

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-257208
(P2006-257208A)

(43) 公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 175/16 (2006.01)	C09J 175/16	4J040
C09J 4/00 (2006.01)	C09J 4/00	5F044
C09J 9/02 (2006.01)	C09J 9/02	
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00	
H01L 21/60 (2006.01)	H01L 21/60 311S	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2005-74999 (P2005-74999)
(22) 出願日 平成17年3月16日 (2005.3.16)

(71) 出願人 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
(72) 発明者 加藤木 茂樹
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内
(72) 発明者 伊澤 弘行
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内
(72) 発明者 藤縄 貢
茨城県下館市大字五所宮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

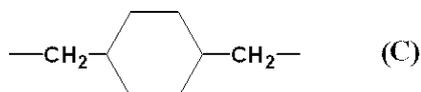
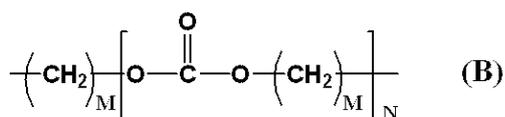
(54) 【発明の名称】 接着剤、回路接続用接着剤、接続体及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 ラジカル硬化系でありながら、高い接着強度を示し、かつ、信頼性試験後においても安定した性能を有し、さらに貯蔵安定性にも優れる接着剤、回路接続用接着剤、接続体及び半導体装置を提供する。

【解決手段】 (a) 熱可塑性樹脂、(b) 下記一般式(B)及び/または(C)の構造を含み且つ分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基及び2個以上のウレタン結合を有するラジカル重合性物質、(c) ラジカル重合開始剤を含む接着剤。

【化1】



(一般式(B)中、Mは0~10の整数、Nは1~20の整数を表す。)

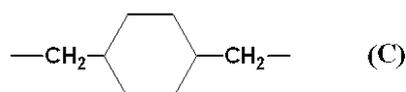
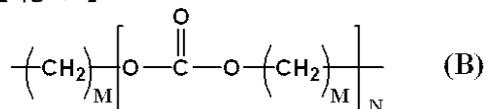
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 熱可塑性樹脂、(b) 下記一般式 (B) 及び/または (C) の構造を含み且つ分子中に 2 個以上の (メタ) アクリロイル基及び 2 個以上のウレタン結合を有するラジカル重合性物質、(c) ラジカル重合開始剤を含む接着剤。

【化 1】



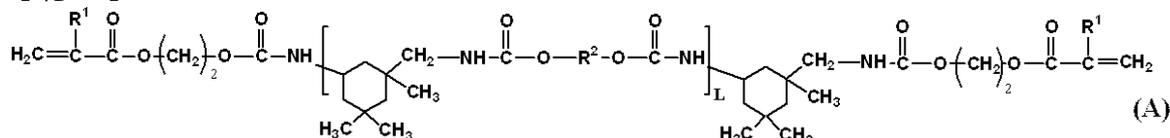
10

(一般式 (B) 中、M は 0 ~ 10 の整数、N は 1 ~ 20 の整数を表す。)

【請求項 2】

(b) のラジカル重合性物質が下記一般式 (A) で表されるウレタン (メタ) アクリレート化合物である請求項 1 に記載の接着剤。

【化 2】



20

(一般式 (A) 中、R¹ は、水素またはメチル基、L は、1 ~ 40 の整数を表す。また、R² は、一般式 (B) 及び/または (C) の構造であり、M は 1 ~ 10 の整数、N は 1 ~ 20 の整数であり繰り返し単位 L の中で任意の数を取る。)

【請求項 3】

(a) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、(b) ラジカル重合性物質 10 ~ 250 重量部、(c) ラジカル重合開始剤 0.05 ~ 30 重量部を含有してなる請求項 1 に記載の接着剤。 30

【請求項 4】

さらに、(d) 分子内に少なくとも一つ以上のリン酸基を有するビニル化合物を、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部含有してなる請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の接着剤。

【請求項 5】

さらに、(e) 導電粒子を含有する請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の接着剤。

【請求項 6】

相対向する回路電極を有する基板間に請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の接着剤を介在させ、相対向する回路電極を有する基板を加圧して加圧方向の電極間を電氣的に接続する方法に用いる回路接続用接着剤。 40

【請求項 7】

請求項 6 に記載の回路接続用接着剤を用いて接続された接続体。

【請求項 8】

半導体素子を請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の接着剤を介して搭載用基板に搭載し電極間を電氣的に接続した半導体装置。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着剤、回路接続用接着剤、接続体及び半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子及び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が使用されている。接着剤に対する要求は、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多岐に渡る特性が要求されている。また、接着に使用される被着体は、プリント配線板やポリイミド等の有機基材をはじめ、銅、アルミニウム等の金属やITO、 Si_3N_4 、 SiO_2 等の多種多様な表面状態を有する基材が用いられ、各被着体にあわせた分子設計が必要である。

