氧化)己烷、1-环己基-1-甲基乙基过氧化-2-乙基己酸酯、叔己基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化异丁酸酯、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、

叔丁基过氧化月桂酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化间甲苯酰基)己烷、叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯、叔己基过氧化苯甲酸酯、叔丁基过氧化乙酸酯以及双(叔丁基过氧化)六氢对苯二甲酸酯。这些可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0057] 作为过氧化缩酮,可以举出例如1,1-双(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-(叔丁基过氧化)环十二烷以及2,2-双(叔丁基过氧化)癸烷。这些可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0058] 作为氢过氧化物,可以举出例如二异丙基苯氢过氧化物以及氢过氧化枯烯等。这些可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0059] 作为甲硅烷基过氧化物,可以举出例如叔丁基三甲基甲硅烷基过氧化物、双(叔丁基)二甲基甲硅烷基过氧化物、叔丁基三乙基甲硅烷基过氧化物、双(叔丁基)二乙基甲硅烷基过氧化物、三(叔丁基)乙基甲硅烷基过氧化物、叔丁基三烯丙基甲硅烷基过氧化物、双(叔丁基)二烯丙基甲硅烷基过氧化物以及三(叔丁基)烯丙基甲硅烷基过氧化物。这些可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0060] 这些有机过氧化物以及偶氮系化合物可以单独使用或者混合多种来使用。另外,也可以并用分解促进剂、抑制剂等。此外,用聚氨酯系、聚酯系的高分子化合物等披覆这些化合物来制成微胶囊的化合物,可以得到长的可使用时间,因此优选。

[0061] 作为光引发剂,适宜使用例如苯偶姻乙醚、异丙基苯偶姻醚等苯偶姻醚;苯偶酰、羟基环己基苯基酮等苯偶姻缩酮;二苯甲酮、苯乙酮等酮类及其衍生物;噻吨酮类和双咪唑类。

[0062] 使用光引发剂时,根据使用的光源的波长和希望的固化特性等,选择最合适的光引发剂。另外,根据需要,光引发剂可以以任意比率并用胺类、硫化物、磷化物等增敏剂。

[0063] 作为增敏剂,优选脂肪族胺、芳香族胺、具有含氮环状结构的哌啶等环状胺、邻甲苯基硫脲、二乙基二硫代磷酸钠、芳香族亚磺酸的可溶性盐、N,N'-二甲基对氨基苯甲腈、N,N'-二乙基对氨基苯甲腈、N,N'-二(β-氰乙基)对氨基苯甲腈、N,N'-二(β-氯乙基)对氨基苯甲腈、三正丁基膦等。

[0064] 或者,也可以使用苯丙酮、苯乙酮、咕吨酮、4-甲基苯乙酮、二苯甲酮、芴、苯并菲、联苯、噻吨酮、葱醌、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、菲、萘、4-苯基苯乙酮、4-苯基苯甲酮、1-碘代萘、2-碘代萘、蒽、2-萘甲腈、1-萘甲腈、屈、苯偶酰、荧葱、芘、1,2-苯并葱、吡啶、葱、二萘嵌苯、并四苯、2-甲氧基萘等非色素系增敏剂;硫堇、亚甲基蓝、光黄素、核黄素、光色素、香豆素、补骨脂素、8-甲氧基补骨脂素、6-甲基香豆素、5-甲氧基补骨脂素、5-羟基补骨脂素、香豆基吡喃酮(クマリルピロン)、吡啶橙、吡啶黄、普鲁黄素、荧光素、伊红Y、伊红B、赤藓红、孟加拉玫瑰红等色素系增敏剂。

[0065] (c) 作为游离自由基产生剂,也可以将以上的光引发剂与有机过氧化物、偶氮系化合物等主要靠热产生自由基的化合物进行并用。

[0066] (d) 自由基聚合性化合物是具有利用活性自由基聚合的官能团的化合物,例如,适宜地使用(甲基)丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物。该自由基聚合性化合物可以是聚合性单体以及聚合性低聚物的任一种。聚合性低聚物通常是高粘度,因此使用聚合性低聚

物时,优选并用低粘度的聚合性多官能(甲基)丙烯酸酯单体等聚合性单体来调节粘度。

[0067] 作为(甲基)丙烯酸酯化合物,可以使用环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物、氨基(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等聚合性低聚物、或(甲基)丙烯酸酯等聚合性单体。这些可以单独使用1种,或者组合2种以上来使用。

[0068] 作为(甲基)丙烯酸酯化合物的具体例子,可以举出氨基(甲基)丙烯酸酯、(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、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、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、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、三环癸基(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、双((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯、 ϵ -己内酯改性三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯以及三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯。这些可以单独使用1种,或组合2种以上来使用。

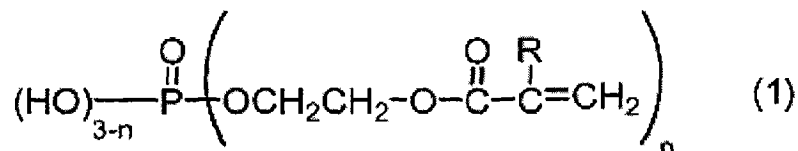
[0069] 其中,从进一步提高粘接性的角度考虑,优选为氨基(甲基)丙烯酸酯。另外,在此基础上,本实施方式的粘接剂成份特别优选在通过用来提高耐热性的上述有机过氧化物进行交联后,进一步配合单独显示出100°C以上的T_g这样的自由基聚合性化合物。作为这样的自由基聚合性化合物,可以举出例如具有二环戊烯基的化合物、具有三环癸基的化合物和/或具有三嗪环的化合物。其中,特别适宜使用具有三环癸基和/或三嗪环的自由基聚合性化合物。

[0070] 作为(甲基)丙烯酸酯化合物,除了上述以外,为了提高在金属等无机物表面的粘接强度,还适宜使用具有(甲基)丙烯酸酯基的磷酸酯化合物。作为该磷酸酯化合物,可以举出例如将磷酸酐与2-羟基(甲基)丙烯酸酯通过常规方法进行反应而得到的生成物。

[0071] 更具体地讲,作为上述磷酸酯化合物,优选为用下述通式(1)表示的化合物。式(1)中,n表示1~3的整数,R表示氢原子或甲基。作为用式(1)表示的化合物的具体例子,可以举出单(2-(甲基)丙烯酰氧乙基)酸式磷酸酯、二(2-(甲基)丙烯酰氧乙基)酸式磷酸酯。该磷酸酯化合物,例如,可以通过磷酸酐与2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯的反应来合成。

[0072] [化学式1]

[0073]



[0074] 这样的磷酸酯化合物,相对于100质量份的粘接剂成分的总量,优选配合0.1~10质量份,更优选配合0.5~5质量份。

[0075] 作为马来酰亚胺化合物,优选分子中具有至少2个以上的马来酰亚胺基的化合物。作为分子中具有2个以上的马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物,可以举出例如1-甲基-2,4-双马来酰亚胺苯、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-对亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-间甲苯撑双马来酰亚胺、N,N'-4,4-联苯撑双马来酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3'-二甲

基联苯撑) 双马来酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3'-二甲基二苯基甲烷) 双马来酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3'-二乙基二苯基甲烷) 双马来酰亚胺、N,N'-4,4-二苯基甲烷双马来酰亚胺、N,N'-4,4-二苯基丙烷双马来酰亚胺、N,N'-4,4-二苯基醚双马来酰亚胺、N,N'-3,3'-二苯基砜双马来酰亚胺、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基) 苯基] 丙烷、2,2-双[3-仲丁基-4,8-(4-马来酰亚胺苯氧基) 苯基] 丙烷、1,1-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基) 苯基] 癸烷、4,4'-环己叉-双[1-(4-马来酰亚胺苯氧基)-2-环己基] 苯、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基) 苯基] 六氟丙烷等。这些可以单独使用一种,或者组合 2 种以上来使用。或者,这些也可以与烯丙基苯酚、烯丙基苯基醚或苯甲酸烯丙酯等烯丙基化合物并用。

