

(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
2012年2月2日(02.02.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/014925 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) H01R 11/01 (2006.01)
H01B 5/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067069
- (22) 国際出願日: 2011年7月27日(27.07.2011)
- (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 2010-169503 2010年7月28日(28.07.2010) JP
特願 2010-169502 2010年7月28日(28.07.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 真原 茂雄(MAHARA, Shigeo) [JP/JP]; 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府

大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

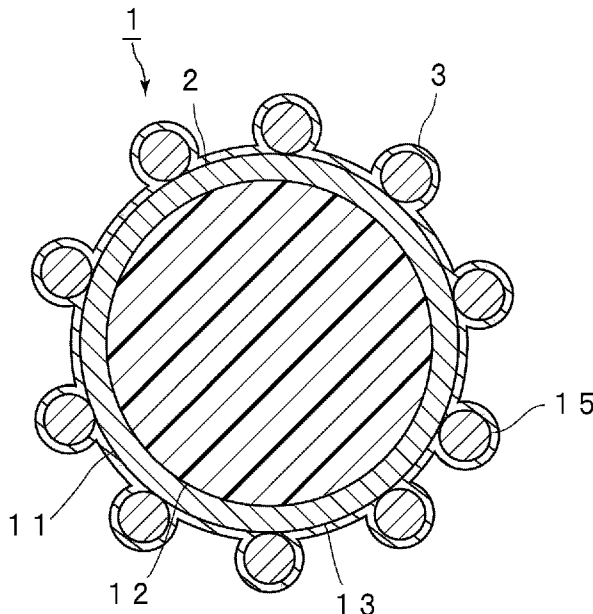
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: INSULATING-PARTICLE-ADHERED ELECTRICALLY CONDUCTIVE PARTICLE, PROCESS FOR PRODUCING INSULATING-PARTICLE-ADHERED ELECTRICALLY CONDUCTIVE PARTICLE, ANISOTROPIC CONDUCTIVE MATERIAL, AND CONNECTED STRUCTURE

(54) 発明の名称: 絶縁性粒子付き導電性粒子、絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法、異方性導電材料及び接続構造体

【図1】



(57) Abstract: Provided is an insulating-particle-adhered electrically conductive particle which does not cause rusting in an electrically conductive layer, can maintain high electrical conductivity for a long period, and therefore can improve the electric power distribution reliability when used for connecting electrodes to each other. This insulating-particle-adhered electrically conductive particle (1) comprises an insulating-particle-adhered electrically conductive particle main body (2) and a coating film (3) which coats the surface of the insulating-particle-adhered electrically conductive particle main body (2). The insulating-particle-adhered electrically conductive particle main body (2) comprises an electrically conductive particle (11) having an electrically conductive layer (13) formed on at least the surface thereof and insulating particles (15) which are adhered on the surface of the electrically conductive particle (11). The coating film (3) comprises a compound having a C₆₋₂₂ alkyl group.

(57) 要約:

[続葉有]



導電層に錆が生じ難く、長期間にわたり高い導電性を維持でき、従って電極間の接続に用いられた場合に、導通信頼性を高めることができる絶縁性粒子付き導電性粒子を提供する。発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子 1 は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 と、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 の表面を被覆している被膜 3 とを備える。絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 は、導電層 1 3 を少なくとも表面に有する導電性粒子 1 1 と、導電性粒子 1 1 の表面に付着している絶縁性粒子 1 5 を有する。被膜 3 は、炭素数 6 ～ 22 のアルキル基を有する化合物により形成されている。

明 細 書

発明の名称：

絶縁性粒子付き導電性粒子、絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法、異方性導電材料及び接続構造体

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、電極間の電氣的な接続に用いることができる絶縁性粒子付き導電性粒子及び該絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法、並びに該絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電材料及び接続構造体に関する。

背景技術

[0002] 異方性導電ペースト及び異方性導電フィルム等の異方性導電材料が広く知られている。これらの異方性導電材料では、バインダー樹脂中に導電性粒子が分散されている。

[0003] 上記異方性導電材料は、ＩＣチップとフレキシブルプリント回路基板との接続、及びＩＣチップとＩＴＯ電極を有する回路基板との接続等に使用されている。例えば、ＩＣチップの電極と回路基板の電極との間に異方性導電材料を配置した後、加熱及び加圧することにより、これらの電極を電氣的に接続できる。

[0004] 上記導電性粒子の一例として、下記の特許文献１には、導電性粒子と、該導電性粒子の表面に固定化されており、固着性を有する絶縁性粒子とを有する絶縁性粒子付き導電性粒子が開示されている。上記絶縁性粒子は、硬質粒子と、該硬質粒子の表面を被覆している高分子樹脂層とを有する。ここでは、導電性粒子の表面に絶縁性粒子を固定化させるために、固定化方法として物理的／機械的ハイブリダイゼーション法を用いている。

[0005] 下記の特許文献２には、表面の少なくとも一部に極性基を有する導電性粒子と、該導電性粒子の表面の少なくとも一部を被覆しており、かつ絶縁性粒子を含む絶縁性材料とを有する絶縁性粒子付き導電性粒子が開示されている。上記絶縁性材料は、具体的には、上記極性基と吸着可能な高分子電解質と

、上記高分子電解質と吸着可能な無機酸化物粒子とを含む。この無機酸化物粒子は、絶縁性粒子である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2007-537570号公報

特許文献2：特開2008-120990号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1，2に記載のような従来の絶縁性粒子付き導電性粒子では、導電層の少なくとも一部の領域が露出している。このため、大気中の腐食性ガス又は異方性導電材料中の腐食性物質などによって、導電層の表面に錆が生じやすい。このため、長期間に渡って、高い導電性を十分に維持できないことがある。また、導電層に錆が生じた絶縁性粒子付き導電性粒子を用いて電極間を接続すると、電極間が電氣的に確実に接続されなかったり、電極間の接続抵抗が高くなったりすることがある。

[0008] さらに、従来の絶縁性粒子付き導電性粒子では、絶縁性粒子が導電性粒子の表面から脱離しやすい。例えば、絶縁性粒子付き導電性粒子をバインダー樹脂中に分散させる際に、導電性粒子の表面から、絶縁性粒子が容易に脱離することがある。

[0009] 特に、特許文献1に記載のように、導電性粒子の表面に絶縁性粒子を固定化させるために、物理的／機械的ハイブリダイゼーション法を用いた場合には、絶縁性粒子が導電性粒子の表面から脱離しやすい。

[0010] さらに、物理的／機械的ハイブリダイゼーション法を用いた場合には、絶縁性粒子の高分子樹脂層が、導電性粒子の表面の絶縁性粒子が付着している部分以外の部分にも付着し、電極間の接続後に導電性が損なわれやすいという問題もある。

[0011] 本発明の目的は、導電層に錆が生じ難く、長期間にわたり高い導電性を維

持でき、従って電極間の接続に用いられた場合に、導通信頼性を高めることができる絶縁性粒子付き導電性粒子及び該絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法、並びに該絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電材料及び接続構造体を提供することである。

[0012] 本発明の限定的な目的は、導電性粒子の表面から絶縁性粒子が脱離し難い絶縁性粒子付き導電性粒子及び該絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法、並びに該絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電材料及び接続構造体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の広い局面によれば、導電層を少なくとも表面に有する導電性粒子、及び該導電性粒子の表面に付着している絶縁性粒子を有する絶縁性粒子付き導電性粒子本体と、上記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆している被膜とを備え、上記被膜が、炭素数6～22のアルキル基を有する化合物により形成されている、絶縁性粒子付き導電性粒子が提供される。

[0014] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子のある特定の局面では、上記絶縁性粒子は無機粒子を含む。

[0015] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の他の特定の局面では、上記炭素数6～22のアルキル基を有する化合物は、リン酸エステル又はその塩、亜リン酸エステル又はその塩、アルコキシシラン、アルキルチオール及びジアルキルジスルフィドからなる群から選択された少なくとも1種である。

[0016] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子のさらに他の特定の局面では、上記絶縁性粒子は、絶縁性粒子本体と、該絶縁性粒子本体の表面の少なくとも一部の領域を覆っており、かつ高分子化合物により形成されている層とを有する。

[0017] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の別の特定の局面では、上記導電性粒子の表面の上記絶縁性粒子が付着している部分以外の部分に、上記高分子化合物が付着していない。

[0018] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の他の特定の局面では、上記高分

子化合物が、（メタ）アクリロイル基、グリシジル基及びビニル基からなる群から選択された少なくとも１種の反応性官能基を有する。

[0019] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の他の特定の局面では、上記絶縁性粒子が、上記導電性粒子の表面に、ハイブリダイゼーション法により付着されていない。

[0020] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の他の特定の局面では、絶縁性粒子付き導電性粒子を５重量％クエン酸水溶液で処理して上記被膜を剥離することにより、剥離した被膜を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液が、リン元素又は珪素元素を５０～１００００ppm含む。

[0021] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の他の特定の局面では、絶縁性粒子付き導電性粒子を５重量％クエン酸水溶液で処理して上記被膜を剥離することにより、剥離した被膜を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液が、リン元素を５０～１００００ppm含む。

[0022] また、本発明の広い局面によれば、導電層を少なくとも表面に有する導電性粒子及び該導電性粒子の表面に付着している絶縁性粒子を有する絶縁性粒子付き導電性粒子本体と、上記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に付着している被膜とを備え、絶縁性粒子付き導電性粒子を５重量％クエン酸水溶液で処理して上記被膜を剥離することにより、剥離した被膜を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液が、リン元素又は珪素元素を５０～１００００ppm含む。この場合に、絶縁性粒子付き導電性粒子を５重量％クエン酸水溶液で処理して上記被膜を剥離することにより、剥離した被膜を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液が、リン元素を５０～１００００ppm含むことが好ましい。

[0023] 本発明に係る接続構造体は、第１の接続対象部材と、第２の接続対象部材と、該第１、第２の接続対象部材を接続している接続部とを備えており、該接続部が、本発明に従って構成された絶縁性粒子付き導電性粒子により形成されているか、又は該絶縁性粒子付き導電性粒子とバインダー樹脂とを含む

異方性導電材料により形成されている。

[0024] また、本発明の広い局面によれば、導電層を少なくとも表面に有する導電性粒子、及び該導電性粒子の表面に付着している絶縁性粒子を有する絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に、炭素数6～22のアルキル基を有する化合物を用いて、上記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆するように被膜を形成する、絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法が提供される。

[0025] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法のある特定の局面では、上記絶縁性粒子付き導電性粒子本体が表面の少なくとも一部の領域に水酸基を有し、上記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面の水酸基に、水酸基を有する炭素数6～22のアルキル基を有する化合物を反応させて、上記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆するように被膜を形成する。

[0026] 本発明に係る異方性導電材料は、本発明に従って構成された絶縁性粒子付き導電性粒子と、バインダー樹脂とを含むか、又は本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法により得られた絶縁性粒子付き導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む。本発明に係る異方性導電材料は、異方性導電ペーストであることが好ましい。

