

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/199252 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 201/00 (2006.01) *H01B 5/16* (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01) *H01L 21/60* (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01) *H05K 1/14* (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01) *H05K 3/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/066776
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 10 日(10.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 工藤 直(KUDOU Sunao); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 藤縄 貢(FUJINAWA Tohru); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 柳川 俊之(YANAGAWA Toshiyuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 彰浩(ITO Akihiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 森尻 智樹(MORIJIRI Tomoki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番

1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND CONNECTED OBJECT

(54) 発明の名称: 接着剤組成物及び接続体

(57) Abstract: The present invention relates to an adhesive composition which comprises (a) a thermoplastic resin, (b) one or more radical-polymerizable compounds, and (c) a free-radical polymerization initiator, wherein the radical-polymerizable compounds (b) comprise either a radical-polymerizable compound having an isocyanate group or a radical-polymerizable compound having a structure which forms an isocyanate group upon heating.

(57) 要約: 本発明は、(a) 熱可塑性樹脂、(b) ラジカル重合性化合物、及び(c) ラジカル重合開始剤、を含有する接着剤組成物であって、前記(b) ラジカル重合性化合物は、イソシアネート基を有するラジカル重合性化合物又は加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物を含む、接着剤組成物に関する。



WO 2016/199252 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物及び接続体

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物及び接続体に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子又は液晶表示素子において、素子中の種々の部材を結合させる目的で従来から種々の接着剤組成物が回路接続材料として使用されている。この接着剤組成物には、接着性をはじめとして、耐熱性、高温高湿状態における信頼性等の多様な特性が要求される。

[0003] 接着される被着体は、プリント配線板、ポリイミドフィルム等の有機材料、銅、アルミニウム等の金属、ITO、SiN、SiO₂等の金属化合物のように、種々の材料から形成された多様な表面を有する。そのため、接着剤組成物は、各被着体に合わせて設計される。

[0004] 半導体素子又は液晶表示素子用の接着剤組成物として、高接着性且つ高信頼性を示すエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献1参照）。かかる接着剤組成物は、一般に、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂と反応するフェノール樹脂等の硬化剤、及びエポキシ樹脂と硬化剤との反応を促進する熱潜在性触媒を含有する。このうち、熱潜在性触媒は、硬化温度及び硬化速度を決定する重要な因子である。そのため、熱潜在性触媒として、室温での貯蔵安定性、及び加熱時の硬化速度の観点から種々の化合物が用いられている。この接着剤組成物は、一般に170～250℃の温度で1～3時間加熱することにより硬化して所望の接着性を発揮する。

[0005] また、（メタ）アクリレート誘導体と過酸化物とを含む、ラジカル硬化型接着剤が注目されている（例えば、特許文献2参照）。ラジカル硬化型接着剤は、反応活性種であるラジカルが反応性に富むため、短時間硬化の点で有利である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平 1－1 1 3 4 8 0 号公報

特許文献2：国際公開第 9 8／4 4 0 6 7 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 最近の半導体素子の高集積化及び液晶素子の高精細化に伴い、素子間及び配線間ピッチが狭小化しており、回路接続のための硬化時の加熱が、周辺部材に悪影響を及ぼす可能性が高くなってきている。

[0008] 更に、低コスト化のためには、スループットを向上させる必要性があり、より低温且つ短時間で硬化する接着剤組成物、換言すれば、「低温速硬化」の接着剤組成物の開発が要求されている。

[0009] 接着剤組成物の低温速硬化を達成するために、例えば、上記熱硬化性樹脂組成物において、活性化エネルギーの低い熱潜在性触媒が使用されることもあるが、この場合、室温付近での貯蔵安定性を維持することが非常に難しい。

[0010] これに対しラジカル硬化型接着剤は、実用上問題無いレベルの貯蔵安定性を有しつつ、低温速硬化を達成することができる。しかし、ラジカル硬化型接着剤を用いた場合においても、従来と比較して更に低温（例えば、140℃以下）の条件で硬化させた場合、接着剤中のラジカル重合性化合物がほぼ反応しているにもかかわらず、被着体と接着剤との接着強度が得られないことがある。これは、低温条件において被着体と接着剤との相互作用が十分に発現していないためと考えられる。

[0011] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、ラジカル硬化型接着剤において、従来と比較して更に低温（例えば、140℃以下）の条件においても、被着体と接着剤との接着強度を十分に発現することができる接着剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、（a）熱可塑性樹脂、（b）ラジカル重合性化合物、及び（c）ラジカル重合開始剤、を含有する接着剤組成物であって、（b）ラジカル重合性化合物は、イソシアネート基を有するラジカル重合性化合物又は加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物を含む、接着剤組成物を提供する。このような接着剤組成物によれば、従来と比較して更に低温（例えば、140℃以下）の条件においても、被着体と接着剤との接着強度を十分に発現することができる。
- [0013] イソシアネート基を有するラジカル重合性化合物又は加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物の含有量は、（a）熱可塑性樹脂及び（b）ラジカル重合性化合物の総量100質量部に対して、2～12質量部であることが好ましい。含有量をこの範囲とすることにより、上述した効果がより大きくなる。
- [0014] 本発明の接着剤組成物は、（d）導電性粒子を更に含有していてもよい。導電性粒子を更に含有することにより、接着剤組成物に導電性又は異方導電性を付与することができるため、接着剤組成物を回路接続材料としてより好適に使用することができる。また、当該接着剤組成物を介して電氣的に接続した回路電極間の接続抵抗を、より容易に低減することができる。
- [0015] 本発明はまた、第一の回路基板の主面上に第一の回路電極が形成された第一の回路部材と、第二の回路基板の主面上に第二の回路電極が形成され、第二の回路電極と第一の回路電極とが対向するように配置された第二の回路部材と、第一の回路部材と第二の回路部材との間に設けられ、第一の回路部材と第二の回路部材とを電氣的に接続する接続部材と、を備え、当該接続部材が、本発明の接着剤組成物の硬化物である、接続体を提供する。また、ここで、上記第一の回路基板及び上記第二の回路基板のうちの一方がフレキシブル基板であることが好ましい。
- [0016] 本発明に係る接続体は、第一の回路部材と第二の回路部材とを電氣的に接続する接続部材が、上記本発明の接着剤組成物の硬化物により構成されてい

るため、各回路部材と接着剤組成物の硬化物との接着強度が十分に発現されている。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、従来と比較して更に低温（例えば、140℃以下）の条件においても、被着体と接着剤との接着強度が十分に発現され、且つ充分に高い接続信頼性が得られる接着剤組成物を提供することができる。更に、かかる接着剤組成物によれば、被着体と接着した後に高温高湿処理した場合であっても接着強度及び接続信頼性の低下が十分に抑制され、更にはポットライフに優れる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本実施形態に係る接着剤組成物からなるフィルム状接着剤の一実施形態を示す模式断面図である。

