



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109609073 A

(43)申请公布日 2019.04.12

(21)申请号 201811479821.2

C09J 175/08(2006.01)

(22)申请日 2014.10.15

C09J 175/14(2006.01)

(30)优先权数据

2013-215763 2013.10.16 JP

C09J 11/06(2006.01)

(62)分案原申请数据

201410546529.3 2014.10.15

C09J 9/02(2006.01)

(71)申请人 日立化成株式会社

C09J 7/25(2018.01)

地址 日本东京都

(72)发明人 工藤直 藤绳贡 伊藤彰浩

森尻智树

(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 陈彦 王未东

(51)Int.Cl.

C09J 171/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

粘接剂组合物和连接体

(57)摘要

本发明提供一种粘接剂组合物和连接体。所述粘接剂组合物含有：(a)热塑性树脂、(b)自由基聚合性化合物、(c)自由基聚合引发剂、和(d)分子内具有6个以上的硫醇基的硫醇化合物。

1. 一种粘接剂组合物, 其含有:
 - (a) 热塑性树脂、
 - (b) 自由基聚合性化合物、
 - (c) 自由基聚合引发剂、和
 - (d) 分子内具有6个以上的硫醇基的硫醇化合物。
2. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物, 所述硫醇基的至少一个为伯硫醇基。
3. 根据权利要求1或2所述的粘接剂组合物, 所述硫醇化合物的含量相对于所述(a)热塑性树脂和(b)自由基聚合性化合物的总量100质量份为1.5~16质量份。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物, 进一步含有(e)导电性粒子。
5. 根据权利要求4所述的粘接剂组合物, 具有各向异性导电性。
6. 一种膜状粘接剂, 将权利要求1~5中任一项所述的粘接剂组合物形成为膜状而成。
7. 一种电路连接材料, 其含有权利要求1~5中任一项所述的粘接剂组合物,
所述电路连接材料用于将具有电路电极的电路构件彼此以各电路构件所具有的电路电极彼此电连接的方式进行粘接。
8. 一种膜状电路连接材料, 其含有权利要求6所述的膜状粘接剂,
所述膜状电路连接材料用于将具有电路电极的电路构件彼此以各电路构件所具有的电路电极彼此电连接的方式进行粘接。
9. 权利要求1~5中任一项所述的粘接剂组合物或权利要求6所述的膜状粘接剂的、用于将具有电路电极的电路构件彼此以各电路构件所具有的电路电极彼此电连接的方式进行粘接的应用。
10. 权利要求1~5中任一项所述的粘接剂组合物或权利要求6所述的膜状粘接剂的、用于制造电路连接材料的应用。
11. 一种连接体, 其具备:
在第一电路基板的主面上形成有第一电路电极的第一电路构件、
在第二电路基板的主面上形成有第二电路电极, 以所述第二电路电极与所述第一电路电极相对的方式配置的第二电路构件、和
设于所述第一电路构件与所述第二电路构件之间, 将所述第一电路构件与所述第二电路构件电连接的连接构件,
所述连接构件为权利要求1~5中任一项所述的粘接剂组合物的固化物。

粘接剂组合物和连接体

[0001] 本申请是申请日为2014年10月15日,申请号为201410546529.3,发明名称为《粘接剂组合物和连接体》的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及粘接剂组合物和连接体。

背景技术

[0003] 在半导体元件或液晶显示元件中,为了使元件中的各种构件连接,一直以来使用各种粘接剂组合物作为电路连接材料。对于该粘接剂组合物,以粘接性为首,还要求耐热性、高温高湿状态下的可靠性等多种特性。

[0004] 关于进行粘接的被粘接体,具有像印刷配线板、聚酰亚胺膜等有机材料、铜、铝等金属、ITO、SiN、SiO₂等金属化合物那样由各种材料形成的多样表面。因此,粘接剂组合物根据各被粘接体来设计。

[0005] 作为半导体元件或液晶显示元件用的粘接剂组合物,已知包含显示高粘接性且高可靠的环氧树脂等热固性树脂的热固性树脂组合物(例如,参照专利文献1.)。该粘接剂组合物通常含有环氧树脂、与环氧树脂反应的酚醛树脂等固化剂、和促进环氧树脂与固化剂的反应的热潜在性催化剂。其中,热潜在性催化剂是决定固化温度和固化速度的重要因素。因此,作为热潜在性催化剂,从室温下的贮藏稳定性、和加热时的固化速度的观点出发,使用了各种化合物。该粘接剂组合物通常通过在170~250℃的温度下加热1~3小时而进行固化从而发挥所期望的粘接性。

[0006] 另外,包含丙烯酸酯衍生物或甲基丙烯酸酯衍生物与过氧化物的自由基固化型粘接剂受到关注(例如,参照专利文献2.)。自由基固化型粘接剂,由于作为反应活性种的自由基富有反应性,因此在短时间固化方面有利。

[0007] 另外,专利文献3中,公开了一种包含硫醇化合物的自由基固化型粘接剂。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平1-113480号公报

[0011] 专利文献2:国际公开第98/44067号

[0012] 专利文献3:国际公开第2009/057376号

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 伴随着最近的半导体元件的高集成化和液晶元件的高精细化,元件间和配线间间距狭小化,用于电路连接的固化时的加热对周边构件造成不良影响的可能性变高。

[0015] 进一步,为了低成本化,需要提高生产量,要求开发更低温且短时间下固化的粘接剂组合物,换言之,要求开发“低温快速固化”的粘接剂组合物。

[0016] 为了实现粘接剂组合物的低温快速固化,例如,上述热固性树脂组合物中,有时也使用活性化能量低的热潜在性催化剂,这种情况下,非常难以维持室温附近的贮藏稳定性。

[0017] 与此相对,自由基固化型粘接剂能够较容易地实现低温快速固化。但是,即使有自由基固化型粘接剂,在与以往相比更进一步的低温短时间条件(例如,130℃下5秒钟的固化条件等)下也看不到充分的固化反应。作为该情况的对策,也可以考虑增加自由基聚合引发剂的含量,但会产生难以维持室温附近的贮藏稳定性的问题。

[0018] 关于专利文献3的自由基固化型粘接剂,公开了如下内容:通过在粘接剂组合物中具有硫醇化合物,该组合物中自由基活性种高效反应,能够在与以往相比较低温短时间条件下获得充分的特性。但是,仍然需要即使在更进一步的低温短时间条件下的反应中也能够获得特别充分的连接可靠性的粘接剂组合物。

[0019] 本发明是鉴于上述以往技术所具有的问题而作出的发明,其目的在于提供一种粘接剂组合物,其为自由基固化型粘接剂,即使在与以往相比更低温且短时间的连接条件下也能够维持充分的连接可靠性。

