



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102277091 A

(43) 申请公布日 2011.12.14

(21) 申请号 201110199560.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006.08.24

C09J 4/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09J 9/02 (2006.01)

2005-302944 2005.10.18 JP

C09J 7/00 (2006.01)

2006-182388 2006.06.30 JP

H01L 23/00 (2006.01)

H05K 3/32 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

200680038502.7 2006.08.24

(71) 申请人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 白坂敏明 加藤木茂树

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶 於毓桢

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 3 页

(54) 发明名称

粘接剂组合物、电路连接材料、电路构件的连接构造及半导体装置

(57) 摘要

本发明涉及粘接剂组合物、电路连接材料、电路构件的连接构造及半导体装置。本发明提供电路连接材料,用于使对向的电路电极间进行电连接,电路连接材料包含含有粘接剂成份的粘接剂组合物,粘接剂成份含有:热塑性树脂;自由基聚合性化合物;具有 π 电子系自由基种的有机化合物;以及自由基聚合引发剂,粘接剂成份在 25°C 下进行的 ESR 测量中具有有自旋密度为 1.0×10^{16} spins/g 以上的讯号强度的信号,该 ESR 测量中的 g 值为 2.0000 ~ 2.0100,在 ESR 测量中,从将粘接剂组合物溶解于氯仿的溶液中过滤不溶物,仅使用滤液进行测量,自旋密度通过与以浓度已知的 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基为标准试料时的讯号强度进行比较来求出。

1. 一种电路连接材料,其为用于使对向的电路电极间进行电连接的电路连接材料,

所述电路连接材料包含含有粘接剂成份的粘接剂组合物,所述粘接剂成份含有:热塑性树脂;自由基聚合性化合物;具有 π 电子系自由基种的有机化合物;以及自由基聚合引发剂,

所述粘接剂成份在 25℃下进行的 ESR 测量中具有有自旋密度为 1.0×10^{16} spins/g 以上的讯号强度的信号,该 ESR 测量中的 g 值为 2.0000 ~ 2.0100,

在所述 ESR 测量中,从将所述粘接剂组合物溶解于氯仿的溶液中过滤不溶物,仅使用滤液进行测量,

所述自旋密度通过与以浓度已知的 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基为标准试料时的讯号强度进行比较来求出。

2. 如权利要求 1 所述的电路连接材料,其中,所述具有 π 电子系自由基种的有机化合物为氮氧化合物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的电路连接材料,其中,相对于 100 质量份的所述热塑性树脂,含有 50 ~ 250 质量份的所述自由基聚合性化合物、0.05 ~ 30 质量份的所述自由基聚合引发剂、以及 0.01 ~ 10 质量份的所述具有 π 电子系自由基种的有机化合物。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的电路连接材料,其中,进一步含有导电性粒子。

5. 如权利要求 4 所述的电路连接材料,其中,相对于 100 质量份的所述热塑性树脂,含有 0.5 ~ 30 质量份的所述导电性粒子。

6. 一种薄膜状电路连接材料,其特征在于,由权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的电路连接材料形成薄膜状而形成。

7. 一种电路构件的连接构造,其特征在于,具备:第一电路板的主面上形成有第一电路电极的第一电路构件,第二电路板的主面上形成有第二电路电极的第二电路构件,被设置在该第一电路板的主面和该第二电路板的主面之间、使该第一电路电极与该第二电路电极在对向配置状态下进行电连接的电路连接构件,

所述电路连接构件为权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的电路连接材料的固化物。

8. 一种半导体装置,其特征在于,具备:半导体元件,搭载所述半导体元件的基板,被设置在所述半导体元件及所述基板之间、使所述半导体元件与所述基板进行电连接的半导体元件连接构件,

所述半导体元件连接构件是权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的电路连接材料的固化物。

9. 一种粘接剂组合物作为用于使对向的电路电极间进行电连接的电路连接材料的应用,

所述粘接剂组合物含有粘接剂成份,所述粘接剂成份含有:热塑性树脂;自由基聚合性化合物;具有 π 电子系自由基种的有机化合物;以及自由基聚合引发剂,

所述粘接剂成份在 25℃下进行的 ESR 测量中具有有自旋密度为 1.0×10^{16} spins/g 以上的讯号强度的信号,该 ESR 测量中的 g 值为 2.0000 ~ 2.0100,

在所述 ESR 测量中,从将所述粘接剂组合物溶解于氯仿的溶液中过滤不溶物,仅使用滤液进行测量,

所述自旋密度通过与以浓度已知的 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基为标准试料时的讯号强度进行比较来求出。

10. 如权利要求9所述的电路连接材料的应用,其中,所述具有 π 电子系自由基种的有机化合物为氮氧化合物。

11. 如权利要求9或10所述的电路连接材料的应用,其中,所述粘接剂组合物相对于100质量份的所述热塑性树脂含有50~250质量份的所述自由基聚合性化合物、0.05~30质量份的所述自由基聚合引发剂、以及0.01~10质量份的所述具有 π 电子系自由基种的有机化合物。

12. 如权利要求9或10所述的电路连接材料的应用,其中,所述粘接剂组合物进一步含有导电性粒子。

13. 如权利要求12所述的电路连接材料的应用,其中,所述粘接剂组合物相对于100质量份的所述热塑性树脂含有0.5~30质量份的所述导电性粒子。

粘接剂组合物、电路连接材料、电路构件的连接构造及半导体装置

[0001] 本发明是申请号为 200680038502.7 (国际申请号为 PCT/JP2006/316589), 申请日为 2006 年 8 月 24 日、发明名称为“粘接剂组合物、电路连接材料、电路构件的连接构造及半导体装置”的发明申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明是关于粘接剂组合物、电路连接材料、电路构件的连接构造及半导体装置。

背景技术

[0003] 在半导体元件及液晶显示元件中, 为了结合元件中的各种构件, 一直以来都使用各种粘接剂, 要求粘接剂所具备的特性, 以粘接性为主, 还广泛涉及耐热性、高温高湿状态的可靠性等多方面。

[0004] 现有技术中, 作为半导体元件及液晶显示元件所使用的粘接剂, 使用粘接性优异, 特别是即使在高温条件下亦显示出优异的粘接性的环氧树脂等的热硬性树脂 (例如, 参考专利文献 1)。上述粘接剂的构成成份一般使用环氧树脂、与环氧树脂具有反应性的酚醛树脂等的硬化剂、促进环氧树脂与硬化剂反应的潜热性催化剂。潜热性催化剂是决定粘接剂的硬化温度及硬化速度的重要因子, 由在室温的贮藏稳定性及加热时的硬化速度的观点而言, 使用各种的化合物。所涉及的粘接剂, 一般通过在 170 ~ 250°C 的温度加热 1 ~ 3 小时而硬化, 从而得到粘接性。

[0005] 近年来, 随着半导体元件的高积体化、液晶元件的高精密化, 元件间及配线间之间隔朝向狭小化发展。如此的半导体元件使用上述粘接剂时, 因为使其硬化时的加热温度高且硬化速度慢, 不仅是所希望的连接部位, 连周边材料都过度加热, 会有成为周边材料的损伤的主要原因的倾向。而且为了低成本化, 必须提高生产量, 故要求低温 (100 ~ 170°C)、短时间 (1 小时以内), 换言之, 要求“低温快速硬化”的粘接。为了实现此低温快速硬化, 必须使用活性能量的潜热性催化剂, 但是, 活性能低的潜热性催化剂, 很难同时具有在室温附近的贮藏稳定性。

[0006] 最近, 将丙烯酸酯衍生物或甲基丙烯酸酯衍生物 (以后简称为 (甲基) 丙烯酸酯) 与作为自由基聚合引发剂的过氧化物相并用的自由基硬化型粘接剂受到注目, 自由基硬化, 因为作为反应活性种的自由基富含反应性, 故可短时间硬化 (例如, 参考专利文献 2、3)。

[0007] 专利文献 1 : 特开平 01-113480 号公报

[0008] 专利文献 2 : 特开 2002-203427 号公报

[0009] 专利文献 3 : 国际公开第 98/044067 号小册子

发明内容

[0010] 但是, 因为自由基硬化型粘接剂具有高反应性, 故会有进行硬化处理时的过程时

域 (process margin) 变窄的倾向,例如为了使半导体元件及液晶显示元件进行电连接而使用上述自由基硬化型的粘接剂时,得到此硬化物时的温度及时间等的过程条件只要稍微改变,就会有无法得到稳定的粘接强度、连接电阻等的特性的倾向。

[0011] 因此,鉴于上述问题,本发明的目的是提供在低温可充分快速的进行硬化处理,且进行硬化处理时的过程时域广、具有充分稳定的特性(粘接强度及连接电阻)的粘接剂组合物,及使用其的电路连接材料、电路构件的连接构造及半导体装置。

[0012] 本发明提供一种含有具有热塑性树脂、自由基聚合性化合物及自由基聚合引发剂的粘接剂成份的粘接剂组合物,上述粘接剂成份是在 25°C 下进行的 ESR 测量中具有讯号的粘接剂组合物。

[0013] 该粘接剂组合物,在低温可充分快速地进行硬化处理,且进行硬化处理时的过程时域广、可得到充分稳定的粘接强度及连接电阻等的特性。虽然本发明的粘接剂组合物实现上述相关效果的主要原因,到现在仍不清楚,但本发明者等认为其主要原因如下,但主要原因并非限于此。

[0014] 即,在低温时可短时间硬化的主要原因,主要是因为本发明的粘接剂组合物含有由热塑性树脂、自由基聚合性化合物及自由基聚合引发剂所组成的粘接剂成份,即,由于是所谓的自由基硬化型粘接剂组合物。进行硬化处理时的过程时域广、可得到充分稳定的特性的主要原因,主要是因为本发明的粘接剂组合物含有在 25°C 下进行的 ESR 测量中具有讯号的粘接剂成份。即,本发明的粘接剂成份稳定地存在自由基。本发明者等推测由于具备整体不可分的上述构成,故可实现低温短时间硬化,同时进行硬化处理时的过程时域广、充分提升稳定的特性至高水平。