10

従来から、前記の半導体素子や液晶表示素子用の接着剤としては、高接着性でかつ高信頼性を示すエポキシ樹脂を用いた熱硬化性樹脂が用いられてきた(例えば、特許文献1参照)。樹脂の構成成分としては、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂と反応性を有するフェノール樹脂等の硬化剤、エポキシ樹脂と硬化剤の反応を促進する熱潜在性触媒が一般に用いられている。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となっており、室温での貯蔵安定性と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きた。実際の工程での硬化条件は、170~250の温度で1~3時間硬化することにより、所望の接着を得ていた。しかしながら、最近の半導体素子の高集積化、液晶表示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、硬化時の加熱によって、周辺部材に悪影響を及ぼす恐れが出てきた。さら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、より低温でかつ短時間での硬化、換言すれば低温速硬化での接着が要求されている。この低温速硬化を達成するためには、活性化エネルギーの低い熱潜在性触媒を使用する必要があるが、室温付近での貯蔵安定性を兼備することが非常に難しいことが知られている。

20

最近、アクリレート誘導体やメタアクリレート誘導体(以後(メタ)アクリレート誘導体と呼ぶ)等のラジカル重合性化合物とラジカル重合開始剤である過酸化物を併用した、ラジカル硬化型接着剤が注目されている。ラジカル硬化は、反応活性種であるラジカルが反応性に富むため、短時間硬化が可能である(例えば、特許文献2参照)。一方で、ラジカル硬化系の接着剤は、硬化時の硬化収縮が大きいために、エポキシ樹脂を用いた場合と比較して、接着強度に劣る。接着強度の改良方法として、エーテル結合によって柔軟性及び可とう性を付与したウレタンアクリレート化合物をラジカル重合性化合物として使用する方法が提案されている(特許文献3、4参照)。

30

【0003】

【特許文献1】特開平1-113480号公報

【特許文献2】特開2002-203427号公報

【特許文献3】特許第3522634号公報

【特許文献4】特開2002-285128号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

しかしながら、前記ウレタンアクリレートを使用した場合、分子内にエーテル結合を有しているため硬化後の弾性率やガラス転移温度等の接着剤物性が低下し、さらに吸水率上昇や耐加水分解性が低下する問題がある。このため、高温高湿条件(例えば85/85%RH)で長時間の暴露後も安定した性能が要求される半導体素子や液晶表示素子の接着剤に使用した場合、信頼性試験後に接着力や接続抵抗等の特性が悪化する。

【0005】

本発明は、ラジカル硬化系でありながら、高い接着強度を示し、かつ信頼性試験(例えば85/85%RH放置)後においても安定した性能を有し、さらに貯蔵安定性にも優れた接着剤、回路接続用接着剤、接続体及び半導体装置を提供するものである。

50

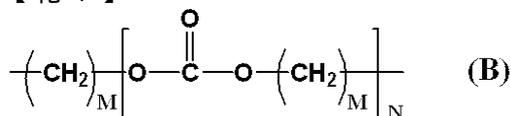
【課題を解決するための手段】

【0006】

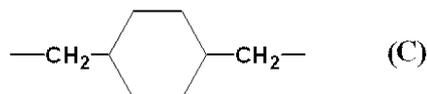
本発明は、[1] (a)熱可塑性樹脂、(b)下記一般式(B)及び/または(C)の構造を含み且つ分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基及び2個以上のウレタン結合を有するラジカル重合性物質、(c)ラジカル重合開始剤を含む接着剤に関する。

【0007】

【化1】



10

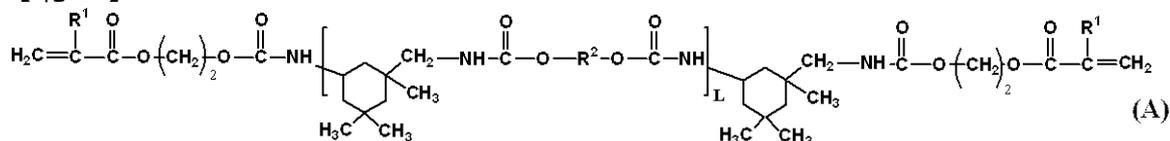


(一般式(B)中、Mは0~10の整数、Nは1~20の整数整数を表す。)

また、本発明は、[2] (b)のラジカル重合性物質が下記一般式(A)で表されるウレタン(メタ)アクリレート化合物である上記[1]に記載の接着剤に関する。

【0008】

【化2】



20

【0009】

(一般式(A)中、R¹は、水素またはメチル基、Lは、1~40の整数を表す。また、R²は、一般式(B)及び/または(C)の構造であり、Mは1~10の整数、Nは1~20の整数であり繰り返し単位Lの中で任意の数を取る。)

