

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5534745号
(P5534745)

(45) 発行日 平成26年7月2日 (2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日 (2014.5.9)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 B 5/00 (2006.01)	HO 1 B 5/00 C
HO 1 B 5/16 (2006.01)	HO 1 B 5/16
B 2 2 F 1/02 (2006.01)	B 2 2 F 1/02 A
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 L
HO 1 R 11/01 (2006.01)	HO 1 R 11/01 5 O 1 E
請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-187429 (P2009-187429)	(73) 特許権者	000002174
(22) 出願日	平成21年8月12日 (2009.8.12)		積水化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2011-40301 (P2011-40301A)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(43) 公開日	平成23年2月24日 (2011.2.24)	(74) 代理人	110000914
審査請求日	平成24年3月9日 (2012.3.9)		特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	佐々木 拓
			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		審査官	石井 徹
		(56) 参考文献	国際公開第2009/008383 (W O, A 1)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 導電性微粒子、異方性導電材料、及び、接続構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材微粒子の表面に、導電層及び錫又は錫と他の金属との合金からなる低融点金属層が順次形成されている導電性微粒子であって、
前記低融点金属層は、前記導電層側に置換めっきによって形成された、錫又は錫と他の金属との合金からなる密着層を有し、
150℃で300時間加熱した後における導電層と低融点金属層との間の、
導電層を構成する金属と低融点金属層を構成する金属との間に形成される金属間化合物からなる金属間拡散層の厚みが、導電層の厚みと低融点金属層の厚みとの合計に対して1～20%である
ことを特徴とする導電性微粒子。

【請求項2】

導電層は、銅からなることを特徴とする請求項1記載の導電性微粒子。

【請求項3】

基材微粒子は、樹脂微粒子であることを特徴とする請求項1又は2記載の導電性微粒子。

【請求項4】

基材微粒子は、銅微粒子であることを特徴とする請求項1又は2記載の導電性微粒子。

【請求項5】

請求項1、2、3又は4記載の導電性微粒子がバインダー樹脂に分散されてなることを特徴とする異方性導電材料。

【請求項6】

請求項1、2、3或いは4記載の導電性微粒子、又は、請求項5記載の異方性導電材料を用いてなることを特徴とする接続構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電層と低融点金属層との界面において破壊が生じにくく、高い接続信頼性を実現することが可能な導電性微粒子、該導電性微粒子を用いてなる異方性導電材料、及び、接続構造体に関する。

【背景技術】

10

【0002】

従来、電子回路基板において、ICやLSIは、電極をプリント基板にハンダ付けすることによって接続されていた。しかし、ハンダ付けでは、プリント基板と、ICやLSIとを効率的に接続することはできなかった。また、ハンダ付けでは、ICやLSIの実装密度を向上させることが困難であった。

これを解決するためにハンダを球状にした、いわゆる「ハンダボール」でICやLSIを基板に接続するBGA（ボールグリッドアレイ）が開発された。この技術によれば、チップ又は基板上に実装されたハンダボールを高温で溶融し基板とチップとを接続することで高生産性、高接続信頼性を両立した電子回路を構成することができる。

【0003】

20

しかし、近年、基板の多層化が進み、多層基板は使用環境の影響を受けやすいことから、基板に歪みや伸縮が発生し、基板間の接続部に断線が発生するという問題があった。

【0004】

このような問題に対し、特許文献1には、樹脂微粒子の表面に、導電性の高い金属が含まれる金属層（導電層）が形成され、さらに、金属層の表面に、錫等の金属からなる低融点金属層（ハンダ層）が形成された導電性微粒子が開示されている。このような導電性微粒子を用いれば、柔軟な樹脂微粒子が導電性微粒子に加わる応力を緩和でき、かつ、最表面に低融点金属層を形成することにより、電極間を容易に導電接続することができる。

【0005】

しかしながら、電解めっき等の方法によって金属層の表面に低融点金属層を形成した場合は、実装を行う際の加熱によって、金属層と低融点金属層との界面において割れ等の破壊が生じやすくなり、これに起因して得られる接続構造体等の接続信頼性が大幅に損なわれるという問題があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-220691号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

40

本発明は、導電層と低融点金属層との界面において破壊が生じにくく、高い接続信頼性を実現することが可能な導電性微粒子、該導電性微粒子を用いてなる異方性導電材料、及び、接続構造体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】

【0008】

本発明は、基材微粒子の表面に、導電層及び低融点金属層が順次形成されている導電性微粒子であって、150℃で300時間加熱した後における導電層と低融点金属層との間の金属間拡散層の厚みが、導電層の厚みと低融点金属層の厚みとの合計に対して20%以下である導電性微粒子である。

以下に本発明を詳述する。

50

【0009】

本発明は、鋭意検討した結果、電極間の導電接続において、金属層（導電層）と低融点金属層との界面に破壊が生じる要因として、導電層を構成する金属と低融点金属層を構成する金属との間に形成される金属間化合物からなる層（金属間拡散層）が関係していることを見出した。即ち、脆弱な金属間拡散層が形成されることで、外力に対して金属間拡散層が起点となって界面の破壊が発生することを見出した。

そして、本発明者らは更に鋭意検討した結果、150℃で300時間加熱した後における導電層と低融点金属層との間の金属間拡散層の厚みを導電層の厚みと低融点金属層の厚みとの合計に対して20%以下とした場合に、導電層と低融点金属層との界面での破壊を抑制して、接続信頼性を大幅に改善できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【0010】

本発明の導電性微粒子は、基材微粒子の表面に、導電層及び低融点金属層が順次形成されている導電性微粒子であって、150℃で300時間加熱した後における導電層と低融点金属層との間の金属間拡散層の厚みが、導電層の厚みと低融点金属層の厚みとの合計に対して20%以下である。

