

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4780197号

(P4780197)

(45) 発行日 平成23年9月28日(2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日(2011.7.15)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 B 5/00 (2006.01)	HO 1 B 5/00 M
HO 1 B 1/22 (2006.01)	HO 1 B 5/00 D
HO 1 B 5/16 (2006.01)	HO 1 B 1/22 D
HO 1 R 11/01 (2006.01)	HO 1 B 5/16
CO 9 J 9/02 (2006.01)	HO 1 R 11/01 5 O 1 D
請求項の数 7 (全 18 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2008-539739 (P2008-539739)	(73) 特許権者	000004455
(86) (22) 出願日	平成19年10月3日(2007.10.3)		日立化成工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/069367		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02008/047600	(74) 代理人	100088155
(87) 国際公開日	平成20年4月24日(2008.4.24)		弁理士 長谷川 芳樹
審査請求日	平成21年1月20日(2009.1.20)	(74) 代理人	100128381
(31) 優先権主張番号	特願2006-282617 (P2006-282617)		弁理士 清水 義憲
(32) 優先日	平成18年10月17日(2006.10.17)	(74) 代理人	100145012
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 石坂 泰紀
(31) 優先権主張番号	特願2007-160533 (P2007-160533)	(72) 発明者	高井 健次
(32) 優先日	平成19年6月18日(2007.6.18)		茨城県つくば市和台48 日立化成工業株
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	高根 信明
			茨城県つくば市和台48 日立化成工業株
			式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】被覆粒子及びその製造方法、並びに、被覆粒子を用いた異方導電性接着剤組成物及び異方導電性接着剤フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性の金属表面を有し、且つ、該金属表面の少なくとも一部に官能基を有する官能基含有導電粒子の表面の少なくとも一部が、高分子電解質と、表面の少なくとも一部に水酸基を有する無機酸化物からなる絶縁性粒子とを含む絶縁性材料で被覆されてなり、

前記官能基は、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基からなる群より選択される少なくとも一つの基である被覆粒子。

【請求項 2】

少なくとも一部の前記官能基が前記絶縁性粒子の表面の少なくとも一部の前記水酸基と化学結合している請求項 1 に記載の被覆粒子。

【請求項 3】

前記高分子電解質がポリアミン類である請求項 1 又は 2 に記載の被覆粒子。

【請求項 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 3 に記載の被覆粒子。

【請求項 5】

前記絶縁性粒子がシリカ粒子である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の被覆粒子。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の被覆粒子と、絶縁性の樹脂組成物と、を含有する異方導電性接着剤組成物。

【請求項 7】

請求項6に記載の異方導電性接着剤組成物をフィルム状に形成してなる異方導電性接着剤フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被覆粒子及びその製造方法、並びに、被覆粒子を用いた異方導電性接着剤組成物及び異方導電性接着剤フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

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) の2種類に大別することができる。COG実装では、導電粒子を含む異方導電性接着剤組成物を用いて液晶用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組成物を用いてそれらをガラスパネルに接合する。なお、ここでいう異方導電性とは、加圧方向に導通性を有しつつ非加圧方向には絶縁性を保つという意味である。

【0003】

近年、このような技術分野においては、液晶表示の高精細化に伴って、液晶駆動用ICの回路電極である金バンプは狭ピッチ化、狭面積化が要求されている状況にある。かかる状況において、異方導電性接着剤組成物の導電粒子が隣接する回路電極間に流出してショートが発生させることが問題となっている。また、隣接する回路電極間に導電粒子が流出することにより金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組成物中の導電粒子数が減少して、対向する回路電極間の接続抵抗が上昇し、接続不良が発生することも問題となっている。

【0004】

そこで、これらの問題を解決する方法として、異方導電性接着層の少なくとも片面に絶縁性の接着層を形成することによってCOF実装又はCOF実装における接合品質の低下を防ぐ方法（特許文献1参照）、導電粒子の全表面を絶縁性の被膜で被覆する方法（特許文献2参照）、および絶縁性粒子を導電粒子表面に被覆させる方法（特許文献3及び特許文献4参照）が提案されている。

【特許文献1】特開平8-279371号公報

【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03/025955号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1のように異方導電性接着層の片面に絶縁性の接着層を形成する方法では、バンプ面積が $3000\mu\text{m}^2$ 未満の場合において、対向する回路電極間で安定した導通性を得るために十分な導電粒子を異方導電性接着剤組成物に含有させると、隣り合う電極間の絶縁性が十分ではなくなってしまう。また、特許文献2のように、導電粒子の全表面を絶縁性の被膜で被覆する方法は、隣り合う電極間の絶縁性を高くすることができるものの、対向する回路電極間の導通性が低くなりやすく、未だ改善の余地がある。

【0006】

また、絶縁性の粒子を導電性の導電粒子の表面に被覆させる方法では、絶縁性粒子と導電粒子との接着性を確保するため、絶縁性粒子としてアクリル等の樹脂製のものを用いることが必要である。このため、回路を熱圧着する際に、樹脂製の絶縁性粒子が溶融して導電粒子の全表面が被覆されてしまい、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、対向する回路電極間の導通性が不十分となる。

【0007】

一方、特許文献3では、絶縁性粒子としてシリカやチタニアなどの非溶融性の絶縁性粒子が用いられている。しかし、この場合、絶縁性粒子と導電粒子との結合力が十分ではなく改善の余地がある。

【0008】

また、特許文献4では、シリカなどの絶縁性粒子を官能基で修飾する方法が開示されている。しかし、粒子径が500nm以下の絶縁性粒子に官能基を修飾するのは一般的に困難である。また、絶縁性粒子に官能基を修飾させた後に行う遠心分離や濾過によって、絶縁性粒子が凝集してしまう不具合が発生しやすいうえに、絶縁性粒子の被覆率をコントロールするのが難しいという問題がある。

【0009】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、狭ピッチ化、狭面積化された回路電極の接続において、同一基板上で隣り合う回路電極間の絶縁性及び対向する回路電極間の導通性に優れる異方導電性接着剤フィルム、異方導電性接着剤組成物、この異方導電性接着剤組成物に用いられる被覆粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するために、本発明は、導電性の金属表面を有し、且つ、該金属表面の少なくとも一部に官能基を有する官能基含有導電粒子の表面の少なくとも一部が、高分子電解質と、表面の少なくとも一部に水酸基を有する無機酸化物からなる絶縁性粒子とを含む絶縁性材料で被覆されてなる被覆粒子を提供する。

【0011】

かかる被覆粒子は、被覆の欠陥が少なく、被覆粒子から絶縁性粒子が容易に剥離しない特徴を有する。このような被覆粒子を絶縁性の樹脂組成物に分散させることによって、回路接続時に隣り合う回路電極間の絶縁性及び対向する回路電極間の導通性に優れる異方導電性接着剤組成物を得ることができる。

