

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/152943 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/00 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01) H01R 4/04 (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01) H05K 3/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059272
- (22) 国際出願日: 2016年3月23日(23.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-059415 2015年3月23日(23.03.2015) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社(DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 熊倉 博之(KUMAKURA Hiroyuki); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 阿部 英樹, 外(ABE, Hideki et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2-18 虎ノ門興業ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

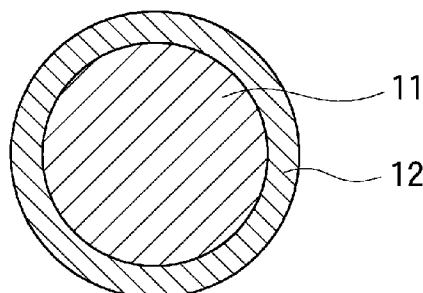
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CONDUCTIVE PARTICLES, ANISOTROPIC CONDUCTIVE ADHESIVE, AND CONNECTION STRUCTURE

(54) 発明の名称: 導電性粒子、異方性導電接着剤及び接続構造体

10



(57) Abstract: The present invention provides conductive particles, an anisotropic conductive adhesive, and a connection structure which are capable of achieving low connection resistance, and high connection reliability, even when used on wiring of aluminium or the like on which a surface oxide film is readily formed. The present invention provides conductive particles 10 obtained by forming metal layers 12 on the surfaces of particles 11 to have a film formed thereon. The Vickers hardness (Hv) of each of the metal layers 12 is at least 35, but not more than 400. The thickness of each of the metal layers 12 is at least 5 nm, but not more than 250 nm.

(57) 要約: 本発明は、アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い配線に用いた場合でも、接続抵抗が低く、高い接続信頼性を得ることができる導電性粒子、異方性導電接着剤及び接続構造体を提供する。本発明は、成膜対象粒子11の表面に金属層12が形成された導電性粒子10である。金属層12のビッカース硬さ(Hv)は35以上400以下であり、金属層12の厚さは5nm以上250nm以下である。

WO 2016/152943 A1

明 細 書

発明の名称：導電性粒子、異方性導電接着剤及び接続構造体

技術分野

[0001] 本発明は、導電性粒子、導電性粒子を用いた異方性導電接着剤、異方性導電接着剤により接続された接続構造体に関する。

背景技術

[0002] 多数の電極を有する電子部品を、基板等に接続するための接続材料として、異方性導電接着剤（ＡＣＡ：anisotropic conductive adhesive）が使用されている。異方性導電接着剤（ＡＣＡ）は、プリント配線基板、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ：Liquid Crystal Display）用ガラス基板、フレキシブルプリント基板等の基板や、ＩＣ、ＬＳＩ等の半導体素子やパッケージ等の被接続部材を接続する際、相対する電極同士の導通状態を保ち、隣接する電極同士の絶縁を保つように電氣的接続と機械的固着を行う接続材料である。

[0003] 異方性導電接着剤（ＡＣＡ）に配合される導電性粒子については、接続信頼性の向上及び接続箇所の低抵抗化の観点から、様々な粒子が提案され、使用されている。例えば、錫（Ｓｎ）、鉛（Ｐｂ）、銀（Ａｇ）、アルミニウム（Ａｌ）、ニッケル（Ｎｉ）等の金属粒子やはんだ合金粒子、ガラス、セラミックス等の無機微粒子や熱硬化性樹脂等の樹脂粒子に金属薄膜を被覆した粒子が開示されている。特に、はんだ接合により高信頼性が得られやすいことから、はんだ合金粒子を用いた異方性導電接着剤（ＡＣＡ）の検討が多くなされている。

[0004] 例えば、特許文献１には、錫（Ｓｎ）－亜鉛（Ｚｎ）系はんだ粒子の表面上に錫（Ｓｎ）や金（Ａｕ）等の保護膜が形成されているはんだ材料が記載されている。

[0005] また、特許文献２には、はんだ合金粉末粒子の表面に当該はんだ合金の構成成分のうちの１種以上によるコーティングを１層以上設け、かつ、当該はんだ合金粉末粒子全体の平均組成が当該はんだ合金の所定の合金組成に等し

い無鉛はんだ合金粉末が記載されている。

[0006] さらに、特許文献3には、内核とそれを被覆する金属被膜からなる異方性導電接着剤用導電粒子において、内核の融点または分解点が金属被膜の融点よりも高い導電粒子が記載されている。

[0007] しかしながら、はんだ合金粒子はその表面がビッカース硬さ（Hv）で20前後と柔らかい。このため、はんだ合金粒子を異方性導電接着剤（ACA）の導電性粒子として用いた場合、アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い配線の被着体では、はんだ合金粒子がその表面皮膜を突き破ることができず、はんだ接合の形成が阻害されてしまい、接続体の導電性が低下するという問題点があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-331385号公報

特許文献2：特開2004-90011号公報

特許文献3：特開平11-219982号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] アルミニウム配線のような酸化皮膜が形成され易い配線を導電性粒子により導電接続する場合には、導電性粒子に酸化皮膜を突き破ることができる程度の硬度が必要となる。