【0011】

上記基材微粒子は特に限定されず、例えば、樹脂微粒子、無機微粒子、有機無機ハイブリッド微粒子、金属微粒子等が挙げられる。上記基材微粒子としては、特に樹脂微粒子が好ましい。

【0012】

上記樹脂微粒子は特に限定されず、例えば、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等で構成される樹脂微粒子が挙げられる。

20

上記ポリオレフィン樹脂は特に限定されず、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイソブチレン樹脂、ポリブタジエン樹脂等が挙げられる。上記アクリル樹脂は特に限定されず、例えば、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリメチルアクリレート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

30

【0013】

上記樹脂微粒子を作製する方法は特に限定されず、例えば、重合法による方法、高分子保護剤を用いる方法、界面活性剤を用いる方法等が挙げられる。

上記重合法は特に限定されず、乳化重合、懸濁重合、シード重合、分散重合、分散シード重合等の重合法が挙げられる。

【0014】

上記無機微粒子は特に限定されず、例えば、シリカ、アルミナ等の金属酸化物で構成される微粒子が挙げられる。上記有機無機ハイブリッド微粒子は特に限定されず、例えば、オルガノシロキサン骨格の中にアクリルポリマーを含有するハイブリッド微粒子が挙げられる。

40

上記金属微粒子は特に限定されず、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄、金、銀等の金属からなる微粒子が挙げられる。なかでも、銅微粒子が好ましい。上記銅微粒子は、実質的に銅金属のみで形成された銅微粒子であってもよく、銅金属を含有する銅微粒子であってもよい。なお、上記基材微粒子が銅微粒子である場合は、後述する導電層を形成しなくてもよい。

【0015】

上記基材微粒子が樹脂微粒子である場合、上記樹脂微粒子の10%K値の好ましい下限は1000MPa、好ましい上限は15000MPaである。上記10%K値が1000MPa未満であると、樹脂微粒子を圧縮変形させると、樹脂微粒子が破壊されることがある。上記10%K値が15000MPaを超えると、導電性微粒子が電極を傷つけることが

50

ある。上記10%K値のより好ましい下限は2000MPa、より好ましい上限は1000MPaである。

【0016】

なお、上記10%K値は、微小圧縮試験器（例えば、島津製作所社製「PCT-200」）を用い、樹脂微粒子を直径50μmのダイヤモンド製円柱の平滑圧子端面で、圧縮速度2.6mN/秒、最大試験荷重10gの条件下で圧縮した場合の圧縮変位（mm）を測定し、下記式により求めることができる。

$$K \text{ 値 } (N/mm^2) = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

F：樹脂微粒子の10%圧縮変形における荷重値（N）

S：樹脂微粒子の10%圧縮変形における圧縮変位（mm）

R：樹脂微粒子の半径（mm）

10

【0017】

上記基材微粒子の平均粒子径は特に限定されないが、好ましい下限は1μm、好ましい上限は2000μmである。上記基材微粒子の平均粒子径が1μm未満であると、基材微粒子が凝集しやすく、凝集した基材微粒子の表面に低融点金属層を形成した導電性微粒子を用いると、隣接する電極間を短絡させることがある。上記基材微粒子の平均粒子径が2000μmを超えると、回路基板等の電極間の接続に適した範囲を超えることがある。上記基材微粒子の平均粒子径のより好ましい下限は3μm、より好ましい上限は1000μmである。

なお、上記基材微粒子の平均粒子径は、光学顕微鏡又は電子顕微鏡を用いて無作為に選んだ50個の基材微粒子の粒子径を測定し、測定した粒子径を算術平均することにより求めることができる。

20

【0018】

上記基材微粒子の平均粒子径の変動係数は特に限定されないが、10%以下であることが好ましい。上記変動係数が10%を超えると、導電性微粒子の接続信頼性が低下することがある。なお、上記変動係数とは、粒子径分布から得られる標準偏差を平均粒子径で除して得られる値を百分率（%）で示した数値である。

【0019】

上記基材微粒子の形状は、対向する電極の間隔を維持できる形状であれば特に限定されないが、真球形状であることが好ましい。また、上記基材微粒子の表面は平滑であってもよいし、突起を有していてもよい。

30

【0020】

本発明の導電性微粒子は、上記基材微粒子の表面に、導電層が形成されている。上記導電層は、下地金属層としての役割を有する。

上記導電層を形成する金属は特に限定されず、例えば、金、銀、銅、亜鉛、鉄、鉛、錫、アルミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、クロム、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、カドミウム等が挙げられる。なかでも、導電性に優れることから、上記導電層を形成する金属は、金、銅又はニッケルであることが好ましい。

【0021】

上記基材微粒子の表面に、上記導電層を形成させる方法は特に限定されず、例えば、無電解メッキ法、電解メッキ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンスパッタリング法等が挙げられる。

40

【0022】

上記導電層の厚さは特に限定されないが、好ましい下限は0.1μm、好ましい上限は100μmである。上記導電層の厚さが0.1μm未満であると、導電性が十分に得られないことがある。上記導電層の厚さが100μmを超えると、導電性微粒子の柔軟性が低下することがある。上記導電層の厚さのより好ましい下限は0.2μm、より好ましい上限は50μmである。

なお、上記導電層の厚さは、無作為に選んだ10個の導電性微粒子の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察して測定し、これらを算術平均した厚さである。

50

【0023】

本発明の導電性微粒子は、低融点金属を有する。上記低融点金属層は、リフロー工程により溶融して電極に接合し、電極間を導通させる役割を有する。

【0024】

上記低融点金属層を構成する低融点金属は特に限定されないが、錫、又は錫を含有する合金であることが好ましい。上記合金は、錫－銀合金、錫－銅合金、錫－銀－銅合金、錫－ビスマス合金、錫－亜鉛合金等が挙げられる。

