

明 細 書

発明の名称：異方導電性シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば回路装置の被検査電極と電氣的に接続して被検査電極の導通検査を行うために用いられる異方導電性シートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、半導体パッケージや高周波部品等の配線の正常な導通を確認するために、コンタクトプローブと称する電気コネクタが使用されている。近年、上記配線の狭ピッチ化および配線自体の細線化に伴い、コンタクトプローブの小型化が図られている。しかし、コンタクトプローブは、バネ、金属細管などを含む精密機械部品であり、その小型化には限界がある。このため、コンタクトプローブに代替可能な電気コネクタとして、異方導電性シートが用いられている。

[0003] このような異方導電性シートとしては、弾性絶縁部材から構成されるシート状部材の平面と平行に一方向に揃えて複数の金属線を配置したコアシートを積層し、金属線の長さ方向と略直交する方向から切断することにより作製された異方導電性シートが知られている（例えば、特許文献1参照）。また、絶縁性高分子弾性体のシートの厚み方向に伸びる複数の貫通孔を設け、該貫通孔内に導電性材料が含有された弾性高分子物質を充填し、導電性材料を磁場の作用によって再配列させて製造された異方導電性シートも知られている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6026321号公報

特許文献2：特許第5018612号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1に記載の異方導電性シートでは、半導体パッケージや高周波部品等の配線の狭ピッチ化および配線自体の細線化に伴い、金属線も細線化する必要がある、また金属線も狭ピッチで配置する必要があるため、弾性絶縁部材から構成されるシート状部材に金属線を一定間隔で配置する際に、金属線が破断したり、隣接する金属線同士が接触してしまったりするという問題があった。

[0006] また、特許文献2に記載した異方導電性シートでは、半導体パッケージや高周波部品等の配線の狭ピッチ化および配線自体の細線化に伴い、導電性材料が含有された弾性高分子物質を充填する貫通孔の幅（径）が小さくなるため、導電性材料として粒径の揃った小さな導電粒子を用いる必要がある。その結果、導電粒子の凝集物が発生し易くなり、より貫通孔に導電性材料を充填することが困難になるという問題があった。また、導電粒子に磁場を作用させて再配列させる必要がある、異方導電性シートの製造に手間がかかるという問題があった。

[0007] そこで、本願発明は、配線が狭ピッチ化され、配線自体も細線化した半導体パッケージや高周波部品の検査に用いることができ、容易に製造することができる異方導電性シートの製造方法および異方導電性シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 以上の課題を解決するため、本発明に係る異方導電性シートの製造方法は、（A）有機溶媒に分散された導電性充填材と（B）バインダー樹脂とを含む導電性充填材含有組成物をシート状体に成形する成形工程と、前記シート状体の一面を加熱することにより前記シート状体の他面から前記有機溶媒を揮発させる有機溶媒揮発工程とを含むことを特徴とする。

[0009] 上記異方導電性シートの製造方法は、前記導電性充填材は、ラマンスペクトルによるG/Dバンド比が1.0以上であり、且つ平均長さが1.0 μm 以上のカーボンナノチューブであることが好ましい。

[0010] 上記異方導電性シートの製造方法は、前記（B）バインダー樹脂がエポキ

シ樹脂であり、前記（Ａ）有機溶媒に分散された導電性充填材が有機溶媒に分散されたカーボンナノチューブであり、前記導電性充填材含有組成物は、前記有機溶媒に分散されたカーボンナノチューブ、前記エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤を含み、前記カーボンナノチューブの含有量が前記導電性充填材含有組成物に含まれる全固形成分に対して０．１～１５質量％であることが好ましい。

[0011] 上記異方導電性シートの製造方法は、前記異方導電性シートの厚み方向の抵抗値が２．０Ω以下であることが好ましい。

[0012] 上記異方導電性シートの製造方法は、前記異方導電性シートの厚みが１～５００μmであることが好ましい。

[0013] 以上の課題を解決するため、本発明に係る異方導電性シートは、（Ａ）導電性充填材と（Ｂ）バインダー樹脂とを含み、厚み方向の抵抗値が２．０Ω以下であり、面方向の抵抗値が２．５Ω以上であることを特徴とする。

[0014] 上記異方導電性シートは、前記（Ａ）導電性充填材が、ラマンスペクトルによるG／Dバンド比が１．０以上であり、且つ平均長さが１．０μm以上のカーボンナノチューブであることが好ましい。

[0015] 上記異方導電性シートは、前記カーボンナノチューブの含有量が前記異方導電性シートに含まれる全固形成分に対して０．１～１５質量％であることが好ましい。

[0016] 上記異方導電性シートは、前記（Ｂ）バインダー樹脂はエポキシ樹脂であることが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、配線が狭ピッチ化され、配線自体も細線化した半導体パッケージや高周波部品の検査に用いることができ、容易に製造することができる異方導電性シートの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施形態に係る異方導電性シートの使用方法を模式的に説明する断面図である。

