

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4941554号
(P4941554)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl.	F 1
H05K 1/14	(2006.01)
C09J 7/00	(2006.01)
C09J 5/00	(2006.01)
C09J 175/04	(2006.01)
C09J 11/06	(2006.01)
	CO9J 11/06

請求項の数 9 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-514131 (P2009-514131)
(86) (22) 出願日	平成20年5月7日(2008.5.7)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/058489
(87) 国際公開番号	W02008/139996
(87) 国際公開日	平成20年11月20日(2008.11.20)
審査請求日	平成21年6月5日(2009.6.5)
(31) 優先権主張番号	特願2007-124436 (P2007-124436)
(32) 優先日	平成19年5月9日(2007.5.9)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(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	100128381 弁理士 清水 義憲
(72) 発明者	望月 日臣 茨城県筑西市五所宮1150番地 日立化成工業株式会社内
(72) 発明者	有福 征宏 茨城県筑西市五所宮1150番地 日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルム状回路接続材料及び回路部材の接続構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の回路基板の主面上に第1の回路電極が形成された第1の回路部材と、第2の回路基板の主面上に第2の回路電極が形成された第2の回路部材とを、前記第1及び前記第2の回路電極を対向させた状態で電気的に接続するためのフィルム状回路接続材料であって、

フィルム形成材と、ラジカル重合性化合物と、加熱により遊離ラジカルを発生するラジカル重合開始剤と、モノイソシアネート化合物とを含有し、

前記モノイソシアネート化合物の含有割合が、前記フィルム形成材と前記ラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して0.09~5質量部である、フィルム状回路接続材料。

【請求項2】

第1の回路基板の主面上に第1の回路電極が形成された第1の回路部材と、第2の回路基板の主面上に第2の回路電極が形成された第2の回路部材とを、前記第1及び前記第2の回路電極を対向させた状態で電気的に接続するためのフィルム状回路接続材料であって、

フィルム形成材と、ラジカル重合性化合物と、加熱により遊離ラジカルを発生するラジカル重合開始剤と、アルコキシリル基を有するイソシアネート基含有化合物とを含有し、

前記アルコキシリル基を有するイソシアネート基含有化合物の含有割合が、前記フィ

ルム形成材と前記ラジカル重合性化合物との合計 100 質量部に対して 0.09 ~ 5 質量部である、フィルム状回路接続材料。

【請求項 3】

含フッ素有機化合物を更に含有する、請求項 1 又は 2 記載のフィルム状回路接続材料。

【請求項 4】

前記フィルム形成材が、重量平均分子量 10000 以上のウレタン結合を有する有機化合物を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のフィルム状回路接続材料。

【請求項 5】

導電性粒子を更に含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のフィルム状回路接続材料。

【請求項 6】

第 1 の回路基板の主面上に第 1 の回路電極が形成された第 1 の回路部材と、第 2 の回路基板の主面上に第 2 の回路電極が形成され、前記第 2 の回路電極が前記第 1 の回路電極と対向配置されるように配置された第 2 の回路部材と、前記第 1 の回路基板と前記第 2 の回路基板との間に設けられ、前記第 1 及び前記第 2 の回路電極が電気的に接続されるように前記第 1 の回路部材と前記第 2 の回路部材とを接続する回路接続部と、
を備えた回路部材の接続構造であって、

前記回路接続部が、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のフィルム状回路接続材料の硬化物である回路部材の接続構造。

【請求項 7】

前記第 1 及び前記第 2 の回路電極のうち少なくとも一方は、その表面が金、銀、錫、白金族の金属及びインジウム - 錫酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む材料からなる、請求項 6 記載の回路部材の接続構造。

【請求項 8】

前記第 1 及び前記第 2 の回路基板のうち少なくとも一方は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂及びガラスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む材料からなる基板である、請求項 6 又は 7 記載の回路部材の接続構造。

【請求項 9】

前記第 1 及び前記第 2 の回路部材のうち少なくとも一方と前記回路接続部との間に、窒化シリコン、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料を含む層が形成されている、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の回路部材の接続構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィルム状回路接続材料及び回路部材の接続構造に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体や液晶ディスプレイなどの分野で電子部品を固定したり、回路接続を行ったりするために各種の接着材料が使用されている。これらの用途では、ますます高密度化、高精細化が進み、接着剤にも高い接着力や信頼性が求められている。

【0003】

特に、液晶ディスプレイと T C P との接続、F P C と T C P との接続、又は F P C とプリント配線板との接続には接着剤中に導電性粒子を分散させた異方導電性接着剤が回路接続材料として使用されている。また、最近では、半導体シリコンチップを基板に実装する場合でも、従来のワイヤーボンドに代えて、半導体シリコンチップをフェイスタウンで基板に直接実装する、いわゆるフリップチップ実装が行われており、ここでも異方導電性接着剤の適用が開始されている。

10

20

30

40

50

【0004】

さらに、近年、精密電子機器の分野では、回路の高密度化が進んでおり、電極幅及び電極間隔が極めて狭くなっている。このため、従来のエポキシ樹脂系を用いた回路接続材料の接続条件では、配線の脱落、剥離、位置ずれが生じ易くなっている。

【0005】

また、生産効率向上のために接続時間の短縮化が望まれてあり、10秒以下で接続できる回路接続材料が求められている。そこで、低温速硬化性に優れ、かつ、可使時間が長い電気・電子用の回路接続材料が開発されている（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】特開平11-97825号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】**【0006】**

しかしながら、上記回路接続材料は、接続する回路部材の材質により接着強度が異なる。特に、回路部材表面が塗化シリコン、シリコーン樹脂又はポリイミド樹脂でコーティングされていたり、これらの樹脂が回路部材表面に付着していたりする場合、接着強度が低下する傾向にある。そこで、回路部材の材質によらず接着性に優れ、かつ、十分に長い可使時間を有する回路接続材料が望まれている。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、回路部材の材質によらず十分に高い接着性を示し、かつ、十分に長い可使時間を有するフィルム状回路接続材料及びこれを用いた回路部材の接続構造を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明は、第1の回路基板の主面上に第1の回路電極が形成された第1の回路部材と、第2の回路基板の主面上に第2の回路電極が形成された第2の回路部材とを、第1及び第2の回路電極を対向させた状態で電気的に接続するためのフィルム状回路接続材料であって、フィルム形成材と、ラジカル重合性化合物と、加熱により遊離ラジカルを発生するラジカル重合開始剤と、イソシアネート基含有化合物とを含有し、イソシアネート基含有化合物の含有割合が、フィルム形成材とラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して0.09~5質量部であるフィルム状回路接続材料を提供する。

30

【0009】

上記構成を備えることにより、本発明のフィルム状回路接続材料は、回路部材の材質によらず十分に高い接着性を示し、かつ、十分に長い可使時間を有するものとなる。このような効果が発現できる理由は定かではないが、本発明者らは、以下のように推測している。

【0010】

通常、回路接続材料の可使時間を長くするためには、回路接続材料の反応性を制御する必要がある。しかしながら、回路接続材料の反応性を制御してしまうと、被着体の種類によっては十分な接着性を示し難くなる傾向がある。一方、上記イソシアネート基含有化合物は、回路接続時の温度条件下では反応性に優れるものの、それより低い温度下では安定であると考えられる。そこで、本発明のフィルム状回路接続材料は、所定量のイソシアネート基含有化合物を上述した他の成分と共に含有することにより、良好な接着性と十分に長い可使時間とを両立できたものと、考えられる。

40

【0011】

上記フィルム状回路接続材料は、含フッ素有機化合物を含有することが好ましい。このようなフィルム状回路接続材料は、接着性がより一層向上すると共に、転写性にも優れるという効果を奏する。