なかでも、各電極材料に対し濡れ性が優れることから、低融点金属は、錫、錫－銀合金、錫－銀－銅合金が好適である。

【0025】

更に、上記低融点金属層と電極との接合強度を向上させるために、上記低融点金属層に、ニッケル、銅、アンチモン、アルミニウム、亜鉛、鉄、金、チタン、リン、ゲルマニウム、テルル、コバルト、ビスマス、マンガン、クロム、モリブデン、パラジウム等の金属を含有させてもよい。なかでも、上記低融点金属層と電極との接合強度を向上させる効果に優れていることから、上記低融点金属層に、ニッケル、銅、アンチモン、アルミニウム、亜鉛を含有させることが好適である。

上記低融点金属層中に含有される金属の合計に占める上記金属の含有量は特に限定されないが、好ましい下限は0.0001重量%、好ましい上限は1重量%である。上記低融点金属層中に含有される金属の合計に占める上記金属の含有量が、0.0001～1重量%の範囲内であることにより、上記低融点金属層と電極との接合強度をより向上させることができる。

【0026】

上記低融点金属層における上記錫の含有量は、40重量%以上であることが好ましい。上記含有量が40重量%未満であると、本発明の効果が十分に得られず、実装不良を招くことがある。なお、上記低融点金属層における錫の含有量とは、低融点金属層に含有される元素の合計に占める錫の割合を意味し、上記低融点金属層の錫含有量は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（堀場製作所社製「ICP-AES」）、蛍光X線分析装置（島津製作所社製「EDX-800HS」）等を用いて測定することができる。

【0027】

上記低融点金属層の厚さは特に限定されないが、好ましい下限は0.1μm、好ましい上限は200μmである。上記低融点金属層の厚さが0.1μm未満であると、リフローして溶融させても十分に電極に接合できないことがあり、上記低融点金属層の厚さが200μmを超えると、上記低融点金属層を形成する際に凝集が生じやすく、凝集した導電性微粒子は隣接電極間の短絡を引き起こすことがある。上記低融点金属層の厚さのより好ましい下限は0.2μm、より好ましい上限は50μmである。

なお、上記低融点金属層の厚さは、無作為に選んだ10個の導電性微粒子の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察して測定し、測定値を算術平均した厚さである。

【0028】

上記低融点金属層は、上記導電層側に密着層を有する構成であってもよい。

上記密着層は、置換めっきによって形成されていることが好ましい。これにより、導電層と低融点金属層との密着性が大幅に向上するため、一次実装後に導電層が露出すること起因する接合不良の発生を効果的に防止できる。

【0029】

上記密着層を形成する金属は、錫が好ましいが、錫以外の元素を含有してもよく、錫と他の金属との合金としてもよい。上記合金は特に限定されず、例えば、錫－銅合金、錫－銀合金、錫－ビスマス合金、錫－亜鉛合金、錫－インジウム合金等が挙げられる。

【0030】

上記置換めっきとは、金属塩溶液を含有するめっき液に被めっき物を浸漬し、被めっき物の素地金属と置換めっき液中の金属イオンとのイオン化傾向の差を利用して素地金属に金属イオンを析出させる方法である。例えば、イオン化傾向の小さい金属イオンを含有する

10

20

30

40

50

めっき液に、イオン化傾向の大きい金属からなる導電層が形成された基材微粒子を浸漬させることで、イオン化傾向の大きい金属を溶解させ、イオン化傾向の小さい金属からなる密着層を形成することができる。

なお、上記置換めっきは、金属イオンを含有するめっき液中で被めっき物の素地金属を陰極として通電し、表面に金属被膜を析出させる電気めっきとは異なるめっき方法であり、また、還元補助剤を加えることで、めっき液中の金属イオンを化学的に還元析出させ、素地金属表面に金属被膜を形成する無電解還元めっきとも異なるめっき方法である。

【0031】

上記置換めっき工程において使用する置換めっき液については、金属イオンを含有するものであれば特に限定されず、例えば、錫イオンや銀イオン等を含有するもの等が挙げられる。また、金属イオンの濃度は、導電層の材質に応じて適宜変更することが好ましい。

10

また、上記置換めっき液には、素地金属の電位を下げ、素地金属よりイオン化傾向が高いめっき液中の金属イオンでも析出が可能となることを目的として、各種の酸や錯化剤、その他添加剤を加えてもよい。更に、上記金属イオンの対イオンとして、硫酸イオン、硝酸イオン、ハロゲン化物イオン等の各種対イオンを含有していてもよい。

【0032】

本発明の導電性微粒子は、150℃で300時間加熱した後における導電層と低融点金属層との間の金属間拡散層の厚みの上限が、導電層の厚みと低融点金属層の厚みとの合計に対して20%である。このことは、導電性微粒子の作製時に導電層を構成する金属と低融点金属層を構成する金属との原子単位での接触が極めて少ないことを意味する。これにより、金属間拡散層の形成を抑制し、界面の破壊を防止して、接続信頼性の高い導電性微粒子とすることができる。

20

上記金属間拡散層の厚みが、導電層の厚みと低融点金属層の厚みとの合計に対して20%を超えると、金属間拡散層を起点とした界面の破壊が生じる。上記金属間拡散層の厚みの好ましい下限は導電層の厚みと低融点金属層の厚みとの合計の1%、好ましい上限は導電層の厚みと低融点金属層の厚みとの合計の16.7%である。

なお、本発明において「金属間拡散層」とは、導電層を構成する金属元素と、低融点金属層を構成する金属元素とが結合した「金属間化合物」からなる層のことをいう。また、上記金属間拡散層の厚みは、走査電子顕微鏡（FE-SEM、堀場製作所社製）を用いて電子顕微鏡写真撮影と元素線分析とを行い、その結果を用いて測定することができる。

