(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
2014 年 7 月 24 日(24.07.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/112541 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/56 (2006.01) *H05K 3/32* (2006.01)
H01L 21/60 (2006.01) *H05K 1/14* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050616

(22) 国際出願日: 2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)

(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 2013-006583 2013 年 1 月 17 日(17.01.2013) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 石澤 英亮 (ISHIZAWA, Hideaki); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 久保田 敬士 (KUBOTA, Takashi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町１丁目３番８号 中央大通ＦＮビル Osaka (JP).

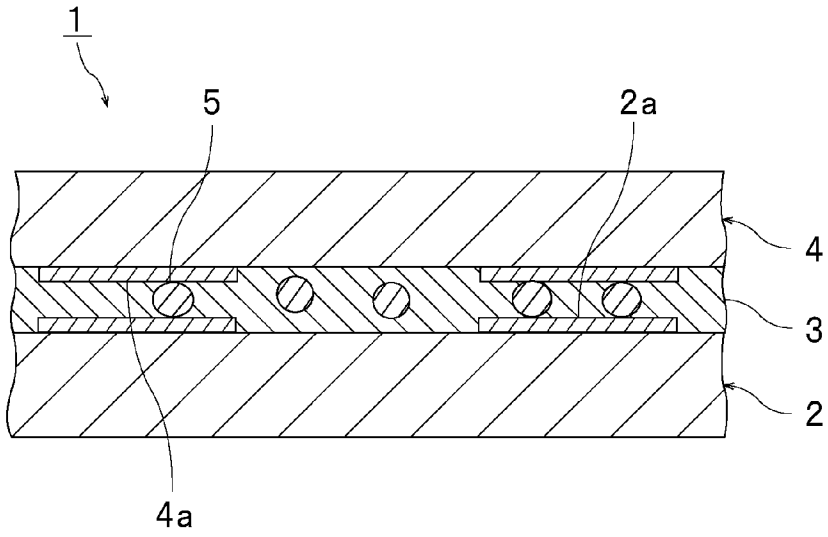
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, 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**: CURABLE COMPOSITION FOR ELECTRONIC COMPONENT, CONNECTION STRUCTURE, AND METHOD FOR PRODUCING CONNECTION STRUCTURE

(54) 発明の名称 : 電子部品用硬化性組成物、接続構造体及び接続構造体の製造方法



(57) **Abstract**: Provided is a curable composition that is for an electronic component, can be rapidly cured, and furthermore can have increased conductivity even when connected to a copper electrode. The curable composition for an electronic component is used when connecting to a copper electrode. The curable composition for an electronic component contains a heat-curable compound, a latent curing agent, and an imidazole compound having an aromatic skeleton.

(57) 要約: 速やかに硬化させることができ、更に銅電極を接続した場合であっても導通性を高めることができる電子部品用硬化性組成物を提供する。 本発明に係る電子部品用硬化性組成物は、銅電極の接続に用いられる。本発明に係る電子部品用硬化性組成物は、熱硬化性化合物と、潜在性硬化剤と、芳香族骨格を有するイミダゾール化合物とを含む。

WO 2014/112541 A1

明　細　書

発明の名称 ：

電子部品用硬化性組成物、接続構造体及び接続構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、銅電極の接続に用いられる電子部品用硬化性組成物に関する。また、本発明は、上記電子部品用硬化性組成物を用いた接続構造体及び接続構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱硬化性樹脂組成物は、電子、建築及び車両等の各種用途に広く用いられている。また、様々な接続対象部材の電極間を電気的に接続するために、上記熱硬化性樹脂組成物に、導電性粒子が配合されることがある。導電性粒子を含む熱硬化性樹脂組成物は、異方性導電材料と呼ばれている。

[0003] 上記異方性導電材料は、ＩＣチップとフレキシブルプリント回路基板との接続、及びＩＣチップとＩＴＯ電極を有する回路基板との接続等に使用されている。例えば、ＩＣチップの電極と回路基板の電極との間に異方性導電材料を配置した後、加熱及び加圧することにより、これらの電極を導電性粒子により電気的に接続できる。

[0004] 上記熱硬化性樹脂組成物の一例として、下記の特許文献１には、（ａ）エポキシ樹脂と、（ｂ）硬化促進剤とを含む組成物が開示されている。特許文献１の実施例では、上記（ｂ）硬化促進剤として、イミダゾール類が用いられている。特許文献１では、上記組成物を半導体封止用フィルム状接着剤として用いることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００９－２５６５８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、電子部品の電極間などを効率的に接続するために、組成物の硬化に要する加熱時間を短くすることが求められている。加熱時間を短くすることにより、得られる電子部品の熱劣化を抑制できる。

[0007] 特許文献１では、半導体装置において封止に組成物を用いた場合に作業性に優れており、３００℃以上に加熱した場合であってもボイドの発生を十分に抑制することができるとともに、接続信頼性と絶縁信頼性とに十分優れた半導体装置を製造可能であることが記載されている。しかし、特許文献１に記載のような従来の硬化性組成物では、充分に早く熱硬化しないことがある。また、銅電極の表面は、通常耐熱プリフラックス処理されている。このような銅電極を電気的に接続するために、従来の硬化性組成物を用いた場合には、導通性が低くなることがある。

[0008] 本発明の目的は、速やかに硬化させることができ、更に銅電極を接続した場合であっても導通性を高めることができる電子部品用硬化性組成物を提供すること、並びに該電子部品用硬化性組成物を用いた接続構造体及び接続構造体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の広い局面によれば、銅電極の接続に用いられる電子部品用硬化性組成物であって、熱硬化性化合物と、潜在性硬化剤と、芳香族骨格を有するイミダゾール化合物とを含む、電子部品用硬化性組成物が提供される。

[0010] 本発明に係る電子部品用硬化性組成物のある特定の局面では、前記潜在性硬化剤が、マイクロカプセル型イミダゾール硬化剤である。

[0011] 本発明に係る電子部品用硬化性組成物のある特定の局面では、該電子部品用硬化性組成物は、導電性粒子を含む。

[0012] 本発明に係る電子部品用硬化性組成物のある特定の局面では、前記導電性粒子が、導電性の外側の表面がはんだである導電性粒子である。

[0013] 本発明に係る電子部品用硬化性組成物のある特定の局面では、前記硬化性組成物が、ペーストである。

[0014] 本発明の広い局面によれば、第１の電極を表面に有する第１の接続対象部

材と、第２の電極を表面に有する第２の接続対象部材と、前記第１の接続対象部材と前記第２の接続対象部材とを接続している接続部とを備え、前記接続部が、上述した電子部品用硬化性組成物を硬化させることにより形成されており、前記第１の電極及び前記第２の電極の内の少なくとも一方が銅電極であり、前記第１の電極と前記第２の電極とが電気的に接続されている、接続構造体が提供される。

[0015] 本発明に係る接続構造体のある特定の局面では、前記電子部品用硬化性組成物が導電性粒子を含み、前記第１の電極と前記第２の電極とが前記導電性粒子により電気的に接続されている。

[0016] 本発明の広い局面によれば、第１の電極を表面に有する第１の接続対象部材と、第２の電極を表面に有する第２の接続対象部材との間に、上述した電子部品用硬化性組成物を配置する工程と、前記電子部品用硬化性組成物を硬化させることにより、前記第１の接続対象部材と前記第２の接続対象部材とを接続している接続部を形成し、前記第１の電極と前記第２の電極とが電気的に接続されている接続構造体を得る工程とを備え、前記第１の電極及び前記第２の電極の内の少なくとも一方が銅電極である、接続構造体の製造方法が提供される。

[0017] 本発明に係る接続構造体の製造方法のある特定の局面では、前記電子部品用硬化性組成物が導電性粒子を含み、前記第１の電極と前記第２の電極とが前記導電性粒子により電気的に接続されている接続構造体を得る。

発明の効果

[0018] 本発明に係る電子部品用硬化性組成物は、熱硬化性化合物と、潜在性硬化剤と、芳香族骨格を有するイミダゾール化合物とを含むので、速やかに硬化させることができる。さらに、本発明に係る電子部品用硬化性組成物を用いて、銅電極を接続した場合に、導通性を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図１は、本発明の一実施形態に係る電子部品用硬化性組成物を用いた接続構造体を模式的に示す断面図である。

[図2]図２は、図１に示す接続構造体の変形例を模式的に示す断面図である。

[図3]図３は、本発明の一実施形態に係る電子部品用硬化性組成物に使用可能な導電性粒子を模式的に示す断面図である。

[図4]図４は、導電性粒子の変形例を示す断面図である。

[図5]図５は、導電性粒子の他の変形例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0021] （電子部品用硬化性組成物）

本発明に係る電子部品用硬化性組成物（以下、硬化性組成物と略記することがある）は、熱硬化性化合物と、潜在性硬化剤と、芳香族骨格を有するイミダゾール化合物とを含む。上記硬化性組成物は、銅電極の接続に用いられる。上記硬化性組成物は電子部品に用いられる。上記硬化性組成物は、電子部品の接続に好適に用いられる。上記硬化性組成物は、電子部品用接続材料であることが好ましい。上記硬化性組成物は、電子部品用回路接続材料であることが好ましい。