[0010] 特許文献1のはんだ材料や特許文献2の無鉛はんだ粉末は、はんだ粒子の表面に形成された保護膜は、いずれも内部のはんだ粒子を空気中の水分や酸素による変質から守るためのものであるが、導電性粒子の硬度については記載されていない。

[0011] 特許文献3の導電粒子は、熱圧着時に表面の金属皮膜が先に熔融することにより導通信頼性を向上させるものであるが、導電性粒子の硬度については記載されていない。

[0012] 本発明は、このような実情に鑑みて提案されたものであり、アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い配線に用いた場合でも、接続抵抗が低く、高い接続信頼性を得ることができる導電性粒子、異方性導電接着剤及び接続構造体を提供する。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、成膜対象粒子の表面に金属層が形成された導電性粒子であって、金属層のビッカース硬さ（Hv）が35以上400以下であり、金属層の厚さが5nm以上250nm以下であるものである。

このような本発明によれば、金属層のビッカース硬さ（Hv）と金属層の厚さを所定の範囲に調整することで、アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い配線に用いた場合でも、導電性粒子が表面酸化膜を確実に突き破ることができるだけの硬度を有し、高い接続信頼性を得ることができる。

また、本発明では、成膜対象粒子は、はんだ粒子である場合にも効果的である。

はんだ粒子は接続時に高信頼性が得られやすいことから異方性導電接着剤に好適に用いることのできる導電性粒子となる。

また、本発明では、金属層は、銅（Cu）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、ルテニウム（Ru）からなる群から選択される少なくとも1種の金属材料である場合にも効果的である。

これらの金属層を成膜対象粒子の表面に形成させることで、導電性粒子の硬度を上げることができる。これにより、アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い配線の圧着時においても導電性粒子により表面酸化膜を確実に突き破ることができ、接続体の導電性を確保することができる。

また、本発明では、成膜対象粒子の粒径が1μm以上20μm以下である場合にも効果的である。

異方性導電接着剤として、このような小粒径の粒子を用いることにより、ファインピッチの電氣的接続を行うことができる。

また、本発明では、上述した金属層の表面に、さらに絶縁性の金属酸化物

層を有する場合にも効果的である。

絶縁性の金属酸化物層を最外層に形成することで、導電性粒子間のショートを防止することができる。

また、本発明は、接着剤成分中に、上記導電性粒子を分散してなる異方性導電接着剤である。

本発明によれば、表面酸化膜が形成されているような配線の圧着時においても十分な接続性を得ることができるだけの硬度を有する異方性導電接着剤とすることができる。

また、本発明は、第1の電子部品と第2の電子部品とを、上記異方性導電接着剤を用いて電氣的に接続してなる接続構造体である。

上述した硬度を有する導電性粒子が含まれた異方性導電接着剤を用いて接続することにより、高い接続信頼性を有する接続構造体とすることができる。

また、このとき、本発明では、第1の電子部品及び／又は第2の電子部品はアルミニウム配線を有する接続構造体である場合にも効果的である。

アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い配線を有する接続構造体の接続の場合でも、上述した本発明に係る導電性粒子は、表面酸化皮膜を確実に突き破り、高い接続信頼性を得ることができる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い配線に導電性粒子を有する異方性導電接着剤を用いた場合に、接続抵抗が低く、高い接続信頼性を有する接続構造体とすることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態に係る導電性粒子の断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る導電性粒子を製造する際に用いられるスパッタリング装置の一例の概略図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る金属酸化物層を有する場合の導電性粒子の断面図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る接続構造体を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら下記順序にて詳細に説明する。なお、以下に説明する本実施形態は、請求の範囲に記載された本発明の内容を不当に限定するものではなく、本実施形態で説明される構成の全てが本発明の解決手段として必須であるとは限らない。

1. 導電性粒子
2. 異方性導電接着剤
3. 接続構造体

[0017] <1. 導電性粒子>

本発明の一実施形態に係る導電性粒子は、図1に示すように、成膜対象粒子11の表面に金属層12が形成された導電性粒子10であって、金属層12のビッカース硬さ(Hv)が35以上400以下であり、金属層12の厚さが5nm以上250nm以下であるものである。

[0018] 成膜対象粒子11としては、錫(Sn)、鉛(Pb)、銀(Ag)等の金属粒子やはんだ粒子、ガラス、セラミックス等の無機微粒子や熱硬化性樹脂等の樹脂粒子等が挙げられるが、特に接続信頼性を向上させる観点からは、はんだ粒子を用いることが好ましい。

はんだ粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、Sn-Bi系はんだ、Sn-In系はんだ、Sn-Zn系はんだ、Sn-Ag系はんだ、Sn-Ag-Cu系はんだ等が挙げられる。はんだ粒子は、例えば、溶融したはんだをノズルから雰囲気中に噴霧して、一定の粒径の粒子を得るアトマイズ法等で作成される。成膜対象粒子11の平均粒径としては、1μm以上20μm以下のものが好適に用いられる。

