

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5151920号
(P5151920)

(45) 発行日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)

(24) 登録日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 B 5/00 (2006. 01)	H O 1 B 5/00 M
C 2 3 C 18/31 (2006. 01)	C 2 3 C 18/31 A
C 2 3 C 18/44 (2006. 01)	C 2 3 C 18/44
H O 1 B 13/00 (2006. 01)	H O 1 B 13/00 5 O 1 Z

請求項の数 16 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2008-291272 (P2008-291272)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成20年11月13日 (2008. 11. 13)		日立化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2009-212077 (P2009-212077A)		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(43) 公開日	平成21年9月17日 (2009. 9. 17)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成21年12月18日 (2009. 12. 18)		弁理士 長谷川 芳樹
(31) 優先権主張番号	特願2008-25103 (P2008-25103)	(74) 代理人	100128381
(32) 優先日	平成20年2月5日 (2008. 2. 5)		弁理士 清水 義憲
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	高井 健次
			茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	赤井 邦彦
			茨城県筑西市小川1500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】 導電粒子及び導電粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コア粒子と、

前記コア粒子を被覆し、厚さが200以上であり、表面に官能基が形成されたパラジウム層と、

前記官能基が形成された前記パラジウム層の表面に形成された高分子電解質膜と、

前記高分子電解質を介して前記パラジウム層の表面に固定され、粒径が前記パラジウム層の厚さより大きい絶縁性粒子と、

を備え、

前記官能基が、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、

前記絶縁性粒子が、表面に水酸基を有する、導電粒子。

【請求項 2】

コア粒子と、

前記コア粒子を被覆する導電層と、

前記導電層を被覆し、厚さが200以上であり、表面に官能基が形成されたパラジウム層と、

前記官能基が形成された前記パラジウム層の表面に形成された高分子電解質膜と、

前記高分子電解質を介して前記パラジウム層の表面に固定され、粒径が前記導電層及びパラジウム層の厚さの合計より大きい絶縁性粒子と、

10

20

を備え、
前記官能基が、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、

前記絶縁性粒子が、表面に水酸基を有する、導電粒子。

【請求項 3】

コア粒子と、

前記コア粒子を被覆し、厚さが 200 以上であるパラジウム層と、

前記パラジウム層を被覆し、表面に官能基が形成された金属層と、

前記官能基が形成された前記金属層の表面に形成された高分子電解質膜と、

前記高分子電解質を介して前記金属層の表面に固定され、粒径が前記パラジウム層及び前記金属層の厚さの合計より大きい絶縁性粒子と、

を備え、

前記官能基が、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、

前記絶縁性粒子が、表面に水酸基を有する、導電粒子。

【請求項 4】

前記金属層が還元めっき型の金属層である、請求項 3 に記載の導電粒子。

【請求項 5】

前記パラジウム層が還元めっき型のパラジウム層である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の導電粒子。

【請求項 6】

前記高分子電解質膜がポリアミン類である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の導電粒子。

【請求項 7】

前記ポリアミン類がポリエチレンジアミンである、請求項 6 に記載の導電粒子。

【請求項 8】

前記絶縁性粒子が無機酸化物である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の導電粒子。

【請求項 9】

前記無機酸化物がシリカである、請求項 8 に記載の導電粒子。

【請求項 10】

コア粒子の表面にパラジウム層を形成する工程と、

前記パラジウム層の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理し、前記パラジウム層の表面に官能基を形成する工程と、

前記官能基が形成された前記パラジウム層の表面を高分子電解質で処理した後に、前記パラジウム層の表面に絶縁性粒子を化学吸着により固定化する工程と、

を備え、

前記官能基が、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、

前記絶縁性粒子が、表面に水酸基を有する、導電粒子の製造方法。

【請求項 11】

コア粒子の表面に導電層を形成する工程と、

前記導電層の表面にパラジウム層を形成する工程と、

前記パラジウム層の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理し、前記パラジウム層の表面に官能基を形成する工程と、

前記官能基が形成された前記パラジウム層の表面を高分子電解質で処理した後に、前記パラジウム層の表面に絶縁性粒子を化学吸着により固定化する工程と、

を備え、

前記官能基が、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、

前記絶縁性粒子が、表面に水酸基を有する、導電粒子の製造方法。

【請求項 1 2】

コア粒子の表面にパラジウム層を形成する工程と、
前記パラジウム層の表面に金層を形成する工程と、
前記金層の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理し、前記金層の表面に官能基を形成する工程と、
前記官能基が形成された前記金層の表面を高分子電解質で処理した後に、前記金層の表面に絶縁性粒子を化学吸着により固定化する工程と、
を備え、
前記官能基が、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、
前記絶縁性粒子が、表面に水酸基を有する、導電粒子の製造方法。

10

【請求項 1 3】

前記高分子電解質がポリアミン類である、請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の導電粒子の製造方法。

【請求項 1 4】

前記ポリアミン類がポリエチレンイミンである、請求項 1 3 に記載の導電粒子の製造方法。

【請求項 1 5】

前記絶縁性粒子が無機酸化物である、請求項 1 0 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の導電粒子の製造方法。

20

【請求項 1 6】

前記無機酸化物がシリカである、請求項 1 5 に記載の導電粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、導電粒子及び導電粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

液晶表示用ガラスパネルに液晶駆動用 IC を実装する方式は、COG (Chip-on-Glass) 実装とCOF (Chip-on-Flex) 実装の2種類に大別することが出来る。

30

【0 0 0 3】

COG実装では、導電粒子を含む異方導電性接着剤を用いて液晶用 IC を直接ガラスパネル上に接合する。一方COF実装では、金属配線を有するフレキシブルテープに液晶駆動用 IC を接合し、導電粒子を含む異方導電性接着剤を用いてそれらをガラスパネルに接合する。ここでいう異方性とは、加圧方向には導通し、非加圧方向では絶縁性を保つという意味である。

【0 0 0 4】

ところで、近年の液晶表示の高精細化に伴い、液晶駆動用 IC の回路電極であるバンプでは狭ピッチ化、狭面積化しているため、異方導電性接着剤の導電粒子が隣接する回路電極間に流出してショートを発生させることが問題となっていた。

40

【0 0 0 5】

また、隣接する回路電極間に導電粒子が流出すると、バンプとガラスパネルとの間に補足される異方導電性接着剤中の導電粒子数が減少し、対抗する回路電極間の接続抵抗が上昇し、接続不良を起こすといった問題があった。

【0 0 0 6】

これらの問題を解決する方法としては、下記特許文献 1 に例示されるように、異方導電性接着剤の少なくとも片面に絶縁性の接着剤を形成することで、COG実装又はCOF実装における接合品質の低下を防ぐ方法や、下記特許文献 2 に例示されるように、導電粒子の全表面を絶縁性の被膜で被覆する方法がある。

50

【 0 0 0 7 】

下記特許文献 3、4 には、金属で被覆された高分子重合体の核粒子を絶縁性の子粒子で被覆する方法が示されている。さらに下記特許文献 4 では、核粒子を被覆する金属の表面を、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理し、金属表面に官能基を形成する方法が示されている。これにより金属上に強固な官能基を形成することが出来る。

【 0 0 0 8 】

下記特許文献 5 には、導電粒子の導電性を向上させる試みとして、樹脂微粒子上に銅 / 金めっきを行なう方法が示されている。

【 0 0 0 9 】

10

下記特許文献 6 には、非金属微粒子と、非金属微粒子を被覆し、銅を 50 重量%以上含む金属層と、金属層を被覆するニッケル層と、ニッケル層を被覆する金属と、を備える導電粒子が示されており、この導電粒子によれば、一般的なニッケルと金からなる導電粒子に比べて導電性が良くなるとの記載がある。

【 0 0 1 0 】

下記特許文献 7 には、基材微粒子、および前記基材微粒子上に設けられた金属被覆層を有する導電性粒子であって、前記金属被覆層中の金の含有率が 90 重量%以上 99 重量%以下であることを特徴とする導電性粒子の記載がある。

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】特開平 08 - 279371 号公報

20

【特許文献 2】特許第 2794009 号公報

【特許文献 3】特許第 2748705 号公報

【特許文献 4】国際公開第 03 / 02955 号パンフレット

【特許文献 5】特開 2006 - 028438 号公報

【特許文献 6】特開 2001 - 155539 号公報

【特許文献 7】特開 2005 - 036265 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

しかしながら、上記特許文献 1 に示すように、回路接続部材の片面に絶縁性の接着剤を形成する方法では、パンプ面積が $3000\ \mu\text{m}^2$ 未満に狭小化した場合、安定した接続抵抗を得るために回路接続部材中の導電粒子を増やす必要がある。このように導電粒子を増した際には、隣り合う電極間の絶縁性について未だ改良の余地がある。

30

【 0 0 1 3 】

また、上記特許文献 2 に示すように、隣り合う電極間の絶縁性を改良するために導電粒子の全表面を絶縁性の被膜で被覆する方法では、回路電極間の絶縁性が高くなるものの、導電粒子の導電性が低くなりやすいといった課題がある。

【 0 0 1 4 】

また、上記特許文献 3、4 に示すように、絶縁性の子粒子で導電粒子表面を被覆する方法では、子粒子と導電粒子との接着性の問題から、アクリルなど樹脂製の子粒子を用いる必要がある。この場合、樹脂製の子粒子を回路同士の熱圧着時に熔融させ、導電粒子を両回路へ接触させることによって、回路間で導通をとることになる。このとき、熔融した子粒子の樹脂が導電粒子の表面を被覆してしまうと、導電粒子の全表面を絶縁性の被膜で被覆する方法と同様に、導電粒子の導電性が低くなり易いことが分かってきた。このような理由により、絶縁性の子粒子としては無機酸化物等のように比較的高硬度で熔融温度が高いものが適している。例えば、上記特許文献 4 では、シリカ表面を 3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシランで処理し、表面にイソシアネート基を有するシリカと、表面にアミノ基を有する導電粒子とを反応させる方法が例示されている。