【0012】

かかる効果が得られる理由を、本発明者らは以下の通り推察する。すなわち、官能基を表面に有する官能基含有導電粒子、及び水酸基等を表面に有する絶縁性粒子の表面電位（ゼータ電位）は、pHが中性領域であれば通常双方ともマイナスであるが、本発明の官能基含有導電粒子の表面には表面電位がプラスの高分子電解質が吸着されているので、官能基含有導電粒子と絶縁性粒子との間に静電的引力が生じる。これに伴い、絶縁性粒子による被覆が均一となるとともに、官能基含有導電粒子に絶縁性粒子が強固に保持されることが要因の一つと思われる。また、官能基含有導電粒子の表面に絶縁性粒子が直接結合する場合においても、官能基含有導電粒子の表面にある官能基と絶縁性粒子の表面にある水酸基との間に共有結合や水素結合などの化学結合が形成され、官能基含有導電粒子と導電粒子の表面を被覆する絶縁性粒子との結合を強固にしていることも要因の一つと思われる。

【0013】

本発明の被覆粒子は、官能基含有導電粒子の表面の官能基が、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からなる群より選択される少なくとも一つの基であることが好ましい。このような官能基は、絶縁性粒子の表面の水酸基と共有結合や水素結合を形成する傾向にあることから、官能基含有導電粒子と官能基含有導電粒子の表面を被覆する絶縁性粒子との結合をより強固にすることができると考えられる。

【0014】

また、本発明の被覆粒子は、官能基含有導電粒子の表面に、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基からなる群より選択される少なくとも一つの基を有する化合物を接触させることによって、該表面に上記官能基が形成されていることが好ましい。これによって、官能基含有導電粒子の表面に水酸基、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等の官能基を容易に形成できる。

【0015】

また、本発明の被覆粒子は、官能基含有導電粒子の表面の少なくとも一部の官能基が絶縁性粒子の表面の少なくとも一部の水酸基と化学結合していることが好ましい。このような化学結合を有する被覆粒子は、絶縁性粒子と官能基含有導電粒子との結合力が大きいいため、絶縁性粒子が官能基含有導電粒子表面から容易に剥離せず、絶縁性に一層優れる異方導電性接着剤組成物を得ることができると考えられる。

【0016】

また、本発明の被覆粒子では、官能基含有導電粒子を被覆する高分子電解質がポリアミン類であることが好ましい。高分子電解質がポリアミン類である場合、高分子電解質の分子中のアミノ基が強固に官能基含有導電粒子の金属表面と結合することができると考えられる。また、アミノ基は、官能基含有導電粒子の金属表面に結合しやすいだけでなく、カルボキシル基等の官能基含有導電粒子表面の官能基との反応性も高い。したがって、官能基含有導電粒子と官能基含有導電粒子の表面を被覆する絶縁性粒子との結合を、一層強固にすることができると考えられる。

10

【0017】

また、本発明の被覆粒子では、上記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。ポリエチレンジアミンは、ポリアミン類の中でも最も電荷密度が高いため、強固に官能基含有導電粒子表面と結合することができる。したがって、官能基含有導電粒子と官能基含有導電粒子の表面を被覆する絶縁性粒子との結合を、より一層強固にすることができると考えられる。

【0018】

20

また、本発明の被覆粒子では、絶縁性粒子がシリカ粒子であることが好ましい。これによって、より均一に官能基含有導電粒子を絶縁性材料で被覆することができる。

【0019】

本発明では、また、導電粒子の金属表面に、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基からなる群より選択される少なくとも一つの基を有する化合物を接触させることにより、金属表面の少なくとも一部に官能基を形成して官能基含有導電粒子を得る官能基形成工程と、官能基含有導電粒子の表面の少なくとも一部に、高分子電解質及び表面の少なくとも一部に水酸基を有する無機酸化物からなる絶縁性粒子を接触させる被覆工程とを備える、官能基含有導電粒子の表面の少なくとも一部が高分子電解質と絶縁性粒子とを含む絶縁性材料で被覆されてなる被覆粒子の製造方法を提供する。

30

【0020】

かかる製造方法によって、被覆の欠陥が少なく、被覆粒子から絶縁性粒子が容易に剥離しない被覆粒子を製造することができる。このような被覆粒子を絶縁性の樹脂組成物に分散させることによって、回路接続時に隣り合う回路電極間の絶縁性及び対向する回路電極間の導通性に優れる異方導電性接着剤組成物を得ることができる。

【0021】

また、本発明の被覆粒子の製造方法において、被覆工程は、官能基含有導電粒子の表面の少なくとも一部に前記高分子電解質を接触させた後、絶縁性粒子を接触させる工程であることが好ましい。このような製造方法によって、被覆の欠陥が一層少なく、被覆粒子から絶縁性粒子が容易に剥離しない被覆粒子を製造することができる。

40

【0022】

また、本発明の被覆粒子の製造方法においては、官能基含有導電粒子の表面の官能基が、水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基からなる群より選択される少なくとも一つの基であることが好ましい。このような官能基は、絶縁性粒子の表面の水酸基と共有結合や水素結合を形成できることから、官能基含有導電粒子と絶縁性粒子との結合をより強固にすることができると考えられる。したがって、官能基含有導電粒子から絶縁性粒子が容易に剥離しない被覆粒子を得ることができる。

【0023】

また、本発明の被覆粒子の製造方法においては、被覆粒子の少なくとも一部の官能基が絶縁性粒子の表面の少なくとも一部の水酸基と化学結合していることが好ましい。このよ

50

うな化学結合を有する被覆粒子は、絶縁性粒子と官能基含有導電粒子との結合力が大きく、被覆粒子から絶縁性粒子が容易に剥離しないため、絶縁性に一層優れる異方導電性接着剤組成物を得ることができると考えられる。

【0024】

また、本発明の被覆粒子の製造方法においては、高分子電解質がポリアミン類であることが好ましい。高分子電解質がポリアミン類である場合、高分子電解質の分子中のアミノ基が強固に官能基含有導電粒子の金属表面と結合することができると考えられる。また、アミノ基は、官能基含有導電粒子の金属表面に結合しやすいだけでなく、カルボキシル基等の官能基含有導電粒子表面の官能基との反応性も高い。したがって、官能基含有導電粒子と官能基含有導電粒子の表面を被覆する絶縁性粒子との結合が一層強固な被覆粒子を得ることができると考えられる。

10

【0025】

また、本発明の被覆粒子の製造方法においては、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。ポリエチレンジアミンは、ポリアミン類の中でも最も電荷密度が高いため、強固に官能基含有導電粒子表面と結合することができる。したがって、官能基含有導電粒子と官能基含有導電粒子の表面を被覆する絶縁性粒子との結合がより一層強固な被覆粒子を得ることができると考えられる。