[0076] 另外,根据需要,也可以向粘接剂成份中适当地配合氢醌、氢醌甲基醚类等阻聚剂。

[0077] 在本实施方式中,上述自由基聚合性化合物可以单独使用 1 种,或组合 2 种以上来使用。在这些自由基聚合性化合物中,从提高连接工艺性的角度考虑,本实施方式的粘接剂成份优选含有在 25℃的粘度为 100000 ~ 1000000mPa·s 的自由基聚合性化合物,更优选含有在 25℃的粘度为 100000 ~ 500000mPa·s 的自由基聚合性化合物。这里,自由基聚合性化合物的粘度的测定可以使用市售的 E 型粘度计。

[0078] 另外,本实施方式涉及的粘接剂成份也可以形成为膜状之后再使用。此时,粘接剂成份也可以含有膜形成性高分子。作为膜形成性高分子,可以举出例如聚苯乙烯树脂、聚乙烯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩甲醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚氯乙烯树脂、聚苯醚树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、二甲苯树脂、聚异氰酸酯树脂、苯氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚酯型聚氨酯树脂、以及上述以外的聚酯树脂。这些可以单独使用 1 种,或者组合 2 种以上来使用。

[0079] 它们之中,更优选具有羟基等官能团的树脂,因为可以提高粘接性。另外,用自由基聚合性的官能团对这些高分子进行改性的物质,也可以用作膜形成性高分子。这些高分子的重均分子量优选为 10000 以上。另外,为了与粘接剂成份的其他的配合物的混合性更加良好,其重均分子量优选小于 1000000。

[0080] 这里,本说明书中的重均分子量,是利用凝胶渗透色谱(GPC)分析法,在下述条件下测定,使用标准聚苯乙烯的标准曲线换算来求得的。

[0081] (GPC 条件)

[0082] 使用设备:日立 L-6000 型((株)日立制作所制造,商品名)

[0083] 检测器:L-3300RI((株)日立制作所制造,商品名)

[0084] 柱:Gelpack GL-R420+Gelpack GL-R430+Gelpack GL-R440(共计 3 根)(日立化成工业(株)制造,商品名)

[0085] 洗脱液:四氢呋喃

[0086] 测定温度:40℃

[0087] 流量:1.75ml/min

[0088] 本实施方式的粘接剂组合物通过含有导电粒子,可对粘接剂组合物给予导电性。这样,本实施方式的粘接剂组合物在电路电极或半导体等电气工业或电子工业领域中,可以用作电路连接材料等的导电性粘接剂。

[0089] 导电粒子只要是具有能得到电连接的导电性的物质就无特别限制。作为这种导电

粒子,可以举出例如 Au、Ag、Ni、Cu 以及焊料等金属粒子、或者碳 粒子等。另外,导电粒子也可以是这样的粒子:用 1 层或 2 层以上的层披覆将成为核的粒子,而其最外层具有导电性。此时,从得到更优异的适用期的角度考虑,最外层优选以 Au、Ag 和 / 或铂族金属等贵金属为主成份,而不是以 Ni、Cu 等过渡金属为主成份,更优选由这些贵金属中的 1 种以上构成。这些贵金属中,最优选 Au。

[0090] 导电粒子也可以是这样的粒子:对于作为核的以过渡金属为主成份的粒子或披覆了核的以过渡金属为主成份的层的表面,进一步用以贵金属为主成份的层披覆而成。另外,导电粒子也可以是这样的粒子:将非导电性的以玻璃、陶瓷、塑料等为主成份的绝缘粒子作为核,在该核的表面上披覆以上述金属或碳为主成份的层。

[0091] 当导电粒子为用导电层披覆身为绝缘粒子的核而成的粒子时,优选绝缘粒子以塑料为主成份的粒子,最外层以贵金属为主成份的层。这样,将粘接剂组合物用作电路连接材料等的电连接材料时,导电粒子可以对加热和加压良好地变形。而且,连接电路等时,导电粒子与电极或连接端子的接触面积增加。因此,可以进一步提高电连接材料的连接可靠性,从同样的角度考虑,优选导电粒子为将上述通过加热来熔融的金属作为主成份含有的粒子。

[0092] 当导电粒子为用导电层披覆身为绝缘粒子的核而成的粒子时,为了得到更好的导电性,导电层的厚度优选为 100 Å (10nm) 以上。另外,当粘接剂成份是自由基聚合系,并且,导电粒子是对于作为核的以过渡金属为主成份的粒子的表面、或者披覆了核的以过渡金属为主成份的层的表面,进一步用以贵金属为主成份的层披覆而成的粒子时,优选将成为最外层的上述以贵金属为主成份的层的厚度为 300 Å (30nm) 以上。如果该厚度低于 300 Å,则最外层容易破裂。其结果为,露出的过渡金属与粘接剂成份接触,由于因过渡金属导致的氧化还原作用而容易产生游离自由基,因此,适用期具有容易降低的倾向。

[0093] 至于该导电粒子的平均粒径 R_c ,从在连接电路之间时,如果低于电路的电极高度则能减少邻接的电极之间的短路等的角度考虑,优选为 1 ~ 20 μm,更优选为 1.5 ~ 15 μm,进一步优选为 2 ~ 10 μm。此外,导电粒子可以从其 10% 压缩弹性模量 (K 值) 为 100 ~ 1000kgf/mm² 的粒子中,适当地选择来使用。

[0094] 另外,导电粒子的配合比例并不受特别限制,但相对于 100 体积份的粘接剂成份,优选为 0.1 ~ 30 体积份,更优选为 0.1 ~ 10 体积份。如果该值小于 0.1 体积份,则具有难以得到良好的导电性的倾向,如果超过 30 体积份,则具有容易引起电路等短路的倾向。导电粒子的配合比例 (体积基准) 是根据 23°C 的固化粘接剂组合物前的各成份的体积来确定的。至于各成份的体积,可以通过利用密度由质量换算成体积的方法,或者将其成份投入装有不溶解也不溶胀该成份而良好地润湿该成份的适当的溶剂 (水,醇等) 的量筒等容器中,由增加的体积算出的方法来求出。

[0095] 至于绝缘粒子,只要是在与多个导电粒子接触时,能阻止这些导电粒子间的电导通的粒子即可,并无特别限制。作为这种绝缘粒子,优选含有绝缘性的树脂作为主成份的粒子。作为绝缘性的树脂,可以举出例如聚乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、(甲基)丙烯酸树脂、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物等(甲基)丙烯酸酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物等(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、二乙烯基苯树脂、苯乙烯-异丁烯共聚

物、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯氧树脂、固态环氧树脂以及硅树脂。其中,从柔软性优异的角度考虑,优选硅树脂。这些可以单独使用 1 种,或者组合 2 种以上来使用。

[0096] 绝缘粒子可以是由以上述绝缘性树脂为主成份的绝缘性材料构成的粒子;也可以是对绝缘性或导电性的将成为核的粒子,用 1 层或 2 层以上的绝缘层或导电层进行披覆,使其最外层具有绝缘性的粒子。

[0097] 绝缘粒子的平均粒径 R_i 与导电粒子的平均粒径 R_c 之比 (R_i/R_c) 是 120 ~ 300%, 即,为 1.20 ~ 3.00 倍的大小。通过使该 R_i/R_c 为 120% 以上,与小于该比值的情形相比,能够十分有效且确实地防止导电粒子的凝聚。特别是绝缘粒子的配合比例越小,这种倾向就越显著。对于这一点,进一步参照附图来进行详细说明。

[0098] 图 7 是示意地表示本发明的、即 R_i/R_c 为 120 ~ 300% 时的、LCD 面板与 COF 的连接结构中的导电粒子和绝缘粒子的凝聚状态的部分截面图。另外,图 8 是示意地表示绝缘粒子的平均粒径 R_i 小于导电粒子的平均粒径 R_c 时的、LCD 面板与 COF 的连接结构中的导电粒子和绝缘粒子的凝聚状态的部分截面图。

