

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4626495号
(P4626495)

(45) 発行日 平成23年2月9日(2011.2.9)

(24) 登録日 平成22年11月19日(2010.11.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 163/00 (2006.01)

C O 9 J 163/00

C O 9 J 11/06 (2006.01)

C O 9 J 11/06

C O 9 J 9/02 (2006.01)

C O 9 J 9/02

H O 1 B 1/22 (2006.01)

H O 1 B 1/22

D

H O 5 K 3/32 (2006.01)

H O 5 K 3/32

B

請求項の数 2 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-331857 (P2005-331857)

(22) 出願日 平成17年11月16日(2005.11.16)

(62) 分割の表示 特願2000-144270 (P2000-144270)
の分割

原出願日 平成12年5月17日(2000.5.17)

(65) 公開番号 特開2006-137954 (P2006-137954A)

(43) 公開日 平成18年6月1日(2006.6.1)

審査請求日 平成19年4月5日(2007.4.5)

(73) 特許権者 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100092657

弁理士 寺崎 史朗

(74) 代理人 100127247

弁理士 赤堀 龍吾

(72) 発明者 廣澤 幸寿

茨城県筑西市五所宮1150番地 日立化
成工業株式会社 五所宮事業所内

(72) 発明者 渡辺 伊津夫

茨城県筑西市五所宮1150番地 日立化
成工業株式会社 五所宮事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回路接続用接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

相対峙する回路電極を加熱、加圧によって、加圧方向の電極間を電気的に接続する加熱接着性接着剤において、前記接着剤中には、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の平均粒径で分散されたゴム粒子と、フィルム形成性高分子と、エポキシ樹脂と、潜在性硬化剤とを含有する回路接続用接着剤であって、

前記ゴム粒子は、平均粒径以下の粒子が粒径分布の80%以上を占めるシリコーン微粒子であり、かつ前記ゴム粒子の室温での貯蔵弾性率は $1 \sim 30 \text{ MPa}$ であり、

該接着剤のDSC(示差走査熱分析)での発熱開始温度が 60 以上で、かつ硬化反応の80%が終了する温度が 260 以下で、発熱量が $50 \sim 140 \text{ J/g}$ である回路接続用接着剤。

【請求項2】

さらに $0.2 \sim 30$ 体積%の導電粒子を分散させた、請求項1に記載の回路接続用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、回路基板同士またはICチップ等の電子部品と配線基板の接続に用いられる回路接続用接着剤に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

回路基板同士またはＩＣチップ等の電子部品と回路基板の接続とを電氣的に接続する際には、接着剤または導電粒子を分散させた異方導電接着剤が用いられている。すなわち、これらの接着剤を相対峙する電極間に配置して、加熱、加圧によって電極同士を接続後、加圧方向に導電性を持たせることによって、電氣的接続を行うことができる。例えば、特許文献１には、エポキシ樹脂をベースとした回路接続用接着剤が提案されている。

【特許文献１】特開平３－１６１４７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 3 】

しかしながら、エポキシ樹脂をベース樹脂とした従来の接着剤を用いた接着剤は、熱衝撃試験、ＰＣＴ試験等の信頼性試験を行うと接続基板の熱膨張率差に基づく内部応力によって接続部において接続抵抗の増大や接着剤の剥離が生じるという問題がある。また、チップを接着剤を介して直接基板に搭載する場合、接続基板としてＦＲ４基材等を用いたプリント基板、ポリイミドやポリエステルなどの高分子フィルムを基材とするフレキシブル配線板、あるいはガラス基板を用いると、接続後チップとの熱膨張率差に基づく内部応力によってチップ及び基板の反りが発生しやすい。本発明は、熱膨張率差に基づく内部応力による接続部の接続抵抗の増大、接着剤の剥離、チップや基板の反りの発生が抑制された回路接続用接着剤を提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 4 】

本発明の回路接続用接着剤は、相対峙する回路電極を加熱、加圧によって、加圧方向の電極間を電氣的に接続する加熱接着性接着剤において、前記接着剤中には、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒径で分散されたゴムと、熱によって硬化する反応性樹脂とを含有することを特徴とする。

【 0 0 0 5 】

また本発明の回路接続用接着剤は、相対峙する回路電極を加熱、加圧によって、加圧方向の電極間を電氣的に接続する加熱接着性接着剤において、前記接着剤中には、硬化後に $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒径で分散されているゴムと、熱によって硬化する反応性樹脂とを含有することを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

本発明の上記回路接続用接着剤は、ＤＳＣ（示差走査熱分析）での発熱開始温度が 60 以上であると好適である。また、本発明の上記回路接続用接着剤は、硬化反応の 80% が終了する温度が 260 であると好適である。