【0012】

また、本発明のフィルム状回路接続材料は、フィルム形成材として、重量平均分子量10000以上のウレタン結合を有する有機化合物を含むことが好ましい。これにより、フ

50

イルム状回路接続材料の柔軟性が向上し、各種回路部材との接着性に優れるという本発明の効果を一層有効に発揮することができる。

【0013】

本発明の回路接続材料は、導電性粒子を更に含有することが好ましい。これにより、回路接続材料はそれ自体導電性を容易に有することができる。そのため、この回路接続材料は、回路電極や半導体等の電気工業や電子工業の分野において導電性接着剤として用いることができるようになる。更に、この場合、回路接続材料が導電性を有するため、硬化後の接続抵抗をより低くすることが可能となる。

【0014】

本発明は、第1の回路基板の主面上に第1の回路電極が形成された第1の回路部材と、第2の回路基板の主面上に第2の回路電極が形成され、第2の回路電極が第1の回路電極と対向配置されるように配置された第2の回路部材と、第1の回路基板と第2の回路基板との間に設けられ、第1及び第2の回路電極が電気的に接続されるように第1の回路部材と第2の回路部材とを接続する回路接続部とを備えた回路部材の接続構造であって、回路接続部が、上述のフィルム状回路接続材料の硬化物によって形成されている回路部材の接続構造を提供する。

【0015】

このような回路部材の接続構造は、回路接続部が接着性に十分に優れ、可使時間が十分に長い本発明のフィルム状回路接続材料の硬化物によって形成されているため、同一回路部材上で隣り合う回路電極間の絶縁性を維持しつつ、対向する回路電極間の抵抗値を低減させることができる。

【0016】

本発明の回路部材の接続構造において、第1及び第2の回路電極のうち少なくとも一方は、その表面が金、銀、錫、白金族の金属及びインジウム-錫酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む材料からなることが好ましい。このような回路部材の接続構造では、同一回路部材上で隣り合う回路電極間の絶縁性を維持しつつ、対向する回路電極間の抵抗値をより一層低減させることができる。

【0017】

また、本発明の回路部材の接続構造において、第1及び第2の回路基板のうち少なくとも一方は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂及びガラスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む材料からなる基板であることが好ましい。上記本発明の回路接続材料は、硬化して回路接続部を形成したときに、これら特定の材料で構成された基板との間でより高い接着性を発現することができる。

【0018】

さらに、上記回路部材の接続構造において、第1及び第2の回路部材のうち少なくとも一方と上述の回路接続部との間に、窒化シリコン、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料を含む層が形成されていることが好ましい。これにより、上記層が形成されていないものに比べて、回路部材と回路接続部との接着性がより一層向上する。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、回路部材の材質によらず十分に高い接着性を示し、かつ、十分に長い可使時間を持つフィルム状回路接続材料、及びこれらを用いた回路部材の接続構造を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明に係る回路部材の接続構造の一実施形態を示す概略断面図である。

【図2】図1に示す回路部材の接続構造の製造方法の一例を概略断面図により示す工程図である。

10

20

30

40

50

【符号の説明】

【0021】

1 … 回路部材の回路接続構造、 5 … 接着剤成分、 7 … 導電性粒子、 10 … 回路接続部、 11 … 接着剤成分の硬化物、 20 … 第1の回路部材、 21 … 第1の回路基板、 21a … 第1の回路基板主面、 22 … 第1の回路電極、 30 … 第2の回路部材、 31 … 第2の回路基板、 31a … 第2の回路基板主面、 32 … 第2の回路電極、 40 … フィルム状回路接続材料。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。また、本明細書における「(メタ)アクリル」とは「アクリル」及びそれに対応する「メタクリル」を意味し、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」及びそれに対応する「メタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリロイル」とは「アクリロイル」及びそれに対応する「メタクリロイル」を意味する。

【0023】

(フィルム状回路接続材料)

本発明のフィルム状回路接続材料(回路接続用接着フィルム)は、第1の回路基板の主面上に第1の回路電極が形成された第1の回路部材と、第2の回路基板の主面上に第2の回路電極が形成された第2の回路部材とを、第1及び第2の回路電極を対向させた状態で電気的に接続する。本発明のフィルム状回路接続材料は、接着剤成分として、フィルム形成材と、ラジカル重合性化合物と、加熱により遊離ラジカルを発生するラジカル重合開始剤と、イソシアネート基含有化合物とを含有し、イソシアネート基含有化合物の含有割合が、フィルム形成材とラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して0.09~5質量部である。

【0024】

フィルム形成材とは、液状物を固形化し、構成組成物をフィルム形状とした場合に、そのフィルムの取り扱いが容易で、容易に裂けたり、割れたり、べたついたりしない機械特性等を付与するものであり、通常の状態でフィルムとしての取り扱いができるものである。フィルム形成材としては、例えば、ポリビニルホルマール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、キシレン樹脂、フェノキシ樹脂が挙げられる。また、フィルム形成材は、ラジカル重合性の官能基により変性されていてもよい。

【0025】

本発明のフィルム状回路接続材料は、接着性により一層優れるという観点から、フィルム形成材として、ウレタン結合を有する有機化合物(以下、「ウレタン化合物」という場合がある。)を含有することが好ましい。なお、ウレタン化合物は、ウレタン結合をその主鎖中に有することが好ましく、ウレタン結合と共にエステル結合を有することがより好ましい。

【0026】

このウレタン化合物は、例えば、ポリエステルポリオールと、ジイソシアネートとの反応により、得られる。この反応により得られるウレタン化合物は、一般に、ポリエステルウレタン樹脂と称される場合がある。

【0027】

ジイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)などの、芳香族、脂環族又は

10

20

30

40

50

脂肪族のジイソシアネートが好適に用いられる。

【0028】

ポリエステルポリオールは、例えば、ジカルボン酸とジオールとの反応により、得られる。ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等の芳香族や脂肪族ジカルボン酸が好ましい。ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのようなグリコール類が好ましい。

【0029】

ウレタン化合物は、重量平均分子量が10000以上であることが好ましい。ウレタン化合物の重量平均分子量が10000未満であると、フィルム形成性が低下する傾向にある。なお、ウレタン化合物の重量平均分子量の上限値は、特に限定されないが、重量平均分子量が高すぎると、溶剤への溶解性や相溶性が低下して、フィルム状に成形するための塗工液を調製することが困難となる傾向にあるため、20000程度が好ましい。

【0030】

本明細書における重量平均分子量は、表1に示す条件に従ってゲルパーキュレーションクロマトグラフィー(GPC)分析により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算することにより求められる。なお、GPC条件1はポリイミド樹脂の重量平均分子量を測定するときの条件であり、GPC条件2はポリイミド樹脂以外の有機化合物の重量平均分子量を測定するときの条件である。

【0031】

【表1】

	GPC条件1	GPC条件2
使用機器	高速液体クロマトグラフィーC-R4A (島津製作所製、商品名)	日立L-6000型 (日立製作所製、商品名)
検出器	L-4200 (日立製作所社製)	L-3300RI (日立製作所社製、商品名)
カラム	G6000HXL G4000HXL G2000HXL (東ソー社製、商品名)	ゲルパックGL-R420 ゲルパックGL-R430 ゲルパックGL-R440 (日立化成工業社製、商品名)
溶離液	臭化リチウム(LiBr) / N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) (0.03mol/L) リン酸(0.06mol/L)	テトラヒドロフラン
測定温度	30°C	40°C
流量	1.0ml/min	1.75ml/min

【0032】

ラジカル重合性化合物とは、ラジカル重合可能な官能基を有するものである。ラジカル重合性化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸化合物、マレイイミド化合物又はスチレン誘導体が好適に用いられる。これらのラジカル重合性化合物は、重合性モノマー及び重合性オリゴマーのいずれであってもよく、重合性モノマーと重合性オリゴマーとを併用することも可能である。重合性オリゴマーは一般に高粘度であるため、重合性オリゴマーを用いる場合、低粘度の重合性多官能(メタ)アクリレート等の重合性モノマーを併用して粘度調整することが好ましい。

【0033】

(メタ)アクリル酸化合物としては、例えば、エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマー及びポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー等の光重合性オリゴマー、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、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-