[0022] 本発明に係る電子部品用硬化性組成物は、上述した組成を有するので、速やかに硬化させることができる。さらに、本発明に係る電子部品用硬化性組成物は、上述した組成を有するので、銅電極を接続した場合に、導通性を高めることができる。

[0023] また、銅電極の表面は、通常耐熱プリフラックス処理されている。本発明では、このような耐熱プリフラックス処理された銅電極を接続したとしても、導通性を高めることができる。上記芳香族骨格を有するイミダゾール化合物は、銅電極の導通性の向上に大きく寄与する。一方で、芳香族骨格を有するイミダゾール化合物のみを用いて、潜在性硬化剤を用いなかった場合には、上記熱硬化性化合物を十分に硬化させることができなかったり、組成物の保存安定性が低くなったり、組成物の硬化速度が遅くなったりする。本発明では、主として上記潜在性硬化剤により上記熱硬化性化合物を早く硬化させ、主として上記芳香族骨格を有するイミダゾール化合物により銅電極の導通

性を高めている。従って、本発明では、銅電極の接続において、潜在性硬化剤と、芳香族骨格を有するイミダゾール化合物とを組み合わせたことに大きな意味がある。

[0024] さらに、本発明では、硬化物の耐湿熱性を高めることができる。また、硬化物の耐熱衝撃性も高めることができる。

[0025] 以下、本発明に係る電子部品用硬化性組成物に含まれている各成分の詳細を説明する。

[0026] ［熱硬化性化合物］

上記熱硬化性化合物としては、オキセタン化合物、エポキシ化合物、エピスルフィド化合物、（メタ）アクリル化合物、フェノール化合物、アミノ化合物、不飽和ポリエステル化合物、ポリウレタン化合物、シリコーン化合物及びポリイミド化合物等が挙げられる。上記熱硬化性化合物は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0027] エポキシ化合物は、硬化物の接着力が高く、硬化物の耐水性及び耐熱性にも優れている性質を有する。従って、上記熱硬化性化合物は、エポキシ化合物であることが好ましい。

[0028] 上記エポキシ化合物としては、ビスフェノール型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、ビフェニルノボラック型エポキシ化合物、ビフェノール型エポキシ化合物、レゾルシン型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、フルオレン型エポキシ化合物、フェノールアラルキル型エポキシ化合物、ナフトールアラルキル型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物、アントラセン型エポキシ化合物、アダマンタン骨格を有するエポキシ化合物、トリシクロデカン骨格を有するエポキシ化合物、及びトリアジン核を骨格に有するエポキシ化合物等が挙げられる。上記ビスフェノール型エポキシ化合物としては、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物及びビスフェノールＳ型エポキシ化合物等が挙げられる。

[0029] 上記エポキシ化合物は、エポキシ基及びラジカル重合性基を有していても

よい。上記ラジカル重合性基は、ラジカルによって付加重合することが可能な基を意味する。上記ラジカル重合性基としては、不飽和二重結合を含む基等が挙げられる。上記ラジカル重合性基の具体例としては、アリル基、イソプロペニル基、マレオイル基、スチリル基、ビニルベンジル基、（メタ）アクリロイル基及びビニル基などが挙げられる。なお、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基とメタクリロイル基とを意味する。

[0030] 組成物の速硬化性及び硬化物の耐湿熱性をより一層高める観点からは、上記ラジカル重合性基は、ビニル基を有することが好ましく、（メタ）アクリロイル基であることがより好ましい。上記ラジカル重合性基が（メタ）アクリロイル基である場合に、上記ラジカル重合性基はビニル基を有する。

[0031] 組成物の速硬化性をより一層高める観点からは、上記エポキシ化合物は、両末端にエポキシ基を有することが好ましい。硬化物の耐湿熱性をより一層高める観点からは、上記エポキシ化合物は、側鎖にビニル基を有することが好ましく、（メタ）アクリロイル基を有することが好ましく、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有することが好ましい。

[0032] 組成物の速硬化性及び硬化物の耐湿熱性をより一層高める観点からは、上記エポキシ化合物の重量平均分子量は、好ましくは５００以上、より好ましくは１０００以上、好ましくは１５００００以下、より好ましくは５００００以下、更に好ましくは１５０００以下である。

[0033] 上記エポキシ化合物の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定されたポリスチレン換算での重量平均分子量を示す。

[0034] 上記エポキシ化合物は、ジオール化合物と２つのエポキシ基を有する化合物とを用いた反応物であることがより好ましい。上記エポキシ化合物は、ジオール化合物と２つのエポキシ基を有する化合物との反応物に、ビニル基を有する化合物又はエポキシ基を有する化合物を反応させることにより得られることが好ましい。

[0035] 上記エポキシ化合物は、側鎖にビニル基を１個以上有することが好ましく

、側鎖にビニル基を合計で２個以上有することがより好ましい。ビニル基の数が多いほど、加熱時間をより一層短縮でき、更に硬化物の接着性及び耐湿熱性をより一層高めることができる。

[0036] 上記エポキシ化合物は、フェノール性水酸基を２個以上有する化合物と、エポキシ基を２個以上有する化合物との反応物であることが好ましい。

[0037] 上記フェノール性水酸基を２個以上有する化合物としては、ビスフェノール化合物、レゾルシノール及びナフタレノール等が挙げられる。上記ビスフェノール化合物としては、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＳＡ及びビスフェノールＥ等が挙げられる。

[0038] 上記エポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物としては、脂肪族エポキシ化合物及び芳香族エポキシ化合物等が挙げられる。上記脂肪族エポキシ化合物としては、炭素数３～１２のアルキル鎖の両末端にグリシジルエーテル基を有する化合物、並びに炭素数２～４のポリエーテル骨格を有し、該ポリエーテル骨格２～１０個が連続して結合した構造単位を有するポリエーテル型エポキシ化合物が挙げられる。

[0039] 上記エポキシ化合物は、ビスフェノールＦ又はレゾルシノールと、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル又はレゾルシノールジグリシジルエーテルとの反応物（以下、反応物Ｘと記載することがある）に、ラジカル重合性基を有する化合物を反応させることにより得られることが好ましい。この反応において、ラジカル重合性基が残存するように反応が行われる。このような化合物を用いて合成されたエポキシ化合物では、より一層速やかに硬化させることができ、更に硬化物の接着性及び耐湿熱性をより一層高くすることができる。上記ラジカル重合性基を有する化合物は、（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートであることが好ましい。

[0040] 上記反応物Ｘとしては、ビスフェノールＦと１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテルとの第１の反応物、レゾルシノールと１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテルとの第２の反応物、レゾルシノールとレゾル

シノールジグリシジルエーテルとの第３の反応物、及びビスフェノールＦとレゾルシノールジグリシジルエーテルとの第４の反応物が挙げられる。

[0041] 上記第１の反応物は、ビスフェノールＦに由来する骨格と１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテルに由来する骨格とが結合した構造単位を主鎖に有し、かつ１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテルに由来するエポキシ基を両末端に有する。上記第２の反応物は、レゾルシノールに由来する構造単位と１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテルに由来する構造単位とを主鎖に有し、かつ１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテルに由来するエポキシ基を両末端に有する。上記第３の反応物は、レゾルシノールに由来する骨格とレゾルシノールジグリシジルエーテルに由来する骨格とを主鎖に有し、かつレゾルシノールジグリシジルエーテルに由来するエポキシ基を両末端に有する。上記第４の反応物は、ビスフェノールＦに由来する骨格とレゾルシノールジグリシジルエーテルに由来する骨格とを主鎖に有し、かつレゾルシノールジグリシジルエーテルに由来するエポキシ基を両末端に有する。

[0042] 合成が容易であり、エポキシ化合物をより一層速やかに硬化させることを可能にし、更に硬化物の接着性及び耐湿性をより一層高める観点からは、上記第１，第２，第３，第４の反応物のうち、上記第１の反応物、上記第２の反応物又は上記第３の反応物が好ましい。上記反応物Ｘは、上記第１の反応物であることが好ましく、上記第２の反応物であることも好ましく、更に上記第３の反応物であることも好ましい。

[0043] ［潜在性硬化剤］

上記潜在性硬化剤としては、潜在性イミダゾール硬化剤、潜在性アミン硬化剤、潜在性フェノール硬化剤、三フッ化ホウ素－アミン錯体及び有機酸ヒドラジド等が挙げられる。上記潜在性硬化剤は、芳香族骨格を有していてもよく、有していなくてもよい。上記潜在性硬化剤は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0044] 上記潜在性イミダゾール硬化剤の市販品としては、日本曹達社製の包接イ

