



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월14일
 (11) 등록번호 10-1385422
 (24) 등록일자 2014년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09J 175/14 (2006.01) C09J 4/02 (2006.01)
 C09J 9/02 (2006.01) H05K 1/14 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7006456(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2011년05월30일
 심사청구일자 2013년03월13일
 (85) 번역문제출일자 2013년03월13일
 (65) 공개번호 10-2013-0042018
 (43) 공개일자 2013년04월25일
 (62) 원출원 특허 10-2011-7018210
 원출원일자(국제) 2011년05월30일
 심사청구일자 2011년08월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/062418
 (87) 국제공개번호 WO 2012/014563
 국제공개일자 2012년02월02일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-167264 2010년07월26일 일본(JP)
 JP-P-2010-188574 2010년08월25일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090086465 A
 WO2009128530 A1

(73) 특허권자
 히타치가세이가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
 (72) 발명자
 이자와, 히로유키
 일본 3004247 이바라끼켄 츠클바시 와다이 48 히다치 가세고교 가부시끼가이샤 내
 가또기, 시게끼
 일본 3178555 이바라끼켄 히다치시 히가시쥬 4쥬메 13반 1고 히다치 가세고교 가부시끼가이샤 내
 구도우, 스나오
 일본 3088524 이바라끼켄 치구세이시 고쇼미야 1150반지 히다치 가세고교 가부시끼가이샤 내
 (74) 대리인
 박보현, 장수길

전체 청구항 수 : 총 11 항

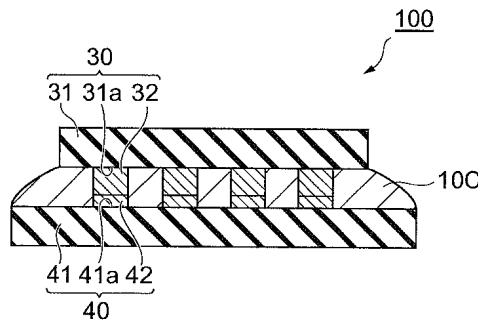
심사관 : 박종일

(54) 발명의 명칭 접착제 조성물, 접속 구조체, 및 접속 구조체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를 접속하기 위한 접착제 조성물로서, 접착제 조성물은 (a) 열 가소성 수지, (b) 라디칼 중합성 화합물, (c) 라디칼 중합 개시제 및 (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 함유하고, (b) 라디칼 중합성 화합물이 20 내지 40 mN/m의 임계 표면 장력을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 접착제 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를 접속하기 위한 접착제 조성물로서,

상기 접착제 조성물은 (a) 열 가소성 수지, (b) 라디칼 중합성 화합물 및 (c) 라디칼 중합 개시제를 함유하고,

상기 (b) 라디칼 중합성 화합물이, 중량 평균 분자량이 10000 이상 25000 미만인 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하고,

상기 우레탄(메트)아크릴레이트를 구성하는 디올 성분이 폴리카보네이트디올류를 포함하고,

파단 신장이 300 내지 500%인 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 더 함유하는 접착제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 25℃에서의 점도가 600 내지 5000 Pa·s인 접착제 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 200℃에서의 저장 탄성률이 0.5 내지 5 MPa인 접착제 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (a) 열 가소성 수지가 페녹시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르우레탄 수지, 부티랄 수지, 아크릴 수지 및 폴리이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 접착제 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, (e) 도전성 입자를 더 함유하는 접착제 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 접착제 조성물이 필름상인 접착제 조성물.

청구항 8

제6항에 기재된 접착제 조성물로 이루어지는 이방 도전성 접착제.

청구항 9

주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재와, 접속 부재를 구비하는 회로 부재의 접속 구조체로서,

상기 제1 접속 단자 및 상기 제2 접속 단자가 대향하도록, 상기 제1 회로 부재 및 상기 제2 회로 부재가 상기 접속 부재를 통해 배치됨과 동시에, 상기 제1 접속 단자 및 상기 제2 접속 단자가 전기적으로 접속되어 있고,

상기 접속 부재는 제1항 또는 제2항에 기재된 접착제 조성물의 경화물이고,

상기 제1 회로 부재 및/또는 상기 제2 회로 부재가, 유리 전이 온도가 200℃ 이하인 열 가소성 수지를 포함하는 기재로 구성되어 있는, 회로 부재의 접속 구조체.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 유리 전이 온도가 200℃ 이하인 열 가소성 수지는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 회로 부재의 접속 구조체.

청구항 11

주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를 제1항 또는 제2항에 기재된 접착제 조성물을 통해 상기 제1 접속 단자 및 상기 제2 접속 단자가 대향하도록 배치하는 공정과,

상기 접착제 조성물을 가열하여 경화시켜, 상기 제1 회로 부재와 상기 제2 회로 부재를 접속하는 공정을 구비하는, 회로 부재의 접속 구조체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 접착제 조성물, 접속 구조체, 접속 구조체의 제조 방법 및 접착제 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 소자 및 액정 표시 소자에 있어서, 소자 중의 여러가지 부재를 결합시킬 목적으로 종래부터 다양한 접착제 조성물이 사용되고 있다. 접착제에 대한 요구는 접착성을 비롯하여, 내열성, 고온 고습 상태에서의 신뢰성 등 다방면에 걸친다. 또한, 접착에 사용되는 피착체는 인쇄 배선판이나 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 유기 기재를 비롯하여, 구리, 알루미늄 등의 금속이나 ITO(인듐과 주석의 복합 산화물), IZO(인듐과 아연의 복합 산화물), SiN, SiO₂ 등의 다종다양한 표면 상태를 갖는 기제가 이용되기 때문에, 각 피착체에 맞춘 접착제 조성물의 분자 설계가 필요하다. 또한, 최근 들어, 반도체 소자 및 액정 표시 소자가 탑재되는 전자 기기의 박형화에 따라서, 피착체가 되는 기제도 박형화가 요구되고 있다.

[0003] 종래부터, 상기 반도체 소자나 액정 표시 소자용의 접착제로서는, 고접착성이고 또한 고신뢰성을 나타내는 에폭시 수지를 이용한 열경화성 수지가 이용되어 왔다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 수지의 구성 성분으로서에는 에폭시 수지, 에폭시 수지와 반응성을 갖는 페놀 수지 등의 경화제, 에폭시 수지와 경화제의 반응을 촉진하는 열잠재성 촉매가 일반적으로 이용되고 있다. 열잠재성 촉매는, 실온 등의 저장 온도에서는 반응하지 않고 가열시에 높은 반응성을 나타내는 물질로서, 경화 온도 및 경화 속도를 결정하는 중요한 인자가 되어, 접착제의 실온에서의 저장 안정성과 가열시의 경화 속도의 관점에서 다양한 화합물이 이용되어 왔다. 실제의 공정에서의 경화 조건으로서, 170 내지 250℃의 온도에서 1 내지 3시간 경화함으로써 원하는 접착을 얻고 있었다.

[0004] 그러나, 최근의 반도체 소자의 고집적화, 액정 소자의 고정밀화에 수반하여, 소자간 및 배선간 피치가 협소화하여, 경화시의 가열에 의해서 주변 부재에 악영향을 미칠 우려가 생겼다. 또한 저비용화를 위해서는 작업 처리량을 향상시킬 필요성이 있고, 보다 저온 또한 단시간에서의 경화, 바꾸어 말하면 저온 속경화에서의 접착이 요구되고 있다. 이 저온 속경화를 달성하기 위해서는, 활성화 에너지가 낮은 열잠재성 촉매를 사용할 필요가 있지만, 실온 부근에서의 저장 안정성을 견비하는 것은 곤란하였다.

[0005] 이러한 중에, 아크릴레이트 유도체나 메타아크릴레이트 유도체 등의 라디칼 중합성 화합물과 라디칼 중합 개시제인 과산화물을 병용한 라디칼 경화형 접착제가 주목받고 있다. 라디칼 경화형 접착제는 반응 활성종인 라디칼이 반응성이 풍부하기 때문에 단시간 경화가 가능하다(예를 들면, 특허문헌 2 참조). 그러나, 라디칼 경화형 접착제는 가열시의 경화 수축이 크기 때문에, 에폭시 수지를 이용한 경우와 비교하여 접착 강도가 떨어진다. 이러한 접착 강도의 저하에 대하여 에테르 결합에 의해서 가요성을 부여하여, 접착 강도를 개선한 접착제가 제안되어 있다(특허문헌 3, 4 참조). 또한, 접착제 중에 고무계의 탄성 재료로 이루어지는 응력 흡수 입자를 분산시켜 접착 강도의 개선을 도모하는 접착제도 제안되어 있다(특허문헌 5 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (평)1-113480호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-203427호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 제3522634호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2002-285128호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허 제3477367호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 라디칼 경화형 접착제는 저온, 단시간에 경화하기 때문에, 폴리이미드, PET, PC, PEN 등의 유기 기재나 ITO, IZO, SiN, SiO₂ 등의 무기 기재에 대한 습윤성이 충분히 얻어지지 어렵다. 예를 들면, 상술한 특허문헌 3 내지 5에 기재된 방법을 이용하거나, 상기 유기 기재, 무기 기재에 대한 충분한 습윤성이 얻어지지 않고, 접착 강도가 저하되는 문제가 생겼다. 또한, 피착체가 되는 상기 유기 기재, 무기 기재의 박형화에 수반하여, 접착제 조성물의 가요성이나 신장이 보다 필요로 되고 있는데, 상술한 특허문헌 3, 4에 기재된 방법에서는, 접착제 조성물에 대하여 충분한 가요성이나 신장이 얻어지지 않아, 접착 강도가 저하되는 문제가 생겼다.

[0008] 따라서, 본 발명은 저온, 단시간의 경화 조건에서도 우수한 접착 강도를 얻을 수 있고, 장시간의 신뢰성 시험(고온 고습 시험) 후에 있어서도 안정된 성능(접착 강도나 접속 저항)을 유지할 수 있는 접착제 조성물, 그것을 이용한 회로 부재의 접속 구조체, 접속 구조체의 제조 방법 및 접착제 조성물의 용도를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를 접속하기 위한 접착제 조성물로서, 접착제 조성물은 (a) 열 가소성 수지, (b) 라디칼 중합성 화합물, (c) 라디칼 중합 개시제 및 (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 함유하고, (b) 라디칼 중합성 화합물이 20 내지 40 mN/m의 임계 표면 장력을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 접착제 조성물(제1 접착제 조성물)을 제공한다.

[0010] 상기 제1 접착제 조성물은 상술한 각 성분을 함유함과 동시에, (b) 라디칼 중합성 화합물이 20 내지 40 mN/m의 임계 표면 장력을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함함으로써, 폴리이미드, PET, PC, PEN 등의 유기 기재나 ITO, IZO, SiN, SiO₂ 등의 무기 기재에 대한 습윤성이 향상하여, 저온 경화에서의 접착이 가능해져, 회로 부재 사이의 접착 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 장시간의 신뢰성 시험 후에도 안정된 성능을 유지할 수 있다.

[0011] 본 발명의 제1 접착제 조성물은 우레탄(메트)아크릴레이트의 25℃에서의 점도가 600 내지 5000 Pa·s인 것이 바람직하다. 우레탄(메트)아크릴레이트의 25℃에서의 점도가 상기 범위에 있는 것에 의해 적절한 유동성이 얻어져, 습윤성이 향상하여, 회로 부재 사이의 접착 강도를 향상시킬 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 제1 접착제 조성물은 우레탄(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량이 10000 이상 25000 미만인 것이 바람직하다. 우레탄(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량이 상기 범위에 있는 것에 의해 접착제 조성물에 적절한 가요성이 부여되고, 회로 부재 사이의 접착 강도가 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0013] 본 발명의 제1 접착제 조성물은 파단 신장이 300 내지 500%인 것이 바람직하다. 파단 신장이 상기 범위에 있는 것에 의해 접착제 조성물에 충분한 가요성이 부여되고, 회로 부재 사이의 접착 강도가 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0014] 본 발명은 주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를 접속하기 위한 접착제 조성물로서, 접착제 조성물은 (a) 열 가소성 수지, (b) 라디칼 중합성 화합물 및 (c) 라디칼 중합 개시제를 함유하고, (b) 라디칼 중합성 화합물이 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하고, 파단 신장이 300 내지 500%인 접착제 조성물(제2 접착제 조성물)을 제공한다.

[0015] 상기 제2 접착제 조성물은 상술한 각 성분을 함유함과 동시에, (b) 라디칼 중합성 화합물이 우레탄(메트)아크릴

레이트를 포함하고, 파단 신장이 상기 범위에 있는 것에 의해 충분한 가요성이 부여되어, 피착체(폴리이미드, PET, PC, PEN 등)의 변형에 추종할 수 있기 때문에, 회로 부재 사이의 접착 강도가 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다.

