

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

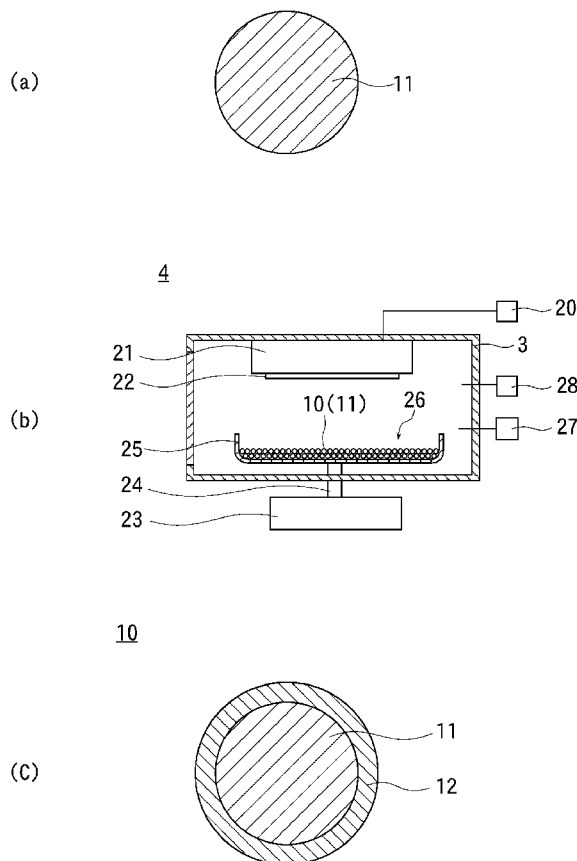
WO 2016/152942 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/16 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) B23K 35/26 (2006.01)
C23C 14/00 (2006.01) C22C 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059271
- (22) 国際出願日: 2016年3月23日(23.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-059414 2015年3月23日(23.03.2015) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社 (DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 熊倉 博之 (KUMAKURA Hiroyuki); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号
- (74) 代理人: 阿部 英樹, 外 (ABE, Hideki et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2-18 虎ノ門興業ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE PARTICLES

(54) 発明の名称: 導電性粒子の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing conductive particles which is capable of forming uniform metal layers on particles to have a film formed thereon, without causing the particles to agglomerate during formation of the metal layers. In the present invention, conductive particles 10 are produced by using a sputtering target 22 comprising a metal material to form, by way of sputtering, metal layers 12 on the surfaces of particles 11 to have a film formed thereon. When forming the metal layers 12, sputtering is intermittently performed while causing a vibration container 25 in which the particles 11 to have the film formed thereon are disposed to vibrate.

(57) 要約: 本発明は、金属層の形成中に粒子を凝集させることなく、成膜対象粒子に均一な金属層を形成させることができる導電性粒子の製造方法を提供する。本発明では、金属材料からなるスパッタリングターゲット22を用い、成膜対象粒子11の表面にスパッタリングによって金属層12を形成して導電性粒子10を製造する。金属層12を形成する際に、成膜対象粒子11を配置した振動容器25を振動させながら、スパッタリングを間欠的に行う。



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：導電性粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、主に異方性導電接着剤等に用いられる導電性粒子の製造方法に関する。

背景技術

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

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

[0004] 粒子の表面に金属層を形成する方法としては、無電解メッキ法が一般的ではあるが、はんだ合金粒子の場合、その表面に酸化膜が形成されやすいことから、金属層を均一に形成させることができず、実際的な処理が困難という問題点があった。

[0005] このような問題に対して、例えば特許文献１には、超音波振動子等により球状のはんだ粒子に回転運動を与えながら、スパッタリング装置によりはん

だ粒子の表面に保護膜となる金属（S n、A u等）をスパッタリングすることで被着させるはんだ材料の製造方法が記載されている。

[0006] また、特許文献2には、無鉛はんだ粉末粒子を揺動させながら蒸着によりS nやB iを表面にコーティングさせた無鉛はんだ粉末が記載されている。

[0007] さらに、特許文献3には、カーボン等の導電性粉体を振動させながら、この導電性粉体の表面に、スパッタ等の物理蒸着法によりP t等の触媒物質を付着させる際、導電性粉体と、振動増幅手段としてのボール等とを振動面上に配置し、これらを同時に振動させる、導電性触媒粒子の製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-331385号公報