[図2]本実施形態に係る接着剤組成物の硬化物からなる接続部材を備える接続体の一実施形態を示す模式断面図である。

[図3]本実施形態に係る接着剤組成物により接続体を製造する一実施形態を概略断面図により示す工程図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、場合により図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されない。図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は適宜省略する。また、本明細書において、（メタ）アクリル酸はアクリル酸又はそれに対応するメタクリル酸を意味する。（メタ）アクリレート等の他の類似表現についても同様である。

[0020] 本実施形態に係る接着剤組成物は、（a）熱可塑性樹脂、（b）ラジカル重合性化合物及び（c）ラジカル重合開始剤を含有する。

[0021] 上記（a）熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂及びポリビニルブチラール樹脂

から選ばれる１種又は２種以上の樹脂が挙げられる。中でも、（ａ）熱可塑性樹脂として、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂又はポリビニルブチラル樹脂を含むことが好ましい。

[0022] 熱可塑性樹脂の重量平均分子量の下限値は、５０００以上であってもよく、１００００以上であってもよく、２５０００以上であってもよい。熱可塑性樹脂の重量平均分子量が５０００以上であると、接着剤組成物の接着強度が向上する傾向がある。一方、熱可塑性樹脂の重量平均分子量の上限値は、４０００００以下であってもよく、２０００００以下であってもよく、１５００００以下であってもよい。熱可塑性樹脂の重量平均分子量が４０００００以下であれば、他の成分との良好な相溶性が得られやすい傾向があり、接着剤の流動性が得られやすい傾向がある。上記の観点から、熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、５０００～４０００００が好ましく、５０００～２０００００がより好ましく、１００００～１５００００が更に好ましく、２５０００～１５００００が特に好ましい。

[0023] 熱可塑性樹脂として、応力緩和及び接着性向上を目的として、ゴム成分を用いることもできる。

[0024] 熱可塑性樹脂の含有量は、（ａ）成分及び（ｂ）成分の総量１００質量部に対して、２０～８０質量部であることが好ましく、３０～７０質量部であることがより好ましく、３５～６５質量部であることが更に好ましい。熱可塑性樹脂の含有量が２０質量部以上であると、接着強度が向上したり、接着剤組成物のフィルム形成性が向上したりしやすい傾向があり、８０質量部以下であれば、接着剤の流動性が得られやすい傾向がある。

[0025] 本実施形態に係る接着剤組成物は、（ｂ）ラジカル重合性化合物として、イソシアネート基を有するラジカル重合性化合物又は加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物を含む。

[0026] 上記ラジカル重合性化合物は、イソシアネート基又は加熱によってイソシアネート基が生成する構造と、ラジカル重合性の不飽和基とを有する化合物

を少なくとも1種含むことが好ましい。ラジカル重合性の不飽和基は、好ましくは(メタ)アクリロイル基、より好ましくは(メタ)アクリロイルオキシ基である。

[0027] イソシアネート基と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する化合物を製造する方法としては、特開2006-232797号公報に記載されるとおり、(メタ)アクリル酸とアミノアルコールのエステルの塩とホスゲンとを反応させる方法、イソプロペニルオキサゾリンとホスゲンとを反応させる方法、イソシアネート基を有する3-クロロプロピオン酸エステル誘導体を脱塩化水素させる方法等が挙げられる。

[0028] イソシアネート基と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する化合物の分子量は150以上1000未満であることが好ましい。上記分子量が150以上であると、接着剤組成物の製造工程において化合物が揮発しにくくなる傾向がある。上記分子量が1000未満であると、加熱時に十分な流動性が得られやすい傾向がある。

[0029] イソシアネート基と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する化合物において、分子中のイソシアネート基及び(メタ)アクリロイルオキシ基の数に特に制限はないが、各々独立に1~5個程度であることが実用的である。

[0030] イソシアネート基と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する化合物としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシメチルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、1,1-(ビスアクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0031] 本実施形態に係る接着剤組成物は、(b)ラジカル重合性化合物として、加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物を含有していてもよい。このような化合物を用いることで、接着剤のポットライフをより向上させることができる。

[0032] 加熱によってイソシアネート基が生成する構造は、イソシアネート基をブロック剤等によって化学的にブロックさせることで合成することができる。

ブロック剤としては、例えば、ジメチルピラゾール、ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、メチルエチルケトンオキシム及びカプロラクタムが挙げられる。ブロック剤の種類によってブロック剤が解離する温度を制御できることから、これらのブロック剤は、実用温度に合わせて、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0033] 上記の方法によって合成された、加熱によってイソシアネート基が生成する構造と（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物としては、例えば、上述したイソシアネート基と（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物を上記ブロック剤でブロックした化合物が挙げられる。その具体例としては、（メタ）アクリル酸2-（0-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノ）エチルが挙げられる。

[0034] イソシアネート基を有するラジカル重合性化合物又は加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物の総含有量は、（a）成分及び（b）成分の総量100質量部を基準として、2～12質量部であることが好ましく、3.5～10質量部であることがより好ましく、4～9質量部であることが更に好ましい。上記含有量が2質量部以上であると、被着体との接着強度がより高くなる傾向がある。上記含有量が12質量部以下であれば、接着剤のポットライフがより向上する傾向があり、また、硬化後の気泡の発生を抑えることができ、より良好な接続信頼性を得ることができる。

[0035] 本実施形態に係る接着剤組成物は、上記イソシアネート基を有するラジカル重合性化合物又は加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物に加えて、（b）ラジカル重合性化合物として、ラジカル重合性の官能基を有する任意の他の化合物を含んでいてもよい。上記他の化合物は、例えば後述する化合物のモノマー及びオリゴマーのいずれであってもよいし、両者を併用したものであってもよい。

[0036] 上記化合物としては、2つ以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する1種又は2種以上の多官能の（メタ）アクリレート化合物が好ましい。この

ような（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸変性2官能（メタ）アクリレート及びイソシアヌル酸変性3官能（メタ）アクリレートが挙げられる。上記エポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えば、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテルの2つのグリシジル基に（メタ）アクリル酸を付加させたエポキシ（メタ）アクリレート並びにビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテルの2つのグリシジル基にエチレングリコール及び／又はプロピレングリコールを付加させた化合物に（メタ）アクリロイルオキシ基を導入した化合物が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