【 0 0 0 7 】

本発明の上記回路接続用接着剤は、発熱量が $50\sim 140\text{J/g}$ であると好適であり、さらに $0.2\sim 30$ 体積％の導電粒子を分散させたものであると好適である。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明によると、熱膨張率差に基づく内部応力による接続部の接続抵抗の増大、接着剤の剥離、チップや基板の反りの発生が抑制された回路接続用接着剤を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

本発明は、 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下平均粒径で分散されたゴム粒子、及び熱によって硬化する反応性樹脂からなる接着剤であり、該接着剤のＤＳＣでの発熱量を $50\sim 140\text{J/g}$ とした接着剤である。接着剤の反応性は、ＤＳＣ（昇温速度： $10/\text{min}$ ）で測定することができる。ＤＳＣは、測定温度範囲内で、発熱、吸熱の無い標準試料との温度差をたえず打ち消すように熱量を供給または除去するゼロ位法を測定原理とするものであり、測定装置が市販されておりそれを用いて測定できる。接着剤の反応は、

10

20

30

40

50

発熱反応であり、一定の昇温速度で試料を昇温していくと、試料が反応し熱量が発生する。その発熱量をチャートに出力し、ベースラインを基準として発熱曲線とベースラインで囲まれた面積を求め、これを発熱量とする。室温から300 程度まで10 /分の昇温速度で測定し、上記した発熱量を求める。これらは、全自動で行なうものもあり、それを使用すると容易に行なうことができる。また、硬化反応の80%が終了する温度は、発熱量の面積から求めることができる。反応性樹脂としては、DSCでの発熱開始温度が60 以上でかつ硬化反応の80%が終了する温度が260 以下になるような樹脂が用いられる。反応性樹脂としては、エポキシ樹脂とイミダゾール系、ヒドラジド系、三フッ化ホウ素 - アミン錯体、スルホニウム塩、アミンイミド、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド等の潜在性硬化剤の混合物の他、ラジカル反応性樹脂と有機過酸化物の混合物が用いられる。反応性樹脂としては、少なくともエポキシ樹脂及び潜在性硬化剤からなる樹脂が好ましく用いられる。

10

【0010】

本発明において用いられるエポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリンとビスフェノールAやF、AD等から誘導されるビスフェノール型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンとフェノールノボラックやクレゾールノボラックから誘導されるエポキシノボラック樹脂やナフタレン環を含んだ骨格を有するナフタレン系エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジリエーテル、ピフェニル、脂環式等の1分子内に2個以上のグリシジル基を有する各種のエポキシ化合物等を単独にあるいは2種以上を混合して用いることが可能である。これらのエポキシ樹脂は、不純物イオン(Na^+ 、 Cl^- 等)や、加水分解性塩素等を300 ppm以下に低減した高純度品を用いることがエレクトロンマイグレーション防止のために好ましい。

20

【0011】

反応性樹脂に分散するゴム粒子としては、ガラス転移温度が25 以下のゴム粒子であれば特に限定するものではないが、ブタジエンゴム、アクリルゴム、スチレン - ブタジエンスチレンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、シリコーンゴム等を用いることができ、平均粒径が0.1 ~ 10 μm のものが用いられ、平均粒径以下の粒子が、粒径分布の80%以上を占めるゴム粒子が特に好ましく、さらに好ましくは0.1 ~ 5 μm のものが用いられる。また、微粒子表面をカップリング剤で処理した場合、反応性樹脂に対する分散性が向上するのでより好ましい。ゴム粒子の中でシリコーンゴム粒子は、耐溶剤性に優れる他、分散性にも優れるため効果的なゴム粒子として用いることができる。シリコーンゴム粒子はシラン化合物やメチルトリアルコキシシラン及び/またはその部分加水分解縮合物を苛性ソーダやアンモニア等の塩基性物質により $\text{pH} > 9$ に調整したアルコール水溶液に添加し、加水分解、重縮合させる方法やオルガノシロキサンの共重合等で得ることができる。また、分子末端もしくは分子内側鎖に水酸基やエポキシ基、ケチミン、カルボキシル基、メルカプト基などの官能基を含有したシリコーン微粒子は反応性樹脂への分散性が向上するため好ましい。また、本発明に用いるゴム粒子の室温の貯蔵弾性率は0.1 ~ 100 MPaが好ましく、ゴム粒子の分散性や接続時の界面応力の低減には1 ~ 30 MPaがより好ましい。

