

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/018995

発行日 平成20年5月8日(2008.5.8)

(43) 国際公開日 **平成18年2月23日(2006.2.23)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01B 5/00 (2006.01)	H01B 5/00 C	4K018
H01B 13/00 (2006.01)	H01B 13/00 5O1Z	4K022
B22F 1/02 (2006.01)	B22F 1/02 A	5G307
C23C 18/32 (2006.01)	C23C 18/32	
C23C 18/44 (2006.01)	C23C 18/44	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

出願番号 特願2006-531599 (P2006-531599)	(71) 出願人 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/014440	
(22) 国際出願日 平成17年8月5日(2005.8.5)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-229651 (P2004-229651)	(74) 代理人 100086586 弁理士 安富 康男
(32) 優先日 平成16年8月5日(2004.8.5)	(72) 発明者 久保田 敬士 日本国滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	Fターム(参考) 4K018 BC24 BD04 4K022 AA02 AA03 AA13 AA16 AA18 AA21 AA22 AA23 AA24 AA35 BA01 BA14 BA31 BA36 CA06 CA18 CA21 CA22 DA01 DB02 DB04 DB07 DB08 DB28 5G307 AA02
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性微粒子、導電性微粒子の製造方法、及び、無電解銀メッキ液

(57) 【要約】

本発明は、導通不良防止とともに接続抵抗の低減化が可能な導電性微粒子、該導電性微粒子の製造方法、及び、該導電性微粒子の製造に用いられる無電解銀メッキ液を提供することを目的とする。

本発明は、基材粒子と、前記基材粒子の表面に形成されたニッケルからなる下地層と、前記下地層の表面に無電解銀メッキにより形成された銀層とからなる導電性微粒子であって、前記銀層における銀の純度が90重量%以上である導電性微粒子である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材粒子と、前記基材粒子の表面に形成されたニッケルからなる下地層と、前記下地層の表面に無電解銀メッキにより形成された銀層とからなる導電性微粒子であって、前記銀層における銀の純度が90重量%以上であることを特徴とする導電性微粒子。

【請求項 2】

基材粒子の表面に無電解ニッケルメッキによりニッケルからなる下地層を形成する下地層形成工程と、前記下地層の表面に無電解銀メッキにより銀層を形成する銀層形成工程とを有する導電性微粒子の製造方法であって、前記銀層形成工程において、前記下地層の表面では酸化反応を起こし、かつ、前記銀層の表面では酸化反応を起こさない還元剤を用いて無電解銀メッキ液中の銀塩を還元することを特徴とする導電性微粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

還元剤は、イミダゾール化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の導電性微粒子の製造方法。

【請求項 4】

銀層形成工程において、無電解銀メッキ液中にグリオキシル酸を配合することを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の導電性微粒子の製造方法。

【請求項 5】

水溶性銀塩、錯化剤、イミダゾール化合物、及び、グリオキシル酸を含有することを特徴とする無電解銀メッキ液。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、導通不良防止とともに接続抵抗の低減化が可能な導電性微粒子、該導電性微粒子の製造方法、及び、該導電性微粒子の製造に用いられる無電解銀メッキ液に関する。

【背景技術】**【0002】**

導電性微粒子は、一般に、バインダー樹脂等に混合され、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等の異方性導電材料として広く用いられている。これらの異方性導電材料は、例えば、液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の電子機器において、配線回路基板同士を電気的に接続したり、半導体素子等の小型部品を配線回路基板に電気的に接続したりするために、配線回路基板や電極端子の間に挟み込んで使用している。

30

【0003】

従来、異方性導電材料に対して好適な導電性微粒子として、粒子径の均一な樹脂粒子やガラスビーズ等の非導電性微粒子を基材粒子として用い、基材粒子の表面にニッケル等の金属によるメッキを形成させた導電性微粒子が報告されていた。しかしながら、ニッケルメッキされた導電性微粒子は経時的にメッキ層が腐食して電気抵抗が増大するという問題があった。

40

【0004】

このような問題に対し、ニッケルメッキされた導電性微粒子の表面に、更に金属層又は銀層を形成させた導電性微粒子が報告されている。例えば、特許文献 1 には、微粒子からなる基材粒子の表面に、無電解メッキによりニッケルからなる下地層と、下地層を覆う銅層とを形成させ、更に無電解メッキにより銅層の表面に銀層を形成させた導電性微粒子が開示されている。例えば、特許文献 2 には、実質的に球状な樹脂微粒子の表面に、無電解メッキによりニッケルからなる下地層を形成させた後、シアン化金を用いて金属層を形成させた導電性微粒子が開示されている。

50

【 0 0 0 5 】

しかしながら、特許文献 1 で開示されている方法は、ニッケルからなる下地層に直接銀層を形成する方法ではなく、下地層を一旦銅層で覆い、銅と銀との置換反応を起こすことにより、下地層の表面に形成された銅層を銀層に徐々に置換させていく置換型無電解銀メッキ方法である。このような方法では、下地層の表面に銀メッキを施す場合、一旦無電解銅メッキにより下地層を被覆するという煩雑な工程が必要であるという問題があった。

また、このような方法では、銀層の組成中に 0.1 重量% 程度の僅かな銅が残留する。銅は、銀と相互拡散しやすいことから、時間の経過とともに銀層中に拡散し、銀層中の不純成分となる。銀と比べて銅は酸化を受けやすいことから、銀層中に拡散した銅は、次第に酸化され酸化銅となる。この結果、導電性微粒子は初期の抵抗値は低い、時間が経過すると抵抗値が 2 倍以上に上昇するといった問題点もあった。

10

【 0 0 0 6 】

一方、特許文献 2 で開示されているような方法で金メッキ又は銀メッキを施す場合、通常、メッキ浴の安定性が優れることからシアン化金やシアン化銀等のシアン化合物を含むシアンメッキ液を用いたシアン浴が用いられている。

しかし、このようなシアンメッキ浴は、強アルカリであるため、基材粒子が強く浸食されるという問題や、環境に有害であるという問題がある。

従って、シアン化合物を用いないノーシアンメッキ液を用いた無電解銀メッキ等が望まれているが、シアン化合物を使用しないメッキ液を用いてニッケルからなる下地層の表面に直接銀層を形成させようとする、下地層と銀層との間の密着性が充分でなく、導通不良が生じやすいという問題があった。

20

【 0 0 0 7 】

また、特許文献 3 には、微粒子からなる基材粒子の表面に、無電解メッキによりニッケルからなる下地層を形成させ、亜硫酸ナトリウムやコハク酸イミド等の錯化剤と、ヒドラジンやホスフィン酸ナトリウム等の還元剤とを含むノーシアンメッキ液を用いることにより、ニッケルからなる下地層の表面に直接銀層を形成させた導電性微粒子が開示されている。このような導電性微粒子によれば、銀と相互拡散しやすい銅を用いる必要がないので、銅層を形成する煩雑さがなく、銀層に拡散した銅が酸化することにより抵抗値を上昇させることもない。