40

【 0 0 1 5 】

しかしながら、粒子径が $500\ \text{nm}$ 以下の粒子表面を官能基で修飾するのは一般的に難

50

しく、また官能基で修飾した後に行う遠心分離や濾過の際に、シリカなどの無機酸化物が凝集してしまう不具合が発生し易い。さらに、上記特許文献4に例示される方法では、絶縁性の子粒子の被覆率をコントロールするのが難しい。

【0016】

また、金属表面をメルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理する場合、金属上に僅かでもニッケル等の卑金属や銅といった酸化し易い金属が存在すると、金属と化合物との反応が進行しにくい。

【0017】

さらに、本発明者らの研究により明らかになったことであるが、導電粒子上にシリカ等の無機物を被覆させた場合、導電粒子上の金属表面をシリカが押しつぶすことで導電性が発現する。従って導電金属をシリカが破壊することになるので、導電金属に貴金属以外の物が入っているとマイグレーション特性が悪化する傾向がある。

10

【0018】

また、上記特許文献6に示すように、近年、ニッケル層上に金めっきを行うタイプの導電粒子が主流になりつつあるが、このような導電粒子では、ニッケルが溶出し、マイグレーションを起こすといった課題がある。さらに、金めっきの厚みを400以下に設定するとその傾向が顕著となる。

【0019】

また、上記特許文献7に示すように、金の含有量が90重量%以上である金属被覆層で被覆された導電粒子は、信頼性の面では良好であるが、コストが高い。したがって、金の含有量が高い金属被覆層を備える導電粒子は実用的とは言い難く、近年は金属被覆層の金含有量を下げる傾向にある。これに対して、銅めっきを備える導電粒子は、導電性、コストの上で優れてはいる。しかし、銅めっきを備える導電粒子では、マイグレーションが発生しやすいため、耐吸湿性の観点で問題がある。そこで、両者（金と銅）の短所を補う為の試みがなされているが、何れも完全ではない。例えば、上記特許文献5に示す方法では、両者（金と銅）の短所を十分に補うことができない。

20

【0020】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、マイグレーションを起こすことなく、コストが安く、かつ導電性が高く、電極間の接続信頼性に優れる導電粒子及び導電粒子の製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0021】

上記目的を達成するため、第一の本発明に係る導電粒子は、コア粒子と、コア粒子を被覆し、厚さが200以上であり、表面に官能基が形成されたパラジウム層と、官能基が形成されたパラジウム層の表面に形成された高分子電解質膜と、高分子電解質を介してパラジウム層の表面に固定され、粒径がパラジウム層の厚さより大きい絶縁性粒子と、を備える。上記官能基は、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、上記絶縁性粒子は、表面に水酸基を有する。

【0022】

接着剤中に複数の上記導電粒子を分散させて得た異方導電性接着剤（異方導電フィルム）を一对の電極間に配置させ、一对の電極を接続（熱圧着）する際に、縦方向（一对の電極が対向する方向）では、導電粒子全体が一对の電極によって圧縮される。その結果、絶縁性粒子がパラジウム層表面からコア粒子側へめり込み、それに伴って露出したパラジウム層が一对の電極と接触することが可能となる。すなわち、導電粒子のパラジウム層を介して一对の電極間が導通する。一方、横方向（一对の電極が対向する方向に垂直な方向）では、隣接する導電粒子間に、それぞれの導電粒子が備える絶縁性粒子が介在し、絶縁性粒子同士が接触する。そのため、横方向では上記一对の電極とそれらに隣接する電極との間で絶縁性が維持される。

40

【0023】

上記第一の本発明では、絶縁性粒子の粒径がパラジウム層の厚さより大きいため、熱圧

50

着の際に、絶縁性粒子が導電粒子の内部へ確実にめり込む。その結果、一对の電極間で高い導電性を発現することが可能となる。

【 0 0 2 4 】

上記第一の本発明では、パラジウム層が延性を有するため、上記導電粒子を備える異方導電性接着剤を用いて一对の電極を接続する際に、導電粒子を圧縮した後であってもパラジウム層が割れ難い。そのため、圧縮後の導電粒子の導電性及び電極間の接続信頼性を向上させることが可能となると共に、パラジウム層の割れに起因するパラジウムのマイグレーションを防止することが可能となる。また、パラジウムは、金、白金等の貴金属と比較して安価であり、実用的である。したがって、パラジウム層を備える上記第一の本発明に係る導電粒子は、金又は白金のみを用いた導電粒子に比べて低コストである。

10

【 0 0 2 5 】

上記第一の本発明では、パラジウム層の厚みが 2 0 0 以上であるため、十分な導電性を得ることが可能となる。

【 0 0 2 6 】

第二の本発明に係る導電粒子は、コア粒子と、コア粒子を被覆する導電層と、導電層を被覆し、厚さが 2 0 0 以上であり、表面に官能基が形成されたパラジウム層と、官能基が形成されたパラジウム層の表面に形成された高分子電解質膜と、高分子電解質を介してパラジウム層の表面に固定され、粒径が導電層及びパラジウム層の厚さの合計より大きい絶縁性粒子と、を備える。上記官能基は、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、上記絶縁性粒子は、表面に水酸基を有する。

20

【 0 0 2 7 】

上記第二の本発明に係る導電粒子を異方導電性接着剤に用いた場合であっても、上記第一の本発明と同様に、縦方向ではパラジウム層を介して一对の電極間が導通すると共に、横方向では上記一对の電極とそれらに隣接する電極との間で絶縁性が維持される。

【 0 0 2 8 】

上記第二に係る本発明では、絶縁性粒子の粒径が導電層及びパラジウム層の厚さの合計より大きいため、熱圧着の際に、絶縁性粒子が導電粒子の内部へ確実にめり込む。その結果、一对の電極間で高い導電性を発現することが可能となる。

【 0 0 2 9 】

30

上記第二の本発明では、パラジウム層が延性を有するため、上記第一の本発明と同様に、圧縮後の導電粒子の導電性及び電極間の接続信頼性を向上させることが可能となると共にパラジウムのマイグレーションを防止することが可能となる。また、導電層がパラジウム層で被覆されているため、パラジウム層によって導電層のマイグレーションも防止される。さらに、パラジウムは、金、白金等の貴金属と比較して安価であり、実用的である。したがって、パラジウム層を備える上記第二の本発明に係る導電粒子は、金又は白金のみを用いた導電粒子に比べて低コストである。

【 0 0 3 0 】

上記第二の本発明では、パラジウム層の厚みが 2 0 0 以上であり、且つ導電層を備えるため、十分な導電性を得ることが可能となる。また、パラジウム層の厚みが 2 0 0 以上と厚いため、導電層のマイグレーションを防止し易くなる。

40

【 0 0 3 1 】

第二の本発明に係る導電粒子では、導電層がニッケルからなることが好ましい。安価で且つ導電性に優れるニッケルからなる導電層を備えることにより、導電粒子が更に低コスト化することともに、その導電性が向上する。

【 0 0 3 2 】

第三の本発明に係る導電粒子は、コア粒子と、コア粒子を被覆し、厚さが 2 0 0 以上であるパラジウム層と、パラジウム層を被覆し、表面に官能基が形成された金層と、官能基が形成された金層の表面に形成された高分子電解質膜と、高分子電解質を介して金層の表面に固定され、粒径がパラジウム層及び金層の厚さの合計より大きい絶縁性粒子と、を

50

備える。上記官能基は、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、上記絶縁性粒子は、表面に水酸基を有する。

【 0 0 3 3 】

上記第三の本発明に係る導電粒子を用いた異方導電性接着剤で一对の電極を接続する場合、縦方向では、導電粒子全体が一对の電極によって圧縮される。その結果、絶縁性粒子が金属表面からコア粒子側へめり込み、それに伴って露出した金属を介して一对の電極間が導通する。一方、横方向では、隣接する導電粒子間に、それぞれの導電粒子が備える絶縁性粒子が介在し、絶縁性粒子同士が接触する。そのため、横方向では上記一对の電極とそれらに隣接する電極との間で絶縁性が維持される。

【 0 0 3 4 】

上記第三に係る本発明では、絶縁性粒子の粒径がパラジウム層及び金属の厚さの合計より大きいため、熱圧着の際に、絶縁性粒子が導電粒子の内部へ確実にめり込む。その結果、一对の電極間で高い導電性を発現することが可能となる。

【 0 0 3 5 】

上記第三の本発明では、パラジウム層及び金属が延性を有するため、導電粒子を圧縮した後であっても、パラジウム層及び金属が割れ難い。そのため、圧縮後の導電粒子の導電性及び電極間の接続信頼性を向上させることが可能となると共に、パラジウム層又は金属の割れに起因するパラジウム又は金のマイグレーションを防止することが可能となる。また、パラジウムは、金、白金等の貴金属と比較して安価であり、実用的である。したがって、パラジウム層を備える上記第三の本発明に係る導電粒子は、金又は白金のみを用いた導電粒子に比べて低コストである。

【 0 0 3 6 】

上記第三の本発明では、パラジウム層の厚みが200以上であるため、十分な導電性を得ることが可能となる。また、上記第三の本発明では、導電性に優れる金属が最表面に位置するため、導電粒子の表面抵抗を下がり、導電粒子の導電性を向上させることが可能となる。

【 0 0 3 7 】

上記第三の本発明では、金属が還元めっき型の金属であることが好ましい。これにより、パラジウム層に対する金属の被覆率が向上し、導電粒子の表面抵抗を低下させ易くなる。

【 0 0 3 8 】

上記第一、第二又は第三の本発明では、パラジウム層が還元めっき型のパラジウム層であることが好ましい。これにより、コア粒子に対するパラジウム層の被覆率が向上し、導電粒子の導電性を向上させ易くなる。