特許文献2：特開2004-90011号公報

特許文献3：特開2003-33668号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 異方性導電接着剤（A C A）に用いられる導電性粒子は、粒径が20 μ m以下と小粒径のものが多く、このような粒子は、表面に金属層を形成する際に粒子同士が凝集してしまうことが多い。

[0010] 特許文献1のはんだ材料や特許文献2の無鉛はんだ粉末は、いずれもはんだペースト用のはんだ粒子であり、粒径が20 μ m以上のものである。したがって、特許文献1及び特許文献2には、比較的粒径の大きなはんだ粒子に対する金属層の皮膜については記載されているが、粒径20 μ m以下の小粒径の粒子に対する金属層の均一な形成や、粒子の凝集防止については記載されていない。

[0011] 特許文献3には、ボール等の振動増幅手段を用いることで導電性粉体に均一に触媒物質を付着させることが記載されているが、はんだ粒子のような柔

らかい材料に対してボール等の振動増幅手段を用いると、はんだ粒子とボールとの接触により、はんだ粒子が変形してしまうことがある。特許文献3には、はんだ粒子のような柔らかい材料に対する金属層の付着については記載されていない。

[0012] 本発明は、このような実情に鑑みて提案されたものであり、金属層の形成中に粒子を凝集させることなく、成膜対象粒子に均一な金属層を形成させることができる導電性粒子の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、金属材料からなるスパッタリングターゲットを用い、成膜対象粒子の表面にスパッタリングによって金属層を形成する導電性粒子の製造方法であって、前記金属層を形成する際に、前記成膜対象粒子を配置した容器を振動させながら、前記スパッタリングを間欠的に行う工程を有するものである。

本発明によれば、金属層を形成する際にスパッタリングを間欠的に行うことで粒子の凝集の生成や粒子の変形を生じさせることなく、良好な導電性粒子を得ることができる。すなわち、スパッタリングを行わない間は、スパッタリングターゲットからのスパッタリング粒子の堆積がない状態で粒子に振動が加えられることで、大きな解砕効果が加わり、粒子の凝集を防止することができ、成膜対象粒子に均一な金属層を形成させることができる。

このとき、本発明では、スパッタリングを間欠的に行う際に、1分間以上60分間以下スパッタリングを行う工程と、1分間以上15分間以下スパッタリングを行わない工程とをそれぞれ少なくとも1回以上交互に繰り返すことも効果的である。

このような時間配分でスパッタリングを行う工程と、スパッタリングを行わない工程を繰り返すことにより、スパッタリングターゲットからのスパッタリング粒子の堆積と凝集粒子の解砕とを効率的に行うことができる。

このとき、本発明では、スパッタリングを行う工程の時間（A）と、スパッタリングを行わない工程の時間（B）の比 A/B が、 $1 \leq A/B \leq 10$ の

範囲である場合にも効果的である。

このような範囲とすることで、スパッタリングを行って金属層を形成する工程と、スパッタリングを行わずに振動により粒子の凝集を防止する工程とをバランスよく行うことができる。

また、本発明では、成膜対象粒子は、はんだ粒子である場合にも効果的である。

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

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

これらの金属をスパッタリングにより成膜対象粒子の表面に堆積させることで、導電性粒子の硬度を上げることができる。これにより、アルミニウム等の表面酸化膜の出来易い配線の圧着においても導電性粒子により表面酸化膜を突き破ることができ、接続体の導電性を確保することができる。

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

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

また、本発明では、金属層の厚さが5 nm以上200 nm以下である場合にも効果的である。

金属層の厚さを上記範囲とすることにより、表面酸化膜が形成されているような配線の圧着時においても十分な接続性を得ることができるだけの硬度を有する導電性粒子とすることができる。

また、本発明では、成膜対象粒子を配置した容器を振動させる際、当該振動の周波数が15 Hz以上65 Hz以下であり、当該振動の振幅が0.5 mm以上10 mm以下である場合にも効果的である。

上述した容器の振動の周波数や振幅を上記範囲とすることで、良好な解砕

効果を得ることができる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、成膜対象粒子を配置した容器を振動させながら、スパッタリングを間欠的に行うことで、金属層の形成中に粒子を凝集させることなく、成膜対象粒子に均一な金属層を形成させることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] (a) : 本発明の一実施形態に係る導電性粒子の製造方法によって製造される導電性粒子の成膜対象粒子の断面図である。(b) : 本発明の一実施形態に係る導電性粒子の製造方法において用いられるスパッタリング装置の概略図である。(c) : 本発明の一実施形態に係る導電性粒子の製造方法によって製造される導電性粒子の断面図である。