また、本発明は、[3] (a)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(b)ラジカル重合性物質10~250重量部、(c)ラジカル重合開始剤0.05~30重量部を含有してなる上記[1]に記載の接着剤に関する。

30

また、本発明は、[4] さらに、(d)分子内に少なくとも一つ以上のリン酸基を有するビニル化合物を、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1~20重量部含有してなる上記[1]ないし上記[3]のいずれかに記載の接着剤に関する。

また、本発明は、[5] さらに、(e)導電粒子を含有する上記[1]ないし上記[4]のいずれかに記載の接着剤に関する。

また、本発明は、[6] 相対向する回路電極を有する基板間に上記[1]ないし上記[4]のいずれかに記載の接着剤を介在させ、相対向する回路電極を有する基板を加圧して加圧方向の電極間を電氣的に接続する方法に用いる回路接続用接着剤に関する。

また、本発明は、[7] 上記[6]に記載の回路接続用接着剤を用いて接続された接続体に関する。

40

また、本発明は、[8] 半導体素子を上記[1]ないし上記[5]のいずれかに記載の接着剤を介して搭載用基板に搭載し電極間を電氣的に接続した半導体装置に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ラジカル硬化系でありながら、高い接着強度を示し、かつ信頼性試験(例えば85/85%RH放置)後においても安定した性能を有し、さらに貯蔵安定性にも優れる接着剤、回路接続用接着剤、接続体及び半導体装置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】

【0011】

50

本発明において用いる(a)熱可塑性樹脂としては、特に制限無く公知のものを使用することができる。このような樹脂としては、ポリイミド、ポリアミド、フェノキシ樹脂類、ポリ(メタ)アクリレート類、ポリイミド類、ポリウレタン類、ポリエステル類、ポリビニルブチラル類、ポリウレタンエステル類などを用いることができる。これらは単独あるいは2種類以上を混合して用いることができる。さらに、これらポリマ中にはシロキサン結合やフッ素置換基が含まれていても良い。これらは、混合する樹脂同士が完全に相溶するか、もしくはミクロ相分離が生じて白濁する状態であれば好適に用いることができる。上記ポリマの分子量は大きいほどフィルム形成性が容易に得られ、また接着剤としての流動性に影響する溶融粘度を広範囲に設定できる。分子量は特に制限を受けるものではないが、一般的な重量平均分子量としては5,000~150,000が好ましく、10,000~80,000が特に好ましい。この値が、5,000未満ではフィルム形成性が劣る傾向があり、また150,000を超えると他の成分との相溶性が悪くなる傾向がある。重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定し標準ポリスチレン換算した値である。

10

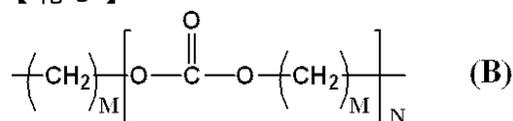
【0012】

本発明において用いる(b)一般式(B)及び/または(C)の構造を含み且つ分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基及び2個以上のウレタン結合を有するラジカル重合性物質は、耐熱性、流動性、接着性の観点から、一般式(B)、一般式(C)から選ばれる少なくとも一以上の構造によって構成されることが好ましく、さらに一般式(B)、一般式(C)を任意の割合で併用してもよい。

20

【0013】

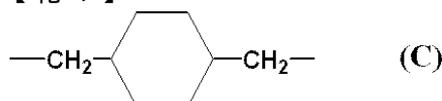
【化3】



(一般式(B)中、Mは、0~10の整数、Nは1~20の整数を表す。)

【0014】

【化4】



30

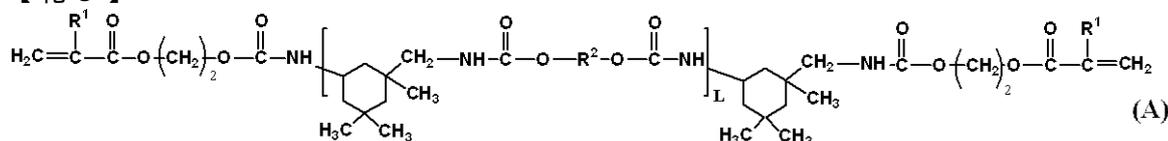
【0015】

(b)のラジカル重合性物質として、下記一般式(A)で表されるウレタン(メタ)アクリレート化合物であることが好ましく、一般式(A)で示される構造を有するものであれば、特に制限なく公知のものを使用することが出来るが、耐熱性、流動性、接着性の観点から、一般式(A)中のR²が一般式(B)、一般式(C)から選ばれる少なくとも一以上の構造によって構成されることが好ましく、さらに一般式(B)、一般式(C)を任意の割合で併用してもよい。ウレタン(メタ)アクリレート化合物は、ウレタンアクリレート化合物とウレタンメタアクリレート化合物を意味する。