10

20

30

40

50

ト、イソシアヌル酸変性 2 官能 (メタ) アクリレート、イソシアヌル酸変性 3 官能 (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及び 2-(メタ) アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート等の多官能 (メタ) アクリレート化合物、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、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、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、t-ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル (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、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、n-ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、並びにグリシジル (メタ) アクリレートが挙げられる。
10

【0034】

(メタ) アクリル酸化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。回路接続材料の硬化収縮を抑制し、柔軟性を与えるためにはウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーを配合するのが好ましい。
20

【0035】

マレイミド化合物としては、分子中にマレイミド基を2個以上含有するものが好ましい。その具体例としては、1-メチル-2, 4-ビスマレイミドベンゼン、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-トルイレンビスマレイミド、N, N'-4, 4-ビフェニレンビスマレイミド、N, N'-4, 4-(3, 3'-ジメチル-ビフェニレン)ビスマレイミド、N, N'-4, 4-(3, 3'-ジメチルジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-4, 4-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-4, 4-ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N'-4, 4-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'-3, 3'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、2, 2-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-s-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル] プロパン、1, 1-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル] デカン、4, 4'-シクロヘキシリデン-ビス [1-(4-マレイミドフェノキシ)-2-シクロヘキシルベンゼン] 及び2, 2-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル] ヘキサフルオロプロパンが挙げられる。
30

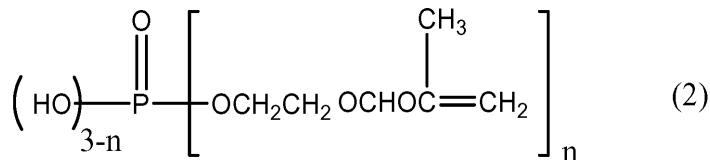
【0036】

マレイミド化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0037】

本発明のフィルム状回路接続材料は、接着性を向上する目的で、ラジカル重合性化合物として、リン酸エステル型 (メタ) アクリレートを含有することが好ましい。リン酸エステル型 (メタ) アクリレートを含有することにより、フィルム状回路接続材料は、特に金属等の無機材料との接着性が向上する。リン酸エステル型 (メタ) アクリレートとしては、特に制限なく公知のものを使用することができる。その具体例としては、下記一般式 (2) で表される化合物が挙げられる。
40

【化1】



ここで、nは1～3の整数を示す。

【0038】

一般に、リン酸エステル型(メタ)アクリレートは、無水リン酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの反応物として得られる。リン酸エステル型(メタ)アクリレートとして、具体的には、モノ(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、ジ(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が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。 10

【0039】

本発明のフィルム状回路接続材料は、接着性により一層優れる観点から、アリル(メタ)アクリレートを含むことができる。アリル(メタ)アクリレートの配合割合は、フィルム形成材とラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、0.5～5質量部であることがより好ましい。 20

【0040】

また、加熱により遊離ラジカルを発生するラジカル重合開始剤としては、従来知られている過酸化化合物(有機過酸化物)及びアゾ化合物が用いられる。 20

【0041】

有機過酸化物及びアゾ化合物は、主として加熱により遊離ラジカルを発生する。これらの化合物をラジカル重合開始剤として用いる場合、有機過酸化物及び/又はアゾ化合物から1種又は2種以上を、目的とする接続温度、接続時間、可使時間(以下、「ポットライフ」という場合がある)等により適宜選択する。 30

【0042】

有機過酸化物としては、高い反応性と長いポットライフを両立する観点から、10時間半減期温度が40以上、かつ、1分間半減期温度が180以下である有機過酸化物が好ましく、10時間半減期温度が60以上、かつ、1分間半減期温度が170以下である有機過酸化物がより好ましい。また、有機過酸化物は、回路部材の回路電極(接続端子)の腐食を防止するために、塩素イオンや有機酸の含有量が5000質量ppm以下であることが好ましい。さらに、有機過酸化物は、加熱分解後に発生する有機酸が少ないものがより好ましい。 30

【0043】

有機過酸化物としては、具体的には、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド及びシリルパーオキサイドからなる群より選ばれる1種以上の有機過酸化物が好適である。これらの中では、保存時の高い保存安定性と使用時の高い反応性を両立する観点から、パーオキシエステル、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド及びシリルパーオキサイドからなる群より選ばれる1種以上の有機過酸化物がより好ましい。さらには、より高い反応性が得られる点で、有機過酸化物が、パーオキシエステル及び/又はパーオキシケタールであることが更に好ましい。 40

【0044】

ジアシルパーオキサイドとしては、例えば、イソブチルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニックパーオキサイド、ベンゾイルパーオキシトルエン及びベンゾイルパーオキサイドが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0045】

ジアルキルパーオキサイドとしては、例えば、' , ' - ビス (t - ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン及び t - ブチルクミルパーオキサイドが挙げられる。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

【 0046 】

パーオキシジカーボネートとしては、例えば、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス (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 - エトキシメトキシパーオキシジカーボネート、ビス (2 - エチルヘキシルパーオキシ) ジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート及びビス (3 - メチル - 3 - メトキシブチルパーオキシ) ジカーボネートが挙げられる。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

10

【 0047 】

パーオキシエステルとしては、例えば、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、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 - ビス (2 - エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、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 - ブチルパーオキシイソブチレート、1 , 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、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 - 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 - ビス (m - トルオイルパーオキシ) ヘキサン、t - ブチ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 - 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、t - ブチルパーオキシアセテート及びビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキサヒドロテレフタレートが挙げられる。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

20

【 0048 】

パーオキシケタールとしては、例えば、1 , 1 - ビス (t - ヘキシルパーオキシ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、1 , 1 - ビス (t - ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1 , 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、1 , 1 - (t - ブチルパーオキシ) シクロドデカン及び 2 , 2 - ビス (t - ブチルパーオキシ) デカンが挙げられる。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

30

【 0049 】

ハイドロパーオキサイドとしては、例えば、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド及びクメンハイドロパーオキサイドが挙げられる。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

【 0050 】

シリルパーオキサイドとしては、例えば、t - ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、ビス (t - ブチル) ジメチルシリルパーオキサイド、t - ブチルトリビニルシリルパーオキサイド、ビス (t - ブチル) ジビニルシリルパーオキサイド、トリス (t - ブチル) ビニルシリルパーオキサイド、t - ブチルトリアリルシリルパーオキサイド、ビス (t - ブチル) ジアリルシリルパーオキサイド及びトリス (t - ブチル) アリルシリルパーオキサイドが挙げられる。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

40

【 0051 】

これらの有機過酸化物を用いる場合、さらに分解促進剤、抑制剤等を組み合わせて用いてもよい。また、これらの有機過酸化物はポリウレタン系、ポリエステル系の高分子物質等で被覆してマイクロカプセル化したものであると、可使時間が延長されるために好ましい。

50

【0052】

また、アゾ化合物としては、例えば、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレオニトリル、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)及び1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0053】

通常、ラジカル重合開始剤の配合割合は、フィルム形成材とラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して0.05~20質量部であることが好ましく、0.1~10質量部であることがより好ましい。ラジカル重合開始剤の配合割合が0.05質量部未満であると、反応率が低下するため、フィルム状回路接続材料が硬化し難くなる傾向にある。ラジカル重合開始剤の配合割合が20質量部を超えると、可使時間が短くなる傾向にある。なお、ラジカル重合開始剤の配合割合は、目的とする接続温度、接続時間、ポットライフ等により適宜設定できる。例えば、接続時間を25秒以下とした場合、十分な反応率を得るために、ラジカル重合開始剤の配合割合は、フィルム形成材とラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して、2~10質量部であることが好ましく、4~8質量部であることがより好ましい。

