[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09J 163/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02105239.5

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1236003C

[22] 申请日 2002.1.23 [21] 申请号 02105239.5
[30] 优先权
[32] 2001. 1.24 [33] JP [31] 15448/01
[71] 专利权人 索尼化学株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 松岛隆行
审查员 刘 亚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 曹 雯 钟守期

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 3 页

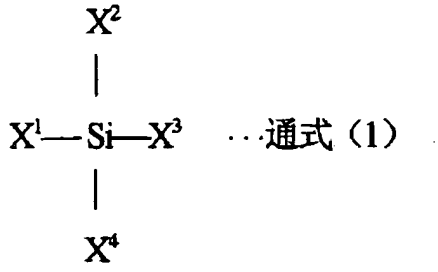
[54] 发明名称

粘合剂及电气装置

[57] 摘要

本发明提供在低温、短时间的条件下进行固化，而且粘合可靠性高的粘合剂。本发明的粘合剂具有金属螯合物、硅烷偶合剂和热固性树脂，硅烷偶合剂的烷氧基在粘合剂中发生水解，而成为硅烷醇基。通过该硅烷醇基和金属螯合物发生反应，在粘合剂中放出阳离子，使作为热固性树脂的环氧树脂通过该阳离子发生阳离子聚合。像这样，本发明的粘合剂通过阳离子聚合而进行固化，因此即使在低温，粘合剂也进行固化。

1.粘合剂，该粘合剂是由具有树脂成分、金属螯合物、硅烷偶合剂，上述树脂成分含有环氧树脂，上述硅烷偶合剂是以下述通式（1）表示的硅烷化合物构成的粘合剂；



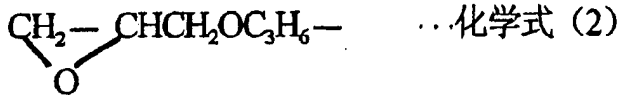
…通式（1）

上述通式中，在取代基 X^1～X^4 之中，至少一个取代基是碳数 1 或 2 的烷氧基；其中，在取代基 X^1～X^4 之中，1 或以上且 3 或以下的取代基是前述烷氧基以外的取代基时，前述烷氧基以外的取代基在其结构中有选自环氧环、乙烯基、氨基和巯基的任一种的取代基。

2.根据权利要求 1 所述的粘合剂，其中，上述硅烷化合物的取代基 X^1～X^4 之中，至少一个取代基是烷氧基以外的取代基，上述烷氧基以外的取代基中至少一个取代基具有环氧环。

3.根据权利要求 1 所述的粘合剂，其中，上述硅烷化合物的取代基 X^1～X^4 之中，至少一个取代基是烷氧基以外的取代基，上述烷氧基以外的取代基中至少一个取代基具有乙烯基。

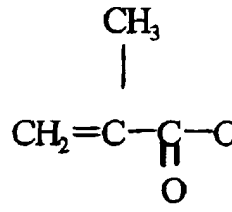
4.根据权利要求 2 所述的粘合剂，其中，具有上述环氧环的取代基是以下述化学式（2）表示的γ—环氧丙氧基丙基；



…化学式（2）

。

5.根据权利要求 3 所述的粘合剂，其中，具有上述乙烯基的取代基是以下述化学式（3）表示的γ—甲基丙烯酰氧基丙基；



…化学式（3）

。

6.根据权利要求1所述的粘合剂，其中，上述金属螯合物的含量，相对100重量份数的上述树脂成分，是0.1重量份数以上、20重量份数以下，上述硅烷偶合剂的含量，相对100重量份数的上述树脂成分，是0.1重量份数以上、35重量份数以下。

7.根据权利要求1所述的粘合剂，其中，上述树脂成分含有苯氧树脂，相对100重量份数的上述环氧树脂，添加10重量份数以上的上述苯氧树脂。

8.根据权利要求6所述的粘合剂，其中，上述树脂成分含有苯氧树脂，相对100重量份数的上述环氧树脂，添加10重量份数以上的上述苯氧树脂。

9.根据权利要求1所述的粘合剂，其中，上述环氧树脂是脂环式环氧树脂。

10.根据权利要求1所述的粘合剂，其中，上述金属螯合物以铝螯合物作为主成分。

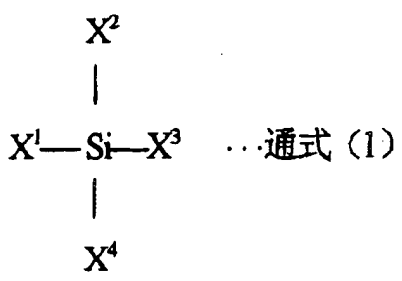
11.根据权利要求6所述的粘合剂，其中，上述金属螯合物以铝螯合物作为主成分。

12．根据权利要求1所述的粘合剂，上述金属螯合物被微胶囊化。

13．根据权利要求12所述的粘合剂，上述金属螯合物为粉末、或液状。

14．根据权利要求12所述的粘合剂，上述微胶囊由吸附性树脂粒子构成，并分散于上述粘合剂中。

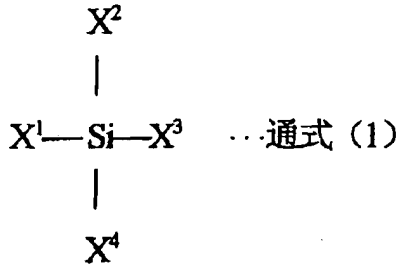
15.粘合薄膜，该粘合薄膜是将具有树脂成分、金属螯合物和硅烷偶合剂，上述树脂成分含有环氧树脂，上述硅烷偶合剂是以下述通式（1）表示的硅烷化合物构成的粘合剂成形成片状而形成的粘合薄膜；



…通式（1）

上述通式中，在取代基 X^1～X^4 之中，至少一个取代基是碳数 1 或 2 的烷氧基；其中，在取代基 X^1～X^4 之中，1 或以上且 3 或以下的取代基是前述烷氧基以外的取代基时，前述烷氧基以外的取代基在其结构中有选自环氧环、乙烯基、氨基和巯基的任一种的取代基。

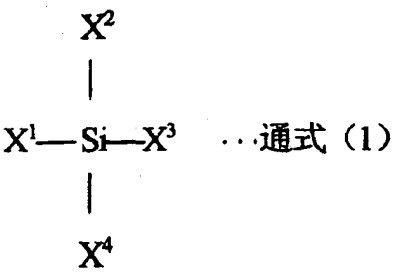
16.电气装置，该电气装置是具有半导体片和基片的电气装置，在上述半导体片和上述基片之间配置具有树脂成分、金属螯合物和硅烷偶合剂，上述树脂成分含有环氧树脂，上述硅烷偶合剂是以下述通式（1）表示的硅烷化合物构成的粘合剂，上述粘合剂通过热处理而固化；