ミダゾール化合物「ＴＥＰ－２ＭＺ」、「ＴＥＰ－２Ｅ４ＭＺ」及び「ＴＥＰ－１Ｂ２ＭＺ」、並びに四国化成工業社製の「キュアダクト　Ｐ－０５０５」等が挙げられる。

[0045] 上記潜在性アミン硬化剤としては、ジシアンジアミド、変性アミン化合物及びアミンアダクト化合物等が挙げられる。

[0046] 上記変性アミン化合物の市販品としては、Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製の「フジキュアＦＸＲ－１０２０」、「フジキュアＦＸＲ－１０３０」及び「フジキュアＦＸＲ－１０８１」等が挙げられる。上記アミンアダクト化合物としては、味の素ファインテック社製の「アミキュアＰＮ－２３」、「アミキュアＰＮ－Ｈ」、「アミキュアＰＮ－３１」、「アミキュアＰＮ－４０」、「アミキュアＰＮ－５０」、「アミキュアＰＮ－Ｆ」、「アミキュアＰＮ－２３Ｊ」、「アミキュアＰＮ－３１Ｊ」、「アミキュアＰＮ－４０Ｊ」、「アミキュアＰＮ－４０」、「アミキュアＭＹ－２４」、「アミキュアＭＹ－Ｈ」及び「アミキュア２５」等が挙げられる。

[0047] 上記有機酸ヒドラジドの市販品としては、味の素ファインテック社製の「アミキュアＶＤＨ」、「アミキュアＶＤＨ－Ｊ」、「アミキュアＵＤＨ」及び「アミキュアＵＤＨ－Ｊ」等が挙げられる。

[0048] 組成物の速硬化性をより一層高める観点からは、上記潜在性硬化剤は、潜在性イミダゾール硬化剤であることが好ましく、マイクロカプセル型イミダゾール硬化剤であることがより好ましい。組成物の保存安定性をより一層高める観点からは、上記潜在性硬化剤は、マイクロカプセル型潜在性硬化剤であることがより好ましく、マイクロカプセル型イミダゾール硬化剤であることがより好ましい。

[0049] 上記マイクロカプセル型イミダゾール硬化剤の市販品としては、旭化成イーマテリアルズ社製の「ノバキュアＨＸ３９４１ＨＰ」、「ノバキュアＨＸ３９２１ＨＰ」、「ノバキュアＨＸ３７２１」、「ノバキュアＨＸ３７２２」、「ノバキュアＨＸ３７４８」、「ノバキュアＨＸ３０８８」、「ノバキュアＨＸ３７４１」、「ノバキュアＨＸ３７４２」及び「ノバキュアＨＸ３

６１３」等が挙げられる。

[0050] 上記熱硬化性化合物１００重量部に対して、上記潜在性硬化剤の含有量は好ましくは１重量部以上、より好ましくは５重量部以上、好ましくは６５重量部以下、より好ましくは５５重量部以下である。上記潜在性硬化剤の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、組成物の速硬化性及び銅電極間の導通性がバランスよく高くなる。

[0051] ［芳香族骨格を有するイミダゾール化合物］

上記芳香族骨格を有するイミダゾール化合物は、潜在性硬化剤ではない。上記芳香族骨格を有するイミダゾール化合物として、潜在性硬化剤は除かれる。上記硬化性組成物に含まれる潜在性硬化剤と、上記硬化性組成物に含まれる芳香族骨格を有するイミダゾール化合物とは異なる。上記芳香族骨格を有するイミダゾール化合物は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0052] 上記芳香族骨格としては、アリール骨格、ナフタレン骨格及びアントラセン骨格等が挙げられる。銅電極間の導通性を効果的に高める観点からは、上記芳香族骨格は、アリール骨格であることが好ましく、フェニル骨格であることがより好ましい。

[0053] 上記芳香族骨格を有するイミダゾール化合物としては、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、２－フェニル－４－メチル－５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、及び２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

[0054] 上記熱硬化性化合物１００重量部に対して、上記芳香族骨格を有するイミダゾール化合物の含有量は好ましくは０．１重量部以上、より好ましくは０．５重量部以上、好ましくは１０重量部以下、より好ましくは５重量部以下

である。上記芳香族骨格を有するイミダゾール化合物の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、組成物の速硬化性及び銅電極間の導通性がバランスよく高くなる。

[0055] ［他の成分］

上記硬化性組成物は、必要に応じて、フラックス、接着力調整剤、無機充填剤、溶剤、貯蔵安定剤、イオン捕捉剤又はシランカップリング剤等をさらに含んでいてもよい。

[0056] 上記硬化性化合物はフラックスを含むことが好ましい。フラックスの使用により、銅電極の導通性がより一層高くなる。上記フラックスとして、公知のフラックスを使用可能である。上記フラックスは、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0057] 上記フラックスは特に限定されない。該フラックスとして、はんだ接合等に一般的に用いられているフラックスを使用可能である。上記フラックスとしては、例えば、塩化亜鉛、塩化亜鉛と無機ハロゲン化物との混合物、塩化亜鉛と無機酸との混合物、溶融塩、リン酸、リン酸の誘導体、有機ハロゲン化物、ヒドラジン、有機酸及び松脂等が挙げられる。

[0058] 上記溶融塩としては、塩化アンモニウム等が挙げられる。上記有機酸としては、乳酸、クエン酸、ステアリン酸及びグルタミン酸等が挙げられる。上記松脂としては、活性化松脂及び非活性化松脂等が挙げられる。上記フラックスは、松脂であることが好ましい。松脂の使用により、電極間の接続抵抗がより一層低くなる。

[0059] 上記松脂はアビエチン酸を主成分とするロジン類である。上記フラックスは、ロジン類であることが好ましく、アビエチン酸であることがより好ましい。この好ましいフラックスの使用により、電極間の接続抵抗がより一層低くなる。また、上記フラックスは、カルボキシル基を有する有機酸であることが好ましい。カルボキシル基を有する化合物としては、アルキル鎖にカルボキシル基が結合した化合物、芳香環にカルボキシル基が結合した化合物等が挙げられる。これらのカルボキシル基を有する化合物では、アルキル鎖又

は芳香環に水酸基がさらに結合していてもよい。アルキル鎖又は芳香環に結合しているカルボキシル基の数は１～３個であることが好ましく、１又は２個であることがより好ましい。アルキル鎖にカルボキシル基が結合した化合物におけるアルキル鎖の炭素数は、好ましくは３以上、好ましくは８以下、より好ましくは６以下である。アルキル鎖にカルボキシル基が結合した化合物の具体例としては、ヘキサン酸（炭素数５、カルボキシル基１個）、及びグルタル酸（炭素数４、カルボキシル基２個）等が挙げられる。カルボキシル基と水酸基とを有する化合物の具体例としては、リンゴ酸及びクエン酸等が挙げられる。芳香環にカルボキシル基が結合した化合物の具体例としては、安息香酸、フタル酸、無水安息香酸及び無水フタル酸等が挙げられる。

[0060] 上記熱硬化性化合物１００重量部に対して、上記フラックスの含有量は好ましくは０．５重量部以上、より好ましくは１重量部以上、好ましくは１０重量部以下、より好ましくは５重量部以下である。上記フラックスの含有量が上記下限以上及び上限以下であると、フラックスの添加効果がより一層効果的に発現する。このため、組成物におけるフラックス効果が高くなり、例えば銅電極の導通性がより一層高くなる。

[0061] （導電性粒子を含む電子部品用硬化性組成物）

上記硬化性組成物が導電性粒子を含む場合には、上記硬化性組成物を導電材料として用いることができる。上記導電材料は、異方性導電材料であることが好ましい。

[0062] 上記導電性粒子は、接続対象部材の電極間を電気的に接続する。具体的には、上記導電性粒子は、例えば回路基板と半導体チップとの電極間を電気的に接続する。上記導電性粒子は、導電性を有する粒子であれば特に限定されない。上記導電性粒子は、導電部を導電性の表面に有していればよい。

[0063] 上記導電性粒子としては、例えば、有機粒子、金属粒子を除く無機粒子、有機無機ハイブリッド粒子もしくは金属粒子等の表面を導電層（金属層）で被覆した導電性粒子や、実質的に金属のみで構成される金属粒子等が挙げられる。

[0064] 図３に、本発明の一実施形態に係る電子部品用硬化性組成物に使用可能な導電性粒子を断面図で示す。

[0065] 図３に示す導電性粒子２１は、樹脂粒子２２（基材粒子）と、樹脂粒子２２の表面２２ａ上に配置された導電層２３とを有する。導電層２３は、樹脂粒子２２の表面２２ａを被覆している。導電性粒子２１は、樹脂粒子２２の表面２２ａが導電層２３により被覆された被覆粒子である。従って、導電性粒子２１は導電層２３を表面２１ａに有する。樹脂粒子２２にかえて、金属粒子などを用いてもよい。

[0066] 導電層２３は、樹脂粒子２２の表面２２ａ上に配置された第１の導電層２４と、該第１の導電層２４の表面２４ａ上に配置されたはんだ層２５（はんだ、第２の導電層）とを有する。導電層２３の外側の表面層が、はんだ層２５である。従って、導電性粒子２１は、導電層２３の一部としてはんだ層２５を有し、更に樹脂粒子２２とはんだ層２５との間に、導電層２３の一部としてはんだ層２５とは別に第１の導電層２４を有する。このように、導電層２３は、多層構造を有していてもよく、２層以上の積層構造を有していてもよい。