[0020] 解决课题的方法

[0021] 本发明涉及一种粘接剂组合物,其含有(a)热塑性树脂、(b)自由基聚合性化合物、(c)自由基聚合引发剂、和(d)分子内具有6个以上的硫醇基的硫醇化合物。根据这种构成的粘接剂组合物,即使在与以往相比更低温短时间的连接条件下也能够维持充分的连接可靠性。

[0022] 优选硫醇基的至少一个为伯硫醇基。含有这样的硫醇化合物的粘接剂组合物具有特别是在低温短时间连接时能够得到良好的连接可靠性的倾向。

[0023] 硫醇化合物的含量优选相对于(a)热塑性树脂和(b)自由基聚合性化合物的总量100质量份为1.5~16质量份。通过使硫醇化合物的含量为上述范围,上述效果进一步增大。

[0024] 本发明的粘接剂组合物可以进一步含有(e)导电性粒子。通过进一步含有导电性粒子,能够对粘接剂组合物赋予导电性或各向异性导电性,因此能够使粘接剂组合物更加适合用作电路连接材料。另外,能够更加容易地降低通过该粘接剂组合物电连接的电路电极间的连接电阻。

[0025] 本发明另外还提供一种连接体,其具备:在第一电路基板的主面上形成有第一电路电极的第一电路构件;在第二电路基板的主面上形成有第二电路电极,以第二电路电极与第一电路电极相对的方式配置的第二电路构件;以及设于第一电路构件与第二电路构件之间,将第一电路构件与第二电路构件电连接的连接构件,该连接构件为本发明的粘接剂组合物的固化物。另外,这里优选上述第一电路基板或上述第二电路基板中的一方为柔性基板,另一方为玻璃基板。

[0026] 本发明涉及的连接体中,将第一电路构件与第二电路构件电连接的连接构件由上述本发明的粘接剂组合物的固化物构成,因此即使在与以往相比更低温且短时间的连接时也具有充分的连接可靠性。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,能够提供一种粘接剂组合物和使用该粘接剂组合物的连接体,所述粘接剂组合物为自由基固化型粘接剂,即使在与以往相比更低温且短时间的连接条件下也能够维持充分的连接可靠性。

附图说明

[0029] 图1是表示由本实施方式涉及的粘接剂组合物构成的膜状粘接剂的一实施方式的示意截面图。

[0030] 图2是表示具备由本实施方式涉及的粘接剂组合物的固化物构成的连接构件的连接体的一实施方式的示意截面图。

[0031] 图3是利用概略截面图表示由本实施方式涉及的粘接剂组合物制造连接体的一实施方式的工序图。

[0032] 符号说明

[0033] 1:连接体、5:绝缘性粘接剂层、7:导电性粒子、8:支撑体、10:连接构件、11:绝缘层、20:第一电路构件、21:第一电路基板、21a:正面、22:第一电路电极、30:第二电路构件、31:第二电路基板、31a:正面、32:第二电路电极、40:膜状粘接剂、100:层叠膜。

具体实施方式

[0034] 以下,视情况一边参照附图,一边对本发明的优选实施方式详细进行说明。但本发明不限于以下的实施方式。附图中,对相同或相当部分赋予相同符号,并适当省略重复说明。另外,本说明书中,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸或与其对应的甲基丙烯酸。关于(甲基)丙烯酸酯等其他类似表达,也同样。

[0035] 本实施方式涉及的粘接剂组合物含有(a)热塑性树脂、(b)自由基聚合性化合物、(c)自由基聚合引发剂、和(d)分子内具有6个以上的硫醇基的硫醇化合物。

[0036] 作为上述(a)热塑性树脂,例如,可列举选自聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、苯氧基树脂、聚(甲基)丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酯聚氨酯树脂和聚乙烯醇缩丁醛树脂的1种或2种以上树脂。

[0037] 热塑性树脂的重均分子量优选5000~400000,更优选5000~200000,特别优选10000~150000。如果热塑性树脂的重均分子量为大于或等于5000,则具有粘接剂组合物的粘接力提高的倾向。另外,如果热塑性树脂的重均分子量为小于或等于400000,则具有容易得到与其他成分的良好相溶性的倾向,具有容易得到粘接剂的流动性的倾向。

[0038] 作为热塑性树脂,以应力缓和及粘接性提高为目的,也可以使用橡胶成分。橡胶成分例如可列举丙烯酸橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯、羧基末端聚丁二烯、羟基末端聚丁二烯、1,2-聚丁二烯、羧基末端1,2-聚丁二烯、羟基末端1,2-聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、羟基末端苯乙烯-丁二烯橡胶、羧基化腈橡胶、羟基末端聚(氧丙烯)、烷氧基甲硅烷基末端聚(氧丙烯)、聚(氧四亚甲基)二醇、聚烯烃二醇和聚-ε-己内酯。从粘接性提高的观点出发,橡胶成分优选具有作为高极性基的氰基或羧基作为侧链基或末端基。这些橡胶成分可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0039] 热塑性树脂的含量优选相对于(a)成分和(b)成分的总量100质量份为20~80质量份,更优选为30~70质量份,进一步优选为35~65质量份。如果热塑性树脂的含量为大于或等于20质量份,则具有粘接力提高或粘接剂组合物的膜形成性提高的倾向,如果为小于或等于80质量份,则具有容易得到粘接剂的流动性的倾向。

[0040] 本实施方式涉及的粘接剂组合物可以包含任意的自由基聚合性化合物作为(b)自由基聚合性化合物。该自由基聚合性化合物可以为例如后述的化合物的单体和低聚物中的

任一种，也可以将两者并用。

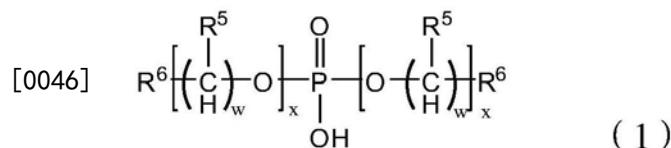
[0041] 作为上述化合物,优选具有2个以上的(甲基)丙烯酰氧基的1种或2种以上的多官能的(甲基)丙烯酸酯化合物。这样的(甲基)丙烯酸酯化合物例如可列举环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸改性2官能(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸改性3官能(甲基)丙烯酸酯。作为上述环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可列举双酚芴二缩水甘油醚的2个缩水甘油基上加成(甲基)丙烯酸所得的环氧(甲基)丙烯酸酯、向双酚芴二缩水甘油醚的2个缩水甘油基上加成乙二醇和/或丙二醇所得的化合物中导入了(甲基)丙烯酰氧基的化合物。