40

【0016】

【化5】



【0017】

(一般式(A)中、R¹は、水素またはメチル基を表す。Lは、1~40の整数を表す。また、R²は、一般式(B)及び/または(C)の構造であり、Mは1~10の整数、Nは1~20の整数であり繰り返し単位Lの中で任意の数を取る。)

50

【0018】

前記(b)のラジカル重合性物質としてウレタン(メタ)アクリレート化合物の繰り返し単位数Lとしては、1~40が好ましく、3~20がさらに好ましい。Lが40を超える場合、架橋密度が低下し、接続信頼性が低下するおそれがある。

【0019】

前記(b)のラジカル重合性物質としてウレタン(メタ)アクリレート化合物は、市販の標準ポリスチレンを使用して、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定によって分子量を測定することができる。本発明で用いるウレタン(メタ)アクリレート化合物の重量平均分子量(Mw)は、特に制限なく公知のものを使用することが出来るが、1,000~50,000が好ましく、5,000~30,000が特に好ましい。Mwが1,000未

10

【0020】

(b)のラジカル重合性物質の添加量は、(a)熱可塑性樹脂100重量部に対して、10~250重量部であり、好ましくは30~150重量部である。添加量が10重量部未満の場合、硬化後の耐熱性低下が懸念され、また、250重量部以上の場合には、フィルムとして使用する場合にフィルム形成性が低下する恐れがある。

【0021】

本発明において用いる(c)ラジカル重合開始剤としては、従来から知られている過酸化

20

化物やアゾ化合物等公知の化合物を用いることができるが、安定性、反応性、相溶性の観点から、1分間半減期温度が90~175で、かつ、分子量が180~1,000のパ

ーオキシエステル誘導体が好ましい。

具体的には、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ノエデカノエート、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、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エート、t-アミルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。

30

40

これらの化合物は、単独で用いる他に、2種以上の化合物を混合して用いても良い。

【0022】

(c)ラジカル重合開始剤の添加量は、(a)熱可塑性樹脂100重量部に対して0.05~30重量部であり、好ましくは0.1~20重量部である。添加量が0.05重量

50

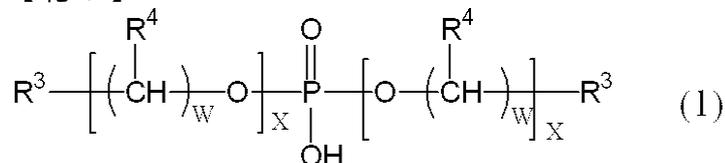
部未満の場合、硬化不足が懸念され、また、30重量部を超える場合には、放置安定性が低下する恐れがある。

【0023】

本発明において用いる(d)分子内に少なくとも一つ以上のリン酸基を有するビニル化合物としては、特に制限なく公知のものを使用することができるが、下記一般式(1~3)で示される化合物が好ましい。

【0024】

【化6】

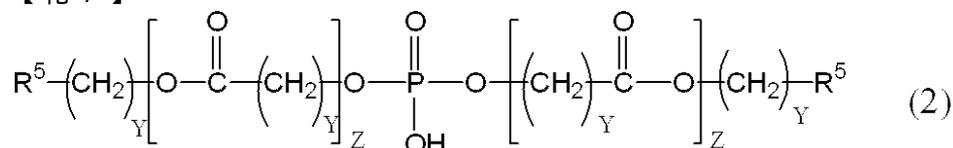


10

(一般式(1)中、 R^3 は、アクリロイル基またはメタアクリロイル基、 R^4 は水素またはメチル基、W、Xは独立に1~8の整数を示す。)

【0025】

【化7】

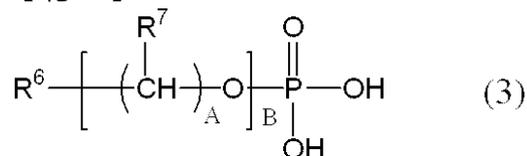


20

(一般式(2)中、 R^5 は、アクリロイル基またはメタアクリロイル基、Y、Zは独立に1~8の整数を示す。)

【0026】

【化8】



30

(一般式(3)中、 R^6 は、アクリロイル基またはメタアクリロイル基、 R^7 は、水素またはメチル基、A、Bは独立に1~8の整数を示す。)

【0027】

具体的には、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシエチルアクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、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)変性リン酸ジメタクリレート、リン酸変性エポキシアクリレート等が挙げられる。

40

【0028】

(d)分子内に少なくとも一つ以上のリン酸基を有するビニル化合物の添加量は、(a)熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1~20重量部であり、好ましくは0.5~10重量部である。添加量が0.1重量部未満の場合、高接着強度が得られにくく、また、20重量部を超える場合には、硬化後の接着剤の物性低下が著しく、信頼性が低下する恐れがある。