[0019] 成膜対象粒子11の表面に形成する金属層12は、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、ルテニウム(Ru)からなる群から選択される少なくとも1種の金属材料からなる。

後述するように、本実施の形態の導電性粒子10の金属層12は、スパッ

タリングによって形成することが好ましいことから、上述した金属からなるスパッタリングターゲットとして用いることが好ましい。これらの金属をスパッタリングにより成膜対象粒子 11 の表面に堆積させることで、導電性粒子 10 の硬度を上げることができ、アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い材料からなる配線の圧着の際においても導電性粒子 10 により表面酸化膜を確実に突き破ることができ、接続体の導電性を確保することができる。

[0020] 本発明の一実施形態に係る導電性粒子 10 は、金属層 12 のビッカース硬さ (Hv) が 35 以上 400 以下であり、金属層 12 の厚さが 5 nm 以上 250 nm 以下であることを特徴とする。金属層 12 のビッカース硬さ及び金属層 12 の厚さを上記所定の範囲内とすることで、表面酸化膜が形成されているような配線の圧着時においても、表面の酸化膜を確実に突き破って高い接続信頼性を有する導電性粒子 10 とすることができる。

[0021] なお、ビッカース硬さとは、材料の硬さを表す尺度の一つであり、押込み硬さの一種である。ビッカース硬さは、JIS Z 2244 で規定されるビッカース硬さ試験法により測定することができる。

ここで、ビッカース硬さ試験法は、ダイヤモンド製の四角錐の圧子を試験片の表面に押し付けて圧痕を形成し、この圧痕の対角線の長さを測定して表面積を求め、押し付けた力を当該表面積で割ることにより試験片の硬さを算出するものである。

[0022] 導電性粒子 10 の製造方法としては、成膜対象粒子 11 の変形を抑制し、成膜対象粒子 11 の表面に金属層 12 を形成することができれば特に限定されないが、例えば、物理蒸着法 (PVD: physical vapor deposition) 等を適用することができる。

物理蒸着法としては、スパッタリング (sputtering) 法、パルスレーザーデポジション法 (PLD: pulsed laser deposition)、イオンプレーティング (ion plating) 法、イオンビームデポジション法 (IBD: ion beam deposition) 等が挙げられ、これらの中では、容易に生産することが可能で、生産性が高く、また成膜性も良好であることから、スパッタリング法が好適に利用さ

れる。

[0023] 本発明の一実施形態に係る導電性粒子 10 は、例えば図 2 に示すようなスパッタリング装置 4 を用いて製造される。

このスパッタリング装置 4 は、真空槽 3 を有し、真空槽 3 の内部の天井側には、スパッタ電源 20 に接続された、カソード電極であるバックングプレート 21 が配置されている。

バックングプレート 21 には、金属又は絶縁物質からなるスパッタリングターゲット 22 が配置されている。スパッタリングターゲット 22 に用いる金属としては、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、ルテニウム (Ru) があげられる。

[0024] 真空槽 3 の外部には、振動装置 23 が配置され、この振動装置 23 に接続された振動軸 24 が、真空槽 3 の底面に気密に挿通され、振動軸 24 の上端が真空槽 3 の内部に位置するように構成されている。なお、振動装置 23 は真空槽 3 の内部に配置してもよい。

[0025] 振動軸 24 の上端には、成膜対象粒子 11 が配置される振動容器 25 が設けられている。振動容器 25 は、スパッタリングターゲット 22 の下方に位置し、振動容器 25 の開口 26 は上方に向けられており、振動容器 25 の底面が、振動容器 25 の開口 26 を介してスパッタリングターゲット 22 と対面するように配置されている。

[0026] 真空槽 3 には、真空排気装置 27 が接続され、真空排気装置 27 の動作によって真空槽 3 の内部が真空排気され、真空槽 3 の内部に真空雰囲気形成されるように構成されている。

[0027] また、真空槽 3 にはガス導入装置 28 が接続されており、真空雰囲気にされた真空槽 3 の内部に、ガス導入装置 28 に配置されたガスを導入できるようにされている。ここではガス導入装置 28 から、アルゴン (Ar) ガス等の不活性ガスや窒素 (N₂) ガス等のスパッタリングガスや、アルゴンガス等に、酸素 (O₂) ガス等の金属と反応して絶縁物を生成する反応性ガスが添加されたスパッタリングガスを導入できるようにされている。