30

【0012】

また、接着剤にはフィルム形成性をより容易にするために、フェノキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂を配合することもできる。これらのフィルム形成性高分子は、反応性樹脂の硬化時の応力緩和に効果がある。特に、フィルム形成性高分子が、水酸基等の官能基を有する場合、接着性が向上するためより好ましい。

40

【0013】

フィルム形成は、これら少なくともエポキシ樹脂、ゴム粒子、潜在性硬化剤からなる接着剤組成物を有機溶剤に溶解あるいは分散により、液状化して、剥離性基材上に塗布し、硬化剤の活性温度以下で溶剤を除去することにより行われる。この時用いる溶剤は、芳香族炭化水素系と含酸素系の混合溶剤が材料の溶解性を向上させるため好ましい。

【0014】

50

本発明の回路接続用接着剤には、チップの bumps や基板電極の高さばらつきを吸収するために、異方導電性を積極的に付与する目的で導電粒子を混入・分散することもできる。本発明において導電粒子は、例えば Au、Ag、Cu やはんだ等の金属の粒子であり、ポリスチレン等の高分子の球状の核材に Ni、Cu、Au、はんだ等の導電層を設けたものがより好ましい。さらに導電性の粒子の表面に Sn、Au、はんだ等の表面層を形成することもできる。粒径は基板の電極の最小の間隔よりも小さいことが必要で、電極の高さばらつきがある場合、高さばらつきよりも大きいことが好ましく、1 ~ 10 μm が好ましい。また、接着剤に分散される導電粒子量は、0.1 ~ 30 体積% であり、好ましくは 0.2 ~ 30 体積% であり、より好ましくは 0.2 ~ 15 体積% である。

【0015】

本発明の回路接続用接着剤には、無機質充填材を混入・分散することができる。無機質充填材としては、特に制限するものではなく、例えば、熔融シリカ、結晶質シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ、炭酸カルシウム等の粉体があげられる。無機質充填材の配合量は、接着剤組成物 100 重量部に対して 10 ~ 200 重量部が好ましく、熱膨張係数を低下させるには配合量が大きいほど効果的であるが、多量に配合すると接着性の低下や電極間の導通不良が発生し、配合量が小さいと熱膨張係数を充分低下できない。これらのため、20 ~ 90 重量部がさらに好ましい。また、その平均粒径は、接続部での導通不良を防止する目的で 3 ミクロン以下にするのが好ましい。また接続時の樹脂の流動性の低下及びチップのパッシベーション膜のダメージを防ぐ目的で球状フィラを用いることが望ましい。無機質充填材は、導電粒子と共に又は導電粒子が使用されない層に混入・分散することができる。接着剤の硬化反応に基づく発熱量は、DSC (昇温速度: 10 /min) によって求めることができる。本発明の回路接続用接着剤は、発熱量が 50 ~ 140 J/g であるように反応性樹脂、ゴム粒子、フィルム形成材などの配合量が調整される。さらに、好ましい発熱量は、60 ~ 100 J/g である。接着剤の発熱量が、140 J/g を超えると接着剤の硬化収縮力及び弾性率の増大等によって内部応力が増大し、回路同士を接続した際、回路基板が反り、接続信頼性の低下や電子部品の特性低下を引き起こす問題を生じる。また、発熱量が 50 J/g を下回ると接着剤の硬化性が不充分であり、接着性及び接続信頼性の低下を引き起こすという問題を生じる。さらに、硬化反応の 80 % が終了する温度が 260 以下となるようにし、接着剤の硬化性と接続温度の上限を確保する。

【0016】

本発明の回路接続用接着剤は、相対峙する回路電極を加熱、加圧によって、加圧方向の電極間を電氣的に接続する加熱接着性接着剤として好適に用いられる。この接着剤中には、少なくとも平均粒径 10 μm 以下のゴム粒子が分散され、熱によって硬化する反応性樹脂を含有し、該接着剤の DSC (示差走査熱分析) での発熱開始温度が 60 以上で、かつ硬化反応の 80 % が終了する温度が 260 以下であり、さらに発熱量が 50 ~ 140 J/g であることが好ましい。

【0017】

この回路接続用接着剤によれば、接着剤中にゴム粒子が分散され、かつ硬化反応に伴う発熱量を 50 ~ 140 J/g に制御しているため、熱衝撃や PCT 試験等の信頼性試験において生じる内部応力を吸収でき、信頼性試験後においても接続部での接続抵抗の増大や接着剤の剥離がなく、接続信頼性が向上する。また、LCD パネルへのチップ実装においては基板の反りが低減するため表示品質への悪影響を抑制できる。したがって、本発明の回路接続用接着剤は、LCD パネルと TAB、TAB とプリント基板、LCD パネルと IC チップ、IC チップとプリント基板とを接続時の加圧方向にのみ電氣的に接続するために好適に用いられる。

