

(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
2021年8月19日(19.08.2021)



(10) 国際公開番号

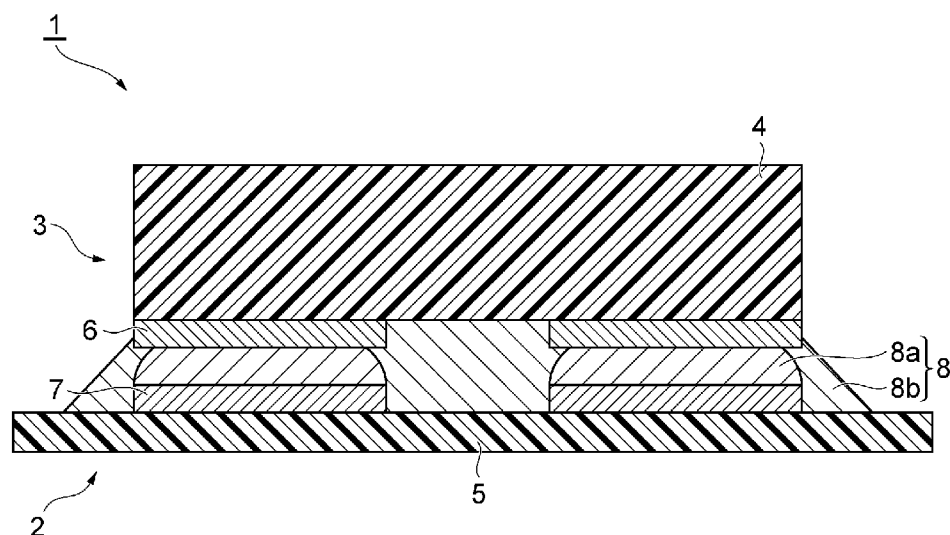
WO 2021/161963 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 5/06 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) H01L 21/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/004607
- (22) 国際出願日: 2021年2月8日(08.02.2021)
- (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 2020-021335 2020年2月12日(12.02.2020) JP
- (71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 須方 振一郎 (SUKATA Shinichirou);
〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: CONDUCTIVE ADHESIVE COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING CONNECTION STRUCTURE

(54) 発明の名称: 導電性接着剤組成物、及び、接続構造体を製造する方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a conductive adhesive composition containing (A) conductive particles, (B) a thermosetting resin, and (C) a flux activator. The conductive particles include a metal having a melting point of 200 °C or lower. In a volume-based cumulative particle size distribution of the conductive particles, the cumulative 50% particle diameter D50 is 3-10 μm and the cumulative 10% particle diameter D10 is 2.4 μm or larger. The flux activator contains a compound having a hydroxyl group and a carboxyl group. The conductive adhesive composition is used to electrically connect a circuit board 2 and an electronic component 3 mounted on the circuit board.

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: (A) 導電性粒子、(B) 熱硬化性樹脂、及び (C) フラックス活性剤を含有する導電性接着剤組成物が開示される。導電性粒子が、融点 200℃以下の金属を含む。導電性粒子の体積基準の累積粒度分布において、累積 50% 粒径 D₅₀ が 3~10 μm、且つ、累積 10% 粒径 D₁₀ が 2.4 μm 以上である。フラックス活性剤が、水酸基及びカルボキシ基を有する化合物を含む。導電接着剤組成物が、回路基板 2 と回路基板 2 に搭載される電子部品 3 とを電氣的に接続するために用いられる。

明 細 書

発明の名称：

導電性接着剤組成物、及び、接続構造体を製造する方法

技術分野

[0001] 本開示は、電子部品と回路基板とを電氣的に接続するために用いられる導電性接着剤組成物、及び、導電性接着剤組成物を用いた接続構造体を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 電子部品を回路基板に接続するための材料として、熱硬化性樹脂中に金属粒子を分散させたペースト状の導電性接着剤が用いられることがある（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 微小な電極パッド、又は挟ピッチで配置された接続端子の接続のために導電性接着剤組成物を適用するにあたり、電極間ブリッジによるショート防止、及び、少量の塗布での十分な導通を実現するためには、小粒径の導電性粒子を含む導電性接着剤の適用が、ある程度有効である。しかしながら、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下程度の小粒径の導電性粒子の場合、比表面積が大きいために、その表面に形成される酸化膜の量が増加し、それによって溶融性及び接合性が著しく低下する傾向がある。溶融性及び接合性が低下すると、導電性接着剤の導電性が低下する。また、未溶融の導電性粒子が電極パッド外の領域まで浮遊し、これが電極間のショートを引き起こす可能性がある。

[0004] そのため、フラックス活性材量のある程度増加させることで、接続性を向上し、温度サイクル試験に対する耐性を向上させた導電性接着剤組成物が提案されている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-199937号公報

特許文献2：国際公開第2019/013336号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、フラックス活性剤の量が多いと、導電性接着剤の硬化性が低下し、その結果、硬化後の接着強度の低下が顕在化する傾向がある。また、電子部品と回路基板とが接続された接続構造体には、260℃のリフロー試験に対する耐性も求められるが、導電性接着剤から形成される樹脂部の物性が多量のフラックス活性剤によって低下するために、260℃の耐リフロー試験において、金属部分の熱膨張によって樹脂部が破壊され、これが導通不良の原因となることがあった。

[0007] そこで、本開示の一側面は、比較的小さな粒径の導電性粒子を含む導電性接着剤組成物に関して、回路基板と該回路基板に搭載される電子部品とを電氣的に接続するために用いられたときに、十分な接着強度及び良好な導通性で回路基板に電子部品を搭載しながら、温度サイクル試験に対する耐性、及び260℃の耐リフロー試験に対する耐性の点で改善を図ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一側面は、回路基板と該回路基板に搭載される電子部品とを電氣的に接続するために用いられる、導電性接着剤組成物を提供する。言い換えると、本開示の一側面は、導電性接着剤組成物の、回路基板と該回路基板に搭載される電子部品とを電氣的に接続するための応用を提供する。前記導電性接着剤組成物は、(A) 導電性粒子、(B) 熱硬化性樹脂、及び(C) フラックス活性剤を含有する。前記導電性粒子が、融点200℃以下の金属を含む。前記導電性粒子の体積基準の累積粒度分布において、D50が3～10 μ m、且つ、D10が2.4 μ m以上である。前記フラックス活性剤が、水酸基及びカルボキシル基を有する化合物を含む。

[0009] 上記本発明に係る導電性接着剤組成物において、導電性粒子は、D50が3～30 μ mという比較的小さい粒径を有しながらも、D10が2.4 μ m以上であることから、比表面積の大きい粒径2.4 μ m以下の微小な粒子の

割合が小さい。そのため、導電性粒子表面の酸化膜の影響による導通性の低下が生じ難く、それにより十分な接着強度を維持しながら良好な導通性を確保される。加えて、温度サイクル試験及び260℃のリフロー試験において、初期の低い接続抵抗が維持される。

[0010] 本発明の別の一側面は、接続構造体を製造する方法を提供する。本発明の一側面に係る方法は、2以上の接続端子を有する回路基板及び2以上の接続端子を有する電子部品を準備し、前記回路基板の接続端子上又は前記電子部品の接続端子上に、上記導電性接着剤組成物を配置する工程と、前記導電性接着剤組成物を介して前記回路基板の接続端子と前記電子部品の接続端子とが対向するように、前記回路基板上に前記電子部品を配置して、前記回路基板、前記導電性接着剤組成物及び前記電子部品を有する仮接続体を得る工程と、前記仮接続体を加熱することによって、前記導電性接着剤組成物中の導電性粒子から形成された導電部であって、前記回路基板の接続端子と前記電子部品の接続端子とを電氣的に接続する導電部、及び、該導電部の周囲に形成された樹脂部を有する接続部を形成し、それにより前記によって前記回路基板と前記電子部品とが接合されている接続構造体を得る工程と、を含む。