- [0016] 본 발명의 제2 접착제 조성물은 (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다. (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 함유함으로써 금속 기재에의 접착성을 향상시키는 것이 가능하게 된다. 또한, 금속이나 ITO, IZO 등으로 구성되는 접속 단자를 갖는 회로 부재에 대한 우수한 접착 강도를 얻을 수 있다.
- [0017] 본 발명의 제1 및/또는 제2 접착제 조성물은 200℃에서의 저장 탄성률이 0.5 내지 5 MPa인 것이 바람직하다. 200℃에서의 저장 탄성률이 상기 범위에 있는 것에 의해 충분한 가요성과 가교 밀도를 양립할 수 있어, 접착제 조성물의 피착체와 접착제 조성물 계면의 응력을 완화한다고 생각된다. 그 때문에, 회로 부재 사이의 접착 강도를 향상시키면서, 장시간의 신뢰성 시험 후에도 안정된 성능을 유지할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 제1 및/또는 제2 접착제 조성물은 (a) 열 가소성 수지가 폐녹시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르우레탄 수지, 부티랄 수지, 아크릴 수지 및 폴리이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다. (a) 열 가소성 수지로서 상기 수지를 함유함으로써 접착제 조성물의 내열성, 접착성이 보다 향상된다.
- [0019] 또한, 본 발명의 제1 및/또는 제2 접착제 조성물은 (e) 도전성 입자를 더 함유하는 것이 바람직하다. (e) 도전성 입자를 함유함으로써 접착제 조성물에 양호한 도전성 또는 이방 도전성을 부여할 수 있기 때문에, 접속 단자를 갖는 회로 부재끼리의 접착 용도 등에 보다 바람직하게 사용하는 것이 가능해진다. 또한, 상기 제1 및/또는 제2 접착제 조성물을 통해 전기적으로 접속한 회로 부재의 접속 저항을 보다 충분히 감소할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명은 주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재와, 접속 부재를 구비하는 회로 부재의 접속 구조체로서, 제1 접속 단자 및 제2 접속 단자가 대향하도록 제1 회로 부재 및 제2 회로 부재가 상기 제1 및/또는 제2 접착제 조성물로 이루어지는 접속 부재를 통해 배치됨과 동시에, 제1 접속 단자 및 제2 접속 단자가 전기적으로 접속되어 있고, 제1 회로 부재 및/또는 제2 회로 부재가 유리 전이 온도가 200℃ 이하인 열 가소성 수지를 포함하는 기재로 구성되어 있는 회로 부재의 접속 구조체를 제공한다.
- [0021] 이러한 접속 구조체는 한쌍의 회로 부재의 접속에 본 발명의 상기 제1 및/또는 제2 접착제 조성물의 경화물이 이용되기 때문에, 유리 전이 온도가 200℃ 이하인 열 가소성 수지를 포함하는 기재의 변형에 추종하는 것이 가능해지고, 기재에 대한 습윤성도 향상하여, 회로 부재 사이의 접착 강도를 충분히 높게 할 수 있다. 또한, 장시간의 신뢰성 시험 후에도 안정된 성능을 유지할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 회로 부재의 접속 구조체에 있어서, 유리 전이 온도가 200℃ 이하인 열 가소성 수지는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 상기 접속 구조체는 한쌍의 회로 부재의 접속에 본 발명의 상기 제1 및/또는 제2 접착제 조성물의 경화물이 이용되기 때문에, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등을 포함하는 기재의 변형에 추종하는 것이 가능해지고, 기재에 대한 습윤성도 향상하여, 회로 부재 사이의 접착 강도를 충분히 높게 할 수 있다. 또한, 장시간의 신뢰성 시험 후에도 안정된 성능을 유지할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 회로 부재의 접속 구조체에 있어서, 제1 회로 부재 또는 제2 회로 부재 중 하나의 회로 부재가 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 기재로 구성되고, 제1 회로 부재 또는 제2 회로 부재 중 다른 하나의 회로 부재가 폴리이미드 수지인 것이 바람직하다. 본 접속 구조체는 제1 회로 부재와 제2 회로 부재가 상기한 바와 같은 기재로 구성됨으로써, 접착제 조성물과의 습윤성 및 접착 강도가 보다 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다.
- [0024] 본 발명은 주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를, 상기 접착제 조성물을 통해 제1 접속 단자 및 제2 접속 단자가 대향하도록 배치하는 공정과, 접착제 조성물을 가열하여 경화시켜, 제1 회로 부재와 제2 회로 부재를 접속하는 공정을 구비하는, 회로 부재의 접속 구조체의 제조 방법을 제공한다. 본 제조 방법에 따르면, 제1 회로 부재와 제2 회로 부재를 상기 접착제 조성물로 접속함으로써, 우수한 접속 신뢰성을 갖는 회로 부재의 접속 구조체를 얻을 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 (a) 열 가소성 수지, (b) 라디칼 중합성 화합물, (c) 라디칼 중합 개시제 및 (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 함유하며, (b) 라디칼 중합성 화합물이 20 내지 40 mN/m의 임계 표면 장력을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 접착제 조성물(제1 접착제 조성물)의, 주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로

부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를 접속하기 위한 접착제 조성물의 용도를 제공한다. 상기 제1 접착제 조성물은 상술한 각 성분을 함유함과 동시에, (b) 라디칼 중합성 화합물이 20 내지 40 mN/m의 임계 표면 장력을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함함으로써, 폴리이미드, PET, PC, PEN 등의 유기 기재나 ITO, IZO, SiN, SiO₂ 등의 무기 기재에 대한 습윤성이 향상하여, 저온 경화에서의 접착이 가능해져, 회로 부재 사이의 접착 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 장시간의 신뢰성 시험 후에도 안정된 성능을 유지할 수 있다.

[0026] 상기 용도에 있어서는, 우레탄(메트)아크릴레이트의 25℃에서의 점도가 600 내지 5000 Pa·s인 것이 바람직하다. 우레탄(메트)아크릴레이트의 25℃에서의 점도가 상기 범위에 있는 것에 의해 적절한 유동성이 얻어져, 습윤성이 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0027] 상기 용도에 있어서는, 우레탄(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량이 10000 이상 25000 미만인 것이 바람직하다. 우레탄(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량이 상기 범위에 있는 것에 의해 접착제 조성물에 적절한 가요성이 부여되고, 회로 부재 사이의 접착 강도가 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0028] 상기 용도에 있어서는, 접착제 조성물의 과단 신장이 300 내지 500%인 것이 바람직하다. 과단 신장이 상기 범위에 있는 것에 의해 접착제 조성물에 충분한 가요성이 부여되고, 회로 부재 사이의 접착 강도가 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 (a) 열 가소성 수지, (b) 라디칼 중합성 화합물 및 (c) 라디칼 중합 개시제를 함유하며, (b) 라디칼 중합성 화합물이 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하고, 과단 신장이 300 내지 500%인 접착제 조성물(제2 접착제 조성물)의, 주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를 접속하기 위한 접착제 조성물의 용도를 제공한다. 상기 제2 접착제 조성물은 상술한 각 성분을 함유함과 동시에, (b) 라디칼 중합성 화합물이 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하고, 과단 신장이 상기 범위에 있는 것에 의해 충분한 가요성이 부여되어, 피착체(폴리이미드, PET, PC, PEN 등)의 변형에 추종할 수 있기 때문에, 회로 부재 사이의 접착 강도가 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0030] 상기 용도에 있어서는, 접착제 조성물이 (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다. (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 함유함으로써 금속 기재에의 접착성을 향상시키는 것이 가능해지고, 또한 금속이나 ITO, IZO 등으로 구성되는 접속 단자를 갖는 회로 부재에 대한 우수한 접착 강도를 얻을 수 있다.

[0031] 상기 용도에 있어서는, 접착제 조성물의 200℃에서의 저장 탄성률이 0.5 내지 5 MPa인 것이 바람직하다. 200℃에서의 저장 탄성률이 상기 범위에 있는 것에 의해 충분한 가요성과 가교 밀도를 양립할 수 있어, 접착제 조성물의 피착체와 접착제 조성물 계면의 응력을 완화한다고 생각된다. 그 때문에, 회로 부재 사이의 접착 강도를 향상시키면서, 장시간의 신뢰성 시험 후에도 안정된 성능을 유지할 수 있다.

[0032] 상기 용도에 있어서는, (a) 열 가소성 수지가 페녹시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르우레탄 수지, 부티랄 수지, 아크릴 수지 및 폴리이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다. (a) 열 가소성 수지로서 상기 수지를 함유함으로써 접착제 조성물의 내열성, 접착성이 보다 향상된다.

[0033] 상기 용도에 있어서는, 접착제 조성물이 (e) 도전성 입자를 더 함유하는 것이 바람직하다. (e) 도전성 입자를 함유함으로써 접착제 조성물에 양호한 도전성 또는 이방 도전성을 부여할 수 있기 때문에, 접속 단자를 갖는 회로 부재끼리의 접착 용도 등에 보다 바람직하게 사용하는 것이 가능해져, 상기 제1 및/또는 제2 접착제 조성물을 통해 전기적으로 접속한 회로 부재의 접속 저항을 보다 충분히 감소할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따르면, 저온의 경화 조건에서도 우수한 접착 강도를 얻을 수 있고, 장시간의 신뢰성 시험(고온 고습 시험) 후에 있어서도 안정된 성능(접착 강도나 접속 저항)을 유지할 수 있는 접착제 조성물, 그것을 이용한 회로 부재의 접속 구조체, 접속 구조체의 제조 방법 및 접착제 조성물의 용도를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 접착제 조성물을 이용한, 회로 부재의 접속 구조체의 일 실시 형태를 도시하는 모식 단면도이다.

도 2는 도 1에 도시하는 회로 부재의 접속 구조체를 제작하기 전의, 제1 회로 부재, 제2 회로 부재 및 접착제

조성물을 도시하는 모식 단면도이다.

도 3은 본 발명의 접착제 조성물(도전성 입자 함유)을 이용한, 회로 부재의 접속 구조체의 일 실시 형태를 도시하는 모식 단면도이다.

도 4는 도 3에 도시하는 회로 부재의 접속 구조체를 제작하기 전의, 제1 회로 부재, 제2 회로 부재 및 접착제 조성물(도전성 입자 함유)을 도시하는 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 경우에 따라 도면을 참조하면서, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해서 상세히 설명한다. 또한, 도면 중, 동일 또는 상당 부분에는 동일 부호를 붙여 중복하는 설명은 생략한다. 또한, 본 발명에서, (메트)아크릴산이란, 아크릴산 또는 그것에 대응하는 메타아크릴산을 나타내고, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 또는 그것에 대응하는 메타아크릴레이트를 의미하고, (메트)아크릴로일기란 아크릴로일기 또는 메타아크릴로일기를 의미한다.

[0037] 본 실시 형태에서의 「임계 표면 장력(γ_c)」이란, 액상의 우레탄(메트)아크릴레이트 또는 우레탄(메트)아크릴레이트를 용제에 용해시키고, 얻어진 액상물을 도공 장치에 의해서 불소 수지 필름 상에 도포하고, 70℃, 10분간 또는 사용한 용제를 제거할 수 있는 온도 및 시간의 열풍 건조를 행하고, 얻어진 필름상의 우레탄(메트)아크릴레이트에 순수, 습윤 장력 시험용 혼합 용액 No.50, 60(와코 준야꾸 고교(주) 제조)를 각각 23℃에서 1 μ l 적하한 직후의 우레탄(메트)아크릴레이트 표면과의 이루는 각(접촉각 θ)을 실측하고, 각 액체의 표면 장력을 x축으로, $\cos\theta$ 를 y축으로 플롯했을 때에, 직선이 Y=1이 될 때의 표면 장력을 말한다. 또한, 상기 순수, No.50, 60의 측정에서 얻어진 3점을 통과하는 직선이 Y=1인 때, X가 마이너스의 값이 된 경우에 대해서는, 순수, 습윤 장력 시험용 혼합 용액 No.60, 1-브로모나프탈렌(와코 준야꾸 고교(주) 제조)을 이용하여 상기와 동일한 측정을 행하고, 얻어진 3점을 통과하는 직선이 Y=1이 될 때의 표면 장력의 값을 이용할 수도 있다.

[0038] 또한, 본 실시 형태에서의 「저장 탄성률」이란, 접착제 조성물을 도공 장치에 의해서 불소 수지 필름 상에 도포하고, 70℃, 10분 또는 사용한 용제를 제거할 수 있는 온도 및 시간의 열풍 건조를 행하고, 얻어진 필름상의 접착제 조성물을 180℃, 1시간 가열 경화하고, 얻어진 시료를 TA 인스트루먼트사 제조의 점탄성 분석기 「RSA-3」(상품명)을 이용하여, 승온 속도 5℃/분, 주파수 10 Hz, 측정 온도 -150 내지 300℃의 조건으로 측정된 200℃의 저장 탄성률(E')의 값을 말한다.