[0067] 上記のように、導電層２３は２層構造を有する。図４に示す変形例のように、導電性粒子３１は、単層の導電層として、はんだ層３２を有していてもよい。導電性粒子における導電層の少なくとも外側の表面層（表面）が、はんだ層（はんだ）であればよい。ただし、導電性粒子の作製が容易であるので、導電性粒子２１と導電性粒子３１とのうち、導電性粒子２１が好ましい。また、図５に示す変形例のように、基材粒子をコアに有さず、コアーシェル粒子ではないはんだ粒子である導電性粒子４１を用いてもよい。導電性粒子４１は、中心部もはんだにより形成されている。

[0068] 導電性粒子２１，３１，４１は、上記導電材料に使用可能である。

[0069] 上記導電部は特に限定されない。上記導電部を構成する金属としては、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム及び錫等が挙げられる。上記導電層としては、金層、銀層、銅層、ニッケル層、パラジウム層又は錫を含有する導電層

等が挙げられる。

[0070] 電極と導電性粒子との接触面積を大きくし、電極間の導通信頼性をより一層高める観点からは、上記導電性粒子は、樹脂粒子と、該樹脂粒子の表面上に配置された導電層（第１の導電層）とを有することが好ましい。電極間の導通信頼性をより一層高める観点からは、上記導電性粒子は、少なくとも導電性の外側の表面が低融点金属層である導電性粒子であることが好ましい。耐湿熱性及び導通性をより一層高める観点からは、上記導電性粒子は、基材粒子と、該基材粒子の表面上に配置された導電層とを有し、該導電層の少なくとも外側の表面が、低融点金属層であることがより好ましい。上記導電性粒子は、樹脂粒子と、該樹脂粒子の表面上に配置された導電層とを有し、該導電層の少なくとも外側の表面が、低融点金属層であることがより好ましい。

[0071] 上記低融点金属層は、低融点金属を含む層である。該低融点金属とは、融点が４５０℃以下の金属を示す。低融点金属の融点は好ましくは３００℃以下、より好ましくは１６０℃以下である。また、上記低融点金属は錫を含むことが好ましい。低融点金属に含まれる金属１００重量％中、錫の含有量は好ましくは３０重量％以上、より好ましくは４０重量％以上、更に好ましくは７０重量％以上、特に好ましくは９０重量％以上である。上記低融点金属における錫の含有量が上記下限以上であると、低融点金属と電極との接続信頼性がより一層高くなる。なお、上記錫の含有量は、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」）、又は蛍光Ｘ線分析装置（島津製作所社製「ＥＤＸ－８００ＨＳ」）等を用いて測定可能である。耐湿熱性及び導通性をより一層高める観点からは、上記導電性粒子が、導電性の外側の表面がはんだである導電性粒子であることが好ましい。

[0072] 導電部の外側の表面が低融点金属層である場合には、低融点金属層が溶融して電極に接合し、低融点金属層が電極間を導通させる。例えば、低融点金属層と電極とが点接触ではなく面接触しやすいため、接続抵抗が低くなる。また、少なくとも導電性の外側の表面が低融点金属層である導電性粒子の使

用により、低融点金属層と電極との接合強度が高くなる結果、低融点金属層と電極との剥離がより一層生じ難くなり、導通信頼性が効果的に高くなる。

[0073] 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。上記低融点金属は、錫、又は錫を含む合金であることが好ましい。該合金は、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、錫－インジウム合金等が挙げられる。なかでも、電極に対する濡れ性に優れることから、上記低融点金属は、錫、錫－銀合金、錫－銀－銅合金、錫－ビスマス合金、錫－インジウム合金であることが好ましい。錫－ビスマス合金、錫－インジウム合金であることがより好ましい。

[0074] また、上記低融点金属は、はんだであることが好ましい。上記はんだを構成する材料は特に限定されないが、ＪＩＳ　Ｚ３００１：溶接用語に基づき、液相線が４５０℃以下である溶加材であることが好ましい。上記はんだの組成としては、例えば亜鉛、金、鉛、銅、錫、ビスマス、インジウムなどを含む金属組成が挙げられる。なかでも低融点で鉛フリーである錫－インジウム系（１１７℃共晶）、又は錫－ビスマス系（１３９℃共晶）が好ましい。すなわち、上記はんだは、鉛を含まないことが好ましく、錫とインジウムとを含むはんだ、又は錫とビスマスとを含むはんだであることが好ましい。

[0075] 上記低融点金属と電極との接合強度をより一層高めるために、上記低融点金属は、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んでいてもよい。低融点金属と電極との接合強度をさらに一層高める観点からは、上記低融点金属は、ニッケル、銅、アンチモン、アルミニウム又は亜鉛を含むことが好ましい。低融点金属と電極との接合強度をより一層高める観点からは、接合強度を高めるためのこれらの金属の含有量は、低融点金属１００重量％中、好ましくは０．０００１重量％以上、好ましくは１重量％以下である。

[0076] 上記導電性粒子は、樹脂粒子と、該樹脂粒子の表面上に配置された導電層とを有し、該導電層の外側の表面が低融点金属層であり、上記樹脂粒子と上

記低融点金属層（はんだ層など）との間に、上記低融点金属層とは別に第２の導電層を有することが好ましい。この場合に、上記低融点金属層は上記導電層全体の一部であり、上記第２の導電層は上記導電層全体の一部である。

[0077] 上記低融点金属層とは別の上記第２の導電層は、金属を含むことが好ましい。該第２の導電層を構成する金属は、特に限定されない。該金属としては、例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、亜鉛、鉛、アルミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム及びカドミウム、並びにこれらの合金等が挙げられる。また、上記金属として、錫ドープ酸化インジウム（ＩＴＯ）を用いてもよい。上記金属は１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0078] 上記第２の導電層は、ニッケル層、パラジウム層、銅層又は金層であることが好ましく、ニッケル層又は金層であることがより好ましく、銅層であることが更に好ましい。導電性粒子は、ニッケル層、パラジウム層、銅層又は金層を有することが好ましく、ニッケル層又は金層を有することがより好ましく、銅層を有することが更に好ましい。これらの好ましい導電層を有する導電性粒子を電極間の接続に用いることにより、電極間の接続抵抗がより一層低くなる。また、これらの好ましい導電層の表面には、低融点金属層をより一層容易に形成できる。なお、上記第２の導電層は、はんだ層などの低融点金属層であってもよい。導電性粒子は、複数層の低融点金属層を有していてもよい。

[0079] 上記低融点金属層の厚みは、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．５μｍ以上、更に好ましくは１μｍ以上、好ましくは５０μｍ以下、より好ましくは１０μｍ以下、更に好ましくは５μｍ以下、特に好ましくは３μｍ以下である。上記低融点金属層の厚みが上記下限以上であると、導電性が十分に高くなる。上記低融点金属層の厚みが上記上限以下であると、樹脂粒子と低融点金属層との熱膨張率の差が小さくなり、低融点金属層の剥離が生じ難くなる。

[0080] 導電層が低融点金属層以外の導電層である場合、又は導電層が多層構造を

有する場合には、導電層の全体厚みは、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．５μｍ以上、更に好ましくは１μｍ以上、好ましくは５０μｍ以下、より好ましくは１０μｍ以下、更に好ましくは５μｍ以下、特に好ましくは３μｍ以下である。

[0081] 上記導電性粒子の平均粒子径は、好ましくは１００μｍ以下、より好ましくは２０μｍ以下、より一層好ましくは２０μｍ未満、更に好ましくは１５μｍ以下、特に好ましくは１０μｍ以下である。導電性粒子の平均粒子径は、好ましくは０．５μｍ以上、より好ましくは１μｍ以上である。熱履歴を受けた場合の接続構造体の接続信頼性をより一層高める観点からは、導電性粒子の平均粒子径は、１μｍ以上、１０μｍ以下であることが特に好ましく、１μｍ以上、４μｍ以下であることが最も好ましい。導電性粒子の平均粒子径は、３μｍ以下であることも好ましい。

[0082] 上記導電材料における導電性粒子に適した大きさであり、かつ電極間の間隔をより一層小さくすることができるので、導電性粒子の平均粒子径は、１μｍ以上、１００μｍ以下であることが特に好ましい。

[0083] 上記導電性粒子の「平均粒子径」は、数平均粒子径を示す。導電性粒子の平均粒子径は、任意の導電性粒子５０個を電子顕微鏡又は光学顕微鏡にて観察し、平均値を算出することにより求められる。

[0084] 上記導電性粒子の表面は、絶縁性粒子などの絶縁性材料、フラックス等により絶縁処理されていてもよい。絶縁性材料、フラックス等は、接続時の熱により軟化、流動することで接続部から排除されることが好ましい。これにより、電極間での短絡が抑えられる。

[0085] 上記導電性粒子の含有量は特に限定されない。上記硬化性組成物１００重量％中、上記導電性粒子の含有量は好ましくは０．１重量％以上、より好ましくは０．５重量％以上、好ましくは４０重量％以下、より好ましくは２０重量％以下、更に好ましくは１５重量％以下である。上記導電性粒子の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、接続されるべき上下の電極間に導電性粒子を容易に配置できる。さらに、接続されてはならない隣接する