…通式（1）

上述通式中，在取代基 X^1～X^4 之中，至少一个取代基是碳数 1 或 2 的烷氧基；其中，在取代基 X^1～X^4 之中，1 或以上且 3 或以下的取代基是前述烷氧基以外的取代基时，前述烷氧基以外的取代基在其结构中有选自环氧环、乙烯基、氨基和巯基的任一中的取代基。

17. 电气装置，该电气装置是具有玻璃基片和基片的电气装置，在上述玻璃基片和上述基片之间配置具有树脂成分、金属螯合物和硅烷偶合剂，上述树脂成分含有环氧树脂，上述硅烷偶合剂是以下述通式（1）表示的硅烷化合物构成的粘合剂，上述粘合剂通过热处理而固化；



…通式（1）

上述通式中，在取代基 X^1～X^4 之中，至少一个取代基是碳数 1 或2 的烷氧基；其中，在取代基 X^1～X^4 之中，1 或以上且 3 或以下的取代基是前述烷氧基

以外的取代基时，前述烷氧基以外的取代基在其结构中有选自环氧环、乙烯基、氨基和巯基的任一中的取代基。

粘合剂及电气装置

技术领域

本发明涉及粘合剂，尤其是涉及将半导体片粘合在基片上的粘合剂。

背景技术

迄今为止，为了将半导体片粘合在基片上，使用含有像环氧树脂那样的热固性树脂的粘合剂。

图 7 的符号 101 表示半导体片 111 利用粘合剂 112 粘合在基片 113 上构成的电气装置。半导体片 111 具有的凸出状的端子 121 接触在由基片 113 上的布线板的一部分构成的端子 122 上。在该状态，半导体片 111 内的内部电路，通过端子 121、122，与基片 113 上的布线板进行电连接。另外，粘合剂 112 中的热固性树脂发生固化，通过该粘合剂 112，半导体片 111 和基片 113 也被机械地连接。

为了使环氧树脂固化，一般在粘合剂 112 中添加像微胶囊型咪唑那样的固化剂。

但是，为了使使用像上述固化剂的粘合剂固化，必须在 180℃以上的高温进行加热，在是被贴附体的基片 113 的布线板是微细的场合，布线板往往受到热损伤。另外，如果降低加热温度，就能够某种程度地防止被贴附体的热损伤，但是，在加热处理中需要的时间变长。

作为低温下的固化性优良的粘合剂，近年来已开发出含有像丙烯酸酯的自由基聚合性树脂和自由基聚合引发剂的粘合剂，但这样的粘合剂与使用热固性树脂相比，在固化状态的电特性或耐热性低劣，得到的电气装置 101 的可靠性变低。

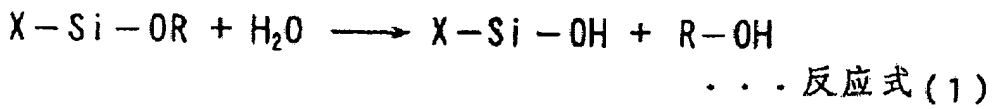
发明内容

本发明是为了解决上述现有技术的不妥而创造的，其目的在于提供，在低温、短时间的条件下能够固化、粘合可靠性也优良的粘合剂。

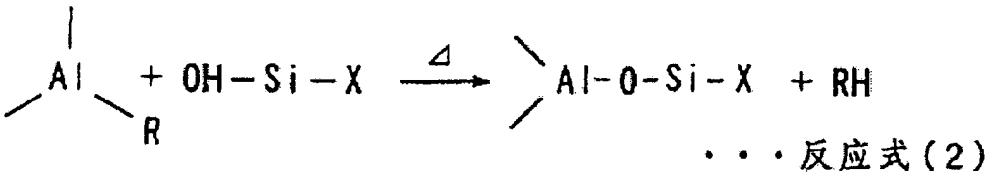
本发明的发明人着眼于不使用一般使用的固化剂，使环氧树脂进行阳离子聚合的方法，反复进行研究的结果发现，如果在粘合剂中添加在结构中具有至

少一个烷氧基的硅烷化合物（硅烷偶合剂）和金属螯合物，利用金属螯合物与硅烷偶合剂发生反应时生成的阳离子，使环氧树脂发生聚合（阳离子聚合），粘合剂就在低温、且以短时间进行固化。

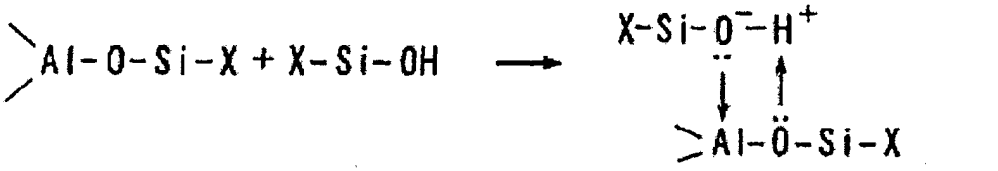
对于在添加了金螯合物和硅烷偶合剂的粘合剂中固化环氧树脂的反应，使用下述反应式（1）～（4）进行说明。



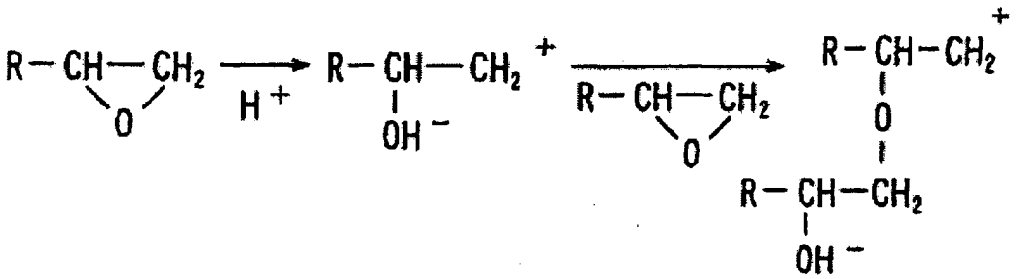
・・・反应式（1）



・・・反应式（2）



・・・反应式（3）



・・・反应式（4）

上述反应式（1）中 RO 表示烷氧基。具有至少一个烷氧基的硅烷化合物，如反应式（1）所示，如果和粘合剂中的水发生反应，该硅烷化合物的烷氧基就成为被水解的硅烷醇基（Si—OH）。