[0015] 如上所述,使用本发明的粘接剂组合物,则可短时间地进行硬化处理,且可扩大过程时域。因此,本发明的粘接剂组合物是即使半导体元件及液晶元件等的元件间及配线间之间隔狭小化,不仅所希望的连接部位,即使连周边材料也加热,仍可抑制周边构件的损伤等的影响,可提高生产量。

[0016] 此外,本发明的粘接性组合物,粘接剂成份于 ESR 测量中的 g 值优选为 2.0000 ~ 2.0100,因为具有如此的 g 值,所得到的粘接剂组合物可更扩大在进行硬化处理时的过程时域。

[0017] 本发明的粘接剂组合物,优选是上述粘接剂成份再含有稳定自由基化合物,此处的“稳定自由基化合物”是指于 ESR 测量中所测量的平衡状态下自旋密度为 10^{16} spin/g 以上的状态,在 25°C 持续 10 分钟以上的化合物。藉此,粘接剂组合物中,因为自由基更稳定地存在,可更扩大在进行硬化处理时的过程时域。

[0018] 而且,上述的稳定自由基化合物优选为氮化氧 (nitroxide) 化合物,因为含有如此的化合物,粘接剂组合物可更扩大在进行硬化处理时的过程时域。

[0019] 本发明粘接剂组合物,相对于 100 质量份的热塑性树脂,优选含有 50 ~ 250 质量份的自由基聚合性化合物、0.05 ~ 30 质量份的自由基聚合引发剂及 0.01 ~ 10 质量份稳定自由基化合物。本发明的粘接性组合物,通过使其构成材料依上述的范围的混合比例,可更显著地发挥本发明的效果。

[0020] 本发明的粘接剂组合物,优选还含有导电性粒子,如此的粘接剂组合物可轻易地具有自体导电性,因此,该粘接剂组合物,在电路电极及半导体等的电气工业及电子工业的

领域中,可作为导电性粘接剂来使用;而且,在此情况,因为粘接剂组合物具有导电性,故可更降低硬化后的连接电阻。

[0021] 此外,本发明的粘接剂组合物,相对于 100 质量份的热塑性树脂,优选含有 0.5 ~ 30 质量份的导电性粒子。通过将导电性粒子的混合比例设定在上述范围,如此的粘接性组合物可更发挥导电性粒子所产生的效果。例如,使用于电路电极的连接时,可具备各向异性导电性,防止对向的电路电极间未导电或防止相邻的电路电极间短路。而且,依上述的混合比例含有导电性粒子的粘接剂组合物,可更显示出电连接的各向异性,可作为各向异性导电性粘接剂组合物来使用。

[0022] 本发明的电路连接材料是用于使对向电路电极间进行电连接的电路连接材料,因而电路连接材料优选含有上述粘接剂组合物。

[0023] 如此的电路连接材料,即使低温亦可用充分短时间内进行对向电路电极间的粘接,还可扩大过程时域。而且,由如此的电路连接材料所得到的硬化物,即使改变得到此硬化物时的过程温度及时间,亦可使粘接强度稳定。此外,亦可抑制电路连接材料的硬化物的经时的粘接强度的降低,而且,该电路连接材料若依上述混合比例含有导电性粒子,可更显示出电连接的各向异性,可作为电路电极用的各向异性导电性电路连接材料来使用。

[0024] 本发明提供将上述粘接剂组合物形成薄膜状所成的薄膜状粘接剂,此外,本发明提供将上述电路连接材料形成薄膜状所成的薄膜状电路连接材料。形成薄膜状的粘接剂组合物及电路连接材料因为操作性优异,可更提高生产量。

[0025] 本发明提供一种电路构件的连接构造,其具备:第一电路板的主面上形成有第一电路电极的第一电路构件、第二电路板的主面上形成有第二电路电极的第二电路构件、被设置在第一电路板的主面与第二电路板的主面之间并使第一电路电极与第二电路电极在对向配置状态下进行电连接的电路连接构件;电路连接构件是上述电路连接材料的硬化物。

[0026] 如此的电路构件的连接构造,可有效地利用已经电连接的电路电极,亦即,因为使用上述的电路连接材料令第一电路电极与第二电路电极可进行电连接,使得具有本发明的连接构造的电路构件质量偏差少、可显示出充分稳定的特性。而且,电路连材料的硬化物含有导电性粒子时,可降低连接电阻通过混合该导电性粒子,可轻易地实现所希望的构件间的选择性的电连接。此外,若依上述混合比例含有导电性粒子,显示出电连接的各向异性,还可成为各向异性导电性电路连接材料。

[0027] 此外,本发明提供一种半导体装置,其是具备:半导体元件、搭载半导体元件的基板以及被设置于半导体元件与基板之间并使半导体元件与基板进行电连接的半导体元件连接构件;半导体元件连接构件是上述的粘接剂组合物的硬化物或薄膜状粘接剂。

[0028] 如此的半导体装置,因为使半导体元件与基板进行电连接的粘接剂组合物的硬化物为上述的粘接剂组合物的硬化物,故质量偏差少、可显示出充分稳定的特性。而且,粘接剂组合物的硬化物含有导电性粒子时,可降低连接电阻,通过混合该导电性粒子,可充分地确保对向半导体元件与基板间的导电性。

[0029] 依据本发明,可以提供于低温可十分快速进行硬化处理、进行硬化处理时的过程时域广、具有充分稳定的特性(粘接强度及连接电阻)的粘接剂组合物,及使用其的电路连接材料、电路构件的连接构造及半导体装置。

附图说明

[0030] 图 1 表示本发明的电路构件的连接构造的一个实施方式的部份截面图。

[0031] 图 2 连接电路构件的一连串的步骤图。

[0032] 图 3 表示本发明的半导体装置的其中的一个实施方式的部份截面图。

[0033] 符号说明

[0034] 1:电路构件的连接构造、2:半导体装置、5:粘接剂成份、7:导电性粒子、10:电路连接构件、11:绝缘性物质、20:第一电路构件、21:第一电路基板、22:第一电路电极、30:第二电路构件、31:第二电路基板、32:第二电路电极、40:薄膜状电路连接构件、50:半导体元件、60:基板、61:电路图案、70:封闭材料、80:半导体元件连接构件。

具体实施方式

[0035] 以下,必要时参考附图,详细说明关于本发明的最适实施方式,再者,附图中,同一要素附有同一符号,省略重复的说明。此外,上下左右等的位置关系,只要没有特别的要求,就基于附图上所表示的位置关系。而且,附图的尺寸比例并不拘限于图示的比例。此外,本发明说明书中的“(甲基)丙烯酸酯”意谓“丙烯酸酯”及与其对应的“甲基丙烯酸酯”;“(甲基)丙烯酸”意谓“丙烯酸”及与其对应的“甲基丙烯酸”;“(甲基)丙烯酰基”意谓“丙烯酰基”及与其对应的“甲基丙烯酰基”。

[0036] 粘接剂组合物

[0037] 本发明的粘接剂组合物,含有具有热塑性树脂、自由基聚合性化合物、自由基聚合引发剂的粘接剂成份,上述粘接剂成份在 25°C 下进行的 ESR 测量中具有讯号。

[0038] 此处,本发明相关的热塑性树脂,用来将粘接对象物(以下亦仅称为“被粘接物”)之间粘接牢固。

[0039] 本发明所使用的热塑性树脂,并没有特别的限制,可使用公知的树脂,具体而言,可使用例如聚酰胺类、苯氧基树脂类、聚(甲基)丙烯酸酯类、聚酰亚胺类、聚氨酯类、聚酯类、聚乙烯丁缩醛类等,可单独使用一种或混合 2 种以上使用。而且,这些树脂还可在分子内含有硅氧烷键或氟取代基。这些树脂可完全相溶于所混合的树脂之间,或者只要是产生微相分离而成白浊状态也可适用。

[0040] 此外,对上述热塑性树脂的分子量并没特别的限制,热塑性树脂的分子量愈大可愈容易形成后述的薄膜,可将影响作为粘接剂的流动性的熔融粘度设定在宽泛的范围。若将熔融粘度设定在宽泛的范围,在用于半导体元件及液晶元件等的粘接时,即使元件间及配线间之间间隔狭小化,可更进一步的防止粘接剂附着于周边构件,可提高生产量。一般重均分子量优选为 5000 ~ 150000,特别优选为 10000 ~ 80000。重均分子量不到 5000,则作为后述的薄膜来使用时,会有薄膜形成性不足的倾向,重均分子量超过 150000,则会有与其它成份的相溶性变差的倾向。

[0041] 再者,本说明书中的重均分子量,是遵照下述条件经由凝胶渗透色谱法(GPC)分析,用以下条件进行测量,使用标准聚苯乙烯的检量线经由换算所计算得到。

[0042] GPC 条件

[0043] 使用机器:日立 L-6000 型((株)日立制作所制,商品名)

[0044] 检测器:L-3300RI((株)日立制作所制,商品名)

[0045] 管柱:gelpack GL-R420+gelpack GL-R430+gelpack GL-R440(合计3支)(日立化成工业(株)制,商品名)

[0046] 溶离液:四氢呋喃

[0047] 测量温度:40℃

[0048] 流量:1.75ml/min

[0049] 本发明所使用的自由基聚合性化合物,是具有因为被授与某种能量而产生自由基、通过该自由基的连锁反应而聚合来形成聚合物的机能的化合物,该自由基聚合反应一般而言比阳离子聚合或阴离子聚合更快速进行反应,因此,使用自由基聚合性化合物的本发明,可在比较短的时间内进行聚合。

[0050] 本发明所使用的自由基聚合性化合物,只要是(甲基)丙烯酸基、(甲基)丙烯酰基或乙烯基等的分子内具有碳-碳双键的化合物即可,并没有特别的限制,可使用公知的化合物,其中又以具有(甲基)丙烯酰基的自由基聚合性化合物为优选。