[0099] 在图 7 中,设置于 LCD 面板上的电路电极 102 之间的间距,以及电路电极 102 的端部与 COF 的保护层 207 之间,填充着粘接剂组合物的固化物 115。在粘接剂组合物的固化物 115 中,含有导电粒子 7 和绝缘粒子 8。特别是,在电路电极 102 的端部与保护层 207 之间,大量凝聚着这些粒子。凝聚了大量粒子的部分具有如下的倾向:为了在一定体积的空间内容纳更多的粒子,相比之下粒径大的粒子相互邻接,相比之下粒径小的粒子就填充于上述粒径大的多个粒子间的空隙中。即,如图 7 所示,可以认为成为如下状态:如果绝缘粒子 8 的粒径大于导电粒子 7 的粒径,则绝缘粒子 8 相互邻接,导电粒子 7 填充于所述绝缘粒子 8 之间的空隙。在本发明中之所以可以充分抑制相邻的电路电极 102 之间的短路,被认为是因为如上所述防止了导电粒子 7 彼此之间互相邻接的情况。

[0100] 另一方面,如图 8 所示,如果绝缘粒子 308 的粒径小于导电粒子 307 的粒径,则可以认为成为如下状态:导电粒子 307 互相邻接,绝缘粒子 308 填充于所述导电粒子 307 间的空隙。因此,可以推测,难以通过绝缘粒子 308 充分防止导电粒子 307 所引起的相邻的电路电极 102 间的短路。

[0101] 另外,上述 R_i/R_c 为 300% 以下的情形,与大于该比值的情形相比,导电粒子可以使对置的电极或连接端子间充分连接。这样,采用本实施方式的粘接剂组合物,在连接对置的电极或连接端子之间时,即使相邻的电极或连接端子之间的间距短,也能充分防止它们之间的短路。此外,由于绝缘粒子和导电粒子间的对比明确,因此,可以容易地目视电极或连接端子之间是否短路。并且,由于对置的电极或连接端子之间的电连接是通过导电粒子来确保的,因此,可以得到十分优异的连接可靠性。从同样的角度考虑,绝缘粒子的平均粒径 R_i 与导电粒子的平均粒径 R_c 的比优选为 130 ~ 200%。此外,绝缘粒子的平均粒径 R_i 例如可以是 1.2 ~ 20 μm 。

[0102] 另外,上述 R_i/R_c 低于 120% 时,如果绝缘粒子的配合量增多,则粘接剂组合物的流动性降低,因此,电路连接性降低。

[0103] 绝缘粒子的 10% 压缩弹性模量 (K 值) 优选为导电粒子的 K 值以下。这样,可以提高绝缘粒子的柔软性,进一步有效防止因绝缘粒子而妨碍由导电粒子实现的对置的电极

或连接端子间的导通。例如,绝缘粒子可以是 10%压缩弹性模量(K 值)为 1~1000kgf/mm²的粒子。只是,通过调整导电粒子的材料、绝缘粒子的材料、正式压接时的加热加压条件等,也可以确保由导电粒子实现的导通,因此,绝缘粒子的 K 值不限于上述范围。

[0104] 绝缘粒子的配合比例并不受到特别限制,但从以良好的平衡性同时获得防止短路以及电连接性的角度考虑,相对于 100 质量份的粘接剂成份,优选为 0.1~20 质量份,更优选为 5~10 质量份。如果该值小于 0.1 质量份,则具有在相邻的电极或连接端子之间容易发生由导电粒子引起短路的倾向,如果超过 20 质量份,则具有对置的电路或连接端子之间的连接性降低的倾向。

[0105] 另外,从更有效地发挥本发明的上述效果的角度考虑,绝缘粒子相对于 100 体积份的导电粒子的配合比例,优选为 50~300 体积份,更优选为 100~200 体积份。

[0106] 本实施方式的粘接剂组合物除了上述成份以外,还可以根据使用目的添加别的材料。例如,可以向该粘接剂组合物中适当添加偶联剂以及密合性提高剂、流平剂等粘接助剂。这样,可以给予更加良好的密合性或操作性。另外,本实施方式的粘接剂组合物也可以含有橡胶。这样,可以提高应力的缓和以及粘接性。此外,为了控制固化速度以及给予储藏稳定性,可以向该粘接剂组合物中添加稳定剂。此外,在本实施方式中涉及的粘接剂组合物中,也可以配合填充材料、软化剂、促进剂、抗老化剂、着色剂、阻燃剂、触变剂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、异氰酸酯类等。

[0107] 本实施方式的粘接剂组合物在常温(25℃)下为液态时,可以以糊状来使用。在常温下为固态时,除了加热使其糊化以外,可以使用溶剂使其糊化。作为可以使用的溶剂,只要是不与粘接剂组合物反应且显示出充分的溶解性的溶剂,就并不受到特别的限制,但优选在常压下的沸点为 50~150℃的溶剂。沸点小于 50℃时,如果在室温(25℃)下放置,溶剂会挥发,因此在开放体系下的使用就受到限制。另外,如果沸点超过 150℃,则溶剂难以挥发,具有对粘接后的可靠性产生不良影响的倾向。

[0108] 本实施方式的粘接剂组合物也可以如上所述形成为膜状后来使用。该膜状粘接剂可以由如下方法得到,即,将根据需要向粘接剂组合物中添加溶剂等的混合液,涂布于氟树脂膜、聚对苯二甲酸乙二酯膜、脱模纸等剥离性基材上,或者使无纺布等基材含浸上述混合液后放置在剥离性基材上,通过加热来除去溶剂等。这样将粘接剂组合物制成膜状的话,操作性优异,变得更加方便。

[0109] 将膜状粘接剂用作为电路连接材料时,该电路连接材料,在以被夹入对置的 1 对电路构件彼此之间的状态被加热和加压时,首先熔融流动而电连接对置的电路电极彼此之间。然后,固化来发挥粘接强度。因而,电路连接材料的流动性很重要。具体来讲,流动性指标(B)/(A)的值优选为 1.3~3.0,更优选为 1.5~2.5。流动性指标(B)/(A)的值,是通过将膜状的电路连接材料(厚度 35 μm, 5mm×5mm),以夹入 2 片玻璃板(厚度 0.7mm, 15mm×15mm)之间的状态,进行 170℃、2MPa、10 秒的加热和加压时,采用电路连接材料的初期的面积(A)与加热及加压后的面积(B)来表示的。如果(B)/(A)的值小于 1.3,则具有流动性不足而得不到良好的连接的倾向,如果超过 3.0,则具有产生气泡而可靠性降低的倾向。

[0110] 膜状粘接剂通常只是 1 层,但本实施方式的膜状粘接剂不局限于此,可以以成型为具有组成不同的多个层的膜的状态来使用。例如,优选将膜状粘接剂制成分别具有含有

游离自由基产生剂的层、和含有导电粒子的层的多层膜。或者,优选将膜状粘接剂制成分别具有含有热固性树脂的层、和含有固化剂的层的多层膜。这样,即使进一步微间距化等也能防止相邻电极等之间的短路。而且,能得到更长的可使用时间。这些情形中,可以各层含有绝缘粒子,也可以只在其中一层含有绝缘粒子。但是,从更有效地防止导电粒子引起的短路的角度考虑,优选在含有导电粒子的层中含有绝缘粒子。

[0111] 本实施方式的粘接剂组合物可以并用加热和加压来使粘附体粘接。加热温度并不受特别限制,优选为 100 ~ 250℃。压力只要是在不损伤粘附体的范围内即可,并不受特别限制,但通常优选为 0.1 ~ 10MPa。这些加热和加压优选在 0.5 秒 ~ 120 秒的范围内进行。例如,也可以在温度 140 ~ 200℃、压力 1 ~ 3MPa 的条件下,进行 2 ~ 5 秒钟的加热和加压,使粘接剂组合物与粘附体粘接。

[0112] 本实施方式的粘接剂组合物可以用作为连接彼此互不相同的异种粘附体例如半导体芯片、电阻芯片、电容器芯片等芯片部件或印刷基板等这样的电路构件彼此之间的电路连接材料。具体来讲,除了以各向异性导电粘接剂为代表的上述以及后面详述的电路连接材料以外,还可以用作以 CSP 用弹性体、CSP 用底膜材料、LOC 带等为代表的半导体元件粘接材料。