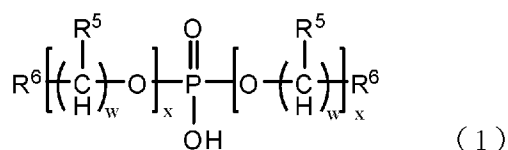
[0037] また、接着剤組成物は、流動性の調節等を目的として、（b）ラジカル重合性化合物として、単官能（メタ）アクリレート化合物を含んでいてもよい。単官能（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、2-シアノエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、2-（2-エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、n-ラウリル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレー

ト、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリール（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、複数のグリシジル基を有するエポキシ樹脂のグリシジル基の一つを（メタ）アクリル酸と反応させることで得られるグリシジル基含有（メタ）アクリレート及び（メタ）アクリロイルモルホリンが挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0038] 更に、接着剤組成物は、橋架け率の向上等を目的として、（b）ラジカル重合性化合物として、アリル基、マレイミド基、ビニル基等のラジカル重合性の官能基を有する化合物を含んでいてもよい。

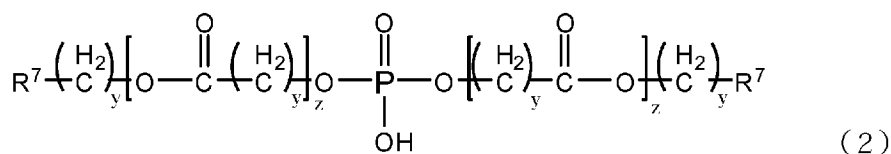
[0039] 接着剤組成物は、接着強度の向上を目的として、（b）ラジカル重合性化合物として、リン酸基を有するラジカル重合性化合物を含有することが好ましい。リン酸基を有するラジカル重合性化合物としては、例えば、下記式（1）、（2）又は（3）で表される化合物が挙げられる。

[0040] [化1]



式（1）中、 R^5 は水素原子又はメチル基を示し、 R^6 は（メタ）アクリロイルオキシ基を示し、 w 及び x はそれぞれ独立に1～8の整数を示す。なお、同一分子中の複数の R^5 、 R^6 、 w 及び x は、それぞれ同一でも異なってもよい。

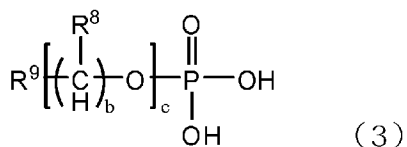
[0041] [化2]



式（2）中、 R^7 は（メタ）アクリロイルオキシ基を示し、 y 及び z はそれ

それぞれ独立に 1～8 の整数を示す。同一分子中の複数の R^7 、 y 及び z は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0042] [化3]



式 (3) 中、 R^8 は水素原子又はメチル基を示し、 R^9 は (メタ) アクリロイルオキシ基を示し、 b 及び c はそれぞれ独立に 1～8 の整数を示す。同一分子中の複数の R^8 及び b は同一でも異なってもよい。

[0043] リン酸基を有するラジカル重合性化合物としては、例えば、アシッドホスホオキシエチル (メタ) アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル (メタ) アクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2, 2' -ジ (メタ) アクリロイロキシジエチルホスフェート、EO (エチレンオキサイド) 変性リン酸ジ (メタ) アクリレート、リン酸変性エポキシ (メタ) アクリレート及びリン酸ビニルが挙げられる。これらの化合物は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせで使用することができる。

[0044] リン酸基を有するラジカル重合性化合物の含有量は、(a) 成分及び (b) 成分の総量 100 質量部に対して、0.1～15 質量部であることが好ましく、0.5～10 質量部であることがより好ましく、1～5 質量部であることが更に好ましい。リン酸基を有するラジカル重合性化合物の含有量が 0.1 質量部以上であれば、高い接着強度が得られやすい傾向があり、15 質量部以下であると、硬化後の接着剤組成物の物性低下が生じにくく、信頼性向上の効果が良好となる。

[0045] 接着剤組成物に含まれる (b) ラジカル重合性化合物の総含有量は、(a) 成分及び (b) 成分の総量 100 質量部に対して、20～80 質量部であることが好ましく、30～70 質量部であることがより好ましく、35～6

5質量部であることが更に好ましい。この総含有量が20質量部以上であれば、耐熱性が向上する傾向があり、80質量部以下であると、高温高湿環境に放置後の剥離抑制の効果が大きくなる傾向がある。

[0046] (c) ラジカル重合開始剤は、過酸化物及びアゾ化合物等の化合物から任意に選択することができる。安定性、反応性及び相溶性の観点から、1分間半減期温度が90～175℃で、且つ分子量が180～1000の過酸化物が好ましい。「1分間半減期温度」とは、過酸化物の半減期が1分である温度をいう。「半減期」とは、所定の温度において化合物の濃度が初期値の半分に減少するまでの時間をいう。

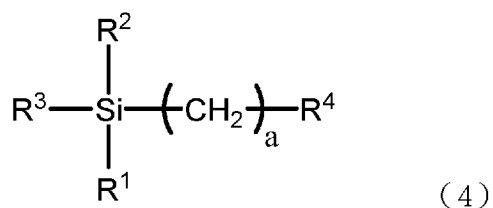
[0047] ラジカル重合開始剤としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジ(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジラウロイルパーオキサイド、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、*t*-アミルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、3-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシネオデカノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、3-メチルベンゾイルパーオキサイド、4-メチルベンゾイルパーオキサイド、ジ(3-メチルベンゾイル)パーオキサイド、ジ

ベンゾイルパーオキサイド、ジ（４－メチルベンゾイル）パーオキサイド、
 ２，２’－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、１，１’－アゾビ
 ス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）、２，２’－アゾビスイソブチ
 ロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、ジメチル
 －２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、４，４’－アゾビス（４－シア
 ノバレリン酸）、１，１’－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボニトリル
 ）、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパ
 ーオキシマレイン酸、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキ
 サノエート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、２，５－ジメチル－２，５
 －ジ（３－メチルベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシ
 －２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエ
 ート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、
 ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ジブチルパーオキシトリメチルアジペ
 ート、ｔ－アミルパーオキシノルマルオクトエート、ｔ－アミルパーオキシ
 イソノナノエート及びｔ－アミルパーオキシベンゾエートから選ばれる１以
 上の化合物である。

[0048] ラジカル重合開始剤の含有量は、（ａ）成分及び（ｂ）成分の総量１００
 質量部に対して、１～１５質量部であることが好ましく、２．５～１０質量
 部であることがより好ましく、３～８質量部であることが更に好ましい。

[0049] 本実施形態に係る接着剤組成物は、シランカップリング剤を含有してい
 てもよい。シランカップリング剤は、好ましくは、下記式（４）で表される化
 合物である。

[0050] [化４]