電極間が複数の導電性粒子を介して電気的に接続され難くなる。すなわち、隣り合う電極間の短絡を防止できる。

[0086] （電子部品用硬化性組成物の用途）

上記硬化性組成物は、様々な接続対象部材を接着するために使用できる。但し、上記硬化性組成物は、銅電極の接続に用いられる。上記硬化性組成物は、フィルムであってもよく、ペーストであってもよい。上記硬化性組成物は、ペーストであることが好ましい。上記硬化性組成物がペーストであると、初期の接続抵抗がより一層低くなる。さらに、衝撃や高温高湿に晒された後の接続抵抗も効果的に低く維持できる。

[0087] 上記硬化性組成物が、導電性粒子を含む導電材料である場合、該導電材料は、導電ペースト、又は導電フィルム等として使用され得る。上記導電材料が、導電フィルムとして使用される場合、導電性粒子を含有する該導電フィルムに、導電性粒子を含有しないフィルムが積層されていてもよい。なお、フィルムにはシートが含まれる。上記硬化性組成物は、ペースト状の導電ペーストであることが好ましい。上記導電ペーストは異方性導電ペーストであることが好ましい。上記導電フィルムは異方性導電フィルムであることが好ましい。

[0088] 上記硬化性組成物は、第１の電極を表面に有する電極第１の接続対象部材と、第２の電極を表面に有する第２の接続対象部材と、上記第１の接続対象部材と上記第２の接続対象部材とを接続している接続部とを備える接続構造体を得るために好適に用いられる。上記接続部が、上記硬化性組成物を硬化させることにより形成される。上記接続構造体では、上記第１の電極及び上記第２の電極の内の少なくとも一方が銅電極である。上記第１の電極と上記第２の電極とが電気的に接続される。上記第１の電極及び上記第２の電極の双方が、銅電極であることがより好ましい。

[0089] 上記電子部品用硬化性組成物が導電性粒子を含み、上上記第１の電極と上記第２の電極とが上記導電性粒子により電気的に接続されている接続構造体を得ることが好ましい。

[0090] 本発明に係る接続構造体の製造方法は、第１の電極を表面に有する第１の接続対象部材と、第２の電極を表面に有する第２の接続対象部材との間に、上記電子部品用硬化性組成物を配置する工程と、上記電子部品用硬化性組成物を硬化させることにより、上記第１の接続対象部材と上記第２の接続対象部材とを接続している接続部を形成し、上記第１の電極と上記第２の電極とが電気的に接続されている接続構造体を得る工程とを備える。上記第１の電極及び上記第２の電極の内の少なくとも一方が銅電極である。

[0091] 本発明に係る接続構造体の製造方法では、上記電子部品用硬化性組成物が導電性粒子を含み、上記第１の電極と上記第２の電極とが上記導電性粒子により電気的に接続されている接続構造体を得ることが好ましい。

[0092] 図１に、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物を用いた接続構造体の一例を模式的に断面図で示す。

[0093] 図１に示す接続構造体１は、第１の接続対象部材２と、第２の接続対象部材４と、第１の接続対象部材２と第２の接続対象部材４とを接続している接続部３とを備える。接続部３は、硬化物層であり、導電性粒子５を含む電子部品用硬化性組成物（導電材料）を硬化させることにより形成されている。

[0094] 第１の接続対象部材２は表面（上面）に、複数の第１の電極２ａを有する。第２の接続対象部材４は表面（下面）に、複数の第２の電極４ａを有する。第１の電極２ａと第２の電極４ａの内の少なくとも一方は、銅電極である。第１の電極２ａと第２の電極４ａとが、１つ又は複数の導電性粒子５により電気的に接続されている。従って、第１，第２の接続対象部材２，４が導電性粒子５により電気的に接続されている。

[0095] 第１，第２の電極２ａ，４ａ間の接続は、通常、第１の接続対象部材２と第２の接続対象部材４とを上記硬化性組成物を介して第１，第２の電極２ａ，４ａ同士が対向するように重ね合わせた後に、上記硬化性組成物を硬化させる際に、加圧することにより行われる。加圧により、一般に導電性粒子５は圧縮される。

[0096] 上記第１，第２の接続対象部材は、特に限定されない。上記第１，第２の

接続対象部材としては、具体的には、半導体チップ、コンデンサ及びダイオード等の電子部品、並びにプリント基板、フレキシブルプリント基板、ガラスエポキシ基板及びガラス基板等の回路基板などの電子部品等が挙げられる。

[0097] なお、上記硬化性組成物は、導電性粒子を含んでいなくてもよい。この場合には、第１，第２の接続対象部材の電極間を導電性粒子により電気的に接続せずに、例えば、電極同士を接触させて、電極間を電気的に接続できる。

[0098] 図２に、図１に示す接続構造体の変形例を模式的に断面図で示す。

[0099] 図２に示す接続構造体１１は、第１の接続対象部材１２と、第２の接続対象部材１４と、第１の接続対象部材１２と第２の接続対象部材１４とを接続している接続部１３とを備える。接続部１３は、硬化物層であり、導電性粒子を含まない電子部品用硬化性組成物（導電材料）を硬化させることにより形成されている。

[0100] 第１の接続対象部材１２は表面（上面）に、複数の第１の電極１２ａを有する。第２の接続対象部材１４は表面（下面）に、複数の第２の電極１４ａを有する。第１の電極１２ａと第２の電極１４ａの内の少なくとも一方は、銅電極である。第１の電極１２ａと第２の電極１４ａとは、例えばバンプ電極である。第１の電極１２ａと第２の電極１４ａとが、導電性粒子を介さずに、互いに接することで電気的に接続されている。従って、第１，第２の接続対象部材１２，１４が電気的に接続されている。

[0101] 上記硬化性組成物が導電材料である場合に、該導電材料は、例えば、フレキシブルプリント基板とガラス基板との接続（ＦＯＧ（Ｆｉｌｍ　ｏｎ　Ｇｌａｓｓ））、半導体チップとフレキシブルプリント基板との接続（ＣＯＦ（Ｃｈｉｐ　ｏｎ　Ｆｉｌｍ））、半導体チップとガラス基板との接続（ＣＯＧ（Ｃｈｉｐ　ｏｎ　Ｇｌａｓｓ））、又はフレキシブルプリント基板とガラスエポキシ基板との接続（ＦＯＢ（Ｆｉｌｍ　ｏｎ　Ｂｏａｒｄ））等に使用できる。なかでも、上記導電材料は、ＦＯＧ用途又はＣＯＧ用途に好適であり、ＣＯＧ用途により好適である。上記硬化性組成物は、フレキシブ

ルプリント基板とガラス基板との接続、又は半導体チップとフレキシブルプリント基板との接続に用いられる導電材料であることが好ましく、半導体チップとフレキシブルプリント基板との接続に用いられる導電材料であることがより好ましい。

[0102] 以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明する。本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

[0103] 以下の配合成分を用意した。

[0104] （熱硬化性化合物）

熱硬化性化合物１（エポキシ基含有ポリマー、日油社製「ＭＡＲＰＲＯＯＦ　Ｇ－０１１００」、重量平均分子量：１２０００、Ｔｇ：４７℃、エポキシ当量：１７０ｇ／ｅｑ）

熱硬化性化合物２（レゾルシノール型エポキシ化合物、ナガセケムテックス社製「ＥＸ－２０１」）

熱硬化性化合物３（トリアジントリグリシジルエーテル、日産化学社製「ＴＥＰＩＣ－ＳＳ」）

[0105] （潜在性硬化剤）

潜在性硬化剤１（包接イミダゾール化合物、日本曹達社製「ＴＥＰ－２ＭＺ」）

潜在性硬化剤２（エポキシ－イミダゾールアダクト、四国化成工業社製「キュアダクト　Ｐ－０５０５」）

潜在性硬化剤３（（マイクロカプセル型潜在性硬化剤）、旭化成イーマテリアルズ社製社製「ノバキュアＨＸ３９２１ＨＰ」）

潜在性硬化剤４（（マイクロカプセル型潜在性硬化剤）、旭化成イーマテリアルズ社製社製「ノバキュアＨＸ３９４１ＨＰ」）

[0106] （芳香族骨格を有するイミダゾール化合物）

芳香族骨格含有イミダゾール化合物１（四国化成工業社製「２－フェニルイミダゾール」）

芳香族骨格含有イミダゾール化合物２（四国化成工業社製「２－フェニル

－４－メチルイミダゾール」）

芳香族骨格含有イミダゾール化合物３（和光純薬工業社製「ベンゾイミダゾール」）

芳香族骨格含有イミダゾール化合物４（和光純薬工業社製「２－メチルベンゾイミダゾール」）

[0107] （他のイミダゾール化合物）

他のイミダゾール化合物（潜在性硬化剤ではない、芳香族骨格を有さない、四国化成工業社製「２－メチルイミダゾール」）

[0108] （導電性粒子）

導電性粒子１：ＳｎＢｉはんだ粒子（福田金属社製「Ｓｎ５８Ｂｉ－２０」、平均粒子径４．５μｍ）

導電性粒子２：（樹脂コアはんだ被覆粒子、下記手順で作製）

ジビニルベンゼン樹脂粒子（積水化学工業社製「ミクロパールＳＰ－２０７」、平均粒子径７μｍ、軟化点３３０℃、１０％Ｋ値（２３℃）４ＧＰａ）を無電解ニッケルめっきし、樹脂粒子の表面上に厚さ０．１μｍの下地ニッケルめっき層を形成した。次いで、下地ニッケルめっき層が形成された樹脂粒子を電解銅めっきし、厚さ１μｍの銅層を形成した。更に、錫及びビスマスを含有する電解めっき液を用いて、電解めっきし、厚さ１μｍのはんだ層を形成した。このようにして、樹脂粒子の表面上に厚み１μｍの銅層が形成されており、該銅層の表面に厚み１μｍのはんだ層（錫：ビスマス＝４３重量％：５７重量％）が形成されている導電性粒子（平均粒子径１４μｍ、ＣＶ値２２％、樹脂コアはんだ被覆粒子）を作製した。