発明の効果

[0011] 本開示の一側面によれば、比較的小さな粒径の導電性粒子を含む導電性接着剤組成物であって、回路基板と該回路基板に搭載される電子部品とを電氣的に接続するために用いられたときに、十分な接着強度及び良好な導通性で回路基板に電子部品を搭載しながら、温度サイクル試験に対する耐性、及び260℃の耐リフロー試験に対する耐性を改善できる、導電性接着剤組成物が提供される。本開示の一側面に係る導電性接着剤組成物は、狭ピッチで配置された接続端子間のブリッジによるショートを抑制しながら、260℃のリフロー試験に関する要求特性をクリアできる水準まで、接着強度及び導通性を改善することができる。本開示の一側面に係る導電性接着剤組成物は、回路基板に電子部品を実装する工程における、接続温度の低温化、及び、小型及び薄型デバイスの反り抑制の点でも有利である。本開示に係る導電性接

着剤組成物は、接続部のボイド原因になるフラックス含有量を低減化できることから、微細な接続端子の接続のためにも適している。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]接続構造体の一実施形態を示す模式断面図である。

[図2]接続構造体の一実施形態を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明のいくつかの実施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。

[0014] 一実施形態に係る導電性接着剤組成物は、(A)導電性粒子、(B)熱硬化性樹脂、及び(C)フラックス活性剤を含有する。

[0015] (A)導電性粒子は、融点200℃以下の金属を含有する。導電性粒子に含まれる金属の融点は、180℃以下、又は150℃以下であってもよい。導電性粒子における金属の融点の下限は、特に限定されないが、100℃程度である。このような導電性粒子を導電性接着剤組成物に用いると、比較的低い温度で溶融して凝集し、この凝集体が接続端子の電氣的接続に寄与すると考えられる。導電性粒子に含まれる金属が2以上の金属種を含む合金である場合、合金の融点が200℃以下であればよい。

[0016] 導電性粒子における金属は、環境負荷の低減の観点から、鉛以外の金属から構成されてもよい。導電性粒子に含まれる金属としては、例えば、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、インジウム(In)、及び亜鉛(Zn)から選ばれる、1種の金属単体、又は2以上の金属種からなる合金が挙げられる。合金は、より良好な接続信頼性を得ることができる点から、導電性粒子における金属全体としての融点が200℃以下となる範囲で、プラチナ(Pt)、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、アルミニウム(Al)等から選ばれる高融点の成分を更に含有してもよい。

[0017] 導電性粒子を構成する金属の具体例としては、Sn₄₂-Bi₅₈はんだ(融点138℃)、Sn₄₈-In₅₂はんだ(融点117℃)、Sn₄₂

—B i 5 7—A g 1 はんだ（融点 1 3 9℃）、S n 9 0—A g 2—C u 0 . 5—B i 7 . 5 はんだ（融点 1 8 9℃）、S n 9 6—Z n 8—B i 3 はんだ（融点 1 9 0℃）、及び S n 9 1—Z n 9 はんだ（融点 1 9 7℃）が挙げられる。これらは、融解後の明確な固化挙動を示す。固化挙動とは、金属が溶融後に冷えて固まることをいう。入手容易性及び効果の観点から、導電性粒子が S n 4 2—B i 5 8 はんだを含んでもよい。これらは単独又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。

[0018] 導電性粒子の体積基準の累積粒度分布において、累積 5 0 % 粒径 D 5 0 が 3 ~ 1 0 μ m であってもよい。ここでの累積粒度分布は、レーザー回折・散乱法によって測定される。D 5 0 が 3 μ m 以上であると、導電性接着剤組成物が適度に低い粘度を有し易く、良好な作業性が確保できる。また、導電性粒子の十分な溶融性を得るために必要なフラックス活性剤の量が小さくなる傾向がある。フラックス活性剤の量が少ないと、導電性接着剤組成物から形成される樹脂硬化物が良好な物性（高温での接着性等）を維持し易い。更に、2 6 0℃のリフロー試験において、金属を含む導電部の膨張によって樹脂部が破壊され難い。導電性粒子の D 5 0 が 1 0 μ m 以下であると、挟ピッチで配置された接続端子と電子部品とを接続したときに、隣り合う接続端子同士がブリッジすることによる接続端子間のショートが起こり難い。加えて、導電性接着剤組成物は、印刷法、転写法、ディスペンス法のいずれの方法によっても、小面積の接続端子に容易に塗布することができる。導電性接着剤組成物の塗布性及び作業性をさらに良好にする観点ため、導電性粒子の D 5 0 が 4 ~ 9 μ m であってもよい。導電性接着剤組成物の保存安定性及び硬化物の実装信頼性向上の観点から、導電性粒子の D 5 0 は 5 ~ 8 μ m であってもよい。

[0019] 導電性粒子の体積基準の累積粒度分布において、累積 1 0 % 粒径 D 1 0 が 2 . 4 μ m 以上であってもよい。D 1 0 が 2 . 4 μ m 以上であると、上述と同様の理由により、必要なフラックス活性剤の量が小さくなる傾向があり、そのため、例えば 2 6 0℃でのリフロー耐性が高いレベルを維持し易い。同

様の観点から、累積粒度分布における最小粒径 D_{min} が $1.0\mu m$ 以上であってよい。 D_{10} は $2.9\mu m$ 以下であってよく、 D_{min} は $2.5\mu m$ 以下であってよい。

[0020] 導電性粒子の体積基準の累積粒度分布において、累積90%粒径 D_{90} が $12\mu m$ 以下であってよい。 D_{90} が $12\mu m$ 以下であると、接続端子間のブリッジによるショートの発生が抑制される傾向がある。同様の観点から、最大粒径 D_{max} が $20\mu m$ 以下であってよい。 D_{90} は $10\mu m$ 以上であってよく、 D_{max} は $13\mu m$ 以上であってよい。

[0021] 導電性粒子の比表面積が、 $1.45 \times 10^{-4} \sim 8.45 \times 10^{-4} cm^2/g$ であってよい。

[0022] 導電性粒子は、金属のみから構成される金属粒子であってよいし、セラミックス、シリカ及び樹脂材料等の金属以外の固體材料からなる核粒子と、核粒子の表面を被覆し、融点 $200^\circ C$ 以下の金属からなる金属膜とを有する複合粒子であってよく、これらの組合せであってよい。

[0023] 導電性粒子の含有量は、導電性接着剤組成物の全体質量に対して5～95質量%であってよい。導電性粒子の含有量が5質量%未満の場合、導電性接着剤組成物の硬化物の導電性が低下する傾向にある。導電性粒子の含有量が95質量%を超えると、導電性接着剤組成物の粘度が高くなるために作業性が低下する傾向がある。また、相対的に導電性接着剤組成物中の熱硬化性の接着剤成分の割合が少なくなるため、実装信頼性が低下する傾向もある。導電性粒子の含有量は、作業性又は導電性を向上させる観点から、30～90質量%であってよく、導電性接着剤組成物の実装信頼性を高める観点から、40～85質量%であってよい。

[0024] 融点 $200^\circ C$ 以下の金属を含む導電性粒子に加えて、(a1) $200^\circ C$ を超える融点を有する金属を含む高融点の導電性粒子を導電性接着剤組成物が含んでいてもよい。融点が $200^\circ C$ より高い金属としては、例えば、Pt、Au、Ag、Cu、Ni、Pd、Al及びSnから選ばれる1種の金属単体又は2種以上の金属種からなる合金が挙げられる。高融点の導電性粒子の具

体例としてはAu粉、Ag粉、Cu粉、AgめっきCu粉、Sn粉、SnAgCu粉が挙げられる。高融点の導電性粒子の市販品としては、鍍銀銅粉である「MA05K」（日立化成株式会社製、商品名）が入手可能である。