【0026】

本発明の被覆粒子の製造方法においては、絶縁性粒子がシリカ粒子であることが好ましい。これによって、絶縁性材料でより均一に被覆された被覆粒子を製造することができる。

20

【0027】

本発明は、また、上述の被覆粒子と、絶縁性の樹脂組成物と、を含有する異方導電性接着剤組成物を提供する。かかる異方導電性接着剤組成物は、上述の効果を奏する被覆粒子が樹脂組成物中に分散されているため、回路接続において、隣り合う回路電極間の絶縁性及び対向する回路電極間の導通性に優れる。

【0028】

本発明は、また、上述の異方導電性接着剤組成物をフィルム状に形成してなる異方導電性接着剤フィルムを提供する。かかる異方導電性接着剤フィルムは、上述の効果を奏する被覆粒子が樹脂組成物中に分散された異方導電性接着剤組成物がフィルム状に形成されたものであるため、回路接続において、隣り合う回路電極間の絶縁性及び対向する回路電極間の導通性に優れる。

30

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、狭ピッチ化、狭面積化された回路電極の接続において、同一基板上で隣り合う回路電極間の絶縁性及び対向する回路電極間の導通性に優れる異方導電性接着剤フィルム、異方導電性接着剤組成物、この異方導電性接着剤組成物に用いられる被覆粒子及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

40

【図1】本発明の一実施形態にかかる被覆粒子の外観図である。

【図2】本発明の一実施形態にかかる異方導電性接着剤フィルムの断面図である。

【図3】本発明の一実施形態にかかる異方導電性接着剤フィルムを用いて接続される回路接続体の製造方法を示す断面図である。

【図4】本発明の一実施形態にかかる異方導電性接着剤フィルムを用いて接続された回路接続体の断面図である。

【符号の説明】

【0031】

4…高分子電解質、6…絶縁性粒子、8…官能基含有導電粒子、10…被覆粒子、12…樹脂組成物、20…第一の回路部材、21…第一の基板、21a…第一の基板表面、2

50

2…第一の回路電極、30…第二の回路部材、31…第二の基板、31a…第二の基板表面、32…第二の回路電極。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、場合により図面を参照して、本発明の好適な実施形態について説明する。なお、図面の説明において、同一又は同等の要素には同一符号を用い、重複する説明を省略する。

【0033】

図1は、本発明の一実施形態にかかる被覆粒子の外観図である。本実施形態にかかる被覆粒子10は、導電性の金属表面の一部に官能基を有する官能基含有導電粒子8と、官能基含有導電粒子8の表面を被覆する高分子電解質4及び絶縁性粒子6とを含む絶縁材料7とから構成される。

10

【0034】

高分子電解質4は官能基含有導電粒子8の表面に吸着されており、少なくとも一部の絶縁性粒子6は、高分子電解質4を介して官能基含有導電粒子8を被覆している。なお、一部の絶縁性粒子6は、高分子電解質4を介さずに官能基含有導電粒子8と直接結合していてもよい。

【0035】

官能基含有導電粒子8の粒径は、絶縁性を確保する観点から、同一基板上で互いに隣り合う電極間の最小の間隔よりも小さいことが必要である。また、官能基含有導電粒子8の粒径は、同一基板上で電極の高さにばらつきがある場合、そのばらつきよりも大きいことが好ましい。このような観点から、官能基含有導電粒子8の粒径は、1～10 μm であることが好ましく、2.5～5 μm であることがより好ましい。

20

【0036】

官能基含有導電粒子8は、加熱及び加圧による変形によって電極との接触面積を増加する観点から、その最外層に設けられる金属層の内側に有機物からなるコア粒子を含有することが好ましい。コア粒子の材質としては、特に限定しないが、ポリメチルメタクリレート及びポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂、並びにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン及びポリブタジエン等のポリオレフィン樹脂等を用いることができる。

30

【0037】

官能基含有導電粒子8の最外層に設けられる金属層には、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やITO、はんだ等を用いることができる。

【0038】

金属層の厚みは特に限定しないが、0.005～1.0 μm の範囲が好ましく、0.01～0.3 μm の範囲がより好ましい。金属層の厚みが0.005 μm 未満であると導通不良を起し易い傾向があり、1.0 μm を超えるとコスト面で好ましくない。

【0039】

官能基含有導電粒子8は、例えばコア粒子をめっきにより金属で被覆することによって形成することができる。コア粒子を金属層で被覆する方法としては、無電解めっき、置換めっき、電気めっき、スパッタリング等の方法が挙げられる。金属層は、単層構造でも複数の層からなる積層構造でもよい。積層構造の場合、耐食性や導通性の観点から最外層に金被覆をすることが好ましい。

40

【0040】

なお、官能基含有導電粒子8は、コア粒子を金属として、全体が金属又は金属化合物からなる構造としても良い。

【0041】

官能基含有導電粒子8はその表面に官能基を有する。官能基は、絶縁性粒子との結合力向上の観点から、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か

50

ら選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。官能基含有導電粒子 8 の表面にこれらの官能基が形成されていることは、例えば、X 線電子分光分析法、飛行時間型二次イオン質量分析法等の分析手法によって確認することができる。

【0042】

上記の官能基は、官能基含有導電粒子 8 の表面に、配位結合を形成する化合物を接触することによって形成することができる。例えば官能基含有導電粒子 8 の表面が金である場合、金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、ジスルフィド基からなる群より選択される少なくとも一つを有する化合物を官能基含有導電粒子 8 の表面に接触させて、官能基含有導電粒子 8 の表面に水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基からなる群より選択される少なくとも一つの官能基を形成することができる。メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基からなる群より選択される少なくとも一つの官能基を有する化合物としては、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、及びシステイン等を用いることができる。

10

【0043】

官能基含有導電粒子 8 の表面に、上記の官能基を形成する具体的な方法としては、例えば、メタノールやエタノール等の有機溶媒中にメルカプト酢酸等の上述の化合物を 10 ~ 100 mmol/l 程度溶解し、その溶液の中に官能基含有導電粒子 8 を分散する方法が挙げられる。

【0044】

20

官能基含有導電粒子 8 はその表面に高分子電解質 4 を有する。この高分子電解質 4 は、官能基含有導電粒子 8 の表面に静電的に吸着されている。官能基含有導電粒子 8 が、その表面に高分子電解質 4 を有することにより、官能基含有導電粒子 8 を絶縁性粒子 6 で均一に被覆することが可能となる。これは、pH が中性の分散液中において、通常マイナスである水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等を有する官能基含有導電粒子 8 の表面電位（ゼータ電位）が、表面に高分子電解質 4 を有することによってプラスになることによるものである。これによって、表面電位が通常マイナスである絶縁性粒子 6 が高分子電解質 4 を介して官能基含有導電粒子 8 を容易に被覆できるようになり、絶縁性粒子 6 で均一に被覆された被覆粒子 10 を得ることが可能となる。