【 0 0 3 9 】

上記第一の本発明に係る導電粒子の製造方法は、コア粒子の表面にパラジウム層を形成する工程と、パラジウム層の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理し、パラジウム層の表面に官能基を形成する工程と、官能基が形成されたパラジウム層の表面を高分子電解質で処理した後に、パラジウム層の表面に絶縁性粒子を化学吸着により固定化する工程と、を備える。上記官能基は、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、上記絶縁性粒子は、表面に水酸基を有する。

【 0 0 4 0 】

上記第一の本発明に係る導電粒子の製造方法によれば、上記第一の本発明に係る導電粒子を得ることが可能となる。

【 0 0 4 1 】

上記第二の本発明に係る導電粒子の製造方法は、コア粒子の表面に導電層を形成する工程と、導電層の表面にパラジウム層を形成する工程と、パラジウム層の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理し、パラジウム層の表面に官能基を形成する工程と、官能基が形成されたパラジウム層の表面を高分子

10

20

30

40

50

電解質で処理した後に、パラジウム層の表面に絶縁性粒子を化学吸着により固定化する工程と、を備える。上記官能基は、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、上記絶縁性粒子は、表面に水酸基を有する。

【0042】

上記第二の本発明に係る導電粒子の製造方法によれば、上記第二の本発明に係る導電粒子を得ることが可能となる。

【0043】

上記第一又は第二の本発明に係る導電粒子の製造方法では、パラジウム層の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理することによって、これらの化合物がパラジウム層表面に配位結合し、パラジウム層の表面に水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のような官能基を形成することが可能となる。これらの官能基は絶縁性粒子の表面の原子と共有結合又は水素結合を形成するため、パラジウム層の表面に絶縁性粒子が強固に化学吸着することが可能となる。

10

【0044】

上記第一又は第二の本発明に係る導電粒子の製造方法では、ニッケル等の卑金属や銅からなる層に比べて酸化し難いパラジウム層の表面を化合物で処理するため、ニッケル等の卑金属や銅からなる層を化合物で処理する場合に比べて、パラジウム層の表面と化合物との反応性が向上し、上記の官能基をパラジウム層の表面に確実に形成することが可能となる。

20

【0046】

官能基が形成されたパラジウム層の表面電位と、絶縁性粒子の表面電位が共に正又は負である場合、パラジウム層の表面に絶縁性粒子が吸着し難くなる。そこで、官能基が形成されたパラジウム層の表面を高分子電解質で処理することにより、パラジウム層の表面電位が変化するため、高分子電解質で処理しない場合に比べて、パラジウム層の表面に絶縁性粒子が吸着し易くなる。

【0047】

上記第三の本発明に係る導電粒子の製造方法は、コア粒子の表面にパラジウム層を形成する工程と、パラジウム層の表面に金属層を形成する工程と、金属層の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理し、金属層の表面に官能基を形成する工程と、官能基が形成された金属層の表面を高分子電解質で処理した後に、金属層の表面に絶縁性粒子を化学吸着により固定化する工程と、を備える。上記官能基は、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかであり、上記絶縁性粒子は、表面に水酸基を有する。

30

【0048】

上記第三の本発明に係る導電粒子の製造方法によれば、上記第三の本発明に係る導電粒子を得ることが可能となる。

【0049】

上記第三の本発明に係る導電粒子の製造方法では、金属層の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理することによって、これらの化合物が金属層表面に配位結合し、金属層の表面に水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のような官能基を形成することが可能となる。これらの官能基は絶縁性粒子の表面の原子と共有結合又は水素結合を形成するため、金属層の表面に絶縁性粒子が強固に化学吸着することが可能となる。

40

【0050】

上記第三の本発明に係る導電粒子の製造方法では、ニッケル等の卑金属や銅からなる層に比べて酸化しにくい金属層の表面を化合物で処理するため、ニッケル等の卑金属や銅からなる層を化合物で処理する場合に比べて、金属層の表面と化合物との反応性が向上し、上記の官能基を金属層の表面に確実に形成することが可能となる。

【0052】

50

官能基が形成された金属の表面電位と、絶縁性粒子の表面電位が共に正又は負である場合、金属表面に絶縁性粒子が吸着し難くなる。そこで、官能基が形成された金属の表面を高分子電解質で処理することにより、金属の表面電位が変化するため、高分子電解質で処理しない場合に比べて、金属の表面に絶縁性粒子が吸着し易くなる。

【0054】

水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基は、水酸基との間で、脱水縮合による共有結合、又は水素結合のような強固な結合を形成する。したがって、絶縁性粒子がその表面に水酸基を有し、且つパラジウム層又は金属の表面に形成された官能基が水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基である場合、絶縁性粒子表面の水酸基とパラジウム層又は金属の表面の官能基とが強固に結合するため、絶縁性粒子がパラジウム層又は金属の表面に強固に吸着することが可能となる。

10

【0055】

上記第一、第二又は第三の本発明に係る導電粒子の製造方法では、高分子電解質がポリアミン類であることが好ましい。

【0056】

ポリアミン類は、水溶液中で電離し、且つ荷電を有する官能基を主鎖または側鎖に備える高分子である。このポリアミン類を含む水溶液で処理したパラジウム層又は金属の表面には、ポリアミン類が強固に結合すると共に、ポリアミン類を介して絶縁性粒子をパラジウム層又は金属の表面へより強固に吸着させることが可能となる。

20

【0057】

上記第一、第二又は第三の本発明に係る導電粒子の製造方法では、ポリアミン類がポリエチレンジアミンであることが好ましい。

【0058】

ポリエチレンジアミンは特に電荷密度が高く、結合力が強いので、ポリエチレンジアミンを用いることにより、絶縁性粒子をパラジウム層又は金属の表面へより強固に吸着させ易くなる。

【0059】

上記第一、第二又は第三の本発明では、絶縁性粒子が無機酸化物であることが好ましい。仮に絶縁性粒子として有機化合物からなる微粒子を用いた場合、無機酸化物からなる微粒子を用いた場合に比べて、異方導電性接着剤の作製工程で絶縁性粒子が変形し易く、本発明の効果が小さくなる傾向がある。また、異方導電性接着剤による電極の熱圧着の際に、有機化合物からなる絶縁性粒子が熔融して導電粒子の表面を被覆すると、導電粒子の導電性（表面抵抗）が低下する傾向がある。一方、無機酸化物からなる絶縁性粒子を用いた場合、これらの不具合を抑制することが可能となる。

30

【0060】

上記第一、第二又は第三の本発明では、無機酸化物がシリカであることが好ましい。シリカからなる絶縁性粒子は、絶縁性に優れ、粒子径を制御し易く、且つ安価である。また、シリカは水中に分散させて水分散コロイダルシリカとした際に、その表面に水酸基を有するため、パラジウム層又は金属との結合性に優れている。さらに、シリカ表面の水酸基は、パラジウム層又は金属の表面に形成された官能基との結合性にも優れている。したがって、シリカからなる絶縁性粒子は、パラジウム層又は金属の表面に強固に吸着することが可能となる。

40

【発明の効果】

【0061】

本発明によれば、マイグレーションを起こすことなく、コストが安く、かつ導電性が高く、電極間の接続信頼性に優れる導電粒子及び導電粒子の製造方法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】

【0062】

50

以下、発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0063】

[第一実施形態]

(導電粒子)

図1に示すように、本発明の第一実施形態に係る導電粒子8aは、コア粒子11と、コア粒子11を被覆し、厚さが200以上であるパラジウム層12と、パラジウム層12の表面に配置され、粒径がパラジウム層12の厚さより大きい複数の絶縁性粒子1と、を備える。すなわち、導電粒子8aでは、コア粒子11とコア粒子11を被覆するパラジウム層12とを備える母粒子2aの表面の一部が、子粒子である絶縁性粒子1で被覆されている。

10

【0064】

< 母粒子2a >

本発明で用いる母粒子2aの粒径は、後述する図4の第一の電極5と第二の電極7との最小の間隔よりも小さいことが好ましい。また、母粒子2aの粒径は、電極の高さ(電極の間隔)にばらつきがある場合、高さのばらつきよりも大きいことが好ましい。これらの理由から、母粒子2aの粒径は、1~10 μ mであることが好ましく、1~5 μ mであることがより好ましく、2~3.5 μ mであることが特に好ましい。

【0065】

従来の導電粒子における母粒子は、金属のみからなる粒子、又は有機物若しくは無機物のコア粒子をめっきなどの方法で金属被覆したもののいずれかであるが、本実施形態における母粒子2aは、有機物又は無機物のコア粒子11をめっきなどの方法で金属被覆したものをを用いることが出来る。また、本実施形態では、母粒子2aとして、有機物のコア粒子をめっきなどの方法で金属被覆したものが好ましい。

20

【0066】

有機物のコア粒子11としては、特に制限はないが、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン樹脂などからなる樹脂粒子が好ましい。

【0067】

パラジウム層12は延性を有するため、導電粒子8aを圧縮した後において金属割れを起こし難く、金属割れに伴うマイグレーションも起こし難い。また、パラジウム層12は卑金属や銅に比べて耐酸性及び耐アルカリ性に優れるため、後述するメルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基等の官能基と安定して結合する。さらに、これらの官能基との結合性においてパラジウムと金及び白金とは同様の傾向を有するが、これらの貴金属を同体積で比較した場合、パラジウムが最も安価であり、実用的である。また、パラジウム層12は導電性に優れている。これらの理由から、パラジウム層12は、コア粒子11を被覆する金属層として好適である。

30

【0068】

パラジウム層12は、パラジウムとリンとの合金から構成されてもよい。パラジウム層12が合金である場合、導電性の観点から、合金中のパラジウムの含有率は70重量%以上であることが好ましく、90重量%以上100重量%未満であることがさらに好ましい。