[図2]実施例及び比較例に係るパッケージ検査試験の方法を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本実施の形態に係る異方導電性シート1の製造方法について説明する。本実施の形態に係る異方導電性シート1の製造方法は、(A)有機溶媒に分散された導電性充填材と(B)バインダー樹脂とを含む導電性充填材含有組成物を板上に流してシート状に成形する組成物流し込み工程と、板を加熱することにより有機溶媒を揮発させる有機溶媒揮発工程とを含む。さらに、必要に応じて、有機溶媒揮発工程の後にバインダー樹脂を硬化させる硬化工程を有するとよい。以下、詳細に説明する。

[0020] <準備工程>

まず、導電性充填材含有組成物を調整する。導電性充填材含有組成物は、少なくとも(A)有機溶媒に分散された導電性充填材と(B)バインダー樹脂とを含んで構成される。以下、各材料について説明する。

[0021] [(A)有機溶媒に分散された導電性充填材]

導電性充填材としては、本発明の効果を損なわない限り特に制限はないが、例えば、単体もしくは2種以上混合された金属粒子あるいは金属フィラー、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンフィラー、無機あるいは有機材料を導電性物質で被覆してなる被覆粒子あるいは被覆フィラー、もしくはこれらを複数種混合したものなどを挙げることができる。特に、カーボンナノチューブを用いることが好ましい。

[0022] カーボンナノチューブとしては、公知のカーボンナノチューブを使用することができ、特に限定されないが、グラファイトの1枚面を1層に巻いた単層カーボンナノチューブ、多層に巻いた多層カーボンナノチューブ等が用いられ得る。また、単層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブを組み合わせ用いてもよい。本発明では、導電性や機械的特性の観点から、特に、(i)直径(繊維径)が小さくアスペクト比が大きい長尺の単層カーボンナノチューブを単独で使用するか、又は、(i i)単層カーボンナ

ノチューブと多層カーボンナノチューブとの混合物を使用することが好ましい。更に、各カーボンナノチューブの形状（平均長さや繊維径、アスペクト比）も特に限定されず、導電体に要求される導電性や柔軟性、耐久性等を総合的に判断して適宜選択すればよい。

[0023] (i) 直径が小さくアスペクト比が大きい長尺の単層カーボンナノチューブを単独で使用する場合、単層カーボンナノチューブの平均長さの下限値は、導電性をより向上させる点から1.0 μm が好ましく、5.0 μm がより好ましく、10 μm が特に好ましい。一方で、単層カーボンナノチューブの平均長さの上限値は、成形物、もしくはフィルムにした際の表面外観の悪化を防止する点から200 μm が好ましく、150 μm がより好ましく、100 μm が特に好ましい。単層カーボンナノチューブの直径の下限値は、熱硬化性樹脂と有機溶媒に分散される際の凝集を抑制する点から、0.5 nmであることが好ましく、1.0 nmであることが特に好ましい。一方で、単層カーボンナノチューブの直径の上限値は、ナノ効果による機械的特性の向上の点から15 nmであることが好ましく、10 nmであることが特に好ましい。

[0024] また、上記単層カーボンナノチューブのアスペクト比は、100以上であることが好ましく、1000以上であることがより好ましく、10000以上であることが更に好ましく、30000以上であることが特に好ましい。長尺のカーボンナノチューブを用いた場合、短尺のカーボンナノチューブを用いた場合に比べて、少ない電気接点数で導電性が確保されるとともに、1本のカーボンナノチューブにおける他のカーボンナノチューブとの電気接点数が多くなるためより高次元な電氣的ネットワークを形成することができ、異方導電性シート1が変形しても導電パスが切断されにくくなるからである。

[0025] 上記単層カーボンナノチューブは、炭素純度が99重量%以上であることが好ましい。不純物を多量に含有するカーボンナノチューブを用いた場合、異方導電性シート1の導電性が低下することがあるからである。

[0026] (i i) 単層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブとの混合物を使用する場合、単層カーボンナノチューブを単独で使用した場合に比べて、体積抵抗率をより低く抑えることができる。単層カーボンナノチューブとしては、上述した長尺の単層カーボンナノチューブが好ましい。一方、多層カーボンナノチューブは、2層カーボンナノチューブ(DWNT)であっても良いし、3層以上の多層カーボンナノチューブ(MWNT)であってもよい(本明細書では、両者を合わせて単に多層カーボンナノチューブと称する。)。

[0027] 上記多層カーボンナノチューブの繊維径は、5～15 nmが好ましい。上記繊維径が5 nm未満では、多層カーボンナノチューブの分散が悪くなり、その結果導電パスが広がらず、導電性が不十分になることがあり、一方、15 nmを超えると、同じ重量でもカーボンナノチューブの本数が少なくなり、導電性が不十分になることがある。また、上記多層カーボンナノチューブのアスペクト比は、50～2000が好ましい。

[0028] 上記単層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブとの混合物において、上記単層カーボンナノチューブと上記多層カーボンナノチューブとの合計量に対する、上記単層カーボンナノチューブの含有量は、20～70質量%が好ましい。上記単層カーボンナノチューブの含有量が20質量%未満では、異方導電性シート1が変形した際に体積抵抗率が大きく変動してしまうことがあり、一方、上記単層カーボンナノチューブの含有量が70質量%を超えると、体積抵抗率を小さくする効果を十分に享受することができないことがある。上記単層カーボンナノチューブの含有量は、30～70質量%がより好ましい。