しかしながら、銀自体は高い導電性を有するにもかかわらず、特許文献 3 で得られた導電性微粒子は実際には抵抗値が高いものであった。

30

【特許文献 1】特開平 11 - 61424 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 311655 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 266079 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記現状に鑑み、導通不良防止とともに接続抵抗の低減化が可能な導電性微粒子、該導電性微粒子の製造方法、及び、該導電性微粒子の製造に用いられる無電解銀メッキ液を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明は、基材粒子と、前記基材粒子の表面に形成されたニッケルからなる下地層と、前記下地層の表面に無電解銀メッキにより形成された銀層とからなる導電性微粒子であって、前記銀層における銀の純度が 90 重量% 以上である導電性微粒子である。

以下に本発明を詳述する。

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、鋭意検討の結果、特許文献 3 における導電性微粒子の抵抗値の高さは次のような理由によることを見出した。ニッケルメッキされた基材粒子は微小な粉末であるため、メッキ浴に接するニッケルメッキ被膜の表面積は非常に大きいものとなる。無電解銀

50

メッキ液とニッケルメッキ被膜とが接すると、僅かではあるがニッケルが無電解銀メッキ液へ溶出してしまふ。このため、高い効率でメッキを行おうと多量のニッケルメッキされた基材粒子をメッキ浴に加えた場合には、多量のニッケルが無電解銀メッキ液に溶出することになる。ニッケルが無電解銀メッキ液へ溶出する現象は避けられないため、特許文献3に記載されたヒドラジンやホスフィン酸塩等の通常の還元剤を用いた還元型無電解銀メッキを行うと、溶出したニッケルが銀とともに析出するため、形成された銀層には多量のニッケルが不純物として含まれていた。また、ニッケルを含む銀層は、非晶質となることから、銀自体は高い導電性を有するにもかかわらず得られた導電性微粒子は抵抗値が高かった。

そこで、本発明者らは、更に鋭意検討の結果、導電性微粒子の銀層における銀の純度を一定以上にすることにより、導電性微粒子を用いて回路基板等を圧着した場合に接続抵抗を低減することができるということを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

本発明の導電性微粒子は、基材粒子と、上記基材粒子の表面に形成されたニッケルからなる下地層と、上記下地層の表面に無電解銀メッキにより形成された銀層とからなる。

【0012】

上記基材粒子の材質は、適度な弾性率、弾性変形性及び復元性を有するものであれば、有機系材料であっても無機系材料であってもよく特に限定されないが、樹脂粒子等の有機系材料であることが好ましい。

上記有機系材料としては特に限定されず、例えば、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ジビニルベンゼン重合体；ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のジビニルベンゼン系重合体；(メタ)アクリル酸エステル重合体等が挙げられる。上記(メタ)アクリル酸エステル重合体は、必要に応じて架橋型、非架橋型いずれを用いてもよく、これらを混合して用いてもよい。なかでも、ジビニルベンゼン系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体が好ましく用いられる。ここで、(メタ)アクリル酸エステルとは、メタアクリル酸エステル又はアクリル酸エステルを意味する。

上記無機系材料としては、例えば、金属、ガラス、セラミックス、金属酸化物、金属ケイ酸塩、金属炭化物、金属窒化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属リン酸塩、金属硫化物、金属酸塩、金属ハロゲン化物、炭素等が挙げられる。

これらの基材粒子は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0013】

基材粒子の形状としては特に限定されず、球状、繊維状、中空状、針状等の特定の形状であってもよく、不定形状であってもよいが、良好な電氣的接続を得るために球状であることが好ましい。

【0014】

基材粒子の粒子径としては特に限定されないが、好ましい下限は1 μ m、好ましい上限は100 μ mである。1 μ m未満であると、例えば、無電解メッキをする際に凝集しやすく、凝集を生じた基材粒子から製造された導電性微粒子を用いて回路基板等の導電接続を行うと、隣接電極間の短絡を引き起こすことがあり、100 μ mを超えると、得られる導電性微粒子のメッキ被膜が剥がれ易くなり導電信頼性が低下することがある。より好ましい下限は2 μ m、より好ましい上限は20 μ mである。

【0015】

基材粒子のCV値としては特に限定されないが、好ましい上限は10%である。10%を超えると、得られる導電性微粒子が相対向する電極間隔を任意に制御することが難しくなる。なお、上記CV値は、粒子径分布から得られる標準偏差を平均粒子径で除し百分率とすることにより求められるものである。

【0016】

上記基材粒子は、ニッケルからなる下地層により被覆されている。

上記ニッケルからなる下地層の厚さとしては特に限定されないが、好ましい下限は3nm

10

20

30

40

50

、好ましい上限は200nmである。3nm未満であると、十分な強度の下地層が得られないことがあり、200nmを超えても、必要な強度は充分達成されているので更に厚さを厚くする意義が小さい。より好ましい下限は6nm、より好ましい上限は100nmである。

【0017】

本発明の導電性微粒子は、上記ニッケルからなる下地層の表面に無電解銀メッキにより銀層が形成されている。

本発明の導電性微粒子は、ニッケルからなる下地層の表面に銀層が形成されていることにより、経時的に下地層が腐食して電気抵抗が増大することなく、しかも電気抵抗が低い銀層を有しているため、導電性が良好なものとなる。

10

【0018】

上記銀層の厚さとしては特に限定されないが、好ましい下限は10nm、好ましい上限は80nmである。10nm未満であると、緻密で連続した銀層が得られないことがあり、その結果、十分な耐酸化性及び導電性が発揮されないことがあり、80nmを超えると、比重が大きくなるうえ、高価な銀を多量に使用することとなる割には必要な導電性は充分達成されてしまうので更に厚さを厚くする意義が小さい。より好ましい下限は20nm、より好ましい上限は50nmである。

【0019】

本発明の導電性微粒子は、上記銀層における銀の純度が90重量%以上である。本発明においては、銀層における銀の純度が高いため、回路基板等の接続抵抗の低減化が可能となった。好ましい銀の純度は95重量%以上であり、より好ましい銀の純度は95.7重量%以上である。

20

【0020】

上記銀層における銀以外の成分としては、メッキ液に含まれるリン成分や、無電解銀メッキ液に溶出したニッケルが考えられる。

リン成分の含有量の好ましい上限は4重量%、より好ましい上限は2重量%、更に好ましい上限は1.5重量%である。リン成分を含む錯化剤を用いないことによって、銀層におけるリン成分の含有量を低く抑えることができる。

ニッケルの含有量の好ましい上限は6重量%、より好ましい上限は4重量%、更に好ましい上限は3重量%、特に好ましい上限は2.8重量%である。後述するような還元剤を用いることによって、銀層におけるニッケルの含有量を低く抑えることができる。