【0054】

イソシアネート基含有化合物は、分子中にイソシアネート基を有する化合物であれば、特に限定されない。イソシアネート基含有化合物としては、例えば、p-トルエンスルホニルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、(メタ)アクリロイルイソシアネート、-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のモノイソシアネート化合物、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、各種ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミド等とイソシアネート化合物との反応によって得られる末端にイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、市販品として入手することができ、例えば、日本ポリウレタン工業社製の商品名「コロネートL」、「ミリオネートMR」、「コロネートEH」、「コロネートHL」を用いることができる。また、被着体に対する接着性をより一層向上する観点から、イソシアネート基含有化合物が、末端に水酸基、ニトリル基、カルボキシル基等の反応性の高い極性基を有することが好ましい。さらに、イソシアネート基含有化合物がトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等のアルコキシリル基を有すると、これらの基は被着体表面の吸着水と化学結合を形成し、強固に接着することができるため、より好ましい。

【0055】

上記イソシアネート基含有化合物の含有割合は、フィルム形成材とラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して0.09~5質量部であり、0.1~5質量部であることが好ましく、0.5~3質量部であることがより好ましい。イソシアネート基含有化合物の含有割合が0.09質量部未満では、十分な接着性が得られ難くなり、5質量部を超えると可使時間が短くなる傾向がある。

【0056】

また、本発明のフィルム状回路接続材料は、接着剤成分として、含フッ素有機化合物を含有することが好ましい。含フッ素有機化合物としては、分子中にフッ素を有する化合物であればよく、公知のものであってもよく、上述したフィルム形成材又はラジカル重合性化合物がフッ素原子を有していてもよい。具体的には、例えば、含フッ素ポリビニルブチラール樹脂、含フッ素ポリビニルホルマール樹脂、含フッ素ポリイミド樹脂、含フッ素ポリアミド樹脂、含フッ素ポリアミドイミド樹脂、含フッ素ポリエステル樹脂、含フッ素フェノール樹脂、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素フェノキシ樹脂、含フッ素ポリウレタン

10

20

30

40

50

樹脂、含フッ素ポリエステルウレタン樹脂、含フッ素ポリアリレート樹脂、含フッ素スチレン樹脂、含フッ素シリコーン樹脂、含フッ素アクリルゴム、含フッ素ニトリルゴム、含フッ素NBR、含フッ素SBSが挙げられる。これらは単独又は2種類以上を混合して用いられる。フィルム状回路接続材料がこれらの含フッ素有機化合物を含有すると、回路部材の材質によらずより良好な接着性を示し、転写性の経時変化が抑制され転写性にも優れるものとなる。

【0057】

含フッ素有機化合物の重量平均分子量は、硬化時の応力緩和性に優れ、接着性がより一層向上する観点から、5000~1000000が好ましく、20000~200000がより好ましい。含フッ素有機化合物の重量平均分子量が5000未満では、フィルム形成性が不十分となる傾向があり、重量平均分子量が1000000を超えると、他の成分との相溶性が劣る傾向がある。

【0058】

さらに、本発明のフィルム状回路接続材料は、応力緩和に優れるものとするために、アクリルゴムを含有することができる。アクリルゴムとしては、アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル又はアクリロニトリルのうち少なくとも1種のアクリル系モノマーを重合した重合体又は共重合体が用いられる。アクリルゴムは、上記モノマーとグリシジルエーテル基を有するグリシジル(メタ)アクリレートとを共重合したものであってもよい。アクリルゴムの重量平均分子量はフィルム状回路接続材料の凝集力を高める点から、20000以上であることが好ましい。

【0059】

本発明のフィルム状回路接続材料には、上述のもの以外に、接着剤成分として、使用目的に応じて別の材料が添加されてもよい。例えば、フィルム状回路接続材料には、カップリング剤、密着性向上剤、レベリング剤等の接着助剤が適宜添加されてもよい。これにより、更に良好な接着性や取扱い性を付与することができるようになる。

【0060】

カップリング剤としては、接着性の向上の点からケチミン、ビニル基、アクリル基、アミノ基、エポキシ基及びイソシアネート基含有物が好ましく使用できる。具体的には、アクリル基を有するシランカップリング剤として、(3-メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-メタクリロキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、アミノ基を有するシランカップリング剤として、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。ケチミンを有するシランカップリング剤として、上記のアミノ基を有するシランカップリング剤に、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン化合物を反応させて得られたものが挙げられる。また、エポキシ基を有するシランカップリング剤として、-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシジルオキシプロピル-メチルジメトキシシラン、-グリシジルオキシプロピル-メチルジエトキシシランが挙げられる。

【0061】

カップリング剤の配合割合は、回路接続材料中のその他の配合物の合計100質量部に対して0.1~20質量部が好ましい。カップリング剤の配合割合が0.1質量部未満の場合、実質的な添加効果が得られない傾向がある。またカップリング剤の配合割合が20質量部を超える場合、支持基材上へ回路接続材料からなる接着層を形成した際の接着層のフィルム形成性が低下し、膜厚強度が低下する傾向がある。

【0062】

本発明のフィルム状回路接続材料は、導電性粒子を含有しなくても、接続時に相対向する回路電極同士又の直接接触により接続が得られる。ただし、フィルム状回路接続材料が

10

20

30

40

50

導電性粒子を含有すると、より安定した回路電極間の接続が得られるので好ましい。

【0063】

本発明において必要に応じて含まれる導電性粒子は、電気的接続を得ることができる導電性を有するものであれば特に制限されない。導電性粒子としては、例えば、Au、Ag、Ni、Cu及びはんだ等の金属粒子やカーボンが挙げられる。また、導電性粒子は、核となる粒子を1層又は2層以上の層で被覆し、その最外層が導電性を有するものであってもよい。この場合、より優れたポットライフを得る観点から、最外層が、Ni、Cu等の遷移金属よりも、Au、Ag及び/又は白金族金属等の貴金属を主成分とすることが好ましく、これらの貴金属の少なくとも1種以上からなることがより好ましい。これらの貴金属の中では、Auが最も好ましい。

10

【0064】

導電性粒子は、核としての遷移金属を主成分とする粒子又は核を被覆した遷移金属を主成分とする層の表面を、更に貴金属を主成分とする層で被覆してなるものであってもよい。また、導電性粒子は、非導電性のガラス、セラミック、プラスチック等を主成分とする絶縁性粒子を核とし、この核の表面に上記金属又はカーボンを主成分とする層で被覆したものであってもよい。

【0065】

導電性粒子が、絶縁性粒子である核を導電層で被覆してなるものである場合、絶縁性粒子がプラスチックを主成分とするものであり、最外層が貴金属を主成分とするものであると好ましい。これにより、フィルム状回路接続材料中の導電性粒子が加熱及び加圧に対して良好に変形することができる。しかも、回路等の接続時に、導電性粒子の回路電極や接続端子との接触面積が増加する。そのため、フィルム状回路接続材料の接続信頼性を更に向上させることができる。同様の観点から、導電性粒子が、上記加熱により溶融する金属を主成分として含む粒子であると好ましい。

20

【0066】

導電性粒子が、絶縁性粒子である核を導電層で被覆してなるものである場合、一層良好な導電性を得るために、導電層の厚みは100(10nm)以上であると好ましい。また、導電性粒子が、核としての遷移金属を主成分とする粒子又は核を被覆した遷移金属を主成分とする層の表面を、更に貴金属を主成分とする層で被覆してなるものである場合、最外層となる上記貴金属を主成分とする層の厚みは300(30nm)以上であると好ましい。この厚みが300を下回ると、最外層が破断しやすくなる。その結果、露出した遷移金属が接着剤成分と接触し、遷移金属による酸化還元作用により遊離ラジカルが発生しやすくなるため、ポットライフが容易に低下する傾向にある。一方、上記導電層の厚みが厚くなるとそれらの効果が飽和してくるので、その厚みを1μm以下にするのが好ましい。