[0042] 另外,以流动性的调节等为目的,粘接剂组合物可以包含单官能(甲基)丙烯酸酯化合物作为(b)自由基聚合性化合物。单官能(甲基)丙烯酸酯化合物例如可列举季戊四醇(甲基)丙烯酸酯、2-氰基乙基(甲基)丙烯酸酯、环己基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己氧基(甲基)丙烯酸酯、正己氧基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、异癸基(甲基)丙烯酸酯、异辛基(甲基)丙烯酸酯、正月桂基(甲基)丙烯酸酯、2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、四氢糠基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、通过使具有多个缩水甘油基的环氧树脂的缩水甘油基的一个与(甲基)丙烯酸反应而得到的含缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯以及(甲基)丙烯酰吗啉。这些化合物可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0043] 进一步,以交联率的提高等为目的,粘接剂组合物可以包含具有烯丙基、马来酰亚胺基、乙烯基等自由基聚合性官能团的化合物作为(b)自由基聚合性化合物。那样的化合物例如可列举N—乙烯基咪唑、N—乙烯基吡啶、N—乙烯基吡咯烷酮、N—乙烯基甲酰胺、N—乙烯基己内酰胺、4,4'—亚乙烯基双(N,N—二甲基苯胺)、N—乙烯基乙酰胺、N,N—二甲基丙烯酰胺、N—异丙基丙烯酰胺和N,N—二乙基丙烯酰胺。

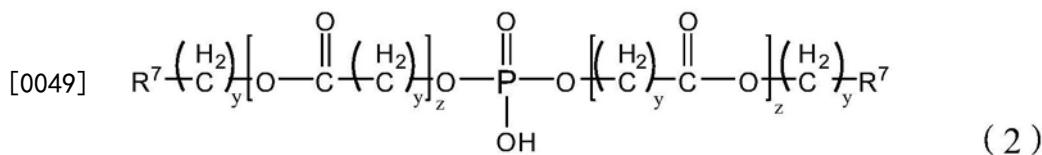
[0044] 以粘接力的提高为目的,粘接剂组合物优选含有具有磷酸基的自由基聚合性化合物作为(b)自由基聚合性化合物。具有磷酸基的自由基聚合性化合物例如选自下述式(1)、(2)或(3)所表示的化合物。

[0045] 化1



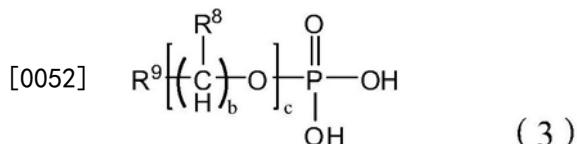
[0047] 式(1)中, R^5 表示氢原子或甲基, R^6 表示(甲基)丙烯酰氧基, w 和 x 各自独立地表示1~8的整数。另外, 同一分子中的多个 R^5 、 R^6 、 w 和 x 各自可以相同也可以不同。

[0048] 化2



[0050] 式(2)中, R^7 表示(甲基)丙烯酰氧基, y 和 z 各自独立地表示 1~8 的整数。同一分子中的多个 R^7 、 y 和 z 各自可以相同也可以不同。

[0051] 化 3



[0053] 式(3)中, R^8 表示氢原子或甲基, R^9 表示(甲基)丙烯酰氧基, b 和 c 各自独立地表示 1~8 的整数。同一分子中的多个 R^8 和 b 可以相同也可以不同。

[0054] 具有磷酸基的自由基聚合性化合物例如可列举酸式磷酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、酸式磷酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、酸式磷酰氧基聚氧乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、酸式磷酰氧基聚氧丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、2,2'—二(甲基)丙烯酰氧基二乙基磷酸酯、EO(氧化乙烯)改性磷酸二(甲基)丙烯酸酯、磷酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯和磷酸乙稀酯。

[0055] 具有磷酸基的自由基聚合性化合物的含量优选相对于(a)成分和(b)成分的总量 100 质量份为 0.1~15 质量份, 更优选为 0.5~10 质量份。如果具有磷酸基的自由基聚合性化合物的含量为大于或等于 0.1 质量份, 则具有容易得到高粘接强度的倾向, 如果为小于或等于 15 质量份, 则固化后的粘接剂组合物的物性下降不易发生, 可靠性提高的效果良好。

[0056] 粘接剂组合物所含的(b)自由基聚合性化合物的总含量优选相对于(a)成分和(b)成分的总量 100 质量份为 20~80 质量份, 更优选为 30~70 质量份, 进一步优选为 35~65 质量份。如果该总含量为大于或等于 20 质量份, 则具有耐热性提高的倾向, 如果为小于或等于 80 质量份, 则具有在高温高湿环境下放置后的剥离抑制效果增大的倾向。

[0057] (c) 自由基聚合引发剂可以从过氧化物和偶氮化合物等化合物中任意地选择。从稳定性、反应性和相溶性的观点出发, 优选 1 分钟半衰期温度为 90~175°C、且分子量为 180~1000 的过氧化物。“1 分钟半衰期温度”是指过氧化物的半衰期为 1 分钟的温度。“半衰期”是指在规定的温度下化合物的浓度减少为初期值的一半为止的时间。

[0058] 自由基聚合引发剂, 例如为选自以下物质的 1 种以上的化合物: 1,1,3,3—四甲基丁基过氧化新癸酸酯、二(4—叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二(2—乙基己氧基)过氧化二碳酸酯、枯基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3—四甲基丁基过氧化新癸酸酯、二月桂酰基过氧化物、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、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、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—二(2—乙基己酰基过氧化)己烷、叔己基过氧化—2—乙基己酸酯、叔丁基过氧化—2—乙基己酸酯、叔丁基过氧化新庚酸酯、叔戊基过氧化—2—乙基己酸酯、二叔丁基过氧化六氢对苯二甲酸酯、叔戊基过氧化—3,5,5—三甲基己酸酯、3—羟基—1,1—二甲基丁基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3—四甲基丁基过氧化—2—乙基己酸酯、叔戊基过氧化新癸酸酯、叔戊基过氧化—2—乙基己酸酯、3—甲基苯甲酰基过氧化物、4—甲基苯甲酰基过氧化物、二(3—甲基苯甲酰基)过氧化物、二苯甲酰基过氧化物、二(4—甲基苯甲酰基)过氧化物。