[0029] カーボンナノチューブは、ラマンスペクトルによるG/Dバンド比が1.0以上であることが好ましい。ラマンスペクトルにおいて1590 cm⁻¹付近に見られるラマンシフトは、グラファイト由来のGバンドと呼ばれ、1350 cm⁻¹付近に見られるラマンシフトはアモルファスカーボンやグラファイトの欠陥に由来のDバンドと呼ばれる。すなわち、GバンドとDバンドのピー

ク高さの比であるG/D比が高いカーボンナノチューブほど、直線性および結晶化度が高く、高品質である。また固体のラマン分光分析法は、サンプリングによって測定値がばらつくことがある。そこで少なくとも3カ所、異なる場所をラマン分光分析し、その相加平均をとるものとする。

[0030] カーボンナノチューブは、BET比表面積が $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。BET比表面積が $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、導電路4の電気伝導性、熱伝導性および強度を十分に高めることができる。なお、本発明において、「BET比表面積」とは、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

[0031] カーボンナノチューブは、有機溶媒に分散させておく。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メトキシエトキシエタノール、ブトキシエタノール、ブチルカルビトール、ヘキシルオキシエタノール、オクタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、クロロホルム等の脂肪族ハロゲン系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等の非プロトン性の極性溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン、テトラメチルベンゼン、アニソール、チオアニソール、フルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ピリジン、キノリン等の芳香族系溶媒、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン系溶媒、ジエチルエーテル、THF (テトラヒドロフラン)、t-ブチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン、ジグライム等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジアセトキシプロパン等のエステル溶媒、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート等が挙げられる。有機溶媒は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用する。

ることができる。

[0032] カーボンナノチューブと有機溶媒との混合は、特に限定されないが、例えば、ホモジナイザー、薄膜旋回、ジョークラッシャー、自動乳鉢、超遠心粉碎、ジェットミル、カッティングミル、ディスクミル、ボールミル、自転公転攪拌、超音波分散などの方法を実施できる装置を用いて行うことができる。これらの混合方法の中でも、バンドル径の制御が容易になるという観点、およびカーボンナノチューブに欠陥が生じることを少なくできるという観点から、混合をホモジナイザー、ジェットミルによって行うことが好ましく、ホモジナイザーを用いることがより好ましい。また、必要に応じて、これらの方法を2つ以上組み合わせてもよい。

[0033] カーボンナノチューブの含有量は、有機溶媒に対して0.001～50質量%であることが好ましく、0.01～25質量%であることがより好ましく、0.01～10質量%であることがさらに好ましい。この範囲にあることで、異方導電性シート1中におけるカーボンナノチューブの分散性および配向性が向上する。

[0034] [(B) バインダー樹脂]

バインダー樹脂としては、熱硬化性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、放射線硬化型樹脂を用いることも好ましい。

[0035] 熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂の他、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂は、単独で又は2種以上併用して用いることができる。熱硬化性樹脂としては、特にエポキシ樹脂が好適である。

[0036] エポキシ樹脂としては、特に限定は無く、例えば、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S型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ

樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオンレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等の二官能エポキシ樹脂や多官能エポキシ樹脂、又はヒダントイン型エポキシ樹脂、トリスグリシジルイソシアヌレート型エポキシ樹脂若しくはグリシジルアミン型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂を用いることができる。

[0037] 熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合には、エポキシ樹脂硬化剤を用いることができる。アミン類、酸無水物類、多価フェノール類等の公知の硬化剤を用いることができるが、好ましくは常温以上の所定の温度で硬化性を発揮し、しかも速硬化性を発揮する潜在性硬化剤である。潜在性硬化剤には、ジシアンジアミド、イミダゾール類、ヒドラジド類、三弗化ホウ素－アミン錯体、アミンイミド、ポリアミン塩及びこれらの変性物、更にマイクロカプセル型のものも使用可能である。これらは、単独あるいは2種以上混ぜて使用できる。エポキシ樹脂硬化剤の使用量は、通常、エポキシ樹脂に対して0.5～50質量%の範囲である。

[0038] 熱可塑性樹脂としては、例えば、天然ゴム、ブチルゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体、ポリブタジエン樹脂、ポリカーボネート樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、6－ナイロンや6, 6－ナイロン等のポリアミド樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂、PET（ポリエチレンテレフタレート）やPBT（ポリブチレンテレフタレート）等の飽和ポリエステル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、又はフッ素樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂は単独で又は2種以上を併用して用いることができる。これらの熱可塑性樹脂のうち、イオン性不純物が少なく応力緩和性に優れる点でアクリル樹脂が好ましい。また、可とう性と強度を両立して高靱性である点でフェノキシ樹脂が好ましい。

[0039] アクリル樹脂としては、特に限定されるものではなく、炭素数30以下（

好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数6～10、特に好ましくは炭素数8又は9)の直鎖若しくは分岐のアルキル基を有するアクリル酸又はメタクリル酸のエステルの1種又は2種以上を成分とする重合体等が挙げられる。すなわち、本発明では、アクリル樹脂とは、メタクリル樹脂も含む広義の意味である。前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基(ラウリル基)、トリデシル基、テトラデシル基、ステアリル基、オクタデシル基等が挙げられる。