30

【0067】

フィルム状回路接続材料が導電性粒子を含有する場合、導電性粒子の配合割合は、特に制限を受けないが、フィルム状回路接続材料中の接着剤成分100体積部に対して0.1~30体積部であることが好ましく、0.1~10体積部であることがより好ましい。この値が、0.1体積部未満であると良好な導電性が得られ難くなる傾向にあり、30体積部を超えると回路等の短絡が起こりやすくなる傾向がある。なお、導電性粒子の配合割合(体積部)は、23におけるフィルム状回路接続材料を硬化させる前の各成分の体積に基づいて決定される。各成分の体積は、比重を利用して重量から体積に換算する方法や、その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適当な溶媒(水、アルコール等)を入れたメスシリンダー等の容器にその成分を投入し、増加した体積から算出する方法によって求めることができる。また、フィルム状回路接続材料を2層以上に分割し、ラジカル重合開始剤を含有する層と導電性粒子を含有する層とに分割した場合、ポットライフの向上が得られる。

40

【0068】

本発明に係るフィルム状回路接続材料はゴムを含有してもよい。これにより、応力の緩

50

和及び接着性の向上が可能となる。ゴム微粒子は、粒子の平均粒径が、配合する導電性粒子の平均粒径の2倍以下であり、且つ室温(25)での貯蔵弾性率が導電性粒子及び回路接続材料の室温での貯蔵弾性率の1/2以下であるものであればよい。特に、ゴム微粒子の材質が、シリコーン、アクリルエマルジョン、SBR、NBR、ポリブタジエンゴムである微粒子は、単独で又は2種以上を混合して用いることが好適である。3次元架橋したこれらゴム微粒子は、耐溶剤性が優れしており、フィルム状回路接続材料中に容易に分散される。

【0069】

上述した成分で構成されるフィルム状回路接続材料は、回路部材の接続時に回路接続材料中の接着剤成分が溶融・流動し、対向する回路部材を接続した後、硬化して接続を保持するものである。このためフィルム状回路接続材料の流動性は重要な因子である。

10

【0070】

例えば、厚み0.7mm、15mm×15mmのガラス板に、厚み35μm、5mm×5mmの回路接続材料を挟み、150、2MPaの条件で10秒間加熱及び加圧した場合に、初期の面積(A)と加熱及び加圧後の面積(B)とを用いて表される流動性(B)/(A)の値が1.3~3.0であることが好ましく、1.5~2.5であることがより好ましい。(B)/(A)の値が1.3未満の場合は流動性が悪く良好な回路部材の接続が得られない傾向がある。一方、(B)/(A)の値が3.0を超える場合は気泡が発生しやすく接続信頼性に劣る傾向がある。

【0071】

フィルム状回路接続材料の硬化後の40での弾性率は、高温高湿時における接続抵抗の安定化及び接続信頼性保持の観点から100~3000MPaであることが好ましく、500~2000MPaであることがより好ましい。

20

【0072】

さらには、このフィルム状回路接続材料には、硬化速度の制御や貯蔵安定性を付与するために、安定化剤を添加することができる。更にフィルム状回路接続材料には、充填材、軟化剤、促進剤、老化防止剤、着色剤、難燃化剤、チキソトロピック剤、フェノール樹脂、メラミン樹脂等を配合してもよい。

【0073】

フィルム状回路接続材料は、充填材(フィラー)を含有した場合、接続信頼性等の向上が得られるので好ましい。充填材としては、絶縁性を有するものであって、その最大径が導電性粒子の平均粒径未満であれば使用できる。充填材の配合割合は、接着剤成分100体積部に対して、5~60体積部であることが好ましい。充填材の配合割合が60体積部を超えると、信頼性向上の効果が飽和する傾向にあり、5体積部未満では充填材の添加効果が小さくなる傾向にある。

30

【0074】

本発明のフィルム状回路接続材料は、上述した各成分を含む回路接続材料をフィルム状に形成して得る。このフィルム状回路接続材料は、回路接続材料に溶剤等を加えた混合液を、支持基材上に塗布し、又は不織布等の基材に上記混合液を含浸させて支持基材上に載置し、溶剤等を除去することによって得ることができる。

40

【0075】

用いられる支持基材としては、シート状又はフィルム状のものが好ましい。また、支持基材は2層以上を積層した形状のものでもよい。支持基材としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、配向ポリプロピレン(OPP)フィルム、ポリエチレン(PE)フィルム及びポリイミドフィルムが挙げられる。それらの中でも、寸法精度の向上とコスト低減の点からPETフィルムが好ましい。

【0076】

上述のフィルム状回路接続材料は、熱膨張係数の異なる異種の被着体の回路接続材料としても使用することができる。具体的には、異方導電接着剤フィルム、銀フィルム等に代表されるフィルム状回路接続材料の他、CSP用エラストマー、CSP用アンダーフィル

50

材、LOCテープ等に代表される半導体素子接着材料としても使用することができる。

【0077】

(回路部材の接続構造)

図1は、本発明に係る回路部材の接続構造一実施形態を示す概略断面図である。図1に示す回路部材の接続構造1は相互に対向する第1の回路部材20及び第2の回路部材30を備えており、第1の回路部材20と第2の回路部材30との間には、これらを接続する回路接続部10が設けられている。

【0078】

第1の回路部材20は、第1の回路基板21と、第1の回路基板21の主面21a上に形成された第1の回路電極22とを有する。第2の回路部材30は、第2の回路基板31と、第2の回路基板31の主面31a上に形成された第2の回路電極32とを有する。第1の回路基板21の主面21a上、及び/又は第2の回路基板31の主面31a上には、場合により絶縁層(図示せず)が形成されていてもよい。つまり、絶縁層は、第1の回路部材20及び第2の回路部材30のうち少なくとも一方と回路接続部10との間に形成される。

10

【0079】

第1及び第2の回路基板21,31としては、半導体、ガラス、セラミック等の無機物、TCP、FPC、COFに体表されるポリイミド基材、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の有機物、これらの無機物や有機物を複合化した材料からなる基板が挙げられる。回路接続部10との接着性を更に高める観点から、第1及び第2の回路基板のうち少なくとも一方は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂及びガラスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む材料からなる基板であることが好ましい。

20

【0080】

また、絶縁層が形成されている場合、絶縁層は窒化シリコン、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む層であることが好ましい。これにより、上記層が形成されていないものに比べて、第1の回路基板21及び/又は第2の回路基板31と回路接続部10との接着性がより一層向上する。

30

【0081】

第1の回路電極22及び第2の回路電極32のうち少なくとも一方は、その表面が金、銀、錫、白金族の金属及びインジウム-錫酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む材料からなることが好ましい。これにより、同一回路部材20又は30上で隣り合う回路電極22又は32同士の間で絶縁性を維持しつつ、対向する回路電極22及び33間の抵抗値をより一層低減させることができる。

【0082】

第1及び第2の回路部材20,30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等で回路電極が形成されたガラス基板又はプラスチック基板や、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。

40

【0083】

回路接続部10は、導電性粒子を含有する上記フィルム状回路接続材料の硬化物から形成されている。回路接続部10は、回路接続材料中に含まれる接着剤成分の硬化物11と、接着剤成分の硬化物11内に分散している導電性粒子7とから構成される。回路接続部10中の導電性粒子7は、対向する第1の回路電極22と第2の回路電極32との間のみならず、主面21a,31a同士間にも配置されている。回路部材の接続構造1においては、導電性粒子7が第1及び第2の回路電極22,32が、導電性粒子7を介して電気的に接続されている。このため、同一回路部材上で隣り合う回路電極間の絶縁性を維持しつつ、第1の回路電極22及び第2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

50

1 及び第 2 の回路電極 22, 32 の間の電流の流れを円滑にすことができる、回路の持つ機能を十分に発揮することができる。なお、回路接続部 10 が導電性粒子 7 を含有していない場合には、第 1 の回路電極 22 と第 2 の回路電極 32 とが直接接触することで、電気的に接続される。

【 0 0 8 4 】

回路接続部 10 は、後述するように上記フィルム状回路接続材料の硬化物により構成されていることから、第 1 の回路部材 20 及び第 2 の回路部材 30 に対する回路接続部 10 の接着力が十分に高い。