発明を実施するための形態

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

[0017] 本発明の一実施形態に係る導電性粒子の製造方法は、後述する金属材料からなるスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングによって成膜対象粒子11の表面に金属層12を形成することで導電性粒子10を製造するものである(図1(a)(c)参照)。

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

[0019] はんだ粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、Sn-Bi系はんだ、Sn-In系はんだ、Sn-Zn系はんだ、Sn-Ag系はんだ、Sn-Ag-Cu系はんだ等が挙げられる。はんだ粒子は、例えば、溶融したはんだをノズルから雰囲気中に噴霧して、一

定の粒径の粒子を得るアトマイズ法等で作成される。成膜対象粒子 11 の平均粒径としては、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下のものが好適に用いられる。

[0020] 成膜対象粒子 11 の表面に形成する金属層 12 は、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、ルテニウム (Ru) からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属材料からなるスパッタリングターゲットとして用いることが好ましい。これらの金属をスパッタリングにより成膜対象粒子 11 の表面に堆積させることで、導電性粒子 10 の硬度を上げることができ、アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い材料からなる配線の圧着時においても導電性粒子 10 により表面酸化膜を確実に突き破ることができ、接続体の導電性を確保することができる。

[0021] また、金属層 12 の厚さは、 $5\ \text{nm}$ 以上 $200\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。金属層 12 の厚さを $5\ \text{nm}$ 以上 $200\ \text{nm}$ 以下の範囲とすることにより、表面酸化膜が形成されているような配線の圧着時においても十分な接続性を得ることができるだけの硬度を有する導電性粒子 10 とすることができる。

[0022] 本発明の一実施形態に係る導電性粒子 10 は、例えば図 1 (b) に示すようなスパッタリング装置 4 を用いて製造される。

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

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

[0023] 真空槽 3 の外部には、振動装置 23 が配置され、この振動装置 23 に接続された振動軸 24 が、真空槽 3 の底面に気密に挿通され、振動軸 24 の上端が真空槽 3 の内部に位置するように構成されている。なお、振動装置 23 は真空槽 3 の内部に配置してもよい。

- [0024] 振動軸 24 の上端には、成膜対象粒子 11 が配置される振動容器 25 が設けられている。振動容器 25 は、スパッタリングターゲット 22 の下方に位置し、振動容器 25 の開口 26 は上方に向けられており、振動容器 25 の底面が、振動容器 25 の開口 26 を介してスパッタリングターゲット 22 と対面するように配置されている。
- [0025] 真空槽 3 には、真空排気装置 27 が接続され、真空排気装置 27 の動作によって真空槽 3 の内部が真空排気され、真空槽 3 の内部に真空雰囲気形成されるように構成されている。
- [0026] また、真空槽 3 にはガス導入装置 28 が接続されており、真空雰囲気にされた真空槽 3 の内部に、ガス導入装置 28 に配置されたガスを導入できるようにされている。ここではガス導入装置 28 から、アルゴン (Ar) ガス等の不活性ガスや窒素 (N₂) ガス等のスパッタリングガスを導入できるようにされている。
- [0027] このようなスパッタリング装置 4 を用い、成膜対象粒子 11 の表面に金属層 12 を形成するには、まず、真空槽 3 の内部の振動容器 25 内に、所定量の成膜対象粒子 11 を配置し、真空槽 3 の内部を大気から遮断した後、真空排気装置 27 を動作させ、真空排気装置 27 によって真空槽 3 の内部を真空排気して真空雰囲気にした後、振動装置 23 を動作させて振動を発生させる。この振動は基本的には上下方向のものであり、上下方向の振動は、真空槽 3 内に大気が入り込むことなく振動軸 24 によって振動容器 25 に伝達され、振動容器 25 が振動し、振動容器 25 中の成膜対象粒子 11 の振動が開始される。
- [0028] ここで、振動の周波数は 15 Hz 以上 65 Hz 以下が好ましく、振幅は 0.5 mm 以上 10 mm 以下が好ましい。振動は、上述したように基本的には上下方向の振動であるが、上下方向の振動成分に加え、横方向の振動成分を有する振動を加えてもよい。
- [0029] 振動容器 25 の底面上では、複数の成膜対象粒子 11 が、単一層又は複数層を形成する量が配置されており、成膜対象粒子 11 と成膜対象粒子 11 の