30

【0021】

上記銀層の構成成分の測定方法としては特に限定されず、例えば、エネルギー分散型エックス線分光装置(EDX)を用いて、導電性微粒子を切断して断面を切り出し、得られた断面をEDXにて元素マッピングを行い解析処理する方法が挙げられる。

【0022】

本発明の導電性微粒子の製造方法としては特に限定されず、例えば、基材粒子の表面に無電解ニッケルメッキによりニッケルからなる下地層を形成する下地層形成工程と、上記下地層の表面に無電解銀メッキにより銀層を形成する銀層形成工程とからなる方法が挙げられる。

40

【0023】

まず、下地層形成工程について説明する。

基材粒子の表面に無電解ニッケルメッキによりニッケルからなる下地層を形成する方法としては特に限定されず、例えば、触媒付与された基材粒子を、還元剤の存在下でニッケルイオンを含有する溶液中に浸漬し、触媒を起点として基材粒子の表面にニッケルを析出させる方法等が挙げられる。

【0024】

上記触媒付与する方法としては特に限定されず、例えば、塩化パラジウムと塩化スズとの混合溶液にエッチングされた基材粒子を浸漬した後、硫酸や塩酸等の酸溶液又は水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液で基材粒子表面を活性化してパラジウムを析出させる方法、硫

50

酸パラジウム溶液にエッチングされた基材粒子を浸漬した後、ジメチルアミンボラン等の還元剤を含有する溶液で基材粒子表面を活性化してパラジウムを析出させる方法等が挙げられる。

【0025】

ニッケルからなる下地層を形成するために用いられる無電解ニッケルメッキ液としては特に限定されず、例えば、ホスフィン酸又はその塩や次亜リン酸ナトリウム等のリン系還元剤を含有する無電解ニッケルメッキ液等が挙げられる。

【0026】

上記リン系還元剤を含有する無電解ニッケルメッキ液を用いた場合は、ニッケルからなる下地層にリンが含有されたものとなる。

上記下地層中のリンの含有量は、20重量%以下が好ましく、2～15重量%がより好ましく、6～14重量%が更に好ましい。

【0027】

次に、銀層形成工程について説明する。

上記銀層は、無電解銀メッキにより形成される。無電解銀メッキにより銀層を形成する方法としては特に限定されず、上記ニッケルからなる下地層の表面に銀層が形成される方法であれば特に限定されないが、下地層と銀層との密着性が優れたものとなるため、例えば、下地触媒型の還元型無電解銀メッキによる方法が好適に用いられる。また、下地触媒型の還元型無電解銀メッキによる方法に加えて、例えば、自己触媒型の還元型無電解銀メッキによる方法、及び、置換型無電解銀メッキによる方法等を併用してもよい。

【0028】

上記下地触媒型の還元型無電解銀メッキによる方法は、下地層であるニッケル層のニッケルを触媒として銀層を析出させる方法である。

下地触媒型の還元型無電解銀メッキによる方法では、ニッケルからなる下地層の表面で酸化反応を起こし析出金属である銀の表面では酸化反応を起こさない還元剤を下地層の表面に存在させ、無電解銀メッキ液中の銀塩を還元させて銀を析出させることにより銀メッキ被膜を形成することができる。

【0029】

上記無電解銀メッキに用いる無電解銀メッキ液としては特に限定されず、一般の無電解銀メッキ液と同様に、銀イオン源として水溶性銀塩と、銀イオンを安定して溶解させるための錯化剤とを含むものが挙げられる。

【0030】

上記水溶性銀塩としては、水溶性を示すものであれば特に限定されず、例えば、硝酸銀、硫酸銀等のノーシアン銀塩；シアン化銀等のシアン系銀塩等が挙げられる。なかでも、環境問題等の観点よりノーシアン銀塩が好ましい。

上記ノーシアン銀塩を用いることにより、ノーシアン無電解銀メッキを行うことができ、シアン浴のように強アルカリで用いられないことがないため基材粒子等への浸食がなく、環境にも配慮したものとなる。上記ノーシアン銀塩のなかでも、水への溶解性を考慮すると硝酸銀が好ましい。

【0031】

上記無電解銀メッキ液中の銀イオンの濃度としては特に限定されないが、好ましい下限は0.005mol/L、好ましい上限は0.2mol/Lである。0.005mol/L未満であると、液量が多くなりすぎて生産性の低下を招くとともに反応速度の低下を招くことがあり、0.2mol/Lを超えるとメッキ浴の分解が起こり易くなる。

【0032】

上記錯化剤としては特に限定されず、例えば、ホルムアミド、アセトアミド、オキサミン酸等のアミド基を有する化合物；コハク酸イミド等のイミド基を有する化合物；亜硫酸、亜硫酸塩、クエン酸等の有機酸や有機酸塩、アンモニア等が挙げられる。特に、イミド基を有する化合物が好ましく、コハク酸イミドが特に好ましい。

【0033】

10

20

30

40

50

上記錯化剤の配合量としては特に限定されないが、銀イオンに対して好ましい下限は0.8倍モル、好ましい上限は10倍モルである。0.8倍モル未満であると、銀イオンを安定に溶解させる効果が不充分となることがあり、10倍モルを超えると、銀イオンを安定させるために必要な使用量を超えるだけであるので過剰使用となるため効率的でない。より好ましい下限は2倍モル、好ましい上限は6倍モルである。

【0034】

導電性微粒子の製造方法においては、上記銀層形成工程において、上記下地層の表面では酸化反応を起こし、かつ、上記銀層の表面では酸化反応を起こさない還元剤を用いて無電解銀メッキ液中の銀塩を還元することが好ましい。

上記還元剤は、ニッケルからなる下地層の触媒作用の下に、メッキ液中の銀イオンを還元して金属銀を析出し易くする作用をし、下地層の表面を均一に銀層で覆うのに好適に用いられる。このような還元剤を用いることにより、銀層形成工程は下地触媒型となり、かつ、上記還元剤はメッキ液中に溶出したニッケルよりもメッキ液中の銀イオンを選択的に還元することから、下地層の表面に極めて純度の高い銀層が形成される。

10

【0035】

基材粒子の表面に無電解ニッケルメッキによりニッケルからなる下地層を形成する下地層形成工程と、上記下地層の表面に無電解銀メッキにより銀層を形成する銀層形成工程とを有する導電性微粒子の製造方法であって、上記銀層形成工程において、上記下地層の表面では酸化反応を起こし、かつ、上記銀層の表面では酸化反応を起こさない還元剤を用いて無電解銀メッキ液中の銀塩を還元する導電性微粒子の製造方法もまた、本発明の1つである。