[0025] (A) 融点200℃以下の金属を含む導電性粒子と、(a1) 200℃を超える融点を有する金属を含む導電性粒子とを組み合わせる場合、(A) 融点200℃以下の金属を含む導電性粒子と(a1) 200℃を超える融点を有する金属を含む導電性粒子との質量比((A):(a1))が99:1～50:50、又は99:1～60:40の範囲内であってもよい。

[0026] (B) 熱硬化性樹脂は、被着体を接着する作用を有すると共に、導電性接着剤組成物中の導電性粒子及び必要に応じて添加されるフィラーを互いに結合するバインダ成分として作用する。熱硬化性樹脂の例としては、エポキシ樹脂、(メタ)アクリル樹脂、マレイミド樹脂及びシアネート樹脂等の熱硬化性の有機高分子化合物、並びにそれらの前駆体が挙げられる。(メタ)アクリル樹脂は、メタクリル樹脂及びアクリル樹脂を示す。熱硬化性樹脂が、(メタ)アクリル樹脂及びマレイミド樹脂に代表される、重合可能な炭素—炭素二重結合を有する化合物、又はエポキシ樹脂であってもよい。これらの熱硬化性樹脂は、耐熱性及び接着性に優れ、しかも必要に応じて有機溶剤中に溶解又は分散させれば液体の状態で取り扱うこともできるため、作業性にも優れている。入手容易性と信頼性の観点から、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であってもよい。これら熱硬化性樹脂は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

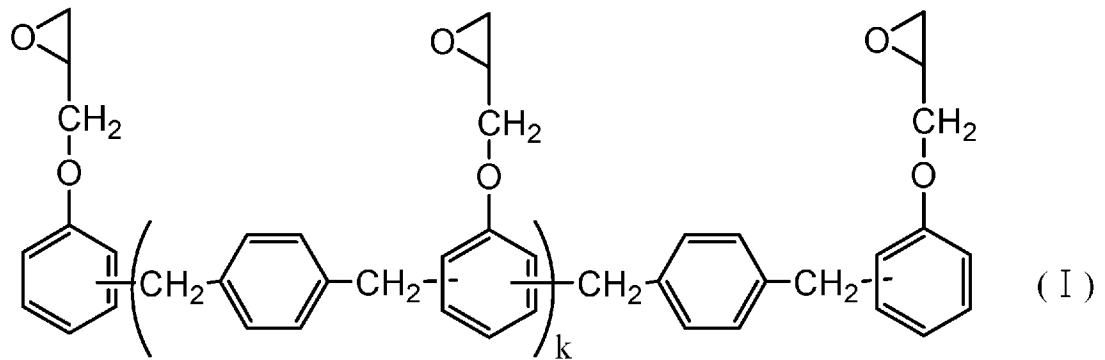
[0027] ここで、エポキシ樹脂は、2個以上のエポキシ基を有する化合物である。エポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、及びアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0028] 市販のエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるAER-X8501（旭化成工業株式会社製、商品名）、R-301（三菱化学株式会社製、商品名）、及びYL-980（三菱化学株式会社製

、商品名）；ビスフェノールF型エポキシ樹脂であるYDF-170（東都化成株式会社製、商品名）及びYL-983U（三菱化学株式会社製、商品名）；ビスフェノールAD型エポキシ樹脂であるR-1710（三井石油化学工業株式会社製、商品名）；フェノールノボラック型エポキシ樹脂であるN-730S（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）及びQuatrex-2010（ダウ・ケミカル株式会社製、商品名）；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂であるYDCN-702S（東都化成株式会社製、商品名）及びEOCN-100（日本化薬株式会社製、商品名）；多官能エポキシ樹脂であるEPPN-501（日本化薬社製、商品名）、TACTIX-742（ダウ・ケミカル株式会社製、商品名）、VG-3010（三井石油化学工業株式会社製、商品名）及び1032S（三菱化学株式会社製、商品名）；ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂であるHP-4032（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）、脂環式エポキシ樹脂であるEHPE-3150、CEL-3000（共にダイセル化学工業社製、商品名）、DME-100（新日本理化株式会社製、商品名）及びEX-216L（ナガセ化成工業株式会社製、商品名）；脂肪族エポキシ樹脂であるW-100（新日本理化株式会社製、商品名）；アミン型エポキシ樹脂であるELM-100（住友化学工業株式会社製、商品名）、YH-434L（東都化成株式会社製、商品名）、TETRAD-X、TETRAD-C（共に三菱瓦斯化学株式会社製、商品名）、630、630LSD（共に三菱化学株式会社製、商品名）；レゾルシン型エポキシ樹脂であるデナコールEX-201（ナガセ化成工業株式会社製、商品名）；ネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂であるデナコールEX-211（ナガセ化成工業株式会社製、商品名）；1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルであるデナコールEX-212（ナガセ化成工業株式会社製、商品名）；エチレン・プロピレングリコール型エポキシ樹脂であるデナコールEXシリーズ（EX-810、811、850、851、821、830、832、841、861（いずれもナガセ化成工業株式会社製、商品名））；下記一般式（I）で表されるエポキ

シ樹脂である E-XL-24、E-XL-3L（共に三井化学株式会社製、商品名）が挙げられる。

[0029] [化1]



式 (I) 中、 k は 1 ～ 5 の整数を示す。

[0030] 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂を含む場合、反応性希釈剤として、1 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物を導電性接着剤組成物が更に含有してもよい。1 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物の市販品の具体例としては、PGE（日本化薬株式会社製、商品名）、PP-101（東都化成株式会社製、商品名）、ED-502、ED-509、ED-509S（旭電化工業株式会社製、商品名）、YED-122（油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）、KBM-403（信越化学工業株式会社製、商品名）、TSL-8350、TSL-8355、TSL-9905（東芝シリコン株式会社製、商品名）が挙げられる。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。

[0031] 反応性希釈剤を導電性接着剤組成物が含有する場合、その含有量は、本発明による効果を著しく阻害しない範囲であればよく、エポキシ樹脂の全量に対して 0.1 ～ 30 質量%であってもよい。

[0032] 熱硬化性樹脂は（メタ）アクリル樹脂を含んでもよい。（メタ）アクリル樹脂は、重合可能な炭素－炭素二重結合（アクリロイル基又はメタクリロイル基）を有する化合物から構成される。かかる化合物としては、例えば、モノアクリレート化合物、モノメタクリレート化合物、ジアクリレート化合物、及びジメタクリレート化合物が挙げられる。

[0033] モノアクリレート化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、 γ -アクリロキシエチルトリメトキシシラン、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、アクリロキシエチルホスフェート及びアクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェートが挙げられる。

[0034] モノメタクリレート化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリ

レート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-シアノエチルメタクリレート、 γ -メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリロキシエチルホスフェート及びメタクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェートが挙げられる。

[0035] ジアクリレート化合物としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、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AD 1モルとグリシジルアクリレート2モルの反応物、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ADのポリエチレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビスフェノールA、ビスフェノールF又はビスフ

エノールADのポリプロピレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビス（アクリロキシプロピル）ポリジメチルシロキサン及びビス（アクリロキシプロピル）メチルシロキサーンジメチルシロキサンコポリマーが挙げられる。

[0036] ジメタクリレート化合物としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、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AD 1モルとグリシジルメタクリレート 2モルの反応物、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ADのポリエチレンオキサイド付加物のジメタクリレート、ビスフェノールF又はビスフェノールADのポリプロピレンオキサイド付加物、ビス（メタクリロキシプロピル）ポリジメチルシロキサン及びビス（メタクリロキシプロピル）メチルシロキサーンジメチルシロキサンコポリマーが挙げられる。