【 0 0 8 5 】

(回路部材の接続構造の製造方法)

10

図 2 は、本発明に係る回路部材の接続構造の製造方法の一実施形態を概略断面図により示す工程図である。

【 0 0 8 6 】

本実施形態では、まず、上述した第 1 の回路部材 20 と、フィルム状回路接続材料 40 を用意する。フィルム状回路接続材料 40 は、フィルム形成材と、ラジカル重合性化合物と、加熱により遊離ラジカルを発生するラジカル重合開始剤と、イソシアネート基含有化合物とを含有する接着剤成分 5 及び導電性粒子 7 を含む。

【 0 0 8 7 】

なお、導電性粒子 7 を含まない回路接続材料を用いることもできる。この場合、回路接続材料は N C P (Non Conductive Paste) と呼ばれることがある。一方、導電性粒子 7 を含む回路接続材料は、A C P (Anisotropic Conductive Paste) と呼ばれることがある。

20

【 0 0 8 8 】

フィルム状回路接続材料 40 の厚さは、5 ~ 50 μm であることが好ましい。フィルム状回路接続材料 40 の厚さが 5 μm 未満では、第 1 及び第 2 の回路電極 22, 32 間にフィルム状回路接続材料 40 が充填不足となる傾向がある。他方、50 μm を超えると、第 1 及び第 2 の回路電極 22, 32 間の導通の確保が困難となる傾向がある。

【 0 0 8 9 】

次に、フィルム状回路接続材料 40 を第 1 の回路部材 20 の回路電極 22 が形成されている面上に載せる。そして、フィルム状回路接続材料 40 を、図 2 (a) の矢印 A 及び B 方向に加圧し、フィルム状回路接続材料 40 を第 1 の回路部材 20 に仮接続する (図 2 (b))。

30

【 0 0 9 0 】

このときの圧力は回路部材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 ~ 30 MPa とすることが好ましい。また、加熱しながら加圧してもよく、加熱温度はフィルム状回路接続材料 40 が実質的に硬化しない温度とする。加熱温度は一般的には 50 ~ 190 $^{\circ}\text{C}$ にするのが好ましい。これらの加熱及び加圧は 0.5 ~ 120 秒間の範囲で行なうことが好ましい。

【 0 0 9 1 】

次いで、図 2 (c) に示すように、第 2 の回路部材 30 を、第 2 の回路電極 32 を第 1 の回路部材 20 の側に向けるようにしてフィルム状回路接続材料 40 上に載せる。なお、フィルム状回路接続材料 40 が支持基材 (図示せず) 上に密着して設けられている場合には、支持基材を剥離してから第 2 の回路部材 30 をフィルム状回路接続材料 40 上に載せる。そして、フィルム状回路接続材料 40 を加熱しながら、図 2 (c) の矢印 A 及び B 方向に全体を加圧する。また、フィルム状回路接続材料 40 は、支持基材上に設けられたまま放置しても、十分に長い可使時間を有し、かつ、十分に高い回路部材との接着性を保持している。

40

【 0 0 9 2 】

加熱温度は、例えば、90 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ とし、接続時間は例えば 1 秒 ~ 10 分とする。これらの条件は、使用する用途、フィルム状回路接続材料、回路部材によって適宜選択され、必要に応じて、後硬化を行ってもよい。例えば、フィルム状回路接続材料がラジカル重

50

合性化合物を含有する場合の加熱温度は、ラジカル重合開始剤がラジカルを発生可能な温度とする。これにより、ラジカル重合開始剤においてラジカルが発生し、ラジカル重合性化合物の重合が開始される。

【0093】

フィルム状回路接続材料40の加熱により、第1の回路電極22と第2の回路電極32との間の距離を十分に小さくした状態でフィルム状回路接続材料40が硬化して、第1の回路部材20と第2の回路部材30とが回路接続部10を介して強固に接続される。

【0094】

フィルム状回路接続材料40の硬化により回路接続部10が形成されて、図1に示すような回路部材の接続構造1が得られる。なお、接続の条件は、使用する用途、フィルム状回路接続材料、回路部材によって適宜選択される。

10

【0095】

本実施形態によれば、得られる回路部材の接続構造1において、導電性粒子7を対向する第1及び第2の回路電極22, 32の双方に接触させることが可能となり、同一回路部材上で隣り合う回路電極間の絶縁性を維持しつつ、対向する第1及び第2の回路電極22, 32間の接続抵抗を十分に低減することができる。そして、回路接続部10が上記フィルム状回路接続材料の硬化物により構成されていることから、第1及び第2の回路部材20又は30に対する回路接続部10の接着力が十分に高いものとなる。

【0096】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はこれに制限されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

20

【実施例】

【0097】

以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

【0098】

(導電性粒子の作製)

ポリスチレン粒子の表面上に、厚み0.2μmのニッケルからなる層を設け、更にこのニッケルからなる層の表面上に、厚み0.04μmの金からなる層を設けた。こうして平均粒径10μmの導電性粒子を得た。

30

【0099】

(ウレタンアクリレートの調整)

重量平均分子量800のポリカプロラクトンジオール400質量部、2-ヒドロキシブロピルアクリレート131質量部、触媒としてのジブチル錫ジラウレート0.5質量部及び重合禁止剤としてのハイドロキノンモノメチルエーテル1.0質量部を、50℃に加熱しながら攪拌して混合した。次いで、イソホロンジイソシアネート222質量部を滴下し、更に攪拌しながら80℃に昇温してウレタン化反応を進行させた。イソシアネート基の反応率が99%以上になったことを確認後、温度を下げて、ウレタンアクリレートを得た。

30

【0100】

40

(ポリエステルウレタン樹脂の調製)

ジガルボン酸としてテレフタル酸と、ジオールとしてプロピレングリコールとの反応によりポリエステルポリオールを得た。このポリエステルポリオールをメチルエチルケトン(MEK)に溶解して溶液を得た。得られた溶液を、攪拌機、温度計、コンデンサーおよび真空発生装置と窒素ガス導入管を具備したヒーター付きステンレススチール製オートクレーブに投入した。次いで、上記オートクレーブに、イソシアネートにして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを所定量投入し、触媒としてジブチル錫ラウレートをポリエステルポリオール100質量部に対して0.02質量部となる量投入し、75℃で10時間反応させた後、40℃まで冷却した。さらに、ピペラジンを加えて30分反応させることにより鎖延長した後、トリエチルアミンで中和させた。

50

【0101】

上記反応後の溶液を純水に滴下すると、溶剤及び触媒が水に溶解するとともに、ポリエステルウレタン樹脂が析出した。そして、析出したポリエステルウレタン樹脂を真空乾燥機で乾燥した。ポリエステルウレタン樹脂の重量分子量を GPC 分析によって測定したところ、27000 であった。なお、上記ポリエステルウレタン樹脂を調製する際、テレフタル酸 / プロピレンジコール / 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの配合モル比は、1.0 / 1.3 / 0.25 であった。

【0102】

(フェノキシ樹脂の調整)

フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド社製、商品名「PKHC」、重量平均分子量：45000）50g を、質量比でトルエン（沸点110.6、SP 値8.90）/ 酢酸エチル（沸点77.1、SP 値9.10）= 50 / 50 の混合溶剤に溶解して、固体分40 質量 % の溶液とした。

【0103】

(含フッ素ポリイミド樹脂の調製)

ディーンスターク還流冷却器、温度計、攪拌器を備えた 1000 mL のセパラブルフラスコを用意した。そこにジアミン化合物としてポリオキシプロピレンジアミン 15.0 mmol、2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン 105.0 mmol、非プロトン性極性溶媒として N-メチル-2-ピロリドン 287 g を加え、室温（25）で 30 分間攪拌した。次いで、水と共に沸可能な芳香族炭化水素系有機溶媒としてトルエン 180 g、テトラカルボン酸二無水物として 4,4'-ヘキサフルオロプロピレンビスフタル酸二無水物 114.0 mmol を加え、50 まで昇温して、その温度で 1 時間攪拌した後、さらに 160 まで昇温して 3 時間還流させた。水分定量受器に理論量の水がたまり、水の流出が見られなくなっていることを確認したら、水分定量受器中の水とトルエンを除去し、180 まで上昇して反応溶液中のトルエンを除去し、ポリイミド樹脂の NMP 溶液を得た。