[0051] 自由基聚合性化合物的具体例子,可列举例如环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物、氨基乙酸(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等的低聚物,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三聚异氰酸改性2官能(甲基)丙烯酸酯、三聚异氰酸改性3官能(甲基)丙烯酸酯、2,2'-二(甲基)丙烯酰氧基二乙基磷酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸性磷酸酯等的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,必要时可单独使用或混合2种以上使用。

[0052] 本发明的自由基聚合性化合物,只要是具有(甲基)丙烯酰基作为反应性基,不必选择被粘接物的材质,即可牢固地粘接。作为该被粘接物,可列举印刷电路板及聚酰亚胺等的有机基材为首,以及含有铜、铝等的金属及ITO(indium tin oxide,氧化锡铟)、氮化硅(SiN)、二氧化硅(SiO₂)等的材质构成的基材。

[0053] 本发明的粘接剂组合物中的自由基聚合性化合物的混合比例,相对于100质量份的热塑性树脂,优选为50~250质量份,更优选为60~150质量份。如果自由基聚合性化合物的混合比例未达到50质量份,则会有粘接剂组合物的硬化物的耐热性降低的倾向,如果超过250质量份,则使用粘接剂组合物作为后述的薄膜时,会有薄膜成形性不足的倾向。

[0054] 此外,本发明的粘接剂组合物含有自由基聚合引发剂。自由基聚合性化合物,一旦开始自由基聚合反应,则进行连锁反应,可牢固地硬化,但最初产生自由基比较困难。因此,本发明是使粘接剂组合物中含有可以比较轻易地产生自由基的自由基聚合引发剂。

[0055] 本发明相关的自由基聚合引发剂,可使用从先前技术既知的过氧化物及偶氮化合物的习知的化合物。具体而言,可列举例如枯烯基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧化新癸酸酯、t-己基过氧化新癸酸酯、t-丁基过氧化新癸酸酯、t-丁基过氧化三甲基乙酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧化)己烷、t-己基过氧化-2-乙基己酸酯、t-丁基过氧化-2-乙基己酸酯、t-丁基过氧化新庚酸酯、t-戊基过氧化-2-乙基己酸酯、二-t-丁基过氧化六氢对苯二甲酸酯、t-戊基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、3-羟基-1,

1-二甲基丁基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、t-戊基过氧化新癸酸酯、t-戊基过氧化-2-乙基己酸酯、2,2'-偶氮基双-2,4-二甲基戊腈、1,1'-偶氮基双(1-乙酰氧基-1-苯基乙烷)、2,2'-偶氮基双异丁腈、2,2'-偶氮基双(2-甲基丁腈)、二甲基-2,2'-偶氮基双异丁腈、4,4'-偶氮基双(4-氰基缬草酸)、1,1'-偶氮基双(1-环己烷腈)、t-己基过氧化异丙基单碳酸酯、t-丁基过氧化马来酸、t-丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、t-丁基过氧化月桂酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(3-甲基苯甲酰基过氧化)己烷、t-丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯、t-己基过氧化苯甲酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧化)己烷、t-丁基过氧化苯甲酸酯、二丁基过氧化三甲基己二酸酯、t-戊基过氧化正辛酸酯、t-戊基过氧化异壬酸酯、t-戊基过氧化苯甲酸酯等,此等化合物可单独使用,亦可混合2种以上。

[0056] 其中,优选是1分钟半衰期温度为90~175℃,而且重均分子量为180~1000的过氧化酯衍生物或二酰基过氧化物。此处,“1分钟半衰期温度”是指半衰期变成1分钟的温度,“半衰期”是指化合物的浓度减少到初期值的一半时的时间。自由基聚合引发剂的1分钟半衰期温度为90~175℃,则由本发明的粘接剂组合物所得到的硬化物,与先前技术比较下,可具备优异的连接电阻。

[0057] 此外本发明的粘接剂组合物中的自由基聚合引发剂的混合比例,是相对于100质量份的热塑性树脂,优选为0.05~30质量份,更优选为0.1~20质量份。自由基聚合引发剂的混合比例不足0.05质量份时,则会有自由基聚合的聚合速度降低的倾向,粘接剂组合物的硬化物硬化不足的倾向,若自由基聚合引发剂超过30质量份,则会有粘接剂组合物的贮藏稳定性降低的倾向。

[0058] 再者,本发明中的所授与的能量形态,并没有特别限制,但可列举热、电子束、γ线、紫外线、红外线、可见光、微波等。

[0059] 本发明所相关的粘接剂成份,含有上述的热塑性树脂、自由基聚合性化合物及自由基聚合引发剂,而且在25℃条件下的ESR测量中具有讯号。

[0060] ESR是电子自旋共振(Electron Spin Resonance)的缩写,通过此测量可检测出试料中所存在的自由基种。

[0061] 本发明中的“ESR测量中具有讯号”,是指具有自旋密度为 1.0×10^{16} spins/g以上的讯号强度。自旋密度可通过与浓度已知的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基为标准试料时的讯号强度比较后得到。

[0062] 本说明书中的ESR的讯号,可通过以下述条件测量所计算得到。

[0063] 使用机器:ESP350(BRUKER公司制,商品名)

[0064] 微波频率数计数器:HP5351B(HEWLETT PACKARD公司制,商品名)

[0065] 磁强计:ER035M(BRUKER公司制,商品名)

[0066] 中心磁场:3490G附近

[0067] 磁场扫描范围:200G

[0068] 调制:100kHz,1G

[0069] 微波:9.8GHz,1mW

[0070] 扫描时间:83.886s×4次

[0071] 时间常数:327.68ms

[0072] 空腔:TM100,圆筒型

[0073] ESR 测量中,试料不受形状及相状态(固体、液体、气体)限制,薄膜状的状态下也可进行 ESR 测量,但是,薄膜状的试料则其中的自由基对于磁场显示各向异性,显示广范围的非对称的讯号。此处,本发明是将试料溶解于溶剂的溶液进行 ESR 测量,所使用的溶剂,只要是可溶解试料者即可,并没有特别的限制,但优选氯仿,本发明使用氯仿。

[0074] 此外,试料经溶解的溶液,必要时可过滤粒子及填充料等不溶物,亦可仅测量过滤液,测量温度可为常温,但以薄膜状测量 ESR 时,为了容易解析亦可用低温测量,本发明则在 25℃测量 ESR。

[0075] 粘接剂组合物除了粘接剂成份之外,还含有导电性粒子时,粘接剂成份本身于 ESR 测量具有讯号,故而优选,基于导电性粒子中使用的金属成份,故于 ESR 测量具有讯号,但此种情况下很难得到本发明的效果。

[0076] 含有具有如此的 ESR 的讯号的粘接剂成份的粘接剂组合物,显示出其中所含有的自由基稳在存在。一般而言,自由基聚合,因为生长自由基具有高的反应性,故很难控制聚合速度,但是,粘接剂组合物含有稳定存在的自由基(以下称为“稳定自由基”)时,可控制自由基聚合的进行速度。稳定自由化合物,因为可称为稳定的自由基化合物,故与起始自由基种或聚合末端自由基具有非常高的反应性,因此,稳定自由基几乎可完全截留从自由基聚合引发剂所产生的自由基,藉此,稳定自由基残留时,可完全抑制自由基聚合的开始及进行,稳定自由基完全被消耗后,进行自由基聚合。其结果,可确保从加热压粘开始至硬化开始之间的粘接剂组合物流动的时间,可扩大过程时域,目前对于稳定自由基所产生的作用,并不拘限于上述所推测的作用。

[0077] 粘接剂组合物中的粘接剂成份,于 ESR 测量中的 g 值,优选为 2.0000 ~ 2.0100,此 g 值由下式 (A) 所得到。

$$[0078] \quad g = h \nu / \beta H \quad (A)$$

[0079] 此处,式 (A) 中, h 表示普朗克常数 (6.6261×10^{-34} Js), ν 表示微波频率数 (Hz), β 表示波尔磁子 (9.2740×10^{-24} J/T), H 表示共振磁场 (T)。

[0080] 再者,ESR 的讯号是基于核旋转、或自由基间的相互作用,可赋予分裂的讯号,此时使分裂的讯号之中心为共振磁场,此外,赋予广范围的讯号及复杂的讯号时,将最低磁场侧的讯号及最高磁场侧的讯号之间之中心作为讯号之中心,使其为共振磁场。

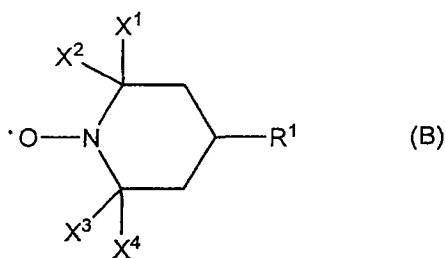
[0081] 在 ESR 测量中, g 值为 2.0000 ~ 2.0100,则表示粘接剂成份一般而言含有有机化合物的 π 电子系自由基种。本发明的粘接剂组合物通过具有如此的自由基种,可更有效的发挥扩大过程时域的效果, g 值为 2.0040 ~ 2.0090,则可更有效果的扩大过程时域,故优选。

[0082] 为了使粘接剂成份具有如上述的 g 值,可列举添加过渡金属及强磁性体、稳定的有机化合物的自由基种的方法,但本发明的粘接剂组合物,最优选添加稳定自由基化合物。

[0083] 本发明所使用的稳定自由基化合物,只要是具有 π 电子系自由基种的有机化合物即可,并没有特别的限制,可使用习知的化合物。稳定自由基化合物,可列举具有氮氧(aminoxyl)基 ($>N-O\cdot$) 的氮氧化合物,其具体例子,可列举下述一般式 (B) 所表示的氮氧化合物。

[0084]

[化1]