[0040] また、アクリル樹脂を形成するための他のモノマー(アルキル基の炭素数が30以下のアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル以外のモノマー)としては、特に限定されるものではなく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸若しくはクロトン酸等の様なカルボキシル基含有モノマー、無水マレイン酸若しくは無水イタコン酸等の様な酸無水物モノマー、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル若しくは(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)-メチルアクリレート等の様なヒドロキシル基含有モノマー、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート若しくは(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸等の様なスルホン酸基含有モノマー、又は2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート等の様な燐酸基含有モノマーなどが挙げられる。尚、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及び/又はメタクリル酸

をいい、本発明の（メタ）とは全て同様の意味である。

[0041] 放射線硬化型樹脂としては、放射線硬化性のモノマー成分や放射線硬化性のオリゴマー成分を配合した添加型の放射線硬化型樹脂を例示できるが、その中でもアクリル系放射線硬化型樹脂が好ましい。

[0042] アクリル系放射線硬化型樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、s-ブチルエステル、t-ブチルエステル、ペンチルエステル、イソペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、イソオクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル、イソデシルエステル、ウンデシルエステル、ドデシルエステル、トリデシルエステル、テトラデシルエステル、ヘキサデシルエステル、オクタデシルエステル、エイコシルエステル等のアルキル基の炭素数1～30、特に炭素数4～18の直鎖状又は分岐鎖状のアルキルエステル等）及び（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル（例えば、シクロペンチルエステル、シクロヘキシルエステル等）の1種又は2種以上を単量体成分として用いたアクリル系ポリマー等が挙げられる。尚、（メタ）アクリル酸エステルとはアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルをいい、本発明の（メタ）とは全て同様の意味である。

[0043] アクリル系放射線硬化型樹脂は、凝集力、耐熱性等の改質を目的として、必要に応じ、前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル又はシクロアルキルエステルと共重合可能な他のモノマー成分に対応する単位を含んでもよい。この様なモノマー成分として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等のカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物モノマー；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリ

ル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有モノマー；スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート等のリン酸基含有モノマー；アクリルアミド、アクリロニトリル等が挙げられる。これら共重合可能なモノマー成分は、1種又は2種以上使用できる。これら共重合可能なモノマーの使用量は、全モノマー成分の40重量%以下が好ましい。

[0044] 更に、アクリル系放射線硬化型樹脂は、架橋されるため、多官能性モノマー等も必要に応じて共重合用モノマー成分として含むことができる。このような多官能性モノマーとして、例えば、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能性モノマーも1種又は2種以上用いることができる。多官能性モノマーの使用量は、全モノマー成分の30質量%以下が好ましい。

[0045] アクリル系放射線硬化型樹脂には、紫外線等により硬化させる場合には光重合開始剤を含有させることが好ましい。

[0046] [その他の成分]

導電性充填材含有組成物は、分散剤を含むことが好ましい。分散剤として

は、カーボンナノチューブを分散させる機能を有しているものであれば特に限定されるものではないが、シランカップリング剤が好適に用いられる。また、カーボンナノチューブに吸着する官能基（例えば、アルキル基、ピレン、アントラセン、ターフェニレン、ポルフィリンなどの芳香族基、コレステロールなどの脂環基など）と、カーボンナノチューブの凝集を抑制する立体反発基（直鎖、分岐のアルキル基、ポリアクリル酸エステルなどのポリマー由来の基など）、静電反発基（例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などの塩、アンモニウム基など）と、を有するものも使用可能であるが、中でも界面活性剤を用いることが好ましい。

[0047] シランカップリング剤は、加水分解性シリル基又はシラノール基と官能基とを有する化合物であれば特に制限されない。シランカップリング剤が有する加水分解性シリル基としては、例えば、アルコキシシリル基が挙げられる。アルコキシシリル基が有するアルコキシ基の炭素原子の数は1～5個とすることができる。1個のケイ素原子に結合するアルコキシ基の数は、2個又は3個であるのが好ましい。1個のケイ素原子に結合するアルコキシ基の数が2個以下である場合、ケイ素原子に結合できる炭化水素基は特に制限されない。例えば、アルキル基が挙げられる。

[0048] シランカップリング剤が有する官能基としては、例えば、エポキシ基、アミノ基、イミノ基（ $-NH-$ ）、ヒドロキシ基が挙げられる。なかでもエポキシ基が好ましい。加水分解性シリル基又はシラノール基と官能基とはヘテロ原子を有してもよい炭化水素基に結合することができる。ヘテロ原子、炭化水素基は上記と同義である。

[0049] シランカップリング剤は、エポキシシラン、アミノシランが好ましい。エポキシシランとしては例えば、グリシジルオキシアルキルトリアルコキシシラン、グリシジルオキシアルキルジアルコキシアルキルシランがより好ましく、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。アミノシランはアミノ基及び／又はイミノ基を有することができる。アミノシランはイミノ基を有するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。イミノ基

を有するアミノシランとしては、例えば、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

[0050] シランカップリング剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0051] 分散剤の含有量としては、カーボンナノチューブの重量に対して、0.1～100倍であることが好ましく、1～10倍であることがより好ましく、1～5倍であることが特に好ましい。

