

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4524727号
(P4524727)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl.		F I	
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F 1/00 M
B 2 2 F	1/02	(2006.01)	B 2 2 F 1/02 A
B 2 2 F	9/20	(2006.01)	B 2 2 F 1/00 C
C 2 2 C	19/03	(2006.01)	B 2 2 F 9/20 F
			C 2 2 C 19/03 M

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-126876 (P2001-126876)
 (22) 出願日 平成13年4月25日(2001.4.25)
 (65) 公開番号 特開2002-363603 (P2002-363603A)
 (43) 公開日 平成14年12月18日(2002.12.18)
 審査請求日 平成20年3月11日(2008.3.11)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-125872 (P2000-125872)
 (32) 優先日 平成12年4月26日(2000.4.26)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-102803 (P2001-102803)
 (32) 優先日 平成13年4月2日(2001.4.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区芝浦一丁目2番1号
 (72) 発明者 影山 景弘
 島根県安来市安来町2107番地2 日立
 金属株式会社 冶金研究所内
 (72) 発明者 佐藤 光司
 島根県安来市安来町2107番地2 日立
 金属株式会社 冶金研究所内
 審査官 浅井 雅弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異方性導電膜用Ni合金粒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Niと半金属であるPまたはBと、残部不可避免的不純物で構成された結晶質のNi合金粒であって、組織中にNiの金属間化合物相が析出してなることを特徴とする異方性導電膜用Ni合金粒。

【請求項2】

粒径のd90値(積算分布曲線において90vol%を示す粉末の粒径)が10μm以下で、球状であることを特徴とする請求項1に記載の異方性導電膜用Ni合金粒。

【請求項3】

請求項1または2に記載の異方性導電膜用Ni合金粒の表面がAuで被覆されていることを特徴とする異方性導電膜用Ni合金粒。

【請求項4】

請求項1に記載の異方性導電膜用Ni合金粒の製造方法において、前記異方性導電膜用Ni合金粒は、りん酸系水溶液または硼酸系水溶液を用いた無電解還元法によって作製した非晶質のNi合金粒子を少なくとも結晶化とNiの金属間化合物を析出させる加熱処理することにより作製することを特徴とする異方性導電膜用Ni合金粒の製造方法。

【請求項5】

無電解還元法によって作製した非晶質のNi合金粒子を、解砕処理した後に前記加熱処理を行い作製することを特徴とする請求項4に記載の異方性導電膜用Ni合金粒の製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の異方性導電膜用 Ni 合金粒の製造方法において、前記加熱処理後の異方性導電膜用 Ni 合金粒に Au を被覆処理することを特徴とする異方性導電膜用 Ni 合金粒の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、異方性導電膜に用いられる異方性導電膜用 Ni 合金粒およびその製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

異方性導電膜は主にパーソナルコンピュータ、携帯通信機器等のエレクトロニクス製品において液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイ等の表示ディスプレイと半導体及び基板の電氣的接続及び基板同士の電氣的接続に用いられている。

従来、この異方性導電膜に用いられる導通粒子には樹脂球に金属めっき処理を行った球が用いられてきた。さらに、最近では接続時の電気抵抗を小さくするために、導通粒子として Ni、Cu、Au、Ag およびそれぞれの合金粉末を用いるという提案もされてきた。その中でも、Ni およびその合金粉末を用いることが良いとされてきた。

【0003】

上述した導通粒子について、樹脂球に金属めっき処理を行った球を用いた場合、高価となるだけでなく、樹脂球は硬さが低くマトリクスの樹脂を砕くだけの硬さが不足し、しかも樹脂球自体が絶縁体であるために導電部が少なく、導通が良好でないという問題点があった。

そして、これらの欠点を解決するために導通粒子として Ni、Cu、Au、Ag およびそれぞれの合金粉末を用いることが例えば特開平 8 - 273440 号に提案された。

【0004】

上述の特開平 8 - 273440 号に示される導通粒子の Au は高価であること、Ag はマイグレーションを発生させること、Cu は容易に酸化するために導通が良好でなくなるという欠点を有し、更に Ni は酸化され易く、しかも硬くて変形し難いため接点が不安定になるとして、表面の耐酸化性に優れ、且つマイグレーションを抑制する理由によりガスアトマイズ法にて製造した Cu と Ag との合金粉末が最良であるとしている。

しかしながら、ガスアトマイズ法で得られる合金粉末は粒径が比較的大きいものであり、例えば 10 μm 以下の合金粉末を得ようとする歩留まりが極めて低く、経済的ではないばかりか、やはり Cu や Ag の欠点である、表面酸化やマイグレーションの発生の危険がある。