20

【0036】

上記還元剤としては特に限定されないが、イミダゾール化合物が好適に用いられる。イミダゾール化合物としては特に限定されず、例えば、ベンズイミダゾール、イミダゾール-2-カルボン酸エチル、イミダゾール-4-酢酸塩酸塩、イミダゾール-4-カルボキシアルデヒド、イミダゾール-4,5-ジカルボン酸、イミダゾール-4,5-ジカルボン酸、2-アセチルベンズイミダゾール、1-アセチルイミダゾール、2-アミノベンズイミダゾール、N-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-アザベンズイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、2-プロモ-4,5-ジクロロイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、N,N'-カルボニルジイミダゾール、2-クロロベンズイミダゾール、4,5-ジクロロ-1-メチルイミダゾール、フェニルアルキルベンズイミダゾール、1,2-ジメチル-5-ニトロイミダゾール等が挙げられる。なかでも、ニッケルからなる下地層の表面では酸化反応を起こし、析出金属である銀の表面では酸化反応を起こさない顕著な選択性を示すことから、ベンズイミダゾールが好適に用いられる。

30

【0037】

上記還元剤の配合量としては特に限定されないが、銀イオンに対して好ましい下限は0.07倍モル、好ましい上限は0.16倍モルである。0.07倍モル未満であると、銀イオンを安定に溶解させる効果が不充分となることがあり、0.16倍モルを超えると、銀イオンを安定させるために必要な使用量を超えるだけであるので過剰使用となるため効率的でない。より好ましい下限は0.08倍モル、より好ましい上限は0.15倍モルである。

40

【0038】

更に、下地触媒型の還元型無電解銀メッキを行う場合には、無電解銀メッキ液中に結晶調整剤を含有させることが好ましい。

上記結晶調整剤を含有することにより、ニッケルと銀との置換反応を抑え、銀結晶を微細にして、ニッケルメッキ被膜と銀メッキ被膜との密着性を優れたものとすることができるだけでなく、ピンホールの発生を抑えるため、非常に低抵抗な導電性微粒子を得ることができる。

【0039】

上記結晶調整剤としては特に限定されないが、グリオキシル酸が好適に用いられる。

50

上記結晶調整剤の配合量としては特に限定されないが、銀イオンに対して好ましい下限は0.05倍モル、好ましい上限は0.55倍モルである。0.05倍モル未満であると、銀イオンを安定に溶解させる効果が不十分となることがあり、0.55倍モルを超えると、銀イオンを安定させるために必要な使用量を超えるだけであるので過剰使用となるため効率的でない。より好ましい下限は0.06倍モル、より好ましい上限は0.50倍モルである。

【0040】

上記無電解銀メッキ液として、水溶性銀塩等に、還元剤であるイミダゾール化合物、及び、結晶調整剤であるグリオキシル酸を含むものを用いて、ニッケルからなる下地層上に無電解銀メッキを行うことにより、シアン化合物を用いなくとも、更に、均一で密着性の優れた銀層を形成することができるとともに、導電性が良好な導電性微粒子を得ることができる。

10

【0041】

また、上述したような、水溶性銀塩、錯化剤、イミダゾール化合物、及び、グリオキシル酸を含有する無電解銀メッキ液もまた、本発明の1つである。このような無電解銀メッキ液は、本発明の導電性微粒子の製造に好適に用いられる。

【0042】

上記無電解銀メッキ液には、更に必要に応じ、緩衝剤等の公知の成分を配合することができる。

【0043】

上記無電解銀メッキ液のpHとしては特に限定されないが、好ましい下限は5、好ましい上限は10である。5未満であると、銀の析出速度が非常に遅くなる恐れがあり、10を超えると、反応速度が上がりメッキ液が不安定になる恐れがある。より好ましい下限は6、より好ましい上限は9である。

20

【0044】

上記無電解銀メッキ液の液温としては特に限定されないが、好ましい下限は0、好ましい上限は80である。0未満であると、銀の析出速度が遅すぎて生産性が低下することがあり、80を超えると、反応が激しすぎて均一な銀メッキ被膜が得られないことがある。より好ましい下限は15、より好ましい上限は70である。

【0045】

また、無電解銀メッキ反応を行う際の反応時間は、予め実験等を行って所望の析出量が得られる時間に設定すればよいが、5～60分が好ましく、7～40分がより好ましい。

30

【0046】

上記無電解銀メッキ液を用いて、ニッケルメッキ被膜が形成された基材粒子である被メッキ粒子をメッキする方法としては特に限定されず、例えば、予め銀塩、錯化剤、還元剤、結晶調整剤、及び、緩衝剤等を混合し、pH及び温度を調整した無電解銀メッキ液に被メッキ粒子を直接投入する方法、上記と同様にして調整した無電解銀メッキ液に被メッキ粒子を水に分散させたスラリーで投入する方法、メッキ成分の一部を除いて調整した無電解銀メッキ液に、被メッキ粒子を分散させた後、残りのメッキ成分を添加する方法等が挙げられる。

40

【発明の効果】

【0047】

本発明によれば、導電性微粒子の銀層における銀の純度を一定の範囲にすることにより、導電性微粒子を用いて回路基板等を圧着した場合に接続抵抗を低減することができる。本発明によれば、導通不良防止とともに接続抵抗の低減化が可能な導電性微粒子、該導電性微粒子の製造方法、及び、該導電性微粒子の製造に用いられる無電解銀メッキ液を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0048】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定

50

されるものではない。

【0049】

(実施例1)

(1) 無電解ニッケルメッキ

平均粒子径が5 μm、CV値が5%のジビニルベンゼン重合体樹脂粒子(積水化学工業社製、「ミクロパールSP-205」)10gを、エッチングし水洗した後、パラジウム触媒を8重量%含有するパラジウム触媒化液100mL中に添加し攪拌した。その後、濾取し、水洗した。更にpH6に調整された0.5重量%のジメチルアミンボラン液に添加し、パラジウムにより活性化された樹脂粒子を得た。

得られたパラジウムにより活性化された樹脂粒子に蒸留水500mLを加え、十分に分散させて懸濁液とした。この懸濁液を攪拌しながら、硫酸ニッケル6水和物50g/L、次亜リン酸ナトリウム1水和物20g/L、クエン酸50g/LからなるpHを7.5に調整した無電解ニッケルメッキ液を徐々に添加し、無電解ニッケルメッキを行った。この際、無電解ニッケルメッキ中の粒子を定期的にサンプリングしてニッケルを主成分とする被膜の厚さを測定し、厚さが0.1 μmになった時点で無電解ニッケルメッキ液の添加を止め、濾取し、水洗し、アルコール置換した後、真空乾燥し、ニッケルメッキ被膜が形成された粒子を得た。なお、ニッケルを主成分とする被膜の厚さ t_{Ni} は下記式により計算した。

$$t_{Ni} (\mu m) = (p \times W_{Ni} \times D) / \{6 \times N_i \times (100 - W_{Ni})\}$$