発明の効果

[0027] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面が被膜により被覆されており、該被膜が炭素数6～22のアルキル基を有する化合物により形成されているので、導電層に錆が生じ難い。

[0028] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法では、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に、炭素数6～22のアルキル基を有する化合物を用いて、上記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆するように被膜を形成するので、導電層に錆が生じ難い絶縁性粒子付き導電性粒子を得ることができる。

[0029] 従って、本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を用いて、又は本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法により得られた絶縁性粒子付き導電性粒子を用いて、電極間を接続した場合に、電極間の導通信頼性を高める

ことができる。

[0030] また、本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に被膜が付着しており、更に該絶縁性粒子付き導電性粒子を5重量%クエン酸水溶液で処理して上記被膜を剥離することにより、剥離した被膜を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液が、リン元素又は珪素元素を50～10000ppm含む場合にも、導電層に錆が生じ難い。従って、本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を用いて、電極間を接続した場合に、電極間の導通信頼性を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]図1は、本発明の第1の実施形態に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を示す断面図である。

[図2]図2は、本発明の第2の実施形態に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を示す断面図である。

[図3]図3は、本発明の第3の実施形態に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を示す断面図である。

[図4]図4は、本発明の第4の実施形態に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を示す断面図である。

[図5]図5は、図1に示す絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた接続構造体を模式的に示す正面断面図である。

[図6]図6は、ハイブリダイゼーション法を用いた従来の絶縁性粒子付き導電性粒子を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な実施形態及び実施例を説明することにより本発明を明らかにする。

[0033] (絶縁性粒子付き導電性粒子本体)

図1に、本発明の第1の実施形態に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を断面図で示す。

[0034] 図1に示す絶縁性粒子付き導電性粒子1は、絶縁性粒子付き導電性粒子本

体 2 と、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 の表面を被覆している被膜 3 とを備える。被膜 3 は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 の表面に付着している。被膜 3 は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 の表面全体を覆っている。

[0035] 絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 は、導電性粒子 1 1 と、導電性粒子 1 1 の表面に付着している複数の絶縁性粒子 1 5 とを備える。絶縁性粒子 1 5 は、絶縁性を有する材料により形成されている。

[0036] 被膜 3 は、導電性粒子 1 1 の表面と、絶縁性粒子 1 5 の表面とを覆っている。導電性粒子 1 1 の表面を覆っている被膜 3 部分と、絶縁性粒子 1 5 の表面を覆っている被膜 3 部分とは、連なっている。

[0037] 導電性粒子 1 1 は、基材粒子 1 2 と、基材粒子 1 2 の表面上に設けられた導電層 1 3 とを有する。導電層 1 3 は、基材粒子 1 2 の表面を覆っている。導電性粒子 1 1 は、基材粒子 1 2 の表面が導電層 1 3 により被覆された被覆粒子である。導電性粒子 1 1 は表面に導電層 1 3 を有する。

[0038] 図 2 に、本発明の第 2 の実施形態に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を断面図で示す。

[0039] 図 2 に示す絶縁性粒子付き導電性粒子 2 1 は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 2 と、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 2 の表面を被覆している被膜 2 3 とを備える。被膜 2 3 は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 2 の表面に付着している。

[0040] 絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 2 は、導電性粒子 3 1 と、導電性粒子 3 1 の表面に付着している複数の絶縁性粒子 1 5 とを備える。

[0041] 被膜 2 3 は、導電性粒子 3 1 の表面と、絶縁性粒子 1 5 の表面とを覆っている。導電性粒子 3 1 の表面を覆っている被膜 2 3 部分と、絶縁性粒子 1 5 の表面を被覆している被膜 2 3 部分とは、連なっている。

[0042] 導電性粒子 3 1 は、基材粒子 1 2 と、基材粒子 1 2 の表面上に設けられた導電層 3 2 とを有する。導電性粒子 3 1 は、基材粒子 1 2 の表面上に複数の芯物質 3 3 を有する。導電層 3 2 は、基材粒子 1 2 と芯物質 3 3 とを被覆している。芯物質 3 3 を導電層 3 2 が被覆していることにより、導電性粒子 3

1 は表面に、複数の突起 3 4 を有する。芯物質 3 3 により導電層 3 2 の表面が隆起されており、複数の突起 3 4 が形成されている。

[0043] 図 3 に、本発明の第 3 の実施形態に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を断面図で示す。

[0044] 図 3 に示す絶縁性粒子付き導電性粒子 4 1 は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 4 2 と、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 4 2 の表面を被覆している被膜 3 とを備える。

[0045] 絶縁性粒子付き導電性粒子本体 4 2 は、導電性粒子 1 1 と、導電性粒子 1 1 の表面に付着している複数の絶縁性粒子 4 5 とを備える。すなわち、絶縁性粒子が異なることを除いては、絶縁性粒子付き導電性粒子 4 1 は絶縁性粒子付き導電性粒子 1 と同様に構成されており、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 4 2 は絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2 と同様に構成されている。

[0046] 絶縁性粒子 4 5 は、絶縁性粒子本体 4 5 a と、絶縁性粒子本体 4 5 a の表面を覆っており、かつ高分子化合物により形成されている層 4 5 b とを有する。層 4 5 b の存在により、導電性粒子 1 1 に対する絶縁性粒子 4 5 の密着性を適度に高めることができる。

[0047] 層 4 5 b は、絶縁性粒子本体 4 5 a の表面全体を被覆している。従って、導電性粒子 1 1 と絶縁性粒子本体 4 5 a との間に層 4 5 b が配置されている。層 4 5 b は、絶縁性粒子本体の表面の少なくとも一部の領域を覆うように存在していればよく、絶縁性粒子本体の表面全体を覆っていなくてもよい。層 4 5 b は、導電性粒子と絶縁性粒子本体との間に配置されていることが好ましい。

[0048] 図 4 に、本発明の第 4 の実施形態に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を断面図で示す。

[0049] 図 4 に示す絶縁性粒子付き導電性粒子 6 1 は、絶縁性粒子本体 6 2 と、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 6 2 の表面を被覆している被膜 2 3 とを備える。被膜 2 3 は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 6 2 の表面に付着している。

[0050] 絶縁性粒子付き導電性粒子本体 6 2 は、導電性粒子 7 1 と、導電性粒子 7

1の表面に付着している複数の絶縁性粒子15とを備える。

[0051] 導電性粒子71は、基材粒子12と、基材粒子12の表面上に設けられた導電層76とを有する。導電層76は、基材粒子12の表面上に設けられた第1の導電層76aと、第1の導電層76aの表面上に設けられた第2の導電層76bとを有する。導電性粒子71は、第1の導電層76aの表面上に複数の芯物質33を有する。第2の導電層76bは、第1の導電層76aと芯物質33とを被覆している。基材粒子12と芯物質33とは間隔を隔てて配置されている。基材粒子12と芯物質33との間には、第1の導電層76aが存在する。芯物質33を第2の導電層76bが被覆していることにより、導電性粒子71は表面に、複数の突起77を有する。芯物質33により導電層76及び第2の導電層76bの表面が隆起されており、複数の突起77が形成されている。

[0052] 絶縁性粒子付き導電性粒子本体2, 22, 42, 62の表面を被膜3, 23が被覆しており、該被膜3, 23が、炭素数6～22のアルキル基を有する化合物により形成されていることが好ましい。これにより、絶縁性粒子付き導電性粒子1, 21, 41, 61における導電層13, 32, 76に錆が生じ難くなる。被膜3, 23は防錆効果を付与する。このため、絶縁性粒子付き導電性粒子における導電性粒子の導電性が高くなり、長期間にわたり高い導電性を維持できる。従って、絶縁性粒子付き導電性粒子1, 21, 41, 61を用いて電極間を接続した場合に、導通信頼性を高めることができる。

[0053] また、絶縁性粒子付き導電性粒子1, 21, 41, 61を5重量%クエン酸水溶液で処理して被膜3, 23を剥離することにより、剥離した被膜3, 23を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液が、リン元素又は珪素元素を50～10000ppm含むことが好ましい。これにより、絶縁性粒子付き導電性粒子1, 21, 41, 61における導電層13, 32, 76に錆が生じ難くなる。このため、絶縁性粒子付き導電性粒子における導電性粒子の導電性が高くなり、長期間にわたり高い導電性を

維持できる。従って、絶縁性粒子付き導電性粒子 1, 21, 41, 61 を用いて電極間を接続した場合に、導通信頼性を高めることができる。

[0054] また、導電層に鍍をより一層生じ難くする観点からは、絶縁性粒子付き導電性粒子 1, 21, 41, 61 を 5 重量%クエン酸水溶液で処理して被膜 3, 23 を剥離することにより、剥離した被膜 3, 23 を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液は、リン元素を 50~10000 ppm 含むことが好ましい。導電層に鍍をより一層生じ難くする観点からは、絶縁性粒子付き導電性粒子 1, 21, 41, 61 を 5 重量%クエン酸水溶液で処理して被膜 3, 23 を剥離することにより、剥離した被膜 3, 23 を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液は、珪素元素を 50~10000 ppm 含むことが好ましい。上記ろ過液中の珪素元素又はリン元素の含有量は、より好ましくは 100 ppm 以上、より好ましくは 5000 ppm 以下、更に好ましくは 1000 ppm 以下である。

[0055] 上記リン元素及び珪素元素の含有量は、ICP 発光分析装置を用いて測定できる。ICP 発光分析装置の市販品としては、堀場製作所社製「ULTIMA 2」等が挙げられる。

[0056] 被膜 3, 23 を有する絶縁性粒子付き導電性粒子 1, 21, 41, 61 の場合には、上記リン元素及び上記珪素元素の含有量は、通常、被膜 3, 23 により決まる。すなわち、上記リン元素及び上記珪素元素の含有量は、被膜 3, 23 におけるリン元素及び珪素元素の割合を示す。

[0057] 被膜 3, 23 は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2, 22, 42, 62 の表面に付着していることが好ましい。絶縁性粒子付き導電性粒子 1, 21, 41, 61 では、被膜 3, 23 は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2, 22, 42, 62 の表面全体を覆っていることが好ましい。

[0058] なお、被膜 3, 23 は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2, 22, 42, 62 の表面全体を必ずしも被覆している必要はない。導電層 13, 32, 76 の表面の少なくとも一部の領域を被膜 3, 23 が被覆していることにより