如果加热粘合剂，硅烷醇基就和像铝螯合物的金属螯合物发生反应，硅烷化合物结合在铝螯合物上（反应式（2））。

接着，如反应式（3）所示，在结合了硅烷醇基的铝螯合物中，通过在平衡反应中残留在粘合剂中的其他硅烷醇基进行配位，产生布郎斯台德酸点，如反应式（4）所示，通过活化的质子，位于环氧树脂末端的环氧环发生开环，和其他的环氧树脂的环氧环进行聚合（阳离子聚合）。

像这样，在使用硅烷偶合剂、金属螯合物和通过活化的质子进行聚合的热固性树脂制作粘合剂的场合，通过使热固性树脂进行阳离子聚合，粘合剂发生固化。

上述的反应，在比以往的粘合剂发生固化的温度（180℃以上）低的温度进行，因此通过添加金属螯合物和硅烷化合物，粘合剂能够在低温、短时间进行固化。

本发明就是基于上述的认识而创造的，本发明是具有树脂成分、金属螯合物和硅烷偶合剂，上述树脂成分含有热固性树脂，上述硅烷偶合剂是以下述通式（1）表示的硅烷化合物构成的粘合剂。

$$\begin{array}{c} X^2 \\ | \\ X^1—Si—X^3 \\ | \\ X^4 \end{array} \quad \cdots\text{通式（1）}$$

（上述通式中，在取代基 X^1～X^4 之中，至少一个取代基是烷氧基。）

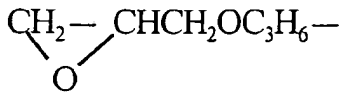
本发明是粘合剂，是上述烷氧基是甲氧基的粘合剂。

本发明是粘合剂。是上述烷氧基是乙氧基的粘合剂。

本发明是粘合剂，是上述硅烷化合物的取代基 X^1～X^4 中至少一个取代基是烷氧基以外的取代基、上述烷氧基以外的取代基中至少一个取代基具有环氧环的粘合剂。

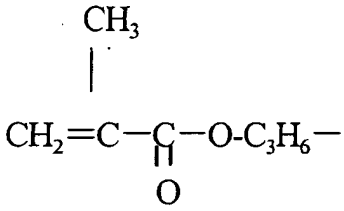
本发明是粘合剂，是上述硅烷化合物的取代基 X^1～X^4 中至少一个取代基是烷氧基以外的取代基、上述烷氧基以外的取代基中至少一个取代基具有乙烯基的粘合剂。

本发明是粘合剂，是具有上述环氧环的取代基是以下述化学式（2）表示的γ－环氧丙氧基丙基的粘合剂。



…化学式（2）

本发明是粘合剂，是具有上述乙烯基的取代基是以下述化学式（3）表示的γ－甲基丙烯酰氧基丙基的粘合剂。



…化学式（3）

本发明是粘合剂，是上述金属螯合物的含量，相对 100 重量份数上述树脂成分，是 0.1 重量份数以上、20 重量份数以下，上述硅烷偶合剂的含量，相对 100 重量份数上述树脂成分，是 0.1 重量份数以上、35 重量份数以下的粘合剂。

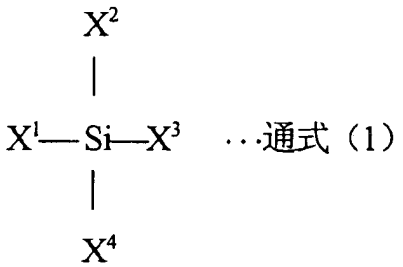
本发明是粘合剂，是上述树脂成分具有热塑性树脂，相对 100 重量份数上述热固性树脂，添加 10 重量份数以上的上述热塑性树脂的粘合剂。

本发明是粘合剂，是上述热固性树脂是环氧树脂的粘合剂。

本发明是粘合剂，是上述环氧树脂是脂环式环氧树脂的粘合剂。

本发明是粘合剂，是上述金属螯合物是以铝螯合物为主成分的粘合剂。

本发明是粘合薄膜，该粘合薄膜是将具有树脂成分、金属螯合物和硅烷偶合剂，上述树脂成分含有热固性树脂，上述硅烷偶合剂以下述通式（1）表示的硅烷化合物组成的粘合剂形成片状而构成。



…通式（1）

（上述通式中，取代基 X^1～X^4 之中，至少一个取代基是烷氧基。）

本发明是电气装置，该电气装置是具有半导体片和基片的电气装置，在上述半导体片和上述基片之间配置具有树脂成分、金属螯合物和硅烷偶合剂，上述树脂成分含有热固性树脂，上述硅烷偶合剂是以下述通式（1）表示的硅烷化合物构成的粘合剂，上述粘合剂通过热处理而固化。

$$X^1—Si(X^2)(X^3)(X^4) \quad \cdots\text{通式（1）}$$

（上述通式中，取代基 X^1～X^4 之中，至少一个取代基是烷氧基。）

本发明是电气装置，该电气装置是具有玻璃基片和基片的电气装置，在上述玻璃基片和上述基片之间配置具有树脂成分、金属螯合物、硅烷偶合剂，上述树脂成分含有热固性树脂，上述硅烷偶合剂是以下述通式（1）表示的硅烷化合物构成的粘合剂，上述粘合剂通过加热而固化。

$$X^1—Si(X^2)(X^3)(X^4) \quad \cdots\text{通式（1）}$$

（上述通式中，取代基 X^1～X^4 之中，至少一个取代基是烷氧基。）

本发明是粘合剂，是上述金属螯合物被微胶囊化的粘合剂。

本发明是粘合剂，是上述金属螯合物为粉末、或液状的粘合剂。

本发明是粘合剂，是上述微胶囊由吸附性树脂粒子构成，并分散于上述粘

合剂中的粘合剂。

本发明是如上所述地构成，在本发明中使用的硅烷偶合剂的取代基 X^1～X^4 具有至少一个烷氧基。

热固性树脂通过硅烷偶合剂和金属螯合物的反应产生的阳离子进行聚合，能够在比以往低的低温、短时间的加热条件下使粘合剂固化。

在本发明中使用的硅烷偶合剂的烷氧基，像乙氧基或甲氧基那样，不仅是在烷基上结合氧而构成的烷氧基，而且例如也包括具有环结构的烷氧基，像烯烃、乙炔那样具有不饱和键的烷氧基等。但是，从水解时的空间位阻的观点看，在烷基上结合氧的烷氧基，尤其在甲基上结合氧而构成的甲氧基为最佳。