[0039] 본 실시 형태에서의 「파단 신장」이란, 접착제 조성물을 도공 장치에 의해서 불소 수지 필름 상에 도포하고, 70℃, 10분 또는 사용한 용제를 제거할 수 있는 온도 및 시간의 열풍 건조를 행하고, 얻어진 필름상의 접착제 조성물을 180℃, 1시간 가열 경화하고, 얻어진 시료를 인스트론사 제조의 재료 시험기 「마이크로테스터 5548」(상품명)을 이용하여, 인장 속도 50 mm/분, 측정 온도 25℃의 조건으로 측정하고, 필름이 파단했을 때의 표점간의 길이 L과 원래의 표점간 거리 L_0 를 하기의 수학적 식 1을 이용하여 산출한 값을 말한다.

수학적 식 1

[0040]
$$\text{파단 신장}(\%) = (L - L_0) / L_0 \times 100$$

[0041] 또한, 본 실시 형태에서의 「점도」란, 우레탄(메트)아크릴레이트를 안톤파르사 제조의 레오미터 「Physica MCR301」(상품명)을 이용하여, 주파수 1 Hz, 측정 온도 25℃의 조건으로 측정된 값을 말한다.

[0042] 본 실시 형태에서의 「유리 전이 온도(Tg)」란, 필름상의 유기 기체를 TA 인스트루먼트사 제조의 점탄성 분석기 「RSA-3」(상품명)을 이용하여, 승온 속도 5℃/분, 주파수 10 Hz, 측정 온도 -150 내지 300℃의 조건으로 측정된, Tg 부근의 $\tan\delta$ 피크 온도의 값을 말한다.

[0043] 또한, 본 실시 형태에서, 「중량 평균 분자량」 및 「수 평균 분자량」이란, 표 1에 나타내는 조건에 따라 겔 침투 크로마토그래프(GPC)로부터 표준 폴리스티렌에 의한 검량선을 이용하여 측정된 값을 말한다.

표 1

장치	도소 가부시끼가이샤 제조 GPC-8020
검출기	도소 가부시끼가이샤 제조 RI-8020
칼럼	히다치 가세이 교교 가부시끼가이샤 제조 Gelpack GL-A-160-S+GL-A150-SG2000Hhr
시료 농도	120mg/3ml
용매	테트라히드로푸란
주입량	60 μ l
압력	30kgf/cm ²
유량	1.00ml/min

[0044]

[0045]

(제1 실시 형태)

[0046]

본 발명의 제1 실시 형태에 따른 접착제 조성물은 주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를 접속하기 위한 접착제 조성물로서, 접착제 조성물은 (a) 열 가소성 수지, (b) 라디칼 중합성 화합물, (c) 라디칼 중합 개시제 및 (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 함유하고, (b) 라디칼 중합성 화합물이 20 내지 40 mN/m의 임계 표면 장력을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0047]

이하, 각 성분에 대해서 상세히 설명한다. 본 실시 형태에 이용되는 (a) 열 가소성 수지는 가열에 의해 점도가 높은 액상 상태로 되어 외력에 의해 자유롭게 변형하고, 냉각하여 외력을 제거하면 그의 형상을 유지한 채로 딱딱해지고, 이 과정을 반복하여 행할 수 있는 성질을 갖는 수지(고분자)를 말한다. 또한, 상기한 성질을 갖는 반응성 관능기를 갖는 수지(고분자)도 포함한다. (a) 열 가소성 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 0 내지 190℃인 것이 바람직하고, 20 내지 170℃인 것이 보다 바람직하다.

[0048]

이러한 (a) 열 가소성 수지로서는, 폴리이미드 수지, 폴리아미드 수지, 페녹시 수지, (메트)아크릴 수지, 우레탄 수지, 폴리에스테르우레탄 수지, 폴리비닐부티랄 수지 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 열 가소성 수지 중에는 실록산 결합이나 불소 치환기가 포함되어 있을 수도 있다. 이들은, 혼합하는 수지끼리가 완전히 상용하거나, 또는 마이크로상 분리가 생겨 백탁하는 상태이면 바람직하게 사용할 수 있다.

[0049]

접착제 조성물을 필름상으로 하여 이용하는 경우, 상기 열 가소성 수지의 분자량이 클수록 양호한 필름 형성성이 용이하게 얻어지고, 또한 필름상 접착제 조성물로서의 유동성에 영향을 주는 용융 점도를 광범위하게 설정할 수 있다. (a) 열 가소성 수지의 중량 평균 분자량으로서는, 5,000 내지 150,000이 바람직하고, 10,000 내지 80,000이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 5,000 미만이면 양호한 필름 형성성이 얻어지기 어려운 경향이 있고, 150,000을 초과하면 다른 성분과의 양호한 상용성이 얻어지기 어려운 경향이 있다.

[0050]

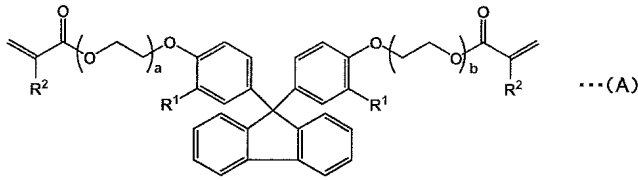
접착제 조성물에 있어서의 (a) 열 가소성 수지의 함유량은 접착제 조성물 전량을 기준으로 하여 5 내지 80 질량%인 것이 바람직하고, 모식 단면도 내지 70 질량%인 것이 보다 바람직하다. 이 함유량이 5 질량% 미만이면, 접착제 조성물을 필름상으로 하여 이용하는 경우에 특히, 양호한 필름 형성성이 얻어지기 어려운 경향이 있고, 80 질량%를 초과하면, 양호한 접착제 조성물의 유동성이 얻어지기 어려운 경향이 있다.

[0051]

본 실시 형태의 접착제 조성물에 함유되는 (b) 라디칼 중합성 화합물은 라디칼 중합 개시제의 작용으로 라디칼 중합을 발생시키는 화합물을 말하는데, 광이나 열 등의 활성화 에너지를 부여함으로써 그것 자체가 라디칼을 발생시키는 화합물일 수도 있다. (b) 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면 비닐기, (메트)아크릴로일기, 알릴기, 말레이미드기 등의 활성 라디칼에 의해서 중합하는 관능기를 갖는 화합물을 바람직하게 사용 가능하다.

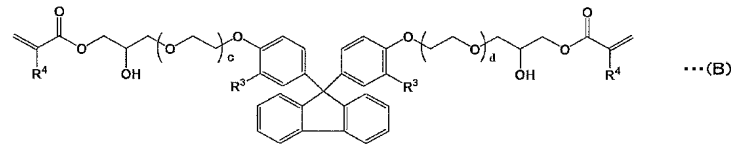
[0052]

(b) 라디칼 중합성 화합물로서 구체적으로는 에폭시(메트)아크릴레이트올리고머, 우레탄(메트)아크릴레이트올리고머, 폴리에테르(메트)아크릴레이트올리고머, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트올리고머 등의 올리고머, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산 변성 2관능 (메트)아크릴레이트, 이소시아누르산 변성 3관능 (메트)아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌아크릴레이트, 비스페놀플루오렌디글리시딜에테르의 글리시딜기에 (메트)아크릴산을 부가시킨 에폭시(메트)아크릴레이트, 비스페놀플루오렌디글리시딜에테르의 글리시딜기에 (메트)아크릴산을 부가시킨 에폭시(메트)아크릴레이트, 비스페놀플루오렌디글리시딜에테르의 글리시딜기에 에틸렌글리콜이나 프로필렌글리콜을 부가시킨 화합물에 (메트)아크릴로일옥시기를 도입한 화합물, 하기 화학식 (A) 및 (B)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0053]

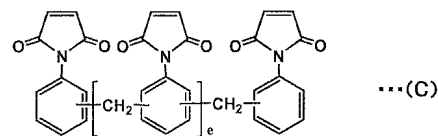
[0054] [화학식 (A) 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 8의 정수를 나타냄]



[0055]

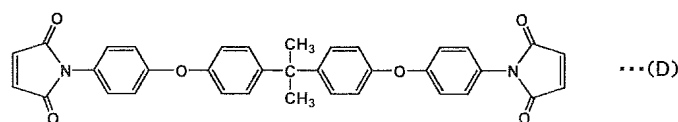
[0056] [화학식 (B) 중, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 8의 정수를 나타냄]

[0057] 또한, (b) 라디칼 중합성 화합물로서는, 단독으로 30℃로 정치한 경우에 왁스상, 납상, 결정상, 유리상, 분말상 등의 유동성이 없이 고체 상태를 나타내는 것이어도 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있다. 이러한 (b) 라디칼 중합성 화합물로서 구체적으로는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 다이아세톤아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술포산, 트리스(2-아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, N-페닐말레이미드, N-(o-메틸페닐)말레이미드, N-(m-메틸페닐)말레이미드, N-(p-메틸페닐)-말레이미드, N-(o-메톡시페닐)말레이미드, N-(m-메톡시페닐)말레이미드, N-(p-메톡시페닐)-말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-옥틸말레이미드, 4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, m-페닐렌비스말레이미드, 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, N-메타크릴옥시말레이미드, N-아크릴옥시말레이미드, 1,6-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산, N-메타크릴로일옥시숙신산이미드, N-아크릴로일옥시숙신산이미드, 2-나프틸메타크릴레이트, 2-나프틸아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디비닐에틸렌요소, 디비닐프로필렌요소, 2-폴리스티릴에틸메타크릴레이트, N-페닐-N'-(3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로필)-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-(3-아크릴로일옥시-2-히드록시프로필)-p-페닐렌디아민, 테트라메틸피페리딜메타크릴레이트, 테트라메틸피페리딜아크릴레이트, 펜타메틸피페리딜메타크릴레이트, 펜타메틸피페리딜아크릴레이트, 옥타데실아크릴레이트, N-t-부틸아크릴아미드, 다이아세톤아크릴아미드, N-(히드록시메틸)아크릴아미드, 하기 화학식 (C) 내지 (L)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

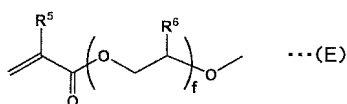


[0058]

[0059] [화학식 (C) 중, e는 1 내지 10의 정수를 나타냄]

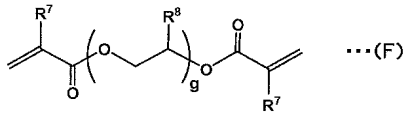


[0060]



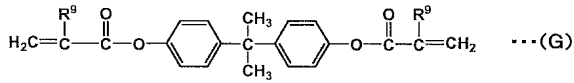
[0061]

[0062] [화학식 (E) 중, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, f는 15 내지 30의 정수를 나타냄]



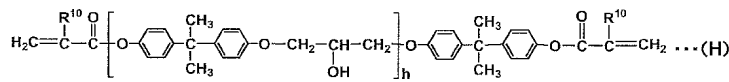
[0063]

[0064] [화학식 (F) 중, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, g는 15 내지 30의 정수를 나타냄]



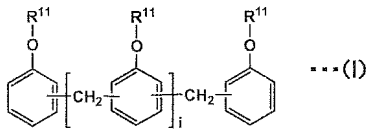
[0065]

[0066] [화학식 (G) 중, R⁹는 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄]



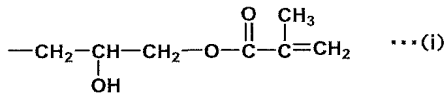
[0067]

[0068] [화학식 (H) 중, R¹⁰은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, h는 1 내지 10의 정수를 나타냄]

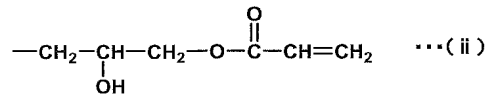


[0069]

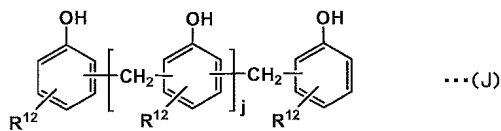
[0070] [화학식 (I) 중, R¹¹은 수소 원자 또는 하기 화학식 (i) 또는 (ii)로 표시되는 유기기를 나타내고, i는 1 내지 10의 정수를 나타냄]



[0071]

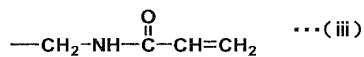


[0072]

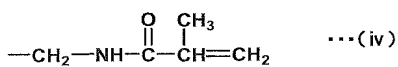


[0073]

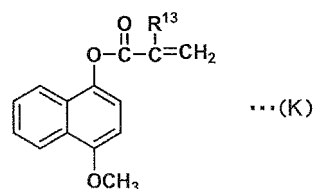
[0074] [화학식 (J) 중, R¹²는 수소 원자 또는 하기 화학식 (iii) 또는 (iv)로 표시되는 유기기를 나타내고, j는 1 내지 10의 정수를 나타냄]



[0075]

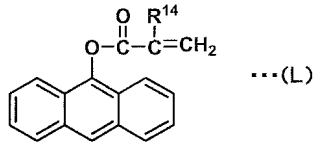


[0076]



[0077]

[0078] [화학식 (K) 중, R¹³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄]



[0079]

[0080] [화학식 (L) 중, R¹⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄]

[0081] 또한, (b) 라디칼 중합성 화합물에 속하는 화합물인, N-비닐 화합물 및 N,N-디알킬비닐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 N-비닐계 화합물을 이들 이외의 (b) 라디칼 중합성 화합물과 병용할 수 있다. N-비닐계 화합물의 병용에 의해 접착제 조성물의 가교율을 향상시킬 수 있다.