式（４）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１～５

のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシカルボニル基又はアリール基を示す。R¹、R²及びR³のうち少なくとも 1 つはアルコキシ基である。R⁴は（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニル基、イソシアナート基、イミダゾール基、メルカプト基、アミノアルキル基で置換されていてもよいアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ベンジルアミノ基、フェニルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、モルホリノ基、ピペラジノ基、ウレイド基、グリシジル基又はグリシドキシ基を示す。a は 0 ～ 10 の整数を示す。

[0051] 式（４）のシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン及び３－イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。これらの化合物は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせで使用することができる。

[0052] シランカップリング剤の含有量は、（a）成分及び（b）成分の総量 100 質量部に対して、0.1 ～ 10 質量部であることが好ましく、0.25 ～ 5 質量部であることがより好ましい。シランカップリング剤の含有量が 0.1 質量部以上であれば、回路部材と回路接続材料の界面の剥離、及び気泡の発生を抑制する効果がより大きくなる傾向があり、シランカップリング剤の含有量が 10 質量部以下であると、接着剤組成物のポットライフが長くなる傾向がある。

[0053] 本実施形態に係る接着剤組成物は、（d）導電性粒子を更に含有して

もよい。導電性粒子を含有する接着剤組成物は、異方導電性接着剤として特に好適に用いることができる。

[0054] 導電性粒子としては、例えば、Au、Ag、Pd、Ni、Cu、はんだ等の金属粒子、カーボン粒子などが挙げられる。また、導電性粒子は、ガラス、セラミック、プラスチック等の非導電性材料からなる核体粒子と、該核体粒子を被覆する金属、金属粒子、カーボン等の導電層と、を有する複合粒子であってもよい。金属粒子は、銅粒子及び該銅粒子を被覆する銀層を有する粒子であってもよい。複合粒子の核体粒子は、好ましくはプラスチック粒子である。

[0055] 上記プラスチック粒子を核体粒子とする複合粒子は、加熱及び加圧によって変形する変形性を有するので、回路部材同士を接着する際に、該回路部材が有する回路電極と導電性粒子との接触面積を増加させることができる。そのため、これらの複合粒子を導電性粒子として含有する接着剤組成物によれば、接続信頼性の点でより一層優れる接続体を得られる。

[0056] 上記導電性粒子と、その表面の少なくとも一部を被覆する絶縁層又は絶縁性粒子とを有する絶縁被覆導電性粒子を、接着剤組成物が含有していてもよい。絶縁層は、ハイブリダイゼーション等の方法により設けることができる。絶縁層又は絶縁性粒子は、高分子樹脂等の絶縁性材料から形成される。このような絶縁被覆導電性粒子を用いることで、隣接する導電性粒子同士による短絡が生じにくくなる。

[0057] 導電性粒子の平均粒径は、良好な分散性及び導電性を得る観点から、 $1 \sim 18 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0058] 導電性粒子の含有量は、接着剤組成物の全体積を基準として、 $0.1 \sim 30$ 体積%であることが好ましく、 $0.1 \sim 10$ 体積%であることがより好ましく、 $0.5 \sim 7.5$ 体積%であることが更に好ましい。導電性粒子の含有量が 0.1 体積%以上であれば、導電性が向上する傾向がある。導電性粒子の含有量が 30 体積%以下であれば、回路電極間の短絡が生じにくくなるという傾向がある。導電性粒子の含有量（体積%）は、硬化前の接着剤組成物

を構成する各成分の23℃での体積に基づいて決定される。各成分の体積は、比重を利用して質量を体積に換算することで求めることができる。体積を測定しようとする成分を溶解したり膨潤させたりせず、その成分をよくぬらすことができる適当な溶媒（水、アルコール等）をメスシリンダー等に入れ、そこへ測定対象の成分を導入して増加した体積をその成分の体積として求めることもできる。

[0059] 接着剤組成物は、導電性粒子の他に、絶縁性の有機又は無機微粒子を含有していてもよい。無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、シリカーアルミナ微粒子、チタニア微粒子、ジルコニア微粒子等の金属酸化物微粒子の他、窒化物微粒子などが挙げられる。有機微粒子としては、例えば、シリコン微粒子、メタクリレートブタジエンスチレン微粒子、アクリルシリコン微粒子、ポリアミド微粒子、ポリイミド微粒子等が挙げられる。これらの微粒子は、均一な構造を有していてもよいし、コアシェル型構造を有していてもよい。

[0060] 有機微粒子及び無機微粒子の含有量は、（a）成分及び（b）成分の総量100質量部に対して、5～30質量部であることが好ましく、7.5～20質量部であることがより好ましい。有機微粒子及び無機微粒子の含有量が5質量部以上であれば、相対する電極間の電氣的接続を維持することが比較的容易になる傾向があり、30質量部以下であれば、接着剤組成物の流動性が向上する傾向がある。

接着剤組成物は、各種添加剤を含有してもよい。

[0061] 本実施形態に係る接着剤組成物は、常温（25℃）で液状である場合は、ペースト状接着剤として使用することができる。接着剤組成物が常温で固体である場合には、加熱して使用してもよいし、溶剤を加えることによりペースト化して使用してもよい。ペースト化のために使用する溶剤は、接着剤組成物（添加剤も含む。）との反応性を実質的に有さず、且つ接着剤組成物を十分に溶解可能なものであれば特に制限されない。

[0062] 本実施形態に係る接着剤組成物は、フィルム状に成形して、フィルム状接

着剤として用いることもできる。フィルム状接着剤は、例えば、接着剤組成物に必要な応じて溶剤等を加えるなどして得られた溶液を、フッ素樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、離型紙等の剥離性支持体上に塗布し、溶剤等を除去する方法により得ることができる。フィルム状接着剤は、取り扱い等の点から一層便利である。

[0063] 図1は、本実施形態に係る接着剤組成物からなるフィルム状接着剤の一実施形態を示す模式断面図である。図1に示す積層フィルム100は、支持体8と、支持体8上に剥離可能に積層されたフィルム状接着剤40とを備える。フィルム状接着剤40は、絶縁性接着剤層5と、絶縁性接着剤層5中に分散した導電性粒子7とから構成される。絶縁性接着剤層5は、上述の接着剤組成物のうち導電性粒子以外の成分から構成される。このフィルム状接着剤によれば、取り扱いが容易であり、被着体へ容易に設置することができ、接続作業を容易に行うことができる。フィルム状接着剤は、2種以上の層からなる多層構成を有していてもよい。フィルム状接着剤が導電性粒子を含有する場合、フィルム状接着剤を異方導電性フィルムとして好適に用いることができる。