另外，硅烷偶合剂的烷氧基以外的取代基，在像环氧环那样具有反应性高的官能基的场合，通过热固性树脂的聚合反应将该官能基组入，因此已固化的粘合剂的强度变得更高。

硅烷醇基具有不仅吸附、结合金属螯合物，而且一般也吸附、结合无机材料的性质，因此在将本发明的粘合剂用于贴合像玻璃基片那样的无机材料构成的基片的场合，硅烷偶合剂的硅烷醇基便结合在无机材料表面，硅烷醇基以外的取代基和粘合剂的树脂成分结合。像这样，通过硅烷偶合剂使无机材料和树脂成分相结合，因此本发明的粘合剂和无机材料的亲和力也高。

包含在树脂成分中的热塑性树脂，与树脂成分的固化反应无关，但添加热塑性树脂有提高粘合剂的粘合性的效果。另外，作为热塑性树脂，在使用极性高的热塑性树脂的情况下，热塑性树脂不仅参与树脂成分的固化反应，而且通过硅烷偶合剂与无机材料相结合，因此使固化性或与无机材料的亲和力变得更高。

另外，将与阳离子聚合反应有关的金属螯合物微胶囊化，进而作为所谓潜在性固化剂使用，就能够提高本发明的粘合剂的贮藏性。

再者，硅烷偶合剂也通过附着在固化剂粒子表面的水分或空气中的水分发生水解，但为了进行更迅速的处理，在粘合剂中使用在硅烷偶合剂中添加水而预先硅烷醇化的硅烷偶合剂，或在粘合剂中添加水，也可以进行硅烷偶合剂的硅烷醇化。

发明的具体实施方式

说明本发明的实施方式。首先，在有机溶剂中溶解热塑性树脂，将其和热

固性树脂混合，制作以热固性树脂和热塑性树脂为主成分的树脂成分。接着，配合该树脂成分、金属螯合物和硅烷偶合剂，制成本发明的粘合剂。在该状态，粘合剂是糊状。

图 1（a）的符号 25 表示剥离薄膜，在该剥离薄膜 25 的表面涂布一定量的本发明粘合剂，如果进行干燥，就会去除粘合剂中的有机溶剂，形成粘合剂的涂布层 15，得到由剥离薄膜 25 和粘合剂涂布层 15 构成的粘合薄膜 20。在该状态，粘合剂涂布层 15 不是糊状，而是固体状，但构成粘合剂涂布层 15 的粘合剂不发生固化。

图 1（b）的符号 13 表示基片，在基片 13 的一面配置未图示的金属布线。从该金属布线的宽幅部分构成连接端子 22，连接端子 22 在基片 13 的表面露出。

图 1（b）表示在配置该基片 13 的连接端子 22 侧的表面附着粘合薄膜 20 的粘合剂涂布层 15 的状态，在该状态将全体挤压，使粘合薄膜 20 贴附在基片 13 上。剥离薄膜 25 和粘合剂涂布层 15 间的粘合强度比基片 13 和粘合剂涂布层 15 间的粘合强度小，因此如果将贴附在基片 13 上的粘合薄膜 20 的剥离薄膜 25 剥离，剥离薄膜 25 就从涂布层 15 剥离，粘合剂涂布层 15 就残留在基片 13 表面（图 1（c））。

图 1（d）的符号 11 表示半导体片。在该半导体片 11 上配置从其表面突出的凸状连接端子 21，连接端子 21 连接在半导体片 11 的未图示的内部电路上。

在表面配置粘合剂涂布层 15 的基片 13 配置在未图示的载置台上，使半导体片 11 位于连接端子 21 侧的面强行接触基片 13 上的粘合剂涂布层 15 表面，如果一边从上面挤压半导体片 11，一边进行加热，粘合剂涂布层 15 就发生软化，软化的粘合剂涂布层 15 被受挤压的半导体片 11 挤退，半导体片 11 的连接端子 21 接触基片 13 的连接端子 22 的表面（图 1（d））。

如果在该状态持续规定的加热时间，就以连接端子 21、22 彼此接触的状态，粘合剂涂布层 15 发生固化，在半导体片 11 和基片 13 的连接端子 21、22 彼此电连接的状态，利用固化的粘合剂涂布层 15 将半导体片 11 固定在基片 13 上，由此得到本发明的电气装置 5。

以上，关于在基片 13 和半导体片 11 的连接上，使用由剥离薄膜 25 和粘合剂涂布层 15 构成的粘合薄膜 20 的情况作了说明，但本发明并不限于此。例如，使粘合剂涂布层 15 半固化成显示自己支持性程度，也能够以半固化状态的粘

合剂涂布层 15 本身作为粘合薄膜使用。

作为使粘合剂涂布层 15 半固化成显示自己支持性程度的方法，有粘合剂涂布层加热至不完全固化程度的方法。另外，将在粘合剂中添加固形树脂而提高粘度的树脂成形成薄膜状，也可以作为粘合薄膜。

以上，关于使粘合剂成形成薄膜状的情况作了说明，但本发明并不限于此。例如，也可以原封不动的糊状使用本发明的粘合剂。

图 2（a）表示和图 1（b）所示的相同的基片 13。为了在该基片 13 上搭载半导体片 11，首先，在配置基片 13 的连接端子 22 侧的表面涂布糊状的粘合剂，形成粘合剂涂布层 12（图 2（b））。

接着，使基片 13 的连接端子 22 和半导体片 11 的连接端子 21 对置地进行位置组合，使配置半导体片 11 的连接端子 21 侧的面与基片 13 上的粘合剂涂布层 12 表面强行接触。该粘合剂涂布层 12 的粘度低，因此粘合剂涂布层 12 被半导体片 11 挤退，半导体片 11 的连接端子 21 与基片 13 的连接端子 22 表面接触。

如果在和图 1（d）相同的过程中加热挤压这些基片 13 和半导体片 11，就以基片 13 的连接端子 22 和半导体片 11 的连接端子 21 贴紧的状态，涂布层 12 的粘合剂发生固化，从而得到本发明的电气装置 6。

以上，关于将半导体片 11 和基片 13 进行粘合的情况作了说明，但本发明并不限于此，能够在各种电气装置的粘合中使用，例如像 TCP（Tape Carrier Package ）那样，可以用于能够搭载半导体片的基片和 LCD（Liquid Crystal Display(液晶显示器)）的粘合。

图 3（a）的符号 60 表示在 LCD 中使用的玻璃基片，在该玻璃基片 60 的一面形成 ITO 电极 65（Indium tin oxide(氧化铟锡)）。

在 ITO 电极 65 的表面中，在位于玻璃基片 60 的边缘部分贴附和图 1（a）相同结构的粘合薄膜后，如果以和图 1（b）相同的过程将剥离薄膜剥离，在 ITO 电极上就残留由粘合剂构成的粘合剂涂布层 15（图 3（b））。