40

【0069】

パラジウム層12は、還元めっき型のパラジウム層であることが好ましい。これにより、コア粒子11に対するパラジウム層12の被覆率が向上し、導電粒子8aの導電性がより向上する。

【0070】

パラジウム層12の厚みは、200以上1000以下であることが好ましい。パラジウム層の厚みが200未満であると、十分な導電性を得られない。一方、パラジウム層12の厚みが1000を超えると、母粒子2a全体の弾性が低下する傾向がある。母

50

粒子 2 a 全体の弾性が低下すると、導電粒子 8 a が一對の電極で挟まれ、縦方向に潰された際に、母粒子 2 a の弾性によってパラジウム層 1 2 が電極表面に十分に押し当てられ難くなる。そのため、パラジウム層 1 2 と両電極との接触面積が小さくなり、電極間の接続信頼性を向上させる本発明の効果が小さくなる傾向がある。また、パラジウム層 1 2 が厚いほど、コストが高くなり、経済的に芳しくない。

【0071】

< 絶縁性粒子 1 >

絶縁性粒子 1 は無機酸化物であることが好ましい。仮に、絶縁性粒子 1 が有機化合物である場合、異方導電性接着剤の作製工程で絶縁性粒子 1 が変形してしまい、得られる異方導電性接着剤の特性が変化しやすい傾向がある。

10

【0072】

絶縁性粒子 1 を構成する無機酸化物としては、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、亜鉛、錫、セリウム、及びマグネシウムの群からなるより選ばれる少なくとも一種の元素を含む酸化物が好ましい。これらの酸化物は単独で又は 2 種類以上を混合して使用することができる。また、無機酸化物としては、上述の元素を含む酸化物の中でも、絶縁性に優れ、粒子径を制御した水分散コロイダルシリカ (SiO_2) が最も好ましい。

【0073】

このような無機酸化物からなる絶縁性粒子 (以下、「無機酸化物微粒子」という。) の市販品としては、例えば、スノーテックス、スノーテックス UP (日産化学工業 (株) 製)、クオートロン PL シリーズ (扶桑化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。

20

【0074】

無機酸化物微粒子の粒子径は、20 ~ 500 nm であることが好ましい。なお、無機酸化物微粒子の粒子径は、BET 法による比表面積換算法または X 線小角散乱法で測定される。粒子径が 20 nm 未満であると、母粒子 2 a に吸着した無機酸化物微粒子が絶縁膜として作用せずに、電極間の一部にショートを発生させる傾向がある。一方、粒子径が 500 nm を超えると、電極間で導電性が得られない傾向がある。

【0075】

(導電粒子 8 a の製造方法)

本発明の第一実施形態に係る導電粒子 8 a の製造方法は、コア粒子 1 1 の表面にパラジウム層 1 2 を形成する工程 (S1) と、パラジウム層 1 2 の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理し、パラジウム層 1 2 の表面に官能基を形成する工程 (S2) と、官能基が形成されたパラジウム層の表面を高分子電解質で処理する工程 (S3)、官能基が形成され、且つ高分子電解質で処理されたパラジウム層 1 2 の表面に絶縁性粒子 1 を化学吸着により固定化する工程 (S4) と、を備える。なお、以下では、絶縁性粒子 1 が、表面に水酸基が形成された無機酸化物微粒子である場合について説明する。

30

【0076】

< S1 >

まず、コア粒子 1 1 の表面にパラジウム層 1 2 を形成して、母粒子 2 a を得る。その具体的な方法としては、例えば、パラジウムによるめっきが挙げられる。このめっき工程では、まずパラジウム触媒を付与し、その後に還元型無電解パラジウムめっきを行うのが良い。還元型無電解パラジウムめっきの組成としては、(1) 硫酸パラジウムのような水溶性パラジウム塩、(2) 還元剤、(3) 錯化剤及び (4) pH 調整剤を加えたものが好ましい。

40

【0077】

< S2 >

次に、パラジウム層 1 2 の表面を、パラジウムに対して配位結合を形成するメルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理する。これにより、パラジウム層 1 2 の表面に官能基を形成する。

50

【 0 0 7 8 】

パラジウム層 1 2 の表面処理に用いる化合物としては、具体的には、メルカプト酢酸、2 - メルカプトエタノール、メルカプト酢酸メチル、メルカプトコハク酸、チオグリセリン、システイン等が挙げられる。これらの化合物で処理されたパラジウム層 1 2 の表面に形成される官能基としては、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

パラジウムはチオール基（メルカプト基）と反応し易いことに対して、ニッケルのような卑金属はチオール基と反応し難い。従って、本実施形態のパラジウム粒子（パラジウム層 1 2 で被覆されたコア粒子 1 1 ）は、従来型のニッケル / 金粒子（ニッケル層及び金層で被覆されたコア粒子）に比べてチオール基と反応しやすい。特にニッケル / 金粒子は金の厚みが 3 0 0 以下であると粒子表面のニッケル割合が高くなる傾向がある。

10

【 0 0 8 0 】

パラジウム層 1 2 の表面を上記化合物で処理する具体的な方法としては、例えば、メタノール、エタノール等の有機溶媒中にメルカプト酢酸などの化合物を 1 0 ~ 1 0 0 m m o l / l 程度分散させて得た液体中に、パラジウム粒子を分散させる方法が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

< S 3 、 S 4 >

次に、官能基が形成されたパラジウム層 1 2 の表面を高分子電解質で処理した後に、パラジウム層 1 2 の表面に絶縁性粒子 1 を化学吸着させる。

20

【 0 0 8 2 】

水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、又はアルコキシカルボニル基のような官能基を有するパラジウム層 1 2 の表面電位（ゼータ電位）は、通常、p H が中性領域であればマイナスである。一方で、後工程でパラジウム層 1 2 の表面に吸着させる絶縁性粒子 1 の表面は、水酸基を有する無機酸化物からなるため、絶縁性粒子 1 の表面電位も通常マイナスである。このように、表面電位がマイナスであるパラジウム層 1 2 の周囲には、表面電位がマイナスである絶縁性粒子 1 が吸着し難い傾向がある。そこで、パラジウム層 1 2 の表面を高分子電解質で処理することにより、パラジウム層 1 2 の表面を絶縁性粒子 1 で被覆し易くなる。

【 0 0 8 3 】

30

高分子電解質で処理した後のパラジウム層 1 2 の表面に絶縁性粒子 1 を吸着させる方法としては、高分子電解質と無機酸化物を、パラジウム層 1 2 の表面に交互に積層する方法が好ましい。より具体的には、以下の工程（ 1 ）、（ 2 ）を順次行うことで、高分子電解質と無機酸化物微粒子とが積層された絶縁性被覆膜で表面の一部が被覆された母粒子 2 a 、すなわち導電粒子 8 a を製造できる。

工程（ 1 ）：パラジウム層 1 2 の表面に官能基を有する母粒子 2 a を、高分子電解質溶液に分散させ、パラジウム層 1 2 の表面に高分子電解質を吸着させた後、母粒子 2 a をリンスする工程。

工程（ 2 ）：リンス後の母粒子 2 a を無機酸化物微粒子の分散溶液に分散し、母粒子 2 a の表面（パラジウム層 1 2 ）に無機酸化物微粒子を吸着させた後、母粒子 2 a をリンスする工程。

40

【 0 0 8 4 】

すなわち、工程（ 1 ）において、母粒子 2 a の表面に高分子電解質薄膜を形成し、工程（ 2 ）において、高分子電解質薄膜を介して母粒子 2 a の表面に無機酸化物微粒子を化学吸着により固定化する。この高分子電解質薄膜を用いることにより、母粒子 2 a の表面を、欠陥なく均一に無機酸化物微粒子で被覆することができる。このような工程（ 1 ）、（ 2 ）を経て得られた導電粒子を用いた異方導電性接着剤を用いて回路電極を接続すると、回路電極間隔が狭ピッチでも絶縁性が確保され、電氣的に接続する電極間では接続抵抗が低く良好となる。

【 0 0 8 5 】

50

上記の工程(1)、(2)を有する方法は、交互積層法(Layer-by-Layer assembly)と呼ばれる。交互積層法は、G. Decherらによって1992年に発表された有機薄膜を形成する方法である(Thin Solid Films, 210/211, p831(1992) 参照)。

【0086】

この交互積層方法では、正電荷を有するポリマー電解質(ポリカチオン)と負電荷を有するポリマー電解質(ポリアニオン)の水溶液に、基材を交互に浸漬することで基板上に静電的引力によって吸着したポリカチオンとポリアニオンの組が積層して複合膜(交互積層膜)が得られる。

【0087】

交互積層法では、静電的な引力によって、基材上に形成された材料の電荷と、溶液中の反対電荷を有する材料が引き合うことにより膜成長するので、吸着が進行して電荷の中和が起こるとそれ以上の吸着が起こらなくなる。したがって、ある飽和点までに至れば、それ以上膜厚が増加することはない。

【0088】

Lvovらは交互積層法を、微粒子に応用し、シリカやチタニア、セリアの各微粒子分散液を用いて、微粒子の表面電荷と反対電荷を有する高分子電解質を交互積層法で積層する方法を報告している(Langmuir, Vol. 13, (1997) p6195-6203 参照)。

【0089】

この方法を用いると、負の表面電荷を有するシリカの微粒子と、その反対電荷を持つポリカチオンであるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド(PDDA)又はポリエチレンイミン(PEI)などを交互に積層することで、シリカ微粒子と高分子電解質が交互に積層された微粒子積層薄膜を形成することが可能である。

【0090】

本実施形態では、母粒子2aを、高分子電解質溶液又は無機酸化物微粒子の分散液に浸漬後、反対電荷を有する微粒子分散液又は高分子電解質溶液に浸漬する前に、溶媒のみのリンスによって余剰の高分子電解質溶液若しくは無機酸化物微粒子の分散液を母粒子2aから洗い流すことが好ましい。