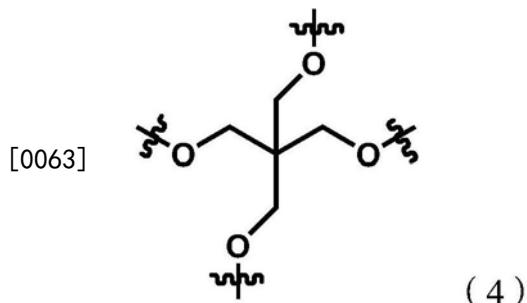
物、2,2'－偶氮双-2,4-二甲基戊腈、1,1'－偶氮双(1-乙酰氧基-1-苯基乙烷)、2,2'－偶氮双异丁腈、2,2'－偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基-2,2'－偶氮双异丁腈、4,4'－偶氮双(4-氰基戊酸)、1,1'－偶氮双(1-环己烷甲腈)、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化马来酸、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧化月桂酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(3-甲基苯甲酰基过氧化)己烷、叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯、叔己基过氧化苯甲酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧化)己烷、叔丁基过氧化苯甲酸酯、二丁基过氧化三甲基己二酸酯、叔戊基过氧化正辛酸酯、叔戊基过氧化异壬酸酯和叔戊基过氧化苯甲酸酯。

[0059] 为了抑制电路构件的连接端子(电路电极)的腐蚀,自由基聚合引发剂中含有的氯离子或有机酸的量优选为小于或等于5000ppm,进一步,更优选分解后产生的有机酸少。另外,从制作的粘接剂组合物的稳定性提高的方面出发,优选在室温、常压下敞开放置24小时后具有大于或等于20质量%的质量保持率的自由基聚合引发剂。

[0060] 自由基聚合引发剂的含量优选相对于(a)成分和(b)成分的总量100质量份为1~15质量份,更优选为2.5~10质量份。

[0061] (d) 硫醇化合物为分子内具有6个以上的硫醇基的化合物。(d) 硫醇化合物优选分子内不具有(甲基)丙烯酰基。作为这样的硫醇化合物,例如可优选列举多个季戊四醇骨架通过醚键形成的化合物。这里,“季戊四醇骨架”表示下述式(4)所示的部分结构。

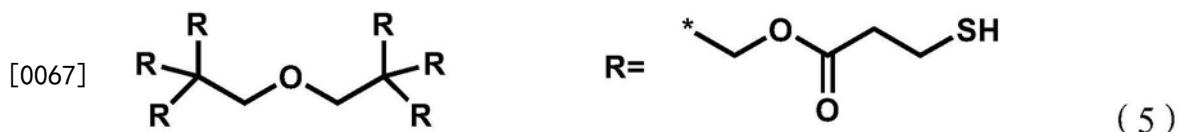
[0062] 化4



[0064] 特别优选上述硫醇基的至少一个为伯硫醇基,更优选全部硫醇基为伯硫醇基。通过使用这些具有伯硫醇基的硫醇化合物,具有能够获得在低温短时间连接时具有良好的连接可靠性的粘接剂组合物的倾向。

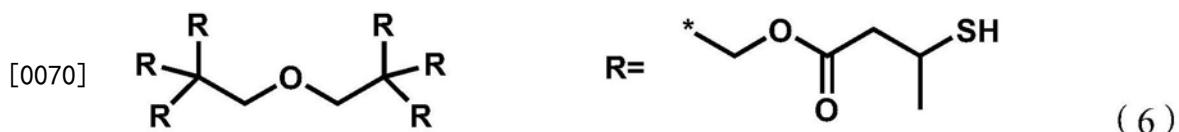
[0065] 作为硫醇化合物,例如可列举二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)等(参照下述式(5)和(6))。

[0066] 化5



[0068] 式(5)中,星号*表示取代基R的连接点。

[0069] 化6



[0071] 式(6)中,星号*表示取代基R的连接点。

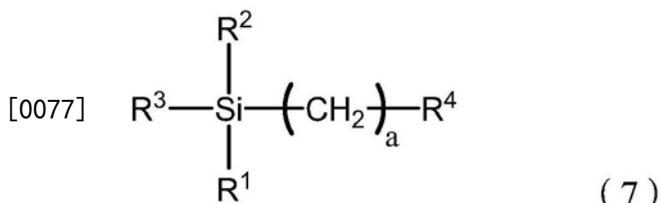
[0072] 硫醇化合物的分子量没有特别限制,优选为400~5000,更优选为600~2500。如果分子量为大于或等于400,则能够抑制用作膜状粘接剂时在干燥工序中的挥发。另外,如果分子量为小于或等于5000,则具有容易获得与其他成分的相溶性的倾向,另外具有粘接剂的流动性提高的倾向。

[0073] 硫醇化合物中的硫醇基数优选为20个以下,更优选为16个以下。如果硫醇基数为20个以下,则具有容易得到与其他成分的相溶性的倾向,另外具有粘接剂的流动性提高的倾向。

[0074] 硫醇化合物的含量优选相对于(a)成分和(b)成分的总量100质量份为1.5~16质量份,更优选为2.5~12.5质量份,特别优选为3.5~10质量份。如果硫醇化合物的含量为大于或等于1.5质量份,则具有容易获得本发明的效果的倾向,如果为小于或等于16质量份,则具有粘接可靠性提高的倾向。

[0075] 本实施方式涉及的粘接剂组合物可以含有硅烷偶联剂。硅烷偶联剂优选为下述式(7)所表示的化合物。

[0076] 化7



[0078] 式(7)中,R¹、R²和R³各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、碳原子数1~5的烷氧基羰基或芳基。R¹、R²和R³中的至少一个为烷氧基。R⁴表示(甲基)丙烯酰基、乙烯基、异氰酸酯基、咪唑基、巯基、氨基、甲基氨基、二甲基氨基、苄基氨基、苯基氨基、环己基氨基、吗啉基、哌嗪基、脲基或缩水甘油基。a表示1~10的整数。

[0079] 式(7)的硅烷偶联剂例如可列举乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷和3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷。

[0080] 硅烷偶联剂的含量优选相对于(a)成分和(b)成分的总量100质量份为0.1~10质量份,更优选为0.25~5质量份。如果硅烷偶联剂的含量为大于或等于0.1质量份,则具有抑制在电路构件与电路连接材料的界面产生剥离气泡的效果进一步增大的倾向,如果硅烷偶联剂的含量为小于或等于10质量份,则具有粘接剂组合物的可用时间延长的倾向。

[0081] 本实施方式涉及的粘接剂组合物可以进一步含有导电性粒子。含有导电性粒子的粘接剂组合物可以特别适合用作各向异性导电性粘接剂。

[0082] 导电性粒子例如可列举Au、Ag、Pd、Ni、Cu、焊料等金属粒子、碳粒子等。另外,导电性粒子也可以为具有由玻璃、陶瓷、塑料等非导电性材料构成的核体粒子以及被覆该核体粒子的金属、金属粒子、碳等的导电层的复合粒子。金属粒子可以为具有铜粒子和被覆铜粒