【0104】

上記ポリイミド樹脂の NMP 溶液をメタノール中に投入し、析出物を回収後、粉碎、乾燥して含フッ素ポリイミド樹脂を得た。得られた含フッ素ポリイミド樹脂も重量平均分子量は 112000 であった。上記含フッ素ポリイミド樹脂をメチルエチルケトンに 40 質量 % となるように溶解した。

【0105】

下記表 2 及び 3 に示す配合比（質量部：固体分換算）で、実施例及び比較例の回路接続材料を調整し、フィルム状回路接続材料を作製した。

【0106】

(実施例 1)

フィルム形成材としてポリエステルウレタン樹脂 60 質量部、ラジカル重合性化合物として上記ウレタンアクリレート 40 質量部及びリン酸エステル型アクリレート（共栄社油脂社製、商品名「P2M」）1 質量部、イソシアネート基含有化合物としてメタクリロイルイソシアネート 0.5 質量部、ラジカル重合開始剤として t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 5 質量部を混合した。次に、上記成分 100 体積部に対して上記導電性粒子を 3 体積 % 配合分散させて、回路接続材料を調整した。次いで、この回路接続材料を厚み 80 μm 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て塗膜を得た。次に、その塗膜を 70 で 10 分間熱風乾燥することにより、厚さが 20 μm のフィルム状回路接続材料を得た。

【0107】

(参考例 2)

メタクリロイルイソシアネート 0.5 質量部に代えて、ヘキサメチレンジイソシアネート 0.5 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にしてフィルム状回路接続材料を得た。

【0108】

10

20

30

40

50

(実施例3)

メタクリロイルイソシアネート0.5質量部に代えて、-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン0.5質量部を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルム状回路接続材料を得た。

【0109】

(実施例4)

メタクリロイルイソシアネート0.5質量部に代えて、-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン0.1質量部を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルム状回路接続材料を得た。

【0110】

10

(実施例5)

メタクリロイルイソシアネート0.5質量部に代えて、-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン3質量部を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルム状回路接続材料を得た。

【0111】

(実施例6)

メタクリロイルイソシアネート0.5質量部に代えて、-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン5質量部を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルム状回路接続材料を得た。

【0112】

20

(実施例7)

ポリエステルウレタン樹脂60質量部に代えて、フェノキシ樹脂60質量部を用いた以外は実施例5と同様にしてフィルム状回路接続材料を得た。

【0113】

(実施例8)

ポリエステルウレタン樹脂60質量部に代えて、ポリエステルウレタン樹脂55質量部及び含フッ素ポリイミド樹脂5質量部を用いた以外は実施例5と同様にしてフィルム状回路接続材料を得た。

【0114】

30

(比較例1)

メタクリロイルイソシアネートを使用しない以外は実施例1と同様にフィルム状回路接続材料を得た。

【0115】

(比較例2)

メタクリロイルイソシアネート0.5質量部に代えて、-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン0.05質量部を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルム状回路接続材料を得た。

【0116】

(比較例3)

メタクリロイルイソシアネート0.5質量部に代えて、-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン7.5質量部を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルム状回路接続材料を得た。

【0117】

40

【表2】

		実施例 1	参考例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
フィルム 形成材	ポリエステル ウレタン樹脂	60	60	60	60	60	60	—	55
	フェノキシ樹脂	—	—	—	—	—	—	60	—
	含フッ素ポリイミド樹脂	—	—	—	—	—	—	—	5
ラジカル 重合性 化合物	ウレタンアクリレート	40	40	40	40	40	40	40	40
	リン酸エステル型 アクリレート	1	1	1	1	1	1	1	1
ラジカル 重合 開始剤	t-ヘキシルパーオキシー- 2-エチルヘキサノエート	5	5	5	5	5	5	5	5
イソシア ネート基 含有 化合物	メタクリロイル イソシアネート	0.5	—	—	—	—	—	—	—
	ヘキサメチレン ジイソシアネート	—	0.5	—	—	—	—	—	—
	γ-イソシアネートプロピル トリエトキシシラン	—	—	0.5	0.1	3	5	3	3

【0118】

【表3】

		比較例1	比較例2	比較例3
フィルム 形成材	ポリエステル ウレタン樹脂	60	60	60
	フェノキシ樹脂	—	—	—
	含フッ素ポリイミド樹脂	—	—	—
ラジカル 重合性 化合物	ウレタンアクリレート	40	40	40
	リン酸エステル型 アクリレート	1	1	1
ラジカル 重合 開始剤	t-ヘキシルパーオキシー- 2-エチルヘキサノエート	5	5	5
イソシア ネート基 含有 化合物	メタクリロイル イソシアネート	—	—	—
	ヘキサメチレン ジイソシアネート	—	—	—
	γ-イソシアネートプロピル トリエトキシシラン	—	0.05	7.5

【0119】

<回路部材の接続構造の作製>

ライン幅50μm、ピッチ100μm及び厚み18μmの銅回路配線500本を、ポリイミドフィルムA(宇部興産社製、商品名「ユーピレックス」、厚み75μm)上に、接着剤層を介して形成した3層フレキシブル基板1(FPC基板1)を準備した。また、ライン幅50μm、ピッチ100μm及び厚み8μmの銅回路配線500本をポリイミドフィルムB(宇部興産社製、商品名「ユーピレックス」、厚み25μm)上に直接形成した2層フレキシブル基板2(FPC基板2)を準備した。さらに、ライン幅50μm、ピッチ100μm及び厚み0.4μmのクロム回路配線500本をガラス(コーニング社製、商品名「#1737」)上に直接形成したガラス基板を準備した。

【0120】

次いで、上記各FPC基板とガラス基板との間に上述のようにして得られたフィルム状回路接続材料を配置した。そして、熱圧着装置(加熱方式:コンスタントヒート型、東レ

10

20

30

40

50

エンジニアリング株式会社製)を用いて、160、3 MPaの条件下、それらの積層方向に10秒間の加熱及び加圧を行った。こうして、幅2mmにわたりFPC基板とガラス基板とを回路接続材料の硬化物により電気的に接続した回路部材の接続構造を作製した。このようにして作製した回路部材の接続構造を初期特性評価用サンプルとした。

【0121】

[接着性の評価]

接着性は、下記に示すように、上述のようにして作製した回路部材の接続構造における回路間の接続抵抗及び接着強度の測定、及び、回路部材の接続構造における接続外観の観察をすることで評価した。なお、初期特性評価用サンプルについて、接続抵抗、接着強度及び接続外観の全てが良好であるものを接着性に十分に優れるものとする。

10

【0122】

<接続抵抗の測定>

接続抵抗は、マルチメータ(アドバンテスト社製、商品名:TR6848)で測定し、隣接する回路間の抵抗150点の平均($x + 3$)で示した。結果を表4及び5に示す。ここで、表4は、FPC1/ガラス基板接続サンプルの評価結果であり、表5は、FPC2/ガラス基板接続サンプルの評価結果である。

【0123】

<接着強度の測定>

接着強度は、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は、テンシロンUTM-4(剥離速度50mm/min、25、東洋ボールドワイン社製)を使用した。結果を表4及び5に示す。

20

【0124】

<接続外観の観察>

回路部材の接続構造を85、相対湿度85%RHの恒温恒湿試験装置内に250時間投入し、耐湿試験を行った。そして、接着直後と耐湿試験後の外観をガラス基板側から顕微鏡で観察した。回路接続部と回路間スペース界面との間で剥離が生じた場合、回路間の絶縁性が大幅に低下するためNGと判定した。結果を表4及び5に示す。