- [0028] このようなスパッタリング装置 4 を用い、成膜対象粒子 1 1 の表面に金属層 1 2 を形成するには、まず、真空槽 3 の内部の振動容器 2 5 内に、所定量の成膜対象粒子 1 1 を配置し、真空槽 3 の内部を大気から遮断した後、真空排気装置 2 7 を動作させ、真空排気装置 2 7 によって真空槽 3 の内部を真空排気して真空雰囲気にした後、振動装置 2 3 を動作させて振動を発生させる。この振動は基本的には上下方向のものであり、上下方向の振動は、真空槽 3 内に大気が入り込むことなく振動軸 2 4 によって振動容器 2 5 に伝達され、振動容器 2 5 が振動し、振動容器 2 5 中の成膜対象粒子 1 1 の振動が開始される。
- [0029] ここで、振動の周波数は 1 5 H z 以上 6 5 H z 以下が好ましく、振幅は 0 . 5 m m 以上 1 0 m m 以下が好ましい。振動は、上述したように基本的には上下方向の振動であるが、上下方向の振動成分に加え、横方向の振動成分を有する振動を加えてもよい。
- [0030] 振動容器 2 5 の底面上では、複数の成膜対象粒子 1 1 が、単一層又は複数層を形成する量が配置されており、成膜対象粒子 1 1 と成膜対象粒子 1 1 の間や、成膜対象粒子 1 1 と振動容器 2 5 の底面や壁面との間には吸着力はなく、各成膜対象粒子 1 1 は、振動容器 2 5 の内部で互いに独立して回転や移動が可能になっており、振動容器 2 5 が振動されることにより、成膜対象粒子 1 1 は振動して上下方向や左右方向に移動するとともに回転する。
- [0031] 上述した真空排気により、真空槽 3 内部の圧力が、所定圧力まで低下した後、真空槽 3 の内部を真空排気しながらスパッタリングガスの導入を開始することにより、真空槽 3 の内部の圧力は上昇する。
- [0032] スパッタリングガスは、流量制御された状態で導入され、真空槽 3 の内部の圧力が所定値で安定し、真空槽 3 の内部に一定圧力のスパッタリングガス雰囲気が形成された後、スパッタ電源 2 0 を起動し、バックグプレート 2 1 (スパッタリングターゲット 2 2) に電圧を印加すると、スパッタリングターゲット 2 2 のスパッタリングが開始される。
- [0033] このスパッタリングによって、スパッタリングターゲット 2 2 の表面から

叩き出されたスパッタリング粒子のうち、振動容器 25 の開口 26 を通過したスパッタリング粒子は、成膜対象粒子 11 の、スパッタリングターゲット 22 から見て影となっていない場所に到達し、到達した場所に薄膜が形成される。

[0034] 各成膜対象粒子 11 は、振動による上下方向と左右方向の移動と回転により、振動毎に、影となっていた部分がスパッタリングターゲット 22 に向き、薄膜が形成されていなかった部分にスパッタリング粒子が到達して薄膜が形成され、所定回数振動することで、各成膜対象粒子 11 の全表面にスパッタリング粒子が到達してその全表面に薄膜が均一に形成される。これにより各成膜対象粒子 11 の表面に金属層 12 が設けられた導電性粒子 10 を得る。

[0035] 本実施の形態では、上述したスパッタリングを間欠的に行うと効果的である。

ここで、スパッタリングを間欠的に行うとは、バックングプレート 21 に対する電圧の印加を所定時間 ON にした状態（スパッタ出力 ON）と、バックングプレート 21 に対する電圧の印加を所定時間 OFF にした状態（スパッタ出力 OFF）とをそれぞれ少なくとも 1 回以上交互に繰り返すことを意味する。

また、バックングプレート 21 に対する電圧の印加を OFF にする代わりに、バックングプレート 21 に対する印加電圧の値を通常の印加電圧の値より低くしてもよい。

[0036] 本実施の形態では、スパッタリングを間欠的に行うことで粒子の凝集の生成や変形を生じさせることなく、良好な導電性粒子 10 を得ることができる。

すなわち、バックングプレート 21 に対する電圧の印加を OFF にしている間は、スパッタリングターゲット 22 からのスパッタリング粒子の堆積がない状態で成膜対象粒子 11 に振動が加えられることで、大きな解砕効果が加わり、導電性粒子 10 の凝集を防止することができる。

[0037] また、本発明の一実施形態に係る導電性粒子 10A は、図 3 に示すように、成膜対象粒子 11 の表面に形成された金属層 12 の表面、すなわち最外層に絶縁性の金属酸化物層 13 を形成するような構成としてもよい。最外層に絶縁性の金属酸化物層 13 を形成することにより、回路間のスペースが狭いファインピッチ配線に導電性粒子 10 を用いた場合でも、接続の際のショート発生を防止することができる。なお、金属酸化物層 13 は、接続時の圧力により、金属層 12 から剥離する程度のビッカース硬さ及び厚さとしておく必要がある。すなわち、圧着後には金属酸化物層 13 は導電性粒子 10A から剥離し、金属層 12 又は成膜対象粒子 11 により導電性が確保される。

[0038] この金属酸化物層 13 は、例えば、前述したスパッタリング装置 4 において、スパッタリングガスに酸素 (O_2) ガス等の反応性ガスを導入することにより形成することができる。すなわち、スパッタリングの際、スパッタリング粒子の飛行中や成膜対象粒子 11 の表面上でスパッタリング粒子と反応性ガスとが反応し、金属層 12 の表面に金属酸化物層 13 が形成される。