【0029】

本発明において用いる(e)導電粒子としては、Au、Ag、Ni、Cu、はんだ等の金属粒子やカーボン等が挙げられる。また、非導電性のガラス、セラミック、プラスチック等を核とし、この核に前記金属、金属粒子やカーボンを被覆したものでもよい。導電粒

50

子が、プラスチックを核とし、この核に前記金属、金属粒子やカーボンを被覆したもののや熱溶解金属粒子の場合、加熱加圧により変形性を有するので接続時に電極との接触面積が増加し電極の厚みばらつきを吸収するので信頼性が向上するので好ましい。またこれらの導電粒子の表面を、さらに高分子樹脂などで被覆した微粒子は、導電粒子の配合量を増加した場合の粒子同士の接触による短絡を抑制し、電極回路間の絶縁性が向上できることから、適宜これを単独あるいは導電粒子と混合して用いてもよい。

【0030】

この導電粒子の平均粒径は、分散性、導電性の点から1~18 μ mであることが好ましい。導電粒子の使用量は、特に制限は受けないが、接着剤組成物トータル100体積に対して0.1~30体積%とすることが好ましく、0.1~10体積%とすることがより好ましい。この値が、0.1体積%未満であると導電性が劣る傾向があり、30体積%を超えると回路の短絡が起こる傾向がある。なお、体積%は23の硬化前の各成分の体積をもとに決定されるが、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ことができる。また、メスシリンダー等に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)を入れたものに、その成分を投入し増加した体積をその体積として求めることもできる。

10

【0031】

本発明の接着剤には、前記(b)のラジカル重合性物質と併用して(b)以外のラジカル重合性化合物を使用することができる。このようなラジカル重合性化合物としては、スチレン誘導体やマレイミド誘導体のように、ラジカルによって重合する化合物であれば、特に制限無く公知のものを使用することができる。

20

【0032】

具体的には、エポキシ(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、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー等のオリゴマー、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、ジベ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、イソシアヌル酸変性3官能(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

30

また、流動性の調節を目的に、単官能(メタ)アクリレートを使用することもできる。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、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

40

これらの化合物は単独で使用する以外に、必要に応じて複数の化合物を混合して用いてもよい。

【0033】

本発明の接着剤は、橋架け率の向上を目的として、前記(メタ)アクリロイル基を有する化合物の他に、アシル基、マレイミド基、ビニル基等の活性ラジカルによって重合する官能基を有する化合物を適宜添加してもよい。具体的には、N-ビニルイミダゾール、N-

50

ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカプロラクタム、4,4'-ビニリデンビス(N,N-ジメチルアニリン)、N-ビニルアセトアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、アクリルアミド等が挙げられる。

【0034】

本発明の接着剤には、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。このような安定化剤としては、特に制限なく公知の化合物を使用することができるが、ベンゾキノンやヒドロキノン等のキノン誘導体、4-メトキシフェノールや4-t-ブチルカテコール等のフェノール誘導体、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルや4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等のアミノキシル誘導体、テトラメチルピペリジルメタクリレート等のヒンダードアミン誘導体が好ましい。

10

【0035】

安定化剤の添加量は、(a)熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01~30重量部であり、好ましくは0.05~10重量部である。添加量が0.01重量部未満の場合、添加効果が著しく低下することが懸念され、また、30重量部以上の場合には、他の成分との相溶性が低下する恐れがある。

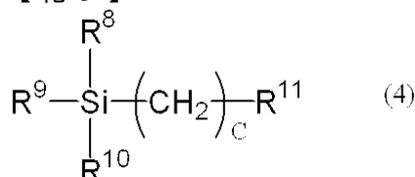
【0036】

本発明の接着剤には、アルコキシシラン誘導体やシラザン誘導体に代表されるカップリング剤及び密着向上剤、レベリング剤などの接着助剤を適宜添加してもよい。具体的には、下記一般式(4)で示される化合物が好ましく、単独で用いる他に、2種以上の化合物を混合して用いても良い。

20

【0037】

【化9】



(一般式(4)中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は独立に、水素、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、アリール基、 R^{11} は(メタ)アクリロイル基、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、 c は1~10の整数を示す。)

30

【0038】

本発明の接着剤は、応力緩和及び接着性向上を目的に、ゴム成分を併用しても良い。具体的には、ポリイソブレン、ポリブタジエン、カルボキシ基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン、カルボキシ基末端1,2-ポリブタジエン、水酸基末端1,2-ポリブタジエン、アクリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、水酸基末端スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシ基、水酸基、(メタ)アクリロイル基またはモルホリン基をポリマ末端に含有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシ化ニトリルゴム、水酸基末端ポリ(オキシプロピレン)、アルコキシシリル基末端ポリ(オキシプロピレン)、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリオレフィングリコール、ポリ- -カプロラクトン等が挙げられる。