[0082] N-비닐계 화합물로서 구체적으로는 N-비닐이미다졸, N-비닐피리딘, N-비닐피롤리돈, N-비닐포름아미드, N-비닐 카프로락탐, 4,4'-비닐리덴비스(N,N-디메틸아닐린), N-비닐아세트아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0083] 또한, 후술하는 (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물은 라디칼 중합성 화합물로서 기능하는 것인데, 본 명세서에 있어서의 (b) 라디칼 중합성 화합물은 (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물 이외의 라디칼 중합성 화합물을 의미하는 것으로 한다.

[0084] 접착제 조성물에 있어서의 (b) 라디칼 중합성 화합물의 함유량은 (a) 열 가소성 수지 100 질량부에 대하여 50 내지 250 질량부인 것이 바람직하고, 60 내지 150 질량부인 것이 보다 바람직하다. 상기 함유량이 50 질량부 미만이면 경화 후에 충분한 내열성이 얻어지기 어려운 경향이 있고, 또한 250 질량부를 초과하면, 필름으로서 사용하는 경우에 양호한 필름 형성성이 얻어지기 어려운 경향이 있다.

[0085] 본 실시 형태의 접착제 조성물은 (b) 라디칼 중합성 화합물로서 임계 표면 장력이 20 내지 40 mN/m인 우레탄(메트)아크릴레이트를 함유한다. 이 중, 본 실시 형태에서는, 상기 임계 표면 장력의 우레탄아크릴레이트가 보다 바람직하게 이용된다. 상기 우레탄(메트)아크릴레이트는 지방족계 디이소시아네이트 및 지방족 디올의 축합 반응에 의해 얻을 수 있다.

[0086] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트를 구성하는 지방족계 디이소시아네이트는, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 2-메틸펜탄-1,5-디이소시아네이트, 3-메틸펜탄-1,5-디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 시클로헥실디이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄디이소시아네이트, 수소 첨가 트리메틸크실릴렌디이소시아네이트 등으로부터 선택된다.

[0087] 또한, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트를 구성하는 지방족 디올은, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,2-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,4-디메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 1,2-헥산디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 2,5-헥산디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올, 1,2-옥탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,7-헵탄디올, 1,9-노난디올, 1,2-데칸디올, 1,10-데칸디올, 1,12-데칸디올, 도데칸디올, 피나콜, 1,4-부틴디올, 트리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 시클로헥산디메탄올 등의 포화된 저분자 글리콜류, 적어도 1종 이상의 상기 글리콜류와 포스겐과의 반응에 의해서 얻어지는 폴리카보네이트디올류, 적어도 1종 이상의 상기 글리콜류를 개시제로 하여 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 에피클로로히드린 등의 단량체의 1종 또는 그 이상을 공지된 방법에 의해 부가 중합함으로써 얻어지는 폴리에테르디올류 및 아디프산, 3-메틸아디프산, 2,2,5,5-테트라메틸아디프산, 말레산, 푸마르산, 숙신산, 2,2-디메틸숙신산, 2-에틸-2-메틸숙신산, 2,3-디메틸숙신산, 옥살산, 말론산, 메틸말론산, 에틸말론산, 부틸말론산, 디메틸말론산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 2,2-디메틸글루타르산, 3,3-디메틸글루타르산, 2,4-디메틸글루타르산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산 등의 이염기산 또는 이들에 대응하는 산무수물을 탈수 축합시켜 얻어지는 폴리에스테르디올류나 ε-카프로락톤 등의 환상 에스테르 화합물을 개환 중합하여 얻어지는 폴리에스테르디올류로부터 선택된다. 상기 디올류 및 디카복실산으로부터 얻어지는 폴리에스테르디올류는 단독으로 이용하는 외에, 2종 이상의 폴리에스테르디올류를 혼합하여 이용할 수도 있다. 이들 폴리에스테르디올류를 사용하면 우레탄(메트)아크릴레이트의 임계 표면 장력을 20 내지 40 mN/m의 범위 내로 제어하기 쉽다.

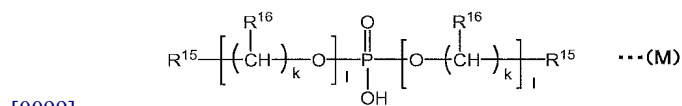
- [0088] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 임계 표면 장력은 20 내지 40 mN/m이고, 20 내지 35 mN/m인 것이 바람직하고, 20 내지 33 mN/m인 것이 보다 바람직하다. 우레탄(메트)아크릴레이트의 임계 표면 장력이 상기 범위에 있는 경우, 피착체인 폴리이미드, PET 등의 임계 표면 장력과 가깝게 되어 습윤성이 향상함으로써 접착 강도가 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다. 또한, 이 임계 표면 장력이 20 mN/m 미만 또는 40 mN/m을 초과하면 폴리이미드, PET, PC, PEN 등에 대한 습윤성의 저하나 상용성이 악화할 우려가 있다. 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 임계 표면 장력은 우레탄 결합 당량에 관계하여, 디올의 수 평균 분자량을 변화시킴으로써 조정할 수 있다고 생각된다. 예를 들면, 디올의 수 평균 분자량을 크게 하면 우레탄 결합 당량이 감소하여, 임계 표면 장력이 저하되는 경향이 있다.
- [0089] 본 실시 형태의 접착제 조성물에 있어서는, 폴리이미드, PET, PC, PEN 등의 기재에 대한 접착 강도 향상의 관점에서 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량은 10000 이상 25000 미만의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량이 상기 범위 내이면 유연성과 응집력의 둘다를 얻을 수 있어, 폴리이미드, PET, PC, PEN 등의 유기 기재와의 접착 강도가 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다. 또한, 이러한 효과를 보다 충분히 얻는 관점에서, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량은 12000 이상 20000 미만인 것이 보다 바람직하다. 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량은 10000 미만의 경우이면 충분한 가요성이 얻어지지 않는 경향이 있고, 25000 이상이면 접착제 조성물의 유동성이 저하되는 경향이 있다.
- [0090] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 25℃에서의 점도는 600 내지 5000 Pa·s인 것이 바람직하고, 600 내지 4500 Pa·s인 것이 보다 바람직하다. 우레탄(메트)아크릴레이트의 25℃에서의 점도가 상기 범위에 있는 경우, 충분한 유동성이 얻어져, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다. 또한, 적절한 테크력을 얻을 수 있어, 취급성이 우수하다. 한편, 600 Pa·s 미만의 경우, 테크력이 증가하여, 취급성이 악화하는 경향이 있고, 5000 Pa·s를 초과하면 충분한 유동성이 얻어지지 않아, 피착체에 대한 습윤성이 저하되어, 접착 강도 및 접속 신뢰성이 악화하는 경향이 있다.
- [0091] 또한, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 함유량은 접착제 조성물 전량을 기준으로 하여 5 내지 95 질량%인 것이 바람직하고, 10 내지 80 질량%인 것이 보다 바람직하다. 함유량이 5 질량% 미만인 경우, 내열성이 저하되기 쉬운 경향이 있고, 95 질량%를 초과하면 필름으로서 사용하는 경우에 필름 형성성이 저하되기 쉬운 경향이 있다.
- [0092] 본 실시 형태의 접착제 조성물에 함유되는 (c) 라디칼 중합 개시제로서는, 종래부터 알려져 있는 유기 과산화물이나 아조 화합물 등, 외부로부터의 에너지의 부여에 의해 라디칼을 발생하는 화합물을 사용할 수 있다. (c) 라디칼 중합 개시제로서는, 안정성, 반응성, 상용성의 관점에서 1분간 반감기 온도가 90 내지 175℃이고, 또한 분자량이 180 내지 1000인 유기 과산화물이 바람직하다. 1분간 반감기 온도가 이 범위에 있는 것에 의해 저장 안정성이 우수하고, 라디칼 중합성도 충분히 높아, 단시간에 경화할 수 있다.
- [0093] (c) 라디칼 중합 개시제로서는, 구체적으로는 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트, 디(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트, 쿠밀퍼옥시네오데카노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트, 디라우로일퍼옥시드, 1-시클로헥실-1-메틸에틸퍼옥시네오데카노에이트, t-헥실퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시네오헵타노에이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디-t-부틸퍼옥시헥사하이드로테레프탈레이트, t-아밀퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, 3-히드록시-1,1-디메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시네오데카노에이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디(3-메틸벤조일)퍼옥시드, 디벤조일퍼옥시드, 디(4-메틸벤조일)퍼옥시드, t-헥실퍼옥시이소프로필모노카보네이트, t-부틸퍼옥시말레산, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시라우레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(3-메틸벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실모노카보네이트, t-헥실퍼옥시벤조에이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 디부틸퍼옥시트리메틸아디페이트, t-아밀퍼옥시노르말옥토에이트, t-아밀퍼옥시이소노나노에이트, t-아밀퍼옥시벤조에이트 등의 유기 과산화물; 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 1,1'-아조비스(1-아세톡시-1-페닐에탄), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 디메틸-2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다.
- [0094] 이들 화합물은 단독으로 이용하는 외에, 2종 이상의 화합물을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0095] 또한, (c) 라디칼 중합 개시제로서는, 150 내지 750 nm의 광 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 화합물로서는, 예를 들면 문헌[Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring, J.-P. Fouassier, Hanser Publishers(1995년, p17 내지 p35)]에 기재되어 있는 α-아세트아미노페논 유도체나 포스핀옥시드 유도체가 광 조사에 대한 감도가 높기 때문에 보다 바람직하다.

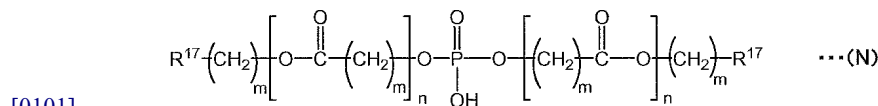
[0096] 이들 화합물은 단독으로 이용하는 외에, 상기 유기 과산화물이나 아조 화합물과 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0097] 상기 (c) 라디칼 중합 개시제의 함유량은 (a) 열 가소성 수지 100 질량부에 대하여 0.1 내지 500 질량부가 바람직하고, 1 내지 300 질량부가 보다 바람직하고, 5 내지 50 질량부가 더욱 바람직하고, 10 내지 30 질량부가 특히 바람직하다. (c) 라디칼 중합 개시제의 함유량이 0.1 질량부 미만이면 접착제 조성물이 충분히 경화하기 어려워지는 경향이 있고, 500 질량부를 초과하면 저장 안정성이 악화하는 경향이 있다.

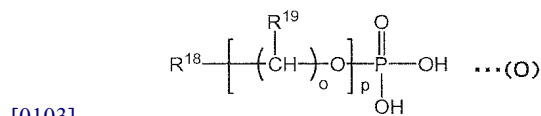
[0098] 본 실시 형태에서의 (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물(인산기 함유 비닐 화합물)로서는, 인산기 및 비닐기를 갖는 화합물이면 특별히 제한은 없지만, 비닐기로서 라디칼 중합성이 우수한 (메트)아크릴로일기를 분자 내에 적어도 하나 이상 갖는 인산(메트)아크릴레이트 화합물이 보다 바람직하다. 이러한 화합물로서는, 하기 화학식 (M) 내지 (O)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0100] [화학식 (M) 중, R¹⁵는 (메트)아크릴로일옥시기를 나타내고, R¹⁶은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, k 및 l은 각각 독립적으로 1 내지 8의 정수를 나타내며, 식 중, R¹⁵끼리, R¹⁶끼리, k끼리 및 l끼리는 각각 동일하거나 상이할 수도 있음]



[0102] [화학식 (N) 중, R¹⁷은 (메트)아크릴로일옥시기를 나타내고, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 8의 정수를 나타내며, 식 중, R¹⁷끼리, m끼리 및 n끼리는 각각 동일하거나 상이할 수도 있음]



[0104] [화학식 (O) 중, R¹⁸은 (메트)아크릴로일옥시기를 나타내고, R¹⁹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, o 및 p는 각각 독립적으로 1 내지 8의 정수를 나타내며, 식 중, R¹⁹끼리 및 o끼리는 각각 동일하거나 상이할 수도 있음]

[0105] (d) 인산기 함유 비닐 화합물로서 구체적으로는 아시드포스포옥시에틸메타크릴레이트, 아시드포스포옥시에틸아크릴레이트, 아시드포스포옥시프로필메타크릴레이트, 아시드포스포옥시폴리옥시에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 아시드포스포옥시폴리옥시프로필렌글리콜모노메타크릴레이트, 2,2'-디(메트)아크릴로일옥시디에틸포스페이트, EO 변성 인산디메타크릴레이트, 인산 변성 에폭시아크릴레이트, 인산비닐 등을 들 수 있다.