なお、金属層 12 と金属酸化物層 13 で用いられる金属種は同じであっても異なってもよい。

[0039] <2. 異方性導電接着剤>

上述したような条件で製造された導電性粒子 10、10A は、接着剤成分中に分散させることで異方性導電接着剤 (ACA) として好適に用いることができる。

[0040] 接着剤成分は、従来の異方性導電材料において用いられているものを適宜選択して使用することができる。例えば、接着剤成分は、フェノキシ樹脂等の成膜性樹脂、液状又は固体エポキシ樹脂等の硬化性樹脂、アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤等の硬化剤、シランカップリング剤、必要に応じてトルエン等の有機溶剤等、更に顔料、防錆剤等の各種添加剤を適宜含有することができる。

[0041] 成膜性樹脂は、従来の異方性導電材料において用いられているものを適宜選択して使用することができる。成膜性樹脂としては、フェノキシ樹脂、ポ

リエステルウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ブチラル樹脂等の種々の樹脂が挙げられ、これらは単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いても良い。これらの中でも膜形成状態、接続信頼性等の観点からフェノキシ樹脂が好適に用いられる。

[0042] 硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂であり、エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等を単独又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0043] 硬化剤は、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、加熱により活性化する潜在性硬化剤、加熱により遊離ラジカルを発生させる潜在性硬化剤等を用いることができる。

加熱により活性化する潜在性硬化剤としては、例えば、ポリアミン、イミダゾール等のアニオン系硬化剤やスルホニウム塩等のカチオン系硬化剤等が挙げられる。

[0044] その他、必要に応じてシランカップリング剤、又はトルエン等の有機溶剤等、更に顔料、防錆剤等の各種添加剤を適宜含有することができる。

[0045] <3. 接続構造体>

上述したような条件で製造された異方性導電接着剤は、第1の電子部品の接続端子と第2の電子部品の接続端子とを異方性導電接着剤を用いて電氣的に接続する際に、好ましく適用することができる。すなわち、第1の電子部品と第2の電子部品とが異方性導電接続されてなる接続構造体を得られる。

[0046] 第1の電子部品及び第2の電子部品としては、発光素子、半導体チップ、半導体モジュール等の公知の電気素子、フレキシブルプリント配線基板、ガラス配線基板、ガラスエポキシ基板等を適用することができる。また、接続端子は、銅、金、アルミニウム、ITO等の公知の材料から形成された配線

や電極パッドあるいはバンプであってもよく、そのサイズにも特に制限はない。

[0047] 本発明の一実施形態に係る導電性粒子を含む異方性導電接着剤は、特に、第１の電子部品及び／又は第２の電子部品がアルミニウム配線を有するような接続構造体に好適に用いることができる。

[0048] アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い配線を有する接続構造体の接続の場合でも、本発明の一態様に係る導電性粒子は、表面酸化皮膜を確実に突き破るだけの硬度を有するため、高い接続信頼性を得ることができる。

[0049] 接続構造体の具体例としては、COG (chip on glass)、COF (chip on film)、FOG (film on glass)、FOB (Film on Board) 等の各実装方式を用いたものが挙げられる。

[0050] 図４は、本発明の一実施形態に係る接続構造体を示す断面図である。

図４に示すように、この接続構造体３０は、第１の電子部品であるＩＣチップ３１と、第２の電子部品である配線基板３２とを有し、これらＩＣチップ３１と配線基板３２とが、上述した導電性粒子１０を含む硬化された異方性導電接着剤１５によって固着されるとともに電氣的に接続されている。

[0051] 配線基板３２上には、例えばアルミニウムからなる複数の配線（接続端子）３４が設けられ、ＩＣチップ３１には、配線基板３２の各配線３４に対応する接続端子３３が設けられている。

[0052] そして、配線基板３２上の配線３４と、ＩＣチップ３１の接続端子３３とが、異方性導電接着剤１５中の導電性粒子１０によってそれぞれ電氣的に接続されるとともに、これら接続された隣接する接続端子間については絶縁性が保たれるように構成されている。

実施例

[0053] 以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0054] （導電性粒子の作製）

図2に示した装置を用い、成膜対象粒子である、はんだ合金粒子の表面に、スパッタリングによって金属層を形成した。

はんだ合金粒子は、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ の $\text{Sn}-3\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ粒子を用いた。スパッタリングターゲット材については、実施例1では銅(Cu)、実施例2乃至4ではアルミニウム(Al)、実施例5ではニッケル(Ni)、実施例6ではチタン(Ti)、実施例7ではルテニウム(Ru)、比較例2では銀(Ag)を用いた。

比較例1では、スパッタリングによって金属層を形成せず、はんだ合金粒子のままで以降の評価を行った。

[0055] 開口径 $\phi 12\text{cm}$ のステンレスからなる容器を振動テーブル上に設置し、この容器中にはんだ合金粒子を配置し、真空槽の密閉後、ロータリーポンプとクライオポンプにて $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$ になるまで真空排気を行った。

振動装置にて振幅 2mm 、振動数 30Hz の振動を発生させ、容器に連続振動を加えながら、ガスとしてAr(ガス圧 2Pa)を導入し、ターゲットに 300W の直流を印加し、はんだ粒子表面に所定の厚さの金属層が形成されるようにスパッタリングを行った。なお、スパッタリングにおいては、スパッタ出力ONを15分間、スパッタ出力OFFを5分間のサイクルを繰り返し行った。