[0064] 本実施形態に係る接着剤組成物及びフィルム状接着剤によれば、通常、加熱及び加圧を併用して被着体同士を接着させることができる。加熱温度は、好ましくは100～250℃である。圧力は、被着体に損傷を与えない範囲であれば特に制限されないが、一般的には0.1～10MPaであることが好ましい。これらの加熱及び加圧は、0.5～120秒間の範囲で行うことが好ましい。本実施形態に係る接着剤組成物及びフィルム状接着剤によれば、例えば、140℃、3MPa程度の条件にて、5秒間の短時間の加熱及び加圧でも被着体同士を十分に接着させることが可能である。

[0065] 本実施形態に係る接着剤組成物及びフィルム状接着剤は、熱膨張係数の異なる異種の被着体の接着剤として使用することができる。具体的には、本実施形態に係る接着剤組成物及びフィルム状接着剤は、異方導電接着剤の他、銀ペースト、銀フィルム等の回路接続材料、CSP用エラストマー、CSP

用アンダーフィル材、ＬＯＣテープ等の半導体素子接着材料として使用することができる。

[0066] 以下、本実施形態に係るフィルム状接着剤を異方導電性フィルムとして使用して、回路基板及び回路基板の主面上に形成された回路電極を有する回路部材同士を被着体として接続し、接続体を製造する一例について説明する。

[0067] 図２は、本実施形態に係る接着剤組成物の硬化物からなる接続部材を備える接続体の一実施形態を示す模式断面図である。図２に示す接続体１は、対向配置された第一の回路部材２０及び第二の回路部材３０を備えている。第一の回路部材２０と第二の回路部材３０との間には、これらを接着及び接続する接続部材１０が設けられている。

[0068] 第一の回路部材２０は、第一の回路基板２１と、第一の回路基板２１の主面２１ａ上に形成された第一の回路電極２２とを備える。第一の回路基板２１の主面２１ａ上には、絶縁層が形成されていてもよい。

[0069] 第二の回路部材３０は、第二の回路基板３１と、第二の回路基板３１の主面３１ａ上に形成された第二の回路電極３２とを備える。第二の回路基板３１の主面３１ａ上にも、絶縁層が形成されていてもよい。

[0070] 第一の回路部材２０及び第二の回路部材３０は、電氣的接続を必要とする回路電極を有するものであれば特に制限はない。第一の回路基板２１及び第二の回路基板３１としては、例えば、半導体、ガラス、セラミック等の無機材料の基板、ポリイミド、ポリカーボネート等の有機材料の基板、ガラス／エポキシ等の無機物と有機物とを含む基板が挙げられる。第一の回路基板２１がガラス基板であり、第二の回路基板３１がフレキシブル基板（好ましくは、ポリイミドフィルム等の樹脂フィルム）であってもよい。

[0071] 接続される回路部材の具体例としては、液晶ディスプレイに用いられている、ＩＴＯ（indium tin oxide）膜等の電極が形成されているガラス又はプラスチック基板、プリント配線板、セラミック配線板、フレキシブル配線板、半導体シリコンチップ等が挙げられる。これらは必要に応じて組み合わせて使用される。このように、本実施形態に係る接着剤組成

物によれば、プリント配線板及びポリイミドフィルム等の有機材料から形成された表面を有する部材の他、銅、アルミニウム等の金属、ITO、窒化ケイ素 (SiN_x)、二酸化ケイ素 (SiO_2) などの無機材料から形成された表面を有する部材のように、多種多様な表面状態を有する回路部材を接着するために用いることができる。

[0072] 例えば、一方の回路部材が、フィンガー電極、バスバー電極等の電極を有する太陽電池セルであり、他方の回路部材がタブ線であるとき、これらを接続して得られる接続体は、太陽電池セル、タブ線及びこれらを接着する接続部材（接着剤組成物の硬化物）を備える太陽電池モジュールである。

[0073] 接続部材10は、本実施形態に係る接着剤組成物の硬化物からなる。接続部材10は、絶縁層11及び絶縁層11中に分散した導電性粒子7を含有している。導電性粒子7は、対向する第一の回路電極22と第二の回路電極32との間のみならず、主面21a、31aの間にも配置されている。第一の回路電極22及び第二の回路電極32は、導電性粒子7を介して電氣的に接続されているため、第一の回路電極22及び第二の回路電極32間の接続抵抗が十分に低減される。したがって、第一の回路電極22及び第二の回路電極32間の電流の流れを円滑にすることができ、回路の持つ機能を十分に発揮することができる。接続部材が導電性粒子を含有していない場合には、第一の回路電極22と第二の回路電極32とが接触することで、電氣的に接続される。

[0074] 接続部材10が本実施形態に係る接着剤組成物の硬化物によって形成されていることから、第一の回路部材20及び第二の回路部材30に対する接続部材10の接着強度は十分に高い。そのため、信頼性試験（高温高湿試験）後においても接着強度の低下及び接続抵抗の増大を十分に抑制することができる。

[0075] 接続体1は、例えば、回路電極を有し対向配置された一对の回路部材を、接着剤組成物からなるフィルム状接着剤を間に挟んで配置する工程と、一对の回路部材及びフィルム状接着剤を、フィルム状接着剤の厚み方向に加圧し

ながら加熱して硬化することにより、一对の回路部材を接着剤組成物の硬化物を介して接着する工程（本接続工程）と、を備える方法により、製造することができる。

[0076] 図3は、本実施形態に係る接着剤組成物により接続体を製造する一実施形態を概略断面図により示す工程図である。図3の（a）に示されるように、フィルム状接着剤40が、第一の回路部材20の第一の回路電極22側の主面上に載せられる。フィルム状接着剤40が上述の支持体上に設けられている場合、フィルム状接着剤40が第一の回路部材20側に位置する向きで、フィルム状接着剤及び支持体の積層体が回路部材に載せられる。フィルム状接着剤40は、フィルム状であることから取り扱いが容易である。このため、第一の回路部材20と第二の回路部材30との間にフィルム状接着剤40を容易に介在させることができ、第一の回路部材20と第二の回路部材30との接続作業を容易に行うことができる。

[0077] フィルム状接着剤40は、フィルム状に形成された上述の接着剤組成物（回路接続材料）であり、導電性粒子7及び絶縁性接着剤層5を有する。接着剤組成物は、導電性粒子を含有しない場合も、回路電極同士を直接接続させることにより、電氣的に接続するための回路接続材料として使用できる。導電性粒子を含有しない回路接続材料は、NCF（Non-Conductive Film）又はNCP（Non-Conductive Paste）と呼ばれることもある。接着剤組成物が導電性粒子を有する場合、これを用いた回路接続材料は、ACF（Anisotropic Conductive Film）又はACP（Anisotropic Conductive Paste）と呼ばれることもある。