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

ところで、異方性導電膜で確実に導通をとれるようにするには、導電粒子の硬度を低くして導電粒子の変形により電極との接触面積を広くする方法と、導電粒子の硬度を高め、電極表面に形成された酸化膜を確実に破壊する方法の二通りの方法があり、上述の特開平 8 - 273440 号に提案されるものは前者の思想に基づくものである。

そこで、本発明者等は導電粒子の硬さを高める方法について鋭意検討を行い、用いた導電粒子はマイグレーション発生の危険性が少ない Ni にて行ってみたところ、単純な Ni の導電粒子は特開平 8 - 273440 号に記載される通り、酸化され易く、接触面積を広くするのに必要な硬さでもなく、しかも、電極表面の酸化膜を確実に突き破るに必要な硬さが不十分で、導通が不安定になることを確認した。

【0006】

そこで、本発明者等は Ni の高硬度化を図るために、種々の合金元素との合金化と、同時にアトマイズ法では得にくい 10 μm 以下の導電粒子を効率良く、しかも均一な大きさの導電粒子が得られる方法を検討した結果、高硬度化に必要な合金元素としては、半金属元

10

20

30

40

50

素が有効であること、アトマイズ法では得にくい例えば10 μm以下の小さく、均一な粒径のNi合金粒は無電解還元法を用いれば良いこと、しかも、この方法で得られるNi合金粒は実質的に非晶質化されたNi合金粒は高硬度とすることができ、粉末自体の粒径を小さくすることは可能となったが、電極の酸化膜を確実に突き破るに必要な硬さに付いては更に高硬度化を図る必要があり、しかも、実質的に非晶質の合金では電気抵抗が高く、異方性導電膜用粉末として使用が困難であるという問題が発生した。

本発明の目的は、異方性導電膜において電極に接触時の導通がよい異方性導電膜用Ni合金粒およびその製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記問題について検討した結果、異方性導電膜用粉末として無電解還元法によって微細な実質的に非晶質Ni合金粒を作製した後に加熱処理を行うことで、組織中にNiの金属間化合物相を析出させて高硬度化を達成すると同時に、電気抵抗をも改善できることを見出し本発明に到達した。

【0008】

すなわち本発明は、Niと半金属であるPまたはBと、残部不可避的不純物で構成され、結晶質のNi合金粒であって、組織中にNiの金属間化合物相が析出してなることを特徴とする異方性導電膜用Ni合金粒である。

また、本発明の異方性導電膜用Ni合金粒は粒径のd90値（積算分布曲線において全体の90vol%を示す粉末の粒径）が10 μm以下で、球状であることが好ましく、更に好ましくは、上述の異方性導電膜用Ni合金粒の表面がAuで被覆されている異方性導電膜用Ni合金粒である。

【0009】

また本発明は、上述の異方性導電膜用Ni合金粒の製造方法において、前記異方性導電膜用Ni合金粒は、りん酸系水溶液または硼酸系水溶液を用いた無電解還元法によって作製した非晶質Ni合金粒子を少なくとも結晶化とNiの金属間化合物を析出させる加熱処理することにより作製する異方性導電膜用Ni合金粒の製造方法である。

好ましくは、無電解還元法によって作製した非晶質Ni合金粒子を、解砕処理した後に前記加熱処理を行い作製する異方性導電膜用Ni合金粒の製造方法であり、更に好ましくは、前記加熱処理後の異方性導電膜用Ni合金粒にAuを被覆処理する異方性導電膜用Ni合金粒の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

上述したように本発明の重要な特徴は、異方性導電膜用の導通粒子として実質的にNiと半金属で構成され、結晶化したNi合金粒であって、組織中にNiの金属間化合物相が析出した異方性導電膜用Ni合金粒にある。

以下に本発明を詳しく説明する。

まず、本発明の異方性導電膜用Ni合金粒は、実質的にNiと半金属とで構成され、結晶化した金属組織を有する。

本発明の異方性導電膜用Ni合金粒は、実質的に非晶質であるNi合金粒を結晶化したものであり、実質的に非晶質の合金である場合には伝導電子と局在モーメントの変換相互作用によるkondo効果により電気抵抗率が上昇して導通性が悪化するが、これを結晶化することにより上記が解消されて電気抵抗率が低下し、導通性が良好となる。