[0056] (粒子の凝集)

スパッタリング後の各導電性粒子について、倍率1000倍のSEM(キーエンス社製、VE-8800)観察を10視野行った。いずれの導電性粒子中にも $20\mu\text{m}$ 以上の凝集体は見られなかった。

[0057] (粒子の変形)

スパッタリング後の各粒子について、倍率1000倍のSEM観察を10視野行った。粒子の変形はいずれの導電性粒子も10個未満であった。

[0058] (導電性粒子の評価)

次に、実施例1～7、比較例1、2で得られた導電性粒子について、金属層の厚さと硬さを測定した。また、実施例1～7、比較例1、2で得られた

導電性粒子を用いて異方性導電接着剤を作製し、この異方性導電接着剤によりＩＣチップを基板上に接合した実装体について評価した。

[0059] (金属層の厚さ測定)

エポキシ接着剤に、実施例１～７、比較例２で得られた導電性粒子を分散させて硬化させ、研磨機（丸本ストルアス社製）にて粒子表面を削り出した。この粒子断面をＳＥＭ（キーエンス社製、ＶＥ－８８００）にて観察し、金属層の厚さを測定した。測定された実施例１～７、比較例２に係る導電性粒子の金属層の厚さを表１に示す。

[0060] (金属層の硬さ測定)

金属からなるスパッタリングターゲットを用い、ＤＣマグネトロンスパッタリング法によりガラス基板上に金属層を成膜した。スパッタリングターゲットは、実施例１では銅（Ｃｕ）、実施例２乃至４ではアルミニウム（Ａｌ）、実施例５ではニッケル（Ｎｉ）、実施例６ではチタン（Ｔｉ）、実施例７ではルテニウム（Ｒｕ）、比較例２では銀（Ａｇ）を用いた。この金属層をビッカース硬さ試験機により、ＪＩＳ　Ｚ　２２４４に準拠して測定し、これを金属層のビッカース硬さ（Ｈｖ）とした。測定された実施例１～７、比較例２に係る金属層の硬さを表１に示す。

[0061] (異方性導電接着剤の作製)

熱硬化性樹脂として、ナフタレン型２官能エポキシ樹脂（ＨＰ－４０３２Ｄ、ＤＩＣ社製）を２０重量部、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（ＥＸＡ８３０ＣＲＰ、ＤＩＣ社製）を２５重量部、マスターバッチ型イミダゾール系硬化剤（ＨＸ－３７２１、旭化成イーマテリアルズ社製）を５５重量部、エポキシ系シランカップリング剤（ＫＢＭ－４０３、信越化学社製）を１重量部、微粒子シリカ（Ｒ２０２、日本アロエジル社）を２重量部、及び実施例１～７、比較例１、２で得られた導電性粒子１０重量部を配合し、自転公転ミキサーにて均一に攪拌し、異方性導電接着剤を作製した。

[0062] (実装体の作製)

上述の工程によって作成した各異方性導電接着剤を用いて、ＩＣチップ（

1. 5 mm×1. 5 mm、 $t=0. 15$ mm、Auメッキバンプ [$150\ \mu\text{m}\times130\ \mu\text{m}$ 、 $h=15\ \mu\text{m}$]) と、PET基板 ($t=38\ \mu\text{m}$) 上にアルミ配線 ($t=30\ \mu\text{m}$) がパターンニングされたFPC基板との接合を行った。

この場合、異方性導電接着剤をFPC基板上に塗布し、その上にICチップを位置合わせして載せた後、コンスタントヒートツールを用いて接合条件 200°C 、 $3\text{ N}/\text{chip}$ 、10秒にて接合を行い、実装体を完成させた。得られた実装体について、接続抵抗を測定することで評価した。

[0063] (接続抵抗の測定)

各実装体について、初期の抵抗と、ヒートサイクルテスト (100°C 30分、 -40°C 30分、500 cycle) 後の抵抗を測定した。測定はデジタルマルチメータ (アドバンテスト社製) を用いて、2端子法にて接続抵抗を測定した。実施例1～7、比較例1、2で得られた導電性粒子を分散させた異方性導電接着剤による実装体における、初期の抵抗値、及び、エージング後 (ヒートサイクルテスト後) の抵抗値を表1に示す。

[0064]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
金属層	Cu	Al	Al	Al	Ni	Ti	Ru	なし	Ag
金属層の厚さ (nm)	100	5	100	250	100	100	100	—	100
金属層の硬さ (Hv)	35~60	45~65	45~65	45~65	50~70	110~150	300~400	—	25~35
接続信頼性	初期(Ω)	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.4
	エージング後(Ω)	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	10.5	5.5

[0065] 表1から分かるように、実施例1～7のように、金属層のビッカース硬さ(Hv)が35～400であり、金属層の厚さが5～250nmである導電

性粒子を用いた場合、初期の抵抗値が $0.2 \sim 0.3 \Omega$ であるのに対して、エージング後の抵抗値も $0.3 \sim 0.5 \Omega$ であり、抵抗値の大きな変化は見られなかった。すなわち、良好な接続信頼性が得られることが確認できた。