、被膜 3，23 が形成されている部分において、導電層 23，32，76 の錆を抑制できる。

[0059] さらに、被膜 3，23 の存在によって、絶縁性粒子付き導電性粒子 1，21，41，61 では、導電性粒子 11，31，71 の表面から、絶縁性粒子 15，45 が脱離し難くなる。例えば、絶縁性粒子付き導電性粒子 1，21，41，61 をバインダー樹脂中に添加し、混練する際に、導電性粒子 11，31，71 の表面から絶縁性粒子 15，45 が脱離し難い。さらに、複数の絶縁性粒子付き導電性粒子 1，21，41，61 が接触したときに、接触時の衝撃により、導電性粒子 11，31，71 の表面から絶縁性粒子 15，45 が脱離し難い。このため、絶縁性粒子付き導電性粒子 1，21，41，61 を電極間の接続に用いた場合に、隣接する導電性粒子 11，31，71 間には絶縁性粒子 15，45 が存在するので、接続されてはならない隣り合う電極間が電氣的に接続され難い。

[0060] 以下、被膜 3，23 の詳細及び絶縁性粒子付き導電性粒子本体 2，22，42，62 の詳細を説明する。

[0061] [被膜]

導電層に錆を生じ難くするために、上記被膜は、炭素数 6～22 のアルキル基を有する化合物（以下、化合物 A ともいう）により形成されていることが好ましい。上記アルキル基の炭素数が 6 未満であると、導電層の表面に錆が生じやすくなる。上記アルキル基の炭素数が 22 を超えると、絶縁性粒子付き導電性粒子の導電性が低くなる。絶縁性粒子付き導電性粒子の導電性をより一層高める観点からは、上記化合物 A における上記アルキル基の炭素数は 16 以下であることが好ましい。上記アルキル基は直鎖構造を有していてもよく、分岐構造を有していてもよい。上記アルキル基は、直鎖構造を有することが好ましい。

[0062] 上記化合物 A は、炭素数 6～22 のアルキル基を有していれば特に限定されない。上記化合物 A は、炭素数 6～22 のアルキル基を有するリン酸エステル又はその塩、炭素数 6～22 のアルキル基を有する亜リン酸エステル又

はその塩、炭素数6～22のアルキル基を有するアルコキシシラン、炭素数6～22のアルキル基を有するアルキルチオール、及び炭素数6～22のアルキル基を有するジアルキルジスルフィドからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。すなわち、上記炭素数6～22のアルキル基を有する化合物Aは、リン酸エステル又はその塩、亜リン酸エステル又はその塩、アルコキシシラン、アルキルチオール及びジアルキルジスルフィドからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。これらの好ましい化合物Aの使用により、導電層に鍍をより一層生じ難くすることができる。鍍を更に一層生じ難くする観点からは、上記化合物Aは、上記リン酸エステル又はその塩、亜リン酸エステル又はその塩及びアルコキシシランからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましく、上記リン酸エステル又はその塩及び亜リン酸エステル又はその塩の内の少なくとも1種であることがより好ましい。上記化合物Aは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0063] 上記化合物Aは、導電性粒子と反応可能な反応性官能基を有することが好ましい。上記化合物Aは、絶縁性粒子と反応可能な反応性官能基を有することが好ましい。被膜は、絶縁性粒子付き導電性粒子本体と化学結合していることが好ましい。被膜は、導電性粒子と化学結合していることが好ましい。被膜は、絶縁性粒子と化学結合していることが好ましい。被膜は、導電性粒子及び絶縁性粒子と化学結合していることがより好ましい。上記反応性官能基の存在により、及び上記化学結合により、被膜の剥離が生じ難くなる。この結果、導電層に鍍がより一層生じ難くなり、かつ導電性粒子の表面から絶縁性粒子が意図せずにより一層脱離し難くなる。

[0064] 上記炭素数6～22のアルキル基を有するリン酸エステル又はその塩としては、例えば、リン酸ヘキシルエステル、リン酸ヘプチルエステル、リン酸モノオクチルエステル、リン酸モノノニルエステル、リン酸モノデシルエステル、リン酸モノウンデシルエステル、リン酸モノドデシルエステル、リン酸モノトリデシルエステル、リン酸モノテトラデシルエステル、リン酸モノ

ペンタデシルエステル、リン酸モノヘキシルエステルモノナトリウム塩、リン酸モノヘプチルエステルモノナトリウム塩、リン酸モノオクチルエステルモノナトリウム塩、リン酸モノノニルエステルモノナトリウム塩、リン酸モノデシルエステルモノナトリウム塩、リン酸モノウンデシルエステルモノナトリウム塩、リン酸モノドデシルエステルモノナトリウム塩、リン酸モノトリデシルエステルモノナトリウム塩、リン酸モノテトラデシルエステルモノナトリウム塩及びリン酸モノペンタデシルエステルモノナトリウム塩等が挙げられる。上記リン酸エステルのカリウム塩を用いてもよい。

[0065] 上記炭素数6～22のアルキル基を有する亜リン酸エステル又はその塩としては、例えば、亜リン酸ヘキシルエステル、亜リン酸ヘプチルエステル、亜リン酸モノオクチルエステル、亜リン酸モノノニルエステル、亜リン酸モノデシルエステル、亜リン酸モノウンデシルエステル、亜リン酸モノドデシルエステル、亜リン酸モノトリデシルエステル、亜リン酸モノテトラデシルエステル、亜リン酸モノペンタデシルエステル、亜リン酸モノヘキシルエステルモノナトリウム塩、亜リン酸モノヘプチルエステルモノナトリウム塩、亜リン酸モノオクチルエステルモノナトリウム塩、亜リン酸モノノニルエステルモノナトリウム塩、亜リン酸モノデシルエステルモノナトリウム塩、亜リン酸モノウンデシルエステルモノナトリウム塩、亜リン酸モノドデシルエステルモノナトリウム塩、亜リン酸モノトリデシルエステルモノナトリウム塩、亜リン酸モノテトラデシルエステルモノナトリウム塩及び亜リン酸モノペンタデシルエステルモノナトリウム塩等が挙げられる。上記亜リン酸エステルのカリウム塩を用いてもよい。

[0066] 上記炭素数6～22のアルキル基を有するアルコキシシランとしては、例えば、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ウンデシルトリメトキシシラン、ウンデシルトリエトキシシラン、ド

デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、トリデシルトリメトキシシラン、トリデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、ペンタデシルトリメトキシシラン及びペンタデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0067] 上記炭素数6～22のアルキル基を有するアルキルチオールとしては、例えば、ヘキシルチオール、ヘプチルチオール、オクチルチオール、ノニルチオール、デシルチオール、ウンデシルチオール、ドデシルチオール、トリデシルチオール、テトラデシルチオール、ペンタデシルチオール及びヘキサデシルチオール等が挙げられる。上記アルキルチオールは、アルキル鎖の末端にチオール基を有することが好ましい。

[0068] 上記炭素数6～22のアルキル基を有するジアルキルジスルフィドとしては、例えば、ジヘキシルジスルフィド、ジヘプチルジスルフィド、ジオクチルジスルフィド、ジノニルジスルフィド、ジデシルジスルフィド、ジウンデシルジスルフィド、ジドデシルジスルフィド、ジトリデシルジスルフィド、ジテトラデシルジスルフィド、ジペンタデシルジスルフィド及びジヘキサデシルジスルフィド等が挙げられる。

[0069] [絶縁性粒子付き導電性粒子本体]

上記導電性粒子は、少なくとも表面に導電層を有していればよい。導電性粒子は、基材粒子と、基材粒子の表面上に設けられた導電層を有する導電性粒子であってもよく、全体が導電層である金属粒子であってもよい。なかでも、コストを低減したり、導電性粒子の柔軟性を高くして、電極間の導通信頼性を高めたりする観点からは、基材粒子と、基材粒子の表面上に設けられた導電層を有する導電性粒子が好ましい。

[0070] 上記基材粒子としては、樹脂粒子、無機粒子、有機無機ハイブリッド粒子及び金属粒子等が挙げられる。

[0071] 上記基材粒子は、樹脂により形成された樹脂粒子であることが好ましい。絶縁性粒子付き導電性粒子を用いて電極間を接続する際には、絶縁性粒子付き導電性粒子を電極間に配置した後、圧着することにより絶縁性粒子付き導

電性粒子を圧縮させる。基材粒子が樹脂粒子であると、上記圧着の際に導電性粒子が変形しやすく、導電性粒子と電極との接触面積を大きくすることができる。このため、電極間の導通信頼性を高めることができる。

[0072] 上記樹脂粒子を形成するための樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン及びポリエーテルスルホン等が挙げられる。基材粒子の硬度を好適な範囲に容易に制御できるので、上記樹脂粒子を形成するための樹脂は、エチレン性不飽和基を有する重合性単量体を1種又は2種以上重合させた重合体であることが好ましい。

[0073] 上記無機粒子を形成するための無機物としては、シリカ及びカーボンブラック等が挙げられる。上記有機無機ハイブリッド粒子としては、例えば、架橋したアルコキシシリルポリマーとアクリル樹脂とにより形成された有機無機ハイブリッド粒子等が挙げられる。

[0074] 上記基材粒子が金属粒子である場合に、該金属粒子を形成するための金属としては、銀、銅、ニッケル、ケイ素、金及びチタン等が挙げられる。

[0075] 上記導電層を形成するための金属は特に限定されない。さらに、導電性粒子が、全体が導電層である金属粒子である場合、該金属粒子を形成するための金属は特に限定されない。該金属としては、例えば、金、銀、パラジウム、銅、白金、パラジウム、亜鉛、鉄、錫、鉛、アルミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、タリウム、ゲルマニウム、カドミウム、ケイ素及びこれらの合金等が挙げられる。また、上記金属としては、錫ドープ酸化インジウム（ITO）及びはんだ等が挙げられる。なかでも、電極間の接続抵抗をより一層低くすることができるので、錫を含む合金、ニッケル、パラジウム、銅又は金が好ましく、ニッケル又はパラジウムが好ましい。

[0076] 上記導電層を構成する金属に錆が生じやすいほど、上記被膜による被覆効果が顕著に得られる。ニッケル、銅又はスズにより形成された導電層では、導電層の表面に錆が比較的生じやすい。このような導電層の表面を被膜で被覆することにより、導電層の表面に錆が生じるのを効果的に抑制できる。上記被膜による被覆効果が効果的に得られるので、上記導電層は、ニッケル、銅又は錫を含んでいてもよい。

[0077] なお、導電層の表面には、酸化により水酸基が存在することが多い。一般的に、ニッケルにより形成された導電層の表面には、酸化により水酸基が存在する。このような水酸基を有する導電層は被膜と化学結合する。

[0078] 上記導電層は、1つの層により形成されている。導電層は、複数の層により形成されていてもよい。すなわち、導電層は、2層以上の積層構造を有していてもよい。導電層が複数の層により形成されている場合には、最外層は、金層、ニッケル層、パラジウム層、銅層又は錫と銀とを含む合金層であることが好ましく、金層であることがより好ましい。最外層がこれらの好ましい導電層である場合には、電極間の接続抵抗をより一層低くすることができる。また、最外層が金層である場合には、耐腐食性をより一層高めることができる。