子的银层的粒子。复合粒子的核体粒子优选为塑料粒子。

[0083] 上述以塑料粒子为核体粒子的复合粒子具有因加热和加压而变形的变形性,因此粘接电路构件彼此时,能够增加该电路构件所具有的电路电极与导电性粒子的接触面积。因此,根据含有这些复合粒子作为导电性粒子的粘接剂组合物,能够得到在连接可靠性方面更加优异的连接体。

[0084] 粘接剂组合物也可以含有具有上述导电性粒子和被覆其表面的至少一部分的绝缘层或绝缘性粒子的绝缘被覆导电性粒子。绝缘层可以通过杂化等方法设置。绝缘层或绝缘性粒子由高分子树脂等绝缘性材料形成。通过使用这样的绝缘被覆导电性粒子,不易发生相邻的导电性粒子彼此所引起的短路。

[0085] 从获得良好的分散性和导电性的观点出发,导电性粒子的平均粒径优选为 $1\sim 18\mu\text{m}$ 。

[0086] 以粘接剂组合物的总体积为基准,导电性粒子的含量优选为0.1~30体积%,更优选为0.1~10体积%,进一步优选为0.5~7.5体积%。如果导电性粒子的含量为大于或等于0.1体积%,则具有导电性提高的倾向。如果导电性粒子的含量为小于或等于30体积%,则具有不易发生电路电极间的短路的倾向。导电性粒子的含量(体积%)基于构成固化前的粘接剂组合物的各成分在23°C下的体积决定。各成分的体积可以通过利用比重将质量换算成体积而求出。也可以如下求出:将不使要测定体积的成分溶解或膨润、能够良好地润湿该成分的适当溶剂(水、醇等)加入量筒等,向其中导入测定对象的成分,将增加的体积作为该成分的体积求出。

[0087] 粘接剂组合物中,除了导电性粒子以外,还可以含有绝缘性的有机或无机微粒。无机微粒例如可列举二氧化硅微粒、氧化铝微粒、二氧化硅—氧化铝微粒、二氧化钛微粒、氧化锆微粒等金属氧化物微粒以及氮化物微粒等。有机微粒例如可列举有机硅微粒、甲基丙烯酸酯—丁二烯—苯乙烯微粒、丙烯酸—有机硅微粒、聚酰胺微粒、聚酰亚胺微粒等。这些微粒可以具有均匀的结构,也可以具有核-壳型结构。

[0088] 有机微粒和无机微粒的含量优选相对于(a)成分和(b)成分的总量100质量份为5~30质量份,更优选为7.5~20质量份。如果有有机微粒和无机微粒的含量为大于或等于5质量份,则具有维持相对电极间的电连接变得较容易的倾向,如果为小于或等于30质量份,则具有粘接剂组合物的流动性提高的倾向。

[0089] 本实施方式涉及的粘接剂组合物在常温(25°C)下为液态时,可用作糊状粘接剂。粘接剂组合物在常温下为固体时,可以加热后使用,也可以通过加入溶剂进行糊化而使用。用于糊化的溶剂只要实质上不具有与粘接剂组合物(也包括添加剂)的反应性,且能够充分溶解粘接剂组合物,就没有特别限定。

[0090] 本实施方式涉及的粘接剂组合物也可以成型为膜状,作为膜状粘接剂使用。膜状粘接剂例如可以通过如下方法获得:将在粘接剂组合物中根据需要将溶剂等加入等操作得到的溶液涂布在氟树脂膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、脱模纸等剥离性支撑体上,并除去溶剂等。膜状粘接剂从操作等方面出发更加便利。

[0091] 图1是表示由本实施方式涉及的粘接剂组合物构成的膜状粘接剂的一实施方式的示意截面图。图1所示的层叠膜100具备支撑体8、能够剥离地层叠在支撑体8上的膜状粘接剂40。膜状粘接剂40由绝缘性粘接剂层5、和分散在绝缘性粘接剂层5中的导电性粒子7构

成。绝缘性粘接剂层5由上述粘接剂组合物中除导电性粒子以外的成分构成。根据该膜状粘接剂,操作容易,能够容易地设置在被粘接体上,能够容易地进行连接作业。膜状粘接剂也可以具有包含2种以上的层的多层构成。膜状粘接剂含有导电性粒子时,可以将膜状粘接剂适合地用作各向异性导电性膜。

[0092] 根据本实施方式涉及的粘接剂组合物和膜状粘接剂,通常可以并用加热和加压而使被粘接体彼此粘接。加热温度优选为100~250℃。压力只要为对被粘接体不造成损伤的范围就没有特别限定,通常优选为0.1~10MPa。这些加热和加压优选在0.5~120秒钟的范围内进行。根据本实施方式涉及的粘接剂组合物和膜状粘接剂,即使为例如130~200℃、1MPa左右的条件下5秒钟的短时间加热和加压,也能够使被粘接体彼此充分粘接。

[0093] 本实施方式涉及的粘接剂组合物和膜状粘接剂可用作热膨胀系数不同的异种被粘接体的粘接剂。具体而言,可用作各向异性导电粘接剂以及银糊、银膜等电路连接材料、CSP用弹性体、CSP用底部填充材料、LOC带等半导体元件粘接材料。

[0094] 以下,对于使用本实施方式涉及的膜状粘接剂作为各向异性导电性膜,将具有电路基板和形成于电路基板的主面上的电路电极的电路构件彼此作为被粘接体进行连接,从而制造连接体的一例进行说明。

[0095] 图2是表示具备由本实施方式涉及的粘接剂组合物的固化物构成的连接构件的连接体的一实施方式的示意截面图。图2所示的连接体1具备相对配置的第一电路构件20和第二电路构件30。在第一电路构件20与第二电路构件30之间,设有将它们粘接和连接的连接构件10。

[0096] 第一电路构件20具备第一电路基板21、和形成于第一电路基板21的主面21a上的第一电路电极22。在第一电路基板21的主面21a上,可以形成有绝缘层。

[0097] 第二电路构件30具备第二电路基板31、和形成于第二电路基板31的主面31a上的第二电路电极32。在第二电路基板31的主面31a上,也可以形成有绝缘层。

[0098] 第一电路构件20和第二电路构件30只要具有需要电连接的电路电极就没有特别限定。第一电路基板21和第二电路基板31例如可列举半导体、玻璃、陶瓷等无机材料的基板、聚酰亚胺、聚碳酸酯等有机材料的基板、玻璃/环氧等包含无机物与有机物的基板。可以第一电路基板21为玻璃基板、第二电路基板31为柔性基板(优选为聚酰亚胺膜等树脂膜)。