【0045】

30

なお、絶縁性粒子 6 は、高分子電解質 4 を介さずに、直接官能基含有導電粒子 8 に結合して官能基含有導電粒子 8 を被覆することも可能であるが、上述のように高分子電解質 4 を介して官能基含有導電粒子 8 を被覆する方が、官能基含有導電粒子 8 の表面がより均一に被覆されるとともに、絶縁性粒子 6 が被覆粒子 10 から容易に剥離しないという効果が得られる。

【0046】

高分子電解質 4 としては、水又は水と水溶性の有機溶媒との混合溶媒に可溶なものであり、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ものを用いることができ、このうちポリカチオンが好ましい。ポリカチオンとしては、ポリアミン類等のように正荷電を帯びることのできる官能基を有するもの、たとえば、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のいずれか、又はこれらのポリカチオンを少なくとも 1 種以上含む共重合体などを用いることができる。官能基含有導電粒子 8 の表面にこれらの高分子電解質が吸着されていることは、例えば、X 線電子分光分析法、飛行時間型二次イオン質量分析法等の分析手法によって確認することができる。

40

【0047】

上述のポリカチオンのうち、ポリエチレンイミンは電荷密度が高く、官能基含有導電粒子 8 との結合力が強いことから好ましく用いることができる。高分子電解質の重量平均分子量は、用いる高分子電解質の種類によるため一概に定めることができないが、水溶性及

50

び官能基含有導電粒子への吸着量を良好にする観点、及び取扱いの容易さの観点から、一般に500～200、000程度のものが好ましい。

【0048】

官能基含有導電粒子8の表面に高分子電解質4を吸着する方法としては、例えば高分子電解質4を水または水と水溶性の有機溶媒との混合溶媒に溶解した高分子電解質溶液に、官能基含有導電粒子8を浸漬する方法が挙げられる。この場合、高分子電解質溶液中の高分子電解質4の濃度は、水溶性及び官能基含有導電粒子への吸着量を良好にする観点、及び取扱いの容易さの観点から、通常0.01～10質量%程度が好ましい。高分子電解質溶液のpHは、特に限定されない。

【0049】

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、アセトニトリルなどを用いることができる。なお、高分子電解質溶液は、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、アルカリ土類金属(Ca、Sr、Ba、Ra)イオン、及び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。

【0050】

官能基含有導電粒子8の表面に吸着される高分子電解質4の種類や分子量、濃度を調整することによって、官能基含有導電粒子8が絶縁性粒子6によって被覆されている表面の割合、すなわち被覆率をコントロールすることができる。

【0051】

具体的にはポリエチレンイミン等、電荷密度の高い高分子電解質4を用いた場合、絶縁性粒子6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4を用いた場合、上記被覆率が低くなる傾向がある。また、高分子電解質4の分子量が大きい場合、上記被覆率が高くなる傾向があり、高分子電解質4の分子量が小さい場合、上記被覆率が低くなる傾向がある。さらに、高分子電解質4を高濃度で用いた場合、上記被覆率が高くなる傾向があり、高分子電解質4を低濃度で用いた場合、上記被覆率が低くなる傾向がある。

【0052】

上記被覆率が高い場合は、同一基板上で隣り合う回路電極間の絶縁性が高くなり、対向する回路電極間の導通性が低下する傾向があり、上記被覆率が低い場合は、上記導通性が高くなり、上記絶縁性が低下する傾向がある。

【0053】

絶縁性粒子6としては、対向する回路電極間の導通性を十分高くする観点から、無機酸化物微粒子が好ましい。無機酸化物微粒子としては、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、マグネシウムより選ばれる少なくとも一つの元素を含む酸化物からなる微粒子を好適に用いることができる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0054】

無機酸化物微粒子のうち、絶縁性を良好にする観点から、粒子径を制御した水分散コロイダルシリカ(SiO₂)が特に好ましい。さらに、水分散コロイダルシリカは表面に水酸基を有する為、官能基含有導電粒子8との結合力に優れていること、粒子径を揃えやすいこと、安価であること等の利点も有する。水分散コロイダルシリカの市販品としては、例えば、スノーテックス、スノーテックスUP(以上、日産化学工業社製、商品名)、クオートロンPLシリーズ(扶桑化学工業社製、商品名)等を好適に用いることができる。

【0055】

絶縁性粒子6は、その表面の少なくとも一部に水酸基を有する。なお、この水酸基の一部は、シランカップリング剤等でアミノ基やカルボキシル基、エポキシ基に変性してもよい。通常、無機酸化物の粒子径が500nm以下の場合には変性することは困難であるので、変性を行わずに官能基含有導電粒子8を被覆することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0056】

一般に水酸基は、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基等の官能基と、脱水縮合による共有結合や水素結合によって強固な結合を形成する。したがって、官能基含有導電粒子8がその表面にこれらの官能基を有していれば、官能基含有導電粒子8と絶縁性粒子6との結合力を向上することができる。

【0057】

絶縁性粒子6を分散させる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の合計濃度は、得られる異方導電性接着剤の絶縁信頼性の観点から、100ppm以下であることが好ましい。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たものであることが好ましい。

10

【0058】

絶縁性粒子6の粒子径は、20～500nmであることが好ましい。この粒子径が20nm未満であると、官能基含有導電粒子8を被覆する絶縁性粒子6が絶縁層として機能せずに、同一基板上で互いに隣り合う回路電極間のショートを十分に抑制できない傾向がある。一方、500nmを超えると、対向する回路電極間の導通性が低下する傾向がある。なお、上記の粒子径は、BET法による比表面積換算法またはX線小角散乱法により測定することができる。

【0059】

絶縁性粒子6は、官能基含有導電粒子8の表面を一層で被覆していることが好ましい。官能基含有導電粒子8の表面に絶縁性粒子6を複数層積層すると、絶縁性粒子6の積層量のコントロールが困難になる傾向がある。絶縁性粒子6による官能基含有導電粒子8の表面の被覆率は20～100%の範囲であることが好ましい。なお、ここでいう100%とは、官能基含有導電粒子8の表面を平面とした場合に、その平面に絶縁性粒子6が細密充填される場合をいう。

20

【0060】

本実施形態にかかる被覆粒子10は、官能基含有導電粒子8の表面上に高分子電解質4を吸着させた後、絶縁性粒子6を被覆して得ることができる。

【0061】

一般に、このような方法は、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, 1992, p. 831)。この方法では、正電荷を有するポリマー電解質(ポリカチオン)の水溶液と負電荷を有するポリマー電解質(ポリアニオン)の水溶液とに、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との組が積層されて複合膜(交互積層膜)を得ることができる。