[0066] これに対して、比較例1では、表面に金属層を形成せず、はんだ粒子をそのまま用いており、この場合、初期の抵抗値 0.5Ω であるのに対してエージング後の抵抗値は 10.5Ω であり、接続信頼性が損なわれていることが分かる。

また、比較例2では、比較的柔らかい金属である銀（Ag）を用いており、ビッカース硬さ（Hv）は $25 \sim 35$ と、本発明の一実施形態に係る導電性粒子よりも低いビッカース硬さとなった。

その結果、比較例2では、初期の抵抗値が 0.4Ω であるのに対して、エージング後の抵抗値が 5.5Ω であり、やはり接続信頼性が損なわれていることが分かる。

[0067] このように、本発明の一実施形態に係る導電性粒子を分散させた異方性導電接着剤を用いて電氣的に接続した接続構造体は、高い接続信頼性を得ることができることが確認された。

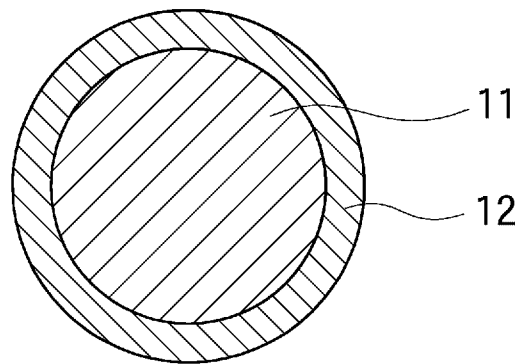
符号の説明

[0068] 4…スパッタリング装置、10, 10A…導電性粒子、11…成膜対象粒子、12…金属層、13…金属酸化物層、22…スパッタリングターゲット、23…振動装置、25…振動容器、30…接続構造体

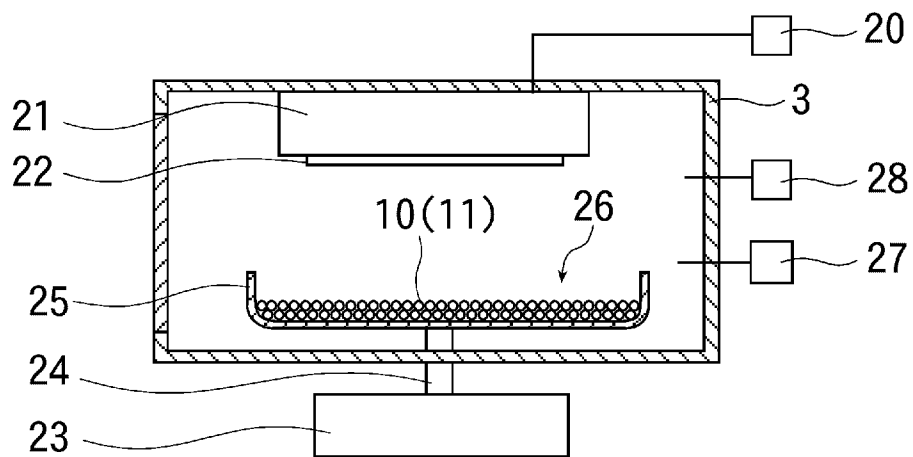
請求の範囲

- [請求項1] 成膜対象粒子の表面に金属層が形成された導電性粒子であって、前記金属層のビッカース硬さ（Hv）が35以上400以下であり、前記金属層の厚さが5nm以上250nm以下である導電性粒子。
- [請求項2] 前記成膜対象粒子は、はんだ粒子である請求項1に記載の導電性粒子。
- [請求項3] 前記金属層は、銅（Cu）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、ルテニウム（Ru）からなる群から選択される少なくとも1種の金属材料からなる請求項1又は2に記載の導電性粒子。
- [請求項4] 前記成膜対象粒子の粒径が1μm以上20μm以下である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の導電性粒子。
- [請求項5] 前記金属層の表面に、さらに絶縁性の金属酸化物層を有する請求項1乃至4のいずれか1項に記載の導電性粒子。
- [請求項6] 接着剤成分と、
前記接着剤成分中に分散された導電性粒子とを有し、
前記導電性粒子は、成膜対象粒子の表面に金属層が形成され、前記金属層のビッカース硬さ（Hv）が35以上400以下であり、前記金属層の厚さが5nm以上250nm以下である異方性導電接着剤。
- [請求項7] 第1の電子部品と第2の電子部品とが、異方性導電接着剤を用いて電氣的に接続され、前記異方性導電接着剤は、接着剤成分と、前記接着剤成分中に分散された導電性粒子とを有し、前記導電性粒子は、成膜対象粒子の表面に金属層が形成され、前記金属層のビッカース硬さ（Hv）が35以上400以下であり、前記金属層の厚さが5nm以上250nm以下である接続構造体。
- [請求項8] 前記第1の電子部品及び／又は前記第2の電子部品はアルミニウム配線を有する請求項7に記載の接続構造体。