[0099] 作为被连接的电路构件的具体例,可列举液晶显示器所用的、形成有ITO(indium tin oxide)膜等电极的玻璃或塑料基板、印刷配线板、陶瓷配线板、柔性配线板、半导体硅芯片等。这些可以根据需要组合使用。这样,根据本实施方式涉及的粘接剂组合物,除了具有印刷配线板和聚酰亚胺膜等由有机材料形成的表面的构件之外,还可以用于粘接像具有铜、铝等金属、ITO、氮化硅(SiN_x)、二氧化硅(SiO₂)等由无机材料形成的表面的构件那样具有多种多样的表面状态的电路构件。

[0100] 例如,一方的电路构件为具有指状电极、母线电极等电极的太阳能电池单元,另一方的电路构件为TAB线时,将它们连接而得到的连接体为具备太阳能电池单元、TAB线和将它们粘接的连接构件(粘接剂组合物的固化物)的太阳能电池模块。

[0101] 连接构件10由本实施方式所涉及的粘接剂组合物的固化物构成。连接构件10含有绝缘层11和分散于绝缘层11中的导电性粒子7。导电性粒子7不仅配置于相对的第一电路电极22与第二电路电极32之间,也配置于主面21a、31a之间。第一电路电极22和第二电路电极

32通过导电性粒子7电连接,因此能够充分降低第一电路电极22和第二电路电极32间的连接电阻。因而能够使第一电路电极22和第二电路电极32间电流的流通顺利,能够充分发挥电路所具有的功能。连接构件不含导电性粒子的情况下,通过第一电路电极22和第二电路电极32直接接触而进行电连接。

[0102] 由于连接构件10由本实施方式所涉及的粘接剂组合物的固化物形成,因此连接构件10对于第一电路构件20和第二电路构件30的粘接强度足够高。因此,即使在可靠性试验(高温高湿试验)后也能够充分抑制粘接强度的降低和连接电阻的增大。

[0103] 连接体1例如可以通过如下方法制造,该方法具备如下工序:以中间隔着由粘接剂组合物构成的膜状粘接剂的方式配置具有电路电极且相对配置的一对电路构件的工序;以及对于一对电路构件和膜状粘接剂,在膜状粘接剂的厚度方向上加压同时加热进行固化,从而通过粘接剂组合物的固化物将一对电路构件粘接的工序(正式连接工序)。

[0104] 图3是利用概略截面图表示由本实施方式涉及的粘接剂组合物制造连接体的一实施方式的工序图。如图3的(a)所示,膜状粘接剂40被放置在第一电路构件20的第一电路电极22侧的主面上。将膜状粘接剂40设于上述支撑体上的情况下,以膜状粘接剂40位于第一电路构件20侧的朝向,将膜状粘接剂和支撑体的层叠体放置在电路构件上。膜状粘接剂40由于为膜状因而操作容易。因此,能够容易地使膜状粘接剂40介于第一电路构件20与第二电路构件30之间,能够容易地进行第一电路构件20与第二电路构件30的连接作业。

[0105] 膜状粘接剂40为形成为膜状的上述粘接剂组合物(电路连接材料),具有导电性粒子7和绝缘性粘接剂层5。粘接剂组合物不含导电性粒子时,也可以为了各向异性导电性粘接而用作电路连接材料。不含导电性粒子的电路连接材料有时也被称为NCF(非导电膜,Non-Conductive-FILM)或NCP(非导电胶,Non-Conductive-Paste)。粘接剂组合物含有导电性粒子时,使用其的电路连接材料有时也被称为ACF(各向异性导电膜,Anisotropic Conductive FILM)或ACP(各向异性导电胶,Anisotropic Conductive Paste)。

[0106] 膜状粘接剂40的厚度优选为10~50μm。如果膜状粘接剂40的厚度大于或等于10μm,则有第一电路电极22与第二电路电极32间容易被粘接剂填充的倾向。如果膜状粘接剂的厚度小于或等于50μm,则能够充分地完全排除第一电路电极22与第二电路电极32间的粘接剂组合物,能够容易地确保第一电路电极22与第二电路电极32间的导通。

[0107] 通过在膜状粘接剂40的厚度方向上如图3的(a)所示那样施加压力A、B,膜状粘接剂40被暂时连接在第一电路构件20上(参照图3的(b))。此时,也可以边加热边加压。其中,加热温度设定为膜状粘接剂40中的粘接剂组合物不固化的温度、即与自由基聚合引发剂急剧产生自由基的温度相比充分低的温度。

[0108] 接着,如图3的(c)所示,将第二电路构件30以第二电路电极位于第一电路构件20侧的朝向放置在膜状粘接剂40上。将膜状粘接剂40设于支撑体上时,剥离支撑体后将第二电路构件30放置在膜状粘接剂40上。

[0109] 然后,对膜状粘接剂40一边在其厚度方向上施加压力A、B一边进行加热。此时的加热温度设定为自由基聚合引发剂充分产生自由基的温度。由此,由自由基聚合引发剂产生自由基,引发自由基聚合性化合物的聚合。通过正式连接,得到图2所示的连接体。通过对膜状粘接剂40进行加热,从而在充分减小了第一电路电极22与第二电路电极32之间的距离的状态下绝缘性粘接剂固化而形成绝缘层11。其结果为,第一电路构件20与第二电路构件30

通过包含绝缘层11的连接构件10被牢固连接。

[0110] 正式连接优选在加热温度为100~250℃、压力为0.1~10MPa、加压时间为0.5~120秒的条件下进行。这些条件根据使用的用途、粘接剂组合物、电路构件适当选择。根据本实施方式所涉及的粘接剂组合物,即使在130℃以下那样的低温条件下,也能够获得具有充分的可靠性的连接体。正式连接后,也可以根据需要进行后固化。

[0111] 实施例

[0112] 以下,列举实施例和比较例,对本发明更具体地进行说明。但本发明不限于以下的实施例。

[0113] <聚氨酯树脂的合成>

[0114] 在具备回流冷却器、温度计和搅拌机的可拆式烧瓶中,加入作为具有醚键的二醇的聚丙二醇(Mn=2000)1000质量份和作为溶剂的甲基乙基酮4000质量份,在40℃搅拌30分钟。将溶液升温至70℃后,加入作为催化剂的二甲基锡月桂酸酯12.7mg。接着,对于该溶液,用1小时滴下将4,4'—二苯基甲烷二异氰酸酯125质量份溶解于甲基乙基酮125质量份而调制的溶液。然后,在该温度下持续搅拌,直至用红外分光光度计观察不到NCO的吸收峰,从而得到聚氨酯树脂的甲基乙基酮溶液。按照该溶液的固体成分浓度(聚氨酯树脂的浓度)成为30质量%的方式进行调整。所得的聚氨酯树脂的重均分子量利用GPC(凝胶渗透色谱)进行测定的结果为320000(标准聚苯乙烯换算值)。以下将GPC的分析条件示于表1。