尚、本発明でいう実質的に非晶質とは図2(a)に示す様にNi核のピークがブロードに検出される様な状態を言う。

【0011】

また、本発明で言う半金属とは、C、B、P、Si、As、Te、Ge、Sb等の元素を指し、これら半金属は非晶質化と、硬さを高める効果とを有し本発明では必須の元素であるが、この内、本発明に好適な半金属は、Niとの金属間化合物を形成可能な、C、B、Pである。

10

20

30

40

50

中でもPは、合金粉末を容易に球状化する作用を持つだけでなく、加熱処理による結晶化にて、微細なNi₃Pからなる金属間化合物を析出させて非常に硬い粒を得ることが可能となる。

また、BもPと同様な作用効果を有し、Bの場合はNi₃Bの金属間化合物相を析出させることができる。

なお、本発明では実質的にNiと半金属とで構成されると規定しているが、本発明で言う実質的とは、Niと半金属以外に、製造上不可避免的に含有されるものを含むことは言うまでもない。

【0012】

また、本発明の異方性導電膜用Ni合金粒は、その粒径のd₉₀値が10μm以下の球状であることが好ましく、粒径のd₉₀値を10μm以下とすることにより、異方性導電膜用Ni合金粒同士が接触する割合が少なくなり、狭ピッチ接続で隣り合う電極間の絶縁性の信頼性が向上してショートする可能性が低くなり、更に電極間での絶縁性を上昇させることが可能となるだけでなく、異方性導電膜の厚さを薄くすることが可能となり、ファインピッチ化させた実装にも十分に対応することが可能となる。

この時、この異方性導電膜用Ni合金粒の粒径のd₉₀値を5μm以下にすると異方性導電膜の厚さをさらに薄くし、ファインピッチ化させることができるためにより好ましいが、過剰に粒径が小さくなり過ぎると、逆に異方性導電膜用Ni合金粒同士が接触してショートして異方性導電膜用の金属粒として不適当となるため、好ましいd₉₀値の下限としては2μmであれば良い。

なおd₉₀値とは、積算分布曲線において90vol%を示す粉末の粒径である。

【0013】

また、本発明のNi合金粒が球状であれば、表面積が広がって導通の信頼性が向上するので、この球状の異方性導電膜用Ni合金粒が、上述した粒径のd₉₀値を10μm以下であることを満足することにより、多数の粉末で接触することが可能となり、確実に良好な導通を得ることが可能となる。

なお、本発明で言う球状とは、真球状のものは当然のこと、例えば図4に示すような楕円形状、或は1μm以下の微細球状粒が付着しているもの、球体に多少の出っ張りや窪みがあっても球状と定義する。

【0014】

以上、説明する本発明の異方性導電膜用Ni合金粒は以下の方法で製造することができる。

先ず、本発明では無電解還元法により、異方性導電膜用Ni合金粒となる実質的に非晶質のNi合金粒を得る。この実質的に非晶質のNi合金粒とすることで、一旦高硬度化することができる。

この実質的に非晶質のNi合金粒は、基相となるNiは標準電極電位が低いために無電解還元法による粉末作製が容易であること、更に容易にNi及びP等の半金属とを実質的に非晶質状態で得ることができること、及び異方性がないために球状化させたNi合金粒を得ることができるという三つの利点があるため、本発明では無電解還元法を用いる。

具体的な製法としては、水酸化ナトリウム水溶液にりん酸系水溶液を混合し、それにニッケル系塩を混合させる湿式無電解法により非晶質のNi-P合金粒子を得ることができ、りん酸系水溶液の代わりに硼酸系水溶液を用いてNi-B合金粒子を作製することも可能である。

なお、この時、りん酸系水溶液の量を調整することにより、得られるNi合金粉末の大きさを調整することも可能である。

【0015】

上記したNi合金粒は湿式無電解法によって作製したものをそのまま加熱処理して異方性導電膜用Ni合金粒として使用してもよいが、異方性導電膜用粒子として使用される時に粒子が凝集した状態では導通をとる場合に粒子同士の接触による絶縁抵抗が高くなってしまいうために、Ni合金粒は解砕処理を行って単粒子化されることが望ましく、解砕処理を

10

20

30

40

50

行うことで、得られるNi合金粒の粒径を均一にすることも可能である。

単粒子化の処理としてはジェットミル等および風力分級機等によっても行うことが可能であるし、更にはその双方を用いることによっても行うことも可能である。

【0016】

次に本発明では上述した実質的に非晶質のNi合金粒を作製した後に加熱処理することで結晶化し、微細な組織を有して、しかも、実質的に非晶質の状態より更に高硬度化した異方性導電膜用Ni合金粒を得ることができ、確実に電極表面の酸化膜を破壊する硬さと、優れた電気抵抗の両立を図ることができる。