[0079] 上記基材粒子の表面に導電層を形成する方法は特に限定されない。導電層を形成する方法としては、例えば、無電解めっきによる方法、電気めっきによる方法、物理的蒸着による方法、並びに金属粉末もしくは金属粉末とバインダーとを含むペーストを基材粒子の表面にコーティングする方法等が挙げられる。なかでも、導電層の形成が簡便であるので、無電解めっきによる方法が好ましい。上記物理的蒸着による方法としては、真空蒸着、イオンプレーティング及びイオンスパッタリング等の方法が挙げられる。

[0080] 上記導電性粒子の平均粒子径は、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。導電性粒子の平均粒子径は、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。導電性粒子の平均粒子径が上記下限以上及び上記上限以下であると、絶縁性粒子付き導電性粒子を用いて電極間を接続

した場合に、導電性粒子と電極との接触面積を十分に大きくすることができ、かつ導電層を形成する際に凝集した導電性粒子が形成されにくくなる。また、導電性粒子を介して接続された電極間の間隔が大きくなりすぎず、かつ導電層が基材粒子の表面から剥離し難くなる。

[0081] 上記導電性粒子の「平均粒子径」は、数平均粒子径を示す。導電性粒子の平均粒子径は、任意の導電性粒子50個を電子顕微鏡又は光学顕微鏡にて観察し、平均値を算出することにより求められる。

[0082] 上記導電層の厚みは、0.005～1 μ mの範囲内であることが好ましい。導電層の厚みは、より好ましくは0.01 μ m以上、より好ましくは0.3 μ m以下である。導電層の厚みが上記下限以上及び上記上限以下であると、十分な導電性を得ることができ、かつ導電性粒子が硬くなりすぎずに、電極間の接続の際に導電性粒子を充分に変形させることができる。

[0083] 上記導電層が複数の層により形成されている場合に、最外層の導電層の厚みは、特に最外層が金層である場合の金層の厚みは、0.001～0.5 μ mの範囲内であることが好ましい。上記最外層の導電層の厚みのより好ましい下限は0.01 μ mであり、より好ましい上限は0.1 μ mである。上記最外層の導電層の厚みが上記下限以上及び上記上限以下であると、最外層の導電層による被覆を均一にでき、耐腐食性を十分に高めることができ、かつ電極間の接続抵抗を十分に低くすることができる。また、上記最外層が金層である場合の金層の厚みが薄いほど、コストが低くなる。

[0084] 上記導電層の厚みは、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、導電性粒子又は絶縁性粒子付き導電性粒子の断面を観察することにより測定できる。

[0085] 導電性粒子は、導電層の表面に突起を有することが好ましく、該突起は複数であることが好ましい。絶縁性粒子付き導電性粒子により接続される電極の表面には、酸化被膜が形成されていることが多い。導電層の表面に突起を有する絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた場合には、電極間に導電性粒子を配置して圧着させることにより、突起により上記酸化被膜を効果的に排除で

きる。このため、電極と導電層とをより一層確実に接触させることができ、電極間の接続抵抗を低くすることができる。さらに、電極間の接続時に、導電性粒子の突起によって、導電性粒子と電極との間の絶縁性粒子を効果的に排除できる。このため、電極間の導通信頼性を高めることができる。

[0086] 導電性粒子の表面に突起を形成する方法としては、基材粒子の表面に芯物質を付着させた後、無電解めっきにより導電層を形成する方法、並びに基材粒子の表面に無電解めっきにより導電層を形成した後、芯物質を付着させ、更に無電解めっきにより導電層を形成する方法等が挙げられる。

[0087] 基材粒子の表面に芯物質を付着させる方法としては、例えば、基材粒子の分散液中に、芯物質となる導電性物質を添加し、基材粒子の表面に芯物質を、例えば、ファンデルワールス力により集積させ、付着させる方法、並びに基材粒子を入れた容器に、芯物質となる導電性物質を添加し、容器の回転等による機械的な作用により基材粒子の表面に芯物質を付着させる方法等が挙げられる。なかでも、付着させる芯物質の量を制御しやすいため、分散液中の基材粒子の表面に芯物質を集積させ、付着させる方法が好ましい。

[0088] 上記導電性粒子は、基材粒子の表面上に第1の導電層を有し、かつ該第1の導電層上に第2の導電層を有していてもよい。この場合に、第1の導電層の表面に芯物質を付着させてもよい。芯物質は第2の導電層により被覆されていること好ましい。上記第1の導電層の厚みは、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。導電性粒子は、基材粒子の表面上に第1の導電層を形成し、次に該第1の導電層の表面上に芯物質を付着させた後、第1の導電層及び芯物質の表面上に第2の導電層を形成することにより得られていることが好ましい。

[0089] 上記芯物質を構成する導電性物質としては、例えば、金属、金属の酸化物、黒鉛等の導電性非金属及び導電性ポリマー等が挙げられる。導電性ポリマーとしては、ポリアセチレン等が挙げられる。なかでも、導電性を高めることができるので、金属が好ましい。

[0090] 上記金属としては、例えば、金、銀、銅、白金、亜鉛、鉄、鉛、錫、アル

ミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム及びカドミウム等の金属、並びに錫－鉛合金、錫－銅合金、錫－銀合金及び錫－鉛－銀合金等の2種類以上の金属で構成される合金等が挙げられる。なかでも、ニッケル、銅、銀又は金が好ましい。上記芯物質を構成する金属は、上記導電層を構成する金属と同じであってもよく、異なってもよい。

[0091] 上記芯物質の形状は特に限定されない。芯物質の形状は塊状であることが好ましい。芯物質としては、例えば、粒子状の塊、複数の微小粒子が凝集した凝集塊、及び不定形の塊等が挙げられる。

[0092] 上記絶縁性粒子は、絶縁性を有する粒子である。絶縁性粒子は導電性粒子よりも小さい。絶縁性粒子付き導電性粒子を用いて電極間を接続すると、絶縁性粒子により、隣接する電極間の短絡を防止できる。具体的には、複数の絶縁性粒子付き導電性粒子が接触したときに、複数の絶縁性粒子付き導電性粒子における導電性粒子間には絶縁性粒子が存在するので、上下の電極間ではなく、横方向に隣り合う電極間の短絡を防止できる。なお、電極間の接続の際に、2つの電極で絶縁性粒子付き導電性粒子を加圧することにより、導電層と電極との間の絶縁性粒子を容易に排除できる。導電性粒子の表面に突起が設けられている場合には、導電層と電極との間の絶縁性粒子をより一層容易に排除できる。

[0093] 上記絶縁性粒子を構成する材料としては、絶縁性の樹脂、及び絶縁性の無機物等が挙げられる。上記絶縁性の樹脂としては、基材粒子として用いることが可能な樹脂粒子を形成するための樹脂として挙げた上記樹脂が挙げられる。上記絶縁性の無機物としては、基材粒子として用いることが可能な無機粒子を形成するための無機物として挙げた上記無機物が挙げられる。

[0094] 上記絶縁性粒子の材料である絶縁性樹脂の具体例としては、ポリオレフィン類、(メタ)アクリレート重合体、(メタ)アクリレート共重合体、ブロックポリマー、熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂の架橋物、熱硬化性樹脂及び水溶性樹脂等が挙げられる。

[0095] 上記ポリオレフィン類としては、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体及びエチレンーアクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。上記（メタ）アクリレート重合体としては、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート及びポリブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。上記ブロックポリマーとしては、ポリスチレン、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、S B型スチレンーブタジエンブロック共重合体、及びS B S型スチレンーブタジエンブロック共重合体、並びにこれらの水素添加物等が挙げられる。上記熱可塑性樹脂としては、ビニル重合体及びビニル共重合体等が挙げられる。上記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂等が挙げられる。上記水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド及びメチルセルロース等が挙げられる。なかでも、水溶性樹脂が好ましく、ポリビニルアルコールがより好ましい。

[0096] 熱圧着時の絶縁性粒子の脱離性をより一層高める観点からは、絶縁性粒子は、無機粒子を含むことが好ましく、シリカ粒子であることが好ましい。絶縁性粒子が表面に上記高分子化合物により形成されている層を有さない場合には、絶縁性粒子は、無機粒子であることが好ましく、シリカ粒子であることが好ましい。絶縁性粒子本体の表面が上記高分子化合物により形成された層により覆われた絶縁性粒子を用いる場合には、絶縁性粒子本体は、無機粒子であることが好ましく、シリカ粒子であることが好ましい。上記無機粒子としては、シラス粒子、ハイドロキシアパタイト粒子、マグネシア粒子、酸化ジルコニウム粒子及びシリカ粒子等が挙げられる。熱圧着時の絶縁性粒子の脱離性をより一層高める観点からは、上記絶縁性粒子はシリカ粒子を含むことが好ましく、上記無機粒子はシリカ粒子であることが好ましい。シリカ粒子としては、粉碎シリカ、球状シリカが挙げられ、球状シリカを用いることが好ましい。また、シリカ粒子は表面に、例えばカルボキシル基、水酸基等の化学結合可能な官能基を有することが好ましく、水酸基を有することがより好ましい。無機粒子は比較的硬く、特にシリカ粒子は比較的硬い。この

ような硬い絶縁性粒子を有する絶縁性粒子付き導電性粒子本体を用いた場合には、絶縁性粒子付き導電性粒子本体とバインダー樹脂とを混練する際に、導電性粒子の表面から、硬い絶縁性粒子が脱離しやすい。しかしながら、本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた場合には、硬い絶縁性粒子を用いたとしても、上記混練の際に、被膜により硬い絶縁性粒子が脱離するのを抑制できる。上記高分子化合物により形成されている層は、例えば柔軟層としての役割を果たす。

[0097] 上記高分子化合物により形成されている層における高分子化合物又は重合等により該高分子化合物となる化合物としては、重合可能な反応性官能基を有する化合物であることが好ましい。該重合可能な反応性官能基は、不飽和二重結合であることが好ましい。例えば、絶縁性粒子本体の表面上で不飽和二重結合を有する化合物（高分子化合物となる化合物）を重合反応させてもよく、また高分子化合物と絶縁性粒子本体の表面の反応性官能基とを反応させてもよい。上記高分子化合物又は該高分子化合物となる化合物としては、（メタ）アクリロイル基を有する化合物、エポキシ基を有する化合物及びビニル基を有する化合物等が挙げられる。絶縁性粒子付き導電性粒子を分散する際などに、導電性粒子の表面から絶縁性粒子の脱離を抑制する観点からは、上記高分子化合物又は該高分子化合物となる化合物は、（メタ）アクリロイル基、グリシジル基及びビニル基からなる群から選択された少なくとも１種の反応性官能基を有することが好ましい。なかでも、絶縁性粒子の脱離をより一層抑制する観点からは、上記高分子化合物又は該高分子化合物となる化合物は、（メタ）アクリロイル基を有することが好ましい。

[0098] 上記（メタ）アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート及びジメタクリル酸エチレングリコール等が挙げられる。