[0113] 图 1 是表示本发明涉及的电路构件的连接结构的一个实施方式的概略截面图。图 1 所示的连接结构 1 具备相互对置的第 1 电路构件 20 以及第 2 电路构件 30,在第 1 电路构件 20 与第 2 电路构件 30 之间,设置有连接它们的电路连接构件 10。

[0114] 第 1 电路构件 20 具有第 1 电路基板 21、在第 1 电路基板 21 的主面 21a 上形成的第 1 电路电极 22。第 2 电路电极 30 具有第 2 电路基板 31、在第 2 电路基板 31 的主面 31a 上形成的第 2 电路电极 32。在第 1 电路基板 21 的主面 21a 上以及第 2 电路基板 31 的主面 31a 上,根据情况可以形成有绝缘层(未图示)。

[0115] 作为第 1 和第 2 电路基板 21、31,可以举出由半导体、玻璃、陶瓷等无机物;以 TCP、FPC、COF 为代表的聚酰亚胺基材、聚碳酸酯、聚酯砜等有机物;将这些无机物或有机物进行复合的材料构成的基板。

[0116] 作为第 1 和第 2 电路构件 20、30 的具体例子,可以举出在液晶显示器中使用的、用 ITO 等形成电路电极的玻璃基板或塑料基板;或者印刷电路板、陶瓷电路板、挠性电路板、半导体硅芯片等。这些可以根据需要来组合使用。

[0117] 电路连接构件 10 是由电路连接材料的固化物来形成的,所述电路连接材料由含有导电粒子和绝缘粒子的上述粘接剂组合物形成。电路连接构件 10 是由绝缘层 11、分散于绝缘层 11 内的导电粒子 7 以及绝缘粒子 8 构成的。电路连接构件 10 中的导电粒子 7 不仅配置在对置的第 1 电路电极 22 和第 2 电路电极 32 之间,也配置在了主面 21a 和主面 31a 之间。另外,绝缘粒子 8 配置在了主面 21a 和主面 31a 之间。电路连接构件 10 在 40℃ 的储能模量优选为 100 ~ 3000MPa,更优选为 500 ~ 2000MPa。

[0118] 就连接结构 1 而言,导电粒子 7 直接与第 1 和第 2 电路电极 22、32 双方接触。这样,第 1 和第 2 电路电极 22、32 通过导电粒子 7 被电连接。因此,能够充分降低第 1 电路电极 22 和第 2 电路电极 32 间的连接电阻。因而,能够使第 1 和第 2 电路电极 22、32 间的电流的流通变得平稳,可以充分地发挥电路所具有的功能。还可以存在第 1 电路电极 22 与第 2 电路电极 32 直接接触来实现电连接的部分。

[0119] 另外,绝缘粒子 8 存在于相邻的第 1 电路电极 22 之间、以及相邻的第 2 电路电极 32 之间,有效地抑制了导电粒子 7 的凝聚。这样,能充分防止由导电粒子 7 引起的这些相邻电路电极间的短路。这是因为,绝缘粒子 8 的平均粒径 R_i 是导电粒子 7 的平均粒径 R_c 的 1.2 ~ 3 倍大小。即,当绝缘粒子 8 与导电粒子 7 显示出这样的关系时,在主面 21a、31a 之间,并不是绝缘粒子 8 存在于由凝聚的导电粒子 7 形成的空隙中,反而是导电粒子 7 存在于由凝聚的绝缘粒子 8 形成的空隙中。这样,可以充分阻止导电粒子 7 的凝聚。其结果为,电路连接构件 10 作为所谓的各向异性导电性膜可有效地发挥功能,其连接可靠性非常高。

[0120] 另外,当连接结构 1 为 LCD 面板基板与 COF 之间的连接结构时,可以充分防止 LCD 面板基板的倒角部分(未图示)与 COF 的阻焊层部(未图示)之间的导电粒子 7 的凝聚。从这样的角度考虑,也可以充分防止由导电粒子 7 引起的相邻电路电极间的短路。

[0121] 此外,这种连接结构 1 的导电粒子 7 与绝缘粒子 8 的对比明确,因此,可以十分容易地目视相邻的电路电极 22 间、32 间是否短路。

[0122] 图 2 是通过概略截面图表示本发明涉及的电路构件的连接方法的一个实施方式的工序图。

[0123] 在本实施方式中,首先,准备上述第 1 电路构件 20 和膜状的电路连接材料 40。电路连接材料 40 由含有导电粒子 7 和绝缘粒子 8 的上述粘接剂组合物构成。

[0124] 电路连接材料 40 的厚度优选为 5 ~ 50 μm 。如果电路连接材料 40 的厚度小于 5 μm ,则具有在第 1 和第 2 电路电极 22、32 之间填充不足电路连接材料 40 的倾向。另一方面,如果电路连接材料 40 的厚度超过 50 μm ,则具有难以确保第 1 和第 2 电路电极 22、32 之间的导通的倾向。

[0125] 接着,将电路连接材料 40 放置在第 1 电路构件 20 的形成有电路电极 22 的面上。并且,沿着图 2(a) 的箭头 A 和 B 方向对电路连接材料 40 加压,使电路连接材料 40 暂时连接于第 1 电路构件 20 上(参照图 2(b))。

[0126] 此时的压力只要在不损伤电路构件的范围,就没有特别限制,但通常优选为 0.1 ~ 30MPa。另外,也可以边加热边加压,加热温度为电路连接材料 40 实质上不固化的温度。加热温度通常优选为 50 ~ 190 $^{\circ}\text{C}$ 。这些加热和加压优选在 0.5 ~ 120 秒钟的范围内进行。

[0127] 另外,为了更有效地防止电路连接材料 40 在暂时连接后至后述的正式连接这段期间内的劣化,第 1 电路电极 22 优选其表面用从由金、银、锡以及铂族金属构成的组中选出的 1 种以上的金属来构成。

[0128] 接着,如图 2(c) 所示,按照第 2 电路电极 32 面向第 1 电路构件 20 侧的方式,将第 2 电路构件 30 放置于电路连接材料 40 上。当电路连接材料 40 被设置在支撑体(未图示)上时,是在剥离支撑体之后,将第 2 电路构件 30 放置于膜状电路连接材料 40 上。然后,一边对电路连接材料 40 进行加热,一边沿着图 2(c) 的箭头 A 和 B 方向对整体加压。此时的加热温度例如为游离自由基产生剂可产生自由基的温度。这样,游离自由基产生剂产生自由基,引发自由基聚合性化合物的聚合。

[0129] 加热温度例如为 90 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$,连接时间例如为 1 秒钟 ~ 10 分钟。这些条件可根据使用的用途、粘接剂组合物、电路构件适当地选择,根据需要也可以进行后固化。

[0130] 通过加热电路连接材料 40,在使第 1 电路电极 22 与第 2 电路电极 32 之间的距离

变得非常小的状态,电路连接材料 40 就固化,第 1 电路构件 20 与第 2 电路构件 30 就通过电路连接构件 10 被牢固地连接(正式连接)。

[0131] 通过电路连接材料 40 的固化,形成电路连接构件 10,得到图 1 所示的电路构件的连接结构 1。可以根据使用的用途、粘接剂组合物、电路构件,来适当地选择连接的条件。

[0132] 根据本实施方式,就得到的连接结构 1 而言,可以使导电粒子 7 与对置的第 1 和第 2 电路电极 22、32 双方接触,可以充分降低第 1 和第 2 电路电极 22、32 之间的连接电阻。并且,电路连接构件 10 是由电路连接材料的固化物构成,而所述电路连接材料的固化物是由还含有绝缘粒子 8 的上述粘接剂组合物构成,因此,可以充分有效地防止相邻的电路电极 22 之间、以及电路电极 32 之间的短路。