接着，以配置 ITO 电极 65 的一侧的表面向上的状态，在未图示的载置台上配置玻璃基片 60。

图 3（c）的符号 50 表示 TCP。在此，从 TCP 的原板切出长方形形状的 TCP，作为 TCP50 使用。TCP50 用树脂薄膜构成，在其一面沿 TCP50 的纵向配置数

条宽度窄的金属布线 55。金属布线 55 的纵向的端部位于 TCP50 的纵向的端部。

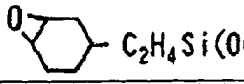
使配置 TCP50 的金属布线 55 的一侧的面朝向下侧，在已配置玻璃基片 60 的粘合剂涂布层 15 的边缘部的上方配置 TCP50 的金属布线 55 的端部，进行金属布线 55 的端部和粘合剂涂布层 15 对置的位置组合（图 3（c））。

接着，使 TCP50 的金属布线 55 的端部与粘合剂涂布层 15 表面强行接触。图 4 是表示该状态的平面图。在该状态，如果一边挤压和玻璃基片 60 重叠的 TCP50 端部，一边加热 TCP50 和玻璃基片 60，粘合剂涂布层 15 就由于加热而软化，通过挤压 TCP50 端部，已软化的粘合剂涂布层 15 被挤退，TCP50 的金属布线 55 的端部就与玻璃基片 60 上的 ITO 电极 65 的表面接触。

图 3（d）表示加热终了后的状态，以 TCP50 的金属布线 55 端部接触 ITO 电极 65 的状态，粘合剂涂布层 15 发生固化，因此不仅 TCP50 和玻璃基片 60 进行机械连接，而且 TCP50 的金属布线 55 和 ITO 电极 65 也进行电连接。

在下述表 1 中示出能够在本发明的粘合剂中使用的硅烷偶合剂的具体例子。

表 1：能够在本发明中使用的硅烷偶合剂的例子

	化合物名	结构式	商品名
1	乙烯基三(β甲氧基乙氧基)硅烷	$CH_2=CHSi(OC_2H_4OCH_3)_3$	KBC1003
2	乙烯基三乙氧基硅烷	$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$	KBE1003
3	乙烯基三甲氧基硅烷	$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$	KBM1003
4	γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	$CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-C_3H_6Si(OCH_3)_3$	KBM503
5	β-(3，4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷		KBM303
6	γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	$CH_2-CHCH_2OC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (O)	KBM403
7	γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷	$CH_2-CHCH_2OC_3H_6Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ (O)	KBM402
8	N-β(氨基乙基) γ-氨基丙基三甲氧基硅烷	$H_2NC_2H_4NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$	KBM603
9	N-β(氨基乙基) γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷	$H_2NC_2H_4NHC_3H_6Si(CH_3)(OCH_3)_2$	KBM602
10	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	$H_2NC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$	KBM903
11	N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷	$C_6H_5NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$	KBM573
12	γ-巯基丙基三甲氧基硅烷	$SHC_3H_6Si(OCH_3)_3$	KBM803
13	γ-氯丙基三甲氧基硅烷	$ClC_3H_6Si(OCH_3)_3$	KBM703
14	γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷	$CH_2-CHCH_2OC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$ (O)	KBE403

*上述表 1 中所示的硅烷偶合剂分别是信越化学工业株式会社制造的。

参照上述表 1，作为硅烷偶合剂使用的硅烷化合物，在 1 分子中具有 1 个以上、3 个以下的乙氧基、甲氧基等的烷氧基。另外，烷氧基以外的取代基在其结构中有环氧环、乙烯基、氨基、巯基等。像这样的取代基，不仅和树脂等有机化合物的亲和力高，而且在热固性树脂的固化反应中往往被组入。

像γ一环氧丙氧基丙基或β一（3，4一环氧环己基）乙基那样，在末端配置环氧环的取代基，该环氧环在环氧树脂的聚合反应中被组入。因此，在使用如

上述表 1 中的 5、6、7、14 栏所示的化合物，在末端具有环氧环的硅烷偶合剂的场合，热固化后的粘合剂的强度变得更高。

以上，关于在 1 分子中具有 3 个以下烷氧基的硅烷偶合剂作了说明，但本发明并不限于此，例如，也能够以所有的取代基由烷氧基构成的硅烷化合物（硅酸盐）作为硅烷偶合剂使用。

另外，代替硅烷偶合剂，也可以使用具有像二氧化硅那样的硅烷醇基的物质。但是，与二氧化硅一般作为粒子存在相反，硅烷偶合剂是液状的，硅烷偶合剂在粘合剂中的分散性良好，并且在反应性高的这一点上更优良。

在本发明中，可以使用锆螯合物、钛螯合物、铝螯合物等各种金属螯合物，但即使这些金属螯合物中，最好能够使用反应性高的铝螯合物。另外，作为金属螯合物，可以使用粉末的金属螯合物或液状的金属螯合物等各种形态的金属螯合物。

作为能够在本发明中使用的热固性树脂，可以使用环氧树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂等各种热固性树脂，但若考虑热固化后的粘合剂强度等，最好使用环氧树脂。

如果在树脂成分中配合热塑性树脂，由于热塑性树脂的性质，粘合剂的凝集力增加，因此粘合剂的粘合性变得更高。作为这样的热塑性树脂，可以使用苯氧基树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚乙烯醇缩乙醛、乙烯乙酸乙烯酯、聚丁二烯橡胶等橡胶类等各种热塑性树脂和橡胶。

实施例

按照表 2 的“粘合剂的组成”栏中所示的配合，混合树脂成分、金属螯合物、硅烷偶合剂和导电性粒子，制作实施例 1～10、比较例 1 的粘合剂，使用这些粘合剂分别制作和图 1（a）的符号 20 所示的粘合薄膜相同结构的实施例 1～10、比较例 1 的粘合薄膜。

表 2 粘合剂的组成和剥离强度试验

			实施例										比较例
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1
	热塑性树脂	YP50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	—	50
粘合剂的组成	热固性树脂	埃比科特环氧树脂828	50	25	—	—	—	—	—	—	—	—	20
		セロキサイド2021P	—	25	50	50	50	50	50	50	50	100	—
	固化剂	HX3941HP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
	金属螯合物	TAA	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—
		铝螯合物A(W)	2	2	2	2	2	2	—	2	2	2	—
	硅烷偶合剂	KBE—402	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—
		KBE—403	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—
		KBM—403	3	3	—	—	3	—	3	15	0.5	3	3
		KBM—503	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—
	导电性粒子		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
结果	剥离强度(N/cm)		4.5	8.3	11.1	15.3	17.1	13.5	12.1	19.0	14.4	2.2	1.3
	评价		△	△	○	◎	◎	○	○	◎	○	×	×