30

【0062】

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とが静電的に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。

40

【0063】

また、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, p. 6195-6203 非特許文献1)。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)また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と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。

【0064】

50

被覆粒子10の製造方法としては、導電粒子の表面に、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基からなる群より選択される少なくとも一つを有する化合物を接触させて、表面の一部に官能基を形成して官能基含有導電粒子8を得る官能基形成工程と、官能基含有導電粒子8の表面の少なくとも一部に高分子電解質4及び表面の少なくとも一部に水酸基を有する無機酸化物からなる絶縁性粒子6を接触させる被覆工程とを備える、製造方法が挙げられる。

【0065】

なお、上述の被覆粒子10の製造方法の被覆工程は、官能基含有導電粒子8の表面の少なくとも一部に高分子電解質4を接触させる工程と、その後、官能基含有導電粒子8の表面の少なくとも一部に高分子電解質及び水酸基を有する無機酸化物からなる絶縁性粒子を接触させる工程とに分割してもよい。また、被覆工程は、官能基含有導電粒子8の表面の少なくとも一部に高分子電解質4を接触させる工程の後に、官能基含有導電粒子8の表面に吸着されていない余剰の高分子電解質4を洗い流す工程を、及び官能基含有導電粒子8の表面に絶縁性粒子6を接触させる工程の後に、官能基含有導電粒子8を被覆していない余剰の絶縁性粒子6を洗い流す工程を更に備えていてもよい。

【0066】

上述の余剰の高分子電解質および絶縁性粒子を洗い流す工程に用いる洗浄溶媒としては、水、アルコール、またはアセトンなどを用いることができる。なお、過剰な高分子電解質4又は過剰な絶縁性粒子6を十分に除去する観点から、洗浄には比抵抗値が $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上のイオン交換水（いわゆる超純水）を用いることが好ましい。なお、官能基含有導電粒子8の表面に吸着している高分子電解質4及び又は官能基含有導電粒子8の表面に直接又は高分子電解質4を介して結合している絶縁性粒子6は、上述の余剰の高分子電解質4及び余剰の絶縁性粒子6を洗い流す工程では通常剥離しない。

【0067】

上述の余剰の高分子電解質4を洗い流す工程、および絶縁性粒子6を洗い流す工程を行うことによって、絶縁性粒子6が高分子電解質溶液に持ち込まれること、及び高分子電解質4が絶縁性粒子6の分散液に持ち込まれることを防止することができる。なお、持ち込みによって絶縁性粒子の分散液及び高分子電解質溶液内でカチオン、アニオンが混ざってしまうと、高分子電解質と絶縁性粒子との凝集や沈殿が発生する場合がある。

【0068】

以上のようにして作製された被覆粒子10を、加熱乾燥することにより絶縁性粒子6と官能基含有導電粒子8との結合力を一層強化することができる。これは、官能基含有導電粒子8の表面のカルボキシル基等の官能基と絶縁性粒子6の表面の水酸基との化学結合が新たに形成されることによるものである。被覆粒子10の加熱乾燥は $60^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $10\sim 180$ 分の範囲で行うことが好ましい。温度が 60°C より低い場合、または加熱時間が10分より短い場合は、官能基含有導電粒子8の表面から絶縁性粒子6が剥離し易い傾向があり、温度が 200°C より高い場合、または加熱時間が180分より長い場合は、官能基含有導電粒子8が変形する傾向がある。

【0069】

図2は、本発明の一実施形態にかかる異方導電性接着剤フィルムの断面図である。本実施形態の異方導電性接着剤フィルム50は、上述の通り作製した被覆粒子10が絶縁性の樹脂組成物12の中に分散している異方導電性接着剤組成物をフィルム状に形成したものである。なお、図2において官能基含有導電粒子8の表面に吸着されている高分子電解質4は便宜上図示していない。

【0070】

本実施形態にかかる異方導電性接着剤組成物に用いられる樹脂組成物12としては、熱反応性樹脂と硬化剤との混合物を用いることができる。このうち、エポキシ樹脂と潜在性硬化剤との混合物を用いることが好ましい。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、及びジシアンジアミド等を用いることができる。本発明の別の実施形態として、樹

10

20

30

40

50

脂組成物 1 2 には、ラジカル反応性樹脂と有機過酸化物との混合物や紫外線などのエネルギー線硬化性樹脂を用いることができる。

【0071】

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、ビスフェノール F、又はビスフェノール A D 等と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又はクレゾールノボラックとから誘導されるエポキシノボラック樹脂、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、グリシジルエーテル、ビフェニル、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で又は 2 種以上を混合して用いることができる。これらのエポキシ樹脂は、エレクトロマイグレーション防止の観点から、不純物イオン (Na⁺、Cl⁻ 等) や、加水分解性塩素等を 300 ppm 以下に低減した高純度品を用いることが好ましい。

10

【0072】

樹脂組成物 1 2 には、回路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、上述の成分に加えてブタジエンゴム、アクリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、シリコンゴム等を混合することができる。

【0073】

異方導電性接着剤組成物は、フィルム形成性の観点から樹脂組成物 1 2 にフェノキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂 (フィルム形成性高分子) を配合することが好ましい。これらのフィルム形成性高分子を配合することは、反応性樹脂の硬化時の応力を緩和できる観点からも好ましい。また、接着性向上の観点から、フィルム形成性高分子が水酸基等の官能基を有することがより好ましい。なお、異方導電性接着剤組成物はペースト状にしてもよい。

20

【0074】

フィルム形成は、エポキシ樹脂、アクリルゴム、潜在性硬化剤を含む樹脂組成物 1 2 を有機溶剤に溶解又は分散して液状化し、被覆粒子 10 を加えて分散させ、剥離性基材上に塗布して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。有機溶剤としては、樹脂組成物 1 2 の溶解性向上の観点から、芳香族炭化水素系と含酸素系との混合溶剤が好ましい。

【0075】

異方導電性接着剤組成物中の被覆粒子 10 の割合は、隣り合う電極間の絶縁性及び対向する電極間の導通性を良好にする観点から、異方導電性接着剤組成物全体を基準として、0.1~30 体積% が好ましく、1~25 体積% がより好ましい。

30

【0076】

異方導電性接着剤フィルム 50 の厚みは、被覆粒子 10 の粒径及び異方導電性接着剤組成物の特性を考慮して相対的に決定されるが、1~100 µm が好ましく、3~50 µm がより好ましい。異方導電性接着剤フィルム 50 の厚みが 1 µm 以下では十分な接着性が得られない傾向があり、100 µm 以上では対向する回路電極間の導通性を得るために多量の被覆粒子 10 を必要とする傾向があり現実的ではない。