[0133] 图 3 是表示本发明的半导体装置的一个实施方式的概略截面图。如图 3 所示,本实施方式的半导体装置 2 具备:半导体元件 50;具有作为半导体的支撑构件的基板 60 以及设置在基板 60 上的电路图案 61 的半导体元件搭载用基板 65。半导体元件 50 和半导体元件搭载用基板 65 之间,设置有电连接它们的半导体元件连接构件 80。另外,半导体元件连接构件 80 被层叠在基板 60 的主面 60a 上,半导体元件 50 进一步层叠在该半导体元件连接构件 80 上。

[0134] 基板 60 具备电路图案 61,电路图案 61 在基板 60 的主面 60a 上隔着半导体连接构件 80 或者直接与半导体元件 50 电连接。并且,它们通过密封材料 70 被密封,形成半导体装置 2。

[0135] 作为半导体元件 50 的材料并无特别限制,可以使用硅、锗这样的 IV 族半导体元件;GaAs、InP、GaP、InGaAs、InGaAsP、AlGaAs、InAs、GaInP、AlInP、AlGaInP、GaNAs、GaNp、GaInNAs、GaInNP、GaSb、InSb、GaN、AlN、InGaN、InNAsP 等 III-V 族化合物半导体元件;HgTe、HgCdTe、CdMnTe、CdS、CdSe、MgSe、MgS、ZnSe、ZnTe 等 II-VI 族化合物半导体元件,并且,可以使用 CuInSe(CIS) 等各种物质。

[0136] 半导体元件连接构件 80 含有绝缘层 11、分散于绝缘层 11 内的导电粒子 7 以及绝缘粒子 8。半导体元件连接构件 80 在 40℃ 下的弹性模量优选为 100 ~ 3000MPa,更优选为 500 ~ 2000MPa。

[0137] 导电粒子 7 不仅配置在了半导体元件 50 与电路图案 61 之间,也配置在了半导体元件 50 与主面 60a 之间。另外,绝缘粒子 8 配置在了半导体元件 50 与主面 60a 之间。

[0138] 在本实施方式的半导体装置 2 中,半导体元件 50 与电路图案 61 是通过导电粒子来电连接。因此,可以充分降低半导体元件 50 以及电路图案 61 之间的连接电阻。因而,可以使半导体元件 50 以及电路图案 61 之间的电流的流通变得平稳,可以充分发挥半导体所具有的功能。另外,通过上述比例配合该导电粒子 7,还能更良好地显示电连接的各向异性。还可以存在半导体元件 50 与电路图案 61 直接接触来电连接的部分。

[0139] 半导体元件连接构件 80 由含有导电粒子和绝缘粒子的上述粘接剂组合物的固化物构成。这样,由于绝缘粒子 8 有效地抑制导电粒子 7 的凝聚,因此,可以充分防止相邻的电路图案 61 之间、或半导体元件 50 的相邻的连接端子(未图示)之间的由导电粒子 7 引起的短路。

[0140] 此外,由于该半导体装置 2 的导电粒子 7 与绝缘粒子 8 的对比明确,因此,可以十分容易地目视相邻的电路图案 61 之间、以及半导体元件 50 的连接端子之间是否短路。

[0141] 以上,对本发明的优选的实施方式进行了说明,但本发明并不限于上述实施方式。本发明在不脱离其要旨的范围内,可以进行各种变形。

[0142] 实施例

[0143] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0144] (实施例 1)

[0145] [粘接剂组合物的制备]

[0146] 作为自由基聚合性化合物,准备 10 质量份的氨基丙烯酸酯(新中村化学工业社制造,商品名“UA-5500T”)、25 质量份的双(丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯(东亚合成社制造,商品名“M-215”)、10 质量份的二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯(共荣社化学社制造,商品名“DCP-A”)以及 1 质量份的单(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酸式磷酸酯(共荣社化学社制造,商品名“P-2M”),作为游离自由基产生剂,准备了 2,5-二甲基-2,5-双(过氧化 2-乙基己酰基)己烷的 50 质量%烃稀释溶液(日本油脂社制造,商品名“Perhexa 250”)4 质量份。另外,准备 80 质量份的将聚酯型聚氨酯树脂(东洋纺织社制造,商品名“UR8200”)溶解于甲苯/甲基乙基酮=50/50(质量比)的混合溶剂得到的固态成份 40 质量%的聚酯型聚氨酯树脂溶液。将上述自由基聚合性化合物以及游离自由基产生剂混合于上述聚酯型聚氨酯树脂溶液后,均匀搅拌得到粘接剂成份。

[0147] 接着,准备平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 的导电粒子,该导电粒子为:在作为核的由聚苯乙烯构成的粒子的表面上,设置厚度为 $0.2\mu\text{m}$ 的镍层,在该镍层的外侧设置了厚度为 $0.04\mu\text{m}$ 的金层。测定该导电粒子的 10%压缩弹性模量(K 值),结果为 $410\text{kgf}/\text{mm}^2$ 。另外,准备由聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物构成的平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 的绝缘粒子。测定该绝缘粒子的 10%压缩弹性模量(K 值),结果为 $320\text{kgf}/\text{mm}^2$ 。将上述导电粒子配合分散于上述粘接剂成份,使其相对于 100 体积份的上述粘接剂成份为 3 体积份。进而,在其中配合分散上述绝缘粒子,使其相对于 100 质量份的上述粘接剂成份为 10 质量份。这样,得到粘接剂组合物。

[0148] 采用涂布装置,将得到的粘接剂组合物涂布于厚度 $75\mu\text{m}$ 的表面处理过单面的 PET 膜。接着,将涂布的粘接剂组合物在 70°C 下通过热风加热 10 分钟,得到将厚度 $20\mu\text{m}$ 的由膜状粘接剂构成的粘接层与上述 PET 膜进行层叠而成的粘接片(宽度 15cm,长度 60m)。将得到的粘接片裁断成 1.5mm 宽度,使粘接层侧面向内径 40mm、外径 48mm 的塑料制卷轴的侧面(厚度 1.5mm)卷绕 50m。

[0149] [电路构件的连接结构的制备]

[0150] 将按上述方法得到的粘接片(宽度 1.5mm,长度 3cm),放置于连接部被处理成倒角的 ITO 涂层玻璃基板($15\Omega/\square$)上,使基板与粘接层接触,从而,得到层叠体。对于得到的层叠体,沿着它们的层叠方向,在加热温度 70°C 、加压压力 1MPa 的条件下施加加热和加压 2 秒钟,将粘接层贴附于基板。然后,从粘接层上剥离 PET 膜。

[0151] 接着,准备如下的挠性电路板(FPC):在聚酰亚胺膜上形成有 600 根作为电路电极的镀锡铜电路(线宽 $25\mu\text{m}$,间距 $50\mu\text{m}$,厚度 $8\mu\text{m}$),并且具备以覆盖线之间以及线的一部分的形式形成的阻焊层。接着,在粘接剂层上放置 FPC,使基板的倒角部分与 FPC 的阻焊层重合。然后,在加热温度 24°C 、加压压力 0.5MPa 的条件下,沿着层叠方向对它们实施 1 秒钟的加热和加压,进行暂时连接。

[0152] 接着,将暂时连接后的由基板、粘接层以及 FPC 构成的层叠体设置于正式压接装

置上。接着,采用热工具,在加热温度 180℃、加压压力 3MPa 的条件下,对层叠体沿着其层叠方向进行 5 秒钟的加热和加压,以 1.5mm 宽度进行正式连接。此时,将 150 μ m 厚度的聚四氟乙烯制的缓冲材料配置在与 FPC 的粘接层的相反侧,对该缓冲材料和上述层叠体一起进行加压。这样,缓冲材料从外侧挤压存在于基板的连接部的倒角部部分与 FPC 的阻焊层之间的粘接层。这样,得到电路构件的连接结构。

[0153] [连接电阻的测定]

[0154] 对于制造的电路构件的连接结构,用万用表(爱德万测试公司制造,商品名“TR6845”)测定 FPC 的相邻电路电极间的电阻(初期连接电阻)。电阻值的测定在 40 处的相邻电路电极间进行,求出所得电阻值的相加平均值。其结果,连接结构的初期连接电阻值为 1.5 Ω,显示出良好的连接特性。