*上述表 2 中各组成物的数值分别表示重量份数。

*YP50：苯氧基树脂（京都化成株式会社制），埃比科特环氧树脂 828：双酚 A 型环氧树脂（油化シエルエポキシ株式会社制），セロキサイド 2021P：脂环式环氧树脂（Daicel 化学工业株式会社制），HX3941HP：母炼胶式微胶囊型咪唑（旭电化株式会社制），TAA：乙酰丙酮钛（三菱气体化学株式会社制），铝螯合物 A(W)：乙酰丙酮铝（川研ファインケイミカル株式会社制），KBE—402：γ—环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷（信越化学工业株式会社制），KBE—403：γ—环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷（信越化学工业株式会社制），KBM—403：γ—环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（信越化学工业株式会社制），KBM—503：γ—甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（信越化学工业株式会社制）。

在此，作为热塑性树脂使用苯氧基树脂（东都化成株式会社制的商品名“YP50”），作为热固性树脂使用双酚 A 型环氧树脂（油化シェルエポキシ株式会社制的商品名“埃比科特环氧树脂 828”）和脂环式环氧树脂（Daicel 化学工业株式会社制的商品名“セロキサイド 2021P”），在比较例 1 中，作为潜在性固化剂使用母炼胶式微胶囊型咪唑（旭电化株式会社制的商品名“HX3941HP”），作为金属螯合物使用乙酰丙酮钛（三菱气体化学株式会社制的商品名“TAA”）和乙酰丙酮铝（川研ファインケイミカル株式会社制的商品名“铝螯合物 A(W)”），作为硅烷偶合剂分别使用γ－环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷（信越化学工业株式会社制的商品名“KBE－402”）、γ－环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷（信越化学工业株式会社制的商品名“KBE－403”）、γ－环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（信越化学工业株式会社制的商品名“KBM－403”）、γ－甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（信越化学工业株式会社制的商品名“KBM－503”）。

实施例 1～10 的粘合剂分别具有金属螯合物和硅烷偶合剂。比较例 1 的粘合剂不具有金属螯合物，而具有硅烷偶合剂和咪唑类的固化剂。另外，实施例 10 的粘合剂不含热塑性树脂。

在此，分别使用在玻璃基片 60 的表面形成每 $1cm^2$ 的表面积的表面电阻是 10Ω的 ITO 电极 65，和宽 1cm 的长方形状的 TCP50（在此使用以间隔 25μm 配置的数条由镀锡的铜布线构成的宽 25μm 的金属布线 55），使用实施例 1～10、比较例 1 的粘合薄膜，按照图 3（a）～（d）的过程将这些 TCP50 和玻璃基片 60 贴合，得到 11 种试验片。此时，TCP50 和玻璃基片 60 的重叠部分的宽度（压接宽度）是 1mm，粘合的条件是载荷为 3MPa，加热温度为 130℃，时间为 10 秒。

对于这些试验片来说，沿相对玻璃基片 60 的表面 90°方向拉伸 TCP50，测定 TCP50 从玻璃基片 60 剥离时的所需要的剥离强度。以不到 3N/cm 作为×，以 3N/cm 以上、不到 10N/cm 作为△，以 10N/cm 以上、不到 15N/cm 作为○，以 15N/cm 以上作为◎，评价剥离强度测定的结果。在上述表 2 的“结果”栏中示出这些测定结果和评价结果。

如从上述表 2 的“结果”栏所清楚，使用添加金属螯合物和硅烷偶合剂的实施例 1～10 的粘合剂的试验片，与添加以往使用的固化剂的比较例 1 的粘合

剂相比，剥离强度得以很大提高，本发明的粘合剂即使在称为 130℃、10 秒的低温、短时间的热压接条件，也确认有高的粘合力。另外，在使用实施例 10 的粘合剂的情况下，虽然引起粘合剂的固化反应，但固化后的粘合剂硬而脆，因此试验片的剥离强度低。

在分别使用相同种类的金属螯合物和硅烷偶合剂的实施例 1、2 中，作为热固性树脂使用脂环式环氧树脂（セロキサイド 2021P）的实施例 2 得到更高的剥离强度。从这些结果可以确认，与在实施例 1 中使用的双酚 A 型环氧树脂（埃比科特环氧树脂 828）相比，在实施例 2 中使用的脂环式环氧树脂（セロキサイド 2021P），利用阳离子聚合的反应速度特别迅速。

在分别使用相同树脂成分和硅烷偶合剂的实施例 5、7 中，作为金属螯合物使用反应性高的铝螯合物的实施例 5，与使用钛螯合物的实施例 7 相比，在剥离强度上得到高的结果。

另外，作为偶合剂使用γ—环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的实施例 5，与使用γ—甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的实施例 6 相比，得到更高的剥离强度。在实施例 6 中使用的硅烷偶合剂，甲氧基以外的取代基是具有乙烯基的甲基丙烯酰氧基丙基，与此相反，在实施例 5 中使用的硅烷偶合剂，甲氧基以外的取代基是具有环氧环的环氧丙氧基丙基，因此推测该环氧环和热固性树脂聚合，进而使剥离强度变高。

具有相同环氧丙氧基丙基，但在使用烷氧基的碳原子数或烷氧基个数各不同的硅烷偶合剂的实施例 3～5 中，使用烷氧基个数最多、而且烷氧基的碳原子数少的硅烷偶合剂的实施例 5 的结果最好，使用烷氧基个数比其他 2 个少、各烷氧基的碳原子数多的偶合剂的实施例 3 的结果最差。烷氧基的碳原子数少者，水解过程中的位阻少，另外，烷氧基数个数多者，在阳离子聚合反应中供给更多的硅烷醇基，因此得到像上述的结果。

另外，在分别使用相同树脂成分、金属螯合物、硅烷偶合剂，分别变化硅烷偶合剂的添加量的实施例 5、8、9 中，相对金属螯合物的硅烷偶合剂的添加量多的实施例 8，与添加量少的实施例 5、9 相比，得到更高的剥离强度。

再者，作为在本发明中使用的导电性粒子，可以使用金属覆膜树脂或金属粒子等。另外，本发明的粘合剂也包括不含导电性粒子的粘合剂。在本发明的粘合剂中也可以添加填料、着色剂、防老化剂等各种添加剂。