導電性粒子３：ジビニルベンゼン樹脂粒子のＡｕメッキ粒子（積水化学工業社製「Ａｕ－２１０」、平均粒子径１０μｍ）

[0109] （他の成分）

フィラー（ナノシリカ、トクヤマ社製「ＭＴ－１０」）

接着付与剤（信越化学工業社製「ＫＢＥ－４０３」）

フラックス（和光純薬工業社製「グルタル酸」）

フェノキシ樹脂（新日鉄住金化学社製「ＹＰ－５０Ｓ」）

[0110] （実施例１～２１及び比較例１～３）

下記の表１～３に示す成分を下記の表１～３に示す配合量で配合して、遊星式攪拌機を用いて２０００ｒｐｍで５分間攪拌することにより、異方性導電ペーストを得た。

[0111] （実施例２２）

フェノキシ樹脂（新日鉄住金化学社製「ＹＰ－５０Ｓ」）１０重量部をメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に固形分が５０重量％となるように溶解させて、溶解液を得た。下記の表３に示すフェノキシ樹脂を除く成分を下記の表３に示す配合量と、上記溶解液の全量とを配合して、遊星式攪拌機を用いて２０００ｒｐｍで５分間攪拌した後、バーコーターを用いて乾燥後の厚みが３０μｍになるよう離型ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に塗工した。室温で真空乾燥することで、ＭＥＫを除去することにより、異方性導電フィルムを得た。

[0112] （評価）

（１）～（３）の評価項目で用いる接続構造体（ＦＯＢ）の作製：

Ｌ／Ｓが１００μｍ／１００μｍの電極パターンにて、７０本の銅電極を上面に有するガラスエポキシ基板（ＦＲ－４基板）を用意した。また、Ｌ／Ｓが１００μｍ／１００μｍの電極パターンにて、７０本の銅電極を下面に有するフレキシブルプリント基板を用意した。ＦＲ－４基板と、フレキシブルプリント基板のパターンは、重ねあわせることによりデイジーチェーンが形成できるように設計した。

[0113] 上記ガラスエポキシ基板の上面に、得られた異方性導電ペーストを厚さ２００μｍとなるように塗工し、異方性導電ペースト層を形成した。次に、異方性導電ペースト層上に上記フレキシブルプリント基板を、電極同士が対向するように積層した。その後、異方性導電ペースト層の温度が１７０℃（本圧着温度）となるように加熱圧着ヘッドの温度を調整しながら、フレキシブルプリント基板の上面に加圧圧着ヘッドを載せ、１ＭＰａの圧力をかけて１

７０℃で硬化が完了するまで異方性導電ペースト層を硬化させて、接続構造体（ＦＯＢ）を得た。

[0114] （１）硬化速度

上記接続構造体を得る際に、加熱により異方性導電ペースト層が硬化するまでの時間を測定した。具体的には、上記接続構造体を得る手順で異方性導電ペーストを上記ガラスエポキシ基板に塗布した後に、１７０℃ホットプレート上にて、異方性導電ペースト層の表面のタック（安田精機製作所製のボールタックテスターにて、助走路：１００ｍｍ、測定部：１００ｍｍ、傾斜角度３０°、ボールφ１／１６が測定部にて停止しない程度の粘着性）がなくなるまでのゲル化時間を評価した。硬化速度を下記の基準で判定した。

[0115] ［硬化速度の判定基準］

〇：表面のタックがなくなるまでのゲル化時間が３秒未満

×：表面のタックがなくなるまでのゲル化時間が３秒以上

[0116] （２）導通性

得られた接続構造体を用いて、２０箇所の接続抵抗を４端子法にて評価した。導通性を下記の基準で判定した。

[0117] ［導通性の判定基準］

〇〇：接続抵抗の平均値が８．０Ω以下

〇：接続抵抗の平均値が８．０Ωを超え、１０．０Ω以下

△：接続抵抗の平均値が１０．０Ωを超え、１５．０Ω以下

×接続抵抗の平均値が１５．０Ωを超える

[0118] （３）耐熱衝撃性

得られた接続構造体をそれぞれ１０個用意し、－３０℃で５分間保持し、次に８０℃まで昇温させて５分間保持した後、－３０℃まで降温する過程を１サイクルとし、１サイクル当たり１時間とする冷熱サイクル試験を実施した。５００サイクル後に、それぞれ１０個の接続構造体を取り出した。

[0119] ５００サイクルの冷熱サイクル試験後の１０個の接続構造体について、上下の電極間の導通不良が生じている個数を数えた。耐熱衝撃性を下記の基準

で判定した。

[0120] ［耐熱衝撃性の判定基準］

○○：１０個の接続構造体全てにおいて、冷熱サイクル試験前の接続抵抗からの接続抵抗の上昇率が５％以下である

○：１０個の接続構造体全てにおいて、冷熱サイクル試験前の接続抵抗からの接続抵抗の上昇率が５％を超え、１０％以下である

×：１０個の接続構造体のうち、冷熱サイクル試験前の接続抵抗からの接続抵抗の上昇率が１０％を超える接続構造体が１個以上ある

[0121] （４）耐湿熱性

バイアス試験により、耐湿熱性を評価した。具体的には、Ｌ／Ｓが１００μｍ／１００μｍの７０本の櫛形銅電極パターンを上面に有するガラスエポキシ基板（ＦＲ－４基板）を用意した。また、Ｌ／Ｓが１００μｍ／１００μｍの７０本の櫛形銅電極パターンを下面に有するフレキシブルプリント基板を用意した。（１）～（３）の評価項目に用いた接続構造体の作製方法と同じ方法で、接続構造体を得た。ＦＲ－４基板と、フレキシブルプリント基板のパターンは、重ねあわせることにより櫛形パターンが形成できるように設計した。耐湿熱性を下記の基準で判定した。

[0122] ［耐湿熱性の判定基準］

○○：抵抗値が10^8Ω以上

○：抵抗値が5×10^7Ω以上、10^8Ω未満

△：抵抗値が10^7Ω以上、5×10^7Ω未満

×：抵抗値が10^7Ω未満

[0123] （５）保存安定性

異方性導電ペーストを２３℃にて４８時間静置し、静置前後での粘度変化を、Ｅ型粘度計　ＴＶ－３３（東機産業社製）を用いて測定した。静置前後での粘度変化から、保存安定性を下記の基準で判定した。

[0124] ［保存安定性の判定基準］

○○：４８時間静置後の粘度／初期粘度が１．２未満

○：４８時間静置後の粘度／初期粘度が１．２以上１．５未満

×：４８時間静置後の粘度／初期粘度が１．５以上

[0125] （６）保存安定性

異方性導電ペーストを４０℃にて４８時間静置し、静置前後での粘度変化を、Ｅ型粘度計　ＴＶ－３３（東機産業社製）を用いて測定した。静置前後での粘度変化から、保存安定性を下記の基準で判定した。

[0126] ［保存安定性の判定基準］

○○：４８時間静置後の粘度／初期粘度が１．２未満

○：４８時間静置後の粘度／初期粘度が１．２以上１．３５未満

△：４８時間静置後の粘度／初期粘度が１．３５以上１．５未満

×：４８時間静置後の粘度／初期粘度が１．５以上

[0127] 結果を下記の表１～３に示す。

[0128] [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	実施例8	実施例9
配合成分（重量部）	熱硬化性化合物1	10		10	10	10	10	10	10	10
	熱硬化性化合物2	40	50		40	40	40	40	40	40
	熱硬化性化合物3			40						
	潜在性硬化剤1	7	7	7		7	7	7	7	7
	潜在性硬化剤2				7					
	潜在性硬化剤3									
	潜在性硬化剤4									
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物1	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.05	2.5
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物2					0.5				
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物3									
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物4									
	他のイミダゾール化合物									
	導電性粒子1	30	30	30	30	30			30	30
	導電性粒子2						20			
	導電性粒子3							10		
	フィラー	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	接着付与剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	フラックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	フェノキシ樹脂									
評価	(1)硬化速度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(2)導通性	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○	○○
	(3)耐熱衝撃性	○○	○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○
	(4)耐湿熱性	○	○○	○	○	○	○	△	○	○
	(5)保存安定性(23℃、48時間)	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○
	(6)保存安定性(40℃、48時間)	○	○	○	○	○	○	△	○	○

[0129] [表2]