(但し、 p は樹脂粒子の比重、 N_i はニッケルを主成分とする被膜の比重、 W_{Ni} はニッケルメッキ被膜が形成された粒子中のニッケルの含有率(重量%)、 D は樹脂粒子の平均粒子径(μm))

【0050】

(2) 無電解銀メッキ

次に、銀塩として硝酸銀4.25gを純水1180mLに室温で溶解した溶液に、還元剤としてベンズイミダゾール15gを加えて溶解し、当初生成した沈殿が完全に溶解したのを確認した後、錯化剤としてコハク酸イミド25g、クエン酸1水和物3.5gを溶解し、その後、結晶調整剤としてグリオキシル酸10gを投入し完全溶解させ無電解銀メッキ液を調製した。

次に、得られたニッケルメッキ被膜が形成された粒子を無電解銀メッキ液に投入し、この溶液を攪拌しながら加熱して温度を70℃に保った。その後、ブフナー漏斗で濾別して粒子を分離し、分離した粒子に純水約1000mLを振り掛け洗浄した。その後、アルコール置換を行い、真空乾燥機で80℃2時間乾燥し、導電性微粒子を得た。得られた導電性微粒子の銀層の拡大画像を図5に示した。

【0051】

(実施例2)

実施例1と同様にして、無電解ニッケルメッキを行い、ニッケルメッキ被膜が形成された粒子を得た。

次に、銀塩として硝酸銀4.25gを純水1180mLに室温で溶解した溶液に、還元剤としてベンズイミダゾール15gを加えて溶解し、当初生成した沈殿が完全に溶解したのを確認した後、錯化剤としてアンモニア25g、クエン酸1水和物15gを溶解し、その後、結晶調整剤としてグリオキシル酸10gを投入し完全溶解させ無電解銀メッキ液を調製した。

次に、得られたニッケルメッキ被膜が形成された粒子を無電解銀メッキ液に投入し、この溶液を攪拌しながら加熱して温度を50℃に保った。その後、ブフナー漏斗で濾別して粒子を分離し、分離した粒子に純水約1000mLを振り掛け洗浄した。その後、アルコール置換を行い、真空乾燥機で80℃2時間乾燥し、導電性微粒子を得た。

【0052】

(比較例1)

実施例1と同様にして、無電解ニッケルメッキを行い、ニッケルメッキ被膜が形成された

粒子を得た。

得られたニッケルメッキ被膜が形成された粒子をパラジウム触媒 8 重量%含有するパラジウム触媒化液 100 mL 中に添加し攪拌した。その後、濾取し、水洗した。更に pH 6 に調整された 0.5 重量%のジメチルアミンボラン液に添加し、パラジウムにより活性化されたニッケルメッキ被膜が形成された粒子を得た。

得られたパラジウムにより活性化されたニッケルメッキ被膜が形成された粒子に蒸留水 500 mL を加え、十分に分散させて懸濁液とした。この懸濁液を攪拌しながら、硫酸銅 5 水和物 50 g/L、ホルムアルデヒド 20 g/L、EDTA 50 g/L からなる pH を 11 に調整した無電解銅メッキ液を徐々に添加し、無電解銅メッキを行った。この際、無電解銅メッキ中の粒子を経時的にサンプリングして銅を主成分とする被膜の厚さを測定し、厚さが 0.1 μm になった時点で無電解銅メッキ液の添加を止め、濾取し、水洗し、アルコール置換した後、真空乾燥し、銅メッキ被膜が形成された粒子を得た。

得られた銅メッキ被膜が形成された粒子を、純水 400 mL、シアン化銀 10 g、アンモニア 100 mL、クエン酸 1 水和物 10 g からなる pH 7 に調整した溶液に投入し、60 で 20 分置換銀メッキ反応をさせることにより、銀メッキ被膜が形成された粒子を得た。その後、ブフナー漏斗で濾別して粒子を分離し、分離した粒子に純水約 1000 mL を振り掛け洗浄した。その後、アルコール置換を行い、真空乾燥機で 80 2 時間乾燥し、導電性微粒子を得た。得られた導電性微粒子の銀層の拡大画像を図 6 に示した。

【0053】

(比較例 2)

平均粒径約 10 μm の球状酸化珪素粉末 (シリカエース US-10、三菱レイヨン社製) 30 g を秤量し、アミノアルキルシランカップリング剤 (商品名 KBE903、信越化学工業社製) 0.3 g を溶解した水溶液 120 cm^3 に添加し、室温で 10 分間攪拌した。ここへ、濃塩酸 30 cm^3 、及び、塩化パラジウム (PdCl_2) 0.09 mol/dm^3 、塩化スズ (SnCl_2) 2.6 mol/dm^3 、塩化水素 3.5 mol/dm^3 を含む水溶液 0.15 cm^3 を加え、さらに 10 分間攪拌を続けた。この混合物から粉末成分をブフナー漏斗で濾別し、濾別した粉末に濃度 1 mol/dm^3 の希塩酸 150 cm^3 を振り掛け洗浄した後、さらに水 100 cm^3 で洗浄し、触媒が付着した酸化珪素粉末を得た。

得られた触媒付着酸化珪素粉末を、水 135 cm^3 に加えて攪拌分散し、スラリーとした。これとは別に、5 L ビーカーに無電解ニッケルメッキ液濃縮液 (シューマー S-680、日本カニゼン社製) 850 cm^3 、純水 3.96 dm^3 を加えて混合し、温度を 43 に調整してメッキ浴とした。このメッキ浴を攪拌した状態で、先に調製したスラリーを添加した。攪拌を続け、温度を保ったまま 40 分間反応させた。反応後、ブフナー漏斗でニッケル-リンメッキ層が形成された粉末を濾別し、水約 1 dm^3 を振り掛け洗浄した後、粉末をかき集め、再び水 105 cm^3 を加えて攪拌分散し、スラリーとした。

銀メッキ硝酸銀 4.59 g を純水 1.33 dm^3 に室温で溶解した溶液に、コハク酸イミド 6.69 g を加えて溶解した。別に、ホスフィン酸ナトリウム 2.86 g を純水 50 cm^3 に溶解した液を用意した。上記硝酸銀溶液を攪拌しながら加熱して 46 に保った。ここへ、先に得られたスラリーを注ぎ、均一化したところで、直ちにホスフィン酸ナトリウム溶液を少しずつ加えた。さらに温度を保ちながら 30 分間攪拌し続けた。その後、ブフナー漏斗で濾別して粉末を分離し、分離した粉末に純水約 1 dm^3 を振り掛け洗浄した。洗浄後、粉末をかき集めてシャーレにとり、庫内温度 40 の真空乾燥機で 2 時間乾燥し、導電性微粒子を得た。