[0106] 접착제 조성물에 있어서의 (d) 인산기 함유 비닐 화합물의 함유량은 인산기 함유 비닐 화합물 이외의 (b) 라디칼 중합성 화합물의 함유량과는 독립적으로, (a) 열 가소성 수지 100 질량부에 대하여 0.2 내지 300 질량부로 하는 것이 바람직하고, 1 내지 200 질량부로 하는 것이 보다 바람직하고, 1 내지 50 질량부로 하는 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 10 질량부로 하는 것이 특히 바람직하다. (d) 인산기 함유 비닐 화합물의 함유량을 0.2 질량부 미만으로 하면 높은 접착 강도가 얻어지기 어려워지는 경향이 있고, 300 질량부를 초과하면 경화 후의 접착제 조성물의 물성이 저하되기 쉬워, 신뢰성을 확보하기 어려워지는 경향이 있다.

[0107] 본 실시 형태의 접착제 조성물에 함유되는 (e) 도전성 입자는 그의 전체 또는 표면에 도전성을 갖는 입자이던 되지만, 접속 단자를 갖는 회로 부재의 접속에 사용하는 경우에는, 접속 단자간 거리보다 평균 입경이 작은 것이 바람직하다.

[0108] (e) 도전성 입자로서는, Au, Ag, Ni, Cu, 땀납 등의 금속 입자나 카본 등을 들 수 있다. 또한, 비도전성의 유리, 세라믹, 플라스틱 등을 핵으로 하고, 이 핵에 상기 금속, 금속 입자나 카본을 피복한 것일 수도 있다. (e) 도전성 입자가 플라스틱을 핵으로 하고, 이 핵에 상기 금속, 금속 입자나 카본을 피복한 것이나 열용융 금속 입자의 경우, 가열 가압에 의해 변형성을 갖기 때문에 접촉 시에 전극과의 접촉 면적이 증가하여 신뢰성이 향상하기 때문에 바람직하다.

[0109] 또한, 이들 (e) 도전성 입자의 표면을 고분자 수지 등으로 더 피복한 미립자는, 도전성 입자의 함유량을 증가시킨 경우의 입자끼리의 접촉에 의한 단락을 억제하여, 전극 회로 사이의 절연성을 향상할 수 있다는 점에서, 적절하게 이것을 단독 또는 (e) 도전성 입자와 혼합하여 이용할 수도 있다.

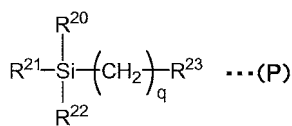
[0110] 이 (e) 도전성 입자의 평균 입경은 분산성, 도전성 면에서 1 내지 18 μm인 것이 바람직하다. 이러한 (e) 도전성 입자를 함유하는 경우, 접착제 조성물은 이방 도전성 접착제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0111] 접착제 조성물에 있어서의 (e) 도전성 입자의 함유량은 특별히 제한은 받지 않지만, 접착제 조성물 전체 부피에 대하여 0.1 내지 30 부피%로 하는 것이 바람직하고, 0.1 내지 10 부피%로 하는 것이 보다 바람직하다. 이 값이 0.1 부피% 미만이면 도전성이 낮아지는 경향이 있고, 30 부피%를 초과하면 회로의 단락이 생기기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 부피%는 23℃의 경화 전의 각 성분의 부피를 바탕으로 결정되는데, 각 성분의 부피는 비중을 이용하여 중량으로부터 부피로 환산할 수 있다. 또한, 메스실린더 등에 그 성분을 용해하거나 팽윤시키거나 하지 않고, 그 성분을 잘 습윤시키는 적당한 용매(물, 알코올 등)를 넣은 것에 그 성분을 투입하여 증가한 부피를 그 성분의 부피로서 구할 수도 있다.

[0112] 또한, 본 실시 형태의 접착제 조성물에는 경화 속도의 제어나 저장 안정성을 부여하기 위해서 안정화제를 첨가할 수 있다. 이러한 안정화제로서는, 특별히 제한없이 공지된 화합물을 사용할 수 있는데, 벤조퀴논이나 히드로퀴논 등의 퀸 유도체; 4-메톡시페놀이나 4-t-부틸카테콜 등의 페놀 유도체; 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실이나 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 등의 아미녹실 유도체; 테트라메틸피페리딘메타크릴레이트 등의 헨더드 아민 유도체 등이 바람직하다.

[0113] 안정화제의 함유량은 접착제 조성물 100 질량부에 대하여 0.01 내지 30 질량부가 바람직하고, 0.05 내지 10 질량부가 보다 바람직하다. 함유량이 0.01 질량부 미만인 경우, 경화 속도의 제어나 저장 안정성이 부여되기 어려워지고, 30 질량부를 초과하는 경우에는, 다른 성분과의 상용성에 악영향을 미치기 쉬워진다.

[0114] 또한, 본 실시 형태의 접착제 조성물에는 알콕시실란 유도체나 실라잔 유도체로 대표되는 커플링제, 밀착성 향상제 및 레벨링제 등의 접착 보조제를 적절하게 첨가할 수도 있다. 커플링제로서 구체적으로는 하기 화학식 (P)로 표시되는 화합물이 바람직하다. 접착 보조제는 단독으로 이용하는 외에, 2종 이상의 화합물을 혼합하여 이용할 수도 있다.



[0115] [화학식 (P) 중, R²⁰, R²¹ 및 R²²는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시카르보닐기 또는 아릴기를 나타내고, R²³은 (메트)아크릴로일기, 비닐기, 이소시아네이트기, 이미다졸기, 머캅토기, 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 벤질아미노기, 페닐아미노기, 시클로헥실아미노기, 모르폴리노기, 피페라지노기, 우레이도기 또는 글리시딜기를 나타내고, q는 1 내지 10의 정수를 나타냄]

[0117] 본 실시 형태의 접착제 조성물은 응력 완화 및 접착성 향상을 목적으로 고무 성분을 병용할 수도 있다. 고무 성분이란, 그대로의 상태에서 고무 탄성(JIS K6200)을 나타내는 성분 또는 반응에 의해 고무 탄성을 나타내는 성분을 말한다. 고무 성분은 실온(25℃)에서 고형이거나 액상일 수도 있는데, 유동성 향상의 관점에서 액상인 것이 바람직하다. 고무 성분으로서 폴리아디엔 골격을 갖는 화합물이 바람직하다. 고무 성분은 시아노기, 카르복실기, 수산기, (메트)아크릴로일기 또는 모르폴리기를 가질 수도 있다. 또한, 접착성 향상의 관점에서 고극성기인 시아노기, 카르복실기를 축쇄 또는 말단에 포함하는 고무 성분이 바람직하다. 또한, 폴리아디엔 골격을 갖는 화합물이어도 열 가소성을 나타내는 경우에는 (a) 열 가소성 수지로 분류하고, 라디칼 중합성을 나타내는 경우에는 (b) 라디칼 중합성 화합물로 분류한다.

- [0118] 고무 성분으로서 구체적으로는 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 카르복실기 말단 폴리부타디엔, 수산기 말단 폴리부타디엔, 1,2-폴리부타디엔, 카르복실기 말단 1,2-폴리부타디엔, 수산기 말단 1,2-폴리부타디엔, 아크릴 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 수산기 말단 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 카르복실기, 수산기, (메트)아크릴로일기 또는 모르폴린기를 중합체 말단에 함유하는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 카르복실화니트릴 고무, 수산기 말단 폴리(옥시프로필렌), 알콕시실릴기 말단 폴리(옥시프로필렌), 폴리(옥시테트라메틸렌)글리콜, 폴리올레핀글리콜 등을 들 수 있다.
- [0119] 또한, 상기 고극성기를 갖고, 실온에서 액상인 고무 성분으로서 구체적으로는 액상 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 카르복실기, 수산기, (메트)아크릴로일기 또는 모르폴린기를 중합체 말단에 함유하는 액상 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 액상 카르복실화니트릴 고무 등을 들 수 있으며, 극성기인 아크릴로니트릴 함유량은 10 내지 60 질량%가 바람직하다.
- [0120] 이들 고무 성분은 단독으로 이용하는 외에, 2종 이상의 화합물을 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0121] 또한, 본 실시 형태의 접착제 조성물에는 응력 완화 및 접착성 향상을 목적으로 유기 미립자를 첨가할 수도 있다. 유기 미립자의 평균 입경은 0.05 내지 1.0 μm 가 바람직하다. 또한, 유기 미립자가 상술한 고무 성분으로 이루어지는 경우에는 유기 미립자가 아니라 고무 성분으로 분류하고, 유기 미립자가 상술한 (a) 열 가소성 수지로 이루어지는 경우에는 유기 미립자가 아니라 (a) 열 가소성 수지로 분류한다.
- [0122] 유기 미립자로서 구체적으로는 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 카르복실기 말단 폴리부타디엔, 수산기 말단 폴리부타디엔, 1,2-폴리부타디엔, 카르복실기 말단 1,2-폴리부타디엔, 아크릴 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 카르복실기, 수산기, (메트)아크릴로일기 또는 모르폴린기를 중합체 말단에 함유하는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 카르복실화니트릴 고무, 수산기 말단 폴리(옥시프로필렌), 알콕시실릴기 말단 폴리(옥시프로필렌), 폴리(옥시테트라메틸렌)글리콜, 폴리올레핀글리콜(메트)아크릴산알킬-부타디엔-스티렌 공중합체, (메트)아크릴산알킬-실리콘 공중합체 또는 실리콘(메트)-아크릴 공중합체 또는 복합체로 이루어지는 유기 미립자를 들 수 있다.
- [0123] 이들 유기 미립자는 단독으로 이용하는 외에, 2종 이상의 화합물을 병용하여 이용할 수도 있다.
- [0124] 본 실시 형태의 접착제 조성물의 파단 신장은 300 내지 500%인 것이 바람직하고, 300 내지 450%인 것이 보다 바람직하다. 파단 신장이 상기 범위에 있는 것에 의해 충분한 가요성이 부여되어, 유기 기재를 갖는 피착체(폴리이미드, PET, PC, PEN 등)라고 해도, 이들의 변형에 추종할 수 있어, 회로 부재 사이의 접착 강도가 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다. 파단 신장이 300%보다 작으면 충분한 가요성이 부여되지 않아, 피착체의 변형에 추종하기 어려워지는 경향이 있고, 500%보다 크면 가요성이 너무 커서 회로 부재 사이의 접착 강도가 저하되기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0125] 파단 신장은 지방족계 또는 방향족계의 디이소시아네이트와 지방족계의 디올로부터 얻어지는 우레탄(메트)아크릴레이트를 이용함으로써 조정할 수 있다고 생각된다. 예를 들면, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 함유량을 많게 하면 파단 신장이 커지는 경향이 있다. 또한, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량이 커지면 파단 신장도 커지는 경향이 있다. 또한, 열 가소성 수지의 중량 평균 분자량이 크고, 또한 Tg가 낮으면, 파단 신장이 커지는 경향이 있다. 또한, 라디칼 중합성 화합물에 있어서의 상기 우레탄(메트)아크릴레이트가 차지하는 비율이 높은 쪽이 파단 신장이 커지는 경향이 있다. 또한, 고무 성분을 넣은 쪽이 파단 신장이 커지는 경향이 있다. 또한, 유기 미립자나 무기 충전제의 함유량이 적으면 파단 신장이 커지는 경향이 있다.
- [0126] 본 실시 형태의 접착제 조성물에 있어서의 200℃에서의 저장 탄성률은 0.5 내지 5 MPa인 것이 바람직하고, 0.5 내지 3.5 MPa인 것이 보다 바람직하다. 200℃에서의 저장 탄성률이 상기 범위에 있는 것에 의해 충분한 가요성과 가교 밀도를 양립할 수 있어, 접착제 조성물의 피착체와 접착제 조성물 계면의 응력을 완화한다고 생각된다. 그 때문에, 회로 부재 사이의 접착 강도를 향상시키면서, 장시간의 신뢰성 시험 후에도 안정된 성능을 유지할 수 있다. 저장 탄성률이 0.5 MPa보다 작고, 또는 5 MPa보다 크면, 충분한 접속 강도와 양호한 접속 신뢰성을 양립시키기 어려워지는 경향이 있다.
- [0127] 본 실시 형태의 접착제 조성물은 상온에서 액상인 경우에는 페이스트상에서 사용할 수 있다. 실온에서 고체의 경우에는, 가열하여 사용하는 외에, 용매를 사용하여 페이스트화할 수도 있다. 사용할 수 있는 용매로서는, 접착제 조성물 및 첨가제와 반응성이 없고, 또한 충분한 용해성을 나타내는 것이 바람직하고, 산업에서의 비점이 50 내지 150℃인 것이 바람직하다. 비점이 50℃ 미만인 경우, 실온에서 방치하면 휘발할 우려가 많아져, 개방계에서의 사용이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 비점이 150℃를 초과하면, 용매를 휘발시키는 것이 곤란하여,

접착 후의 신뢰성에 악영향을 미치는 경우가 많아지는 경향이 있다.