30

【0033】

本発明の導電性微粒子の製造方法は、上述のような金属間拡散層が得られる方法であれば特に限定されないが、例えば、基材微粒子の表面に無電解めっき法等により銅を含有する導電層を形成する工程と、上記導電層上に、錫又は錫と他の金属との合金からなる低融点金属層を形成する工程を有する方法が好ましい。

また、上記導電層上に置換めっきにより錫等を含有する密着層を形成する工程を行った後、更に、錫又は錫と他の金属との合金からなる層を形成することにより、低融点金属層を形成してもよい。

【0034】

本発明の導電性微粒子を製造する方法において、上記銅等の金属を含有する導電層を形成する工程には、従来公知の方法を用いることができる。また、密着層を形成する工程としては、上述した方法を用いることができる。

40

【0035】

上記低融点金属層を形成する工程としては特に限定されないが、導電層が形成された基材微粒子に、錫又は錫と他の金属との合金を含有する低融点金属微粒子を接触させ、せん断圧縮によって低融点金属微粒子を溶融させることにより、低融点金属層を形成する工程を有する方法（乾式被覆法）を用いた場合、本発明の導電性微粒子は、特に優れた効果を発揮することができる。

【0036】

上記乾式被覆法では、例えば、シータコンポーザ（徳寿工作所社製）を用いる方法等が挙

50

げられる。上記シータコンポーザは、楕円形のキャビティを備えるベッセルと、キャビティ内でこのベッセルと同一軸上において別個に回転されるローターとを備えており、混合に際しては、ベッセルとローターとを逆回転させることにより、キャビティの短径とローターの長径とが一致する付近の間隙内で、せん断圧縮力を作用することができる。このせん断圧縮によって低融点金属微粒子を溶融軟化させ、低融点金属微粒子を基材微粒子に付着させることを繰り返すことにより、基材微粒子の導電層の表面に低融点金属層が形成された導電性微粒子を製造することができる。

【0037】

上記低融点金属層を形成するとき用いる低融点金属微粒子の平均粒子径は特に限定されないが、好ましい下限は $0.1\ \mu\text{m}$ 、好ましい上限は $100\ \mu\text{m}$ である。上記低融点金属微粒子の平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満であると、低融点金属微粒子が凝集しやすくなるため、低融点金属層を形成することが困難となることがある。上記低融点金属微粒子の平均粒子径が $100\ \mu\text{m}$ を超えると、せん断圧縮時に溶融軟化しきらず、低融点金属層を形成することが困難となるときがある。なお、上記低融点金属微粒子の平均粒子径は、光学顕微鏡又は電子顕微鏡を用いて無作為に選んだ50個の低融点金属微粒子の粒子径を測定し、測定した粒子径を算術平均することにより求めることができる。

また、上記低融点金属微粒子の平均粒子径は、上記基材微粒子の平均粒子径の $1/10$ 以下であることが好ましい。上記低融点金属微粒子の平均粒子径が、上記基材微粒子の平均粒子径の $1/10$ を超えると、せん断圧縮時に上記低融点金属微粒子を上記基材微粒子の導電層に付着、皮膜化させることができないことがある。

【0038】

本発明の導電性微粒子をバインダー樹脂に分散させることにより異方性導電材料を製造することができる。このような異方性導電材料もまた、本発明の1つである。

【0039】

本発明の異方性導電材料として、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等が挙げられる。

【0040】

上記バインダー樹脂は特に限定されないが、絶縁性の樹脂が用いられ、例えば、ビニル樹脂、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、熱可塑性ブロック共重合体、エラストマー等が挙げられる。

上記ビニル樹脂は特に限定されないが、例えば、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂等が挙げられる。

上記熱可塑性樹脂は特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂等が挙げられる。

上記硬化性樹脂は特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。なお、上記硬化性樹脂は、常温硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂、湿気硬化型樹脂であってもよい。上記硬化性樹脂は硬化剤と併用してもよい。

上記熱可塑性ブロック共重合体は特に限定されないが、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素添加物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の水素添加物等が挙げられる。

上記エラストマーは特に限定されないが、例えば、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-スチレンブロック共重合ゴム等が挙げられる。

これらの樹脂は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0041】

本発明の異方性導電材料は、本発明の導電性微粒子、及び、上記バインダー樹脂の他に、本発明の課題達成を阻害しない範囲で、例えば、増量剤、可塑剤、粘接着性向上剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、難燃剤、有機溶媒等を含有してもよい。

【0042】

本発明の異方性導電材料の製造方法は特に限定されず、例えば、上記バインダー樹脂に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して分散させ、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電接着剤等を製造する方法が挙げられる。また、上記バインダー樹脂に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に分散させるか、又は、加熱溶解させて、離型紙や離型フィルム等の離型材の離型処理面に所定のフィルム厚さとなるように塗工し、例えば、異方性導電フィルム、異方性導電シート等を製造する方法も挙げられる。また、上記バインダー樹脂と、本発明の導電性微粒子とを混合することなく、別々に用いて異方性導電材料としてもよい。

【0043】

本発明の導電性微粒子又は本発明の異方性導電材料を用いてなる接続構造体もまた、本発明の1つである。

【0044】

本発明の接続構造体は、一对の回路基板間に、本発明の導電性微粒子又は本発明の異方性導電材料を充填することにより、一对の回路基板間を接続させた導電接続構造体である。

【発明の効果】

【0045】

本発明によれば、導電層と低融点金属層との界面において破壊が生じにくく、高い接続信頼性を実現することが可能な導電性微粒子、該導電性微粒子を用いてなる異方性導電材料、及び、接続構造体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】実施例1で得られた導電性微粒子の加熱前における断面を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1で得られた導電性微粒子の加熱後における断面を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図3】比較例1で得られた導電性微粒子の加熱前における断面を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図4】比較例1で得られた導電性微粒子の加熱後における断面を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例1で得られた導電性微粒子の加熱前における元素線分析測定結果を示すチャートである。