[0052] 上述した導電性充填材含有組成物の中でも、特に、有機溶媒に分散されたカーボンナノチューブ、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤を含み、導電性充填材含有組成物中の全固形成分に対してカーボンナノチューブの含有量が0.1～15質量%であることが好ましい。含有量が0.1質量%より少ないと、シートの厚み方向の抵抗値が大きくなり、含有が15質量%以上であるとシート脆弱性が強くなり、異方導電性シート取扱時のハンドリグ性が悪くなる。ここで、固形成分とは、導電性充填材含有組成物に含まれる有機溶媒などの揮発成分を除いた成分であり、カーボンナノチューブも含まれる。

[0053] 導電性充填材含有組成物には、必要に応じて他の添加剤を適宜に配合することができる。他の添加剤としては、例えば、その他の電気伝導性充填剤（フィラー）、難燃剤、イオントラップ剤の他、増粘剤、老化防止剤、酸化防止剤、界面活性剤などが挙げられる。

[0054] 異方導電性シート1は、半導体パッケージと検査用回路基板間に異方導電性シートを設けテスト実施する場合に両者の電氣的導通を取りやすくするため、厚み方向の抵抗値が2.0Ω以下、面方向の抵抗値が2.5Ω以上であることが好ましく、導電性充填材含有組成物は、乾燥、硬化後の異方導電性シート1の厚み方向の抵抗値が2.0Ω以下、面方向の抵抗値が2.5Ω以上となるように調整することが好ましい。また、異方導電性シート1は、カーボンナノチューブの含有量が異方導電性シート1に含まれる全固形成分に

対して0.1～1.5質量%であることであることが好ましい。

[0055] <組成物流し込み工程>

次に、導電性充填材含有組成物を板上に流してシート状に成形する組成物流し込み工程が実施される。組成物流し込み工程は、導電性充填材含有組成物を所望のシート状に成形できるものであれば限定されないが、板を用い、板と型枠に囲まれた空間に導電性充填材含有組成物を流し込む方法が好ましい。型枠は、板状部材の上面から底面にかけて貫通孔を設けて枠状に形成したものであってもよいし、4本の棒状部材を基材上に四方に堰を設けるように配置したものであってもよい。

[0056] 成形型の大きさは、異方導電性シート1の大きさに応じて決定される。異方導電性シート1の大きさは、検査対象となる回路装置2の大きさなどにより適宜変更でき、特に制約を受けるものではない。異方導電性シート1の大きさの厚みも、特に限定されるものではないが、好ましくは1～500 μm 、より好ましくは50～500 μm 、特に好ましくは150～300 μm である。シート厚みが当該範囲未満であると異方導電性シートに撓みが発生しやすくなり、半導体パッケージと検査用回路基板間に異方導電性シートを設けてテスト実施する場合に電氣的導通が取りにくくなる。一方、シート厚みが当該範囲以上の厚みとなると、導電性充填材間のコネクショントリが取りにくくなり、厚み方向の抵抗値が高くなる。

[0057] なお、本実施形態においては、導電性充填材含有組成物を板上に流してシート状に成形する組成物流し込み工程としたが、導電性充填材含有組成物をシート状体に成形する成形工程であればよく、組成物流し込み工程に限定はされない。ここで、シート状体とは面状に広がった形態を有し、面方向に1×1mm以上の大きさを有し、厚さが面方向の寸法の1/10以下であるものをいう。面方向の寸法は、シート状体に対し、外接する最小面積の長方形を描いたときの長方形の短辺の長さである。シート状体は面状に広がった形態が保持されていれば性状を問わず、液状であっても構わない。

[0058] <有機溶媒揮発工程>

次に、板を加熱することにより組成物流し込み工程により流し込まれた導電性充填材含有組成物中の有機溶媒を揮発させる有機溶媒揮発工程が実施される。有機溶媒揮発工程は、有機溶媒の種類に応じて加熱し、通常70～250℃で1～60分間、行う。導電性充填材含有組成物が流し込まれた板を加熱することにより導電性充填材含有組成物が厚み方向片側から加熱される。このとき、導電性充填材含有組成物の板側とは反対側は解放されているため、加熱された側から加熱されていない方に向けて有機溶媒が揮発する流れが生じる。この流れに沿って導電性充填材が移動し、導電性充填材含有組成物の厚み方向に配向する。なお、上述では、導電性充填材含有組成物が流し込まれた板を加熱するようにしたが、導電性充填材含有組成物のシート状体の一面を加熱し、シート状体の他面から有機溶媒を揮発させるようにすれば、どのような方法であってもよい。

[0059] <硬化工程>

次に、導電性充填材含有組成物にバインダー樹脂として熱硬化性樹脂を含む場合は、硬化剤及び硬化触媒の種類に応じて加熱して、導電性充填材含有組成物を硬化させて異方導電性シート1を形成させる。加熱は、通常70～250℃、例えば液状アミン系硬化剤として用いるエポキシ樹脂の場合は、50～150℃で1～60分間、行う。なお、導電性充填材含有組成物にバインダー樹脂として熱硬化性樹脂を含む場合、有機溶媒揮発工程および硬化工程を同時に実施することが好ましい。導電性充填材含有組成物にバインダー樹脂として放射線硬化型樹脂を含む場合は、有機溶媒揮発工程と紫外線硬化工程を同時に実施することが好ましい。この場合、通常200 mJ/cm²～1000 mJ/cm²、更に好ましくは400 mJ/cm²～750 mJ/cm²の放射線を照射して導電性充填材含有組成物を硬化させて異方導電性シート1を形成させる。