【実施例】

【0018】

(実施例 1) フェノキシ樹脂 (ユニオンカーバイド社製, PKHC) 50 g を酢酸エチル 115 g に溶解し、30 重量% 溶液を得た。シリコン微粒子は、20 でメチルトリメトキシシランを 300 rpm で攪拌した pH 12 のアルコール水溶液に添加し、加水分

10

20

30

40

50

解、縮合させ、25における貯蔵弾性率8MPaで平均粒径2 μ mの球状微粒子を得た。固形重量比でフェノキシ樹脂45g、シリコン微粒子30g、マイクロカプセル型潜在性硬化剤を含有する液状エポキシ（エポキシ当量185、旭化成工業株式会社製、ノバキュアHX-3941）20g、ビスフェノールA型エポキシ（エポキシ当量180）5gを配合し、ポリスチレン系核体（直径：5 μ m）の表面にAu層を形成した導電粒子を6体積%分散してフィルム塗工溶液を得た。ついで、この溶液を厚み50 μ mの片面を表面処理したPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムに塗工装置を用いて塗布し、70、10分の熱風乾燥により、接着剤層の厚みが45 μ mのフィルム状接着剤を得た。この接着剤をDSCで測定した。その結果、反応開始温度は90、反応終了温度は190であり、発熱量は90J/gであった。次に、作製したフィルム状接着剤を用いて、金パンプ（面積：80 \times 80 μ m、スペース30 μ m、高さ：15 μ m、パンプ数288）付きチップ（10 \times 10mm、厚み：500 μ m）とチップの電極に対応した回路電極を有するNi/AuめっきCu回路プリント基板の接続を以下に示すように行った。フィルム状接着剤（12 \times 12mm）をNi/AuめっきCu回路プリント基板（電極高さ：20 μ m、厚み：0.8mm）に80、1.0MPa（10kgf/cm²）で貼り付けた後、セパレータを剥離し、チップのパンプとNi/AuめっきCu回路プリント基板（厚み：0.8mm）の位置合わせを行った。次いで、180、75g/パンプ、20秒の条件でチップ上方から加熱、加圧を行い、本接続を行った。本接続後のチップの反りは、3.1 μ m（チップ側に凸状の反り）であった。また、本接続後の接続抵抗は、1パンプあたり最高で15m Ω 、平均で8m Ω 、絶縁抵抗は10⁸以上であり、これらの値は-55～125の熱衝撃試験1000サイクル処理、PCT試験（121、0.2MPa（2気圧））200時間、260のはんだバス浸漬10秒後においても変化がなく、良好な接続信頼性を示した。

【0019】

（実施例2）フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド社製、PKHC）50gを酢酸エチル115gに溶解し30重量%溶液を得た。シリコン微粒子は20でメチルトリメトキシシランを300rpmで攪拌したpH12のアルコール水溶液に添加し、加水分解、縮合させ25における貯蔵弾性率8MPa、平均粒径2 μ mの球状微粒子を得た。固形重量比でフェノキシ樹脂45g、シリコン微粒子30g、マイクロカプセル型潜在性硬化剤を含有する液状エポキシ（エポキシ当量185、旭化成工業株式会社製、ノバキュアHX-3941）20g、ビスフェノールA型エポキシ（エポキシ当量180）5gを配合し、ポリスチレン系核体（直径：3 μ m）の表面にAu層を形成した導電粒子を10体積%配合分散してフィルム塗工用溶液を得た。ついで、この溶液を厚み50 μ mの片面を表面処理したPETフィルムに塗工装置を用いて塗布し、70、10分の熱風乾燥により、接着剤層の厚みが10 μ mのフィルム状接着剤aを得た。ついで、前記フィルム塗工用溶液の作製の中で、Au層を形成した導電粒子を分散しない以外は同様な方法で作製したフィルム塗工用溶液を、厚み50 μ mの片面を表面処理したPETフィルムに塗工装置を用いて塗布し、70、10分の熱風乾燥により、接着剤層の厚みが15 μ mのフィルム状接着剤bを得た。さらに得られたフィルム状接着剤aとbを40で加熱しながら、ロールラミネータでラミネートした二層構成異方導電フィルムを作製した。この接着剤をDSCで測定した。その結果、反応開始温度は90、反応終了温度は200であり、発熱量は85J/gであった。次に、作製した異方導電フィルムを用いて、金パンプ（面積：50 \times 50 μ m、スペース20 μ m、高さ：15 μ m、パンプ数362）付きチップ（1.7 \times 17mm、厚み：500 μ m）とITO回路付きガラス基板（厚み：1.1mm）の接続を、以下に示すように行った。異方導電フィルム（2 \times 20mm）をITO回路付きガラス基板に80、1MPa（10kgf/cm²）で貼り付けた後、セパレータを剥離し、チップのパンプとITO回路付きガラス基板の位置合わせを行った。次いで、190、40g/パンプ、10秒の条件でチップ上方から加熱、加圧を行い、本接続を行った。本接続後のチップ反りは、2.5 μ mであった。また、接続抵抗は、1パンプあたり最高で80m Ω 、平均で30m Ω 、絶縁抵抗は10⁸以上であり、これらの値は