【0125】

[可使時間の評価]

実施例及び比較例で得られたフィルム状回路接続材料をそれぞれ真空包装材に収容し、40で5日間放置した後、上記と同様にして回路部材の接続構造を作製し、可使時間評価用サンプルとした。そして、可使時間評価用サンプルについても、上記と同様に接着性を評価した。結果を表4及び5に示す。接着性の評価において、可使時間評価用サンプルの各特性が、初期特性評価用サンプルの各特性と比較し変化が小さく、初期特性を維持している場合、可使時間が長いと判定した。

30

【0126】

【表4】

	初期				40°C5日間放置後			
	接続抵抗 (Ω)	接着強度 (N/cm)	接続外観		接続抵抗 (Ω)	接着強度 (N/cm)	接続外観	
			接着直後	耐湿試験 後			接着直後	耐湿試験 後
実施例1	0.9	11.3	良好	良好	0.9	9.3	良好	良好
参考例2	1.0	11.5	良好	良好	1.1	9.7	良好	良好
実施例3	0.9	11.6	良好	良好	1.0	9.5	良好	良好
実施例4	0.9	11.0	良好	微量に剥離あり	0.9	8.6	良好	微量に剥離あり
実施例5	1.0	12.2	良好	良好	1.1	9.9	良好	良好
実施例6	1.1	12.8	良好	良好	1.3	10.0	良好	良好
実施例7	0.9	10.4	良好	良好	1.0	8.3	良好	良好
実施例8	0.9	12.0	良好	良好	1.0	11.4	良好	良好
比較例1	0.9	10.8	良好	剥離発生	1.0	8.4	良好	剥離発生
比較例2	0.9	11.0	良好	剥離発生	1.0	8.6	良好	剥離発生
比較例3	1.0	12.4	良好	良好	2.9	10.2	良好	良好

【0127】

【表5】

	初期				40°C5日間放置後			
	接続抵抗 (Ω)	接着強度 (N/cm)	接続外観		接続抵抗 (Ω)	接着強度 (N/cm)	接続外観	
			接着直後	耐湿試験 後			接着直後	耐湿試験 後
実施例1	1.1	9.2	良好	良好	1.1	9.3	良好	良好
参考例2	1.1	9.5	良好	良好	1.2	9.7	良好	良好
実施例3	1.1	9.6	良好	良好	1.1	9.5	良好	良好
実施例4	1.1	8.9	良好	良好	1.1	8.6	良好	良好
実施例5	1.1	9.8	良好	良好	1.2	9.9	良好	良好
実施例6	1.1	10.2	良好	良好	1.4	10.0	良好	良好
実施例7	1.2	8.2	良好	良好	1.2	8.3	良好	良好
実施例8	1.1	11.3	良好	良好	1.1	11.4	良好	良好
比較例1	1.1	8.6	良好	剥離発生	1.1	8.4	良好	剥離発生
比較例2	1.1	8.8	良好	剥離発生	1.1	8.6	良好	剥離発生
比較例3	1.2	9.8	良好	良好	3.7	10.2	良好	良好

【0128】

表4及び5からわかるように、初期の接続抵抗は、実施例及び比較例とも、1前後であった。また、初期の接着強度は、実施例及び比較例とも、7N/cm以上であった。特に実施例5、6では、イソシアネート基含有化合物の配合量の増加に伴い、接着強度が高くなかった。また、実施例8では、含フッ素ポリイミドを使用することで、FPC2/ガラス基板接続サンプルの接着強度が向上した。

【0129】

実施例1、3、5～8、参考例2及び比較例3で得られたフィルム状回路接続材料を用いた場合、いずれも剥離は観察されなかった。なお、実施例4で得られたフィルム状回路接続材料は、イソシアネート基含有化合物の量が少ないため、耐湿試験後のFPC1/ガラス基板接続サンプルで微量の剥離が観察されたが、使用上問題がないレベルであった。これに対し、イソシアネート基含有化合物を含有しない比較例1、イソシネート基含有化合物の配合量がさらに少ない比較例2では、耐湿試験後に剥離が発生した。

【0130】

以上のように、実施例1、3～8、参考例2及び比較例3は、接着強度、接続抵抗及び接続外観とも初期特性は良好であり、十分に高い接着性を示すことが確認された。

【0131】

また、40～5日放置後のフィルム状回路接続材料を使用した場合、実施例1、3～8、参考例2及び比較例1、2では、いずれも初期特性と同等の接着性を保持しており、可使時間が長いことが確認された。一方、イソシアネート基含有化合物の配合量が7.5質

10

20

30

40

50

量部である比較例3は、40～5日間放置後の接続抵抗が初期接続抵抗の2倍以上に上昇し、可使時間が短いことがわかった。

【0132】

以上より、実施例1～3、参考例2のフィルム回路状接続材料は、比較例1～3のフィルム回路状接続材料に比べ、十分に高い接着性を示し、かつ十分に長い可使時間を持つことがわかった。このことから、本発明のフィルム状回路接続材料によれば、回路部材の材質によらず十分に高い接着性を示し、かつ、十分に長い可使時間を持つことが確認された。

【0133】

また、本発明のフィルム状回路接続材料は、十分に長い可使時間を持つと共に、特に回路電極を支持する回路基板がポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂及びガラスから選ばれる少なくとも一種を含む材料からなる回路部材及び回路基板の表面が窒化シリコン、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂及びアクリル樹脂から選ばれる少なくとも一種の材料でコーティング又は付着された回路部材に対して良好な接着性を有することもわかった。

【産業上の利用可能性】

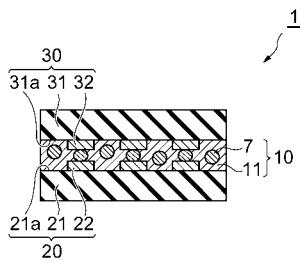
【0134】

本発明によれば、回路部材の材質によらず十分に高い接着性を示し、かつ、十分に長い可使時間を持つフィルム状回路接続材料、及びこれらを用いた回路部材の接続構造を提供できる。

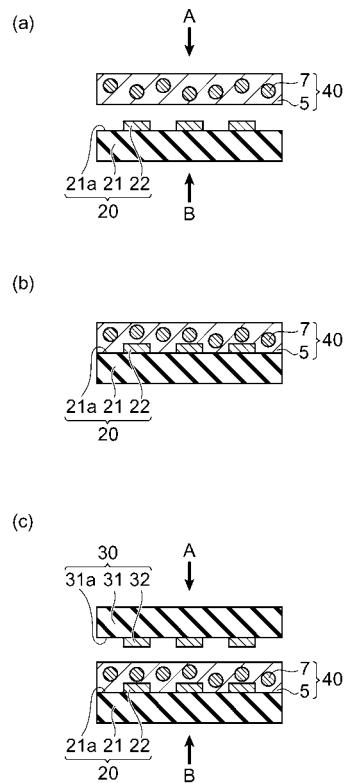
10

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 9 J 4/00 (2006.01)	C 0 9 J 4/00
C 0 9 J 9/02 (2006.01)	C 0 9 J 9/02
H 0 1 B 5/16 (2006.01)	H 0 1 B 5/16

(72)発明者 小島 和良
茨城県筑西市五所宮 1150 番地 日立化成工業株式会社内
(72)発明者 小林 宏治
茨城県筑西市五所宮 1150 番地 日立化成工業株式会社内

審査官 飛田 雅之

(56)参考文献 特開平07-090236 (JP, A)
国際公開第2005/004171 (WO, A1)
特開2003-277694 (JP, A)
特開2003-282637 (JP, A)
特開2002-204052 (JP, A)
国際公開第2007/046190 (WO, A1)
特開2003-064331 (JP, A)
特開2005-347273 (JP, A)
特開平01-103678 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05K 1/14
C09J 4/00
C09J 5/00
C09J 7/00
C09J 9/02
C09J 11/06
C09J 175/04
H01B 5/16