[0037] これらの化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。熱硬化性樹脂が（メタ）アクリル樹脂を含む場合、これらの化合物をあらかじめ重合してから用いてもよく、これらの化合物を導電性粒子、フラックス活性剤等とともに混合し、混合と同時に重合を行ってもよい。これらの分子中に重合可能な炭素-炭素二重結合を有する化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

[0038] 熱硬化性樹脂が（メタ）アクリル樹脂を含む場合、導電性接着剤組成物はラジカル重合開始剤を更に含有してもよい。ラジカル重合開始剤は、ボイドを有効に抑制する観点等から、有機過酸化物が好適である。接着剤成分の硬化性及び粘度安定性を向上させる観点から、有機過酸化物の分解温度が130℃～200℃であってもよい。

[0039] ラジカル重合開始剤としては、通常用いられているものを使用でき、その一例としては、過酸化ベンゾイル及びｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル及びアゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。

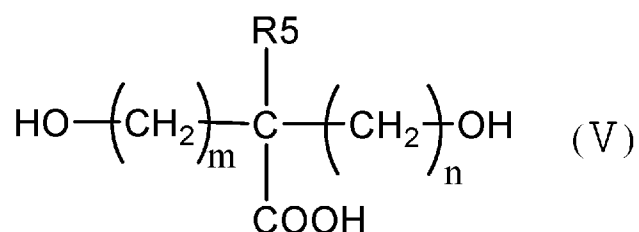
[0040] ラジカル重合開始剤の含有量は、導電性接着剤組成物の総量に対して０．０１～２０質量％、０．１～１０質量％、又は０．５～５質量％であってもよい。

[0041] (メタ) アクリル樹脂としては市販のものを用いることができる。その具体例としては、F I N E D I C A－２６１（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）、及びF I N E D I C A－２２９－３０（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）が挙げられる。

[0042] 導電性接着剤組成物における熱硬化性樹脂の含有量は、導電性接着剤組成物の全体質量に対して、１～６０質量％、５～４０質量％、又は１０～３０質量％であってもよい。

[0043] (Ｃ) フラックス活性剤は、導電性粒子の表面に形成された酸化膜を除去する機能を示す成分である。このようなフラックス活性剤を用いることにより、導電性粒子の溶融凝集の妨げとなる酸化膜が除去される。一実施形態に係るフラックス活性剤は、水酸基及びカルボキシル基を含有する化合物を含む。この化合物は、良好なフラックス活性を示し、かつ熱硬化性樹脂として用いることのできるエポキシ樹脂と反応性を示すことができる。水酸基及びカルボキシル基を有する化合物は、導電性粒子の粒径が小さく、酸化膜量が多い場合であっても良好な酸化膜除去能を示す点から、脂肪族ジヒドロキシカルボン酸であってもよい。具体的には、フラックス活性剤が、下記一般式（Ｖ）で表される化合物、酒石酸又はこれらの組み合わせを含んでもよい。

[0044] [化２]



[0045] 式(V)中、R⁵は炭素数1～5のアルキル基を示す。本発明による上述の効果をより有効に発揮する観点から、R⁵がメチル基、エチル基又はプロピル基であってもよい。n及びmはそれぞれ独立に0～5の整数を示す。本発明による上述の効果をより有効に発揮する観点から、nが0でmが1であってもよく、n及びmの両方が1であってもよい。

[0046] 上記一般式(V)で表される化合物の例としては、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、及び2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ペンタン酸が挙げられる。フラックス活性剤は、これらから選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでもよい。

[0047] フラックス活性剤の含有量は、260℃のリフロー試験に対する耐性等の本発明の効果をより有効に発揮する観点から、導電性粒子の量に対して1.0～3.9質量%、1.8～3.9質量%、又は1.5～3.5質量%であってもよい。導電性接着剤組成物の硬化性と、ボイド抑制の観点から、フラックス活性剤の含有量は、導電性粒子の量に対して2.5～3.5質量%であってもよい。

[0048] 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合、導電性接着剤組成物が(D)硬化触媒を更に含有してもよい。(D)硬化触媒は、エポキシ樹脂の硬化を促進する成分である。硬化触媒は、硬化性、可使時間の長さ、硬化物の耐熱性などの観点からイミダゾール基を有する化合物を含んでもよい。イミダゾール基を有する化合物の市販品の例としては、2P4MHZ-PW(2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール)、2PHZ-PW(2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール)、C11Z-CN(1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール)、2E4MZ-CN(1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール)、2PZ-CN(1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール)、2MZ-A(2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン)、2E4MZ-A(2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-

4' -メチルイミダゾリル- (1')] -エチル-s-トリアジン)、2MAOK-PW (2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル- (1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物) (いずれも四国化成株式会社製、商品名) が挙げられる。これらの硬化触媒は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

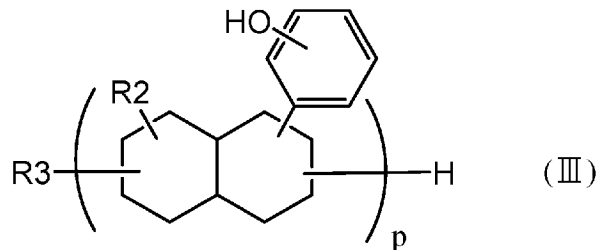
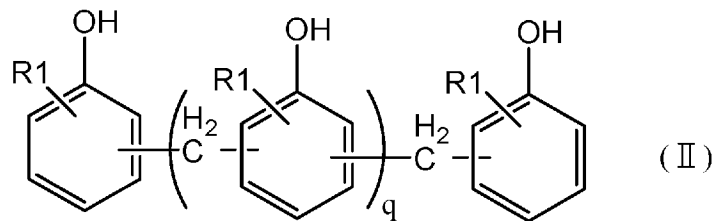
[0049] 硬化触媒の含有量は、エポキシ樹脂100質量部に対して0.01~90質量部、又は0.1~50質量部であってもよい。硬化触媒の含有量が0.01質量部未満であると硬化性が低下する傾向があり、硬化触媒の含有量が90質量部を超えると粘度が増大し、導電性接着剤組成物を取り扱う際の作業性が低下する傾向がある。

[0050] 導電性接着剤組成物は、エポキシ樹脂の硬化速度を調整するために硬化剤を更に含有してもよい。

[0051] 硬化剤としては、従来用いられるものであれば特に限定されず、市販のものが入手可能である。市販の硬化剤としては、例えば、フェノールノボラック樹脂であるH-1 (明和化成株式会社製、商品名) 及びVR-9300 (三井東圧化学株式会社製、商品名)、フェノールアラルキル樹脂であるXL-225 (三井東圧化学株式会社製、商品名)、下記一般式 (I I) で表されるp-クレゾールノボラック樹脂であるMTPC (本州化学工業株式会社製、商品名)、アリル化フェノールノボラック樹脂であるAL-VR-9300 (三井東圧化学株式会社製、商品名)、下記一般式 (I I I) で表される特殊フェノール樹脂であるPP-700-300 (日本石油化学株式会社製、商品名) が挙げられる。

[0052]

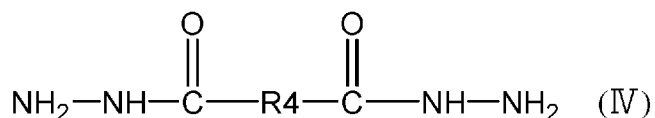
[化3]



[0053] 式(ⅠⅠ)中、複数のR1は、それぞれ独立に1価の炭化水素基を示し、メチル基又はアリル基であってもよい。qは1～5の整数を示す。式(ⅠⅠ)中、R2はアルキル基を示し、メチル基又はエチル基であってもよい。R3は水素原子又は1価の炭化水素基を示し、pは2～4の整数を示す。