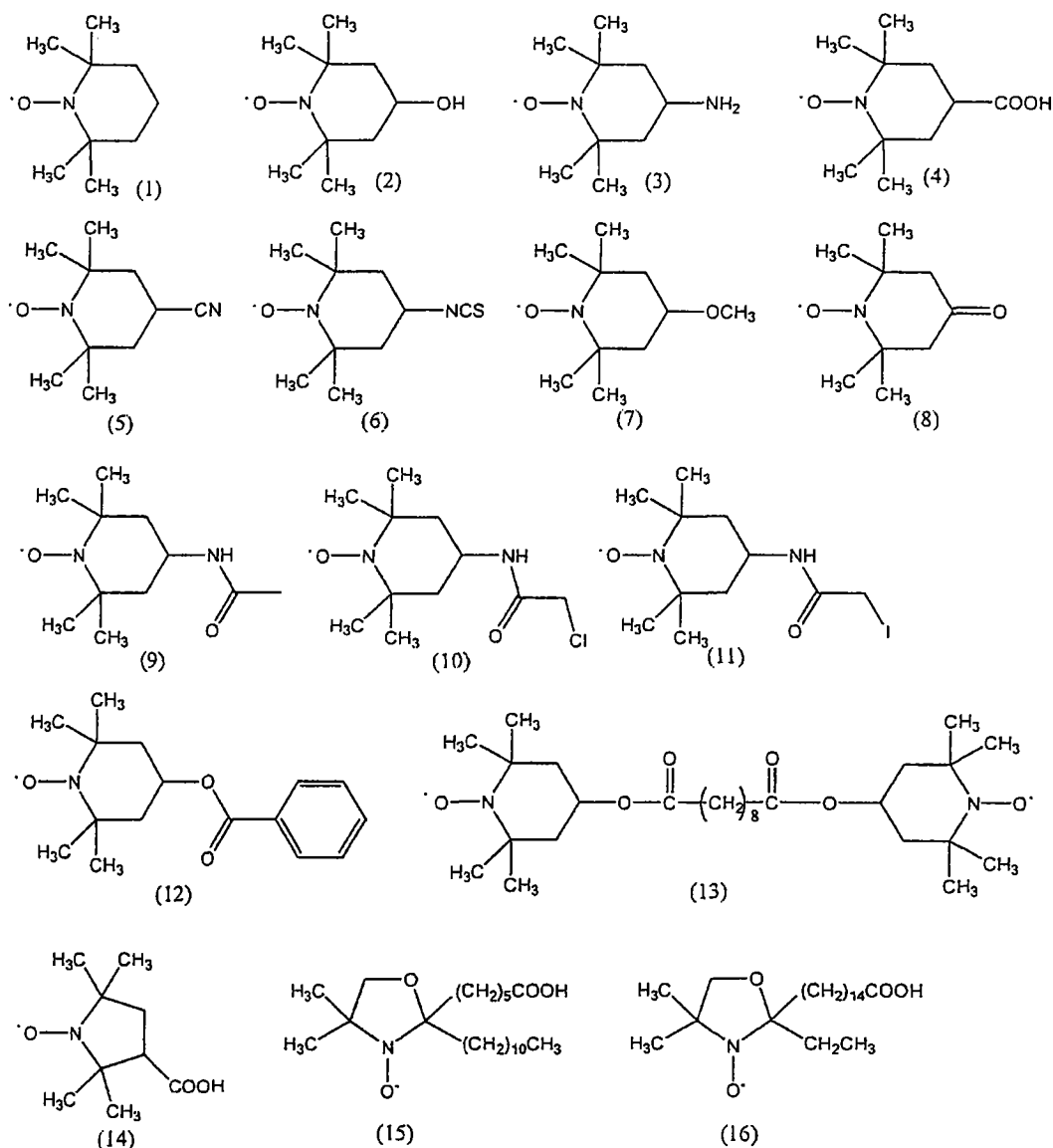


[0085] 此处,式(B)中,R¹表示氢原子、羟基、胺基、羧基、氰基、硫代异氰酸酯基、碳数1~10的烷基、芳基、碳数1~20的烷氧基、酯基或酰胺基,X¹、X²、X³及X⁴各自独立地表示氢原子或碳数1~5的烷基。

[0086] 更具体而言,氮化合物可列举下述式(1)~(16)所表示化合物,又可列举聚胺、聚酯、聚丙烯酸酯等的侧链上,导入从上述一般式(B)所表示化合物脱离R¹或X⁴所成的1价基作为取代基的聚合物。

[0087]

[化 2]



[0088] 上述稳定自由基化合物可单独使用 1 种,或组合 2 种以上使用。

[0089] 稳定自由基化合物的混合比例,是相对于 100 质量份的热塑性树脂,优选为 0.01 ~ 10 质量份,更优选为 0.02 ~ 0.5 质量份。此混合比例若不到 0.01 质量份,则很难使氮氧化物产生的上述效果奏效,若超过 10 质量份,则会有粘接剂组合物的硬化性降低的倾向。

[0090] 本发明的粘接剂组合物优选含有导电性粒子,通过含有导电性粒子,可赋予此粘接剂组合物导电性,因此,本发明的粘接剂组合物可作为于电路电极及半导体等的电工业及电子工业领域的导电性粘接剂来使用。

[0091] 本发明所使用的导电性粒子,只要是具有可进行电连接的导电性即可,并没有特别的限制,导电性粒子可列举例如含有 Au、Ag、Ni、Cu 及焊料等的金属、或碳。此外,亦可为以非导电性的玻璃、陶瓷、塑料等为核,于此核上被覆上述金属粒子及碳的材料,其中优选金属本身为热熔融性的金属,或以塑料为核时,被覆金属或碳。此等情况,因为通过加热及

加压粘接剂组合物的硬化物使其变形更容易,故以电连接电极之间时,增加电极与粘接剂组合物的接触面积,可提高电极间的导电性。

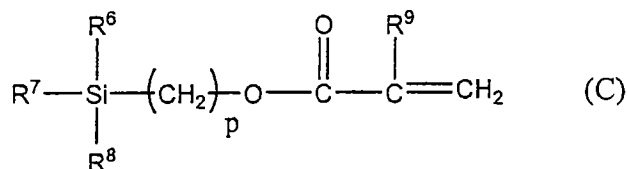
[0092] 而且,本发明的粘接剂组合物,亦可含有上述的导电性粒子的表面用高分子树脂等被覆的层状粒子。将层状粒子的状态的导电性粒子添加于粘接剂组合物中,则即使增加导电性粒子的混合量,因为用树脂包覆,故可更抑制起因于导电性粒子间的接触而产生短路,亦可提高电极电路间的绝缘性。再者,可单独使用 1 种或混合 2 种以上使用这样的导电性粒子及层状粒子。

[0093] 导电性粒子的平均粒径,由分散性及导电性的观点而言,优选 $1 \sim 18 \mu\text{m}$ 。此外导电性粒子的混合比例,相对于 100 质量份的热塑性树脂,优选 $0.5 \sim 30$ 质量份。而且该导电性粒子的混合比例,相对于 100 体积%的粘接剂组合物,优选为 $0.1 \sim 30$ 体积%,更优选为 $0.1 \sim 10$ 体积%。导电性粒子的混合比例小于 0.1 体积%时,则会有无法得到充分的导电性的倾向,超过 30 体积%,会有引起短路的倾向。此外,导电性粒子的混合比例(体积%),是基于在 23°C 时使粘接剂组合物硬化前的各成份的体积来决定的。各成份的体积,可利用比重而由重量换算成体积,此外,在放进可充分地湿润此成份的适当溶剂(水、乙醇类等)的容器中,投进此成份,可通过从所增加的体积计算出来的方法计算。

[0094] 此外,本发明的粘接剂组合物,亦可适当的添加偶合剂及密合性提高剂、流平剂等的粘接剂辅助剂,藉此,可更显著的发挥本发明效果,可赋予更佳的密合性及操作性。具体而言,可列举烷氧基硅烷衍生物及硅烷衍生物,其中,优选加下式 (C) 所表示化合物。

[0095]

[化3]



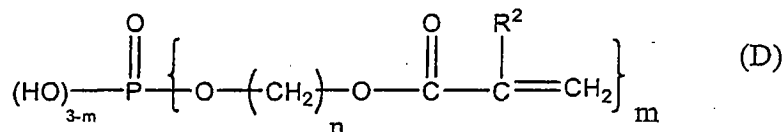
[0096] 此处,式 (C) 中, R^6 、 R^7 及 R^8 各自独立地表示氢原子、碳数 $1 \sim 5$ 的烷基、碳数 $1 \sim 5$ 的烷氧基、碳数 $1 \sim 5$ 的烷氧基羰基、或芳基, R^9 表示氢原子或甲基, p 表示 $1 \sim 10$ 整数。

[0097] 而且,此一般式 (C) 中,当 R^6 为碳数 $1 \sim 5$ 的烷基或芳基, R^7 及 R^8 各自独立地表示碳数 $1 \sim 3$ 的烷氧基, p 为 $2 \sim 4$ 时,因为粘接性及连接电阻更优异,故优选。再者,一般式 (C) 所表示的化合物可单独使用 1 种,亦可混合 2 种以上。

[0098] 此外,粘接辅助剂可为磷酸酯衍生物,此磷酸酯衍生物,具体而言,优选下述一般式 (D) 所表示的化合物。

[0099]

[化4]



[0100] 此处,式 (D) 中, R^2 表示氢原子或甲基, n 表示 $1 \sim 10$ 整数, m 表示 1 或 2 整数。此等的粘接辅助剂可单独使用 1 种,或混合 2 种以上的化合物使用。

[0101] 本发明的粘接剂组合物,除此之外必要时可添加其它材料,例如可并用提高粘接

剂的交联率的粘接性提高剂,可藉此更提高粘接强度。即,除了具有(甲基)丙烯酰基的自由基聚合性化合物之外,也可添加具有烯丙基、马来酸酐缩亚胺基、乙烯基等的可自由基聚合的官能基的化合物,具体而言,可列举N-乙烯咪唑、N-乙烯吡啶、N-乙烯吡咯烷酮、N-乙烯甲酰胺、N-乙烯己内酰胺、4,4'-乙烯叉双(N,N-二甲基苯胺)、N-乙烯乙酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺等。再者,这些粘接性提高剂可单独使用1种或混合2种以上。