【0077】

図 3 は、本発明の一実施形態にかかる異方導電性接着剤フィルムを用いて接続される回路接続体の製造方法を示す断面図である。なお、図 3 において官能基含有導電粒子 8 の表面に吸着されている高分子電解質 4 は便宜上図示していない。

40

【0078】

第一の回路部材は第一の基板 21 の表面 21a 上に第一の電極 22 を備える。第二の回路部材は第二の基板 31 の表面 31a 上に第二の電極 32 を備える。ここでいう基板とは、ガラス基板やポリイミド等のテープ基板、ドライバ IC 等のベアチップ、リジット型のパッケージ基板等が挙げられる。

【0079】

第一の回路部材 20 と第二の回路部材 30 との間に、上述した異方導電性接着剤フィル

50

ム50を介在させる。このとき、第一の回路電極22及び第二の回路電極32が相互に対向するように、第一の回路部材20及び第二の回路部材30を配置する。

【0080】

次に、回路部材20及び回路部材30を介して異方導電性接着剤フィルム50を加熱しながら図3の矢印A及び矢印Bの方向に加圧して回路接続体を形成する。硬化処理は、紫外線照射や加熱など一般的な方法により行うことが可能であり、その方法は樹脂組成物12により適宜選択される。

【0081】

図4は、本発明の一実施形態にかかる異方導電性接着剤フィルムを用いて接続された回路接続体の断面図である。このようにして接続された回路接続体は、対向する回路電極22と回路電極32との間の導通性と、同一基板上で隣り合う回路電極22同士及び回路電極32同士の間の絶縁性に優れる。なお、図4において官能基含有導電粒子8の表面に吸着されている高分子電解質4は便宜上図示していない。

10

【0082】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0083】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

20

【0084】

(導電粒子1)

平均粒径3.5 μm の架橋ポリスチレン粒子の表面上に、無電解めっきにより厚み0.2 μm のニッケル層を形成した。さらにその形成したニッケル層の外側表面上に、無電解めっきにより厚み0.04 μm の金層を形成して導電粒子1を作製した。

【0085】

(被覆粒子1)

<官能基形成工程>

メルカプト酢酸(和光純薬工業株式会社製、商品名)8mmolをメタノール200mlに溶解して導電粒子1を1g加え、直径45mmの攪拌羽を取り付けたスリーワンモーター(新東科学株式会社製、商品名:BL3000)を用いて室温(25℃)で2時間攪拌し、メタノールで洗浄した $\phi 3 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルタ(ミリポア社製、商品名:FSLW04700)で濾過して、表面にカルボキシル基を有する官能基含有導電粒子1gを得た。

30

【0086】

<高分子電解質吸着工程>

次に、重量平均分子量70000の30質量%ポリエチレンイミン水溶液(和光純薬工業株式会社製、商品名:30%ポリエチレンイミン P-70溶液)を超純水で希釈して0.3質量%ポリエチレンイミン水溶液を得た。この0.3質量%ポリエチレンイミン水溶液に上記の官能基含有導電粒子1gを加えて室温(25℃)で15分間攪拌し、 $\phi 3 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルタ(ミリポア社製、商品名:SSWP04700)で濾過して、高分子電解質が表面に吸着した粒子(母粒子)を得た。この母粒子を、超純水200gに混合して室温(25℃)で5分攪拌し、 $\phi 3 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルタ(ミリポア社製、商品名:SSWP04700)で濾過し、濾過して得られた粒子を該メンブレンフィルタ上で200gの超純水で2回洗浄して、母粒子に吸着していないポリエチレンイミンを除去した。

40

【0087】

<絶縁性粒子被覆工程>

ポリエチレンイミンを除去後、母粒子1gを、コロイダルシリカ分散液(濃度20質量%、扶桑化学工業社製、商品名:クオートロンPL-13、平均粒子径130nm)を超

50

純水で希釈して得られた 0.1 質量% シリカ分散液に混合して室温 (25℃) で 15 分間攪拌し、φ 3 μm のメンブレンフィルタ (ミリポア社製、商品名: SSWP04700) で濾過した。濾過後、母粒子を超純水 200 g に入れて室温 (25℃) で 5 分攪拌して φ 3 μm のメンブレンフィルタ (ミリポア社製、商品名: SSWP04700) で濾過し、該メンブレンフィルタ上で母粒子を 200 g の超純水で 2 回洗浄して、余剰のシリカを除去した。その後、この母粒子を 80℃、30 分間の条件で乾燥、次いで 120℃、1 時間の条件で加熱乾燥して、被覆粒子 1 を得た。

【0088】

(被覆粒子 2)

重量平均分子量 70000 の 30 質量% ポリエチレンイミン水溶液の代わりに重量平均分子量 10000 の 30 質量% ポリエチレンイミン (和光純薬工業株式会社製、商品名) 水溶液を用いたこと以外は、被覆粒子 1 と同様にして被覆粒子 2 を得た。

10

【0089】

(被覆粒子 3)

重量平均分子量 70000 の 30 質量% ポリエチレンイミン水溶液の代わりに重量平均分子量 600 の 30 質量% ポリエチレンイミン (和光純薬工業株式会社製、商品名) 水溶液を用いたこと以外は、被覆粒子 1 と同様にして被覆粒子 3 を得た。

【0090】

(被覆粒子 4)

重量平均分子量 70000 の 30 質量% ポリエチレンイミン水溶液を超純水で希釈した 0.3 質量% ポリエチレンイミン水溶液の代わりに、重量平均分子量 100000 ~ 200000 の 20 質量% ポリジアルルジメチルアンモニウムクロリド水溶液 (ALDRICH 社製、商品名) を超純水で希釈した 0.3 質量% ポリジアルルジメチルアンモニウムクロリド水溶液を用いたこと以外は、被覆粒子 1 と同様にして被覆粒子 4 を得た。

20

【0091】

(被覆粒子 5)

重量平均分子量 70000 の 30 質量% ポリエチレンイミン水溶液を超純水で希釈した 0.3 質量% ポリエチレンイミン水溶液の代わりに、重量平均分子量 70000 のポリアリルアミン塩酸塩 (ALDRICH 社製、商品名) を超純水で希釈した 0.3 質量% ポリアリルアミン塩酸塩水溶液を用いたこと以外は、被覆粒子 1 と同様にして被覆粒子 5 を得た。

30

【0092】

(被覆粒子 6)

メルカプト酢酸の代わりに、メルカプト酢酸エチル (和光純薬工業株式会社製、商品名) を用いたこと以外は被覆粒子 1 と同様にして被覆粒子 6 を得た。

【0093】

(被覆粒子 7)

メルカプト酢酸の代わりに、2-メルカプトエタノール (和光純薬工業株式会社製、商品名) を用いたこと以外は被覆粒子 1 と同様にして被覆粒子 7 を得た。

【0094】

(被覆粒子 8)