[0054] 硬化剤としては、ジシアンジアミド等、従来硬化剤として用いられているも用いることができ、市販品が入手可能である。市販品としては、例えば、下記一般式(ⅠⅤ)で表される二塩基酸ジヒドラジドであるADH、PDH及びSDH(いずれも日本ヒドラジン工業株式会社製、商品名)、エポキシ樹脂とアミン化合物との反応物からなるマイクロカプセル型硬化剤であるノバキュア(旭化成工業株式会社製、商品名)が挙げられる。これらの硬化剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0055] [化4]



[0056] 式(ⅠⅤ)中、R4は2価の芳香族基又は炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を示し、m-フェニレン基又はp-フェニレン基であってもよい。

[0057] 保存安定性及び硬化時間の観点からは、導電性接着剤組成物は硬化剤を実

質的に含有しなくてもよい。「実質的に含有しない」とは、含有量が導電性接着剤組成物の全体質量に対して0.05質量%以下であることを意味する。

[0058] 導電性接着剤組成物は、フィラーを含有してもよい。フィラーとしては、例えば、アクリルゴム及びポリスチレンなどのポリマー粒子；ダイヤモンド、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、アルミナ及びシリカなどの無機粒子が挙げられる。これらのフィラーは1種を単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0059] 導電性接着剤組成物は、上述の各成分の他、必要に応じて、応力緩和のための可撓剤、作業性向上のための希釈剤、接着力向上剤、濡れ性向上剤及び消泡剤からなる群より選ばれる1種以上の添加剤を含んでもよい。

[0060] 可撓剤の例としては、液状ポリブタジエン（宇部興産株式会社製、商品名「CTBN-1300×31」及び「CTBN-1300×9」、日本曹達株式会社製、商品名「NISSO-PB-C-2000」）が挙げられる。可撓剤の含有量は、熱硬化性樹脂の質量100質量部に対して、0.1～500質量部であってもよい。

[0061] 希釈剤の例としては、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ブチルセロソルブ、カルビトール、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸カルビトール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、及び α -テルピネオール等の比較的沸点の高い有機溶剤が挙げられる。希釈剤の含有量は、導電性接着剤組成物の全体質量に対して0.1～30質量%であってもよい。

[0062] 接着力向上剤は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などのカップリング剤であってもよい。シランカップリング剤としては、例えば、信越化学社製、商品名「KBM-573」が挙げられる。濡れ性向上剤は、例えば、アニオン系界面活性剤、又はフッ素系界面活性剤であってもよい。消泡剤は、例えばシリコーン油であってもよい。接着力向上剤、濡れ性向上剤、消泡剤は、それぞれ1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

。これらの含有量は、導電性接着剤組成物の全体質量に対して、0.1～10質量%であってもよい。

[0063] 以上説明した例示された各成分は、いずれを組み合わせてもよい。

[0064] 導電性接着剤組成物は、上述の各成分を一度に又は複数回に分けて、必要に応じて加熱すると共に、混合、溶解、解粒混練又は分散することにより得られる。導電性接着剤組成物は、各成分が均一に分散したペースト状であってもよい。この際に用いられる分散・溶解装置としては、公知の攪拌器、らいかい器、3本ロール、プラネタリーミキサー等が挙げられる。導電性接着剤組成物は、25℃においてペースト状で、その粘度が5～400Pa・sであってもよい。

[0065] 以上説明した本実施形態の導電性接着剤組成物によると、小面積の電極パッド、又は挟ピッチで配置された電極を有する回路基板に対して、電極間のショートを引き起こすことなく搭載部品を良好な導電性で接続することが可能である。本実施形態の導電性接着剤組成物は、挟ピッチで配置された電極を有する回路基板に電子部品を実装する工程において、リフロー加熱温度を低温化することができ、回路基板の反りを抑制することができる。本実施形態の導電性接着剤組成物によって形成される接続部は、導電性粒子を含む導電部と、絶縁性の接着剤成分から形成された樹脂部とを有することができる。樹脂部による補強は、接続構造体の温度サイクル試験耐性向上に寄与し得る。更には、260℃リフロープロセスにおいても、補強樹脂部分が破断することなく、接続性を維持することができる。

[0066] 次に、接続構造体の一例としての電子部品搭載基板について、図1及び図2を参照して説明する。

[0067] 図1は、接続構造体の一実施形態を示す模式断面図である。図1に示す接続構造体1は、基材5及び基材5の主面上に形成された2以上の接続端子7を有する回路基板2と、回路基板2と対向し本体部4及び2以上の接続端子6を有する電子部品3と、回路基板2と電子部品3との間に配置され、これらを接合している接続部8と、を備える、電子部品搭載基板である。接続部

8は、回路基板2の接続端子7と電子部品3の接続端子6との間に配置され、それらを電氣的に接続している導電部8aと、導電部8aの周囲に形成された樹脂部8bとから構成される。接続部8は、上述の実施形態に係る導電性接着剤組成物の硬化物である。導電部8aは、主として、導電性接着剤組成物に含まれていた導電性粒子の凝集体を含む。樹脂部8bは、主として、導電性接着剤組成物に含まれていた、熱硬化性樹脂及び硬化触媒を含む接着剤成分の硬化物を含む。ただし、適切な絶縁性が維持される範囲で、樹脂部8bが少量の導電性粒子を含み得る。回路基板2と電子部品3とは、接続部8によって互いに接合されると共に電氣的に接続されている。

[0068] 接続構造体1は、例えば、それぞれ2以上の接続端子7, 6を有する回路基板2及び電子部品3を準備し、回路基板2の接続端子7又は電子部品3の接続端子6上に導電性接着剤組成物を配置する工程と、接続端子7上又は接続端子6上に配置された導電性接着剤組成物を介して回路基板2の接続端子7と電子部品3の接続端子6とが対向するように、回路基板2上に電子部品3を配置して、回路基板2、導電性接着剤組成物及び電子部品3を有する仮接続体を得る工程と、仮接続体を加熱することによって、導電性接着剤組成物中の導電性粒子から形成された、回路基板2の接続端子7と電子部品3の接続端子6とを電氣的に接続する導電部8a、及び、導電部8aの周囲に形成された樹脂部8bを有する接続部8を形成し、それにより接続構造体1を得る工程とを含む方法によって、製造することができる。

[0069] 導電性接着剤組成物は、ディスペンス法、スクリーン印刷法、スタンプング法等の方法によって回路基板又は電子部品の接続端子に塗布することができる。仮接続体の加熱は、オープン又はリフロー炉等の加熱装置を用いて行うことができる。必要により仮接続体を加圧下で加熱してもよい。導電性接着剤組成物の加熱硬化の過程で、通常、導電部8a及び樹脂部8bを有する接続部8が形成される。導電部8aは、加熱により熔融した導電性粒子が融合することで形成された凝集体を含む。この凝集体が回路基板及び電子部品の接続端子と接合して金属接続パスを形成する。

[0070] 図2に示す接続構造体1の場合、導電性接着剤組成物から形成された導電部8aと、電子部品3の接続端子6上にはんだボール10が設けられており、はんだボール10と回路基板2の接続端子7とが、導電部8aによって電氣的に接続されている。すなわち、導電部8a及びはんだボール10を介して、回路基板2の接続端子7と電子部品3の接続端子6とが電氣的に接続されている。回路基板2の接続端子7は、互いに200 μ m以下の間隔を空けて基材2の主面上に配置されていてもよい。

[0071] これら接続構造体において、樹脂部8bによって導電部8aが補強されている。接続構造体が温度サイクル試験による熱履歴を受けると、反りの発生等のために、接続部及びその他の構成部材に大きな歪みが掛かる。導電部8aが樹脂部8bによって補強されていることから、基材の変形が樹脂部7bで食い止められ、接続部におけるクラックの発生が抑制される。

[0072] 接続構造体の厚み方向に沿う断面を、電子部品の接続端子が最大幅を示す位置で見たときに、導電部と樹脂部との面積比が、5：95～80：20であってもよい。