[0099] 上記エポキシ化合物の具体例としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂及びレゾルシノールグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0100] 上記ビニル基を有する化合物の具体例としては、スチレン及び酢酸ビニル

等が挙げられる。

[0101] 上記高分子化合物の重量平均分子量は、1000以上であることが好ましい。上記高分子化合物の重量平均分子量の上限は特に限定されないが、上記高分子化合物の重量平均分子量は20000以下であることが好ましい。該重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定されたポリスチレン換算での値を示す。

[0102] 絶縁性粒子の表面に上記高分子化合物により形成されている層を形成する方法は特に限定されない。絶縁性粒子本体の表面の少なくとも一部の領域を覆うように、高分子化合物又は高分子化合物となる化合物を用いて、高分子化合物により形成された層を形成し、絶縁性粒子を得ることが好ましい。上記高分子化合物により形成されている層の形成方法の一例としては、ビニル基などの反応性官能基を表面に有する絶縁性粒子本体に反応性二重結合と水酸基とを有する化合物を絶縁性粒子本体の表面上で重合させる方法等が挙げられる。ただし、この形成方法以外の方法を用いてもよい。

[0103] 上記絶縁性粒子本体と上記層とは化学的に結合していることが好ましい。この化学的結合には、共有結合、水素結合、イオン結合及び配位結合等が含まれる。なかでも、共有結合が好ましく、反応性官能基を用いた化学的結合が好ましい。

[0104] 上記化学的結合を形成する反応性官能基としては、例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、シラン基、シラノール基、カルボキシ基、アミノ基、アンモニウム基、ニトロ基、水酸基、カルボニル基、チオール基、スルホン酸基、スルホニウム基、ホウ酸基、オキサゾリン基、ピロリドン基、リン酸基及びニトリル基等が挙げられる。中でも、ビニル基、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

[0105] 絶縁性粒子の脱離をより一層抑制し、接続構造体における絶縁信頼性をより一層高める観点からは、上記絶縁性粒子本体として、反応性官能基を表面に有する絶縁性粒子本体を用いることが好ましい。絶縁性粒子の脱離をより一層抑制し、接続構造体における絶縁信頼性をより一層高める観点からは、

上記絶縁性粒子本体として、反応性官能基を有する化合物を用いて表面処理された絶縁性粒子本体を用いることが好ましい。絶縁性粒子の脱離をより一層抑制し、接続構造体における絶縁信頼性をより一層高める観点からは、反応性官能基を表面に有する上記絶縁性粒子本体と、高分子化合物又は該高分子化合物となる化合物とを用いて、上記絶縁性粒子本体の表面の反応性官能基に、上記高分子化合物により形成された層を化学的に結合させることにより、上記絶縁性粒子本体と上記層とが化学的に結合している上記絶縁性粒子が得られていることが好ましい。

[0106] 上記絶縁性粒子本体が表面に有する上記反応性官能基としては、(メタ)アクリロイル基、グリシジル基、水酸基、ビニル基及びアミノ基等が挙げられる。上記絶縁性粒子本体が表面に有する上記反応性官能基は、(メタ)アクリロイル基、グリシジル基、水酸基、ビニル基及びアミノ基からなる群から選択された少なくとも1種の反応性官能基であることが好ましい。

[0107] 上記絶縁性粒子本体の表面に上記反応性官能基を導入するための化合物(表面処理物質)としては、(メタ)アクリロイル基を有する化合物、エポキシ基を有する化合物及びビニル基を有する化合物等が挙げられる。

[0108] 上記絶縁性粒子本体の表面に上記反応性官能基であるビニル基を導入するための化合物(表面処理物質)としては、ビニル基を有するシラン化合物、及びビニル基を有するチタン化合物、及びビニル基を有するリン酸化合物等が挙げられる。上記表面処理物質は、ビニル基を有するシラン化合物であることが好ましい。上記ビニル基を有するシラン化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン及びビニルトリイソプロポキシシラン等が挙げられる。

[0109] 上記絶縁性粒子本体の表面に上記反応性官能基である(メタ)アクリロイル基を導入するための化合物(表面処理物質)としては、(メタ)アクリロイル基を有するシラン化合物、及び(メタ)アクリロイル基を有するチタン化合物、及び(メタ)アクリロイル基を有するリン酸化合物等が挙げられる。上記表面処理物質は、(メタ)アクリロイル基を有するシラン化合物であ

ることも好ましい。上記（メタ）アクリロイル基を有するシラン化合物としては、（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン及び（メタ）アクリロキシプロピルトリジメトキシシラン等が挙げられる。

[0110] 上記絶縁性粒子は、上記絶縁性粒子本体と高分子化合物又は該高分子化合物となる化合物とを用いた混合による摩擦で形成されていないことが好ましい。また、上記絶縁性粒子本体の表面が上記層によりハイブリダイゼーション法を用いて被覆されていないことが好ましい。混合による摩擦やハイブリダイゼーション法を用いて絶縁性粒子が形成されている場合には、絶縁性粒子本体の表面上から層が脱離しやすくなる。また、絶縁性粒子の表面に、混練時に形成された層の破片が付着しやすくなる。このため、絶縁性粒子付き導電性粒子の導電層の表面上で脱離した層や層の破片が付着し、接統構造体における導通信頼性が低下しやすい傾向がある。従って、絶縁性粒子の脱離をより一層抑制し、接統構造体における絶縁信頼性及び導通信頼性をより一層高める観点からは、混合による摩擦で絶縁性粒子は形成されていないことが好ましく、ハイブリダイゼーション法を用いないことが好ましい。

[0111] 上記絶縁性粒子を得る際に、上記絶縁性粒子本体 100 重量部に対する上記高分子化合物又は該高分子となる化合物の使用量は、好ましくは 30 重量部以上、より好ましくは 50 重量部以上、好ましくは 500 重量部以下、より好ましくは 300 重量部以下である。上記高分子化合物の使用量が上記下限以上及び上記上限以下であると、良好な層を形成できる。

[0112] 上記高分子化合物により形成された層の具体的な製造条件の一例としては、以下の製造条件が挙げられる。

[0113] 先ず、水などの溶媒 100～500 重量部中に、反応性官能基を表面に有する絶縁性粒子本体 1～3 重量部、反応性二重結合と水酸基とを有する化合物 0.1～20 重量部（好ましくは 0.1～1 重量部）、架橋剤 0.01～5 重量部（好ましくは 0.01～1 重量部）、分散剤 0.1～5 重量部（好ましくは 0.1～3 重量部）及び熱重合開始剤 0.1～5 重量部（好ましく

は0.1～3重量部)を加える。次に、スリーワンモーターで攪拌しながらオイルバスで熱重合開始剤の反応温度以上まで昇温し、重合を開始し、その状態を5時間以上保持して反応させる。その後、遠心分離機を用いて、未反応の化合物を除去して、絶縁性粒子本体の表面が上記層により覆われている絶縁性粒子を得る。

[0114] 上記導電性粒子及び上記導電層の表面に絶縁性粒子を付着させる方法としては、化学的方法、及び物理的もしくは機械的方法等が挙げられる。上記化学的方法としては、例えば、界面重合法、粒子存在下での懸濁重合法及び乳化重合法等が挙げられる。上記物理的もしくは機械的方法としては、スプレードライ、ハイブリダイゼーション、静電付着法、噴霧法、ディッピング及び真空蒸着による方法等が挙げられる。ただし、ハイブリダイゼーション法では、絶縁性粒子の脱離が生じやすい傾向があるので、上記導電性粒子及び上記導電層の表面に絶縁性粒子を付着させる方法は、ハイブリダイゼーション法以外の方法であることが好ましい。なかでも、絶縁性粒子が脱離し難いことから、導電層の表面に、化学結合を介して絶縁性粒子を付着させる方法が好ましい。

[0115] 本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子において、絶縁性粒子は、導電性粒子の表面に、ハイブリダイゼーション法により付着されていないことが好ましい。

[0116] なお、図6に示すように、ハイブリダイゼーション法を用いた従来の絶縁性粒子付き導電性粒子101では、導電性粒子102の表面の絶縁性粒子103が付着している部分102a以外の部分102bにも高分子化合物104が付着する。これは、ハイブリダイゼーション法では、圧縮剪断力がかかり、絶縁性粒子の付着と脱離とが繰り返し起こり、徐々に絶縁性粒子が付着するためである。圧縮剪断力により、絶縁性粒子の高分子化合物により形成された層が剥がれて、剥がれた高分子化合物が、導電性粒子の表面の絶縁性粒子が付着している部分以外の部分に付着する。導電性粒子の表面の絶縁性粒子が付着している部分以外の部分に付着した高分子化合物は、導電性粒子

の体積抵抗率を高くしたり、電極間の接続抵抗を低下させたりする。また、図6に示す絶縁性粒子付き導電性粒子101の表面を被膜により被覆した場合でも、導電性が低くなり、電極間の接続抵抗が低くなりやすい。

[0117] 上記導電性粒子及び上記導電層の表面に絶縁性粒子を付着させる方法の一例としては、以下の方法が挙げられる。

[0118] 先ず、水などの溶媒3L中に、導電性粒子を入れ、攪拌しながら、絶縁性粒子を徐々に添加する。十分に攪拌した後、絶縁性粒子付き導電性粒子を分離し、真空乾燥機などにより乾燥して、絶縁性粒子付き導電性粒子を得る。

[0119] 上記導電層は表面に、絶縁性粒子と反応可能な反応性官能基を有することが好ましく、被膜と反応可能な反応性官能基を有することが好ましい。絶縁性粒子は表面に、導電層と反応可能な反応性官能基を有することが好ましく、被膜と反応可能な反応性官能基を有することが好ましい。上記被膜は表面に、導電層と反応可能な反応性官能基を有することが好ましく、絶縁性粒子と反応可能な官能基を有することが好ましい。これらの反応性官能基により、導電性粒子の表面から絶縁性粒子が意図せずに脱離し難くなり、更に導電性粒子の表面及び絶縁性粒子の表面から被膜が剥離し難くなる。さらに、導電層の表面を被膜により充分に被覆でき、更に絶縁性粒子の表面を被膜により充分に被覆できる。

[0120] 上記反応性官能基として、反応性を考慮して適宜の基が選択される。上記反応性官能基としては、水酸基、ビニル基及びアミノ基等が挙げられる。反応性に優れているので、上記反応性官能基は水酸基であることが好ましい。上記絶縁性粒子付き導電性粒子本体は表面の少なくとも一部の領域に、水酸基を有することが好ましい。上記導電性粒子は表面に、水酸基を有することが好ましい。上記絶縁性粒子は表面に、水酸基を有することが好ましい。上記被膜は表面に水酸基を有することが好ましい。

[0121] 絶縁性粒子の表面と導電性粒子の表面とに水酸基がある場合には、脱水反応により絶縁性粒子と導電性粒子との付着力が適度に高くなる。

[0122] 上記水酸基を有する化合物としては、P-OH基含有化合物及びSi-O

H基含有化合物等が挙げられる。絶縁性粒子の表面に水酸基を導入するための水酸基を有する化合物としては、P-OH基含有化合物及びSi-OH基含有化合物等が挙げられる。