[0155] [粘接力的测定]

[0156] 对于制造的电路构件的连接结构,以 50mm/分钟的剥离速度进行 FPC 的 90° 剥离试验,测定此时的最大荷重,将其作为粘接力。其结果为,粘接力大约是 1000N/m,显示出良好的粘接特性。

[0157] [是否短路的评价]

[0158] 在上述电路构件的连接结构的制造中,从粘接层上剥离 PET 膜。然后,准备如下的挠性电路板(FPC):在聚酰亚胺膜上形成有 100 根作为电路电极的镀锡铜电路(线宽 25 μ m,间距 50 μ m,厚度 8 μ m),并且具备以覆盖线之间以及线的一部分的形式形成的阻焊层。接着,在粘接层上放置 FPC,使基板的倒角部分与 FPC 的阻焊层重合。然后,在加热温度 24℃、加压压力 0.5MPa 的条件下,沿着层叠方向对它们实施 1 秒钟的加热和加压,进行暂时连接。

[0159] 接着,将暂时连接后的由基板、粘接层以及 FPC 构成的层叠体设置于正式压接装置上。接着,采用热工具,在加热温度 180℃、加压压力 3MPa 的条件下,对层叠体沿着其层叠方向进行 5 秒钟的加热和加压,以 1.5mm 宽度进行正式连接。此时,将 150 μ m 厚度的聚四氟乙烯制的缓冲材料配置在与 FPC 的粘接层的相反侧上,对该缓冲材料和上述层叠体一起进行加压。这样,缓冲材料从外侧挤压存在于基板的连接部的倒角部部分与 FPC 的阻焊层之间的粘接层。这样,得到用于评价是否短路的电路构件的连接结构。

[0160] 对于刚刚制造后的电路构件的连接结构,通过用金属显微镜观察,评价是否短路。其结果确认没有短路。

[0161] 另外,将通过金属显微镜观察的电路构件的连接构造示于图 4 中。从该图 4 可以明确是没有短路的状态。

[0162] (实施例 2 ~ 10)

[0163] 除了以表 1、2 所示的数据代替导电粒子的平均粒径、导电粒子的配合量、绝缘粒子的平均粒径和 / 或绝缘粒子的配合量以外,与实施例 1 同样操作,制造电路构件的连接结构。对得到的电路构件的连接结构,与实施例 1 同样操作,测定连接电阻以及粘接力,并且评价是否短路。结果示于表 1、2 中。

[0164] [表 1]

[0165]

	实施例						
	1	2	3	4	5	6	7
导电粒子的平均粒径 Rc (μm)	4	4	4	4	3	3	3
导电粒子的配合量 (体积份)	3	3	3	3	5	5	10
绝缘粒子的平均粒径 Ri (μm)	6	6	6	10	9	6	6
绝缘粒子的配合量 (质量份)	10	5	15	10	5	10	5
Ri/Rc (%)	150	150	150	250	300	200	200
连接电阻 (Ω)	1.5	1.3	1.6	1.5	1.5	1.3	1.6
粘接力 (N/m)	1000	1100	900	1000	1000	1100	900
短路	无	无	无	无	无	无	无

[0166] [表 2]

[0167]

	实施例					
	8	9	10	11	12	13
导电粒子的平均粒径 Rc (μm)	5	5	5	5	5	4
导电粒子的配合量 (体积份)	3	3	5	5	5	3
绝缘粒子的平均粒径 Ri (μm)	6	12	12	12	12	6
绝缘粒子的配合量 (质量份)	5	10	5	5	5	10
Ri/Rc (%)	120	240	240	240	240	150
连接电阻 (Ω)	1.5	1.5	1.3	1.6	1.7	1.4
粘接力 (N/m)	1000	1000	1100	1200	800	1000
短路	无	无	无	无	无	无

[0168] (实施例 11)

[0169] 将氨基丙烯酸酯的配合量由 10 质量份改为 35 质量份、将双(丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯的配合量由 25 质量份改为 0 质量份即不配合,除此之外,与实施例 10 同样操作,制造电路构件的连接结构。对于得到的电路构件的连接结构,与实施例 1 同样操作,测定连接电阻以及粘接力,并且评价是否短路。结果示于表 2 中。

[0170] (实施例 12)

[0171] 除了使用苯氧树脂(分子量 45000)代替聚酯型聚氨酯树脂以外,进行与实施例 10 相同的操作,制造电路构件的连接结构。对得到的电路构件的连接结构,与实施例 1 同样操作,测定连接电阻以及粘接力,并且评价是否短路。结果示于表 2 中。

[0172] (实施例 13)

[0173] 除了将绝缘粒子用由硅树脂构成的粒子来代替由聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物构成的粒子以外,与实施例 1 同样操作,制造电路构件的连接结构。测定绝缘粒子的 10% 压缩弹性模量 (K 值),其结果为 $30\text{kgf}/\text{mm}^2$ 。对得到的电路构件的连接结构,与实施例 1 同样操作,测定连接电阻以及粘接力,并且评价是否短路。结果示于表 2 中。

[0174] (比较例 1)

[0175] 除了不使用绝缘粒子以外,与实施例 1 同样操作,制造电路构件的连接结构。对得到的电路构件的连接结构,与实施例 1 同样操作,测定连接电阻以及粘接力,并且评价是否短路。结果示于表 3 中。

[0176] [表 3]

[0177]

	比较例						
	1	2	3	4	5	6	7
导电粒子的平均粒径 R_c (μm)	4	4	4	3	3	5	5
导电粒子的配合量 (体积份)	3	3	3	5	5	5	5
绝缘粒子的平均粒径 R_i (μm)	-	3	3	10	3	5	20
绝缘粒子的配合量 (质量份)	-	10	30	5	5	5	5
R_i/R_c (%)	-	75	75	333	100	100	400
连接电阻 (Ω)	1.5	1.3	19	1.6	1.5	1.5	5.5
粘接力 (N/m)	1000	1050	820	1000	1000	1000	1100
短路	有	有	无	有	有	有	有

[0178] (比较例 2 ~ 7)

[0179] 除了以表 3 所示的数据代替导电粒子的平均粒径、导电粒子的配合量、绝缘粒子的平均粒径和 / 或绝缘粒子的配合量以外,与实施例 1 同样操作,制造电路构件的连接结构。对得到的电路构件的连接结构,与实施例 1 同样操作,测定连接电阻以及粘接力,并且评价是否短路。结果示于表 3 中。

[0180] 产业上的应用可能性

[0181] 根据本发明可以提供这样的粘接剂组合物:与以往的构成电路连接用粘接膜的粘接剂组合物相比,对应于 COF 化以及微间距化,充分抑制 LCD 面板的连接部边缘的导电粒子的凝聚,其结果可以充分防止相邻电极间的短路,并且连接可靠性也十分优异。