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2	比較例3
配合成分（重量部）	熱硬化性化合物1	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	熱硬化性化合物2	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	熱硬化性化合物3									
	潜在性硬化剤1	7	7	7	7	3	15		7	7
	潜在性硬化剤2									
	潜在性硬化剤3									
	潜在性硬化剤4									
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物1			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物2	0.05	2.5							
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物3									
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物4									
	他のイミダゾール化合物									0.5
	導電性粒子1	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	導電性粒子2									
	導電性粒子3									
	フィラー	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	接着付与剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	フラックス	2	2	0.5	4	2	2	2	2	2
	フェノキシ樹脂									
評価	(1)硬化速度	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	(2)導通性	○	○○	○○	○○	○○	○○	○	×	×
	(3)耐熱衝撃性	○○	○○	○○	○○	○○	○○	×	×	×
	(4)耐湿熱性	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	(5)保存安定性(23℃、48時間)	○○	○	○○	○○	○○	○	○○	○	×
	(6)保存安定性(40℃、48時間)	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0130]

[表3]

		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
配合成分（重量部）	熱硬化性化合物1	10	10	10	10	10	10	10
	熱硬化性化合物2	40	40	40	40	40	40	40
	熱硬化性化合物3							
	潜在性硬化剤1							7
	潜在性硬化剤2							
	潜在性硬化剤3	7		7	7	7	7	
	潜在性硬化剤4		7					
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物1	0.5	0.5				0.5	0.5
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物2			0.5				
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物3				0.5			
	芳香族骨格含有イミダゾール化合物4					0.5		
	他のイミダゾール化合物							
	導電性粒子1	30	30	30	30	30		30
	導電性粒子2						20	
	導電性粒子3							
	フィラー	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	接着付与剤	1	1	1	1	1	1	1
	フラックス	2	2	2	2	2	2	0.5
	フェノキシ樹脂							10
評価	(1)硬化速度	○	○	○	○	○	○	○
	(2)導通性	○○	○○	○○	○○	○○	○○	△
	(3)耐熱衝撃性	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○
	(4)耐湿熱性	○	○	○	○	○	○	○
	(5)保存安定性(23℃、48時間)	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○
	(6)保存安定性(40℃、48時間)	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○

[0131] 銅電極を上面に有するガラスエポキシ基板（接続対象部材）と、銅電極を下面に有するフレキシブルプリント基板（接続対象部材）とを用いた接続構造体の評価結果を示した。これらの２つの接続対象部材の内の一方のみの電極が銅電極であり、残りがアルミニウム電極である場合にも、表１～３に示す評価結果と同様の傾向の評価結果が得られることを確認した。なお、これらの２つの接続対象部材の電極の双方がアルミニウム電極である場合には、実施例と比較例との評価結果の差異が小さかった。すなわち、２つの接続対象部材の電極の内の少なくとも一方が銅電極である場合には、２つの接続対象部材の電極の双方の電極がアルミニウム電極である場合と比べて、実施例と比較例との評価結果の差異が大きかった。このことから、銅電極の接続に、本発明に係る電子部品用硬化性組成物を用いることにより、本発明の効果が、効果的に発揮されることを確認した。

[0132] また、実施例１６～２１では、潜在性硬化剤が、マイクロカプセル型イミダゾール硬化剤であるため、比較的高温（４０℃）での保存安定性にかなり優れていた。

符号の説明

[0133] １，１１…接続構造体

２，１２…第１の接続対象部材

２ａ，１２ａ…第１の電極

３，１３…接続部

４，１４…第２の接続対象部材

４ａ，１４ａ…第２の電極

５…導電性粒子

２１…導電性粒子

２１ａ…表面

２２…樹脂粒子

２２ａ…表面

２３…導電層

２４…第１の導電層

２４ａ…表面

２５…はんだ層

２５ａ…溶融したはんだ層部分

３１…導電性粒子

３２…はんだ層

４１…はんだ粒子

請求の範囲

[請求項1] 銅電極の接続に用いられる電子部品用硬化性組成物であって、

熱硬化性化合物と、潜在性硬化剤と、芳香族骨格を有するイミダゾール化合物とを含む、電子部品用硬化性組成物。

[請求項2] 前記潜在性硬化剤が、マイクロカプセル型イミダゾール硬化剤である、請求項１に記載の電子部品用硬化性組成物。

[請求項3] 導電性粒子を含む、請求項１又は２に記載の電子部品用硬化性組成物。

[請求項4] 前記導電性粒子が、導電性の外側の表面がはんだである導電性粒子である、請求項３に記載の電子部品用硬化性組成物。

[請求項5] ペーストである、請求項１～４のいずれか１項に記載の電子部品用硬化性組成物。

[請求項6] 第１の電極を表面に有する第１の接続対象部材と、

第２の電極を表面に有する第２の接続対象部材と、

前記第１の接続対象部材と前記第２の接続対象部材とを接続している接続部とを備え、

前記接続部が、請求項１～５のいずれか１項に記載の電子部品用硬化性組成物を硬化させることにより形成されており、

前記第１の電極及び前記第２の電極の内の少なくとも一方が銅電極であり、

前記第１の電極と前記第２の電極とが電気的に接続されている、接続構造体。

[請求項7] 前記電子部品用硬化性組成物が導電性粒子を含み、

前記第１の電極と前記第２の電極とが前記導電性粒子により電気的に接続されている、請求項６に記載の接続構造体。

[請求項8] 第１の電極を表面に有する第１の接続対象部材と、第２の電極を表面に有する第２の接続対象部材との間に、請求項１～５のいずれか１項に記載の電子部品用硬化性組成物を配置する工程と、

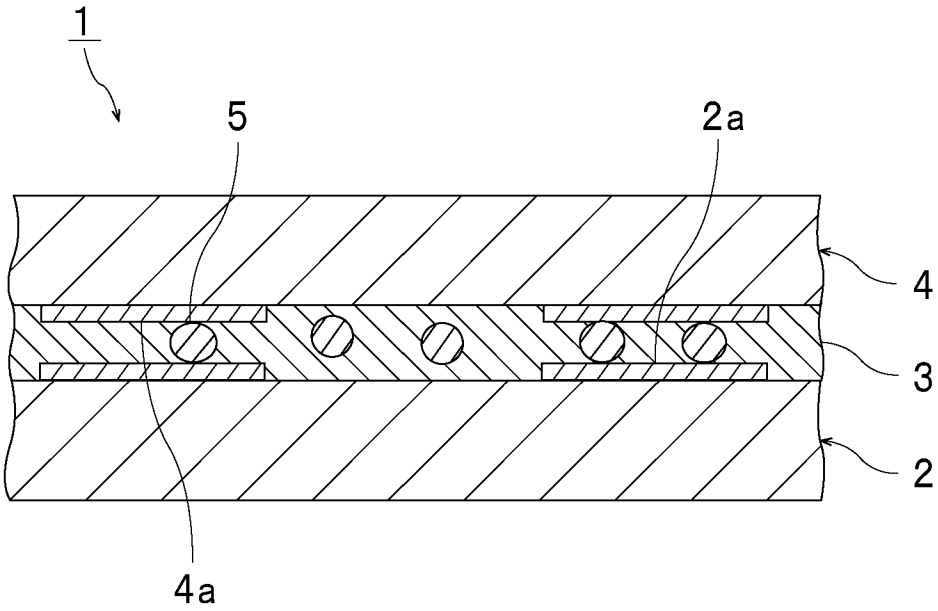
前記電子部品用硬化性組成物を硬化させることにより、前記第１の接続対象部材と前記第２の接続対象部材とを接続している接続部を形成し、前記第１の電極と前記第２の電極とが電気的に接続されている接続構造体を得る工程とを備え、