10

20

30

40

50

- 40 ~ 100 の熱衝撃試験 1000 サイクル処理、高温・高湿 (85 、 85 % RH 、 1000 h) 試験後においても変化がなく、良好な接続信頼性を示した。

【 0020 】

(比較例 1) 異方導電フィルム FC - 110A (日立化成工業株式会社製、膜厚 : 45 μm) を用いて実施例 1 に対する比較試験を行った。この接着剤の DSC 測定での反応開始温度は 90 、反応終了温度は 206 であり、発熱量は 200 J / g であった。次に、上記のフィルム状接着剤を用いて、金バンプ (面積 : 80 \times 80 μm 、スペース 30 μm 、高さ : 15 μm 、バンプ数 288) 付きチップ (10 \times 10 mm、厚み : 500 μm) と Ni / Au めっき Cu 回路プリント基板の接続を以下に示すように行った。フィルム状接着剤 (12 \times 12 mm) を Ni / Au めっき Cu 回路プリント基板 (電極高さ : 20 μm 、厚み : 0.8 mm) に 80 、 1 MPa (10 kgf / cm^2) で貼り付けた後、セパレータを剥離し、チップのバンプと Ni / Au めっき Cu 回路プリント基板の位置合わせを行った。次いで、 190 、 75 g / バンプ、 10 秒の条件でチップ上方から加熱、加圧を行い、本接続を行った。本接続後のチップの反りは、 7.2 μm (チップ側に凸状の反り) であった。また、本接続後の接続抵抗は、 1 バンプあたり最高で 20 m Ω 、平均で 10 m Ω 、絶縁抵抗は 10⁸ 以上であったが、接続抵抗は - 55 ~ 125 の熱衝撃試験 1000 サイクル処理、PCT 試験 (121 、 2 MPa (2 気圧)) 200 時間、 260 のはんだバス浸漬 10 秒後において増大した他、一部接続不良を生じた。

【 0021 】

(比較例 2) 異方導電フィルム AC - 8401 (日立化成工業株式会社製、膜厚 : 23 ミクロン) を用いて実施例 2 に対する比較試験を行った。この接着剤の DSC 測定での反応開始温度は 90 、反応終了温度は 205 であり、発熱量は 200 J / g であった。次に、この異方導電フィルムを用いて、金バンプ (面積 : 50 \times 50 μm 、スペース 20 μm 、高さ : 15 μm 、バンプ数 362) 付きチップ (1.7 \times 17 mm、厚み : 500 μm) と ITO 回路付きガラス基板 (厚み : 1.1 mm) の接続を、以下に示すように行った。異方導電フィルム (2 \times 20 mm) を ITO 回路付きガラス基板に 80 、 1 MPa (10 kgf / cm^2) で貼り付けた後、セパレータを剥離し、チップのバンプと ITO 回路付きガラス基板の位置合わせを行った。次いで、 190 、 40 g / バンプ、 10 秒の条件でチップ上方から加熱、加圧を行い、本接続を行った。本接続後のチップ反りは、 8.2 μm と実施例 2 に比べ反りが大きくなった。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 5 K 3/36 (2006.01)		H 0 5 K 3/36	A
C 0 9 J 11/00 (2006.01)		C 0 9 J 11/00	
C 0 9 J 121/00 (2006.01)		C 0 9 J 121/00	

(72)発明者 後藤 泰史
 茨城県筑西市五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社 五所宮事業所内

(72)発明者 竹田津 潤
 茨城県筑西市五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社 五所宮事業所内

(72)発明者 藤井 正規
 茨城県筑西市五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社 五所宮事業所内

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 5 0 0 3 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 3 2 3 2 4 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 4 0 4 1 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 J	1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
H 0 1 B	1 / 0 0 - 1 / 2 4
H 0 5 K	3 / 3 2 - 3 / 3 4
H 0 5 K	3 / 3 6