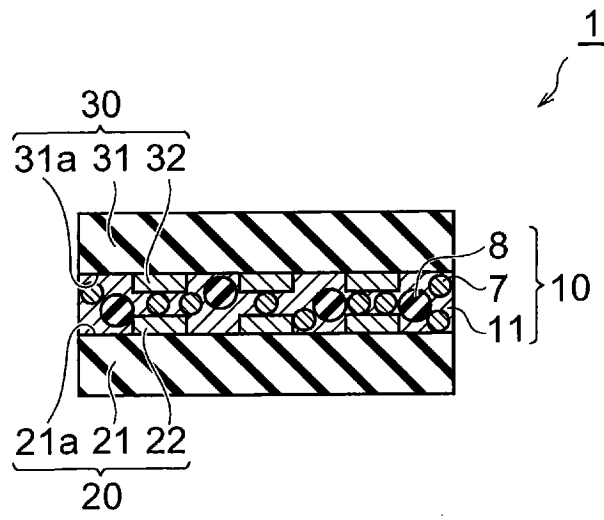


图 1

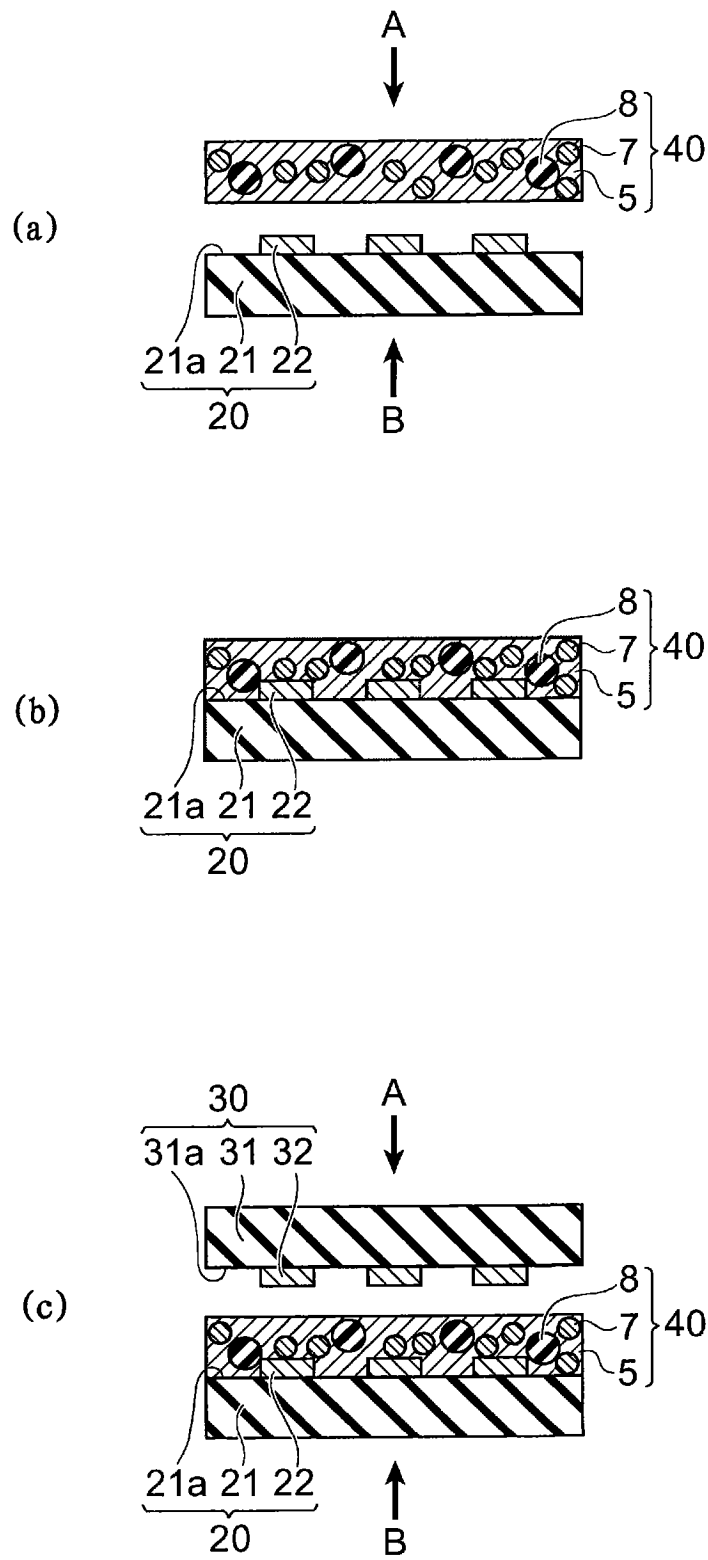


图 2

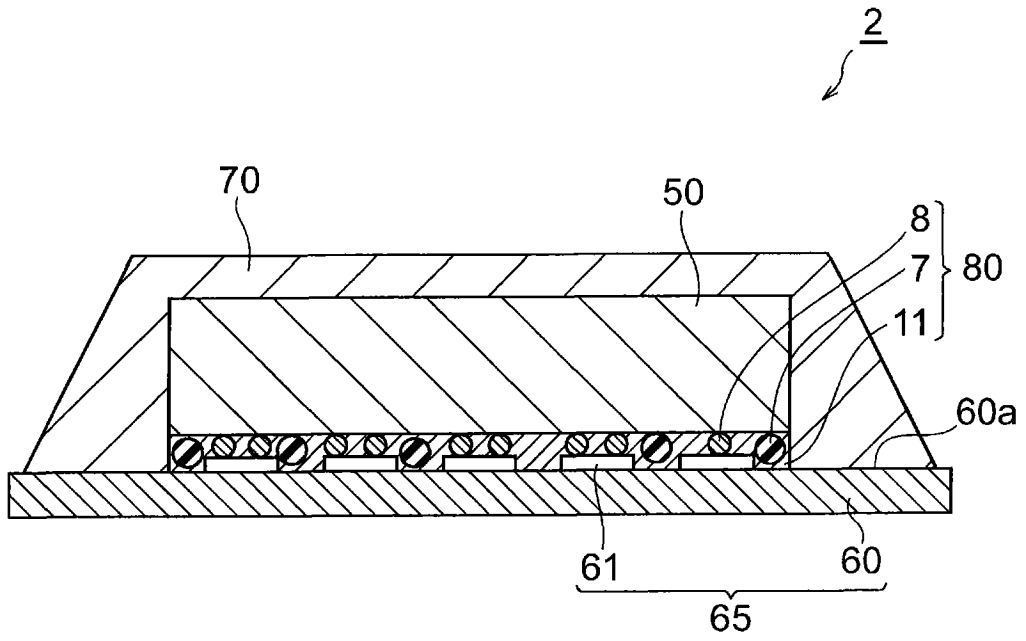


图 3

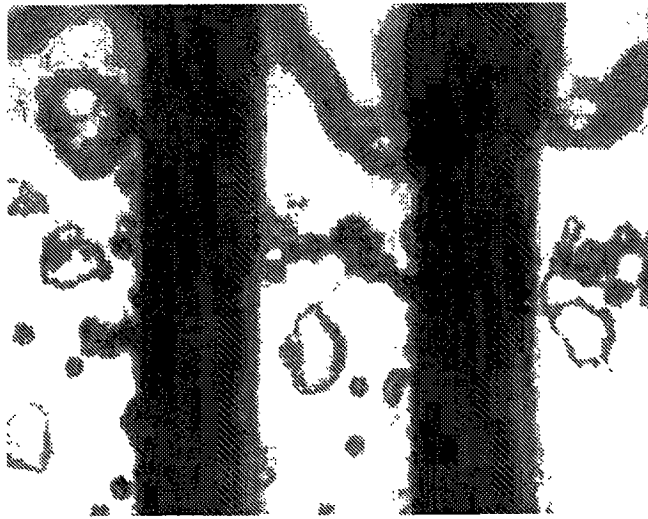


图 4