【0054】

< 評価 >

実施例 1 ~ 2、及び、比較例 1 ~ 2 で得られた導電性微粒子について以下の評価を行った。結果を表 1、2 に示した。

【0055】

(1) 銀層の密着性測定

フォーカスイオンビーム（FIB）を用いて、導電性微粒子を切断して断面を切り出し、得られた断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより、下地層と銀層との界面の観察を行い、また、銀層に有するピンホールの有無を調べることにより、下地層と銀層との密着性を評価した。

【0056】

（2）導電性微粒子の抵抗値測定

微小圧縮試験機（「DUH-200」、島津製作所社製）を、抵抗値が測定できるようにして用い、導電性微粒子を圧縮しながら通電を行い、抵抗を測定することにより、導電性微粒子の抵抗値を測定した。

【0057】

（3）銀層の構成成分の測定

エネルギー分散型エックス線分光装置（EDX）を用いて、導電性微粒子を切断して断面を切り出し、得られた断面をEDXにて元素マッピングを行い解析処理することによって、銀層を構成する構成成分に占める各組成元素を同定し組成割合を求めた。

【0058】

【表1】

	銀層の密着性		導電性微粒子の抵抗値(Ω) 10%圧縮時	メッキ被膜の構成
	下地層と銀層との界面状態	ピンホールの有無		
実施例1	合金層無し	無し	0.86	ニッケル／銀
実施例2	合金層無し	無し	0.98	ニッケル／銀
比較例1	合金層有り	有り	2.5	ニッケル／銅／銀
比較例2	合金層有り	無し	1.1	ニッケル／銀

【表2】

	銀層における組成割合		
	ニッケル元素	リン元素	銀元素
実施例1	2.8重量%	1.5重量%	95.7重量%
比較例2	12.2重量%	4.7重量%	83.1重量%

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明によれば、導通不良防止とともに接続抵抗の低減化が可能な導電性微粒子、該導電性微粒子の製造方法、及び、該導電性微粒子の製造に用いられる無電解銀メッキ液を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】実施例1で得られた導電性微粒子のTEM画像である。

【図2】比較例2で得られた導電性微粒子のTEM画像である。

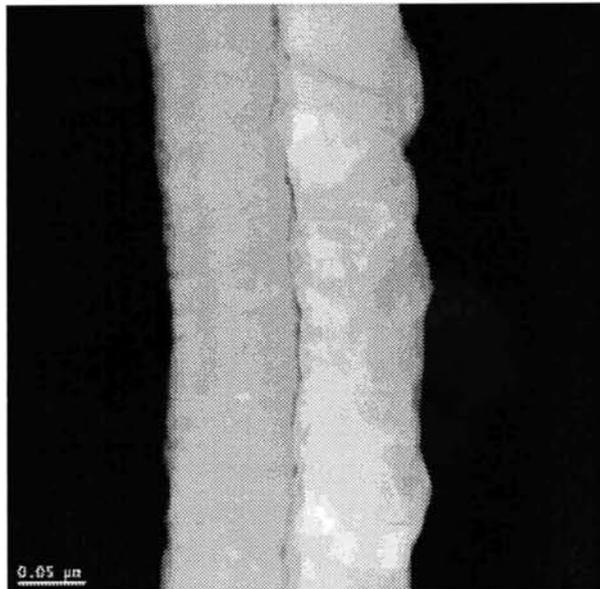
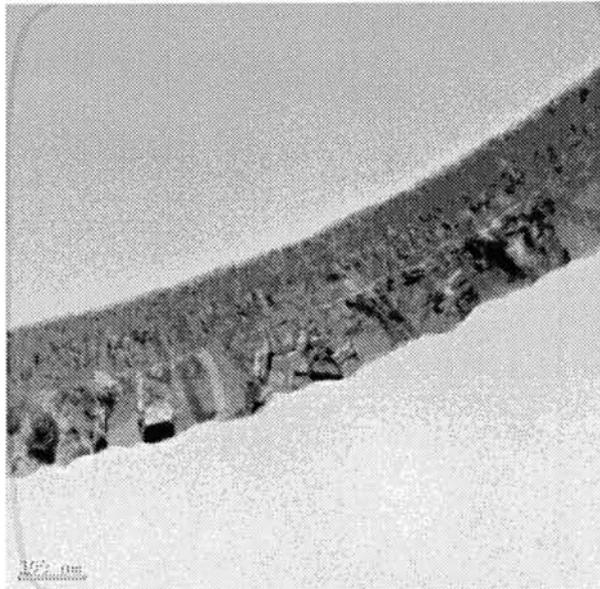
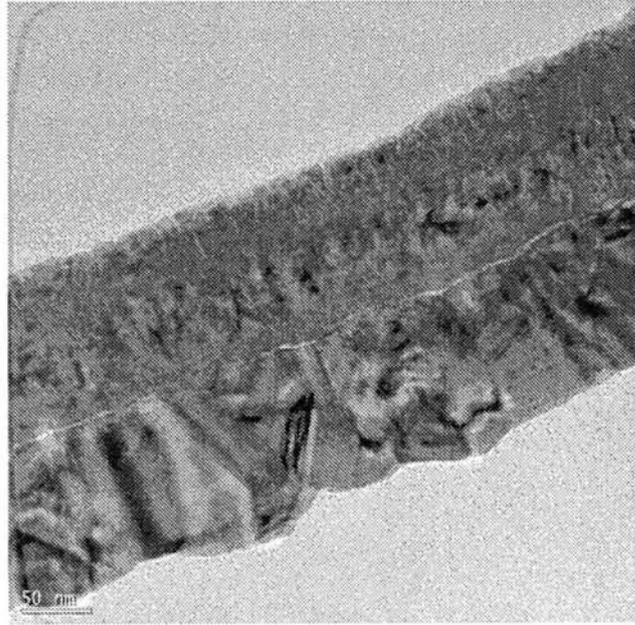
【図3】実施例1で得られた導電性微粒子のEDX元素分析の画像である。