[0123] 上記P-OH基含有化合物の具体例としては、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート及びアシッドホスホオキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート等が挙げられる。上記P-OH基含有化合物は1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0124] 上記Si-OH基含有化合物の具体例としては、ビニルトリヒドロキシシラン、及び3-メタクリロキシプロピルトリヒドロキシシラン等が挙げられる。上記Si-OH基含有化合物は1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0125] 例えば、水酸基を表面に有する絶縁性粒子は、シランカップリング剤を用いた処理により得ることができる。上記シランカップリング剤としては、例えば、ヒドロキシトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0126] (絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法)

本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法では、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に、炭素数6~22のアルキル基を有する化合物(化合物A)を用いて、上記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆するように被膜を形成する。

[0127] 上記化合物Aを用いて、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に被膜を形成する方法としては特に限定されず、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に、上記化合物Aを含む溶液を付着させる方法等が挙げられる。

[0128] 上記化合物Aを含む溶液における溶媒は、水であることが好ましい。上記化合物Aを含む溶液における溶媒は、テトラヒドロフラン、並びにメタノール、エタノール及びプロパノール等のアルコール等の有機溶剤を含んでいてもよい。絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に上記溶液を付着させた後、

溶媒は必要に応じて除去される。

[0129] 上記化合物 A を含む溶液における上記化合物 A の含有量は、所望の被膜が得られるように適宜調整される。上記化合物 A を含む溶液 100 重量%中、上記化合物 A の含有量は 0.5 ～ 3 重量%の範囲内であることが好ましい。

[0130] 例えば、導電層の表面又は絶縁性粒子の表面に、上記化合物 A と反応可能な反応性官能基が存在する場合には、該反応性官能基と、上記化合物 A とを反応させ、上記導電層の表面及び絶縁性粒子の表面に上記化合物 A を化学結合させることができる。

[0131] 絶縁性粒子付き導電性粒子本体が表面の少なくとも一部の領域に水酸基を有し、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面の水酸基に、水酸基を有する炭素数 6 ～ 22 のアルキル基を有する化合物（以下、化合物 A 1 ともいう）を反応させて、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆するように被膜を形成することが好ましい。また、導電性粒子が表面に水酸基を有し、該導電性粒子の表面の水酸基に、上記化合物 A 1 を反応させて、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆するように被膜を形成することが好ましい。絶縁性粒子が表面に水酸基を有し、絶縁性粒子の表面の水酸基に、上記化合物 A 1 を反応させて、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆するように被膜を形成することが好ましい。さらに、導電性粒子の表面及び絶縁性粒子の表面がそれぞれ水酸基を有し、導電性粒子の表面及び絶縁性粒子の表面の水酸基に、上記化合物 A 1 を反応させて、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆するように被膜を形成することが好ましい。これらの好ましい態様で被膜を形成することにより、導電層の表面を被膜により充分に被覆でき、更に絶縁性粒子の表面を被膜により充分に被覆できる。従って、導電層に錆がより一層生じ難くなり、被膜が剥離し難くなり、更に絶縁性粒子が意図せずに脱離し難くなる。

[0132] （異方性導電材料）

本発明に係る異方性導電材料は、本発明の絶縁性粒子付き導電性粒子と、バインダー樹脂とを含むか、又は本発明の絶縁性粒子付き導電性粒子の製造

方法により得られた絶縁性粒子付き導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む。

[0133] 上記絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた場合には、絶縁性粒子と導電性粒子との表面が被膜により被覆されているので、絶縁性粒子付き導電性粒子をバインダー樹脂中に分散させる際などに、導電性粒子の表面から絶縁性粒子が脱離し難い。

[0134] 上記バインダー樹脂は特に限定されない。上記バインダー樹脂としては、一般的には絶縁性の樹脂が用いられる。上記バインダー樹脂としては、例えば、ビニル樹脂、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、熱可塑性ブロック共重合体及びエラストマー等が挙げられる。上記バインダー樹脂は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0135] 上記ビニル樹脂としては、例えば、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂及びスチレン樹脂等が挙げられる。上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びポリアミド樹脂等が挙げられる。上記硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。なお、上記硬化性樹脂は、常温硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂又は湿気硬化型樹脂であってもよい。上記硬化性樹脂は、硬化剤と併用されてもよい。上記熱可塑性ブロック共重合体としては、例えば、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体の水素添加物、及びスチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体の水素添加物等が挙げられる。上記エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、及びアクリロニトリルスチレンブロック共重合ゴム等が挙げられる。

[0136] 上記異方性導電材料は、上記絶縁性粒子付き導電性粒子及び上記バインダー樹脂の他に、例えば、充填剤、増量剤、軟化剤、可塑剤、重合触媒、硬化触媒、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤及び難燃剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

[0137] 上記バインダー樹脂中に上記絶縁性粒子付き導電性粒子を分散させる方法は、従来公知の分散方法を用いることができ特に限定されない。バインダー樹脂中に絶縁性粒子付き導電性粒子を分散させる方法としては、例えば、バインダー樹脂中に絶縁性粒子付き導電性粒子を添加した後、プラネタリーミキサー等で混練して分散させる方法、絶縁性粒子付き導電性粒子を水又は有機溶剤中にホモジナイザー等を用いて均一に分散させた後、バインダー樹脂中に添加し、プラネタリーミキサー等で混練して分散させる方法、並びにバインダー樹脂を水又は有機溶剤等で希釈した後、絶縁性粒子付き導電性粒子を添加し、プラネタリーミキサー等で混練して分散させる方法等が挙げられる。

[0138] 本発明に係る異方性導電材料は、異方性導電ペースト又は異方性導電フィルムとして使用され得る。本発明に係る異方性導電材料が、異方性導電フィルムとして使用される場合には、該導電性粒子を含む異方性導電フィルムに、導電性粒子を含まないフィルムが積層されていてもよい。

[0139] 本発明に係る異方性導電材料は、異方性導電ペーストであることが好ましい。異方性導電ペーストは取り扱い性及び回路充填性に優れている。異方性導電ペーストを得る際には絶縁性粒子付き導電性粒子に比較的大きな力が付与されるものの、上記被膜の存在によって導電性粒子の表面から絶縁性粒子が脱離するのを抑制できる。

[0140] 上記異方性導電材料 100 重量%中、上記バインダー樹脂の含有量は 10 ～ 99.99 重量%の範囲内であることが好ましい。バインダー樹脂の含有量は、より好ましくは 30 重量%以上、更に好ましくは 50 重量%以上、特に好ましくは 70 重量%以上、より好ましくは 99.9 重量%以上である。バインダー樹脂の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、電極間に絶縁性粒子付き導電性粒子を効率的に配置でき、異方性導電材料により接続された接続対象部材の導通信頼性をより一層高めることができる。

[0141] 上記異方性導電材料 100 重量%中、上記絶縁性粒子付き導電性粒子の含有量は 0.01 ～ 20 重量%の範囲内であることが好ましい。上絶縁性粒子

付き導電性粒子の含有量は、より好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは20重量%以下、更に好ましくは15重量%以下である。絶縁性粒子付き導電性粒子の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、電極間の導通信頼性をより一層高めることができる。

[0142] (接続構造体)

本発明の絶縁性粒子付き導電性粒子を用いて、又は該絶縁性粒子付き導電性粒子とバインダー樹脂とを含む異方性導電材料を用いて、接続対象部材を接続することにより、接続構造体を得ることができる。さらに、本発明の絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法により得られた絶縁性粒子付き導電性粒子を用いて、又は該絶縁性粒子付き導電性粒子とバインダー樹脂とを含む異方性導電材料を用いて、接続対象部材を接続することにより、接続構造体を得ることができる。

[0143] 上記接続構造体は、第1の接続対象部材と、第2の接続対象部材と、第1，第2の接続対象部材を電氣的に接続している接続部とを備え、該接続部が上記絶縁性粒子付き導電性粒子により形成されているか、又は該絶縁性粒子付き導電性粒子とバインダー樹脂とを含む異方性導電材料により形成されている接続構造体であることが好ましい。絶縁性粒子付き導電性粒子が用いられた場合には、接続部自体が絶縁性粒子付き導電性粒子によって形成される。すなわち、第1，第2の接続対象部材が絶縁性粒子付き導電性粒子における導電性粒子により電氣的に接続される。

[0144] 図5は、図1に示す絶縁性粒子付き導電性粒子1を用いた接続構造体を模式的に示す断面図である。

[0145] 図5に示す接続構造体51は、第1の接続対象部材52と、第2の接続対象部材53と、第1，第2の接続対象部材52，53を接続している接続部54とを備える。接続部54は、絶縁性粒子付き導電性粒子1とバインダー樹脂とを含む異方性導電材料により形成されている。図5では、図示の便宜上、絶縁性粒子付き導電性粒子1は略図的に示されている。絶縁性粒子付き導電性粒子1にかえて、絶縁性粒子付き導電性粒子21，41，61を用い

てもよい。

[0146] 第1の接続対象部材52は上面52aに、複数の電極52bを有する。第2の接続対象部材53は下面53aに、複数の電極53bを有する。電極52bと電極53bとが、1つ又は複数の絶縁性粒子付き導電性粒子1により電氣的に接続されている。従って、第1、第2の接続対象部材52、53が絶縁性粒子付き導電性粒子1により電氣的に接続されている。

[0147] 上記接続構造体の製造方法は特に限定されない。接続構造体の製造方法の一例として、第1の接続対象部材と第2の接続対象部材との間に上記異方性導電材料を配置し、積層体を得た後、該積層体を加熱及び加圧する方法等が挙げられる。上記加圧の圧力は $9.8 \times 10^4 \sim 4.9 \times 10^6$ Pa程度である。上記加熱の温度は、 $120 \sim 220^\circ\text{C}$ 程度である。

[0148] 上記積層体を加熱及び加圧する際に、導電性粒子11と電極52b、53bとの間に存在していた絶縁性粒子15を排除できる。例えば、上記加熱及び加圧の際には、導電性粒子11と電極52b、53bとの間に存在していた絶縁性粒子15が溶融したり、変形したりして、導電性粒子11の表面が部分的に露出する。なお、上記加熱及び加圧の際には、大きな力が付与されるので、導電性粒子11の表面から一部の絶縁性粒子15が剥離して、導電性粒子11の表面が部分的に露出することもある。導電性粒子11の表面が露出した部分が、電極52b、53bに接触することにより、導電性粒子11を介して電極52b、53bを電氣的に接続できる。

[0149] 上記接続対象部材としては、具体的には、半導体チップ、コンデンサ及びダイオード等の電子部品、並びにプリント基板、フレキシブルプリント基板及びガラス基板等の回路基板などの電子部品等が挙げられる。上記異方性導電材料はペースト状であり、ペーストの状態で接続対象部材上に塗布されることが好ましい。上記絶縁性粒子付き導電性粒子及び異方性導電材料は、電子部品である接続対象部材の接続に用いられることが好ましい。