以上，关于在粘合剂中直接添加粉末或者液状的金属螯合物的情况作了说明，但本发明并不限于此，例如，也可以将金属螯合物微胶囊化，添加在粘合剂中。

图 5 的符号 7 表示粘合剂，粘合剂 7 具有由树脂成分等构成的粘合剂成分 32 和分散在粘合剂成分 32 中的微胶囊 30。该微胶囊 30 具有由金属螯合物构成的粒子 31、覆盖粒子 31 表面的树脂覆膜 35。

构成该树脂覆膜 35 的树脂的玻璃转化温度比使粘合剂固化时的加热温度低，因而如果加热粘合剂 7，树脂覆膜 35 就熔化，金属螯合物的粒子 31 和其他的粘合剂成分 32 混合，开始粘合剂的固化反应。

以上，关于使粉末的金属螯合物微胶囊化的情况作了说明，但本发明并不限于此，例如，也可以将液状的金属螯合物微胶囊化，在粘合剂中使用。图 6 的符号 8 表示粘合剂的一例。在该粘合剂 8 的粘合剂成分 42 中分散由吸附性树脂粒子构成的微胶囊 40，液状的金属螯合物被吸附在该微胶囊 40 中。如果加热该粘合剂 8，微胶囊 40 的吸附性树脂就熔化，金属螯合物和其他的粘合剂成分混合，粘合剂的固化反应开始。