[0073] 電子部品が、CMOS等の固体撮像素子であってもよい。

[0074] 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限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

実施例

[0075] 以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0076] 1. 材料

(A) 導電性粒子

・STC-7：Sn42-Bi58粒子（D50：8.0 μ m、D10：5.3 μ m、D90：10.3 μ m、Dmin：2.8 μ m、Dmax：20 μ m、三井金属株式会社製、融点138℃）

・STC-5：Sn42-Bi58粒子（D50：6.4 μ m、D10：4

- ・ $6\mu\text{m}$ 、 $D_{90} : 8.7\mu\text{m}$ 、 $D_{\text{min}} : 1.7\mu\text{m}$ 、 $D_{\text{max}} : 13\mu\text{m}$ 、三井金属株式会社製、融点 138°C)
- ・ STC-3 : Sn42-Bi58 粒子 ($D_{50} : 4.1\mu\text{m}$ 、 $D_{10} : 2.7\mu\text{m}$ 、 $D_{90} : 6.0\mu\text{m}$ 、 $D_{\text{min}} : 1.0\mu\text{m}$ 、 $D_{\text{max}} : 11\mu\text{m}$ 、三井金属株式会社製、融点 138°C)
- ・ ST-5 : Sn42-Bi58 粒子 ($D_{50} : 5.3\mu\text{m}$ 、 $D_{10} : 2.3\mu\text{m}$ 、 $D_{90} : 8.5\mu\text{m}$ 、 $D_{\text{min}} : 0.7\mu\text{m}$ 、 $D_{\text{max}} : 14\mu\text{m}$ 、三井金属株式会社製、融点 138°C)
- ・ ST-3 : Sn42-Bi58 粒子 ($D_{50} : 3.1\mu\text{m}$ 、 $D_{10} : 1.7\mu\text{m}$ 、 $D_{90} : 5.0\mu\text{m}$ 、 $D_{\text{min}} : 0.6\mu\text{m}$ 、 $D_{\text{max}} : 11\mu\text{m}$ 、三井金属株式会社製、融点 138°C)
- ・ Sn42-Bi57-Ag1 粒子 ($D_{50} : \text{約 } 5\mu\text{m}$ 、 $D_{10} : 2.2\mu\text{m}$ 、 $D_{90} : 8.6\mu\text{m}$ 、 $D_{\text{min}} : 0.7\mu\text{m}$ 、 $D_{\text{max}} : 14\mu\text{m}$)

(B) 熱硬化性樹脂

- ・ YL980 (三菱化学株式会社製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の商品名)

(C) フラックス活性剤

- ・ BHPA : 2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸
- ・ BHBA : 2, 2-ビスヒドロキシメチルブタン酸
- ・ 酒石酸

(D) 硬化触媒

- ・ 2P4MHZ-PW (四国化成株式会社製、イミダゾール化合物の商品名)

[0077] 2. 導電性接着剤組成物

実施例 1

15. 2質量部の YL980 と、0.8質量部の 2P4MHZ-PW と、フラックス活性剤としての 3.0質量部の BHPA とを混合し、混合物を 3本ロールに 3回通した。続いて混合物 19質量部に対して、Sn42-Bi

58粒子であるSTC-7を81質量部加えた。混合物をプラネタリーミキサーを用いて攪拌し、500Pa以下で10分間、脱泡処理して、導電性接着剤組成物を得た。

[0078] 実施例2～16、比較例1～20

配合比（質量部）を表1、表2又は表3に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2～16及び比較例1～20の導電性接着剤組成物を得た。

[0079] 比較例21～23

下記の市販の導電性接着剤を準備した。

比較例21：Agペースト（藤倉化成株式会社製、ドータイト（商品名））

比較例22：Sn42-Bi58クリームはんだ（千住金属工業株式会社製、エコソルダー（商品名））

比較例23：Sn96.5-Ag3-Cu0.5クリームはんだ（千住金属工業株式会社製、エコソルダー）

[0080] 3. 接着性、導電性、耐TCCT性の評価

各実施例及び比較例の導電性接着剤組成物の特性を下記の方法で評価した。その結果を表1、表2及び表3にまとめて示した。表中、「フラックス／金属比率（％）」は、導電性粒子に対するフラックス活性剤の比率（質量％）を意味する。

[0081] （1）接着性（接着強度）

導電性接着剤組成物を銀めっき付き銅板上に約0.5mg塗布し、その上に2mm×2mm×0.25mmの矩形平板状の錫めっき付き銅板を圧着して試験片を得た。得られた試験片に150℃、10分間の熱履歴を加えた。ただし、比較例23の試験片に対しては、260℃、10分間の熱履歴を加えた。熱履歴を加えた後の各試験片の25℃における接着強度（シア強度）を、シア速度500μm/sec、クリアランス100μmの条件でボンデスター（DAGE社製、2400）を用いて測定した。

[0082] （2）導電性（体積抵抗率）

1 mm×50 mm×0.03 mmの帯状の金めっき付き銅板2枚を、導電性接着剤組成物を介して、互いに直交するように貼り合わせて試験片を得た。銅板の直交部分における接着剤の寸法は1 mm×1 mm×0.03 mmであった。続いて、「(1) 接着性」の評価方法と同様の熱履歴を試験片に加えた。その後の、各試験片の体積抵抗率を四端子法で測定した。

[0083] (3) 耐TC特性

隣り合う2つの銅箔ランド(0.2 mm×0.4 mm)を備え、銅箔ランド間の距離が100 μmである、100 mm×50 mm×0.5 mmの矩形平板状の薄型FR4基板を準備した。銅箔ランド上に導電性接着剤組成物をメタルマスク(厚み100 μm、開口寸法0.2 mm×0.3 mm)を用いて印刷した。その上に、電極間距離が100 μmの小型チップ抵抗(0.2 mm×0.4 mm)を、導電性接着剤組成物を介して電極と銅箔ランドが対向するように載せた。得られた部品搭載基板に「(1) 接着性」の評価と同様の熱履歴を加え、耐TC特性評価用の試験基板を得た。この試験基板の初期抵抗を簡易テスターを用いて確認した。その後、試験基板を、熱衝撃試験機を用いて、-55℃で30分間保持、125℃まで5分間で昇温、125℃で30分間保持、及び-55℃まで5分間で降温の順の温度変化を1サイクルとする熱衝撃試験に供した。熱衝撃試験後の試験基板の接続抵抗を測定した。サイクル数を増やしながら試験基板の接続抵抗を測定し、初期抵抗に対して±10%以内の抵抗変化率が示される最大のサイクル数を、耐TC特性の指標とした。

[0084] (4) 耐260℃リフロー性

隣り合う2つの銅箔ランド(0.2 mm×0.4 mm)を備え、銅箔ランド間の距離が100 μmである、100 mm×50 mm×0.5 mmの矩形平板状の薄型FR4基板を準備した。銅箔ランド上に導電性接着剤組成物をメタルマスク(厚み100 μm、開口寸法0.2 mm×0.3 mm)を用いて印刷した。その上に、電極間距離が100 μmの小型チップ抵抗(0.2 mm×0.4 mm)を、導電性接着剤組成物を介して電極と銅箔ランドが対

向するように載せた。得られた部品搭載基板に「（１）接着性」の評価と同様の熱履歴を加え、耐２６０℃リフロー性評価用の試験基板を得た。

[0085] この試験基板の初期抵抗を、簡易テスターを用いて測定した。その後、試験基板を、リフローシミュレータ装置（三陽精工株式会社製、高温観察装置SK-5000）を用いて、２６０℃リフロープロファイル（最大温度２６０℃／３０秒間加熱）で加熱するリフロー試験に供した。リフロー試験を３回実施した後の試験基板の接続抵抗を測定し、リフロー試験前の接続抵抗に対するリフロー試験後の接続抵抗の比を、抵抗変化率とした。表中、「良好」は抵抗変化率が±１０％以内であったことを意味し、「不良」は抵抗変化率が±１０％を超えたことを意味する。