[0102] 本发明的粘接剂组合物,可并用单官能(甲基)丙烯酸酯等的流动性提高剂,藉此,可更提高连接时的粘接剂组合物的流动性。具体而言,可列举季戊四醇(甲基)丙烯酸酯、2-氰基乙基(甲基)丙烯酸酯、环己基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、n-己基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、异癸基(甲基)丙烯酸酯、异辛基(甲基)丙烯酸酯、n-月桂基(甲基)丙烯酸酯、2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、四氢糠基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙酰氧基乙基磷酸酯、N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰基吗啉。再者,这些流动性提高剂可单独使用1种或混合2种以上使用。

[0103] 而且,本发明的粘接剂组合物亦可并用提高应力缓和及粘接性的橡胶系材料,具体而言,可列举聚异戊二烯、聚丁二烯、羧基末端聚丁二烯、羟基末端聚丁二烯、1,2-聚丁二烯、羧基末端1,2-聚丁二烯、羟基末端1,2-聚丁二烯、丙烯酸橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、羟基末端苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、聚合物末端含有羧基、羟基、(甲基)丙烯酰基或吗啉基的丙烯腈-丁二烯橡胶、羧基化腈橡胶、羟基末端聚(氧基丙烯)、烷氧基硅烷基末端聚(氧基丙烯)、聚(氧基四伸甲基)甘醇、聚烯烴甘醇、聚-ε-己内酯。

[0104] 上述橡胶系材料,由粘接性提高的观点而言,优选在侧链或末端含有极性高的官能基的氰基、羧基的胶橡,由流动性更提高的观点而言,优选液体。具体而言,可列举液状丙烯腈-丁二烯橡胶、聚合物末端含有羧基、羟基、(甲基)丙烯酰基或吗啉基的液状丙烯腈-丁二烯橡胶、液状羧化腈橡胶。极性基的丙烯腈含量,优选为这些橡胶系材料整体的10~60质量%,再者,这些橡胶系材料可单独使用1种或混合2种以上使用。

[0105] 而且,本发明的粘接剂组合物,可并用t-丁基邻苯二酚、t-丁基苯酚、p-甲氧基苯酚等所代表的聚合禁止剂等的添加剂,因此,可更提高粘接剂组合物贮藏稳定性。

[0106] 本发明的粘接剂组合物在常温为液状时,可以糊料状使用,常温下为固体时,加热后糊状化,或使用溶剂使其糊状化亦可。可使用的溶剂,只要是不与粘接剂组合物反应,而且显示出充分的溶解性即可,并没有特别的限制,优选其沸点在常压下为50~150℃。若沸点不到50℃,则于室温中溶剂容易挥发,会有制作后述薄膜时操作性变差的倾向;此外沸点超过150℃,则溶剂很难挥发,会有粘接后无法得到充足的粘接强度的倾向。

[0107] 本发明的粘接剂组合物,可形成薄膜状后使用,此薄膜状粘接剂,可通过将在粘接组合物中加入溶剂等的混合液,涂布于氟树脂薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯、脱膜纸等的剥离性基材上,或使不织布等含浸上述混合液后放置在剥离基材上,除去溶剂等后制得。将如此的粘接性组合物作成薄膜状,操作性更便利。

[0108] 此外,本发明的粘接剂组合物中添加导电性粒子后制作薄膜,则可制成各向异性导电性薄膜,此各向异性导电性薄膜,例如放置在基材上相对向的电极之间,通过加热加压可粘者两电极,同时进行电连接。此处,形成电极的基板,可适合使用半导体、玻璃、陶瓷等的无机质、聚酰亚胺、聚碳酸酯等的有机物、玻璃/环氧等的复合的各组合。

[0109] 而且,本发明的粘接剂组合物可并用加热及加压进行粘接,加热温度并没有特别的限制,但以 50 ~ 190°C 的温度优选,压力只要是不损伤被粘接物的范围即可,一般优选为 0.1 ~ 10MPa,这样的加热及加压优选在 0.5 秒 ~ 120 秒的范围内进行。

[0110] 通过本发明,可提供在低温可充分快速地进行硬化处理,进行硬化处理时的过程时域广、具有充分稳定的特性(粘接强度及连接电阻),而且贮藏稳定性充分优异的粘接剂组合物。

[0111] 而且,本发明的粘接剂组合物,因为在低温可充分快速地进行硬化处理,进行硬化处理时的过程时域广、具有充分稳定的特性(粘接强度及连接电阻),故可适用于作为电路连接材料使用。例如使第一电路构件的电路电极与第二电路构件的电路电极进行电连接时,使此等的电路构件对向配置的状态下,将本发明的粘接剂组合物授与其中一方的电路电极,与另一方的电路电极可通过自由基聚合反应而进行电连接。使用如此的粘接剂组合物作为电路连接材料,则可在短时间内进行电连接,即使进行连接时的过程温度及时间改变,也可成为粘接强度及连接电阻等的特性稳定的连接材料,此外,亦可抑制电路连接材料的硬化物的经时特性降低。而且,该电路连接材料若含有导电性粒子,可显示出电连接的各向异性,可作为电路电极用的各向异性导电性电路连接材料来使用。

[0112] 上述的电路连接材料,可作为热膨胀系数不同的相异种类的被粘接物的电路连接材料来使用,具体而言,可作为各向异性导电粘接剂、银糊料、银薄膜等所代表的电路连接材料、CSP 用弹性体、CSP 用底部填充剂材料、LOC 贴布等所代表的半导体元件粘接材料来使用。

[0113] 电路构件的连接构造

[0114] 接着,说明关于使用本发明的电路构件的连接构造的较适合的实施方式。图 1 表示本发明的电路构件的连接构造的其中之一的实施方式的概略截面图,如图 1 所示,本实施方式的电路构件的连接构造 1,具备互相对向的第一电路构件 20 及第二电路构件 30,第一电路构件 20 及第二电路构件 30 之间,设置用来电连接这些的电路连接构件 10。第一电路构件 20 具备第一电路基板 21 及形成于电路基板 21 的主面 21a 上的第一电路电极 22。再者,电路基板 21 的主面 21a 上,依情况可形成绝缘层(未图示)。

[0115] 另一方面,第二电路构件 30 具备第二电路基板 31 及形成于第二电路基板 31 的主面 31a 上的第二电路电极 32。此外,电路基板 31 的主面 31a 上,依情况可形成绝缘层(未图示)。

[0116] 第一电路构件 20 及第二电路构件 30,只要是形成进行电连接时所必须的电极即可,并没有特别的限制。具体而言,可列举在液晶显示面板所使用的 ITO 等中形成电极的玻璃或塑料基板、印刷电路板、陶瓷配线板、可挠性配线板、半导体硅芯片等。这些在必要时可组合使用。像这样,本实施方式,可使用由印刷配路板及聚酰亚胺等的有机物所成的材质为代表,以及具有如铜、铝等的金属及 ITO(indium tin oxide,氧化锡铟)、氮化硅(SiN_x)、二氧化硅(SiO_2)等的无机材质的各种各样的表面状态的电路构件。

[0117] 电路连接构件 10 含有绝缘性物质 11 及导电性粒子 7;导电性粒子 7,不仅配置于对向的第一电路电极 22 及第二电路电极 32 之间,还配置于主面 21a、31a 之间。本实施方式的电路构件的连接构造 1 中,第一电路电极 22 与第二电路电极 32 隔着导电性粒子 7 进行电连接,因此,可充分的降低第一电路电极 22 与第二电路电极 32 间的连接电阻,所以第一电路电极 22 与第二电路电极 32 间的电流的流动可顺利进行,可充分的发挥电路所具有的功能。此外,通过使此导电性粒子 7 为上述的混合比例,可显示出电连接的各向异性。

[0118] 再者,电路连接构件 10 未含有导电性粒子 7 时,通过使第一电路电极 22 及第二电路电极 32 直接接触或十分的靠近而进行电连接,使第一电路电极 22 与第二电路电极 32 之间流动所希望的量的电流。

[0119] 电路连接构件 10 因为由含有上述粘接剂组合物的电路连接材料的硬化物所构成,所以对于第一电路构件 20 或第二电路构件 30 而言,电路连接构件 10 的连接强度充分地变高,而且,连接电阻充分降低,并且此状态可经长期间持续。所以,第一电路电极 22 与第二电路电极 32 间的电特性的长期可靠性可充分的变高。

[0120] 电路构件的连接构造的制造方法

[0121] 接着,关于上述电路构件的连接构造的制造方法,参照步骤图的图 2 进行说明。

[0122] 首先,准备上述的第一电路构件 20 及薄膜状电路连接材料 40(参考图 2(a))。薄膜状电路连接材料 40,是将电路连接材料成形为薄膜状所成。此处的电路连接材料含有粘接剂成份 5、导电性粒子 7,此处的粘接剂成份 5 使用上述本发明相关的粘接剂成份。再者,电路连接材料即使不含有导电性粒子 7,此电路连接材料仍可作为绝缘性粘接剂使用于各向异性导电性粘接,有时特别称其为 NCP(Non-Conductive Paste,非导电糊)。此外,电路连接材料含有导电性粒子 7 时,有时此电路连接材料为 ACP(Anisotropic Conductive Paste,各向异性导电糊)。

[0123] 薄膜状电路连接材料 40 的厚度优选为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$,薄膜状电路连接材料 40 的厚度如果不足 $10 \mu\text{m}$,则会有电路电极 22、32 间电路连接材料填充不足的倾向,另外,若超过 $50 \mu\text{m}$,则会有电路电极 22、32 间的粘接剂组合物无法完全排除,电路电极 22、32 间的导通的确保变难的倾向。