間や、成膜対象粒子 11 と振動容器 25 の底面や壁面との間には吸着力はなく、各成膜対象粒子 11 は、振動容器 25 の内部で互いに独立して回転や移動が可能になっており、振動容器 25 が振動されることにより、成膜対象粒子 11 は振動して上下方向や左右方向に移動するとともに回転する。

[0030] 上述した真空排気により、真空槽 3 内部の圧力が、所定圧力まで低下した後、真空槽 3 の内部を真空排気しながらスパッタリングガスの導入を開始することにより、真空槽 3 の内部の圧力は上昇する。

[0031] スパッタリングガスは、流量制御された状態で導入され、真空槽 3 の内部の圧力が所定値で安定し、真空槽 3 の内部に一定圧力のスパッタリングガス雰囲気形成された後、スパッタ電源 20 を起動し、バックングプレート 21（スパッタリングターゲット 22）に電圧を印加すると、スパッタリングターゲット 22 のスパッタリングが開始される。

[0032] このスパッタリングによって、スパッタリングターゲット 22 の表面から叩き出されたスパッタリング粒子のうち、振動容器 25 の開口 26 を通過したスパッタリング粒子は、成膜対象粒子 11 の、スパッタリングターゲット 22 から見て影となっていない場所に到達し、到達した場所に薄膜が形成される。

[0033] 各成膜対象粒子 11 は、振動による上下方向と左右方向の移動と回転により、振動毎に、影となっていた部分がスパッタリングターゲット 22 に向き、薄膜が形成されていなかった部分にスパッタリング粒子が到達して薄膜が形成され、所定回数振動することで、各成膜対象粒子 11 の全表面にスパッタリング粒子が到達してその全表面に薄膜が均一に形成される。これにより各成膜対象粒子 11 の表面に金属層 12 が設けられた導電性粒子 10 を得る。

[0034] 本実施の形態では、上述したスパッタリングを間欠的に行うことを特徴とする。

ここで、スパッタリングを間欠的に行うとは、バックングプレート 21 に対する電圧の印加を所定時間 ON にした状態（スパッタ出力 ON）と、バツ

キングプレート 21 に対する電圧の印加を所定時間 OFF にした状態（スパッタ出力 OFF）とをそれぞれ少なくとも 1 回以上交互に繰り返すことを意味する。

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

[0035] 本実施の形態では、スパッタリングを間欠的に行うことで粒子の凝集の生成や変形を生じさせることなく、良好な導電性粒子 10 を得ることができる。

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

[0036] スパッタリングを間欠的に行う際には、1 分間以上 60 分間以下スパッタリングを行う工程と、1 分間以上 15 分間以下スパッタリングを行わない工程とをそれぞれ少なくとも 1 回以上交互に繰り返すことが好ましい。

スパッタリング時間が 1 分未満であると成膜対象粒子 11 に金属層 12 がほとんど形成されずスパッタリングが不十分となる。また、スパッタリング時間が 60 分を超えると連続して形成されるスパッタ量が多くなってしまい導電性粒子 10 の凝集が多く生じてしまう。同様に、スパッタリングを行わずに振動により凝集粒子を解砕する時間が 1 分未満では振動による解砕を十分に行うことができず、15 分を超えると既に十分に振動による解砕の効果が得られているためあまり意味がない。スパッタリングを行う工程と、スパッタリングを行わない工程は、金属層 12 が所望の厚さとなるまで繰り返す。

[0037] また、本発明では、スパッタリングを行う時間（A）と、スパッタリングを行わない時間（B）の比 A/B は、下記（1）式

$$1 \leq A/B \leq 10 \quad \cdots (1)$$

を満たす範囲とすることが好ましい。

ここで、一方の時間（A又はB）が、他方の時間（B又はA）に比べて短すぎたり又は長すぎたりすることで A/B の比が上記（1）式の範囲から外れると、均一な金属層12の形成や導電性粒子10の凝集防止という観点から好ましくない。

$1 \leq A/B \leq 10$ の範囲とすることで、スパッタリングを行って金属層12を形成する工程と、スパッタリングを行わずに振動により導電性粒子10の凝集を防止する工程とをバランスよく行うことができる。