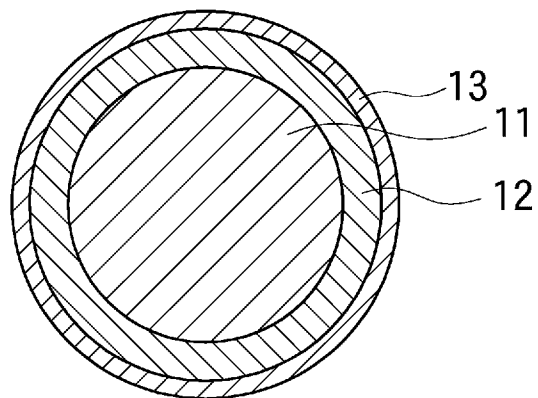
[図1]

10

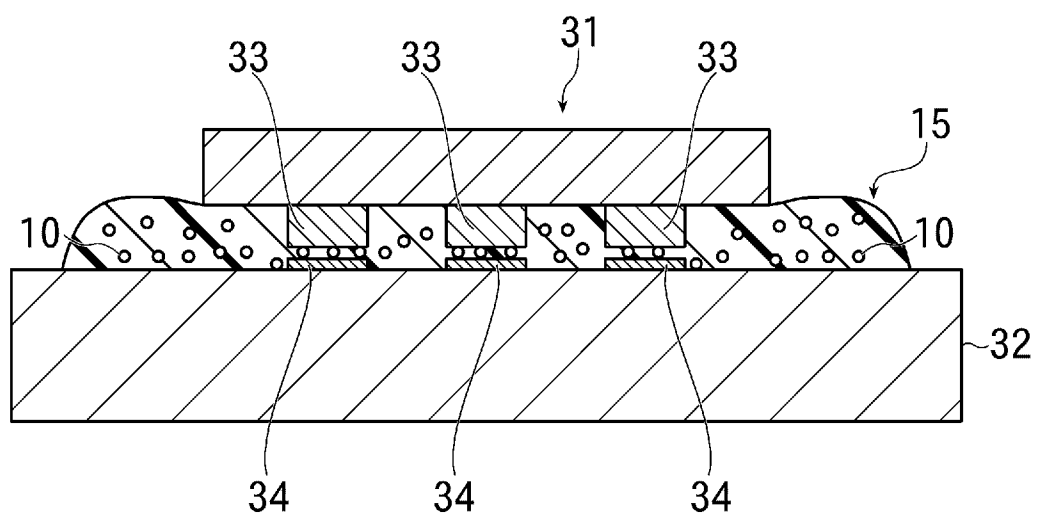
[図2]

4

[図3]

10A

[図4]

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/00(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01R4/04(2006.01)i, H05K3/32(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B5/00, C09J9/02, H01B1/00, H01B1/22, H01R4/04, H05K3/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-28250 A (JSR Corp.), 09 February 2012 (09.02.2012), paragraphs [0033] to [0040] (Family: none)	1, 3-8 2
Y A	JP 2013-138013 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 July 2013 (11.07.2013), paragraphs [0021] to [0027] & WO 2011/059084 A1 & CN 102598419 A & TW 201134904 A & KR 10-2012-0088782 A	1, 3-8 2
Y A	JP 2014-29857 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), paragraphs [0073], [0092], [0097], [0135] (Family: none)	5 2

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 May 2016 (18.05.16)

Date of mailing of the international search report
31 May 2016 (31.05.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059272

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-164454 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 30 August 2012 (30.08.2012), paragraphs [0016] to [0025] & WO 2012/105701 A1 & TW 201246235 A & CN 103339687 A & KR 10-2014-0045328 A	1-8
A	JP 2015-5503 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 January 2015 (08.01.2015), paragraphs [0040], [0070] to [0076], [0115] (Family: none)	1-8
A	JP 2002-331385 A (Sony Corp.), 19 November 2002 (19.11.2002), claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B5/00(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01R4/04(2006.01)i, H05K3/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B5/00, C09J9/02, H01B1/00, H01B1/22, H01R4/04, H05K3/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2012-28250 A (J S R株式会社) 2012.02.09, 段落[0033]-[0040] (ファミリーなし)	1, 3-8 2
Y A	JP 2013-138013 A (日立化成株式会社) 2013.07.11, 段落[0021]-[0027] & WO 2011/059084 A1 & CN 102598419 A & TW 201134904 A & KR 10-2012-0088782 A	1, 3-8 2
Y A	JP 2014-29857 A (積水化学工業株式会社) 2014.02.13, 段落[0073], [0092], [0097], [0135] (ファミリーなし)	5 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大畑 通隆

4 X

9 4 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-164454 A (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社) 2012. 08. 30, 段落[0016]-[0025] & WO 2012/105701 A1 & TW 201246235 A & CN 103339687 A & KR 10-2014-0045328 A	1-8
A	JP 2015-5503 A (積水化学工業株式会社) 2015. 01. 08, 段落[0040], [0070]-[0076], [0115] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-331385 A (ソニー株式会社) 2002. 11. 19, 特許請求の範囲欄 (ファミリーなし)	1-8