[0124] 接着,将薄膜状电路连接材料 40,放置于第一电路构件 20 的形成电路电极 22 的面上,再者,薄膜状电路连接材料 40 附着在支持体(未图示)上时,使薄膜状电路连接材料 40 侧,面向着第一电路构件 20 的情况下放置在第一电路构件 20 上。此时,因为薄膜状电路连接材料 40 为薄膜状,故操作容易,因此,可轻易地使薄膜状电路连接材料 40 介于第一电路构件 20 与第二电路构件 30 之间,而可轻易地进行第一电路构件 20 与第二电路构件 30 的连接操作。

[0125] 然后,在图 2(a) 的箭头 A 及 B 方向上加压薄膜状电路连接材料 40,将薄膜状电路连接材料 40 假连接(参照图 2(b))于第一电路构件 20,此时,可一边加热一边加压,但加热温度是不使薄膜状电路连接材料 40 中的粘接剂组合物硬化的温度,即比自由基聚合引发剂产生自由基的温度低的温度。

[0126] 接着,如图 2(c) 所示,将第二电路构件 30,使第二电路电路面向着第一电路构件 20 的情况下放置在薄膜将电路连接材料 40 上。再者,薄膜状电路连接材料 40 附着在支持体(未图示)上时,将支持体剥离后使第二电路构件 30 放置在薄膜状电路连接材料 40 上。

[0127] 然后,一边加热薄膜状电路连接材料 40,一边在图 2(c) 的箭头 A 及 B 方向上隔着第一及第二电路构件 20、30 进行加压,此时的加热温度,为自由基聚合引发剂可产生自由基的温度,藉此,自由基聚合引发剂中产生自由基,使自由基聚合性化合物开始聚合,像这样,使薄膜状电路连接材料 40 进行硬化处理,进行真正的连接,得到如图 1 所示的电路构件的连接构造。

[0128] 例如,加热温度为 90 ~ 200℃,连接时间例如 1 秒~ 10 分钟,这样的条件可依使用用途、粘接剂组合物、电路构件适当地选择,必要时可进行后硬化。

[0129] 如上述作法,制造电路构件的连接构造,所得到的电路构件的连接构造中,可使导电性粒子 7 与互相对向的电路电极 22、32 双方接触,可充分地降低电路电极 22、32 间的连接电阻。

[0130] 此外,通过薄膜状电路连接材料 40 的加热,在电路电极 22 与电路电极 32 之间的距离充分变小的状态下,粘接剂成份 5 硬化后成为绝缘性物质 11,第一电路构件 20 与第二电路构件 30 隔着电路连接构件 10 牢固地连接。即,所得到的电路构件的连接构造中,电路连接构件 10 由含有上述粘接剂组合物的电路连接材料的硬化物所构成,故充分地提高电路构件 20 或 30 的电路连接构件 10 的粘接强度,而且可充分地降低电路电极 22、32 间连接电阻。此外,此电路构件的连接构造,可经长期间持续此状态。所以,所得到的电路构件的连接构造,充分地防止电路电极 22、32 间的距离的经时变化,电路电极 22、32 间的电特性的长期可靠性优异。

[0131] 再者,粘接剂成份 5 可至少含有通过加热产生自由基的自由基聚合引发剂,亦可使用仅用光照射产生自由基的自由基聚合引发剂取代此自由基聚合引发剂。此时,薄膜状电路连接材料 40 的硬化处理时,亦可用光照射取代加热。其它,必要时可使用通过超音波、电磁波等产生自由基的自由基聚合引发剂。此外,亦可用环氧树脂及潜在性硬化剂作为粘接剂成份 5 中的硬化性成份。

[0132] 此外,上述实施方式,使用薄膜状电路连接材料 40 制造电路构件的连接构造,但亦可使用未形成薄膜状的电路连接材料取代薄膜状电路连接材料 40,此时使电路连接材料溶解于溶剂,将此溶液涂布于第一电路构件 20 或第二电路构件 30 的其中的一后干燥,可使第一及第二电路构件 20、30 间隔着电路连接材料。

[0133] 此外,可使用其它的导电材料取代导电性粒子 7,作为其它的导电材料,可列举粒子状或短纤维状的碳、镀 Au 的 Ni 线等的金属线条等。

[0134] 半导体装置

[0135] 接着,说明关于本发明的半导体装置的实施方式。图 3 是表示该半导体装置的其中之一实施方式的概略截面图,如图 3 所示,本实施方式的半导体装置 2 具备半导体元件 50 与成为半导体的支持构件的基板 60,半导体元件 50 及基板 60 之间,设置将这些进行电连接的半导体元件连接构件 80。此外,半导体元件连接构件 80 层叠于基板 60 的主面 60a 上,半导体元件 50 更层叠于此半导体元件连接构件 80 上。

[0136] 基板 60 具备电路图案 61,电路图案 61 是基板 60 的主面 60a 上,隔着半导体元件连接构件 80 或直接与半导体元件 50 进行电连接,然后,通过封闭材料 70 进行封闭,来形成半导体装置 2。

[0137] 半导体元件 50 的材料并没有特别的限制,但可使用硅、锗的 4 族的半导体元件,

GaAs、InP、GaP、InGaAs、InGaAsP、AlGaAs、InAs、GaInP、AlInP、AlGaInP、GaNAs、GaNP、GaInNAs、GaInNP、GaSb、InSb、GaN、AlN、InGaN、InNAsP 等的 III-V 族化合物半导体元件，HgTe、HgCdTe、CdMnTe、CdS、CdSe、MgSe、MgS、ZnSe、ZnTe 等的 II-VI 族化合物半导体元件，及 CuInSe (CIS) 等各种半导体元件。

[0138] 半导体元件连接构件 80 含有绝缘性物质 11 及导电性粒子 7。导电性粒子 7 不仅配置于半导体元件 50 及电路图案 61 之间，也配置于半导体元件 50 与主面 60a 之间。本实施方式的半导体装置 2 中，半导体元件 50 与电路图案 61，隔着导电性粒子 7 进行电连接，因此半导体元件 50 及电路图案 61 的连接电阻被充分地降低，所以半导体元件 50 及电路图案 61 间的电流的流动可顺利进行，可充分地发挥半导体所具有的机能。此外，通过使此导电性粒子 7 为上述的混合比例，可显示出电连接的各向异性。

[0139] 再者，半导体元件连接构件 80 未含有导电性粒子 7 时，为了使半导体元件 50 与电路图案 61 流动所希望的量的电流，可使其直接接触或非常靠近地进行电连接。

[0140] 半导体元件连接构件 80，因为由含有上述粘接剂成份的硬化物所构成，故充分地提高半导体元件 50 与基板 60 的半导体元件连接构件 40 的粘接强度，而且可充分地降低半导体元件 50 与电路图案 61 间的连接电阻，此外，此状态可经长期间持续，所以，可充分地提高半导体元件 50 及基板 60 间的电特性的长期可靠性。

[0141] 半导体装置的制造方法

[0142] 接着说明关于上述半导体装置的制造方法。

[0143] 首先，准备形成电路图案 61 的基板 60、与薄膜状半导体元件连接材料。薄膜状半导体元件连接材料将半导体元件连接材料成形为薄膜状所形成。此处的半导体元件连接材料含有粘接剂成份 5、导电性粒子 7，此处的粘接剂成份 5 使用上述本发明相关的粘接剂成份。再者，半导体元件连接材料不含有导电性粒子 7 时，此半导体元件连接材料可作为绝缘性粘接剂使用于各向异性导电性粘接，有时特别称其为 NCP (Non-Conductive Paste)。此外，半导体元件连接材料含有导电性粒子 7 时，有时此半导体元件连接材料为 ACP (Anisotropic Conductive Paste)。

[0144] 薄膜状半导体元件连接材料的厚度优选为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ ，薄膜状半导体元件连接材料的厚度不足 $10 \mu\text{m}$ 时，则会有电路图案 61 与半导体元件 50 间半导体元件连接材料填充不足的倾向，另外，超过 $50 \mu\text{m}$ ，则电路图案 61 与半导体元件 50 间的粘接剂组合物无法完全排除，电路图案 61 与半导体元件 50 间的导通的确保变难的倾向。

[0145] 接着，将薄膜状半导体元件连接材料，放置于基板 60 的形成电路图案 61 的面上，再者，薄膜状半导体元件连接材料附着在支持体（未图示）上时，使薄膜状半导体元件连接材料侧，面向着基板 60 的情况下放置在基板 60 上。此时，因为薄膜状半导体元件连接材料为薄膜状，故操作容易，因此，可轻易地使薄膜状半导体元件连接材料介于基板 60 与半导体元件 50 之间，而可轻易地进行基板 60 与半导体元件 50 的连接操作。

[0146] 然后，加压薄膜状半导体元件连接材料，将薄膜状半导体元件连接材料假固定于基板 60，此时，可一边加热一边加压，但加热温度是不使薄膜状半导体元件连接材料中的粘接剂组合物硬化的温度，即比自由基聚合引发剂产生自由基的温度低的温度。

[0147] 接着，将半导体元件 50 放置在薄膜状半导体元件连接材料上，再者，薄膜状半导体元件连接材料附着在支持体（未图示）上时，将支持体剥离后使半导体元件 50 放置在薄

膜状半导体元件连接材料上。

[0148] 然后,一边加热薄膜状半导体元件连接材料,一边隔着基板 60 及半导体元件 50 进行加压,此时的加热温度,为自由基聚合引发剂可产生自由基的温度,藉此,自由基聚合引发剂中产生自由基,使自由基聚合性化合物开始聚合,像这样,使薄膜状半导体元件连接材料进行硬化处理,进行真正的连接。

[0149] 加热温度例如为 90 ~ 200°C,连接时间例如 1 秒~ 10 分钟,这些条件可依使用用途、粘接剂组合物、基板适当地选择,必要时可进行后硬化。

[0150] 接着,必要时进行树脂密封半导体元件,此时,树脂密封材料形成于基板的表面,但也可以在与基板的表面相反侧的面上形成树脂封闭材料,可得到如图 3 所示的半导体装置。