[0038] 上述したような条件で製造された導電性粒子10は、接着剤成分中に分散させることで異方性導電接着剤（ACA）として好適に用いることができる。

[0039] 接着剤成分は、従来の異方性導電材料において用いられているものを適宜選択して使用することができる。例えば、接着剤成分は、フェノキシ樹脂等の成膜性樹脂、液状又は固体エポキシ樹脂等の硬化成分、アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤等の硬化剤、シランカップリング剤、必要に応じてトルエン等の有機溶剤等、更に顔料、防錆剤等の各種添加剤を適宜含有することができる。

[0040] 以上述べたように、本発明の一実施形態に係る導電性粒子の製造方法は、例えば成膜対象粒子11であるはんだ粒子を連続で振動させた状態でスパッタリングを間欠的に行うことにより、はんだのように柔らかい材料の場合でも粒子を変形させることなく、安定した表面スパッタ処理を行うことが可能である。また、成膜対象粒子11の表面にスパッタリング法によって金属層12を形成することで、アルミニウム等の表面酸化膜が形成され易い配線に用いた場合でも、接続抵抗が低く、高い接続信頼性を有する導電性粒子を得ることが可能である。

実施例

[0041] 以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0042] (導電性粒子の作製)

実施例 1～5 及び比較例 1～5 として、図 1 (b) に示した装置を用い、成膜対象粒子である、はんだ合金粒子の表面に、スパッタリングによって金属層を形成した。

はんだ合金粒子は、平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ の $\text{Sn}-3\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ粒子を用いた。スパッタリングターゲットにはアルミニウム (Al) を用いた。開口径 $\phi 12\ \text{cm}$ のステンレスからなる容器を振動テーブル上に設置し、この容器中に配置し、真空槽の密閉後、ロータリーポンプとクライオポンプにて $2 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ になるまで真空排気を行った。

振動装置にて振幅 $2\ \text{mm}$ 、振動数 $30\ \text{Hz}$ の振動を発生させ、容器に連続振動を加えながら、ガスとして Ar (ガス圧 $2\ \text{Pa}$) を導入し、ターゲットに $300\ \text{W}$ の直流電力を印加し、粒子表面に所定の厚みの金属層が形成されるようにスパッタリングを行った。スパッタリングにおいて、実施例 1～5 及び比較例 3～5 では、表 1 に示すような時間間隔で、スパッタ出力の ON/OFF を行った。比較例 1 においては、スパッタ出力の ON/OFF は行わずに、通常の連続運転でスパッタリングを行った。比較例 2 においては、 $\phi 3\ \text{mm}$ の SUS ボールを容器内に投入し、通常の連続運転でスパッタリングを行った。得られた実施例 1～5、比較例 1～5 の導電性粒子について、それぞれ粒子の凝集と粒子の変形の評価を行った。

[0043] (粒子の凝集)

スパッタリング後の各導電性粒子について、倍率 1000 倍の SEM 観察を 10 視野行い、粒子中に $20\ \mu\text{m}$ 以上の凝集体がある場合には $\times$ 、 $20\ \mu\text{m}$ 以上の凝集体がない場合には $\bigcirc$ とした。この基準に基づく粒子の凝集についての評価を表 1 に示す。

[0044] (粒子の変形)

スパッタリング後の各導電性粒子について、倍率 1000 倍の SEM 観察を 10 視野行い、粒子の変形が 10 個以上ある場合を $\times$ 、 10 個未満の場合を $\bigcirc$ とした。この基準に基づく粒子の変形についての評価を表 1 に示す。

[0045] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
金属層	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al
金属層の厚さ(nm)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
出力サイクル(分)ON時間(A)	1	15	20	30	60	サイクル無 連続運転		15	30	15
OFF時間(B)	1	5	2	5	10			1	2	20
A/B比	1	3	10	6	6			15	15	0.75
粒子の凝集	○	○	○	○	○	×	○	×	×	○
粒子の変形	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○

[0046] 表1から分かるように、実施例1～5のように、1分間以上60分間以下スパッタ出力をONにする工程と、1分間以上10分間以下スパッタ出力をOFFにする工程を繰り返すことでスパッタリングを間欠的に行うことで、粒子の凝集や粒子の変形を防止することができ、良好な導電性粒子が得られることがわかる。