【0091】

母粒子2aに吸着した高分子電解質及び無機酸化物微粒子は母粒子2a表面に静電的に吸着しているために、このリンスの工程で母粒子2a表面から剥離することはない。しかし、母粒子2a吸着していない余剰の高分子電解質または無機酸化物微粒子が、それらと反対電荷を有する溶液中に持ち込まれると、溶液内でカチオン、アニオンが混ざり、高分子電解質と無機酸化物微粒子の凝集や沈殿を起さることがある。このような不具合をリンスによって防止することができる。

【0092】

リンスに用いる溶媒としては、水、アルコール、アセトン等があるが、通常、過剰な高分子電解質溶液又は無機酸化物微粒子の分散液を除去し易い点において、比抵抗値が18M・cm以上のイオン交換水(いわゆる超純水)が用いられる。

【0093】

高分子電解質溶液は、水、又は水と水溶性の有機溶媒との混合溶媒に高分子電解質を溶解したものである。使用できる水溶性の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等が挙げられる。

【0094】

高分子電解質としては、水溶液中で電離し、荷電を有する官能基を主鎖または側鎖に持つ高分子を用いることができる。この場合はポリカチオンを用いるのが良い。

【0095】

ポリカチオンとしては、一般に、ポリアミン類等のように正荷電を帯びることのできる

10

20

30

40

50

官能基を有するもの、例えば、ポリエチレンイミン（PEI）、ポリアリルアミン塩酸塩（PAH）、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDDA）、ポリビニルピリジン（PVP）、ポリリジン、ポリアクリルアミド及びそれらを少なくとも１種以上を含む共重合体などを用いることができる。

【００９６】

高分子電解質の中でもポリエチレンイミンは電荷密度が高く、結合力が強い。これらの高分子電解質の中でも、エレクトロマイグレーションや腐食を避けるために、アルカリ金属（Li、Na、K、Rb、Cs）イオン及びアルカリ土類金属（Ca、Sr、Ba、Ra）イオン、ハロゲン化物イオン（フッ素イオン、クロライドイオン、臭素イオン、ヨウ素イオン）を含まないものが好ましい。

10

【００９７】

これらの高分子電解質は、いずれも水溶性であるもの、又は水と有機溶媒との混合液に可溶なものであり、高分子電解質の分子量としては、用いる高分子電解質の種類により一概には定めることができないが、一般に、５００～２００，０００程度のものが好ましい。なお、溶液中の高分子電解質の濃度は、一般に、０．０１～１０重量％程度が好ましい。また高分子電解質溶液のpHは、特に制限はない。

【００９８】

母粒子２aを被覆する高分子電解質薄膜の種類、分子量、又は濃度を調整することにより、無機酸化物微粒子の被覆率をコントロールすることが出来る。

【００９９】

20

具体的には、ポリエチレンイミンなど、電荷密度の高い高分子電解質薄膜を用いた場合、無機酸化物微粒子の被覆率が高くなる傾向があり、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド等、電荷密度の低い高分子電解質薄膜を用いた場合、無機酸化物微粒子の被覆率が低くなる傾向がある。

【０１００】

また、高分子電解質の分子量が大きい場合、無機酸化物微粒子の被覆率が高くなる傾向があるとともに、無機酸化物微粒子をパラジウム層１２に強固に吸着させることができる。結合力という観点で見た場合、高分子電解質の分子量は１０，０００以上であることが好ましい。一方、高分子電解質の分子量が小さい場合、無機酸化物微粒子の被覆率が低くなる傾向がある。

30

【０１０１】

さらに、高分子電解質を高濃度で用いた場合、無機酸化物微粒子の被覆率が高くなる傾向があり、高分子電解質を低濃度で用いた場合、無機酸化物微粒子の被覆率が低くなる傾向がある。無機酸化物微粒子の被覆率が高い場合は絶縁性が高く導電性が悪い傾向があり、無機酸化物微粒子の被覆率が低い場合は導電性が高く絶縁性が悪い傾向がある。

【０１０２】

無機酸化物微粒子は一層のみ被覆されているのが良い。複層積層すると積層量のコントロールが困難になる。また、無機酸化物微粒子の被覆率は、２０～１００％の範囲であることが好ましく、３０～６０％の範囲であることがさらに好ましい。

【０１０３】

40

無機酸化物微粒子の分散溶液中のアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオン濃度が１００ppm以下であることが好ましい。これにより、隣接する電極間の絶縁信頼性を向上させ易くなる。また、無機酸化物微粒子としては、金属アルコキシドの加水分解反応、いわゆるゾルゲル法により製造される無機酸化物微粒子が好適である。

【０１０４】

特に、無機酸化物微粒子としては、水分散コロイダルシリカ（SiO₂）が好ましい。水分散コロイダルシリカは表面に水酸基を有するため、母粒子２aとの結合性に優れ、粒子径を揃えやすく、安価である点において、無機酸化物微粒子に好適である。

【０１０５】

一般的に水酸基は、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル

50

基と強固な結合を形成することで知られる。水酸基とこれら官能基の結合の具体的な様式としては、脱水縮合による共有結合や水素結合が挙げられる。従って、水酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基などの官能基が形成されたパラジウム層 1 2 (母粒子 2 a 表面) に対して、表面に水酸基を有する無機酸化物微粒子は、強固に吸着することが可能となる。

【0106】

なお、無機酸化物微粒子の表面の水酸基は、シランカップリング剤などでアミノ基やカルボキシル基、エポキシ基に変性することが可能であるが、無機酸化物の粒子径が 500 nm 以下の場合、困難である。従って、官能基の変性を行わずに母粒子 2 a を無機酸化物微粒子で被覆することが望ましい。

10

【0107】

以上のようにして完成した導電粒子 8 a を加熱乾燥することで、絶縁性粒子 1 と母粒子 2 a との結合を更に強化することが出来る。結合力が増す理由としては、例えば、パラジウム層 1 2 の表面のカルボキシル基等の官能基と絶縁性粒子 1 の表面の水酸基との化学結合、又はパラジウム層 1 2 の表面のカルボキシル基と絶縁性粒子 1 の表面のアミノ基の脱水縮合が促進されることが挙げられる。また加熱を真空で行なうと、金属のさび防止の観点から好ましい。なお、後述する第三実施形態のように、母粒子の再表面が金属である場合においても、パラジウム層 1 2 の場合と同様に、加熱乾燥することで、絶縁性粒子と母粒子との結合を更に強化することが出来る。

【0108】

20

加熱乾燥の温度は 60 ~ 200 であることが好ましく、加熱時間は 10 ~ 180 分であることが好ましい。温度が 60 未満の場合や加熱時間が 10 分未満の場合は、絶縁性粒子 1 が母粒子 2 a から剥離しやすく、温度が 200 を超える場合や加熱時間が 180 分を超える場合は、母粒子 2 a が変形しやすいので好ましくない。

【0109】

(異方導電性接着剤)

以上のようにして作製した導電粒子 8 a を、図 4 (a) に示すように、接着剤 3 に分散させることにより、異方導電性接着剤 40 が得られる。この異方導電性接着剤 40 を用いた接続構造体 42 の作製方法を、図 4 (b)、(c) に示す。なお、図 4 では、図の簡略化のため、導電粒子 8 が備えるパラジウム層 1 2 は省略する。

30

【0110】

図 4 (b) に示すように第一の基板 4 と第二の基板 6 を準備し、異方導電性接着剤 40 をその間に配置する。このとき、第一の基板 4 が備える第一の電極 5 と第二の基板 6 が備える第二の電極 7 が対向するようにする。その後、第一の基板 4 と第二の基板 6 を、第一の電極 5 と第二の電極 7 とが対向する方向で加圧加熱しつつ積層して、図 4 (c) に示す接続構造体 42 を得る。

【0111】

このようにして接続構造体 42 を作製すると、縦方向は絶縁性粒子 1 が母粒子 2 にめり込んで第一の電極 5 と第二の電極 7 は母粒子 2 の表面 (パラジウム層) を介して導通し、横方向は母粒子間に絶縁性粒子 1 が介在することで絶縁性が維持される。

40

【0112】

C O G 用の異方導電性接着剤は、近年 10 μ m レベルの狭ピッチでの絶縁信頼性が求められているが、本実施形態に係る異方導電性接着剤 40 を用いれば、10 μ m レベルの狭ピッチでの絶縁信頼性を向上させることが可能となる。

【0113】

異方導電性接着剤 40 に用いられる接着剤としては、熱反応性樹脂と硬化剤の混合物が用いられ、具体的には、エポキシ樹脂と潜在性硬化剤との混合物が好ましい。

【0114】

エポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリンとビスフェノール A や F、A D 等から誘導されるビスフェノール型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンとフェノールノボラックやク

50

レゾールノボラックから誘導されるエポキシノボラック樹脂やナフタレン環を含んだ骨格を有するナフタレン系エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジリエーテル、ピフェニル、脂環式等の1分子内に2個以上のグリシジル基を有する各種のエポキシ化合物等を単独に又は2種以上を混合して用いることが可能である。

【0115】

これらのエポキシ樹脂は、不純物イオン(Na^+ 、 Cl^- 等)や、加水分解性塩素等を300ppm以下に低減した高純度品を用いることが好ましい。これによりエレクトロマイグレーションを防止し易くなる。

【0116】

潜在性硬化剤としては、イミダゾール系、ヒドラジド系、三フッ化ホウ素-アミン錯体、スルホニウム塩、アミンイミド、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド等が挙げられる。この他、接着剤には、ラジカル反応性樹脂と有機過酸化物の混合物や紫外線などのエネルギー線硬化性樹脂が用いられる。