[0151] 如上述作法,制造半导体装置,所得到的半导体装置中,可使导电性粒子 7 与互相对向的电路图案 61 与半导体元件 50 双方接触,可充分地降低电路图案 61 与半导体元件 50 间的连接电阻。

[0152] 此外,通过薄膜状半导体元件连接材料的加热,在电路图案 61 与半导体元件 50 之间的距离充分变小的状态下,粘接剂成份 5 硬化后成为绝缘性物质 11,基板 60 与半导体元件 50 隔着半导体元件连接构件 80 牢固地连接。即,所得到的半导体装置中,半导体元件连接构件 80 由含有上述粘接剂组合物的半导体元件连接材料的硬化物所构成,故充分地提高基板 50 或半导体元件 50 与半导体元件连接构件 80 的粘接强度,而且可充分地降低半导体元件 50 及电路图案 61 间的连接电阻。此外,此半导体装置,可经长期间持续此状态。所以,所得到的半导体装置充分地防止电路图案 61、半导体元件 50 间的距离的经时变化,电路图案 61、半导体元件 50 间的电特性的长期可靠性优异。

[0153] 再者,上述实施方式中,粘接剂成份 5 可使用至少含有通过加热产生自由基的自由基聚合引发剂的材料,亦可使用仅由光照射产生自由基的自由基聚合引发剂取代该自由基聚合引发剂。此时,薄膜状半导体元件连接材料的硬化处理时,亦可用光照射取代加热。其它,必要时可使用通过超音波、电磁波等产生自由基的自由基聚合引发剂,此外,亦可用环氧树脂及潜在性硬化剂作为粘接剂成份 5 中的硬化性成份。

[0154] 此外,上述实施方式中,使用薄膜状半导体元件连接材料制造半导体装置,但亦可使用未形成薄膜状的半导体元件连接材料取代薄膜状半导体元件连接材料,此时半导体元件连接材料溶解于溶剂,将此溶液涂布于基板 60 或半导体元件 50 的其中之一后,干燥,可使基板 60 或半导体元件 50 间隔着半导体元件连接材料。

[0155] 此外,可使用其它的导电材料取代导电性粒子 7,作为其它的导电材料,可列举粒子状或短纤维状的碳、镀 Au 的 Ni 线等的金属线条等。

[0156] 以上,说明关于本发明的较适合的实施方式,但本发明并不拘限于这些实施方式。

[0157] 实施例

[0158] 以下,通过实施例更详细的说明本发明,但本发明并不拘限于此等实施例。

[0159] 苯氧基树脂溶液的调制

[0160] 将 40 质量份的苯氧基树脂 (Union Carbide 公司制,商品名:PKHC,重均分子量 45000),溶解于已放入玻璃容器中的 60 质量份的甲基乙基酮(和光纯药工业公司制,商品名:2-丁酮,纯度 99%)中,调制固体成份 40 质量%的苯氧基树脂溶液。

[0161] 氨基乙酸树脂的合成

[0162] 将 450 质量份的聚己二酸丁二醇酯 (polybutylene adipate diol) (Aldrich 公司制, 重均分子量 2000)、450 质量份的聚氧四亚甲基二醇 (polyoxytetramethyleneglycol) (Aldrich 公司制, 重量平均分子量 2000)、100 质量份的 1,4-丁二醇 (Aldrich 公司制), 溶解于 4000 质量份的甲基乙基酮 (和光纯药工业 (股) 制, 商品名: 2-丁酮, 纯度 99%) 中, 此时加入 390 质量份的二苯基甲烷二异氰酸酯 (Aldrich 公司制) 后得到反应液, 接着, 令此反应以 70°C 反应 60 分钟, 得到氨基乙酸树脂。再者, 此时的温度控制使用油浴 (阿滋外 (股) 制, 商品名: HOB-50D) 进行, 所得到的氨基乙酸树脂的重量平均分子量经由 GPC 测量结果为 35 万。

[0163] 自由基聚合性化合物的准备

[0164] 准备三聚异氰酸酯 EO 改性二丙烯酸酯 (东亚合成 (股) 制, 商品名: M-215)、氨基乙酸丙烯酸酯 (共荣社化学 (股) 制, 商品名: AT-600) 及 2-(甲基) 丙烯酰氧基乙基磷酸酯 (共荣社化学 (股) 制, 商品名: P-2M)。

[0165] 自由基聚合引发剂的准备

[0166] t-己基过氧化-2-乙基己酸酯 (日本油脂 (股) 制, 商品名: perhexyl 0)。

[0167] 稳定自由基化合物的准备

[0168] 准备 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (TEMPOL, 旭电化工业 (股) 制, 商品名: LA7-RD)、4-乙酰胺-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (TEMPOL-NHAc, 东京化成工业 (股) 制)、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (TEMPO, 和光纯药工业 (股) 制)。

[0169] 导电性粒子的制作

[0170] 在聚苯乙烯粒子的表面上, 设置厚度达到 0.2 μm 的由镍所成的层, 更于此由镍所成的层的表面上, 设置厚度达到 0.02 μm 的由金所成的层, 如此作法制作平均粒径 4 μm 及比重 2.5 的导电性粒子。

[0171] 实施例 1

[0172] 在上述 62.5 质量份的苯氧基树脂溶液 (含有 25 质量份的苯氧基树脂) 中, 混合 25 质量份的固体成份的氨基乙酸树脂、作为自由基聚合性化合物的 25 质量份的 M-215、25 质量份的 AT-600、5 质量份的 P-2M、自由基聚合引发剂的 3 质量份的 perhexyl 0 以及作为稳定自由基化合物的 0.2 质量份的 TEMPOL。所得到的溶液中分散混合上述的导电性粒子后得到粘接剂组合物, 导电性粒子的混合比例, 相对于粘接剂组合物的总量而言为 1.5 体积%。

[0173] 接着, 将所得到粘接剂组合物, 使用涂布装置 (康井精机 (股) 制, 商品名: SNC-S3.0) 涂布于厚度 80 μm 的氟树脂薄膜后得到涂膜, 接着通过将此涂膜以 70°C 进行 10 分钟的热风干燥, 得到厚度为 15 μm 的薄膜状电路连接材料。

[0174] 实施例 2

[0175] 除了混合作为稳定自由基化合物的 0.2 质量份的 TEMPOL-NHAc 取代 0.2 质量份的 TEMPOL 以外, 其余与实施例 1 同样作法, 得到薄膜状电路连接材料。

[0176] 实施例 3

[0177] 除了混合作为稳定自由基化合物的 0.2 质量份的 TEMPO 取代 0.2 质量份的 TEMPOL 以外, 其余与实施例 1 同样作法, 得到薄膜状电路连接材料。

[0178] 实施例 4

[0179] 除了混合作为稳定自由基化合物的 0.05 质量份 TEMPOL 取代 0.2 质量份以外,其余与实施例 1 同样作法,得到薄膜状电路连接材料。

[0180] 比较例 1

[0181] 除了不混合作为稳定自由基化合物的 TEMPOL 以外,其余与实施例 1 同样作法,得到薄膜状电路连接材料。

[0182] 上述实施例及比较例所得到的粘接剂组合物的各成份的混合比,列示于表 1。

[0183] 表 1

[0184]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1
热塑性树脂	苯氧基树脂	25	25	25	25	25
	氨基乙酸树脂	25	25	25	25	25
自由基聚合性化合物	M-215	25	25	25	25	25
	AT-600	20	20	20	20	20
	P-2M	5	5	5	5	5
自由基聚合引发剂	Perhexyl O	3	3	3	3	3
稳定自由基化合物	TEMPOL	0.2	-	-	0.05	-
	TEMPOL-NHAc	-	0.2	-	-	-
	TEMPO	-	-	0.2	-	-

[0185] ESR 测量

[0186] 将所得到的薄膜状电路连接材料,用电子天平 (METTLER 公司制,商品名:UMX2) 称量 70mg,添加于放置了 1ml 氯仿 (和光纯药工业 (股) 制,特级试药,纯度 98%) 的玻璃容器内后搅拌。如此作法,得到将薄膜状电路连接材料溶解于氯仿的溶液,接着将此溶液用滤纸 (定量滤纸 No. 5C, ADVANTEC 东洋公司制) 过滤,得到含有粘接剂成份的过滤液。

[0187] 将过滤液用氮起泡脱气后,放至 ESR 扁平格子内,使用 ESR 装置用 ESP350 (BRUKER 公司制)、微波频率数计器 HP5351B (HEWLETT PACKARD 公司制)、磁强计 ER035M (BRUKER 公司制) 及圆筒型 TM100 空腔,测量粘接剂成份的 ESR,得到 g 值,此时的 ESR 测量条件设定为中心磁场 3490G 附近、磁场扫描范围 200G、调制 100kHz、1G、微波 9.8GH、1mW、扫描时间 83.886s×4 次、时间常数 327.68ms、25℃。

[0188] 此外,通过与标准物质的浓度已知的 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基作为标准试料时的讯号强度比较,进行自旋密度的测量,经上述作法所得到的结果列示于表 2。

[0189] 表 2

[0190]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1
g 值	2.0055	2.0053	2.0054	2.0055	-
自旋密度 (spins/g)	7.7×10^{18}	8.6×10^{18}	5.0×10^{17}	5.0×10^{17}	0

[0191] 实施例 1 ~ 3 的粘接剂成份,经 ESR 测量,得到具有 2.0000 ~ 2.0100 的 g 值的讯号,另一方面,比较例 1 的粘接剂成份,在 ESR 测量中无法观察到讯号。