- [0128] 또한, 본 실시 형태의 접착제 조성물은 필름상으로 하여 이용할 수도 있다. 접착제 조성물에 필요에 따라 용매 등을 가하는 등을 한 용액을, 불소 수지 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 이형지 등의 박리성 기재 상에 도포하거나, 또는 부직포 등의 기재에 상기 용액을 함침시켜 박리성 기재 상에 얹어 놓고, 용매 등을 제거하여 필름으로서 사용할 수 있다. 접착제 조성물을 필름의 형상으로 사용하면 취급성 등의 면에서 한층 편리하다.
- [0129] 본 실시 형태의 접착제 조성물은 가열 및 가압을 병용하여 접착시킬 수 있다. 가열 온도는 100 내지 200℃의 온도가 바람직하다. 압력은 피착체에 손상을 제공하지 않는 범위가 바람직하고, 일반적으로는 0.1 내지 10 MPa가 바람직하다. 이들 가열 및 가압은 0.5초 내지 120초간의 범위에서 행하는 것이 바람직하고, 120 내지 190℃, 3 MPa, 10초의 가열로도 접착시키는 것이 가능하다.
- [0130] 본 실시 형태의 접착제 조성물은 열팽창 계수가 서로 다른 이종의 피착체의 접착제로서 사용할 수 있다. 구체적으로는 이방 도전 접착제, 은 페이스트, 은 필름 등으로 대표되는 회로 접속 재료, CSP용 엘라스토머, CSP용 언더필재, LOC 테이프 등으로 대표되는 반도체 소자 접착 재료로서 사용할 수 있다.
- [0131] (제2 실시 형태)
- [0132] 또한, 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 접착제 조성물은 주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를 접속하기 위한 접착제 조성물로서, (a) 열 가소성 수지, (b) 라디칼 중합성 화합물 및 (c) 라디칼 중합 개시제를 함유하고, (b) 라디칼 중합성 화합물이 우레탄(메트)아크릴레이트를 함유하고, 과단 신장이 300 내지 500%인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0133] 상기 제2 실시 형태에 따른 접착제 조성물은 상기 각 성분을 함유하고, (b) 라디칼 중합성 화합물이 우레탄(메트)아크릴레이트를 함유하고, 과단 신장이 300 내지 500%인 것에 의해 접착제 조성물에 충분한 가요성이 부여되어, 피착체(폴리이미드, PET, PC, PEN 등)의 변형에 추종할 수 있기 때문에, 회로 부재 사이의 접착 강도가 향상하여, 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다. 상기 접착제 조성물의 과단 신장은 300 내지 450%인 것이 보다 바람직하다.
- [0134] 상기 제2 실시 형태에 따른 접착제 조성물에 있어서, (a) 열 가소성 수지 및 (c) 라디칼 중합 개시제에 대해서는, 상기 제1 실시 형태에 따른 접착제 조성물과 동일한 것이 이용된다. 또한, (b) 라디칼 중합성 화합물은 함유하는 우레탄(메트)아크릴레이트의 임계 표면 장력이 특별히 한정되지 않는 점에서 상이한데, 제1 실시 형태에 따른 접착제 조성물과 마찬가지로, 함유하는 우레탄(메트)아크릴레이트의 임계 표면 장력은 바람직하게는 20 내지 40 mN/m이고, 보다 바람직하게는 20 내지 35 mN/m이고, 더욱 바람직하게는 20 내지 33 mN/m이다. 또한, 200℃에서의 저장 탄성률에 대해서도, 상기 제1 실시 형태에 따른 접착제 조성물과 마찬가지로, 0.5 내지 5 MPa인 것이 바람직하고, 0.5 내지 3.5 MPa인 것이 보다 바람직하다.
- [0135] 상기 제2 실시 형태에 따른 접착제 조성물은 제1 실시 형태에 따른 접착제 조성물과 마찬가지로, (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물을 포함함으로써, 접착제 조성물의 금속 기재에의 접착성을 향상시키는 것이 가능하게 된다. 또한, 금속이나 ITO, IZO 등으로 구성되는 접속 단자를 갖는 회로 부재에 대한 우수한 접착 강도를 얻을 수 있다.
- [0136] 또한, 상기 제2 실시 형태에 따른 접착제 조성물에는 제1 실시 형태에 따른 접착제 조성물과 마찬가지로, (e) 도전성 입자나 안정화제, 커플링제, 접착 보조제, 고무 성분 및 유기 미립자를 첨가할 수 있다.
- [0137] 상기 제2 실시 형태에 따른 접착제 조성물은 (a) 열 가소성 수지, (b) 라디칼 중합성 화합물 및 (c) 라디칼 중합 개시제에 대해서 제1 실시 형태에 따른 접착제 조성물과 동일한 범위의 함유량을 갖는 것이 바람직하다. 또한, (d) 인산기를 갖는 비닐 화합물이나 (e) 도전성 입자, 안정화제, 커플링제, 접착 보조제, 고무 성분 및 유기 미립자를 함유하는 경우, 이들에 대해서도, 제1 실시 형태에 따른 접착제 조성물과 동일한 범위의 함유량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0138] 본 발명의 제1 실시 형태 또는 제2 실시 형태에 따른 접착제 조성물은 주면 상에 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 주면 상에 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를 접속하기 위한 접착제 조성물로서 이용된다. 여기서, 상기 제1 회로 부재 및/또는 상기 제2 회로 부재는 바람직하게는 유리 전이 온도가 200℃ 이하인 열 가소성 수지를 포함하는 기재로 구성되고, 상기 제1 접속 단자 및/또는 상기 제2 접속 단자는 바람직하게는 ITO 및/또는 IZO로 구성된다. 유리 전이 온도가 200℃ 이하인 열 가소성 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를

들면 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트 등을 들 수 있다.

- [0139] 다음으로, 상술한 본 실시 형태의 접착제 조성물을 이용한 회로 부재의 접속 구조체에 대해서 설명한다. 도 1은 (e) 도전성 입자를 함유하지 않은 본 실시 형태의 접착제 조성물을 이용한, 회로 부재의 접속 구조체의 일 실시 형태를 도시하는 모식 단면도이다. 도 2는 도 1에 도시하는 회로 부재의 접속 구조체를 제작하기 전의, 제1 회로 부재, 제2 회로 부재 및 접착제 조성물(도전성 입자를 함유하지 않음)을 도시하는 모식 단면도이다.
- [0140] 도 1에 도시하는 회로 부재의 접속 구조체 (100)은 제1 회로 기관 (31)의 주면 (31a) 상에 제1 접속 단자 (32)를 갖는 제1 회로 부재 (30)과, 제2 회로 기관 (41)의 주면 (41a) 상에 제2 접속 단자 (42)를 갖는 제2 회로 부재 (40)과, 제1 접속 단자 (32)와 제2 접속 단자 (42)가 대향하도록 제1 회로 기관 (31)의 주면 (31a)와 제2 회로 기관 (41)의 주면 (41a)를 접속하는 접속 부재 (10C)를 구비한다. 제1 접속 단자 (32)와 제2 접속 단자 (42)는 서로 접함으로써 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 접속 부재 (10C)는 본 실시 형태의 접착제 조성물 (10)의 경화물로 이루어진다.
- [0141] 도 1에 도시하는 회로 부재의 접속 구조체 (100)은 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.
- [0142] 우선, 도 2에 도시된 바와 같이, 제1 회로 부재 (30), 제2 회로 부재 (40) 및 필름상으로 성형한 접착제 조성물 (10)을 준비한다. 다음으로, 접착제 조성물 (10)을 제2 회로 부재 (40)에 있어서의 제2 접속 단자 (42)가 형성되어 있는 주면 (41a)에 싣고, 또한 접착제 조성물 (10) 상에 제1 접속 단자 (32)가 제2 접속 단자 (42)와 대향하도록 제1 회로 부재 (30)을 싣는다. 계속해서, 제1 회로 부재 (30) 및 제2 회로 부재 (40)을 통해 접착제 조성물 (10)을 가열하면서 이것을 경화시키고, 동시에 주면 (31a), (41a)에 수직인 방향으로 가압하여, 제1 및 제2 회로 부재(30), (40)의 사이에 접속 부재 (10C)를 형성시켜, 도 1의 회로 부재의 접속 구조체 (100)을 얻는다.
- [0143] 도 3은 (e) 도전성 입자를 함유하는 본 실시 형태의 접착제 조성물을 이용한, 회로 부재의 접속 구조체의 일 실시 형태를 도시하는 모식 단면도이다. 도 4는 도 3에 도시하는 회로 부재의 접속 구조체를 제작하기 전의, 제1 회로 부재, 제2 회로 부재 및 접착제 조성물(도전성 입자를 함유함)을 도시하는 모식 단면도이다.
- [0144] 도 3에 도시하는 회로 부재의 접속 구조체 (200)은 제1 회로 기관 (31)의 주면 (31a) 상에 제1 접속 단자 (32)를 갖는 제1 회로 부재 (30)과, 제2 회로 기관 (41)의 주면 (41a) 상에 제2 접속 단자 (42)를 갖는 제2 회로 부재 (40)과, 제1 접속 단자 (32)와 제2 접속 단자 (42)가 대향하도록 제1 회로 기관 (31)의 주면 (31a)와 제2 회로 기관 (41)의 주면 (41a)를 접속하는 접속 부재 (20C)를 구비한다. 또한, 접속 부재 (20C)는 접착제 조성물의 도전성 입자 이외의 성분 (21) 중에 도전성 입자 (22)가 분산한 접착제 조성물 (20)의 경화물(즉, 접착제 조성물의 도전성 입자 이외의 성분의 경화물 (21C) 중에 도전성 입자 (22)가 분산한 것)이고, 대향하는 제1 접속 단자 (32)와 제2 접속 단자 (42) 사이에서, 도전성 입자 (22)가 양 접속 단자에 접함으로써, 도전성 입자 (22)를 통해 양 접속 단자가 전기적으로 접속되어 있다.
- [0145] 도 3에 도시하는 회로 부재의 접속 구조체 (200)은 예를 들면, 도 4에 도시된 바와 같이, 제1 회로 부재 (30), 제2 회로 부재 (40) 및 필름상으로 성형한 접착제 조성물 (20)을 준비하여, 상기한 회로 부재의 접속 구조체 (100)을 얻는 것과 동일한 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0146] 여기서, 제1 회로 부재 (30) 및 제2 회로 부재 (40) 중의 적어도 한쪽은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 유리 전이 온도가 200℃ 이하인 열 가소성 수지를 함유하는 기재로 구성되는 것이 바람직하다. 즉, 제1 회로 기관 (31) 및 제2 회로 기관 (41) 중의 적어도 한쪽은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 유리 전이 온도가 200℃ 이하인 열 가소성 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 제1 회로 부재 (30) 및 제2 회로 부재 (40) 중의 적어도 한쪽이 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 기재로 구성되어 있는 회로 부재이면, 접착제 조성물과의 습윤성이 향상하여 접착 강도가 보다 향상된다. 그 때문에, 이러한 회로 부재의 접속 구조체는 보다 우수한 접속 신뢰성을 얻을 수 있다.
- [0147] 또한, 제1 회로 부재 (30) 및 제2 회로 부재 (40) 중의 한쪽 또는 양쪽은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 유리 전이 온도가 200℃ 이하인 열 가소성 수지를 함유하지 않은 기재로 구성되어 있을 수도 있다. 그와 같은 회로 부재를 형성하는 기재로서는, 반도체, 유리, 세라믹 등의 무기물로 이루어지는 기재, 폴리이미드 등의 유기물로 이루어지는 기재, 유리/에폭시 등의 무기물과 유기물을 조합한 기재 등을 사용할 수 있다.