【0117】

接着剤3には、接着後の応力を低減するため、又は接着性を向上するために、ブタジエンゴム、アクリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、シリコーンゴム等を混合することができる。

【0118】

また、接着剤3としてはペースト状又はフィルム状のものが用いられる。接着剤をフィルム状にするためには、フェノキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂を配合することが効果的である。これらのフィルム形成性高分子は、反応性樹脂の硬化時の応力緩和にも効果がある。特に、フィルム形成性高分子が、水酸基などの官能基を有する場合、接着性が向上するためより好ましい。

【0119】

フィルムの形成は、エポキシ樹脂、アクリルゴム、潜在性硬化剤、及びフィルム形成性高分子からなる接着組成物を、有機溶剤に溶解又は分散させることにより、液状化して、剥離性基材上に塗布し、硬化剤の活性温度以下で溶剤を除去することにより行われる。このとき用いる有機溶剤としては、材料の溶解性を向上させる点において、芳香族炭化水素系と含酸素系の混合溶剤が好ましい。

【0120】

異方導電性接着剤40の厚みは、導電粒子8の粒径及び異方導電性接着剤40の特性を考慮して相対的に決定されるが、1~100 μm であることが好ましい。1 μm 未満では十分な接着性が得られず、100 μm を超えると導電性を得るために多量の導電粒子を必要とするために現実的ではない。こうした理由から、厚みは3~50 μm であることがより好ましい。

【0121】

第一の基板4又は第二の基板6としては、ガラス基板、ポリイミド等のテープ基板、ドライバーICなどのベアチップ、リジット型のパッケージ基板などが挙げられる。

【0122】

[第二実施形態]

次に、本発明の第二実施形態に係る導電粒子、及び導電粒子の製造方法について説明する。なお、以下では、上述した第一実施形態と第二実施形態との相違点についてのみ説明し、両者に共通する事項については説明を省略する。

【0123】

(導電粒子)

図2に示すように、第二実施形態に係る導電粒子8bは、コア粒子11とパラジウム層12との間に、更に導電層13を備える点において、第一実施形態に係る導電粒子8aと相違する。

【0124】

すなわち、本発明の第二実施形態に係る導電粒子8bは、コア粒子11と、コア粒子1

10

20

30

40

50

1を被覆する導電層13と、導電層13を被覆し、厚さが200以上であるパラジウム層12と、パラジウム層12の表面に配置され、粒径が導電層13及びパラジウム層12の厚さの合計より大きい複数の絶縁性粒子1と、を備える。換言すれば、導電粒子8bでは、コア粒子11とコア粒子11を被覆する導電層13及びパラジウム層12とを備える母粒子2bの表面の一部が、子粒子である絶縁性粒子1で被覆されている。

【0125】

第二実施形態に係る導電粒子8bも、第一実施形態に係る導電粒子8aと同様に、マイグレーションを起こすことなく、コストが安く、かつ導電性が高く、電極間の接続信頼性に優れる。また、第二実施形態では、安価で導電性に優れた非金属や銅等からなる導電層13を具備することにより、導電粒子8bの低コスト化、導電性の向上が可能となる。さらに、第二実施形態では、導電層13がパラジウム層12で被覆されているため、パラジウム層12が導電層13に対してマイグレーションストップ層として機能する。

10

【0126】

導電層13としては、金、銀、銅、白金、亜鉛、鉄、パラジウム、ニッケル、錫、クロム、チタン、アルミニウム、コバルト、ゲルマニウム、カドミウム等の金属からなる層、又はITO、はんだといった金属化合物からなる層が挙げられる。これらの中でも、導電層13としては、ニッケルからなる層が好ましい。安価で且つ導電性に優れるニッケルからなる導電層を備えることにより、導電粒子が更に低コスト化することともに、その導電性が向上する。

【0127】

20

(導電粒子8bの製造方法)

本発明の第二実施形態に係る導電粒子8bの製造方法は、コア粒子11の表面に導電層13を形成する工程と、導電層13の表面にパラジウム層12を形成する工程と、パラジウム層12の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で処理し、パラジウム層12の表面に官能基を形成する工程と、官能基が形成されたパラジウム層12の表面に絶縁性粒子1を化学吸着により固定化する工程と、を備える。

【0128】

また、第二実施形態においても、第一実施形態と同様に、官能基が形成されたパラジウム層12の表面を高分子電解質で処理した後に、パラジウム層12の表面に絶縁性粒子1を吸着させることが好ましい。

30

【0129】

[第三実施形態]

次に、本発明の第三実施形態に係る導電粒子、及び導電粒子の製造方法について説明する。なお、以下では、上述した第一実施形態と第三実施形態との相違点についてのみ説明し、両者に共通する事項については説明を省略する。

【0130】

(導電粒子)

図3に示すように、第三実施形態に係る導電粒子8cは、コア粒子11を被覆するパラジウム層12の表面を金属14が被覆している点において、第一実施形態に係る導電粒子8aと相違する。

40

【0131】

すなわち、本発明の第三実施形態に係る導電粒子8cは、コア粒子11と、コア粒子11を被覆し、厚さが200以上であるパラジウム層12と、パラジウム層12を被覆する金属14と、金属14の表面に配置され、粒径がパラジウム層12及び金属14の厚さの合計より大きい複数の絶縁性粒子1と、を備える。換言すれば、導電粒子8cでは、コア粒子11とコア粒子11を被覆するパラジウム層12及び金属14とを備える母粒子2cの表面の一部が、子粒子である絶縁性粒子1で被覆されている。

【0132】

第三実施形態に係る導電粒子8cも、第一実施形態に係る導電粒子8aと同様に、マイ

50

グレーションを起こすことなく、コストが安く、かつ導電性が高く、電極間の接続信頼性に優れる。また、第三実施形態では、母粒子2cの最外層として金属14を具備するため、母粒子2cの表面抵抗を下げ、導電粒子8c全体の導電性を向上させることが出来る。なお、第三実施形態に係る導電粒子8cは、コア粒子11とパラジウム層12との間に、第二実施形態と同様な導電層を更に備えてもよい。

【0133】

(導電粒子8cの製造方法)

第三実施形態に係る導電粒子8cの製造方法は、コア粒子11の表面にパラジウム層12を形成する工程と、パラジウム層12の表面に金属14を形成する工程と、金属14の表面を、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のいずれかを有する化合物で

10

【0134】

また、第三実施形態においても、第一実施形態と同様に、官能基が形成された金属14の表面を高分子電解質で処理した後に、金属14の表面に絶縁性粒子1を吸着させることが好ましい。

【0135】

パラジウム層12の表面に金属14を形成する具体的な方法としては、例えば、金によるめっきが挙げられる。金めっきはHGS-100(日立化成工業(株)製、商品名)のような置換型金めっきやHGS-2000(日立化成工業(株)製、商品名)のような還元型無電解金めっきを用いることができるが、被覆率を向上させ易いことから、還元型無電解金めっきが好ましい。

20

【0136】

金はチオール基(メルカプト基)と反応し易いことに対して、ニッケルのような卑金属はチオールと反応し難い。従って、本実施形態の金粒子(パラジウム層12及び金属14で被覆されたコア粒子11)は、従来型のニッケル/金粒子(ニッケル層及び金属で被覆されたコア粒子)に比べてチオール基と反応しやすい。特にニッケル/金粒子は金の厚みが300以下であると粒子表面のニッケル割合が高くなる傾向がある。

【0137】

金めっきの厚さは、表面抵抗の低下とコストとの兼ね合いもあるため、状況に応じて設定すればよいが、300以下であることが好ましい。なお、金めっきの厚さの厚さが300以上であっても特性上は問題ない。

30

【実施例】

【0138】

以下、実施例により本発明を説明する。

【0139】

(母粒子1)

平均粒径3.8 μ mの架橋ポリスチレン粒子(樹脂微粒子)1gを、パラジウム触媒であるアトテックネネオガント834(アトテックジャパン(株)製、商品名)を8重量%含有するパラジウム触媒化液100mLに添加し、30で30分攪拌した後、直径3 μ mのメンブレンフィルタ(ミリポア社製)で濾過し、水洗を行った。

40

【0140】

次に、水洗後の樹脂微粒子をpH6.0に調整した0.5重量%ジメチルアミンボラン液に添加し、表面が活性化された樹脂微粒子(樹脂コア粒子)を得た。その後、蒸留水に表面が活性化された樹脂微粒子を浸漬し、超音波分散した。

【0141】

上記の液を直径3 μ mのメンブレンフィルタ(ミリポア社製)で濾過し、無電解パラジウムめっき液であるAPP(石原薬品工業(株)製、商品名)に50の条件で表面が活性化された樹脂微粒子を浸漬し、樹脂表面に600の無電解Pdめっきを行った。

【0142】

50

その後、直径3 μm のメンブレンフィルタ（ミリポア社製）で濾過し、水洗後に粒子を乾燥させることで樹脂コア粒子上に600のPd層を有する母粒子1を作製した。

【0143】

（母粒子2）

母粒子1を還元型無電解金めっきであるHGS-2000（日立化成工業（株）製、商品名）に65の条件で浸漬し、100の金層を追加したこと以外は、母粒子1と同様の方法で、樹脂コア粒子上に600のPd層と100のAu層を有する母粒子2を作製した。

【0144】

（母粒子3）

無電解パラジウムめっき液処理前の微粒子懸濁液を50で攪拌しながら、硫酸ニッケル6水和物50g/L、次亜リン酸ナトリウム一水和物20g/L、ジメチルアミンボラン2.5g/L、クエン酸50g/LからなるpHを7.5に調整した無電解めっき液Aを徐々に添加し、樹脂微粒子の無電解ニッケルめっきを行った。