[0047] これに対して、比較例1では、スパッタ出力のON/OFFサイクルを行わず連続処理を行ったため、処理中に粒子の凝集が生じてしまい、不均一な粒子となってしまった。また、比較例2では、攪拌補助剤としてSUSボールを容器内に投入したため、処理中に粒子とSUSボールとの接触により、粒子が変形してしまい良好な導電性粒子を得ることができなかった。

[0048] 比較例3、4では、スパッタリングを行う時間(A)と、スパッタリングを行わない時間(B)の比A/Bが10を超えている。この場合、スパッタ出力ONの時間に対してスパッタ出力OFFの時間が短すぎるため、振動のみによる十分な解砕効果を得ることができずに一部に導電性粒子の凝集が生じてしまっていた。

[0049] 比較例5では、実施例2においてスパッタ出力OFFの時間(B)を5分から20分に伸ばしており、A/Bが1未満である。得られた導電性粒子の品質は、実施例2と同程度のものではあった。したがって、スパッタリングを行わない時間(B)を長くしすぎてもほとんど効果はなく、合計の処理時間が長くなるだけであった。

[0050] (導電性粒子の評価)

次に、実施例3の製造方法で得られた導電性粒子について、金属層の厚さと硬さを測定した。また、実施例3の製造方法で得られた導電性粒子を用いて異方性導電接着剤を作製し、この異方性導電接着剤によりICを基板に接合した実装体について評価した。

[0051] (金属層の厚さ測定)

エポキシ接着剤に、実施例3の製造方法で得られた導電性粒子を分散させて硬化させ、研磨機(丸本ストルアス社製)にて粒子表面を削り出した。こ

の粒子断面をSEM（キーエンス社製、VE-8800）にて観察し、金属層の厚さを測定した。実施例3の製造方法で得られた導電性粒子の金属層の厚さは100nmであった。

[0052]（金属層の硬さ測定）

アルミニウム（Al）からなるスパッタリングターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタリング法によりガラス基板上に金属層としてアルミニウム層を成膜した。このアルミニウム層をビッカース硬さ試験機により、JIS Z 2244に準拠して測定し、これを金属層のビッカース硬さ（Hv）とした。

このアルミニウム層のビッカース硬さ（Hv）は45以上65以下であった。

[0053]（異方性導電接着剤の作製）

熱硬化性樹脂として、ナフタレン型2官能エポキシ樹脂（HP-4032D、DIC社製）を20重量部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（EXA830CRP、DIC社製）を25重量部、マスターバッチ型イミダゾール系硬化剤（HX-3721、旭化成イーマテリアルズ社製）を55重量部、エポキシ系シランカップリング剤（KBM-403、信越化学社製）を1重量部、微粒子シリカ（R202、日本アロエジル社）を2重量部、及び実施例3の製造方法で得られた導電性粒子10重量部を配合し、自転公転ミキサーにて均一に攪拌し、異方性導電接着剤を作製した。

[0054]（実装体の作製）

上述の工程によって作成した異方性導電接着剤を用いて、ICチップ（1.5mm×1.5mm、t=0.15mm、Auメッキバンプ[150μm×130μm、h=15μm]）と、PET基板（t=38μm）上にアルミ配線（t=30μm）がパターンニングされたFPC基板との接合を行った。

この場合、異方性導電接着剤をFPC基板上に塗布し、その上にICチップを位置合わせして載せた後、コンスタントヒートツールを用いて接合条件

200℃、3N／chip、10秒にて接合を行い、実装体を完成させた。
得られた実装体について、接続抵抗を測定することで評価した。

[0055] (接続抵抗の測定)

各実装体について、初期の抵抗と、ヒートサイクルテスト（100℃30分、−40℃30分、500cycle）後の抵抗を測定した。測定はデジタルマルチメータ（アドバンテスト社製）を用いて、2端子法にて接続抵抗を測定した。

実施例3の製造方法で得られた導電性粒子を分散させた異方性導電接着剤による実装体においては、初期の抵抗が0.2Ω、ヒートサイクルテスト後の抵抗が0.4Ωであり、抵抗値の大きな変化は見られなかった。すなわち、良好な接続信頼性が得られることが確認できた。

[0056] このように、本発明の一実施形態に係る導電性粒子の製造方法により製造された導電性粒子を分散させた異方性導電接着剤を用いて、電氣的に接続した接続構造体は良好な接続信頼性を得ることができることが確認された。