[0078] フィルム状接着剤40の厚さは、10～50 μ mであることが好ましい。フィルム状接着剤40の厚さが10 μ m以上であれば、第一の回路電極22及び第二の回路電極32間が、接着剤により充填されやすくなる傾向がある。フィルム状接着剤の厚さが50 μ m以下であれば、第一の回路電極22及び第二の回路電極32間の接着剤組成物を十分に排除しきることができ、第

一の回路電極 2 2 及び第二の回路電極 3 2 間の導通を容易に確保することができる。

[0079] フィルム状接着剤 4 0 の厚み方向に、図 3 の (a) に示されるように圧力 A、B を加えることにより、フィルム状接着剤 4 0 が第一の回路部材 2 0 に仮接続される (図 3 の (b) を参照。)。このとき、加熱しながら加圧してもよい。ただし、加熱温度はフィルム状接着剤 4 0 中の接着剤組成物が硬化しない温度、すなわちラジカル重合開始剤がラジカルを急激に発生する温度よりも十分に低い温度に設定される。

[0080] 続いて、図 3 の (c) に示されるように、第二の回路部材 3 0 を、第二の回路電極が第一の回路部材 2 0 側に位置する向きでフィルム状接着剤 4 0 上に載せる。フィルム状接着剤 4 0 が支持体上に設けられている場合は、支持体を剥離してから第二の回路部材 3 0 をフィルム状接着剤 4 0 上に載せる。

[0081] その後、フィルム状接着剤 4 0 を、その厚み方向に圧力 A、B を加えながら、加熱する。このときの加熱温度は、ラジカル重合開始剤がラジカルを十分に発生する温度に設定される。これにより、ラジカル重合開始剤からラジカルが発生し、ラジカル重合性化合物の重合が開始される。本接続により、図 2 に示す接続体を得られる。フィルム状接着剤 4 0 を加熱することにより、第一の回路電極 2 2 と第二の回路電極 3 2 との間の距離を十分に小さくした状態で絶縁性接着剤が硬化して絶縁層 1 1 を形成する。その結果、第一の回路部材 2 0 と第二の回路部材 3 0 とが、絶縁層 1 1 を含む接続部材 1 0 を介して強固に接続される。

[0082] 本接続は、加熱温度が 1 0 0 ~ 2 5 0 °C、圧力が 0. 1 ~ 1 0 M P a、加圧時間が 0. 5 ~ 1 2 0 秒の条件で行われることが好ましい。これらの条件は、使用する用途、接着剤組成物、回路部材によって適宜選択される。本実施形態に係る接着剤組成物によれば、1 4 0 °C 以下のような低温条件でも、十分な信頼性を有する接続体を得ることができる。本接続後、必要に応じて、後硬化を行ってもよい。

実施例

[0083] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。
ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0084] <ウレタンアクリレートの合成>

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を装着した2リットルの四つ口フラスコに、ポリカーボネートジオール（アルドリッチ社製、数平均分子量 $M_n = 2000$ ）4000質量部と、2-ヒドロキシエチルアクリレート238質量部と、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.49質量部と、スズ系触媒4.9質量部とを仕込んで反応液を調製した。70℃に加熱した反応液に対して、イソホロンジイソシアネート（IPDI）666質量部を3時間かけて均一に滴下し、反応させた。滴下完了後、15時間反応を継続し、電位差自動滴定装置（商品名AT-510、京都電子工業株式会社製）にてNCO含有量が0.2質量%となったことを確認した時点で反応を終了し、ウレタンアクリレートを得た。GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による分析の結果、ウレタンアクリレートの重量平均分子量は8500（標準ポリスチレン換算値）であった。なお、GPCによる分析は、以下の表1に示す条件にて行った。

[0085] [表1]

装置	GPC-8020（東ソー株式会社製）
検出器	RI-8020（東ソー株式会社製）
カラム	Gel pack GL-A-160-S + GL-A150-SG2000Hhr （日立化成株式会社製）
試料濃度	120mg/3ml
溶媒	テトラヒドロフラン
注入量	60μl
圧力	$2.94 \times 10^6 \text{ Pa}$ (30kgf/cm ²)
流量	1.00ml/min

[0086] <導電性粒子の作製>

ポリスチレン粒子の表面に、厚さ0.2μmのニッケル層を形成し、更にこのニッケル層の外側に、厚さ0.04μmの金層を形成させた。こうして平均粒径4μmの導電性粒子を作製した。

[0087] <フィルム状接着剤の作製>

表2に示す原料を、表2に示す質量比で混合した。そこに上記導電性粒子を1.5体積%の割合で分散させて、フィルム状接着剤を形成するための塗工液を得た。この塗工液を厚み50 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに塗工装置を用いて塗布した。塗膜を70℃で10分間熱風乾燥して、厚み18 μ mのフィルム状接着剤を形成させた。

[0088] 表2に示す各数値は、固形分の質量部を示す。また、表2に記載した各原料の具体的物質は、以下に示すとおりである。

- ・ウレタンアクリレート：上述のとおり合成したもの、
- ・ラジカル重合性化合物A：メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（分子量155.15、純度99%）、
- ・ラジカル重合性化合物B：メタクリル酸2-（0-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノ）エチル（分子量240.00、純度99%）、
- ・ラジカル重合性化合物C：単官能アクリレート化合物（商品名アリックスCHA、東亜合成株式会社製：シクロヘキシルアクリレート）、
- ・フェノキシ樹脂：PKHC（ユニオンカーバイド社製、商品名：平均分子量45000）40gをメチルエチルケトン60gに溶解して調製した40質量%の溶液、
- ・リン酸エステル：2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート（商品名ライトエステルP-2M、共栄社化学株式会社製）、
- ・シランカップリング剤：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名KBM-503、信越化学工業株式会社製）、
- ・過酸化物：ラウロイルパーオキサイド（商品名パーロイルL、日油株式会社製：分子量398.6）、
- ・無機微粒子：シリカ粒子（商品名R104、日本アエロジル株式会社製）10gをトルエン45g及び酢酸エチル45gの混合溶媒に分散させて調製した10質量%の分散液。

[0089]

[表2]

	フィニッシュ樹脂	ウレタン アクリレート	ラジカル重合性 化合物 A	ラジカル重合性 化合物 B	ラジカル重合性 化合物 C	無機 微粒子	リン酸 エステル	シラン カップリング 剤	過 酸 化 物
実施例 1	45	45	10	0	0	10	3	3	5
実施例 2	45	45	5	0	5	10	3	3	5
実施例 3	45	45	2.5	0	7.5	10	3	3	5
実施例 4	42.5	42.5	15	0	0	10	3	3	5
実施例 5	45	45	0	10	0	10	3	3	5
実施例 6	45	45	1.5	0	8.5	10	3	3	5
実施例 7	40	42.5	17.5	0	0	10	3	3	5
比較例 1	45	45	0	0	10	10	3	3	5