官能基形成工程を実施しなかったこと以外は、被覆粒子 1 と同様にして被覆粒子 8 を得た。

40

【0095】

(被覆粒子 9)

高分子電解質吸着工程を実施しなかったこと以外は、被覆粒子 1 と同様にして被覆粒子 9 を得た。

【0096】

(実施例 1)

フェノキシ樹脂 (ユニオンカーバイド社製、商品名: PKHC) 100 g と、アクリル

50

ゴム（ブチルアクリレート 40 質量部、エチルアクリレート 30 質量部、アクリロニトリル 30 質量部、及びグリシジルメタクリレート 3 質量部の共重合体、重量平均分子量：85 万）75 g とを酢酸エチル 400 g に溶解し、ポリマー濃度が 30 質量%の溶液を得た。この溶液に、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 185、旭化成エポキシ株式会社製、商品名：ノバキュア HX-3941）300 g を加えて攪拌し、樹脂組成物溶液を作製した。

【0097】

20 g の被覆粒子 1 を、上記の樹脂組成物溶液 100 g に混合して分散液（異方導電性接着剤基準の被覆粒子 1 の含有量：9 体積%）を作製した。この分散液を、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であるセパレータ（厚み 40 μm ）上にロールコートで塗布し、90 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間乾燥して厚み 25 μm の異方導電性接着剤フィルムを作製した。

10

【0098】

作製した異方導電性接着剤フィルムを用いて、金バンプ（面積：30 $\mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ 、スペース 10 μm 、高さ：15 μm 、バンプ数：362）付きチップ（1.7 mm $\times$ 1.7 mm、厚み：0.5 mm）と A1 回路付きガラス基板（ジオマテック製、厚み：0.7 mm）との接続を、以下の通り行った。

【0099】

異方導電性接着剤フィルムのセパレータが設けられた面とは反対側の面を A1 回路付きガラス基板の A1 回路が形成された面に向けて、所定のサイズ（2 mm $\times$ 1.9 mm）に切断した異方導電性接着剤フィルムを、A1 回路付きガラス基板の表面上に 80 $^{\circ}\text{C}$ 、0.98 MPa（10 kgf / cm^2 ）で貼り付けた。その後、A1 回路付きガラス基板に貼り付けた異方導電性接着剤フィルムからセパレータを剥離し、異方導電性接着剤フィルムを介して、チップの金バンプと A1 回路付きガラス基板との位置合わせを行った。次いで、チップの金バンプが設けられた面を異方導電性接着剤フィルムの A1 回路付きガラス基板が貼り付けられた面とは反対側の面に向けて、190 $^{\circ}\text{C}$ 、40 g / バンプ、10 秒の条件で加熱及び加圧を行って本接続を行い、接続体サンプルを得た。

20

【0100】

（実施例 2）

被覆粒子 1 の代わりに被覆粒子 2 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして接続体サンプルを得た。

30

【0101】

（実施例 3）

被覆粒子 1 の代わりに被覆粒子 3 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして接続体サンプルを作製した。

【0102】

（実施例 4）

被覆粒子 1 の代わりに被覆粒子 4 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして接続体サンプルを作製した。

【0103】

（実施例 5）

被覆粒子 1 の代わりに被覆粒子 5 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして接続体サンプルを作製した。

40

【0104】

（実施例 6）

被覆粒子 1 の代わりに被覆粒子 6 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして接続体サンプルを作製した。

【0105】

（実施例 7）

被覆粒子 1 の代わりに被覆粒子 7 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして接続体サ

50

ンプルを作製した。

【0106】

(比較例1)

被覆粒子1の代わりに導電粒子1を用いたこと以外は、実施例1と同様にして接続体サンプルを作製した。

【0107】

(比較例2)

被覆粒子1の代わりに被覆粒子8を用いたこと以外は、実施例1と同様にして接続体サンプルを作製した。

【0108】

(比較例3)

被覆粒子1の代わりに被覆粒子9を用いたこと以外は、実施例1と同様にして接続体サンプルを作製した。

【0109】

[シリカ被覆量の分析]

作製した被覆粒子1～9の表面を走査型電子顕微鏡（PHILIPS製、商品名：XL30 ESEM-FEG）で50000倍に拡大し、0.5 μm 角のエリア中のシリカ粒子の個数を目視で10点測定し、それらの平均値を求めて単位面積（1 μm^2 ）あたりのシリカ被覆量を算出した。シリカ被覆量の算出結果は表1に示すとおりであった。

【0110】

[抽出試験]

各実施例及び比較例で用いた被覆粒子を、上述の通り樹脂組成物溶液に混合して分散液を作製した後、分散液2gに対してテトラヒドロフラン30gを入れて、10分間スパチュラで攪拌して樹脂組成物溶液から被覆粒子を抽出した。この被覆粒子を、走査型電子顕微鏡（PHILIPS製、商品名：XL30 ESEM-FEG、倍率25000倍）で観察して被覆粒子からの絶縁性粒子の剥離の有無を確認した。これによって、被覆粒子を樹脂組成物溶液中へ分散させた際の絶縁性粒子の剥離の有無を確認することができる。絶縁性粒子の剥離が殆どないものをOK（剥離無し）、絶縁性粒子が剥離しているものをNG（シリカ剥離）と判定した。抽出試験結果は表1に示す通りであった。

【0111】

[絶縁抵抗測定]

異方導電性接着剤フィルムは互いに隣接するチップ電極間の絶縁抵抗が高く、対向するチップ電極／ガラス電極間の導通抵抗が低いことが重要である。そこで、まず、各実施例及び各比較例で作製した接続体サンプルの絶縁抵抗測定を行った。各実施例及び各比較例の接続体サンプルを各10個作製して、互いに隣接するチップ電極間の絶縁抵抗を測定した。絶縁抵抗の最小値と、絶縁抵抗が 10^9 （ Ω ）を超えるものを良品と判定した場合の歩留まり（良品の割合）とを調べた。絶縁抵抗測定の結果は表1に示す通りであった。

【0112】

[導通抵抗測定]

次に、各実施例及び各比較例で作製した接続体サンプルの導通抵抗測定を行った。各実施例及び各比較例の接続体サンプルを各14個作製して、対向する、チップ電極とガラス電極との間の導通抵抗を測定し、その平均値を算出して初期の導通抵抗を求めた。次に、各接続体サンプルを、気温85℃、湿度85%の吸湿条件で1000時間保管した後、対向する、チップ電極とガラス電極との間の導通抵抗を測定し、その平均値を算出して吸湿条件に保管した後（吸湿条件後）の導通抵抗を求めた。導通抵抗測定の結果は表1に示す通りであった。