符号の説明

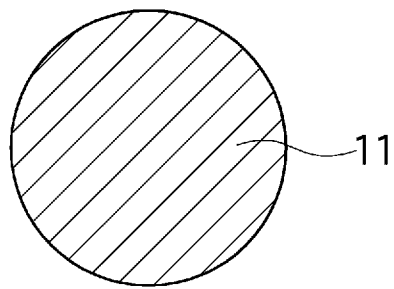
[0057] 4…スパッタリング装置、10…導電性粒子、11…成膜対象粒子、12…金属層、22…スパッタリングターゲット、23…振動装置、25…振動容器

請求の範囲

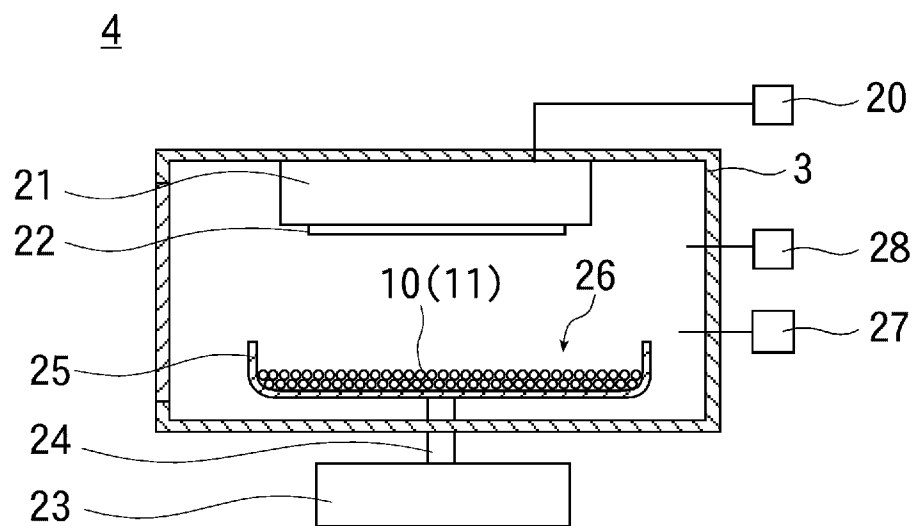
- [請求項1] 金属材料からなるスパッタリングターゲットを用い、成膜対象粒子の表面にスパッタリングによって金属層を形成する導電性粒子の製造方法であって、
- 前記金属層を形成する際に、前記成膜対象粒子を配置した容器を振動させながら、前記スパッタリングを間欠的に行う工程を有する導電性粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記スパッタリングを間欠的に行う際に、1分間以上60分間以下スパッタリングを行う工程と、1分間以上15分間以下スパッタリングを行わない工程とをそれぞれ少なくとも1回以上交互に繰り返す請求項1に記載の導電性粒子の製造方法。
- [請求項3] 前記スパッタリングを行う工程の時間(A)と、前記スパッタリングを行わない工程の時間(B)の比 A/B が、 $1 \leq A/B \leq 10$ の範囲である請求項2に記載の導電性粒子の製造方法。
- [請求項4] 前記成膜対象粒子は、はんだ粒子である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の導電性粒子の製造方法。
- [請求項5] 前記金属材料は、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、ルテニウム(Ru)からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の導電性粒子の製造方法。
- [請求項6] 前記成膜対象粒子の粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の導電性粒子の製造方法。
- [請求項7] 前記金属層の厚さが 5nm 以上 200nm 以下である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の導電性粒子の製造方法。
- [請求項8] 前記成膜対象粒子を配置した容器を振動させる際、当該振動の周波数が 15Hz 以上 65Hz 以下であり、当該振動の振幅が 0.5mm 以上 10mm 以下である請求項1乃至7のいずれか1項に記載の導電性粒子の製造方法。

[図1]

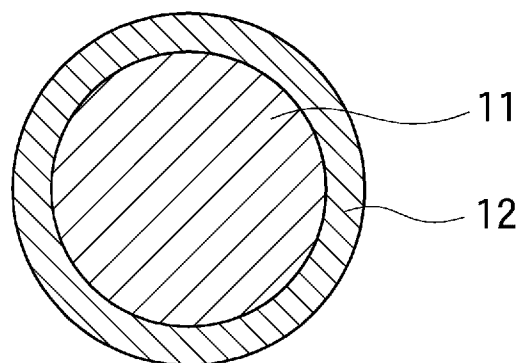
(a)