[0060] 以上のようにして、異方導電性シート1が得られる。本発明によれば、有機溶媒揮発工程で有機溶媒が揮発する流れによって導電性充填材が配向するため、磁場を作用させて再配列させる必要がなく、容易に製造することがで

きる。

[0061] 次に、本実施形態の異方導電性シート 1 の使用方法について、図 1 を参照しながら説明する。本発明の異方導電性シート 1 は、検査対象である回路装置 2 における被検査電極 3 の導通検査に用いられる。

[0062] 具体的には、図 1 に示すように、導通検査を行うためには検査用回路基板 4 が用いられる。検査用回路基板 4 の一例を示す。この検査用回路基板 4 の第一の面には、検査対象である回路装置 2 における被検査電極 3 に対応して多数の接続用電極 5 が設けられている。また検査用回路基板 4 の第二の面には、内部配線 6 を介して接続用電極 5 に電氣的に接続された多数の端子電極 7 が形成されている。そして、この検査用回路基板 4 の端子電極 7 は、適宜の手段によってテスター（図示省略）に電氣的に接続されている。

[0063] 検査用回路基板 4 の第一の面上には、本実施形態の異方導電性シート 1 が配置されており、異方導電性シート 1 上に、検査対象である回路装置 2 が、その被検査電極 3 が異方導電性シート 1 に接するように配置されている。この状態で加圧することにより、異方導電性シート 1 内で配向した導電性充填材を介して、検査対象である回路装置 2 の被検査電極 3 と検査用回路基板 4 の接続用電極 5 との間の電氣的接続が達成され、所要の検査が行われる。

[0064] 本実施形態による異方導電性シート 1 を使用することにより、検査対象である回路装置 2 の被検査電極 3 間のピッチが極めて小さく、かつ被検査電極 3 が微細で複雑なパターンのものであっても、所要の電氣的接続を確実に達成することができる。

[0065] <実施例>

次に、本発明の効果をさらに明確にするために、実施例および比較例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0066] （実施例 1）

[0067] <導電性充填材含有組成物の調整>

バインダー樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂（商品名：YD-128、新日化エポキシ製造株式会社製、質量平均分子量：400、軟化点

：25℃以下、液体、エポキシ当量：190）9質量部、エポキシ樹脂硬化剤としてジエチレントリアミン（三井化学ファイン株式会社製、純度：99%以上、比重：0.95）1質量部、有機溶媒に分散された導電性充填材としてN-メチル-2-ピロリドンに分散された単層カーボンナノチューブ（商品名：ZEONANO（登録商標）03DS-NP-RD、日本ゼオン株式会社製、固形分0.3質量%、長さ100μm以上、G/Dバンド比5.0以上）177質量部を250mlプラスチック容器（商品名：パックエースP-250、株式会社テラオカ製）に秤量し、遊星式攪拌・脱泡装置（商品名：マゼルスターKK-250、倉敷紡績株式会社製）にて10分間攪拌を行い、導電性充填材含有組成物を得た。

[0068] <異方導電性シートの作製>

SUS304板（寸法160×160mm）の上にSUS304金型（金型寸法160×160mm、孔寸法40×40mm、厚み2mm）を載せて、上記導電性充填材含有組成物ワニス（商品名：H300-10D、アズワン株式会社製）を孔中に流し込み、小型熱プレス機（商品名：H300-10D、アズワン株式会社製）に置き、下側加熱温度のみ180℃に設定（上側加熱温度はオフに設定）し、30分加熱し上側開放方式により塗膜から有機溶媒を揮発させ、且つ塗膜を熱硬化させた。乾燥、及び熱硬化後のシートを金型から剥離し取り出し、40mm×40mm×100μmのシートを形成した。これにより、実施例1に係る異方導電性シートを得た。

[0069] （実施例2）

導電性充填材含有組成物の調整において、有機溶媒に分散された導電性充填材としてN-メチル-2-ピロリドンに分散された単層カーボンナノチューブ（商品名：EC1.5P-NMP、名城ナノカーボン株式会社製、固形分0.2質量%、長さ5-10μm、G/Dバンド比5.0以上）を265質量部用いた他は実施例1と同様にして、実施例2に係る異方導電性シートを得た。

[0070] （実施例3）

導電性充填材含有組成物の調整において、有機溶媒に分散された導電性充填材としてN-メチル-2-ピロリドンに分散された単層カーボンナノチューブ（商品名：EC2、OP-NMP、名城ナノカーボン株式会社製、固形分0.2質量%、長さ10-15 μ m、G/Dバンド比50以上）を265質量部用いた他は実施例1と同様にして、実施例3に係る異方導電性シートを得た。