本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子は、特にガラス基板と半導体チップとを接続対象部材とするCOG、又はガラス基板とフレキシブルプリント

基板（FPC）とを接続対象部材とするFOGに好適に使用される。本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子は、COGに用いられてもよく、FOGに用いられてもよい。本発明に係る接続構造体では、上記第1、第2の接続対象部材が、ガラス基板と半導体チップとであるか、又はガラス基板とフレキシブルプリント基板とであることが好ましい。上記第1、第2の接続対象部材は、ガラス基板と半導体チップとであってもよく、ガラス基板とフレキシブルプリント基板とであってもよい。

[0150] ガラス基板と半導体チップとを接続対象部材とするCOGで使用される半導体チップには、バンプが設けられていることが好ましい。該バンプサイズは $1000\mu\text{m}^2$ 以上、 $10000\mu\text{m}^2$ 以下の電極面積であることが好ましい。該バンプ（電極）が設けられた半導体チップにおける電極スペースは好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。このようなCOG用途に、本発明に係る絶縁性粒子付き導電性粒子は好適に用いられる。ガラス基板とフレキシブルプリント基板とを接続対象部材とするFOGで使用されるFPCでは、電極スペースは好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。

[0151] 上記接続対象部材に設けられている電極としては、金電極、ニッケル電極、錫電極、アルミニウム電極、銅電極、モリブデン電極及びタングステン電極等の金属電極が挙げられる。上記接続対象部材がフレキシブルプリント基板である場合には、上記電極は金電極、ニッケル電極、錫電極又は銅電極であることが好ましい。上記接続対象部材がガラス基板である場合には、上記電極はアルミニウム電極、銅電極、モリブデン電極又はタングステン電極であることが好ましい。なお、上記電極がアルミニウム電極である場合には、アルミニウムのみで形成された電極であってもよく、金属酸化物層の表面にアルミニウム層が積層された電極であってもよい。上記金属酸化物としては、3価の金属元素がドーパされた酸化インジウム及び3価の金属元素がドーパされた酸化亜鉛等が挙げられる。上記3価の金属元素としては、Sn、Al及びGa等が挙げられる。

[0152] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

[0153] (実施例1)

ジビニルベンゼン樹脂粒子の表面にニッケルめっき層が形成されている金属層を有する導電性粒子（平均粒子径 $3.01\mu\text{m}$ 、導電層の厚み $0.2\mu\text{m}$ ）を用意した。

[0154] また、ゾルゲル法を使用して作製したシリカ粒子（平均粒子径 200nm ）の表面をヒドロキシトリエトキシシランで被覆し、水酸基を表面に有する絶縁性粒子を得た。この絶縁性粒子を純水 30mL に分散して、絶縁性粒子を含む分散液を得た。

[0155] 1L のセパラブルフラスコに、純水 250mL と、エタノール 50mL と、上記導電性粒子 15 重量部とを入れ、十分に攪拌し、導電性粒子を含む液を得た。この導電性粒子を含む液に、絶縁性粒子を含む分散液を、超音波を当てながら 10 分間かけて滴下した。その後、ろ過し、真空乾燥機により 100°C で 8 時間乾燥させ、絶縁性粒子付き導電性粒子本体を得た。

[0156] 純水 25g とエタノール 25g との混合液中に上記絶縁性粒子付き導電性粒子本体 10 重量部とリン酸モノヘキシルエステル 0.5 重量部とを入れ、 50°C で 1 時間攪拌した。その後、ろ過し、真空乾燥機により 100°C で 8 時間乾燥させ、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に、上記リン酸モノヘキシルエステルにより形成された被膜を有する絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。上記被膜は、導電性粒子の表面と絶縁性粒子の表面とを被覆していた。導電性粒子の表面を被覆している被膜部分と、絶縁性粒子の表面を被覆している被膜部分とは、連なっていた。

[0157] (実施例2)

実施例1と同じ導電性粒子（平均粒子径 $3.01\mu\text{m}$ 、導電層の厚み $0.2\mu\text{m}$ ）を用意した。

[0158] また、ゾルゲル法を使用して作製したシリカ粒子（平均粒子径 200nm ）の表面をビニルトリエトキシシランで被覆し、ビニル基を表面に有する絶

縁性粒子を絶縁性粒子本体として得た。

[0159] 水200mL中に、上記絶縁性粒子本体1重量部と、メタクリル酸0.2重量部と、ジメタクリル酸エチレングリコール0.05重量部と、開始剤（和光純薬工業社製「V-50」）0.5重量部をスリーワンモーターで十分に攪拌しながら70℃まで昇温し、70℃で6時間保持して、上記モノマーを重合させた。

[0160] その後、冷却し、遠心分離機で固液分離を2回行い、余分なモノマーを洗浄により除去し、高分子化合物により表面全体が被覆された絶縁性粒子を得た。次に、得られた絶縁性粒子を純水30mLに分散して、絶縁性粒子の分散液を得た。

[0161] 1Lのセパラブルフラスコに純水250mLと、エタノール50mLと、上記導電性粒子15重量部とを入れ、十分に攪拌し、導電性粒子を含む液を得た。この導電性粒子を含む液に、超音波を当てながら上記絶縁性粒子の分散液を10分間かけて滴下した後、40℃に昇温し1時間攪拌を行った。その後、ろ過し、真空乾燥機により100℃で8時間乾燥させ、絶縁性粒子付き導電性粒子本体を得た。

[0162] 得られた絶縁性粒子付き導電性粒子本体を用いたこと以外は実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。上記被膜は、導電性粒子の表面と絶縁性粒子の表面とを被覆していた。導電性粒子の表面を被覆している被膜部分と、絶縁性粒子の表面を被覆している被膜部分とは、連なっていた。

[0163] （実施例3）

樹脂粒子10gをエッチング処理した後、水洗した。次に、樹脂粒子に硫酸パラジウムを加え、パラジウムイオンを樹脂粒子に吸着させた。パラジウムが付着された樹脂粒子をイオン交換水300mL中で3分間攪拌し、分散させ、分散液を得た。次に、金属ニッケル粒子スラリー（三井金属社製「2020SUS」、平均粒子径200nm）1gを3分間かけて上記分散液に添加し、芯物質が付着した樹脂粒子を得た。芯物質が付着した樹脂粒子の表

面に、無電解ニッケルめっきによりニッケル層を形成した。このようにして、樹脂粒子の表面に芯物質が付着しており、樹脂粒子と芯物質との表面がニッケル層により被覆されている導電性粒子を得た。この導電性粒子の平均粒子径は $3.02\text{ }\mu\text{m}$ であり、導電層の厚みは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。この導電性粒子は表面に、突起を有していた。

[0164] 得られた導電性粒子を用いたこと以外は実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0165] (実施例4)

リン酸モノヘキシルエステルを、リン酸モノオクチルエステルに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0166] (実施例5)

リン酸モノヘキシルエステルを、リン酸モノドデシルエステルに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0167] (実施例6)

リン酸モノヘキシルエステルを、リン酸モノヘキサデシルエステルに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0168] (実施例7)

リン酸モノヘキシルエステルを、ヘキシルトリエトキシシランに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0169] (実施例8)

リン酸モノヘキシルエステルを、オクチルトリエトキシシランに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0170] (実施例9)

リン酸モノヘキシルエステルを、ドデシルトリエトキシシランに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0171] (実施例10)

絶縁性粒子の作製：

ゾルゲル法を使用して作製したシリカ粒子（平均粒子径 200 nm）の表面をビニルトリエトキシシランで被覆し、反応性官能基であるビニル基を表面に有する絶縁性粒子を絶縁性粒子本体として得た。具体的には、シリカ粒子 10 重量部を水とエタノールとが重量比 1 : 9 で混合された液 400 ml にスリーワンモーターを用いて分散させて、第 1 の分散液を得た。次いでビニルトリエトキシシラン 0.1 重量部を水とエタノールとが重量比 1 : 9 で混合された液 100 ml に分散させて、第 2 の分散液を得た。その後、上記第 2 の分散液を上記第 1 の分散液に 10 分かけて滴下し、混合液を得た。滴下後、得られた混合液を 30 分攪拌した。その後、混合液をろ過し、100℃で 2 時間乾燥した後、ふるいで篩うことにより、絶縁性粒子本体を得た。

[0172] 水 200 mL 中に、上記絶縁性粒子本体 1 重量部と、高分子化合物となる化合物であるメタクリル酸 2 重量部と、高分子化合物となる化合物であるジメタクリル酸エチレングリコール 1 重量部と、開始剤（和光純薬工業社製「V-50」）0.5 重量部と、乳化剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王社製「エマルゲン 106」）1 重量部とを配合し、超音波照射機を使用して十分乳化させた。その後、スリーワンモーターで十分に攪拌しながら 70℃まで昇温し、70℃で 6 時間保持して、上記モノマーを重合させた。

[0173] その後、冷却し、遠心分離機で固液分離を 2 回行い、余分なモノマーを洗浄により除去し、高分子化合物により表面全体が被覆された絶縁性粒子を得た。次に、得られた絶縁性粒子を純水 30 mL に分散して、絶縁性粒子を含む分散液を得た。なお、上記絶縁性粒子の分散液の状態、高分子化合物により被覆された絶縁性粒子の平均粒子径は 324 nm であった。

[0174] 絶縁性粒子付き導電性粒子の作製：

絶縁性粒子を含む分散液として、得られた絶縁性粒子を含む分散液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0175] （実施例 11）

高分子化合物となる化合物を、メタクリル酸 2.5 重量部と、ジビニルベ

ンゼン 1. 2 重量部とに変更したこと以外は実施例 10 と同様にして、絶縁性粒子を含む分散液を得た。なお、上記絶縁性粒子の分散液の状態で、高分子化合物により被覆された絶縁性粒子の平均粒子径は 335 nm であった。

[0176] 絶縁性粒子を含む分散液として、得られた絶縁性粒子を含む分散液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0177] (実施例 12)

シリカ粒子の表面をメタクリロキシプロピルトリエトキシシランで被覆し、メタクリロイル基を表面に有する絶縁性粒子を絶縁性粒子本体として得たこと、並びに高分子化合物となる化合物を、酢酸ビニル 2. 2 重量部と、N, N-メチレンビスアクリルアミド 1. 0 重量部とに変更したこと以外は実施例 10 と同様にして、絶縁性粒子を含む分散液を得た。

[0178] なお、絶縁性粒子本体を得る際に、シリカ粒子 10 重量部とメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 0. 1 重量部とを用いたこと以外は実施例 10 と同様の方法で、絶縁性粒子本体を得た。また、上記絶縁性粒子の分散液の状態で、高分子化合物により被覆された絶縁性粒子の平均粒子径は 326 nm であった。