另外，以和图 6 所示的微胶囊 40 相同的过程，也可以使液状的硅烷偶合剂微胶囊化。

发明的效果

粘合剂在低温、短时间发生固化，因此加在半导体片或基片上的热应力小，能够得到可靠性高的电气装置。

附图的简单说明

图 1（a）～（d）：表示本发明的粘合剂使用方法的一例的图。

图 2（a）～（c）：表示本发明的粘合剂使用方法的其他例的图。

图 3（a）～（d）：表示使用本发明的粘合剂，粘合 LCD 和 TCP 的过程的一例的过程图。

图 4 是用于说明将 TCP 和玻璃基片进行重叠的状态平面图。

图 5 是用于说明使粉末的金属螯合物微胶囊化时粘合剂的一例的图。

图 6 是用于说明使液状的金属螯合物微胶囊化时粘合剂的一例的图。

图 7 是用于说明以往的粘合剂的图。

符号的说明

7、8、12、15……粘合剂（粘合剂涂布层）

13……基片

11……半导体片

50……基片（TCP）

60……玻璃基片

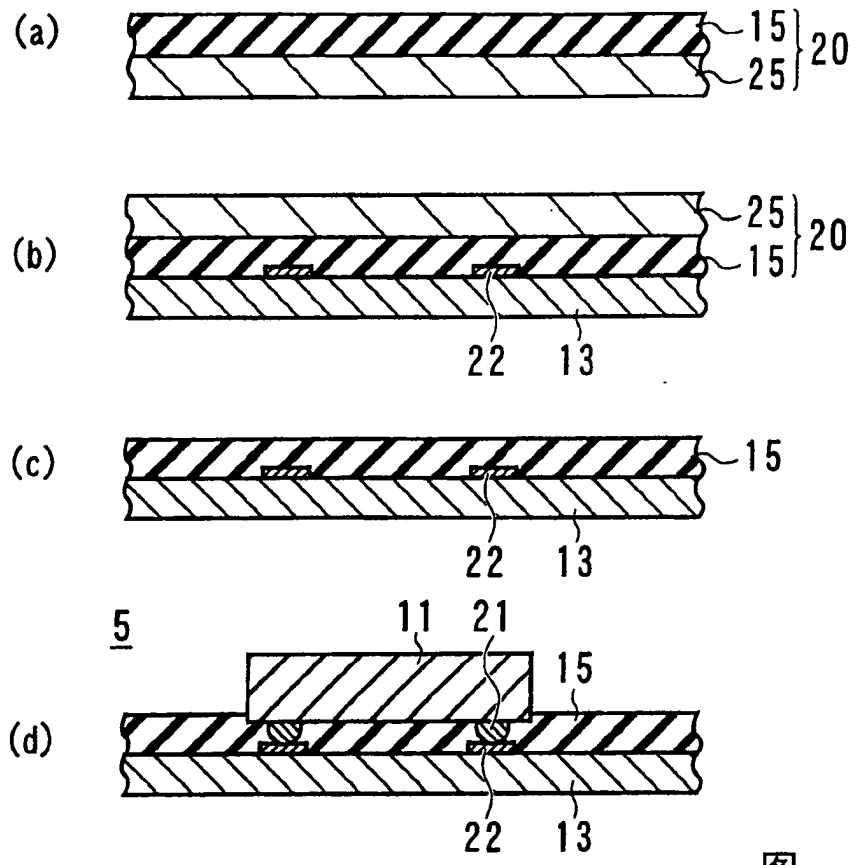

(a)
15
25
20
(b)
25
15
20
22
13
(c)
15
22
13
5
11
21
15
(d)
22
13

图 1

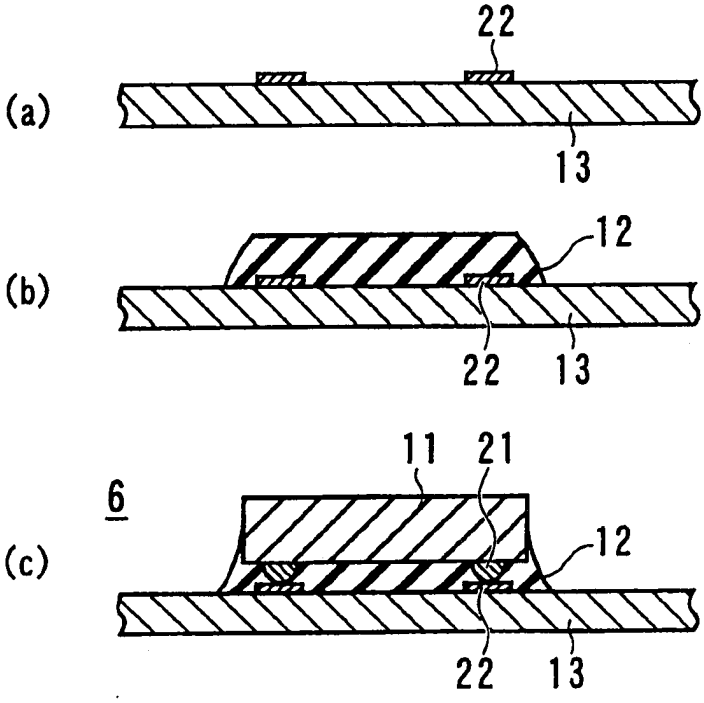

22
(a)
13
12
(b)
22
13
6
11
21
12
(c)
22
13

图 2

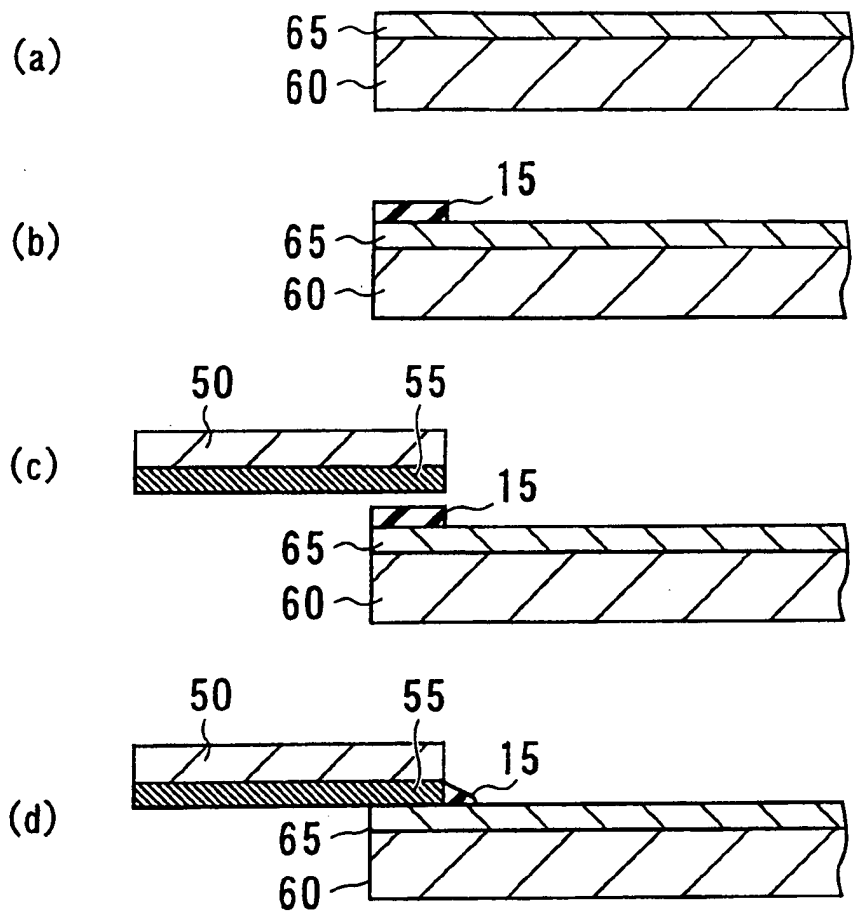


图 3

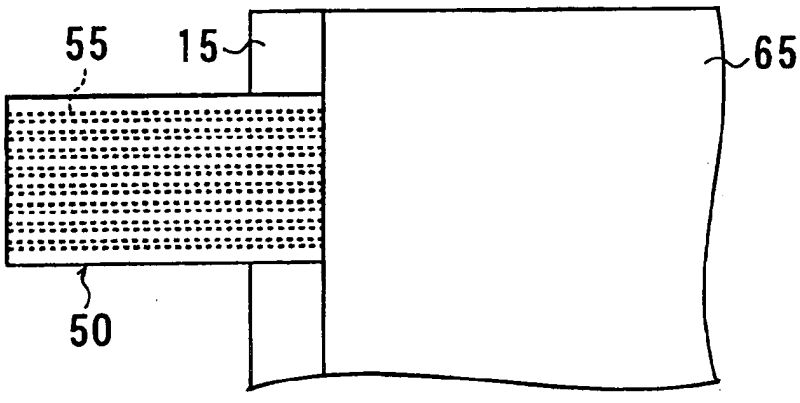


图 4

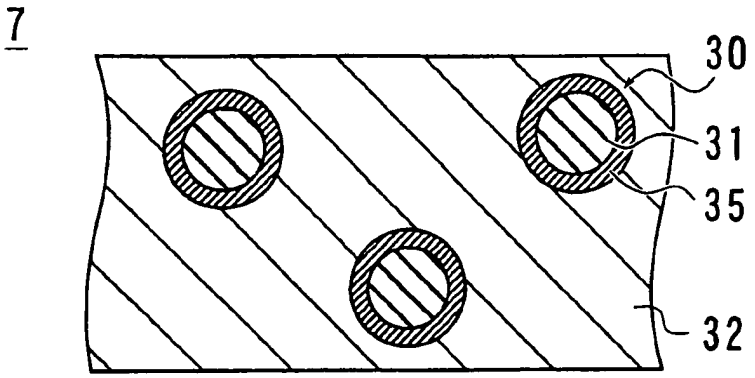


图 5

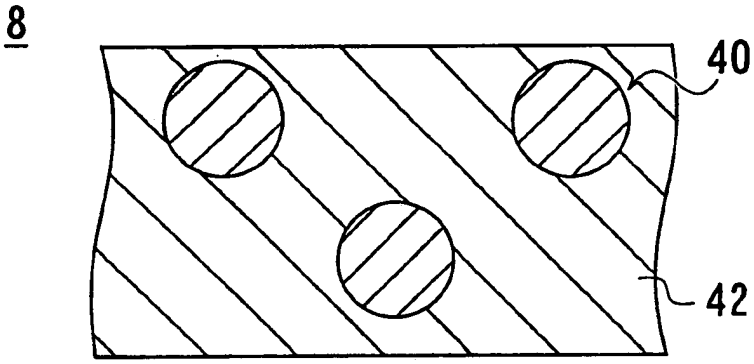


图 6

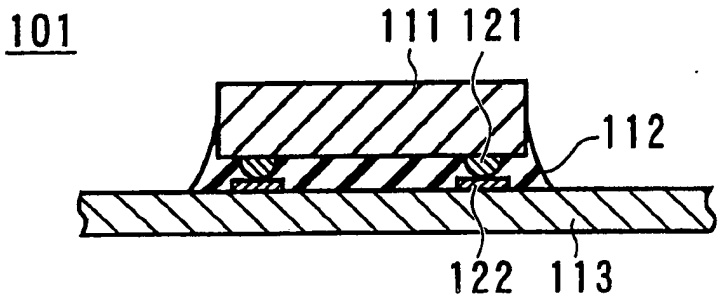


图 7