[0071]（実施例4）

導電性充填材含有組成物の調整において、有機溶媒に分散された導電性充填材としてN-メチル-2-ピロリドンに分散された単層カーボンナノチューブ（商品名：EC2、OP-NMP、名城ナノカーボン株式会社製、固形分0.2質量%、長さ10-15 μ m、G/Dバンド比50以上）を375質量部用いた他は実施例1と同様にして、実施例4に係る異方導電性シートを得た。

[0072]（実施例5）

導電性充填材含有組成物の調整において、有機溶媒に分散された導電性充填材としてN-メチル-2-ピロリドンに分散された単層カーボンナノチューブ（商品名：EC2、OP-NMP、名城ナノカーボン株式会社製、固形分0.2質量%、長さ10-15 μ m、G/Dバンド比50以上）を555質量部用いた他は実施例1と同様にして、実施例5に係る異方導電性シートを得た。

[0073]（実施例6）

導電性充填材含有組成物の調整において、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に替えて難結晶性液状エポキシ樹脂（商品名：ZX-1059、新日化エポキシ株式会社製、粘度2250mPa $\cdot$ s、軟化点：25 $^{\circ}$ C以下、液体、エポキシ当量：165）9質量部用いた他は実施例2と同様にして、実施例6に係る異方導電性シートを得た。

[0074]（実施例7）

導電性充填材含有組成物の調整において、ビスフェノールA型エポキシ樹脂

脂に替えて環状脂肪族ジグリジルエーテル系エポキシ樹脂（商品名：Z X－1 6 5 8 G S、新日化エポキシ株式会社製、粘度 5 0 m P a ・ s、軟化点：2 5 ℃以下、液体、エポキシ当量：1 3 3）を 9 質量部用いた他は実施例 2 と同様にして、実施例 7 に係る異方導電性シートを得た。

[0075]（実施例 8）

導電性充填材含有組成物の調整において、ポリジメチルシロキサン（商品名：X P 1 4 3 4、J N C 株式会社製、粘度 5 0 m P a ・ s、液状）を 7 質量部、アルコキシエポキシシラン（商品名：S－5 1 0、J N C 株式会社製、3－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン）3 質量部用いた他は実施例 2 と同様にして、実施例 8 に係る異方導電性シートを得た。

[0076]（実施例 9）

導電性充填材含有組成物の調整において、有機溶媒に分散された導電性充填材として N－メチル－2－ピロリドンに分散された単層カーボンナノチューブ（商品名：Z E O N A N O（登録商標）O 3 D S－N P－R D、日本ゼオン株式会社製、固形分 0. 3 質量%、平均長さ 1 0 0 μ m 以上、G/D バンド比 5. 0 以上）を 5 0 0 質量部用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 9 に係る異方導電性シートを得た。

[0077]（実施例 1 0）

導電性充填材含有組成物の調整において、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂に代えてシリコーン樹脂であるシランオール基を有するポリジメチルシロキサン（商品名：F M－9 9 1 5、J N C 株式会社製、粘度 1 3 0 m P a ・ s、液状）を 7 質量部、ジエチレントリアミンに代えてアルコキシエポキシシラン（商品名：S－5 1 0、J N C 株式会社製、3－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン）3 質量部用いた以外は実施例 2 と同様にして、実施例 1 0 に係る異方導電性シートを得た。

[0078]（比較例 1）

異方導電性シートの作製において、S U S 3 0 4 板（寸法 1 6 0 × 1 6 0 m m）の上に S U S 3 0 4 金型（金型寸法 1 6 0 × 1 6 0 m m、孔寸法 4 0

×40mm、厚み2mm)を載せて、実施例1記載の導電性充填材含有組成物ワニスに孔中に流し込み、小型熱プレス機(H300-10D、アズワン株式会社)に置き、SUS304板(寸法160×160mm)を更に上から重ね、加圧圧力0.1MPaを付加し、上下側加熱温度180℃に設定し、30分加熱し、塗膜から有機溶媒を揮発させ、且つ塗膜を熱硬化させた他は実施例1と同様にして異方導電性シートを得た。

[0079] (比較例2)

異方導電性シートの作製において、ポリイミドフィルム上にコンマコーター法により塗布して塗膜を形成し、その後、180℃で30分加熱して、塗膜から有機溶媒を揮発させ、且つ塗膜を熱硬化させて、厚さが100μmの熱硬化塗膜を形成した他は実施例1と同様にして異方導電性シートを得た。

[0080] (比較例3)

導電性充填材含有組成物の調整において、有機溶媒に分散された導電性充填材に代えて、紛体型カーボンナノチューブ(商品名:ZEONANO(登録商標)SG101、日本ゼオン株式会社製、長さ100μm以上、G/Dバンド比5.0以上)を0.53質量部用いた他は実施例1と同様にして異方導電性シートを得た。

[0081] 実施例1～10及び比較例1～3に係る異方導電性シートについて以下の測定および評価を行った。その結果を表1, 2に示す。

[0082] (厚み方向抵抗値)

抵抗計(型番:RM3544、日置電機株式会社製、測定端子:ピン型リードL2103)にて、実施例1～10及び比較例1～3に係る異方導電性シートの厚み方向の抵抗値を測定した。

[0083] (面方向抵抗値)

抵抗計(型番:RM3544、日置電機株式会社製、測定端子:ピン型リードL2103)にて、端子間距離を100μmにし、実施例1～10及び比較例1～3に係る異方導電性シートの面方向の抵抗値を測定した。