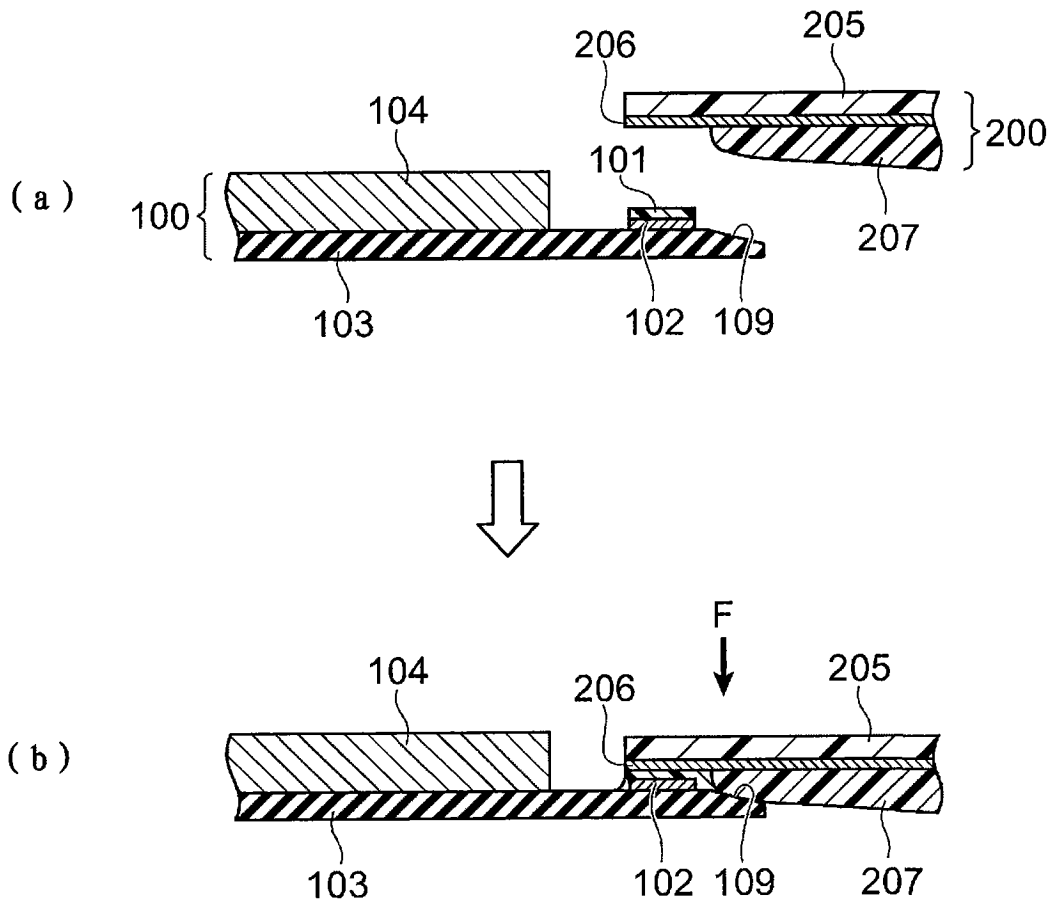


图 5

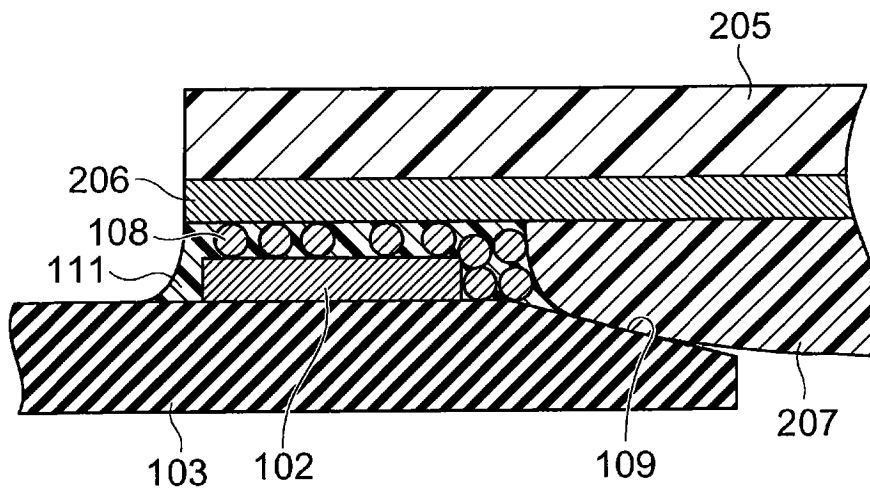


图 6

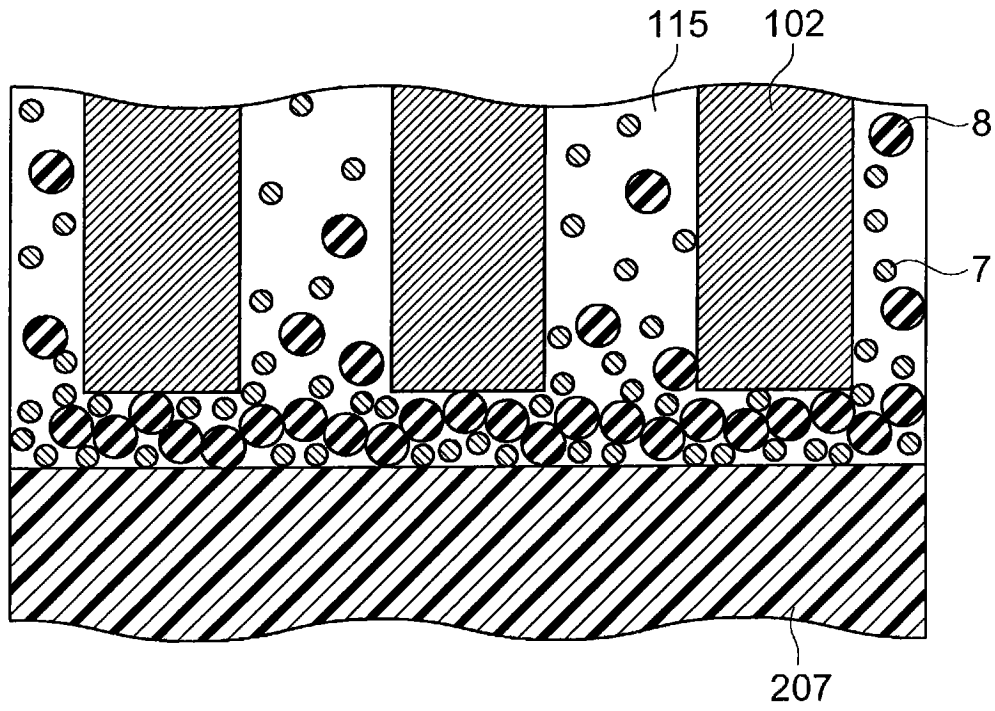


图 7

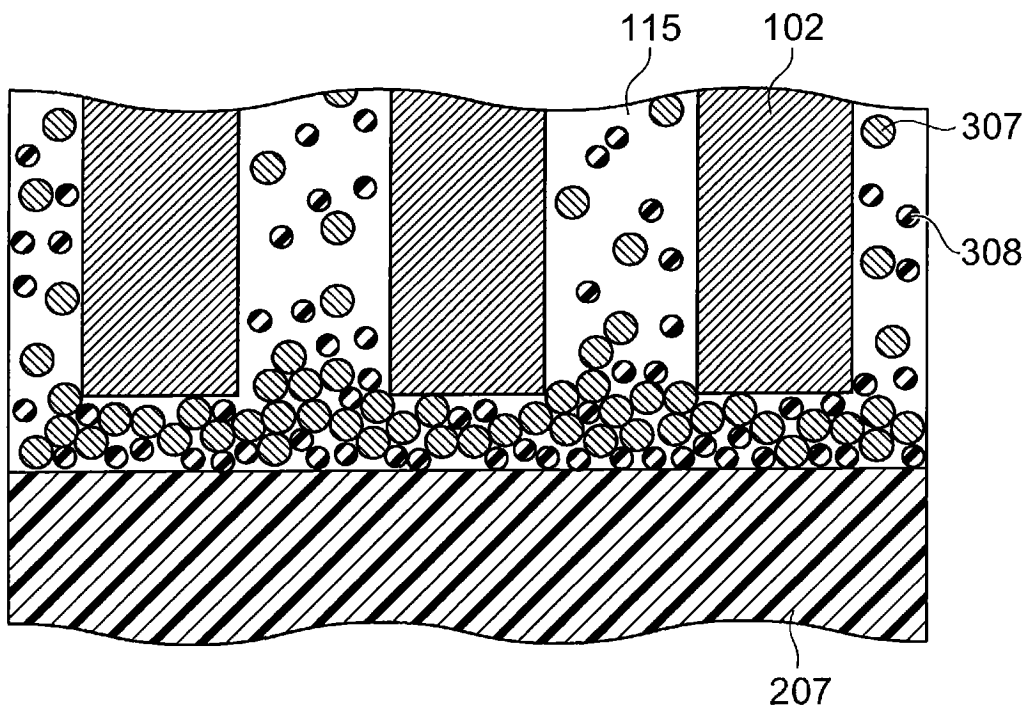


图 8