【0113】

10

20

30

40

【表 1】

サンプル	シリカ被覆量 (個/ μm^2)	抽出試験	チップ電極間(10 μm) 絶縁抵抗(注1)		チップ電極／ガラス電極間 導通抵抗(注2)	
			最小値(Ω)	歩留まり(%)	初期(Ω)	吸湿条件後(Ω)
実施例1	30	OK(剥離なし)	7.9×10^{12}	100	0.99	14.9
実施例2	17	OK(剥離なし)	1.1×10^{12}	100	0.90	7.2
実施例3	11	OK(剥離なし)	5.3×10^{11}	100	0.83	5.2
実施例4	8	OK(剥離なし)	1.1×10^{11}	100	0.77	4.9
実施例5	10	OK(剥離なし)	4.9×10^{11}	100	0.82	5.0
実施例6	29	OK(剥離なし)	7.1×10^{12}	100	0.97	14.7
実施例7	31	OK(剥離なし)	8.3×10^{12}	100	1.01	14.9
比較例1	0	—	$< 10^9$	20	0.54	3.8
比較例2	17	NG(シリカ剥離)	$< 10^9$	40	0.66	4.2
比較例3 (注3)	NG(シリカが 凝集)	—	—	—	—	—

(注1): 目標 $\geq 10^9(\Omega)$ 。歩留まりは10サンプル中、 $10^9(\Omega)$ 以上を良品としてカウントして計算した。

(注2): 目標 $< 20(\Omega)$ 。14サンプルの平均値。

(注3): シリカが凝集したため、評価不可。

【0114】

走査型電子顕微鏡観察によれば、被覆粒子1は、抽出試験前後でシリカの付着状況に殆ど変化がないことから、シリカが官能基含有導電粒子に強固に保持され、シリカが官能基含有導電粒子から容易に剥離しないことが確認できた。このような被覆粒子1を含む異方導電性接着剤フィルムを用いて作製された回路接続体は、対向する電極間の導電抵抗を低く、かつ隣り合う電極間の絶縁抵抗を高くできることが確認された(表1)。

【0115】

また、被覆粒子8は抽出試験後に殆どのシリカが剥離しており、抽出試験前後でシリカの付着状況が大きく変化していることが確認された。すなわち、比較例2で用いた被覆粒子8は、シリカが官能基含有導電粒子から容易に剥離することが確認された。このような被覆粒子8を含む異方導電性接着剤フィルムを用いて作製された回路接続体は、絶縁抵抗が不十分であることが確認された(表1)。

【0116】

本発明においては、高分子電解質の種類、濃度を選定することによって被覆粒子のシリカ被覆量をコントロールすることができる。例えば、本実施例において、シリカ被覆量が高いサンプル(実施例1、6、7)では絶縁抵抗及び導通抵抗が相対的に高くなっており、シリカ被覆量が低いサンプル(実施例3、4、5)では絶縁抵抗及び導通抵抗が相対的に低くなっている。また、シリカ被覆量が両者の中間である実施例2では、絶縁抵抗及び導通抵抗は両者の中間の値を示した。したがって、高分子電解質の種類、濃度を選定して被覆粒子のシリカ被覆量を調整することによって回路接続体の絶縁性及び導通性のバランスをとることができる。

【0117】

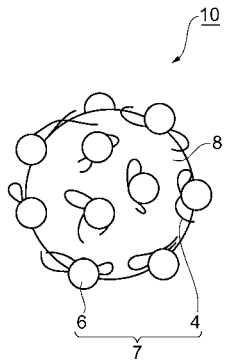
以上のように本発明によれば、狭ピッチに対応可能であり、対向する電極間の導通性及び隣り合う電極間の絶縁性の両方に優れた異方導電性接着剤組成物及び異方導電性接着剤組成物を備えるフィルム、異方導電性接着剤組成物に含まれる被覆粒子、及び被覆粒子の製造方法を提供することができる。

【産業上の利用可能性】

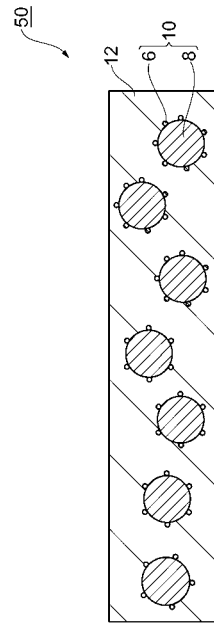
【0118】

以上説明したように、本発明によれば、狭ピッチ化、狭面積化された回路電極の接続において、同一基板上で隣り合う回路電極間の絶縁性及び対向する回路電極間の導通性に優れた異方導電性接着剤フィルム、異方導電性接着剤組成物、この異方導電性接着剤組成物に用いられる被覆粒子及びその製造方法を提供することができる。

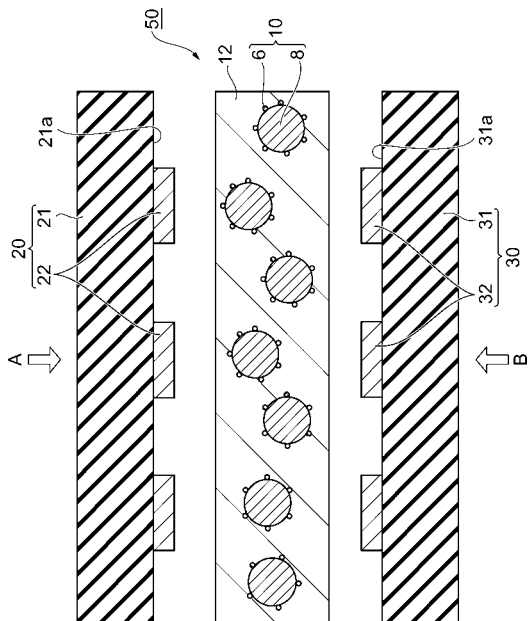
【図 1】



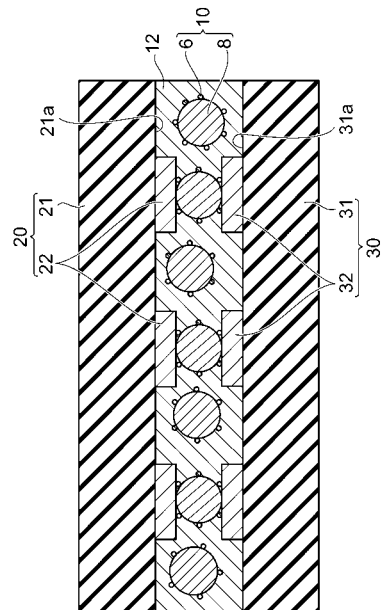
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 9 J</i>	<i>7/00</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 R	11/01	5 0 1 A
<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 J	9/02	
			C 0 9 J	7/00	
			H 0 1 B	13/00	5 0 1 Z

審査官 原 賢一

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

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
H01B 5/00,5/16,1/00,1/22,13/00
C09J 7/00,9/02
H01R 11/01