【図6】実施例1で得られた導電性微粒子の加熱後における元素線分析測定結果を示すチャートである。

【図7】比較例1で得られた導電性微粒子の加熱前における元素線分析測定結果を示すチャートである。

【図8】比較例1で得られた導電性微粒子の加熱後における元素線分析測定結果を示すチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0047】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0048】

(実施例1)

テトラメチロールメタンテトラアクリレートとジビニルベンゼンとの共重合体からなる樹脂微粒子（平均粒子径 $240\mu\text{m}$ ）の表面に、電気めっきにより厚さ $10\mu\text{m}$ の銅層を形成し、基材微粒子を得た。

次いで、得られた銅層形成基材微粒子 90g に対して、下記組成の錫めっき液（めっき液温 20°C ） 500g を用いて置換めっきを行い、銅層形成樹脂微粒子の表面に厚さ $0.5\mu\text{m}$ の錫層を形成した。

【0049】

(錫めっき液組成)

硫酸錫	15 g
メタンスルホン酸	75 g
チオ尿素	45 g
水	365 g

【0050】

次いで、銅層及び錫層を形成した樹脂微粒子と、錫96.5銀3.5合金微粒子（粒子径分布5～15 μ m）165gとをシータコンポーザ（徳寿工作所社製）に投入して混合した。これにより、錫96.5銀3.5合金微粒子を銅層及び錫層を形成した樹脂微粒子に付着、皮膜化させて、厚さ25 μ mの錫96.5銀3.5合金層を形成し、導電性微粒子を得た。なお、シータコンポーザを用いて混合する際には、回転容器（ベッセル）を35rpm、回転翼（ローター）を3500rpmで逆回転させ、せん断圧縮力が作用するようにした。混合時間は300分間とした。

10

【0051】

(実施例2)

実施例1において、樹脂微粒子（平均粒子径240 μ m）に代えて、銅微粒子（平均粒子径260 μ m）を用い、銅層を形成しなかった以外は実施例1と同様にして導電性微粒子を作製した。

20

【0052】

(実施例3)

実施例1において、錫96.5銀3.5合金微粒子（粒子径分布5～15 μ m）に代えて、錫96.5銀3.0銅0.5合金微粒子（粒子径分布5～15 μ m）を用いた以外は実施例1と同様にして導電性微粒子を作製した。

【0053】

(実施例4)

実施例1において、錫96.5銀3.5合金微粒子（粒子径分布5～15 μ m）に代えて、錫42.0ビスマス58.0合金微粒子（粒子径分布5～15 μ m）を用いた以外は実施例1と同様にして導電性微粒子を作製した。

30

【0054】

(比較例1)

実施例1と同様の方法で、テトラメチロールメタンテトラアクリレートとジビニルベンゼンとの共重合体からなる樹脂微粒子（平均粒子径240 μ m）の表面に、銅層及び錫層を形成した。

次いで、得られた銅層及び錫層を形成した樹脂微粒子の表面に電気めっきにより厚さ25 μ mの錫96.5銀3.5合金層を形成し、導電性微粒子を得た。

【0055】

<評価>

実施例及び比較例で得られた導電性微粒子について、以下の評価を行った。結果を表1に示した。

40

【0056】

(1) 金属間拡散層厚み測定

得られた導電性微粒子について、走査電子顕微鏡（FE-SEM、堀場製作所社製）を用いて、150℃で300時間加熱する前後における導電性微粒子の厚み方向の切断面の電子顕微鏡写真を撮影し、同時に元素線分析を行った。次いで、導電性微粒子の厚み方向の直線上における銅元素及び錫元素の混在する長さから金属間拡散層の厚みを測定した。同様の厚み測定を10回行い、厚みの平均値を求めることにより、金属間拡散層の厚みを決定した。また、銅層、錫層及び合金層の厚みの合計に対する金属間拡散層の厚みの膜厚比を表1に示した。

なお、実施例1で得られた導電性微粒子の加熱前における電子顕微鏡写真を図1、加熱後

50

における電子顕微鏡写真を図2、比較例1で得られた導電性微粒子の加熱前における電子顕微鏡写真を図3、加熱後における電子顕微鏡写真を図4に示した。

また、実施例1で得られた導電性微粒子の加熱前における元素線分析の結果を図5、加熱後における元素線分析の結果を図6、比較例1で得られた導電性微粒子の加熱前における元素線分析の結果を図7、加熱後における元素線分析の結果を図8に示した。

【0057】

(2) 信頼性評価

得られた導電性微粒子を150℃で300時間加熱した後、銅電極を有するシリコンチップ上に112個搭載し、270℃に設定したリフロー炉に投入し溶融させた。次いで導電性微粒子を実装したシリコンチップを、銅電極を有する基板上に搭載し、270℃に設定したリフロー炉に投入し溶融させることで接続構造体を得た。

得られた接続構造体の落下強度試験をJEDEC規格JESD22-B111に従って行った。接続構造体の断線が確認されるまで落下を行い、断線が起こるまでの落下回数を求めた。落下回数が150回を超えても断線しない場合を○、150回以下で断線する場合を×と評価した。