[0115] 表1

[0116]

装置	GPC-8020(东曹株式会社制)
检测器	RI-8020(东曹株式会社制)
柱	Gelpack GL-A-160-S+GL-A150-SG2000Hhr(日立化成株式会社制)
试样浓度	120mg/3ml
溶剂	四氢呋喃
注入量	60μl
压力	2.94×10^6 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2升的四口烧瓶中,投入聚碳酸酯二醇(Aldrich公司制、数均分子量2000)4000质量份、2—羟基乙基丙烯酸酯238质量份、氢醌单甲基醚0.49质量份、和锡系催化剂4.9质量份而调制反应液。对于加热至70℃的反应液,用3小时均匀地滴下异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)666质量份,进行反应。滴下结束后继续反应15小时,在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)确认到NCO含量为小于或等于0.2质量%的时刻,结束反应,得到氨基甲酸酯丙烯酸酯。利用GPC进行分析的结果为,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)。另外,利用GPC进行的分析在与前述聚氨酯树脂的重均分子量的分析同样的条件下进行。

[0119] <导电性粒子的制作>

[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的导电性粒子。

[0121] <膜状粘接剂的制作>

[0122] 将表2所示的原料以表2所示的质量比混合。使上述导电性粒子以1.5体积%的比例分散于其中,得到用于形成膜状粘接剂的涂布液。使用涂布装置将该涂布液涂布在厚度50μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上。将涂膜在70℃进行10分钟热风干燥,形成厚度18μm的膜状粘接剂。

[0123] 表2所示的聚氨酯树脂、氨基甲酸酯丙烯酸酯如上述那样合成。苯氧基树脂以将PKHC(Union Carbide公司制、商品名、平均分子量45000)40g溶解于甲基乙基酮60g而调制的40质量%溶液的形态使用。丙烯酸酯化合物使用丙烯酸环己酯(商品名ACRYCS CHA、东亚合成株式会社制)。作为硫醇化合物A,使用二季戊四醇六(3—巯基丙酸酯)(分子量783.0、硫醇当量130.5、纯度99%),作为硫醇化合物B,使用二季戊四醇六(3—巯基丁酸酯)(分子量797.0、硫醇当量132.8、纯度99%),作为硫醇化合物C,使用1,3,5—三(3—巯基丁氧基乙基)—1,3,5—三嗪—2,4,6(1H,3H,5H)—三酮(分子量567.7、硫醇当量189.2、纯度99%)。作为磷酸酯,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)。作为硅烷偶联剂,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)。作为自由基聚合引发剂,使用月桂酰基过氧化物(商品名PEROYL L、日油株式会社制、分子量398.6)。使作为无机微粒的二氧化硅粒子(商品名R104、日本AEROSIL株式会社制)10g分散于甲苯45g和乙酸乙酯45g的混合溶剂中,调制10质量%的分散液,将其配合在涂布液中。

[0124] 表2

[0125]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
苯氧基树脂	40	40	40	40	40	40	40	40
聚氨酯树脂	15	15	15	15	15	15	15	15
氨基甲酸酯丙烯酸酯	30	30	30	30	30	30	30	30
丙烯酸酯化合物	15	15	15	15	15	15	15	15
硫醇化合物A	5	2	10	15	—	—	—	—
硫醇化合物B	—	—	—	—	5	—	—	—
硫醇化合物C	—	—	—	—	—	—	—	5
无机微粒	5	5	5	5	5	5	5	5
磷酸酯	3	3	3	3	3	3	3	3
硅烷偶联剂	3	3	3	3	3	3	3	3
过氧化物	5	5	5	5	5	5	10	5

[0126]

(单位:质量份)

[0127] <连接体的制作>

[0128] 使用上述膜状粘接剂作为电路连接材料,将具有2200根线宽75μm、间距150μm和厚度18μm的铜电路的柔性电路板(FPC)、与具有玻璃基板和形成于玻璃基板上的厚度0.2μm的氧化铟锡(ITO)的薄层的ITO基板(厚度1.1mm、表面电阻20Ω/□)连接。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),在130℃、3MPa下通过5秒钟的加热和加压进

行。由此,制作在整个宽度1.5mm上通过膜状粘接剂的固化物将FPC与ITO基板连接而成的连接体。

[0129] <连接电阻、粘接强度的测定>

[0130] 利用万用表测定所得的连接体的相邻电路间的电阻值(连接电阻)。电阻值以37点相邻电路间的电阻的平均表示。另外,根据JIS-Z0237利用90度剥离法测定该连接体的粘接力。作为粘接强度的测定装置,使用Tensilon UTM-4(东洋Baldwin株式会社制、商品名、剥离速度50mm/min、25℃)。关于连接电阻和粘接力强度,对刚连接后、在85℃、85%RH的恒温恒湿槽中保持250小时后、和在40℃处理3天后的连接体进行测定。将连接体的评价结果示于表3。

[0131] 表3

[0132]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
刚粘接后	连接电阻(Ω)	1.0	1.3	1.0	1.1	1.2	1.9	1.1	1.8
	粘接力(N/cm)	9.5	8.6	9.7	9.4	9	6.8	8.9	6.8
85℃	连接电阻(Ω)	1.3	1.6	1.4	1.6	1.5	3.8	1.3	2.9
	粘接力(N/cm)	9.3	8.6	9.5	9.2	8.7	6.2	8.6	6.1
40℃ 处理3天	连接电阻(Ω)	1.1	1.4	1.2	1.3	1.2	2.1	1.9	1.9
	粘接力(N/cm)	9.3	8.4	9.4	9.1	8.9	6.2	6.1	6.4

[0133] 根据各实施例的膜状粘接剂确认到:通过低温且短时间的固化条件,刚连接后和高温高湿试验后的任一情况下都显示出良好的连接电阻(小于或等于5Ω)和粘接强度(大于或等于8N/cm)。与此相对,不含硫醇化合物的比较例1中,观察到了连接电阻升高、粘接力降低的倾向。另外,不含硫醇化合物且增加了过氧化物的比较例2中,虽然在40℃处理3天前得到了良好的特性,但在40℃处理3天后观察到了电阻值升高、粘接力降低的倾向。另外,使用了分子内不具有6个以上硫醇基的硫醇化合物的比较例3中,观察到了连接电阻升高、粘接力降低的倾向。