[0086]

[0087] [表2]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
熱硬化性樹脂	YL980	17.7	17.7	17.7	17.7	21.0	28.1	30.9	15.9
	硬化触媒	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.4	1.5	0.8
フラックス活性化剤	BHPA	6.4	-	-	6.4	3.0	5.5	2.6	3.3
	BHBA	-	6.4	-	-	-	-	-	-
	酒石酸	-	-	6.4	-	-	-	-	-
導電性粒子	Sn42-Bi58	75	75	75	-	75	65	65	80
	ST-5	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sn42-Bi57-Ag1	-	-	-	75	-	-	-	-
フラックス/金属比率 (%)		8.5	8.5	8.5	8.5	4.0	8.5	4.0	4.1
接着強度 (MPa)		75	73	70	72	63	63	63	76
体積抵抗率 ($\times 10^{-5} \Omega \cdot m$)		4.9	4.8	4.9	5.1	5.2	5.3	5.0	4.9
耐TCT性 (サイクル数)		2000	2000	2000	2000	1800	1800	1800	1800
耐260℃リフロー性		不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良

[0088]

[0089] 実施例 1 ～ 16 は、いずれも良好な接着強度、体積抵抗率、耐 TCT 性、及び耐 260℃リフロー性を示した。試験基板の反りもほとんど認められなかった。比較例 1 ～ 8 では、耐 260℃リフロー性が低下し、実施例 1 ～ 16 と比較して耐 TCT 性が低下することが確認された。比較例 9 ～ 20 では、耐 260℃リフロー性は良好であったものの、体積抵抗率が上昇し、接着強度及び耐 TCT 性が低下した。このことから、はんだ粒子の熔融性が低下し、接続不良が発生していることが示唆された。比較例 21 では、耐 260℃リフロー性は良好であったが、接着強度及び耐 TCT 性が、実施例 1 ～ 16 と比較して低下した。比較例 22 では、接着強度、体積抵抗率、耐 TCT 性、及び耐 260℃リフロー性が実施例 1 ～ 16 と比較して悪化した。比較例 23 では、260℃で加熱接続した際に、基板が大きく反り、接続部が破損した。そのため耐 TCT 性及び耐 260℃リフロー性を測定できなかった。

符号の説明

[0090] 1 …接続構造体、2 …回路基板、3 …電子部品、4 …電子部品の本体部、5 …基材、6 …電子部品の接続端子、7 …回路基板の接続端子、8 …接続部、8a …導電部、8b …樹脂部、10 …はんだボール。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 導電性粒子、(B) 熱硬化性樹脂、及び(C) フラックス活性剤を含有し、
前記導電性粒子が、融点 200℃以下の金属を含み、
前記導電性粒子の体積基準の累積粒度分布において、累積 50% 粒径 D_{50} が 3 ~ 10 μm 、且つ、累積 10% 粒径 D_{10} が 2.4 μm 以上であり、
前記フラックス活性剤が、水酸基及びカルボキシル基を有する化合物を含み、
回路基板と該回路基板に搭載される電子部品とを電氣的に接続するために用いられる、
導電性接着剤組成物。
- [請求項2] 前記フラックス活性剤の含有量が、前記導電性粒子の量に対して 1.0 ~ 3.9 質量%である、請求項 1 に記載の導電性接着剤組成物。
- [請求項3] 前記導電性粒子の体積基準の累積粒度分布において、累積 90% 粒径 D_{90} が 12 μm 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の導電性接着剤組成物。
- [請求項4] 前記導電性粒子の体積基準の累積粒度分布において、最小粒径 D_{min} が 1.0 μm 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の導電性接着剤組成物。
- [請求項5] 前記導電性粒子の体積基準の累積粒度分布において、最大粒径 D_{max} が 20 μm 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の導電性接着剤組成物。
- [請求項6] 前記導電性粒子に含まれる融点 200℃以下の前記金属が、ビスマス、インジウム、スズ及び亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の導電性接着剤組成物。
- [請求項7] 前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の導電性接着剤組成物。

[請求項8] (D) 硬化触媒を更に含有する、請求項 7 に記載の導電性接着剤組成物。

[請求項9] 前記回路基板が基材及び該基材の主面上に配置された 2 以上の接続端子を有し、該 2 以上の接続端子と前記電子部品の接続端子とを電気的に接続するために用いられる、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の導電性接着剤組成物。

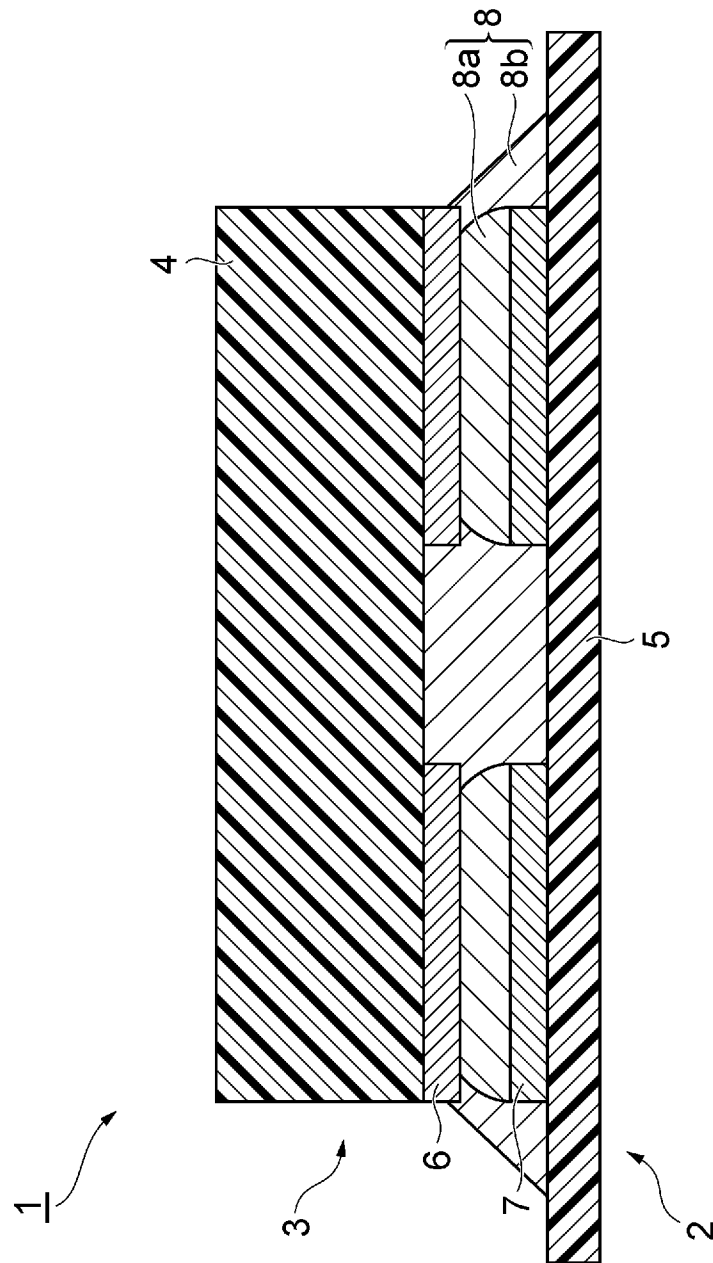
[請求項10] 2 以上の接続端子を有する回路基板及び 2 以上の接続端子を有する電子部品を準備し、前記回路基板の接続端子上又は前記電子部品の接続端子上に、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の導電性接着剤組成物を配置する工程と、