(単位：質量部)

[0090] ＜接続体の作製＞

上記フィルム状接着剤を回路接続材料として用い、ライン幅 $75\ \mu\text{m}$ 、ピッチ $150\ \mu\text{m}$ 及び厚さ $18\ \mu\text{m}$ の銅回路を 2200 本有するフレキシブル回路板 (FPC) と、ガラス基板及びガラス基板上に形成された厚さ $0.2\ \mu\text{m}$ の酸化インジウム (ITO) の薄層を有する ITO 基板 (厚さ $1.1\ \text{mm}$ 、表面抵抗 $20\ \Omega/\square$) とを接続した。接続は、熱圧着装置 (加熱方式：コンスタントヒート型、東レエンジニアリング株式会社製) を用い、 140°C 、 $3\ \text{MPa}$ で 5 秒間の加熱及び加圧により行った。これにより、幅 $1.5\ \text{mm}$ にわたり FPC と ITO 基板とがフィルム状接着剤の硬化物により接続された接続体を作製した。

[0091] ＜接続抵抗、接着強度の測定＞

得られた接続体の隣接回路間の抵抗値 (接続抵抗) を、マルチメーターで測定した。抵抗値は、隣接回路間の抵抗 37 点の平均で示した。また、この接続体の接着強度を、JIS-Z0237 に準じて 90 度剥離法で測定した。

。接着強度の測定装置として、テンシロンUTM-4（東洋ボールドウィン株式会社製、商品名、剥離強度50mm/min、25℃）を使用した。接続抵抗及び接着強度は、接続直後及び85℃、85%RHの恒温恒湿槽中に250時間保持後の接続体について測定した。評価結果を表3に示す。

[0092] ＜ポットライフの評価＞

40℃で3日間処理した上記フィルム状接着剤を回路接続材料として用い、上記と同様の方法により接続体を作製し、接続抵抗及び接着強度を上記の方法により測定した。評価結果を表3に示す。

[0093] [表3]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
接続直後	接続抵抗(Ω)	1.1	1.0	1.0	1.2	1.2	1.0	1.1	1.1
	接着強度(N/cm)	9.1	8.7	8.3	9.3	9.3	8.1	9.8	6.8
85℃ 85%RH	接続抵抗(Ω)	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.3	1.2	1.3
	接着強度(N/cm)	9	9	8.5	8.9	9.1	7	8.8	4.2
40℃3日 処理	接続抵抗(Ω)	1.3	1.2	1.2	1.5	1.2	1.2	1.8	1.3
	接着強度(N/cm)	8.2	8.3	8.1	8	8.9	6.9	7.1	5.2

[0094] 各実施例のフィルム状接着剤によれば、低温且つ短時間の硬化条件によって、接続直後、高温高湿試験後及び40℃で3日間処理後のいずれの場合も、良好な接続抵抗（5Ω以下）及び接着強度（6N/cm以上）を示すことが確認された。特に、加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物を含むフィルム状接着剤を用いた実施例5では、40℃で3日間処理後の接着強度がより優れており、ポットライフをより向上することができることが確認された。

[0095] これに対し、ラジカル重合性化合物として、イソシアネート基を有するラジカル重合性化合物又は加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物を全く含まない比較例1のフィルム状接着剤の場合、接続直後、高温高湿試験後及び40℃で3日間処理後のいずれの場合も、各実施例と比較して十分な接着強度が得られないことが確認された。

符号の説明

[0096] 1…接続体、5…絶縁性接着剤層、7…導電性粒子、8…支持体、10…接続部材、11…絶縁層、20…第一の回路部材、21…第一の回路基板、21a…主面、22…第一の回路電極、30…第二の回路部材、31…第二の回路基板、31a…主面、32…第二の回路電極、40…フィルム状接着剤、100…積層フィルム。

請求の範囲

[請求項1]

- (a) 熱可塑性樹脂、
- (b) ラジカル重合性化合物、及び
- (c) ラジカル重合開始剤、

を含有する接着剤組成物であって、

前記 (b) ラジカル重合性化合物は、イソシアネート基を有するラジカル重合性化合物又は加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物を含む、接着剤組成物。

[請求項2]

前記イソシアネート基を有するラジカル重合性化合物又は加熱によってイソシアネート基が生成する構造を有するラジカル重合性化合物の含有量が、前記 (a) 熱可塑性樹脂及び (b) ラジカル重合性化合物の総量 100 質量部に対して、2～12 質量部である、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

[請求項3]

(d) 導電性粒子を更に含有する、請求項 1 又は 2 に記載の接着剤組成物。

[請求項4]

第一の回路基板の主面上に第一の回路電極が形成された第一の回路部材と、

第二の回路基板の主面上に第二の回路電極が形成され、前記第二の回路電極と前記第一の回路電極とが対向するように配置された第二の回路部材と、

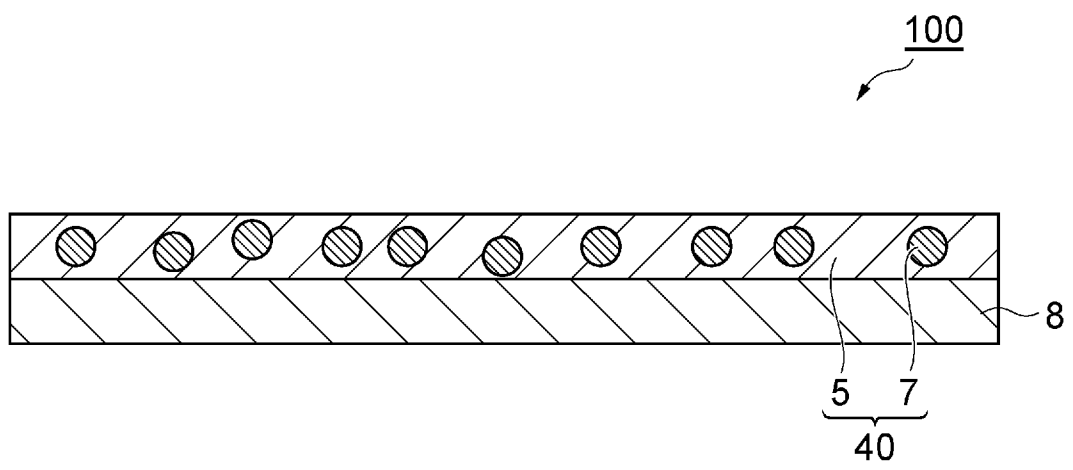
前記第一の回路部材と前記第二の回路部材との間に設けられ、前記第一の回路部材と前記第二の回路部材とを電氣的に接続する接続部材と、を備え、