【0058】

【表1】

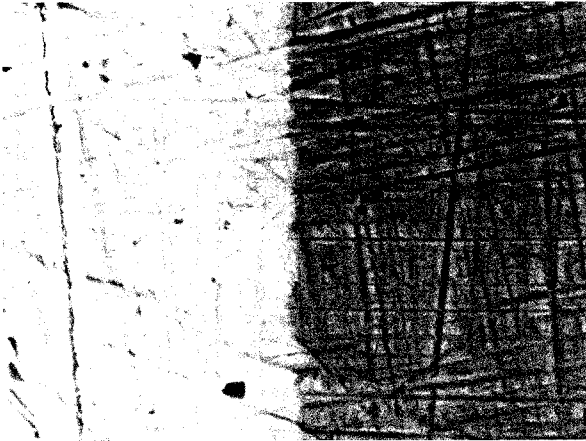
	加熱試験前の 金属間拡散層	加熱試験後の金属間拡散層		信頼性評価結果
	膜厚	膜厚	膜厚比	
実施例1	0.56μm	5.61μm	15.80%	○
実施例2	0.59μm	5.21μm	14.68%	○
実施例3	0.51μm	4.65μm	13.10%	○
実施例4	0.52μm	3.03μm	8.54%	○
比較例1	0.75μm	12.01μm	33.83%	×

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明によれば、導電層と低融点金属層との界面において破壊が生じにくく、高い接続信頼性を実現することが可能な導電性微粒子、該導電性微粒子を用いてなる異方性導電材料、及び、接続構造体を提供することができる。