[0134] 工业实用性

[0135] 根据本发明,能够提供一种粘接剂组合物和使用该粘接剂组合物的连接体,该粘接剂组合物为自由基固化型粘接剂,即使在与以往相比更低温且短时间的连接条件下也能够维持充分的连接可靠性。

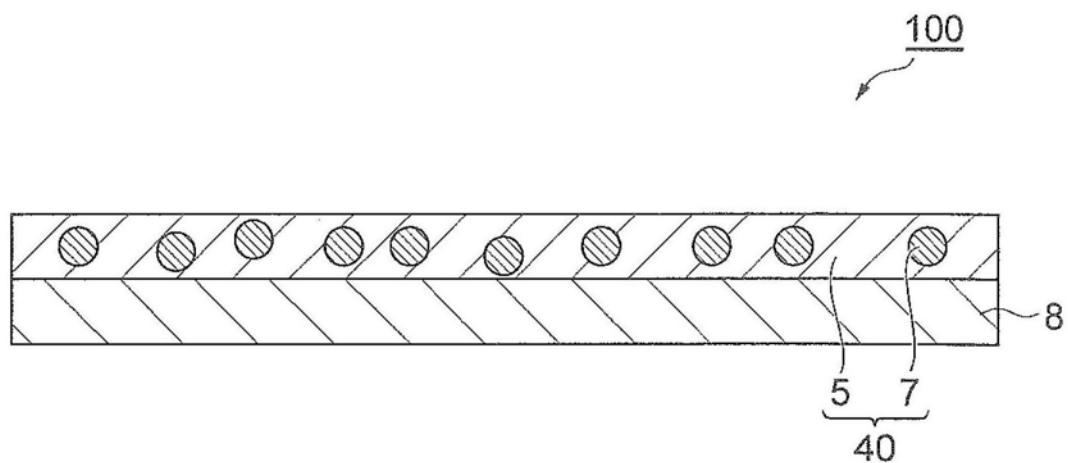


图1

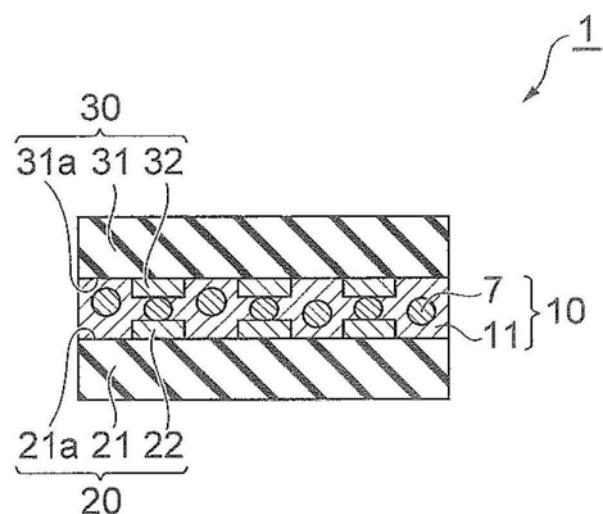


图2

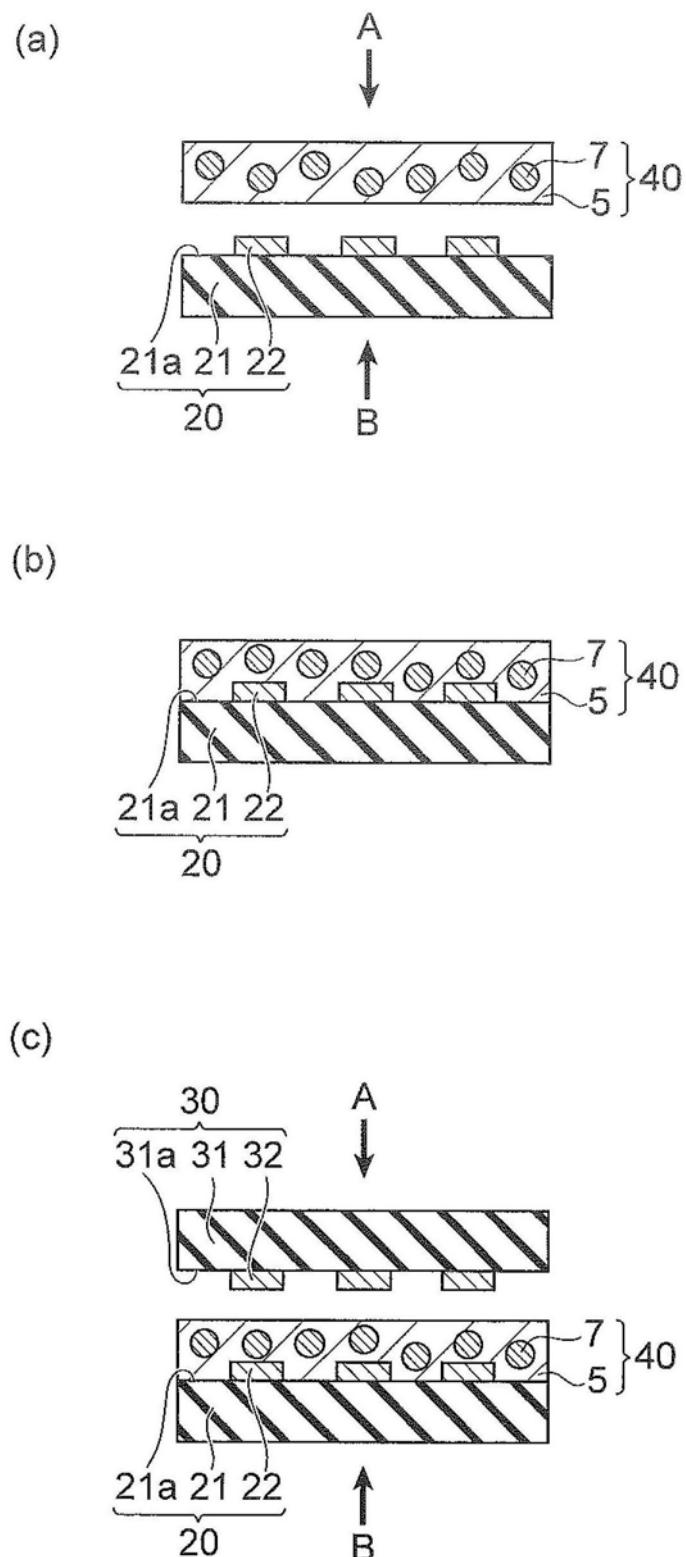


图3