なお、この時の加熱温度と時間は、結晶化とNiの金属間化合物が析出可能な温度と時間を満たせば良いが、好ましくは、350 ~ 450 の間で数十分~数時間の加熱処理を行うと良い。この加熱処理によって例えば、Ni₃PやNi₃Bが析出した10 μm以下の微細な粒径を有する異方性導電膜用Ni合金粒を得ることができる。

10

【0017】

また本発明では、上記の加熱処理したままの異方性導電膜用Ni合金粒をそのままでも使用することが可能であるが、得られた異方性導電膜用Ni合金粒の表面にAuを被覆処理することにより、導通をとる場合の接触抵抗をより低くすることができる。

被覆処理の層としては1 μm以下であれば十分に接触抵抗を低くすることができ、具体的にはメッキ処理にてメッキ層を形成すれば良い。

【0018】

【実施例】

20

以下に本発明例・比較例を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明はその範囲を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0019】

(実施例1)

水酸化ナトリウム水溶液0.6 (mol/l)を10 (l)、次りん酸ナトリウム水溶液1.8 (mol/l)を10 (l)の双方を十分に混合させた後に80 の温度に加熱保持し、塩化ニッケル0.6 (mol/l)、10 (l)を投入したところ、反応が起って微細粒が生成された。

この粉末を漉して取り出して構造をエックス線回折によって確認したところ図2(a)に示す様に実質的に非晶質であることが確認された。

30

その後、ジェットミルにて解砕を行い、レーザ回折法にて粒径を測定したところd₉₀値が4.2 μmであり、図4に示す球状のNiP合金粒を得た。その後400 にて加熱処理を行い、図2(b)に示す様にNi相とNi₃P相が微細に析出した異方性導電膜用Ni合金粒を作製した。

なお、図2(a)および図2(b)に示される合金粒の断面を電子顕微鏡によって観察したところ、図3(a)では中心にNiの核を有した非晶質層が観察され、図3(b)には微細に析出したNi₃Pが観察された。

【0020】

次に、上記の異方性導電膜用Ni合金粒の重量部1とし、ビスフェノール系熱硬化樹脂25重量部、イミダゾール系硬化剤2重量部を加えて厚さ20 μmの組成物を作製した。得られた組成物(5)には図1(a)に示すように異方性導電膜用Ni合金粒(4)が分散しているものである。この組成物をTCP(Tape Carrier Package)(1)に設けられた電極(3)と、樹脂基板(2)に設けられた電極(3)との間にはさみ170、3MPaの条件にて20秒間で接続させた。この状態を図1(b)として示す。

40

次に、温度60、湿度90%に前記試作品を保持して前記試作品の接続の良好性を調査する高温高湿耐久試験を行ったところ、保持時間が500時間後において接続抵抗が18 と十分に低い値を示した。また、絶縁抵抗を測定したところ1 × 10⁹以上と十分に高い値を示した。

【0021】

50

(実施例2)

水酸化ナトリウム水溶液0.6(mol/l)を10(l)、次りん酸ナトリウム水溶液2.4(mol/l)を10(l)の双方を十分に混合させた後に60の温度に加熱保持し、塩化ニッケル0.6(mol/l)、10(l)を投入したところ、反応が起って微細粒が生成された。

このNi合金粒を漉して取り出して構造をエックス線回折によって確認したところ実質的に非晶質であることが確認された。その後、ジェットミルにて解砕処理を行い、実施例1と同じ方法で粒径を測定したところd90値が3.1μmであった。その後400にて加熱処理を行い、Ni相とNi₃P相が微細に析出した異方性導電膜用Ni合金粒を作製した。

10

この粉末をさらに5%塩酸で酸処理した後に無電解Auめっきを30分を行い、水洗してめっき層を確認したところ0.5μmであることを確認した。

【0022】

上記の異方性導電膜用Ni合金粒の重量部1とし、ビスフェノール系熱硬化樹脂25重量部、イミダゾール系硬化剤2重量部を加えて厚さ20μmの組成物を作製した。得られた組成物(5)には図1(a)に示すように異方性導電膜用Ni合金粒(4)が分散しているものである。この組成物をTCP(1)に設けられた電極(3)と、樹脂基板(2)に設けられた電極(3)との間にはさみ170、3MPaの条件にて20秒間で接続させた。この状態を図1(b)として示す。

次に、前記と同様の温度60、湿度90%の高温高湿耐久試を行い、500時間保持した後の接続抵抗を測定したところ8と十分に低い値を示した。また、絶縁抵抗を測定したところ 1×10^9 以上と十分に高い値を示した。