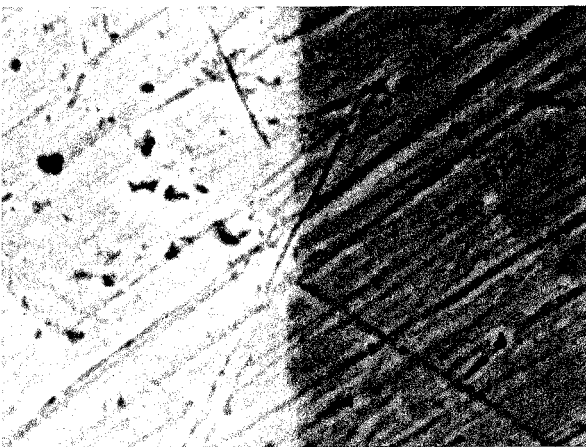
【図 1】



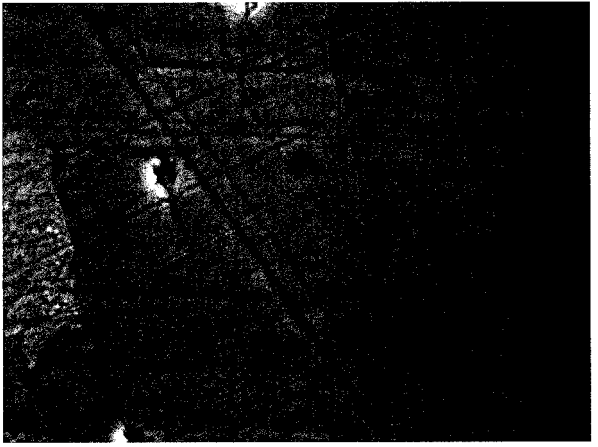
【図 2】



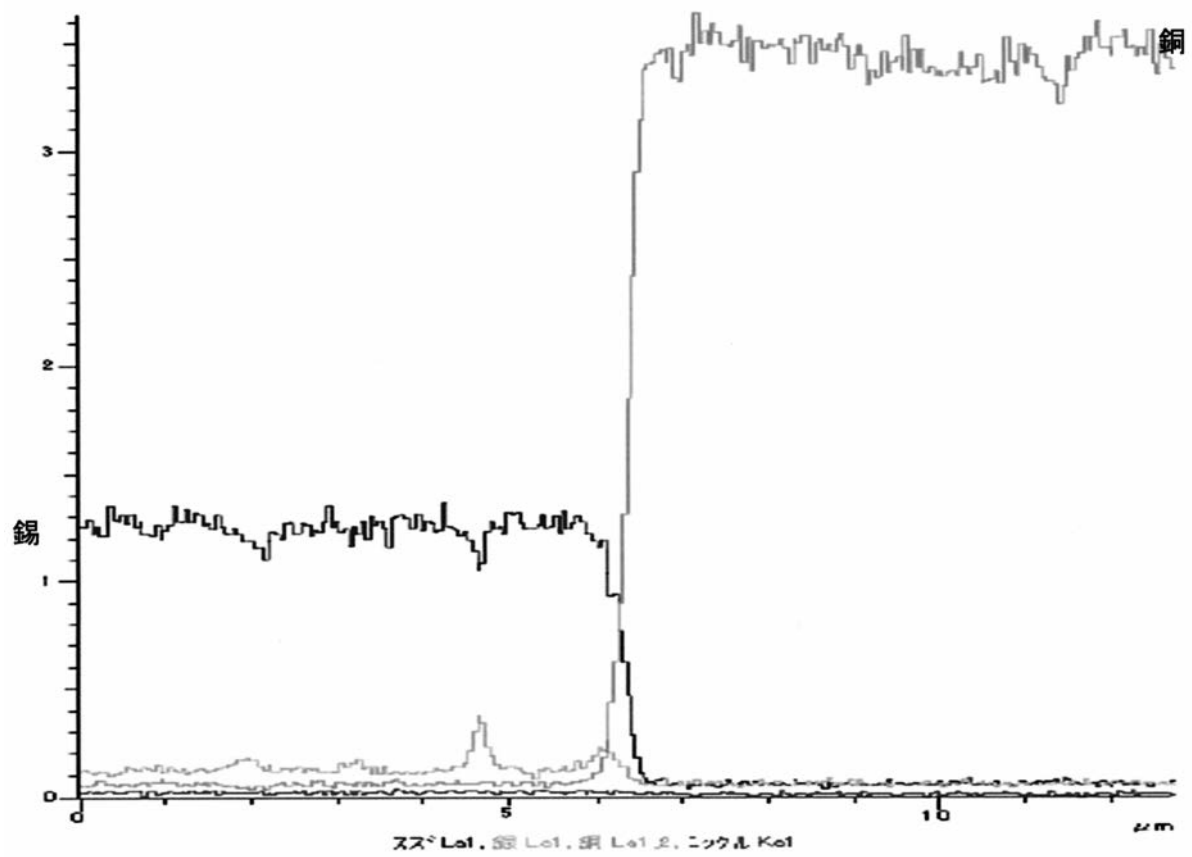
【図 3】



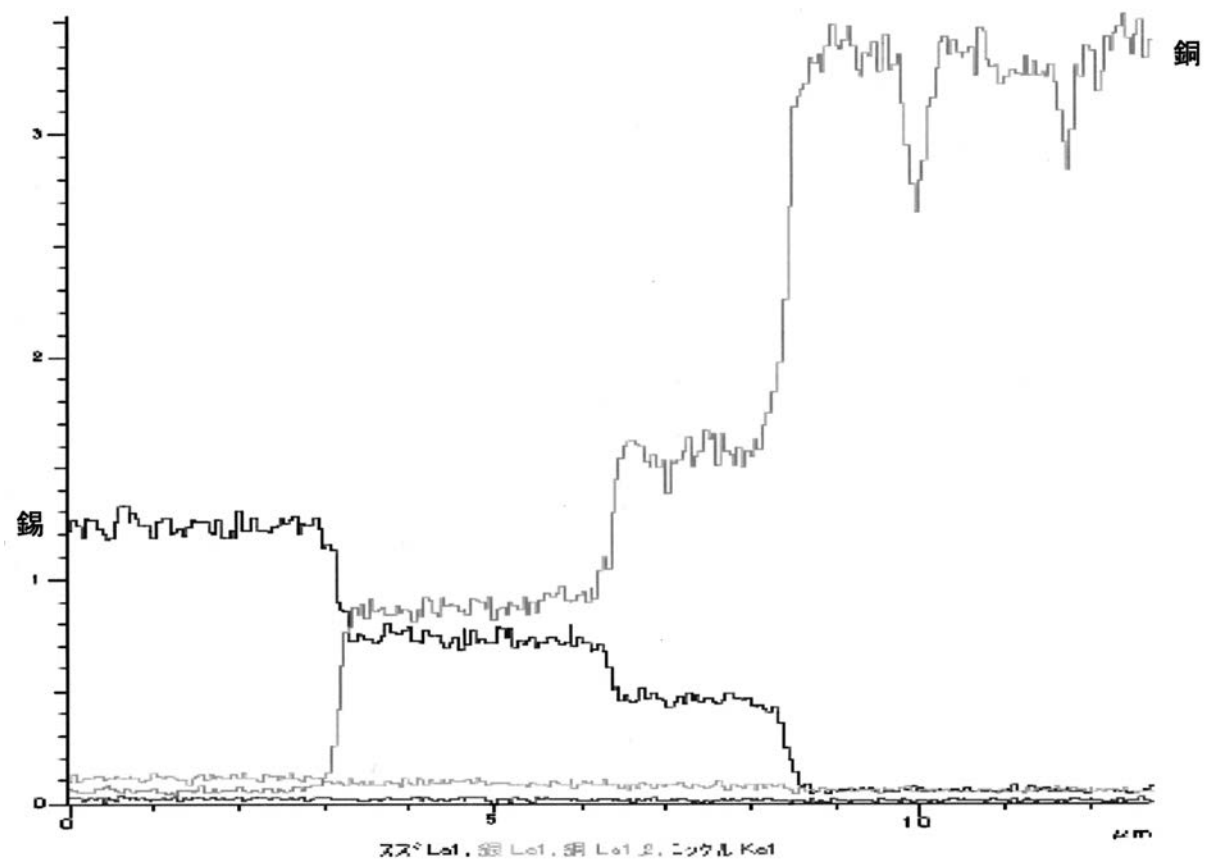
【図 4】



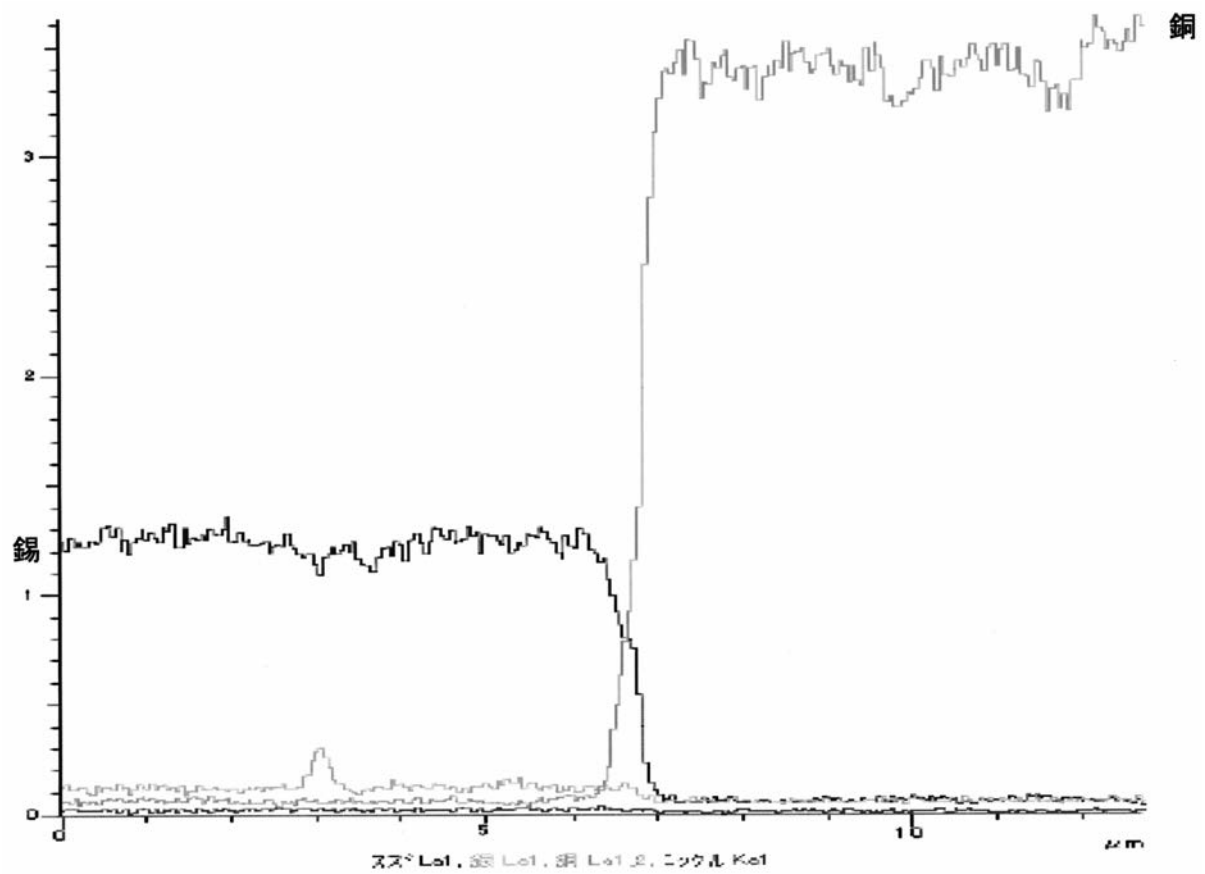
【図 5】



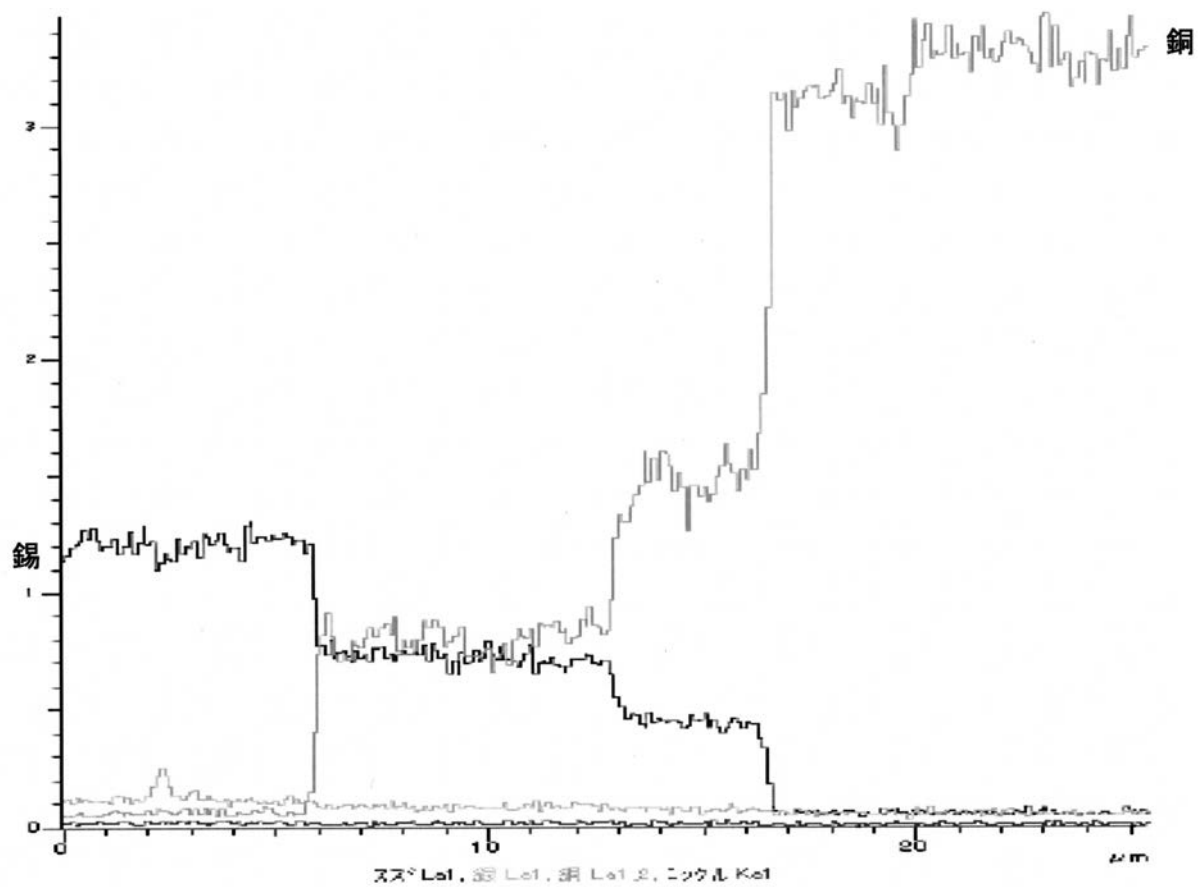
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 2 3 C</i>	<i>28/02</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 R	11/01	5 0 1 C
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 2 3 C	28/02	
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 B	1/00	C
			H 0 1 B	1/22	A

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

H 0 1 B	5 / 0 0
B 2 2 F	1 / 0 0
B 2 2 F	1 / 0 2
C 2 3 C	2 8 / 0 2
H 0 1 B	1 / 0 0
H 0 1 B	1 / 2 2
H 0 1 B	5 / 1 6
H 0 1 R	1 1 / 0 1