【図4】比較例2で得られた導電性微粒子のEDX元素分析の画像である。

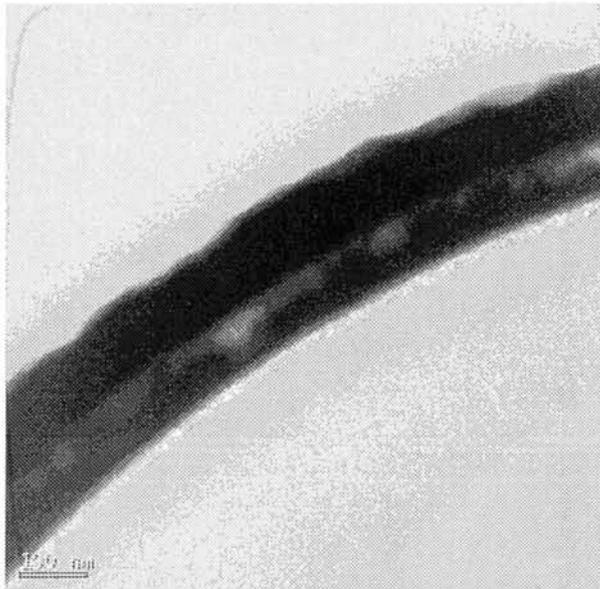
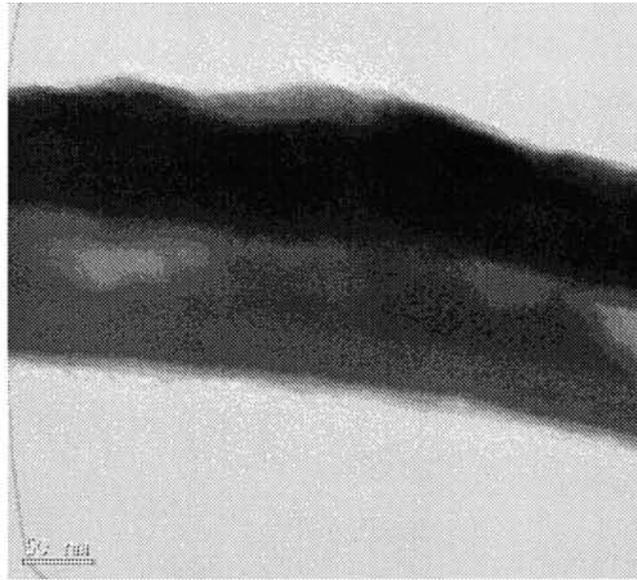
【図5】実施例1で得られた導電性微粒子の銀層の拡大画像である。

【図6】比較例2で得られた導電性微粒子の銀層の拡大画像である。

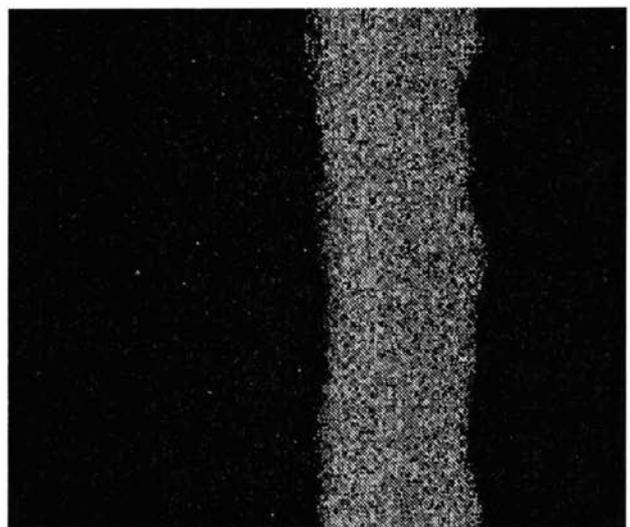
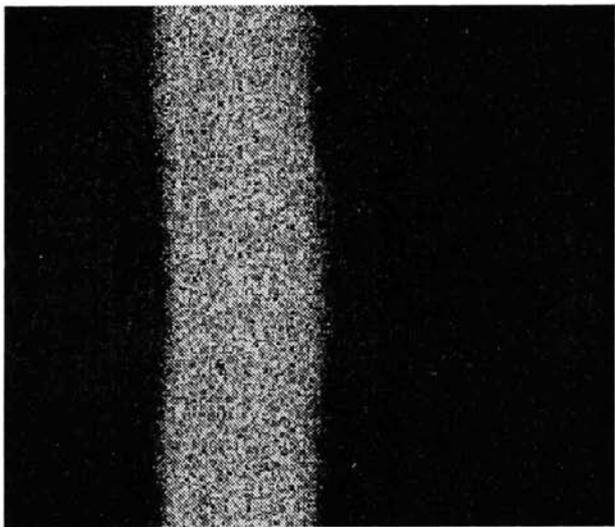
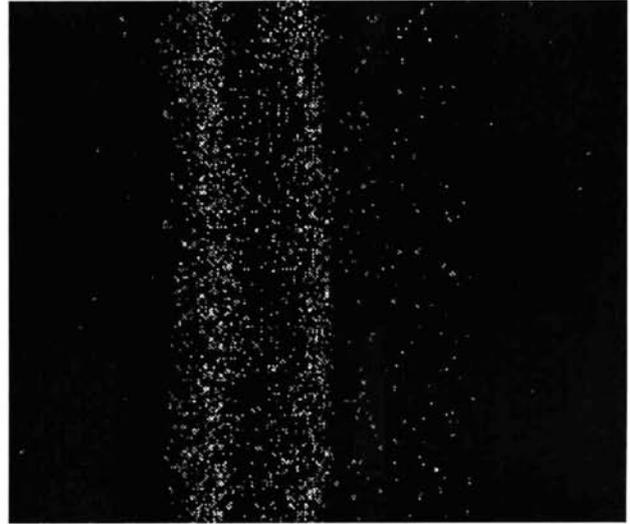
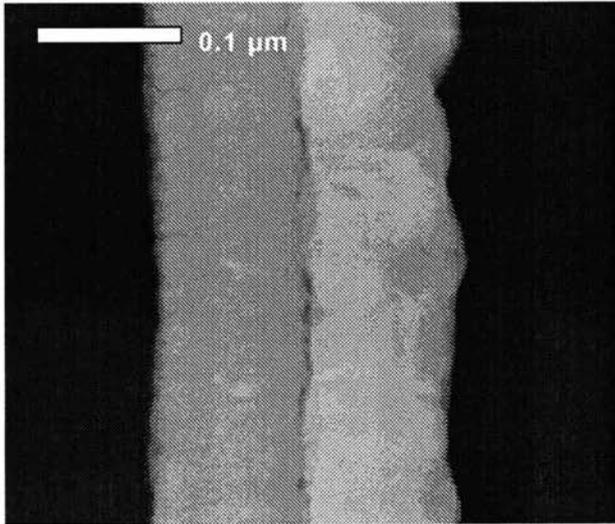
【 図 1 】