前記導電性接着剤組成物を介して前記回路基板の接続端子と前記電子部品の接続端子とが対向するように、前記回路基板上に前記電子部品を配置して、前記回路基板、前記導電性接着剤組成物及び前記電子部品を有する仮接続体を得る工程と、

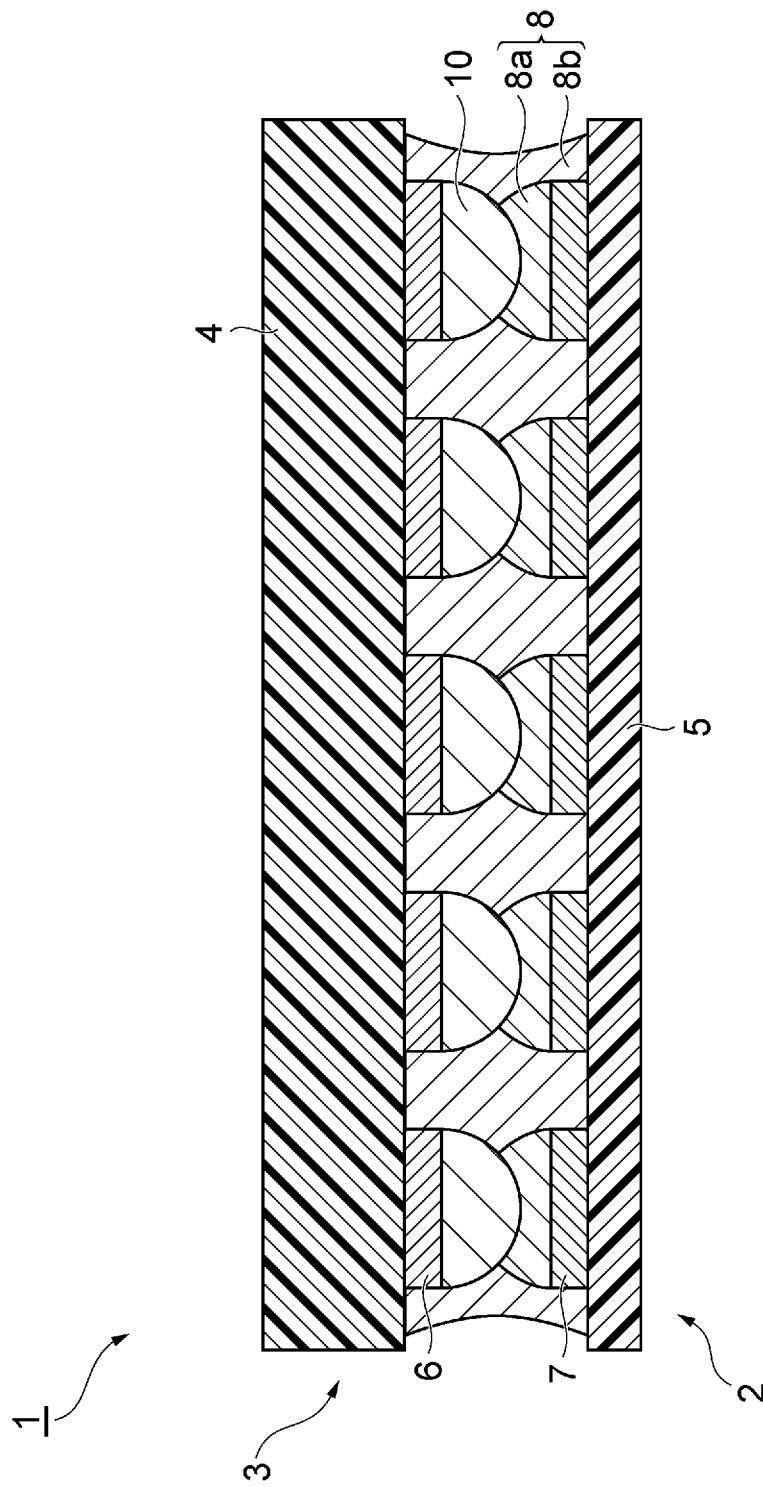
前記仮接続体を加熱することによって、前記導電性接着剤組成物中の導電性粒子から形成された導電部であって、前記回路基板の接続端子と前記電子部品の接続端子とを電気的に接続する導電部、及び、該導電部の周囲に形成された樹脂部を有する接続部を形成し、前記接続部によって前記回路基板と前記電子部品とが接合されている接続構造体を得る工程と、

を含む、接続構造体を製造する方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/004607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 5/06(2006.01)i; C09J 9/02(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H01L 21/60(2006.01)i

FI: C09J9/02; C09J201/00; C09J11/06; C09J163/00; C09J5/06; H01B1/22 A; H01L21/60 311S; H01B1/22 D; C09J11/04

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)

C09J5/06; C09J9/02; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/00; C09J201/00; H01B1/22; H01L21/60

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-112312 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 22 June 2017 (2017-06-22) claims, paragraph [0099], examples	1-10
Y	JP 2015-26519 A (KYOCERA CHEMICAL CORP.) 05 February 2015 (2015-02-05) claims, paragraphs [0019], [0020], example 2	1-10
Y	JP 2018-168336 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 01 November 2018 (2018-11-01) claims, paragraphs [0024], [0084], B-1 to B-4, examples	1-10

☐ 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

"I" 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
08 March 2021 (08.03.2021)

Date of mailing of the international search report
06 April 2021 (06.04.2021)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/004607

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-112312 A	22 Jun. 2017	(Family: none)	
JP 2015-26519 A	05 Feb. 2015	(Family: none)	
JP 2018-168336 A	01 Nov. 2018	CN 108690529 A	
		KR 10-2018-0111640 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 5/06(2006.01)i; C09J 9/02(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H01L 21/60(2006.01)i FI: C09J9/02; C09J201/00; C09J11/06; C09J163/00; C09J5/06; H01B1/22 A; H01L21/60 311S; H01B1/22 D; C09J11/04														
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）） C09J5/06; C09J9/02; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/00; C09J201/00; H01B1/22; H01L21/60 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-112312 A（日立化成株式会社）22.06.2017（2017-06-22） 特許請求の範囲、段落[0099]、実施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-26519 A（京セラケミカル株式会社）05.02.2015（2015-02-05） 特許請求の範囲、段落[0019]、[0020]、実施例2</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-168336 A（太陽インキ製造株式会社）01.11.2018（2018-11-01） 特許請求の範囲、段落[0024]、[0084]のB-1からB-4、実施例</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			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 2017-112312 A（日立化成株式会社）22.06.2017（2017-06-22） 特許請求の範囲、段落[0099]、実施例	1-10	Y	JP 2015-26519 A（京セラケミカル株式会社）05.02.2015（2015-02-05） 特許請求の範囲、段落[0019]、[0020]、実施例2	1-10	Y	JP 2018-168336 A（太陽インキ製造株式会社）01.11.2018（2018-11-01） 特許請求の範囲、段落[0024]、[0084]のB-1からB-4、実施例	1-10
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 2017-112312 A（日立化成株式会社）22.06.2017（2017-06-22） 特許請求の範囲、段落[0099]、実施例	1-10												
Y	JP 2015-26519 A（京セラケミカル株式会社）05.02.2015（2015-02-05） 特許請求の範囲、段落[0019]、[0020]、実施例2	1-10												
Y	JP 2018-168336 A（太陽インキ製造株式会社）01.11.2018（2018-11-01） 特許請求の範囲、段落[0024]、[0084]のB-1からB-4、実施例	1-10												
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 08.03.2021		国際調査報告の発送日 06.04.2021												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小出 輝 4Z 3643 電話番号 03-3581-1101 内線 3483												

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/004607

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-112312	A	22.06.2017	(ファミリーなし)			
JP	2015-26519	A	05.02.2015	(ファミリーなし)			
JP	2018-168336	A	01.11.2018	CN	108690529	A	
				KR	10-2018-0111640	A	