[0192] 电路构件的连接构造的制作

[0193] 首先,准备具有 500 条的线宽 $25 \mu\text{m}$ 、间距 $50 \mu\text{m}$ 、厚度 $18 \mu\text{m}$ 的铜电路配线的可挠性电路板 (FPC 基板)、整面形成 $0.2 \mu\text{m}$ 的氧化锡铟 (ITO) 的薄层的玻璃基板 (ITO 基板、厚度 1.1mm、表面电阻 $20 \Omega / \square$),接着,在这些 FPC 基板与 ITO 基板之间,配置上述作法所得到的薄膜状电路连接材料。然后,使用热压粘装置 (加热方式:热压温度恒定型、Toray Engineering 股份有限公司制),在所定的温度、3MPa 的条件下,在这些的层叠方向进行 10 秒的加热加压,藉此作法,制作使 FPC 基板与 ITO 基板通过电路连接材料的硬化物进行电连接的宽度达到 2mm 的电路构件的连接构造,再者,上述所定的温度是采用 160°C 、 180°C 及 200°C 的 3 模式。

[0194] 连接电阻的测量

[0195] 将所得到的电路构件的连接构造中的电路间的连接电阻,在 (1) 刚粘接后、及 (2) 粘接后 80°C 、95% RH 的高温高湿槽中进行 120 小时耐湿试验后,用万用表 (ADVANTEST 公司制、商品名:TR6848) 测量。再者,电阻值是以相邻的电路间的电阻 150 点的平均 ($x+3\sigma$) 所表示,结果列示于表 3。

[0196] 粘接强度的测量

[0197] 将所得到的电路构件的连接构造中的电路间的连接强度,在 (1) 刚粘接后、及 (2) 粘接后 80°C 、95% RH 的高温高湿槽中进行 120 小时耐湿试验后,依据 JIS-Z0237 的 90 度剥离法测量、评估,此处,粘接强度的测量装置使用 TENSILON UTM-4 (剥离速度 $50\text{mm}/\text{min}$ 、 25°C 、东洋ポールドウイン公司制),结果列示于表 3。

[0198] 表 3

[0199]

	加热温度 (°C)	连接电阻 (Ω)		粘接力 (N/m)	
		刚粘接后	耐湿试验后	刚粘接后	耐湿试验后
实施例 1	160	1.9	3.8	820	700
	180	1.9	3.4	780	700
	200	1.9	3.3	780	680
实施例 2	160	1.4	2.6	760	650
	180	1.5	3.7	780	700
	200	1.8	2.4	780	740
实施例 3	160	1.7	2.3	750	640
	180	1.8	2.5	760	680
	200	2.0	2.9	780	700
实施例 4	160	2.5	4.9	740	650
	180	3.2	5.2	720	600
	200	4.5	8.5	740	630
比较例 1	160	3.9	6.5	780	700
	180	10.1	16.0	740	720
	200	19.9	21.8	720	660

[0200] 使用实施例 1 ~ 4 的薄膜状电路连接材料时,于各加热温度,刚粘接后及耐湿试验后的连接电阻,显示出偏差较小的值,对于广范围的加热温度显示出优良的电特性。

[0201] 相对于此,使用比较例 1 的薄膜状电路连接材料时,随着加热温度变高而连接电阻大幅度的上升,耐湿试验后,连接电阻又进一步上升。

[0202] 产业上的可利用性

[0203] 依据本发明,可提供在低温可充分快速的进行硬化处理,进行硬化处理时的过程时域广、具有充分稳定的特性(粘接强度及连接电阻)的粘接剂组合物,及使用其的电路连接材料、电路构件的连接构造及半导体装置。

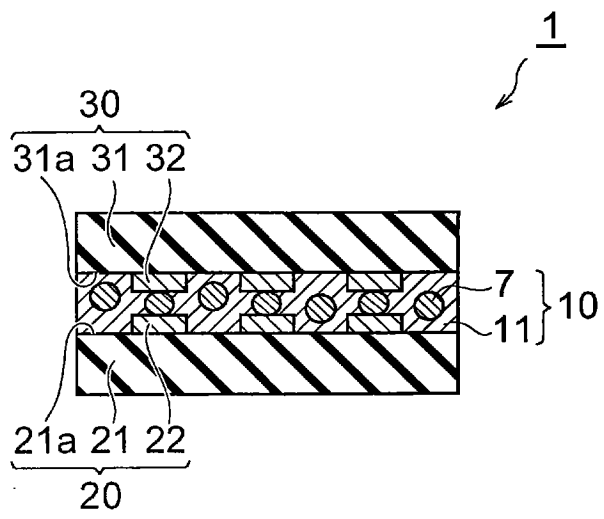


图 1

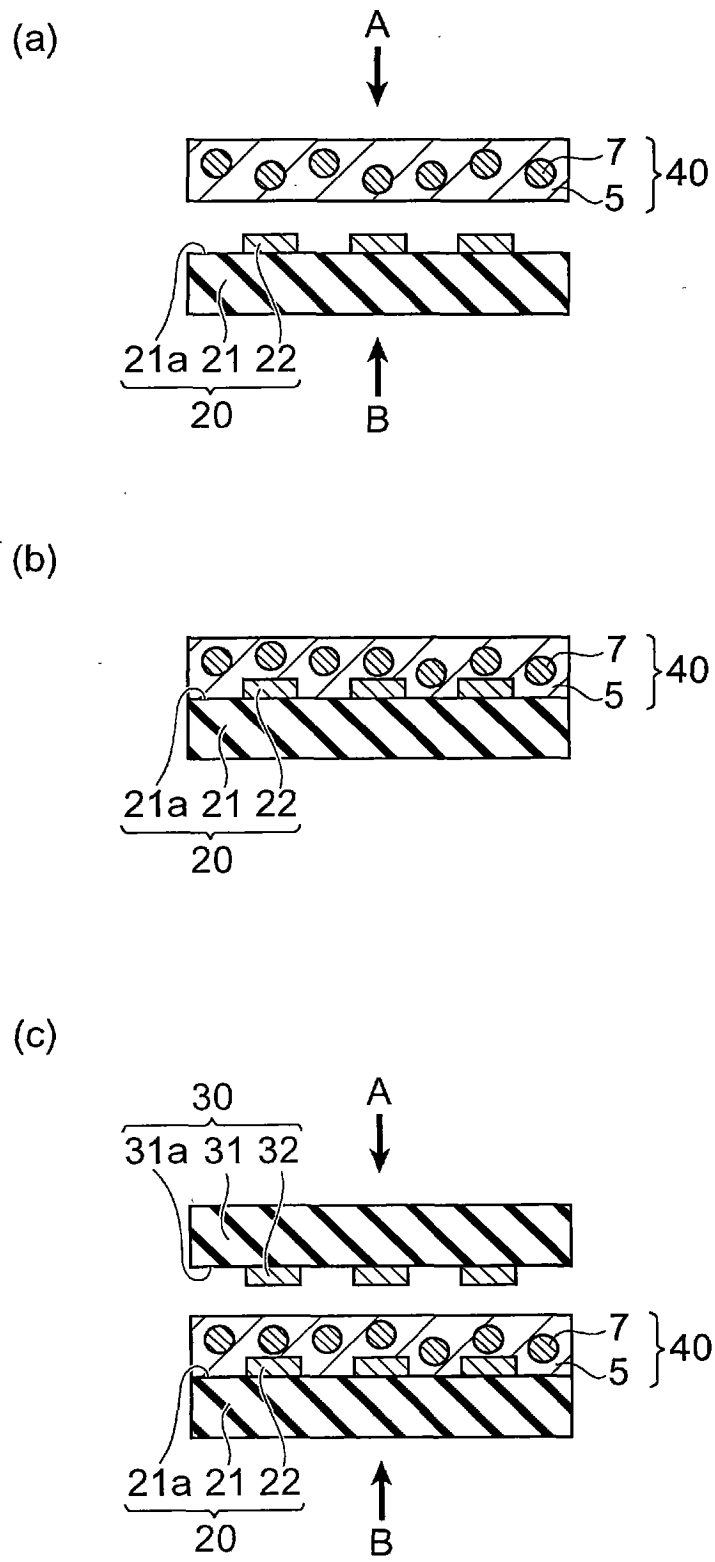


图 2

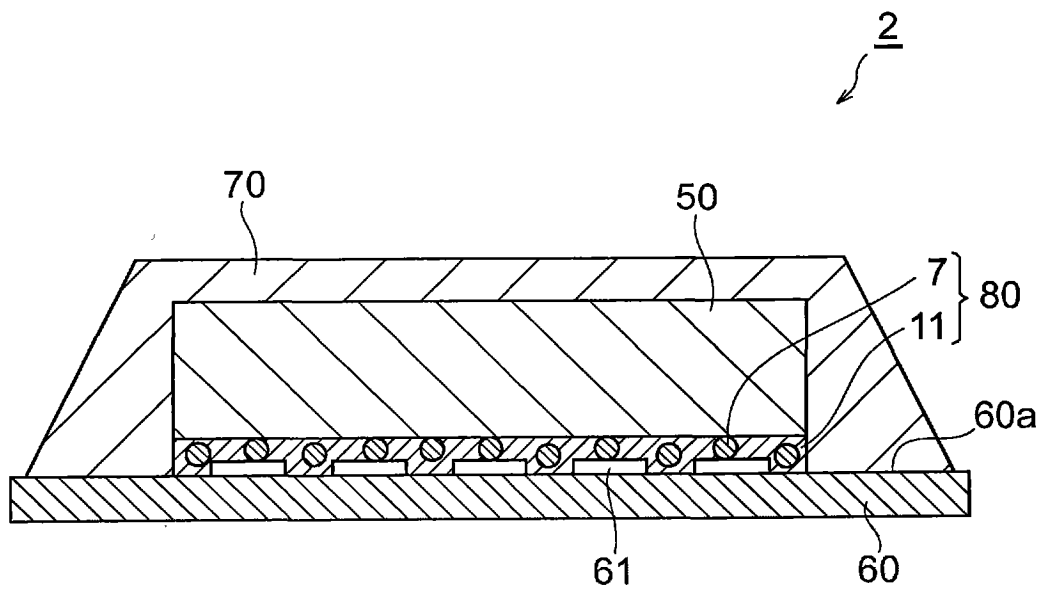


图 3