前記接続部材が、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の接着剤組成物の硬化物である、接続体。

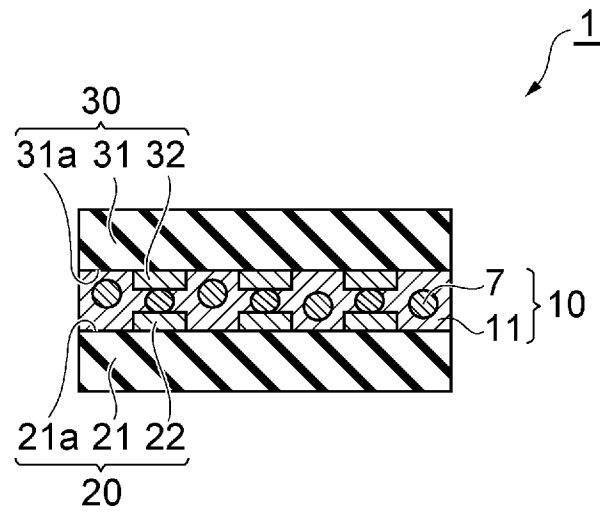
[請求項5]

前記第一の回路基板及び前記第二の回路基板のうちの一方がフレキシブル基板である、請求項 4 に記載の接続体。

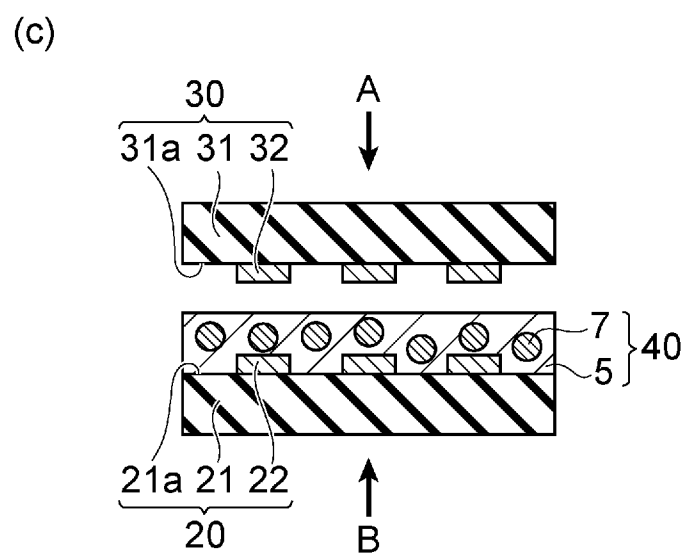
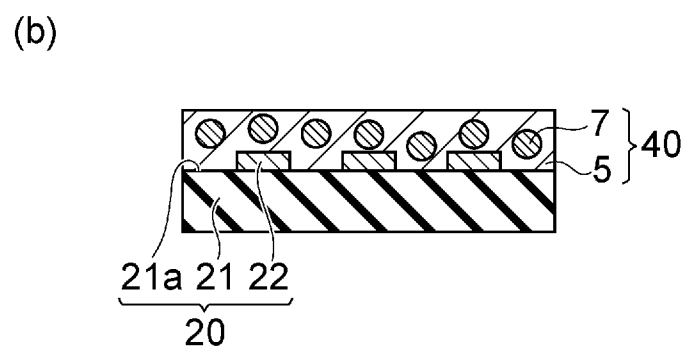
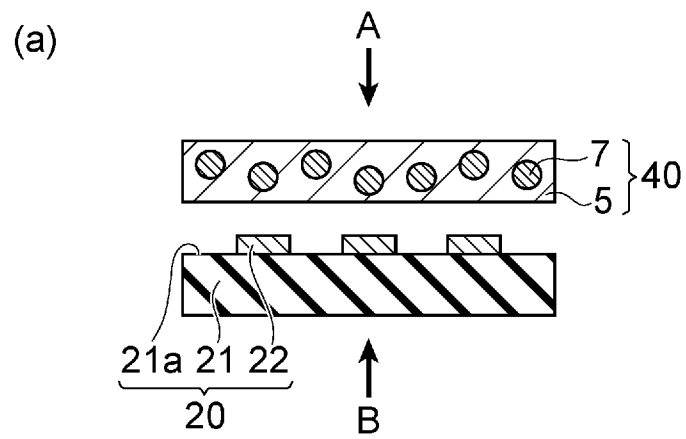
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J201/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H05K1/14(2006.01)i, H05K3/32(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10, H01B1/20, H01B5/16, H01L21/60, H05K1/14, H05K3/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-170267 A (Hitachi Cable, Ltd.), 02 September 2013 (02.09.2013), claims; paragraph [0066]; examples 10 to 11 & US 2013/0220674 A1 & CN 103289630 A	1-2 3-5
X A	JP 05-097963 A (Three Bond Co., Ltd.), 20 April 1993 (20.04.1993), claims; paragraph [0014]; examples (Family: none)	1 2-5
X A	JP 2011-038088 A (Toagosei Co., Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims; paragraph [0083]; examples (Family: none)	1-2 3-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 August 2015 (24.08.15)

Date of mailing of the international search report
01 September 2015 (01.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066776

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-072386 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), (Family: none)	1-5
A	JP 2009-074027 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), (Family: none)	1-5
A	JP 2009-256619 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), (Family: none)	1-5
A	WO 2013/161713 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), & CN 104169389 A & KR 10-2015-0005516 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J201/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H05K1/14(2006.01)i, H05K3/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J1/00-201/10, H01B1/20, H01B5/16, H01L21/60, H05K1/14, H05K3/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2013-170267 A（日立電線株式会社）2013. 09. 02 特許請求の範囲、[0066]、実施例 10-11 & US 2013/0220674 A1 & CN 103289630 A	1-2 3-5
X A	JP 05-097963 A（株式会社スリーボンド）1993. 04. 20 特許請求の範囲、[0014]、実施例 （ファミリーなし）	1 2-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

牟田 博一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

3 3 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2011-038088 A (東亜合成株式会社) 2011. 02. 24 特許請求の範囲、[0083]、実施例 (ファミリーなし)	1-2 3-5
A	JP 2012-072386 A (積水化学工業株式会社) 2012. 04. 12 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-074027 A (日立化成工業株式会社) 2009. 04. 09 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-256619 A (日立化成工業株式会社) 2009. 11. 05 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2013/161713 A1 (日立化成株式会社) 2013. 10. 31 & CN 104169389 A & KR 10-2015-0005516 A	1-5