40

上記ゴム成分としては、接着性向上の観点から、高極性基であるシアノ基、カルボキシ基を側鎖あるいは末端に含むゴム成分が好ましく、さらに流動性向上の観点から、液状ゴムがより好ましい。具体的には、液状アクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシ基、水酸基、(メタ)アクリロイル基またはモルホリン基をポリマ末端に含有する液状

50

アクリロニトリル - ブタジエンゴム、液状カルボキシル化ニトリルゴムが挙げられ、極性基であるアクリロニトリル含有量が10～60重量%が好ましい。

これらの化合物は単独で用いる他に、2種以上の化合物を混合して用いても良い。

【0039】

本発明の接着剤は、常温(25℃)で液状である場合にはペースト状で使用する事ができる。室温(25℃)で固体の場合には、加熱して使用する他、溶剤を使用してペースト化してもよい。使用できる溶剤としては、接着剤組成物及び添加剤と反応性がなく、かつ十分な溶解性を示すものであれば、特に制限は受けないが、常圧での沸点が50～150℃であるものが好ましい。沸点が50℃以下の場合、室温で放置すると揮発する恐れがあり、開放系での使用が制限される。また、沸点が150℃以上だと、溶剤を揮発させる事が難しく、接着後の信頼性に悪影響を及ぼす恐れがある。

10

【0040】

本発明の接着剤はフィルム状にして用いることもできる。接着剤組成物に必要により溶剤等を加えるなどした溶液を、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、離形紙等の剥離性基材上に塗布し、あるいは不織布等の基材に前記溶液を含浸させて剥離性基材上に載置し、溶剤等を除去してフィルムとして使用することができる。フィルムの形状で使用すると取扱性等の点から一層便利である。

【0041】

本発明の接着剤は、加熱及び加圧を併用して接着させることができる。加熱温度は、特に制限は受けないが、100～250℃の温度が好ましい。圧力は、被着体に損傷を与えない範囲であれば、特に制限は受けないが、一般的には0.1～10MPaが好ましい。これらの加熱及び加圧は、0.5秒～120秒間の範囲で行うことが好ましく、140～200℃、3MPa、10秒の加熱でも接着させることが可能である。

20

【0042】

本発明の接着剤は、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、異方導電接着剤、銀ペースト、銀フィルム等に代表される回路接続材料、CSP用エラストマー、CSP用アンダーフィル材、LOCテープ等に代表される半導体素子接着材料として使用することができる。

【0043】

以下に、本発明の接着剤及び導電粒子を使用して作製した異方導電フィルムと電極の接続の一例について説明する。接着剤または異方導電フィルムを、基板上の相對時する電極間に存在させ、加熱加圧することにより両電極の接触と基板間の接着を得、電極との接続を行える。すなわち、相對向する回路電極を有する基板間に接着剤(回路接続用接着剤)を介在させ、相對向する回路電極を有する基板を加圧して加圧方向の電極間を電氣的に接続し、接続体を得る。電極を形成する基板としては、半導体、ガラス、セラミック等の無機質、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテルスルホン等の有機物、ガラス/エポキシ等のこれら複合の各組み合わせが適用できる。

30

【実施例】

【0044】

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

40

【0045】

(ウレタンアクリレート(UA-1)の合成)

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を備えた反応容器に空気ガスを導入した後、2-ヒドロキシエチルアクリレート238重量部(2.05モル)、数平均分子量860のポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオール(アルドリッチ社製)860重量部(1モル)、1,4-シクロヘキサジメタノール144重量部(1モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.19重量部、ジブチルスズジラウレート1.91重量部を仕込み、70～75℃に加熱し、イソフロンジソシアネート666重量部(3モル)を3時間で均一に滴下し、反応させた。滴下完了後約15時間反応を継続し、IR測定によりイ

50

ソシアネートが消失したことを確認して反応を終了し、数平均分子量 3,700 のウレタンアクリレート (UA-1) を得た。

【0046】

(ウレタンアクリレート (UA-2) の合成)

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を備えた反応容器に空気ガスを導入した後、2-ヒドロキシエチルアクリレート 238 重量部 (2.05 モル)、数平均分子量 2,000 のポリ (ヘキサメチレンカーボネート) ジオール (アルドリッチ社製) 2000 重量部 (1 モル)、1,4-シクロヘキサジメタノール 144 重量部 (1 モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.30 重量部、ジブチルスズジラウレート 3.05 重量部を仕込み、70~75 に加熱し、イソフォロンジイソシアネート 666 重量部 (3 モル) を 3 時間で均一に滴下し、反応させた。滴下完了後約 18 時間反応を継続し、IR 測定によりイソシアネートが消失したことを確認して反応を終了し、数平均分子量 5,400 のウレタンアクリレート (UA-2) を得た。