- [0148] 또한, 제1 접속 단자 (32) 및 제2 접속 단자 (42) 중의 적어도 한쪽은 ITO 및 IZO로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종으로 구성되는 것이 바람직하다. ITO 및 IZO는 에칭이 용이하고 패턴 가공성이 우수하기 때문에 접속 단자로서 바람직하다. 그리고, 본 실시 형태의 접착제 조성물을 이용함으로써 ITO 및/또는 IZO로 구성된 접속 단자의 부식을 충분히 억제할 수 있다.
- [0149] 또한, 제1 접속 단자 (32) 및 제2 접속 단자 (42) 중의 한쪽 또는 양쪽은 ITO 및 IZO 이외의 재료로 구성되어 있을 수도 있다. 그와 같은 접속 단자로서는, 구리, 은, 알루미늄, 금, 팔라듐, 니켈 및 이들의 합금 등의 금속으로 이루어지는 접속 단자를 사용할 수 있다.
- [0150] 또한, 접속 부재로서 이용되는 본 실시 형태의 접착제 조성물은 완전 경화(소정 경화 조건으로 달성할 수 있는 최고도의 경화)하고 있을 필요는 없고, 상기 특성을 발생시키는 한에 있어서 부분 경화의 상태일 수도 있다.
- [0151] [실시예]
- [0152] 이하에, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0153] <열 가소성 수지>
- [0154] (폴리에스테르우레탄의 준비)
- [0155] 폴리에스테르우레탄 수지(도요보 가부시끼가이샤 제조, UR-8200(상품명))은 수지분 30 질량%의 메틸에틸케톤과 톨루엔의 1:1 혼합 용매 용해품을 이용하였다.
- [0156] (페녹시 수지의 준비)
- [0157] 페녹시 수지(도토 가세이 가부시끼가이샤 제조, YP-50(상품명))은 수지 40 질량부를, 메틸에틸케톤 60 질량부에 용해하여 고형분 40 질량%의 용액으로 하였다.
- [0158] (에틸렌-아세트산비닐 공중합체의 준비)
- [0159] 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(미쓰이듀퉁 폴리케미컬즈 제조, EV40W(상품명))는 수지분 30 질량%의 톨루엔 용해품을 이용하였다.
- [0160] <라디칼 중합성 화합물>
- [0161] (우레탄아크릴레이트(UA1)의 합성)
- [0162] 교반기, 온도계, 염화칼슘 건조관을 구비한 환류 냉각관, 질소 가스 도입관을 구비한 반응 용기에 2-히드록시에틸아크릴레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 238 질량부(2.05몰), 히드로퀴논모노메틸에테르(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 0.53 질량부, 수 평균 분자량 1000의 폴리(1,6-헥산디올카보네이트)(상품명: 듀라놀 T5652, 아사히 가세이 케미컬즈 가부시끼가이샤 제조) 2000 질량부(2.00몰), 디부틸주석디라우레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 5.53 질량부를 투입하였다. 충분히 질소 가스를 도입한 후, 70 내지 75℃로 가열하고, 수소 첨가 디페닐메탄다이소시아네이트(상품명: VESTANAT H₁₂MD, 테구사사 제조) 787 질량부(3.00몰)를 3시간에 균일하게 적하하여 반응시켰다. 적하 완료 후 11시간 반응시키고, IR 측정에 의해 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하여 우레탄아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 우레탄아크릴레이트(UA1)의 임계 표면 장력은 24 mN/m, 중량 평균 분자량이 13500, 점도 2500 Pa·s였다.
- [0163] (우레탄아크릴레이트(UA2)의 합성)
- [0164] 교반기, 온도계, 염화칼슘 건조관을 구비한 환류 냉각관, 질소 가스 도입관을 구비한 반응 용기에 2-히드록시에틸아크릴레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 238 질량부(2.05몰), 히드로퀴논모노메틸에테르(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 0.53 질량부, 수 평균 분자량 1000의 폴리(1,6-헥산디올카보네이트)(상품명: 듀라놀 T5652, 아사히 가세이 케미컬즈 가부시끼가이샤 제조) 1000 질량부(2.00몰), 디부틸주석디라우레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 5.53 질량부를 투입하였다. 충분히 질소 가스를 도입한 후, 70 내지 75℃로 가열하고, 수소 첨가 디페닐메탄다이소시아네이트(상품명: VESTANAT H₁₂MD, 테구사사 제조) 787 질량부(3.00몰)를 3시간에 균일하게 적하하여 반응시켰다. 적하 완료 후 13시간 반응시키고, IR 측정에 의해 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하여 우레탄아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 우레탄아크릴레이트(UA2)의 임계 표면 장력은 23 mN/m, 중량 평균 분자량이 15500, 점도 4100 Pa·s였다.
- [0165] (우레탄아크릴레이트(UA3)의 합성)

- [0166] 교반기, 온도계, 염화칼슘 건조관을 구비한 환류 냉각관, 질소 가스 도입관을 구비한 반응 용기에 2-히드록시에틸아크릴레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 238 질량부(2.05몰), 히드로퀴논모노메틸에테르(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 0.53 질량부, 수 평균 분자량 2000의 폴리카프로락톤디올(상품명: 플라셀 220, 다이셀 가가꾸고교 가부시끼가이샤 제조) 4000 질량부(2.00몰), 디부틸주석디라우레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 5.53 질량부를 투입하였다. 충분히 질소 가스를 도입한 후, 70 내지 75℃로 가열하고, 이소포론디이소시아네이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 666 질량부(3.00몰)를 3시간에 균일하게 적하하여 반응시켰다. 적하 완료 후 12 시간 반응시키고, IR 측정에 의해 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하여 우레탄아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 우레탄아크릴레이트(UA3)의 임계 표면 장력은 27 mN/m, 중량 평균 분자량은 13800, 점도 650 Pa·s였다.
- [0167] (우레탄아크릴레이트(UA4)의 합성)
- [0168] 교반기, 온도계, 염화칼슘 건조관을 구비한 환류 냉각관, 질소 가스 도입관을 구비한 반응 용기에 3-메틸-1,5-펜탄디올 1650 질량부(14몰)과 세박산 2023 질량부(10몰)을 반응기에 투입하고, 상압하, 충분히 질소 가스를 도입한 후, 약 170℃에서 생성되는 물을 계 밖으로 증류 제거하면서 에스테르화 반응을 행하였다. 폴리에스테르의 산가가 0.3 mgKOH/g 이하가 된 시점에서 진공 펌프에 의해 서서히 진공도를 높여서 반응을 완결시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리에스테르디올은 수 평균 분자량 1000을 갖고 있었다.
- [0169] 또한 교반기, 온도계, 염화칼슘 건조관을 구비한 환류 냉각관, 질소 가스 도입관을 구비한 반응 용기에 2-히드록시에틸아크릴레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 238 질량부(2.05몰), 히드로퀴논모노메틸에테르(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 0.53 질량부, 상기에서 얻어진 폴리에스테르디올을 2000 질량부(2.00몰), 디부틸주석디라우레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 5.53 질량부를 투입하였다. 충분히 질소 가스를 도입한 후, 70 내지 75℃로 가열하고, 이소포론디이소시아네이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 666 질량부(3.00몰)를 3시간에 균일하게 적하하여 반응시켰다. 적하 완료 후 약 15시간 반응시키고, IR 측정에 의해 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하여 우레탄아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 우레탄아크릴레이트(UA4)의 임계 표면 장력은 43 mN/m, 중량 평균 분자량이 18500, 점도 4800 Pa·s였다.
- [0170] (우레탄아크릴레이트(UA5)의 합성)
- [0171] 교반기, 온도계, 염화칼슘 건조관을 구비한 환류 냉각관, 질소 가스 도입관을 구비한 반응 용기에 2-히드록시에틸아크릴레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 238 질량부(2.05몰), 히드로퀴논모노메틸에테르(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 0.53 질량부, 수 평균 분자량 1000의 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(상품명: 호도가야 가가꾸고교 가부시끼가이샤 제조, TG1000) 2000 질량부(2.00몰), 디부틸주석디라우레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 5.53 질량부를 투입하였다. 충분히 질소 가스를 도입한 후, 70 내지 75℃로 가열하고, 이소포론디이소시아네이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 666 질량부(3.00몰)를 3시간에 균일하게 적하하여 반응시켰다. 적하 완료 후 13시간 반응시켰다. IR 측정에 의해 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하여 우레탄아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 우레탄아크릴레이트(UA5)의 임계 표면 장력은 17 mN/m, 중량 평균 분자량이 14500, 점도 2900 Pa·s였다.
- [0172] (우레탄아크릴레이트(UA6)의 합성)
- [0173] 교반기, 온도계, 염화칼슘 건조관을 구비한 환류 냉각관, 질소 가스 도입관을 구비한 반응 용기에 3-메틸-1,5-펜탄디올 1650 질량부(14몰)과 세박산 2023 질량부(10몰)을 반응기에 투입하고, 상압하, 충분히 질소 가스를 도입한 후, 약 170℃에서 생성되는 물을 계 밖으로 증류 제거하면서 에스테르화 반응을 행하였다. 폴리에스테르의 산가가 0.3 mgKOH/g 이하가 된 시점에서 진공 펌프에 의해 서서히 진공도를 높여서 반응을 완결시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리에스테르디올은 수 평균 분자량 1000을 갖고 있었다.
- [0174] 또한, 교반기, 온도계, 염화칼슘 건조관을 구비한 환류 냉각관, 질소 가스 도입관을 구비한 반응 용기에 2-히드록시에틸아크릴레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 238 질량부(2.05몰), 히드로퀴논모노메틸에테르(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 0.53 질량부, 상기에서 얻어진 폴리에스테르디올을 2500 질량부(2.50몰), 디부틸주석디라우레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 5.53 질량부를 투입하였다. 충분히 질소 가스를 도입한 후, 70 내지 75℃로 가열하고, 이소포론디이소시아네이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 666 질량부(3.00몰)를 3시간에 균일하게 적하하여 반응시켰다. 적하 완료 후 약 17시간 반응시키고, IR 측정에 의해 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하여 우레탄아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 우레탄아크릴레이트(UA6)의 임계 표면 장력은 41 mN/m, 중량 평균 분자량이 23500, 점도 6800 Pa·s였다.

- [0175] (우레탄아크릴레이트(UA7)의 합성)
- [0176] 교반기, 온도계, 염화칼슘 건조관을 구비한 환류 냉각관, 질소 가스 도입관을 구비한 반응 용기에 2-히드록시에틸아크릴레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 238 질량부(2.05몰), 히드로퀴논모노메틸에테르(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 0.53 질량부, 수 평균 분자량 1000의 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(상품명: 호도가야 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조, TG1000) 2500 질량부(2.50몰), 디부틸주석디라우레이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 5.53 질량부를 투입하였다. 충분히 질소 가스를 도입한 후, 70 내지 75℃로 가열하고, 이소포론디아소시아네이트(알드리치 가부시끼가이샤 제조) 666 질량부(3.00몰)를 3시간에 균일하게 적하하여 반응시켰다. 적하 완료 후 15시간 반응시켰다. IR 측정에 의해 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하여 우레탄아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 우레탄아크릴레이트(UA7)의 임계 표면 장력은 16 mN/m, 중량 평균 분자량이 20400, 점도 3500 Pa·s였다.
- [0177] (이소시아누르산 변성 2관능 아크릴레이트(M-215)의 준비)
- [0178] 이소시아누르산 변성 2관능 아크릴레이트(도아 고세이 가부시끼가이샤 제조, M-215(상품명))를 준비하였다.
- [0179] (인산기를 갖는 비닐 화합물(P-2M)의 준비)
- [0180] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸포스페이트(상품명: 라이트에스테르 P-2M, 교에이샤 가가꾸 가부시끼가이샤 제조)를 준비하였다.
- [0181] <라디칼 중합 개시제>
- [0182] 라디칼 중합 개시제로서 디벤조일퍼옥시드(상품명: 나이퍼 BW, 니찌유 가부시끼가이샤 제조)를 준비하였다.
- [0183] <도전성 입자>
- [0184] (도전성 입자의 제작)
- [0185] 폴리스티렌을 핵으로 하는 입자의 표면에 두께 0.2 μm의 니켈층을 설치하고, 이 니켈층의 외측에 두께 0.02 μm의 금층을 설치하여, 평균 입경 10 μm, 비중 2.5의 도전성 입자를 제작하였다.
- [0186] [실시에 1 내지 12 및 비교예 1 내지 5]
- [0187] 고형 질량비로 표 2에 나타난 바와 같이 열 가소성 수지, 라디칼 중합성 화합물 및 라디칼 중합 개시제를 배합하고, 또한 도전성 입자를 1.5 부피% 배합 분산시켜 접착제 조성물을 얻었다. 얻어진 접착제 조성물을 도공 장치를 이용하여 두께 80 μm의 불소 수지 필름 상에 도포하고, 70℃, 10분의 열풍 건조에 의해서 접착제층의 두께가 20 μm인 필름상 접착제 조성물을 얻었다.