20

【0023】

(比較例)

水酸化ナトリウム水溶液0.6(mol/l)を10(l)、次りん酸ナトリウム水溶液2.4(mol/l)を10(l)の双方を十分に混合させた後に70の温度に加熱保持し、塩化ニッケル0.6(mol/l)、10(l)を投入したところ、反応が起って微細粒が生成された。この粉末を漉して取り出して構造をエックス線回折によって確認したところ実質的に非晶質であることが確認された。その後、ジェットミルにて解砕を行って実質的に非晶質Ni合金粒を作製した。実施例1と同じ方法で粒径を測定したところd90値が2.9μmであった。

30

【0024】

実質的に非晶質Ni合金粒を異方性導電膜用Ni合金粒として重量部1とし、ビスフェノール系熱硬化樹脂25重量部、イミダゾール系硬化剤2重量部を加えて厚さ20μmの組成物を作製した。得られた組成物を図1(a)、(b)に示すようにTCPおよび樹脂基板の間にはさみ170、3MPaの条件にて20秒間で接続させた。

次に、前記と同様の温度60、湿度90%の高温高湿耐久試を行い、500時間保持した後の接続抵抗を測定したところ60と高い値を示した。また、絶縁抵抗を測定したところ 1×10^9 以上と十分に高い値を示した。

【0025】

上記本発明例1、2および比較例1からも分かるように本発明におけるNi合金粒は非晶質Ni粉末と比較して絶縁抵抗が同等であるものの接続抵抗が低いことから粉末同士の接触によるショートについては同程度であるもの基板および電極との導通性が良好となるから異方性導電膜用粉末として高い性能を有す。

40

【0026】

【発明の効果】

本発明によれば異方性導電膜の接続抵抗を低下させ、絶縁抵抗を増加させることが可能となり、異方性導電膜の導電性を飛躍的に改善することができ、異方性導電膜の実用化によって欠くことのできない技術となる。

【図面の簡単な説明】

50

【図1】異方性導電膜実装の一例を示す模式図である。

【図2】実質的に非晶質のNiP合金粒および結晶質のNiP合金粒のエクス線回折図である。

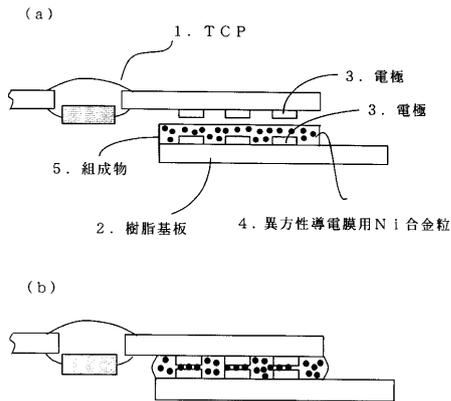
【図3】実質的に非晶質のNiP合金粒および結晶質のNiP合金粒の断面電子顕微鏡写真である。

【図4】実質的に非晶質のNiP合金粒および結晶質のNiP合金粒の表面電子顕微鏡写真である。

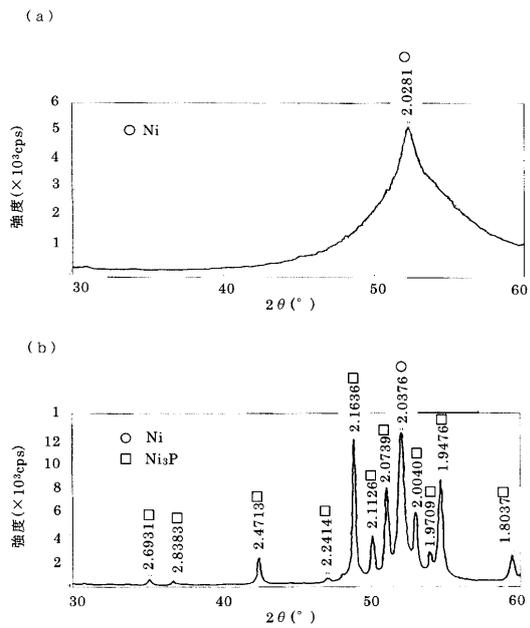
【符号の説明】

1. TCP (Tape Carrier Package)、2. 樹脂基板、3. 電極、4. 異方性導電膜用Ni合金粒

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 170491 (JP, A)
特開平11 - 253886 (JP, A)
特開2000 - 087120 (JP, A)
特開2000 - 313906 (JP, A)
特開2001 - 279306 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 1/00- 9/30
C22C 1/04, 1/05
C22C33/02