10

【0047】

(ウレタンアクリレート (UA-3) の合成)

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を備えた反応容器に空気ガスを導入した後、2-ヒドロキシエチルアクリレート 238 重量部 (2.05 モル)、数平均分子量 2,000 のポリ (ヘキサメチレンカーボネート) ジオール (アルドリッチ社製) 4000 重量部 (2 モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.49 重量部、ジブチルスズジラウレート 4.90 重量部を仕込み、70~75 に加熱し、イソフォロンジイソシアネート 666 重量部 (3 モル) を 3 時間で均一に滴下し、反応させた。滴下完了後約 15 時間反応を継続し、IR 測定によりイソシアネートが消失したことを確認して反応を終了し、数平均分子量 6,800 のウレタンアクリレート (UA-3) を得た。

20

【0048】

(ウレタンアクリレート (UA-4) の合成)

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を備えた反応容器に空気ガスを導入した後、2-ヒドロキシエチルアクリレート 238 重量部 (2.05 モル)、数平均分子量 900 のポリ (エチレングリコール) ジオール (アルドリッチ社製) 1,800 重量部 (2 モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.27 重量部、ジブチルスズジラウレート 2.70 重量部を仕込み、70~75 に加熱し、イソフォロンジイソシアネート 666 重量部 (3 モル) を 3 時間で均一に滴下し、反応させた。滴下完了後約 15 時間反応を継続し、IR 測定によりイソシアネートが消失したことを確認して反応を終了し、数平均分子量 4,800 のウレタンアクリレート (UA-4) を得た。

30

【0049】

(ウレタンアクリレート (UA-5) の合成)

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を備えた反応容器に空気ガスを導入した後、2-ヒドロキシエチルアクリレート 238 重量部 (2.05 モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.16 重量部、ジブチルスズジラウレート 1.58 重量部を仕込み、70~75 に加熱し、イソフォロンジイソシアネート 444 重量部 (2 モル) を 3 時間で均一に滴下し、反応させた。この反応液に、数平均分子量 900 のポリ (エチレングリコール) ジオール (アルドリッチ社製) 900 重量部 (1 モル) を 3 時間で均一に滴下し、反応させた。滴下完了後約 15 時間反応を継続し、IR 測定によりイソシアネートが消失したことを確認して反応を終了し、ウレタンアクリレート (UA-5) を得た。

40

【0050】

(実施例 1~3、比較例 1~2)

(a) 熱可塑性樹脂として、フェノキシ樹脂及びウレタン樹脂を使用した。フェノキシ樹脂 (PKHC、ユニオンカーバイト社製商品名、平均分子量 45,000) 40 g を、メチルエチルケトン 60 g に溶解して、固形分 40 重量% の溶液とした。また、ウレタン樹脂は、平均分子量 2,000 のポリブチレンアジペートジオール 450 重量部と平均分子量 2,000 のポリオキシテトラメチレングリコール 450 重量部、1,4-ブチレン

50

グリコール 100 重量部をメチルエチルケトン 4000 重量部中で均一に混合し、ジフェニルメタンジイソシアネート 390 重量部を加えて 70 にて反応させて得られた重量平均分子量 35 万のウレタン樹脂を使用した。ラジカル重合性化合物として、前記ウレタンアクリレート (UA-1 ~ UA-5) 及び 2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェート (ライトエステル P-2M、共栄社株式会社製商品名)、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 (パーヘキシル O、日本油脂株式会社製商品名) を用いた。またポリスチレンを核とする粒子の表面に、厚み 0.2 μm のニッケル層を設け、このニッケル層の外側に、厚み 0.02 μm の金属層を設けた平均粒径 4 μm、比重 2.5 の導電粒子を作製した。

固形重量比で表 1 に示すように配合し、さらに導電粒子を 1.5 体積% 配合分散させ、厚み 80 μm のフッ素樹脂フィルムに塗工装置を用いて塗布し、70、10 分の熱風乾燥によって接着剤層の厚みが 15 μm のフィルム状接着剤を得た。

【0051】

【表 1】

配合剤		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
熱可塑性樹脂	フェノキシ樹脂	35	35	35	35	35
	ウレタン樹脂	15	15	15	15	15
ラジカル重合性化合物	UA-1	45	—	—	—	—
	UA-2	—	45	—	—	—
	UA-3	—	—	45	—	—
	UA-4	—	—	—	45	—
	UA-5	—	—	—	—	45
	ライトエステル P-2M	5	5	5	5	5
ラジカル重合開始剤	パーヘキシル O	3	3	3	3	3