표 2

	UR 8200	YP- 50	EV 40W	UA1	UA2	UA3	UA4	UA5	UA6	UA7	M- 215	P- 2M	나이퍼 BW
				24m N/m	23m N/m	27m N/m	43m N/m	17m N/m	41m N/m	16m N/m			
실시에 1	45	--	5	40	--	--	--	--	--	--	10	3	5
실시에 2	45	--	5	40	--	--	--	--	--	--	10	3	5
실시에 3	45	--	5	--	40	--	--	--	--	--	10	3	5
실시에 4	45	--	5	50	--	--	--	--	--	--	--	3	5
실시에 5	45	--	5	--	50	--	--	--	--	--	--	3	5
실시에 6	--	50	--	50	--	--	--	--	--	--	--	3	5
실시에 7	--	50	--	50	--	--	--	--	--	--	--	3	5
실시에 8	45	--	5	--	--	--	40	--	--	--	10	3	5
실시에 9	45	--	5	--	--	--	--	40	--	--	10	3	5
실시에 10	45	--	5	--	--	--	--	50	--	--	--	3	5
실시에 11	--	50	--	--	--	--	50	--	--	--	--	3	5
실시에 12	--	50	--	--	--	--	--	50	--	--	--	3	5
비교예 1	45	--	5	--	--	--	50	--	--	--	--	3	5
비교예 2	45	--	5	--	--	--	20	--	--	--	30	3	5
비교예 3	45	--	5	--	--	--	--	20	--	--	30	3	5
비교예 4	45	--	5	--	--	--	--	--	50	--	--	3	5
비교예 5	45	--	5	--	--	--	--	--	--	50	--	3	5

- [0188]
- [0189] [파단 신장, 저장 탄성률, 접속 저항, 접착 강도의 측정]
- [0190] 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 5의 필름상 접착제 조성물을 폴리이미드 필름 상에 라인폭 25 μm, 피치 50 μm, 두께 8 μm의 구리 회로를 500개 갖는 플렉시블 회로판(FPC)와, 0.2 μm의 ITO의 박층을 형성한 유리(두께 1.1 mm, 표면 저항 20 Ω/□)와의 사이에 개재시켰다. 이것을, 열압착 장치(가열 방식: 콘스탄트히트형, 도레이 엔지니어링사 제조)를 이용하여, 160℃, 3 MPa에서 10초간 가열 가압하여 폭 2 mm에 걸쳐서 접속하여 접속체

를 제작하였다. 이 접속체의 인접 회로 사이의 저항값을, 접착 직후와, 85℃, 85% RH의 고온 고습조 중에 240시간 보유한 후(시험 후)에 멀티미터로 측정하였다. 저항값은 인접 회로 사이의 저항 37점의 평균으로 나타내었다.

[0191] 또한, 각각의 접속체의 접착 강도를 JIS-Z0237에 준하여 90도 박리법으로 측정하여 평가하였다. 여기서, 접착 강도의 측정 장치는 도요 볼드윈 가부시끼가이샤 제조의 텐실론 UTM-4(박리 속도 50 mm/분, 25℃)를 사용하였다.

[0192] 또한, 필름상 접착제 조성물의 파단 신장은 필름상의 접착제 조성물을 180℃, 1시간 가열 경화하고, 얻어진 시료를 인스트론사 제조의 재료 시험기 「마이크로테스터 5548」(인장 속도 50 mm/분, 25℃)으로 측정하였다. 또한, 필름상 접착제 조성물의 저장 탄성률은 필름상의 접착제 조성물을 180℃, 1시간 가열 경화하고, 얻어진 시료를 TA 인스트루먼트사 제조의 점탄성 분석기 「RSA-3」(승온 속도 5℃/분, 주파수 10 Hz, 측정 온도 -150 내지 300℃)로 측정하였다. 이상과 같이 하여 행한 필름상 접착제 조성물의 파단 신장, 저장 탄성률, 접속 저항 및 접착 강도의 측정의 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	파단 신장 (%)	저장 탄성률 (MPa)	접속 저항(Ω)		접착 강도(N/m)	
			접착 직후	240시간 후	접착 직후	240시간 후
실시예 1	360	3.1	1.2	2.1	660	600
실시예 2	400	2.7	1.4	2.4	700	680
실시예 3	380	2.3	1.3	2.3	690	650
실시예 4	430	1.3	1.3	2.5	660	620
실시예 5	430	1.7	1.5	2.6	730	690
실시예 6	400	0.7	1.6	2.5	680	630
실시예 7	410	1.8	1.5	2.6	650	610
실시예 8	490	1.0	1.5	2.8	490	290
실시예 9	320	2.3	1.6	2.8	380	290
실시예 10	330	2.5	1.4	2.5	500	300
실시예 11	420	0.4	1.6	2.6	350	250
실시예 12	320	2.4	1.7	3.9	430	240
비교예 1	550	0.3	1.5	2.4	460	290
비교예 2	110	11.5	1.5	2.6	300	260
비교예 3	90	9.5	1.4	2.0	260	220
비교예 4	570	0.2	3.7	17.5	520	350
비교예 5	520	0.3	3.2	15.3	400	290

[0193] 실시예 1 내지 7에서 얻어진 접착제 조성물은 (a), (b), (c) 및 (d) 성분을 함유하고, (b) 성분으로서 특정 범위의 임계 표면 장력을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 접착제 조성물을 사용함으로써 특정 범위 밖의 임계 표면 장력을 포함하는 접착제 조성물을 사용한 실시예 8 내지 12나 비교예 1 내지 5보다도, 가열 온도 160℃에서, 접착 직후 및 85℃, 85% RH의 고온 고습조 중에 240시간 보유한 후(시험 후)에, 약 2.6 Ω 이하의 양호한 접속 저항 및 600 N/m 이상의 양호한 접착 강도를 나타내었다. 또한, 필름상 접착제 조성물의 파단 신장 및 저장 탄성률도 양호한 값을 나타내었다.

[0195] 한편, 비교예 1 내지 5에서 얻어진 접착제 조성물은 접착 직후 및 85℃, 85% RH의 고온 고습조 중에 240시간 보유한 후(시험 후)에 낮은 접착 강도를 나타내었다. 또한, 비교예 4 및 5에서 얻어진 접착제 조성물은 85℃, 85% RH의 고온 고습조 중에 240시간 보유한 후(시험 후)의 접속 저항이 높고, 접착 강도도 낮게 되었다. 또한, 필름상 접착제 조성물의 파단 신장 또는 저장 탄성률에 대해서는 양호한 값을 나타내는 것도 있었지만, 비교예 2 및 3은 파단 신장이 양호한 범위보다도 작고, 비교예 4 및 5는 파단 신장이 양호한 범위보다도 큰 값을 나타내었다. 또한, 비교예 2 및 3은 저장 탄성률에 대해서도 양호한 범위보다도 큰 값을 나타내었다.

[0196] 또한, 실시예 8 내지 12에서 얻어진 접착제 조성물은 (a), (b) 및 (c) 성분을 함유하고, (b) 성분으로서 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하고, 특정 범위의 파단 신장을 갖는 접착제 조성물을 사용함으로써 파단 신장이 범위 밖인 비교예 2 내지 5보다도 접속 저항과 접착 강도의 균형이 좋았다. 이것으로부터, 접착제 조성물의 파단 신장을 특정 범위로 함으로써, 만일 특정 범위의 임계 표면 장력을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트를 사용하지 않더라도, 접착제 조성물에 가요성을 부여할 수 있어, 균형이 좋은 특성을 얻을 수 있었다고 생각된다.

[0197] 또한, 실시예 1, 2, 4, 5 및 10 및 비교예 5의 필름상 접착제 조성물을 폴리이미드 필름 상에 라인폭 150 μm, 피치 300 μm, 두께 18 μm의 구리 회로를 80개 갖는 FPC와, PET 필름(두께 0.1 mm, Tg 120℃), PC 필름(두께 0.1 mm, Tg 150℃) 및 PEN 필름(두께 0.1 mm, Tg 160℃) 필름 상에 라인폭 150 μm, 피치 300 μm, 두께 10 μm의 Ag 페이스트 회로를 형성한 기관과의 사이에 개재시켰다. 이들을, 각각 열압착 장치(가열 방식: 콘스탄트히트형, 도레이 엔지니어링사 제조)를 이용하여, 150℃, 2 MPa에서 10초간 가열 가압하여 폭 2 mm 내로 압착하여 접속체를 제작하였다.

[0198] 또한, 각각의 접속체의 접착 강도는 상기 방법과 동일하게 측정하였다. 이상과 같이 하여 행한 필름상 접착제 조성물의 접착 강도의 측정 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

	기재	접착 강도 (N/m)	
		접착 직후	240시간 후
실시에 13 (접착제 조성물: 실시에 1)	PET	600	590
	PC	580	570
	PEN	570	550
실시에 14 (접착제 조성물: 실시에 2)	PET	610	600
	PC	590	580
	PEN	580	570
실시에 15 (접착제 조성물: 실시에 4)	PET	650	610
	PC	600	580
	PEN	580	570
실시에 16 (접착제 조성물: 실시에 5)	PET	620	610
	PC	610	580
	PEN	600	560
실시에 17 (접착제 조성물: 실시에 10)	PET	400	320
	PC	350	290
	PEN	290	270
비교예 6 (접착제 조성물: 비교예 5)	PET	350	290
	PC	270	230
	PEN	260	240

[0199]

[0200] 실시에 13 내지 16에서 얻어진 접착제 조성물은 어느 쪽의 기재에 대해서도 가열 온도 150℃에서, 접착 직후 및 85℃, 85% RH의 고온 고습조 중에 240시간 보유한 후(시험 후)에, 560 N/m 이상의 양호한 접착 강도를 나타내었다. 이에 비하여 비교예 6에서는, 접착 직후 및 85℃, 85% RH의 고온 고습조 중에 240시간 보유한 후(시험 후)에는 접착 강도가 낮아졌다. 또한, 실시에 17은 실시에 13 내지 16 정도는 아니지만, 비교예 6보다는 접착 강도의 개선이 보였다.

산업상 이용가능성

[0201] 본 발명에 따르면 저온의 경화 조건에서도 우수한 접착 강도를 얻을 수 있고, 장시간의 신뢰성 시험(고온 고습 시험) 후에 있어서도 안정된 성능(접착 강도나 접속 저항)을 유지할 수 있는 접착제 조성물, 그것을 이용한 회로 부재의 접속 구조체, 접속 구조체의 제조 방법 및 접착제 조성물의 용도를 제공할 수 있다.

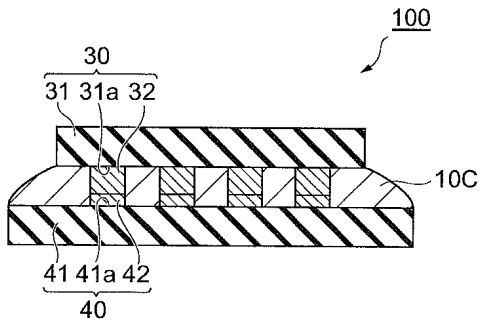
부호의 설명

[0202]

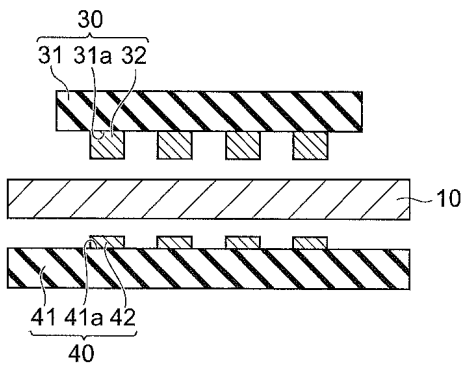
- 10, 20: 접착제 조성물
- 10C, 20C: 접속 부재
- 21: 도전성 입자를 포함하지 않는 접착제 조성물
- 22: 도전성 입자
- 21C: 도전성 입자를 포함하지 않는 접착제 조성물의 경화물
- 30: 제1 회로 부재
- 31: 제1 회로 기관
- 31a: 주면
- 32: 제1 접속 단자
- 40: 제2 회로 부재
- 41: 제2 회로 기관
- 41a: 주면
- 42: 제2 접속 단자
- 100, 200: 회로 부재의 접속 구조체

도면

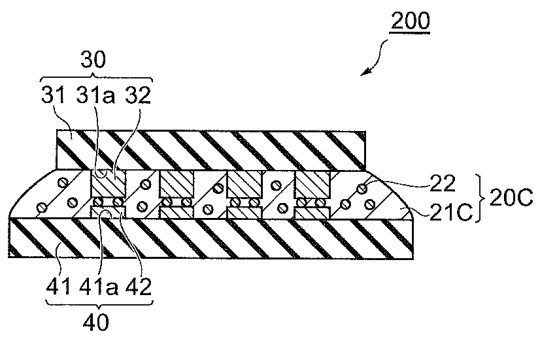
도면1



도면2



도면3



도면4