【0145】

サンプリングと原子吸光によって、ニッケルの膜厚を調整し、ニッケル膜厚が300になった時点で無電解めっき液Aの添加を中止した。濾過後、100ml純水洗浄60秒を行い、表面に300のニッケル膜を有する粒子を作製した。以上の事項以外は、母粒子1と同様の方法で、樹脂コア粒子上に300のNi層と600のPd層を有する母粒子3を作製した。

【0146】

（母粒子4）

Pdめっき層の厚みを200にしたこと以外は、母粒子3と同様の方法で、樹脂コア粒子上に300のNi層と200のPd層を有する母粒子4を作製した。

【0147】

（母粒子5）

平均粒径3.8 μm の架橋ポリスチレン粒子（樹脂微粒子）1gをパラジウム触媒であるアトテックネネオガント834（アトテックジャパン（株）製、商品名）を8重量%含有するパラジウム触媒化液100mlに添加し、30で30分攪拌した後、直径3 μm のメンブレンフィルタ（ミリポア社製）で濾過し、水洗を行った。

【0148】

次に、水洗後の樹脂微粒子を、pH6.0に調整した0.5重量%ジメチルアミンボラン液に添加し、表面が活性化された樹脂微粒子を得た。その後、蒸留水に表面が活性化された樹脂微粒子を浸漬し、超音波分散した。

【0149】

上記の液を直径3 μm のメンブレンフィルタ（ミリポア社製）で濾過し、50で攪拌しながら、硫酸ニッケル6水和物50g/L、次亜リン酸ナトリウム一水和物20g/L、ジメチルアミンボラン2.5g/L、クエン酸50g/LからなるpHを7.5に調整した無電解めっき液Aを徐々に添加し、樹脂微粒子の無電解ニッケルめっきを行った。

【0150】

サンプリングと原子吸光によって、ニッケルの膜厚を調整し、ニッケル膜厚が700になった時点で無電解めっき液Aの添加を中止した。濾過後、100ml純水洗浄60秒を行い、表面に700のニッケル膜を有する粒子を作製した。

【0151】

次に、還元型無電解金めっきであるHGS-2000（日立化成工業（株）製、商品名）に65の条件で浸漬し、300の金層をめっきにより形成した。以上の工程により、樹脂コア粒子上に700のNi層と300のAu層を有する母粒子5を作製した。

【0152】

（母粒子6）

樹脂微粒子の表面にニッケル膜を作製した後、無電解パラジウムめっき液であるAPP

10

20

30

40

50

(石原薬品工業(株)製、商品名)に50の条件で表面が活性化された樹脂微粒子を浸漬し、樹脂表面に180の無電解Pdめっきを行った。以上の工程により、樹脂コア粒子上に700のNi層と180のPd層を有する母粒子6を作製した。

【0153】

次に、上記で得た母粒子1～6を用いて導電粒子1～6を作製した。

【0154】

(導電粒子1)

メルカプト酢酸8mmolをメタノール200mlに溶解させて反応液を作製した。

【0155】

次に、母粒子1を1g上記反応液に加え、室温(25)で2時間スリーワンモーターと直径45mmの攪拌羽で攪拌した。メタノールで洗浄後、直径3μmのメンブレンフィルタ(ミリポア社製)で母粒子1を濾過することで表面にカルボキシル基を有する母粒子1を得た。

10

【0156】

次に、分子量70000の30%ポリエチレンジアミン水溶液(和光純薬工業(株)製)を超純水で希釈し、0.3重量%ポリエチレンジアミン水溶液を得た。前記カルボキシル基を有する母粒子1を0.3重量%ポリエチレンジアミン水溶液に1g加え、室温で15分攪拌した。

【0157】

その後、直径3μmのメンブレンフィルタ(ミリポア社製)で母粒子1をろ過し、超純水200gに入れて室温で5分攪拌した。さらに直径3μmのメンブレンフィルタ(ミリポア社製)で母粒子1をろ過し、前記メンブレンフィルタ上にて200gの超純水で2回洗浄を行うことで、母粒子1に吸着していないポリエチレンジアミンを除去した。

20

【0158】

次に、絶縁性粒子であるコロイダルシリカの分散液(質量濃度20%、扶桑化学工業(株)製、製品名:クオートロンPL-10、平均粒子径100nm)を超純水で希釈して0.1重量%シリカ分散溶液を得た。前記ポリエチレンジアミンでの処理後の母粒子1を0.1重量%シリカ分散溶液に入れて室温で15分攪拌した。

【0159】

次に、直径3μmのメンブレンフィルタ(ミリポア社製)で母粒子1をろ過し、超純水200gに入れて室温で5分攪拌した。さらに直径3μmのメンブレンフィルタ(ミリポア社製)で母粒子1をろ過し、前記メンブレンフィルタ上にて200gの超純水で2回洗浄を行うことで、母粒子1に吸着していないシリカを除去した。その後80で30分の条件で乾燥を行い、120で1時間加熱乾燥行うことで、母粒子1の表面にシリカ(子粒子)が吸着した導電粒子1を作製した。

30

【0160】

(導電粒子2)

母粒子1の代わりに母粒子2を用いたこと以外は導電粒子1と同様の方法で導電粒子2を作製した。

【0161】

(導電粒子3)

母粒子1の代わりに母粒子3を用いたこと以外は導電粒子1と同様の方法で導電粒子3を作製した。

40

【0162】

(導電粒子4)

母粒子1の代わりに母粒子4を用いたこと以外は導電粒子1と同様の方法で導電粒子4を作製した。

【0163】

(導電粒子5)

母粒子1の代わりに母粒子4を用い、コロイダルシリカ分散液としてPL-10の代わ

50

りに P L - 1 3 (質量濃度 2 0 %、扶桑化学工業 (株) 製、製品名 : クオートロン P L - 1 3、平均粒子径 1 3 0 n m) を用いたこと以外は導電粒子 1 と同様の方法で導電粒子 5 を作製した。

【 0 1 6 4 】

(導電粒子 6)

母粒子 1 の代わりに母粒子 5 を用いた以外は導電粒子 1 と同様の方法で導電粒子 6 を作製した。

【 0 1 6 5 】

(導電粒子 7)

母粒子 4 の代わりに母粒子 6 を用いた以外は導電粒子 5 と同様の方法で導電粒子 7 を作製した。

【 0 1 6 6 】

(実施例 1)

< 接着剤溶液の作製 >

フェノキシ樹脂 (ユニオンカーバイド社製、商品名 : P K H C) 1 0 0 g 及びアクリルゴム (ブチルアクリレート 4 0 部、エチルアクリレート 3 0 部、アクリロニトリル 3 0 部、グリシジルメタクリレート 3 部の共重合体、分子量 : 8 5 万) 7 5 g を酢酸エチル 3 0 0 g に溶解し、3 0 重量 % 溶液を得た。

【 0 1 6 7 】

次いで、マイクロカプセル型潜在性硬化剤を含有する液状エポキシ (エポキシ当量 1 8 5、旭化成エポキシ (株) 製、商品名 : ノバキュア H X - 3 9 4 1) 3 0 0 g をこの溶液に加え、攪拌して接着剤溶液を作製した。

【 0 1 6 8 】

< 導電粒子の超音波分散 >

上記で作製した 4 g の導電粒子 1 を酢酸エチル 1 0 g 中に超音波分散した。超音波分散の条件は 3 8 k H z 4 0 0 W 2 0 L (試験装置、藤本科学 (株) 製、商品名 : U S 1 0 7) にビーカー浸漬したサンプルを入れて 1 分攪拌した。

【 0 1 6 9 】

上記粒子分散液を接着剤溶液に分散 (導電粒子 1 が接着剤に対して 2 1 体積 % となるように) し、この溶液をセパレータ (シリコーン処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、厚み 4 0 μ m) にロールコートで塗布し、9 0 、1 0 分乾燥し、厚み 2 5 μ m の異方導電接着剤フィルムを作製した。

【 0 1 7 0 】

次に、作製した異方導電接着フィルムを用いて、金パンプ (面積 : 3 0 \times 9 0 μ m、スペース 1 0 μ m、高さ : 1 5 μ m、パンプ数 3 6 2) 付きチップ (1 . 7 \times 1 7 m m、厚み : 0 . 5 μ m) と A 1 回路付きガラス基板 (厚み : 0 . 7 m m) の接続構造体サンプルを、以下の方法で作製した。

【 0 1 7 1 】

まず、異方導電接着フィルム (2 \times 1 9 m m) を A 1 回路付きガラス基板に 8 0 、0 . 9 8 M P a (1 0 k g f / c m ²) で貼り付けた後、セパレータを剥離し、チップのパンプと A 1 回路付きガラス基板の位置合わせを行った。次いで、1 9 0 、4 0 g / パンプ、1 0 秒の条件でチップ上方から加熱、加圧を行い、本接続を行って、サンプルを得た。

【 0 1 7 2 】

(実施例 2)

導電粒子 1 の代わりに導電粒子 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にサンプルを作製した。

【 0 1 7 3 】

(実施例 3)

導電粒子 1 の代わりに導電粒子 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にサンプルを作製した

10

20

30

40

50

。

【 0 1 7 4 】

(実施例 4)

導電粒子 1 の代わりに導電粒子 4 を用いた以外は実施例 1 と同様にサンプルを作製した

。

【 0 1 7 5 】

(実施例 5)

導電粒子 1 の代わりに導電粒子 5 を用いた以外は実施例 1 と同様にサンプルを作製した

。

【 0 1 7 6 】

(比較例 1)

導電粒子 1 の代わりに導電粒子 6 を用いた以外は実施例 1 と同様にサンプルを作製した

10

。

【 0 1 7 7 】

(比較例 2)

導電粒子 1 の代わりに導電粒子 7 を用いた以外は実施例 1 と同様にサンプルを作製した

。

【 0 1 7 8 】

(金属の膜厚測定)