【0052】

〔接着強度、接続抵抗の測定〕 上記製法によって得たフィルム状接着剤を用いて、ライン幅 25 μm、ピッチ 50 μm、厚み 8 μm の銅回路を 500 本有するフレキシブル回路板 (FPC) と、0.2 μm の酸化インジウム (ITO) の薄層を形成したガラス (厚み 1.1 mm、表面抵抗 20 /) とを、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) を用いて 160 の温度で圧力 3 MPa で 10 秒間の加熱加圧を行って幅 2 mm にわたり接続し、接続体を作製した。この接続体の隣接回路間の抵抗値を、接着直後と、85、85% RH の高温高湿槽中に 168 時間保持した後にマルチメータで測定した。抵抗値は隣接回路間の抵抗 37 点の平均で示した。

【0053】

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、評価した。ここで、接着強度の測定装置は東洋ポールドウィン株式会社製テンシロン UTM-4 (剥離速度 50 mm/min、25) を使用した。

以上のようにして行った接続体の接着強度、接続抵抗の測定の結果を表 2 に示した。

【0054】

【表 2】

項目	接続抵抗(Ω)		接着強度(N/m)	
	接着直後	168h後	接着直後	168h後
実施例1	1.3	2.8	740	620
実施例2	1.6	2.6	860	680
実施例3	1.9	3.2	920	700
比較例1	1.5	6.8	680	320
比較例2	1.4	3.1	480	260

【0055】

一般式(A)で表されるウレタン(メタ)アクリレート化合物を有する実施例1~3で得られた接着剤は、接着直後及び85%RHの高温高湿槽中に168時間保持した後で、良好な接続抵抗及び接着強度を示し、良好な特性を示すことが分かった。一方、一般式(A)で表されるウレタン(メタ)アクリレート化合物を有しない比較例1では、接着直後の接続抵抗値は良好なものの、85%RHの高温高湿槽中に168時間保持した後(信頼性試験後)では接続抵抗値が上昇した。また、接着力についても、実施例1~3と比較して接着直後の接着力が低く、さらに信頼性試験後の接着力低下が顕著であった。また、一般式(A)で表されるウレタン(メタ)アクリレート化合物を有しない比較例2では、接続抵抗は良好なものの、接着直後、信頼性試験後とも低接着強度を示した。以上の結果から、本発明の特定構造のラジカル重合性物質を用いることで、良好な接続抵抗と接着力を両立できることが明らかになった。

【0056】

(実施例4)

実施例1で得られたフィルム状接着剤を、真空包装を施して、40°Cで3日間放置した後、実施例1と同様にFPCとITOとを160°C、3MPa、10秒で加熱圧着を行った。以上のようにして行った接続体の接着強度、接続抵抗を測定したところ、接着強度は720N/m、接続抵抗は1.6 Ω を示し、放置安定性に優れることが分かった。

【0057】

(実施例5)

半導体チップ(3x10mm,高さ0.5mm,主面の4辺周囲にバンプとよばれる100 μ m角、高さ20 μ mの突起した金電極が存在)のバンプ配置と対応した接続端子を有する厚み1mmのガラスエポキシ基板(回路は銅箔で厚み18 μ m)から作製した半導体搭載用基板を用意した。半導体搭載用基板の回路表面には、ニッケル/金めっきを施した。半導体チップの突起電極と半導体搭載用基板とを上記実施例3のフィルム状接着剤を用いて次のようにして接続した。半導体搭載用基板の回路面にフィルム状接着材を80°C、1MPa、3秒で仮圧着し、剥離性フッ素樹脂フィルムを剥離後、半導体チップの突起電極と半導体搭載用基板との位置合せを行い、180°C、10kgf/チップの温度及び圧力により20秒間加熱圧着した。

これによって、フィルム状接着剤を介して半導体チップの突起電極と半導体搭載用基板の回路とを電氣的に接続すると同時に半導体チップと半導体搭載用基板の電極はフィルム状接着剤の硬化によって、この接続状態を保持した。このようにして得た半導体チップと半導体搭載用基板を接続した半導体装置を(-55°C、30分)/(125°C、30分)の条件で繰り返す冷熱サイクル試験に曝した。この冷熱サイクル試験1,000回後の半導体チップの突起電極と基板回路の接続抵抗を測定したところ接続抵抗の上昇がなく、良好な接続信頼性を示した。

【0058】

本発明によれば、ラジカル硬化系でありながら、高い接着強度を示し、かつ信頼性試験(例えば85%RH放置)後においても安定した性能を有し、さらに貯蔵安定性にも優れる接着剤を提供することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J040 DD071 DD072 DF021 DF022 ED001 ED002 EE061 EE062 EF001 EF002
EG001 EG002 EH031 EH032 FA212 FA291 FA292 HB41 JB10 KA12
KA32 NA20
5F044 LL07 LL09