前記第１の電極及び前記第２の電極の内の少なくとも一方が銅電極である、接続構造体の製造方法。

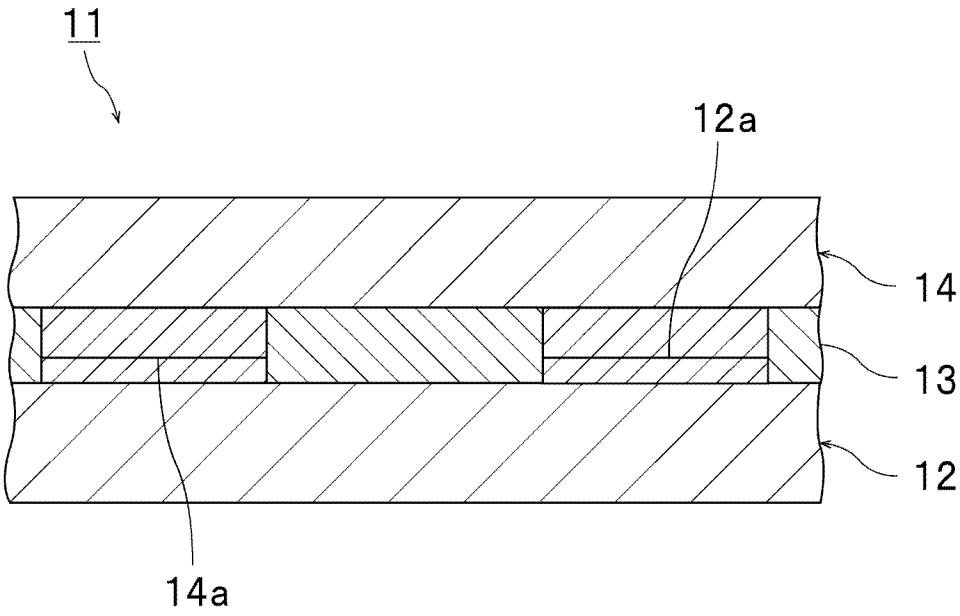
[請求項9] 前記電子部品用硬化性組成物が導電性粒子を含み、

前記第１の電極と前記第２の電極とが前記導電性粒子により電気的に接続されている接続構造体を得る、請求項８に記載の接続構造体の製造方法。

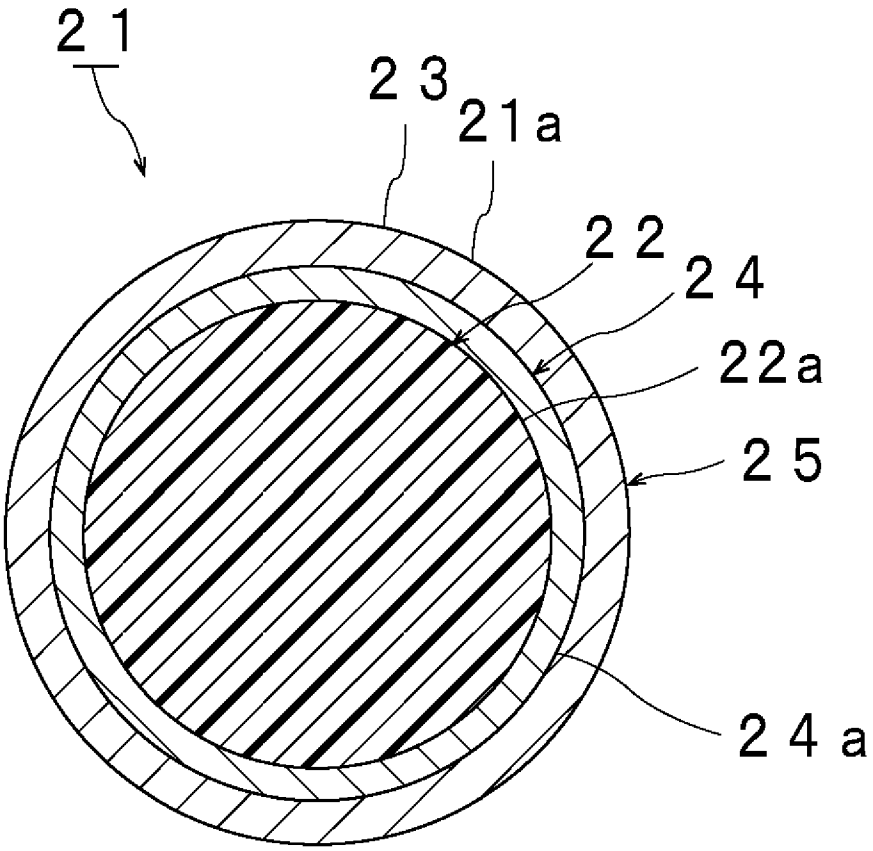
[図1]



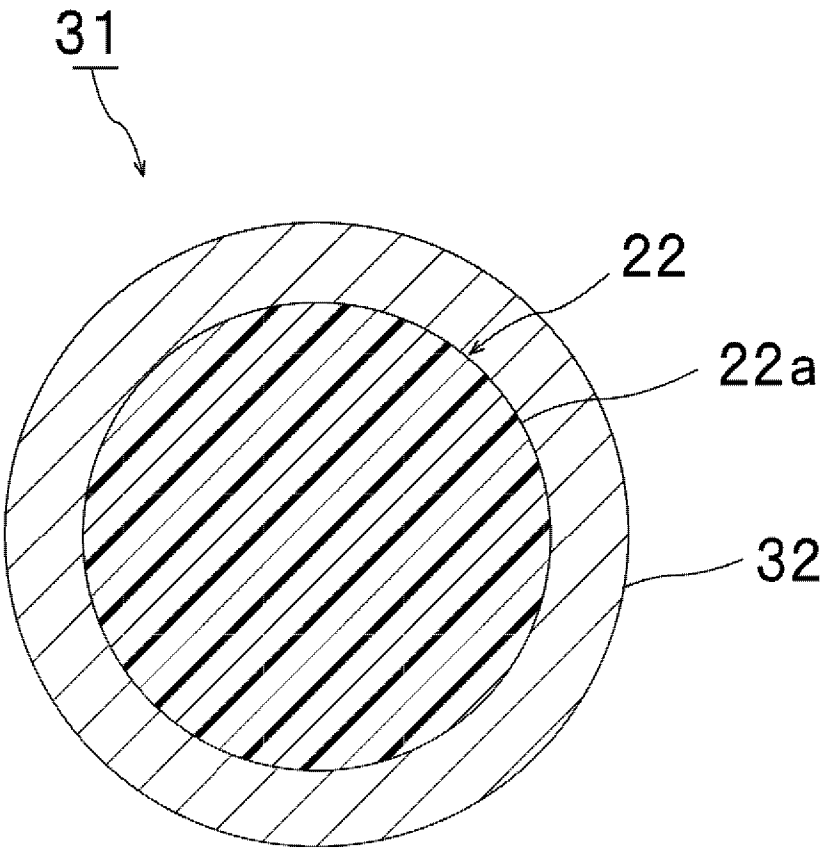
[図2]



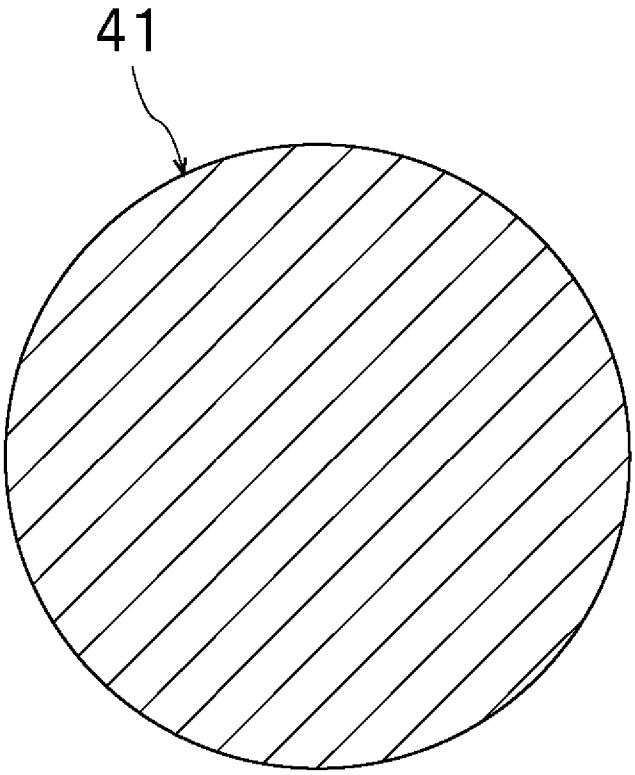
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/56(2006.01)i, *H01L21/60*(2006.01)i, *H05K3/32*(2006.01)i, *H05K1/14*(2006.01)n

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)
C08G59/00-59/72, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, H01L21/60, H05K3/32, H05K1/14

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	JP 2001-081155 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 27 March 2001 (27.03.2001), paragraphs [0024] to [0026] (Family: none)	1,3,5 2,4,6-9
Y	JP 2012-158730 A (Namics Corp.), 23 August 2012 (23.08.2012), paragraph [0027] & JP 4965715 B & WO 2012/105072 A1 & TW 201233725 A	2,4,6-9
Y	JP 2012-021114 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraph [0116] (Family: none)	4,6-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
07 April, 2014 (07.04.14)	22 April, 2014 (22.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-124479 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraph [0018] (Family: none)	6-9
Y	JP 2012-092321 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims; paragraphs [0152] to [0157], [0170]; fig. 1 (Family: none)	6-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５０６１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/56(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H05K3/32(2006.01)i, H05K1/14(2006.01)n

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/00-59/72, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, H01L21/60, H05K3/32, H05K1/14

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
X Y	JP 2001-081155 A (住友ベークライト株式会社) 2001.03.27, 段落【0024】～【0026】 (ファミリーなし)	1,3,5 2,4,6-9
Y	JP 2012-158730 A (ナミックス株式会社) 2012.08.23, 段落【0027】 & JP 4965715 B & WO 2012/105072 A1 & TW 201233725 A	2,4,6-9

☑　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	国際調査報告の発送日
０７．０４．２０１４	２２．０４．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｊ　５０８０
藤井　勲
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
Y	JP 2012-021114 A (積水化学工業株式会社) 2012.02.02, 段落【0116】 (ファミリーなし)	4,6-9
Y	JP 2012-124479 A (日立化成工業株式会社) 2012.06.28, 段落【0018】 (ファミリーなし)	6-9
Y	JP 2012-092321 A (積水化学工業株式会社) 2012.05.17,特許請求の範囲、段落【0152】～【0157】、【0170】、図１ (ファミリーなし)	6-9