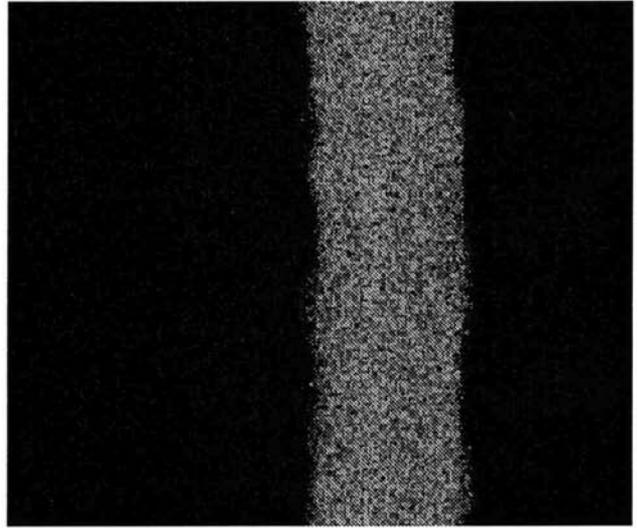
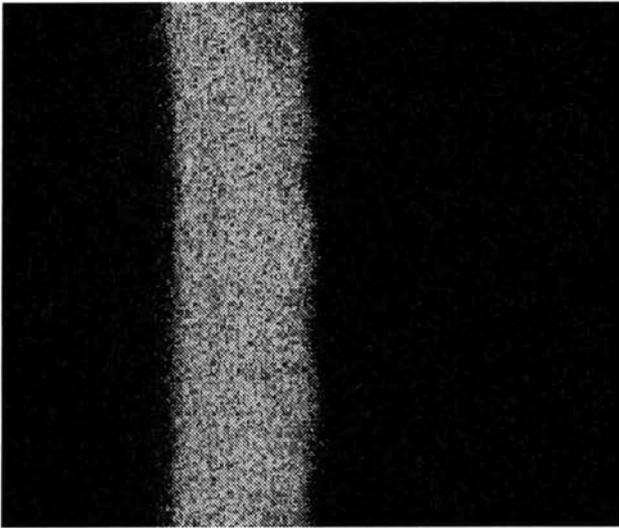
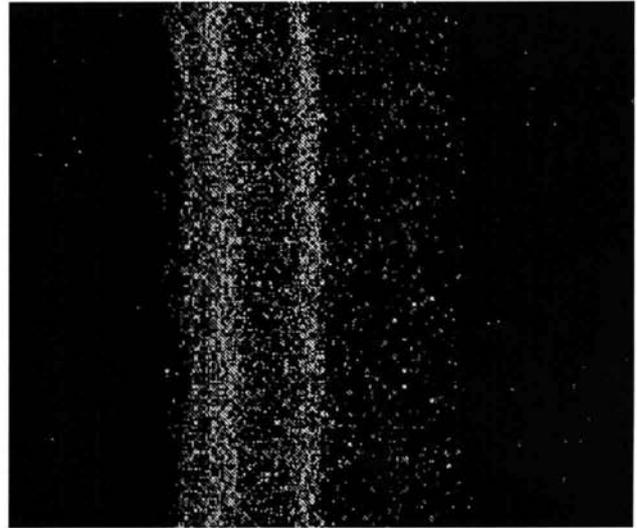
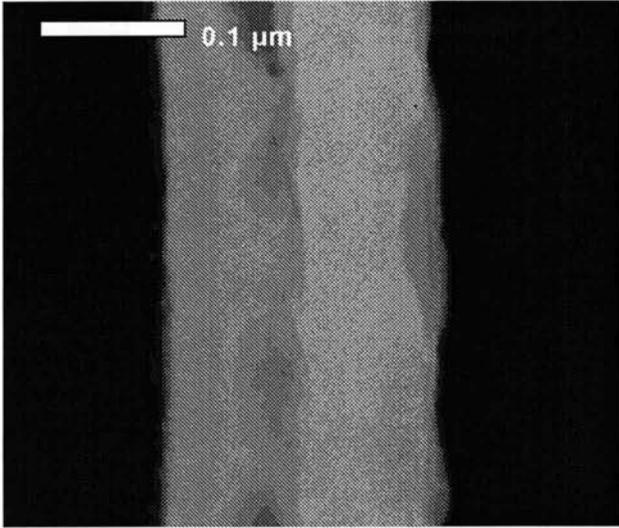
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/014440
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01B5/00 (2006.01), C23C18/52 (2006.01), C23C18/31 (2006.01)		
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) H01B5/00 (2006.01), C23C18/52 (2006.01), C23C18/31 (2006.01)		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JOIS)		
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 2002-266079 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Full text (Family: none)	1 2-4 5
Y	Hidemi NAWAFUNE · Keiko SHIROGUCHI · Shozo MIZUMOTO · Yasuhito KOFUNE · Keigo OBATA, "Imidazole o Kanganzai tosuru Neutral Succinimide Compley Bath kara no Mudenkai Nickel-Phosphorus Alloy Mekki Sozai eno Mudenkai Gin Mekki", The Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.52, No.11, pages 768 to 772	2-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 02 December, 2005 (02.12.05)	Date of mailing of the international search report 13 December, 2005 (13.12.05)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014440

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Keiko SHIROGUCHI · Hidemi NAWAFUNE · Shozo MIZUMOTO · Yasuhito KOFUNE · Takao TAKEUCHI, "Nickel Oyobi Do Sozaijo eno Non-Cyanide Chusei Mudenkai Gin Mekki", MES2000(Dai 10 Kai Micro Electronics Symposium), 2000 Nen 11 Gatsu, pages 147 to 150	2-4
X	Hidemi NAWAFUNE · Keiko SHIROGUCHI · Shozo	5
Y	MIZUMOTO · Yasuhito KOHASHI · Keigo OBATA, "Direct Electroless Silver Plating on Copper Metal from Succinimide Complex Bath Using Imidazole as the Reducing Agent", The Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.52, No.10, 2001, pages 702 to 707	4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/014440									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01B5/00 (2006.01), C23C18/52 (2006.01), C23C18/31 (2006.01)											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01B5/00 (2006.01), C23C18/52 (2006.01), C23C18/31 (2006.01)											
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>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005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) JSTPlus(JOIS)											
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 請求の範囲の番号									
X Y A Y	JP 2002-266079 A (信越化学工業株式会社) 2002.09.18, 全文 (ファミリーなし) 縄舟秀美・城口慶子・水本省三・小橋康人・小幡恵吾, "イミダゾールを還元剤とする中性コハク酸イミド錯体浴からの無電解ニッケル-リン合金めっき素材への無電解銀めっき", 表面技術, Vol.52, No.11, 2001, p.768-772	1 2-4 5 2-4									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 02.12.2005		国際調査報告の発送日 13.12.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3477									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/014440

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 請求の範囲の番号
Y	城口慶子・縄舟秀美・水本省三・小橋康人・武内孝夫 “ニッケルおよび銅素材上への非シアン系中性無電解銀めっき”, MES2000(第10回マイクロエレクトロニクスシンポジウム)2000年11月, p.147-150	2-4
X Y	Hidemi NAWAFUNE・Keiko SHIROGUCHI・Shozo MIZUMOTO・Yasuhito KOHASHI・Keigo OBATA “Direct Electroless Silver Plating on Copper Metal from Succinimide Complex Bath Using Imidazole as the Reducing Agent”, 表面技術, Vol.52, No.10, 2001, p.702-707	5 4

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。