Pd、Ni、Auの各膜厚（めっき厚）の測定は、試料を50体積%王水に溶解させた後、樹脂を直径3μmのメンブレンフィルタ（ミリポア社製）で濾別して取り除き、原子吸光で測定した後に厚み換算した。

20

【 0 1 7 9 】

(子粒子の被覆率)

子粒子（絶縁性粒子）の被覆率（シリカ被覆率）は、各導電粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、画像を解析することで算出した。

【 0 1 8 0 】

(粒子の煮出試験)

導電粒子 1 ~ 7 を各 1 g 採取し、純水 50 g に分散させた。次に、60 ml の圧力容器にサンプルを投入し、100℃で10時間放置した。

30

【 0 1 8 1 】

その後、導電粒子分散溶媒を0.2μmフィルターで濾過し、ろ液中の各金属イオンを原子吸光で測定した。煮出し量は次式により求めた。

【 0 1 8 2 】

【数 1】

$$\text{各イオン測定値 (ppm)} = \frac{\text{煮出し液中の金属濃度 (ppm)} \times \text{純水重量 (g)}}{\text{導電粒子重量 (g)}}$$

【 0 1 8 3 】

(絶縁抵抗試験及び導通抵抗試験)

40

実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 2 で作製したサンプルの絶縁抵抗試験及び導通抵抗試験を行った。異方導電接着フィルムはチップ電極間の絶縁抵抗が高く、チップ電極 / ガラス電極間の導通抵抗が低いことが重要である。

【 0 1 8 4 】

チップ電極間の絶縁抵抗は20サンプルを測定し、その最小値を測定した。絶縁抵抗に関してはバイアス試験（湿度60%、90%、20V直流電圧による耐久試験）前後の結果の最小値を示す。

【 0 1 8 5 】

また、チップ電極 / ガラス電極間の導通抵抗に関しては14サンプルの平均値を測定した。導通抵抗は初期値と吸湿耐熱試験（温度85℃、湿度85%の条件で1000時間放

50

置)後の値を測定した。

【0186】

(結果)

上記の各々の測定結果を表1に示す。

【0187】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
導電粒子	1	2	3	4	5	6	7
シリカ被覆率(%)	53	54	50	52	53	48	47
各めっき厚(Å)	なし	なし	300	300	なし	700	700
	600	600	600	200	600	なし	180
	なし	100	なし	なし	なし	300	なし
絶縁性粒子(nm)	φ100	φ100	φ100	φ100	φ200	φ100	φ200
煮出し試験結果	0	0	53	202	0	530	380
(ppm)	9	0	1	0	12	0	8
	0	1	0	0	0	0	0
0時間	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}
100時間	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	$< 1.0 \times 10^5$	1.0×10^8
200時間	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^8	1.0×10^{10}	$< 1.0 \times 10^5$	$< 1.0 \times 10^5$
300時間	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^7	1.0×10^{10}	$< 1.0 \times 10^5$	$< 1.0 \times 10^5$
初期吸湿試験後	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	53
導通抵抗(Ω)	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	> 100

【0188】

表1に示されるように、実施例1、2、5に示すニッケルを全く用いない粒子は、煮出し試験結果に示すように金属の溶出が殆どない、実施例3はニッケルを用いているものの外層のパラジウム層が厚いため、ニッケルの溶出が少ない、実施例4は外層のパラジウム層が薄いため、ニッケルの溶出がやや多いことが明らかである。

【0189】

これに対し、外層に金めっきを用いた比較例1、及び180以下の薄層のパラジウム

10

20

30

40

50

層を用いた比較例 2 では、何れも実施例に比べて、多量のニッケルが溶出する傾向がある。従って、狭ピッチの C O G 基板においてはニッケルを用いない方が無難であり、ニッケルを用いた場合は、厚みが 2 0 0 以上のパラジウム層でニッケル層を被覆することが好ましい。

【 0 1 9 0 】

なお、貴金属であるパラジウムは溶出が殆どない。絶縁信頼性試験結果は殆どニッケルの溶出量に依存しており、ニッケルの溶出の少ない実施例は良好な結果を示し、ニッケルの溶出の多い比較例は絶縁信頼性が低いことが明らかである。

【 0 1 9 1 】

導通に関しては、比較例 2 以外は良好な結果を示した。各サンプルの断面イオンビーム像を撮影し、確認したところ、比較例 2 以外は子粒子が P d や A u 部分にめり込む形で導通が得られていたのに対し、比較例 2 は絶縁層の厚み（母粒子に吸着したシリカの径）に対し P d 層が薄すぎるため、P d 層（金属層）が電極に殆ど接触していないことが分かった。このことから、絶縁層の厚み（母粒子に吸着したシリカの径）は P d 層や（P d 層 + A u 層）の厚みよりも大きいことが望ましい。

【 0 1 9 2 】

表 1 及び図 4 に示すように本発明により作製したサンプル（実施例 1 ～ 5 ）は、表面の P d （A u ）の比率が高いため、粒子表面にチオールが化学吸着しやすい。従って、超音波分散の前後で殆ど子粒子（シリカ）の剥離が発生しないことが分かった。また実装試験の際の絶縁抵抗に関しても本発明により作製したサンプル（実施例 1 ～ 5 ）は子粒子が剥離しにくいため、歩留まりが良好であった。

【 0 1 9 3 】

一方、比較例 1、2 で作製したサンプルは表面のニッケルの割合が高い。従って粒子表面にチオールが化学吸着しにくく、シリカと母粒子の結合力が弱くなり、超音波分散でシリカが母粒子から剥離しやすいことが分かった。また実装試験の際の絶縁抵抗に関しても比較例 1、2 で作製したサンプルは絶縁不良が発生しやすいことが分かった。配合後の粒子をメチルエチルケトンで溶出し、S E M 観察したところ子粒子が剥離していることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 9 4 】

【図 1】図 1 は、本発明の第一実施形態に係る導電粒子の概略断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の第二実施形態に係る導電粒子の概略断面図である。

【図 3】図 3 は、本発明の第三実施形態に係る導電粒子の概略断面図である。

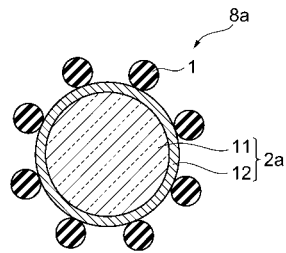
【図 4】図 4（a）は、本発明の第一実施形態に係る導電粒子を備える異方導電性接着剤の概略断面図であり、図 4（b）及び図 4（c）は、異方導電性接着剤を用いた接続構造体の作製方法を説明するための概略断面図である。

【符号の説明】

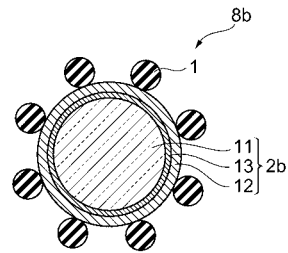
【 0 1 9 5 】

1・・・絶縁性粒子、2、2 a、2 b、2 c・・・母粒子、3・・・接着剤、4・・・第一の基板、5・・・第一の電極、6・・・第二の基板、7・・・第二の電極、8、8 a、8 b、8 c・・・導電粒子、1 1・・・コア粒子、1 2・・・パラジウム層、1 3・・・導電層、1 4・・・金層、4 0・・・異方導電性接着剤、4 2・・・接続構造体。

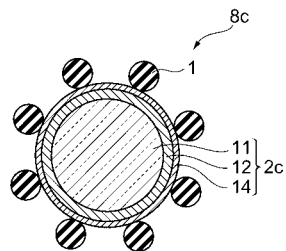
【図 1】



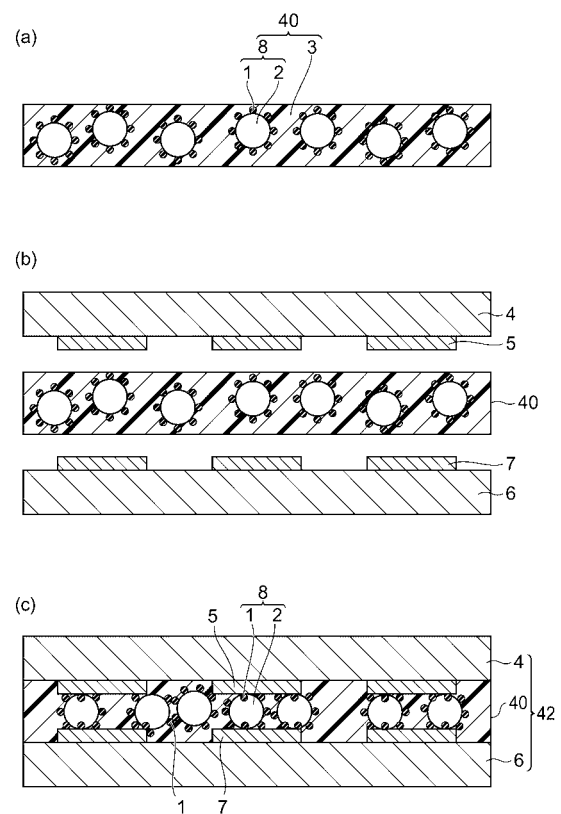
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 永原 憂子
茨城県筑西市五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 松沢 光晴
茨城県筑西市五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社内

審査官 井原 純

- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 0 4 4 7 7 3 (J P , A)
国際公開第 0 3 / 0 2 5 9 5 5 (W O , A 1)
特開平 0 4 - 2 5 9 7 6 6 (J P , A)
特表 2 0 0 7 - 5 3 7 5 7 0 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 2 5 8 1 4 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 8 / 0 4 7 6 0 0 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------|
| H 0 1 B | 5 / 0 0 |
| C 2 3 C | 1 8 / 3 1 |
| C 2 3 C | 1 8 / 4 4 |
| H 0 1 B | 1 3 / 0 0 |