(b)

10

(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, C23C14/00(2006.01)i, C23C14/16(2006.01)i, B23K35/26(2006.01)n, C22C13/00(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)

C23C14/34, B22F1/02, C23C14/00, C23C14/16, B23K35/26, C22C13/00

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-264297 A (Takayuki ABE), 29 September 2005 (29.09.2005), claims 2, 9; paragraphs [0013] to [0028]; fig. 1 to 4 & US 2007/0213212 A1 claims 1, 9; paragraphs [0026] to [0045]; fig. 1 to 4 & WO 2005/090630 A1 & EP 1728890 A1	1, 5-7 1, 4-8 2, 3
Y	JP 2003-33668 A (Sony Corp.), 04 February 2003 (04.02.2003), claims 1, 9 to 11; paragraphs [0084] to [0085] & US 2004/0259730 A1 claims 68, 76 to 78; paragraphs [0102] to [0103] & WO 2002/094438 A1 & CN 1516620 A & KR 10-0875499 B1	8

☒ 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
20 May 2016 (20.05.16)

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

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059271

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-321983 A (Canon Inc.), 20 November 2001 (20.11.2001), claims 1 to 3; paragraphs [0042] to [0043] (Family: none)	1, 4, 6-8 2, 3, 5
Y A	JP 2002-331385 A (Sony Corp.), 19 November 2002 (19.11.2002), claims 1 to 3, 10; paragraphs [0016] to [0019], [0026], [0038] to [0040]; fig. 3 (Family: none)	1, 4-8 2, 3
Y	JP 2002-120086 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 April 2002 (23.04.2002), claims 1, 2, 4; paragraph [0034] (Family: none)	5
A	JP 2005-281765 A (Japan Science and Technology Agency), 13 October 2005 (13.10.2005), claim 3; paragraphs [0015] to [0016] (Family: none)	1-8
A	JP 2014-160708 A (Dexerials Corp.), 04 September 2014 (04.09.2014), claim 1; paragraphs [0056] to [0060] (Family: none)	1-8
P, X	JP 2015-197955 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 November 2015 (09.11.2015), paragraphs [0026] to [0027], [0034] to [0039], [0042], [0114] (Family: none)	1, 5-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, C23C14/00(2006.01)i, C23C14/16(2006.01)i,
B23K35/26(2006.01)n, C22C13/00(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 (I P C))

Int.Cl. C23C14/34, B22F1/02, C23C14/00, C23C14/16, B23K35/26, C22C13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-264297 A (阿部 孝之) 2005.09.29,	1, 5-7
Y	請求項 2, 9, [0013] - [0028], 図 1 - 4	1, 4-8
A	& US 2007/0213212 A1, Claims 1, 9, [0026]-[0045], Figs. 1-4 & WO 2005/090630 A1 & EP 1728890 A1	2, 3
Y	JP 2003-33668 A (ソニー株式会社) 2003.02.04, 請求項 1, 9 - 11, [0084] - [0085] & US 2004/0259730 A1, Claims 68, 76-78, [0102]-[0103] & WO 2002/094438 A1 & CN 1516620 A & KR 10-0875499 B1	8

☑ 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

2 0 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 A	JP 2001-321983 A (キヤノン株式会社) 2001. 11. 20, 請求項 1 - 3, [0042] - [0043] (ファミリーなし)	1, 4, 6-8 2, 3, 5
Y A	JP 2002-331385 A (ソニー株式会社) 2002. 11. 19, 請求項 1 - 3, 10, [0016] - [0019], [0026], [0038] - [0040], 図 3 (ファミリーなし)	1, 4-8 2, 3
Y	JP 2002-120086 A (三洋電機株式会社) 2002. 04. 23, 請求項 1, 2, 4, [0034] (ファミリーなし)	5
A	JP 2005-281765 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005. 10. 13, 請求項 3, [0015] - [0016] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-160708 A (デクセリアルズ株式会社) 2014. 09. 04, 請求項 1, [0056] - [0060] (ファミリーなし)	1-8
P, X	JP 2015-197955 A (日立化成株式会社) 2015. 11. 09, [0026] - [0027], [0034] - [0039], [0042], [0114] (ファミリーなし)	1, 5-7