[0084] (パッケージ検査時抵抗値)

テスト用BGA (Ball Grid Array) パッケージ (型番: P-LFBGA104、株式会社デンケン製、ピン数: 104ピン、サイズ: 7.0×7.0×0.40mm)、およびテストマザーボード付ソケット (型番: P-LFBGA104用ソケット、JMT株式会社製) を用いてパッケージ検査時抵抗値した。より詳細には、図2に示すように、実施例1～10及び比較例1～3に係る異方導電性シート1を、ソケット8に接続されたテスト用BGAパッケージ9とテストマザーボード10との間に挟み込み、抵抗計 (型番: RM3544、日置電機株式会社製、測定端子: ピン型リード L2103) にて、STARTとEND部間の抵抗値を測定し、テスト用BGAパッケージ9とマザーボード10を介した際の抵抗値を測定した。

[0085] (パッケージ検査試験)

テスト用BGA (Ball Grid Array) パッケージ (型番: P-LFBGA104、株式会社デンケン製、ピン数: 104ピン、サイズ: 7.0×7.0×0.40mm) の組立において、故意にパッケージ内部のワイヤー接続部を1か所切断し、不良品BGAパッケージとした。ワイヤー接続部が切断されていない良品BGAパッケージと上記不良品BGAパッケージを用いて、実施例1～10及び比較例1～3に係る異方導電性シートについて、パッケージ検査の可否を試験した。良品BGAパッケージとテストマザーボード付ソケット (型番: P-LFBGA104用ソケット、JMT株式会社製) のテストマザーボードとの間に異方導電性シートを挟み込み、抵抗率が測定できることを確認し、次に不良品BGAパッケージとテストマザーボードとの間に異方導電性シートを挟み込み、抵抗率が測定不可能 (オーバーレンジ) であったものをパッケージ検査が可能な良品であるとして○で評価し、良品BGAパッケージとテストマザーボードとの間に異方導電性シートを挟み込んだ場合、不良品BGAパッケージとテストマザーボードとの間に異方導電性シートを挟み込んだ場合のいずれの場合においても抵抗率が測定可能 (オーバーレンジ) であったものをパッケージ検査が不可能な不良品であるとして×で評価した。

[0086] [表1]

[illegible]

[0087] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3
カーボンナノチューブ	粉末型カーボンナノチューブ			SG101
	カーボンナノチューブ (質量部)			0.53
	有機溶媒分散カーボンナノチューブ	03DS-NP-RD	03DS-NP-RD	
	有機溶媒分散カーボンナノチューブ中のカーボンナノチューブ濃度 (%) (質量%)	0.30%	0.30%	
	有機溶媒分散カーボンナノチューブ (質量部)	177	177	
	カーボンナノチューブ (質量部)	0.53	0.53	
	N-メチル-2-ピロリドン (質量部)	176	176	
バインダー樹脂	YD-128 (液状BisA型エポキシ樹脂) (質量部)	9	9	9
	ZX-1059 (難結晶性液状エポキシ樹脂) (質量部)			
	ZX-1658GS (環状脂肪族ジグリシルエーテル) (質量部)			
	XP1434 (シラノール基含有シロキサン) (質量部)			
	FM9915 (シラノール基含有シロキサン) (質量部)			
	ジエチレントリアミン (エポキシ樹脂硬化剤) (質量部)	1	1	1
硬化剤	S-510 (アルコキシシラン) (質量部)			
全固形分 (質量部)		10.5	10.5	10.5
固形分中カーボンナノチューブ充填量		5.0%	5.0%	5.3%
シート加工装置		小型熱プレス機	コンマコーター	小型熱プレス機
乾燥条件		180℃ (上下両側加熱) / 30分	180℃ / 30分	180℃ (下側加熱) / 30分
厚み方向抵抗値 / Ω		3.0	4.5	10
面方向抵抗値 / Ω		3.4	3.8	9.8
パッケージ検査時抵抗値 / Ω		1200	1400	3000
パッケージ検査試験		×	×	×

[0088] 表1に示すように、実施例1～10に係る異方導電性シートは、有機溶媒に分散された導電性充填材とバインダー樹脂とを含む導電性充填材含有組成物を板上に流してシート状に成形する組成物流し込み工程と、板を加熱することにより有機溶媒を揮発させる有機溶媒揮発工程とを経て製造されたため、パッケージ検査試験において良好な結果となった。

[0089] これに対して、表2に示すように、比較例1に係る異方導電性シートは、組成物流し込み工程により流し込まれた導電性充填材含有組成物の厚み方向の両側から加熱したため、導電性充填材が配向せず、パッケージ検査試験において劣る結果となった。また、比較例2に係る異方導電性シートは、本発明による組成物流し込み工程も有機溶媒揮発工程も実施せずに作製されたため、導電性充填材が配向せず、パッケージ検査試験において劣る結果となっ

た。比較例 3 は、導電性充填材が有機溶媒に分散されていないため、導電性充填材が配向せず、パッケージ検査試験において劣る結果となった。

符号の説明

- [0090] 1 : 異方導電性シート
2 : 検査対象である回路装置
3 : 被検査電極
4 : 検査用回路基板