[0179] 絶縁性粒子を含む分散液として、得られた絶縁性粒子を含む分散液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0180] (実施例 13)

導電性粒子として、ジビニルベンゼン樹脂粒子の表面に芯物質としてニッケル粉体 (100 nm) が付着しており、かつニッケル粉体が付着したジビニルベンゼン粒子の表面上にニッケルめっき層 (導電層) が形成されている導電性粒子 (平均粒子径 3. 03 μ m、導電層の厚み 0. 21 μ m) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0181] (実施例 14)

高分子化合物となる化合物を、メタクリル酸 0. 4 重量部と、ジメタクリル酸エチレングリコール 0. 05 重量部とに変更したこと以外は実施例 10 と同様にして、絶縁性粒子を含む分散液を得た。

[0182] なお、上記絶縁性粒子の分散液の状態で、高分子化合物により被覆された絶縁性粒子の平均粒子径は248nmであった。

[0183] 絶縁性粒子を含む分散液として、得られた絶縁性粒子を含む分散液を用いたこと以外は実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0184] (実施例15)

ハイブリダイゼーション法を使用して絶縁性粒子付き導電性粒子本体を得たこと以外は実施例2と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0185] (比較例1)

実施例1で得られた絶縁性粒子付き導電性粒子本体である絶縁性粒子付き導電性粒子。すなわち、比較例1では、実施例1で得られた絶縁性粒子付き導電性粒子本体に被膜を形成せずに、実施例1で得られた絶縁性粒子付き導電性粒子本体自体を絶縁性粒子付き導電性粒子として用いて以下の評価を行った。

[0186] (比較例2)

実施例2で得られた絶縁性粒子付き導電性粒子本体である絶縁性粒子付き導電性粒子。すなわち、比較例2では、実施例2で得られた絶縁性粒子付き導電性粒子本体に被膜を形成せずに、実施例2で得られた絶縁性粒子付き導電性粒子本体自体を絶縁性粒子付き導電性粒子として用いて以下の評価を行った。

[0187] (比較例3)

リン酸モノヘキシルエステルを、リン酸モノペンチルエステル（アルキル基の炭素数5）に変更したこと以外は実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0188] (比較例4)

リン酸モノヘキシルエステルを、リン酸モノトリコシルエステル（アルキル基の炭素数23）に変更したこと以外は実施例1と同様にして、絶縁性粒子付き導電性粒子を得た。

[0189] (評価)

(1) 絶縁性粒子付き導電性粒子におけるリン元素又は珪素元素の含有量の評価

実施例及び比較例の絶縁性粒子付き導電性粒子 1 重量部を 5 重量%のクエン酸水溶液 (5 重量%のクエン酸を水 95 重量%に溶かした液) 100 重量部に入れ、40℃にして30分間攪拌して処理液を得た後、該処理液をろ紙によりろ過することによりろ過液を得た。実施例1～9の絶縁性粒子付き導電性粒子では、クエン酸水溶液による処理の後、絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に付着していた被膜は剥離していた。

[0190] ICP発光分析装置 (堀場製作所社製「ULTIMA 2」) を用いて、得られたろ過液におけるリン元素又は珪素元素の含有量を測定した。

[0191] (2) 接続構造体の作製

実施例及び比較例の絶縁性粒子付き導電性粒子を含有量が10重量%となるように、三井化学社製「ストラクトボンドXN-5A」) に添加し、分散させ、異方性導電ペーストを得た。

[0192] L/Sが30μm/30μmであるITO電極パターンが上面に形成された透明ガラス基板を用意した。また、L/Sが30μm/30μmである銅電極パターンが下面に形成された半導体チップを用意した。

[0193] 上記透明ガラス基板上に、得られた異方性導電ペーストを厚さ30μmとなるように塗工し、異方性導電ペースト層を形成した。次に、異方性導電ペースト層上に上記半導体チップを、電極同士が対向するように積層した。その後、異方性導電ペースト層の温度が185℃となるようにヘッドの温度を調整しながら、半導体チップの上面に加圧加熱ヘッドを載せ、1MPaの圧力をかけて異方性導電ペースト層を185℃で完全硬化させ、接続構造体を得た。

[0194] (3) 導通評価 (上下の電極間)

得られた接続構造体の上下の電極間の接続抵抗をそれぞれ、4端子法により測定した。2つの接続抵抗の平均値を算出した。なお、電圧=電流×抵抗の関係から、一定の電流を流した時の電圧を測定することにより接続抵抗を

求めることができる。接続抵抗の平均値が $2.0\ \Omega$ 以下であり、かつ導電性粒子の表面の絶縁性粒子が付着している部分以外の部分に、高分子化合物が付着していない場合を「○」、接続抵抗の平均値が $2\ \Omega$ 以下であるものの、導電性粒子の表面の絶縁性粒子が付着している部分以外の部分に、高分子化合物が付着している箇所がある場合を「△」、接続抵抗の平均値が $2\ \Omega$ を超える場合を「×」として結果を下記の表 1 に示した。

[0195] (4) 絶縁評価 (横方向に隣り合う電極間)

得られた接続構造体において、隣接する電極間のリークの有無を、テスターで抵抗を測定することにより評価した。抵抗が $500\text{ M}\Omega$ を超える場合にリーク無しと判定して結果を「○」とし、抵抗が $500\text{ M}\Omega$ 以下の場合にリーク有りとして判定して結果を「×」として下記の表 1 に示した。

[0196] (5) 防錆評価

上記絶縁評価で作製した接続構造体を、 85°C 及び相対湿度 85% の条件で放置した。放置開始から、 100 時間後に上記同様に電極間の接続抵抗を4端子法により測定した。上記の導通評価時の接続抵抗 (放置前) の平均値に比べ、接続抵抗 (放置後) の平均値が 150% 未満であった場合を「○」、接続抵抗 (放置後) の平均値が 150% 以上上昇した場合を「×」として、結果を下記の表 1 に示した。

[0197] 結果を下記の表 1 に示す。

[0198]

[表1]

	リン元素の 含有量	珪素元素の 含有量	導通評価	絶縁評価	防錆評価
	ppm	ppm			
実施例1	380	0	○	○	○
実施例2	260	0	○	○	○
実施例3	330	0	○	○	○
実施例4	420	0	○	○	○
実施例5	340	0	○	○	○
実施例6	410	0	○	○	○
実施例7	0	290	○	○	○
実施例8	0	390	○	○	○
実施例9	0	260	○	○	○
実施例10	390	0	○	○	○
実施例11	360	0	○	○	○
実施例12	370	0	○	○	○
実施例13	370	0	○	○	○
実施例14	380	0	○	○	○
実施例15	320	0	△	○	○
比較例1	0	0	○	×	×
比較例2	0	0	○	×	×
比較例3	530	0	○	×	×
比較例4	210	0	×	○	○

[0199] 上記表1に示すように、比較例1，2の絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた防錆評価では、抵抗値が150%以上上昇していた。これは、導電層の表面に錆が生じたためである。

[0200] また、実施例1～14の絶縁性粒子付き導電性粒子では、導電性粒子の表面の絶縁性粒子が付着している部分以外の部分には、高分子化合物は付着していないことを確認した。なお、実施例15では、物理的／機械的ハイブリダイゼーション法を用いているので、導電性粒子の表面の絶縁性粒子が付着している部分以外の部分に、高分子化合物が付着している箇所があった。このように、導電性粒子の表面の絶縁性粒子が付着している部分以外の部分に高分子化合物が付着していると、場合によっては、導通信頼性が低くなる可能性がある。

[0201] (6) 絶縁性粒子の脱離

また、絶縁評価で得られた異方性導電ペーストにおいて、導電性粒子の表面から絶縁性粒子が脱離しているか否かを観察した。

[0202] この結果、実施例 1 ～ 15 の絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電ペーストでは、比較例 1, 2 の絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電ペーストと比較して、導電性粒子の表面から脱離した絶縁性粒子の割合が極めて少なかった。特に、実施例 1 の絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電ペーストでは、比較例 1 の絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電ペーストと比較して、導電性粒子の表面から脱離した絶縁性粒子の割合が極めて少なかった。さらに、実施例 2 の絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電ペーストでは、比較例 2 の絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電ペーストと比較して、導電性粒子の表面から脱離した絶縁性粒子の割合が極めて少なかった。これは、実施例 1 ～ 15 の絶縁性粒子付き導電性粒子では、被膜が形成されているために、絶縁性粒子の脱離が抑制されたと考えられる。

[0203] さらに、実施例 2 の絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電ペーストでは、実施例 1 の絶縁性粒子付き導電性粒子を用いた異方性導電ペーストと比較して、導電性粒子の表面から脱離した絶縁性粒子の割合が少なかった。これは、実施例 2 の絶縁性粒子では、絶縁性粒子の表面が、高分子化合物により形成された柔軟な層により被覆されているために、絶縁性粒子の脱離が抑制されたと考えられる。

符号の説明

- [0204] 1 … 絶縁性粒子付き導電性粒子
2 … 絶縁性粒子付き導電性粒子本体
3 … 被膜
1 1 … 導電性粒子
1 2 … 基材粒子
1 3 … 導電層
1 5 … 絶縁性粒子

- 2 1 …絶縁性粒子付き導電性粒子
- 2 2 …絶縁性粒子付き導電性粒子本体
- 2 3 …被膜
- 3 1 …導電性粒子
- 3 2 …導電層
- 3 3 …芯物質
- 3 4 …突起
- 3 5 …絶縁性粒子
- 4 1 …絶縁性粒子付き導電性粒子
- 4 2 …絶縁性粒子付き導電性粒子本体
- 4 5 …絶縁性粒子
- 4 5 a …絶縁性粒子本体
- 4 5 b …層
- 5 1 …接続構造体
- 5 2 …第 1 の接続対象部材
- 5 2 a …上面
- 5 2 b …電極
- 5 3 …第 2 の接続対象部材
- 5 3 a …下面
- 5 3 b …電極
- 5 4 …接続部
- 6 1 …絶縁性粒子付き導電性粒子
- 6 2 …絶縁性粒子付き導電性粒子本体
- 7 1 …導電性粒子
- 7 6 …導電層
- 7 6 a …第 1 の導電層
- 7 6 b …第 2 の導電層
- 7 7 …突起

請求の範囲

- [請求項1] 導電層を少なくとも表面に有する導電性粒子、及び該導電性粒子の表面に付着している絶縁性粒子を有する絶縁性粒子付き導電性粒子本体と、
- 前記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆している被膜とを備え、
- 前記被膜が、炭素数 6 ～ 22 のアルキル基を有する化合物により形成されている、絶縁性粒子付き導電性粒子。
- [請求項2] 前記絶縁性粒子が無機粒子を含む、請求項 1 に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子。
- [請求項3] 前記炭素数 6 ～ 22 のアルキル基を有する化合物が、リン酸エステル又はその塩、亜リン酸エステル又はその塩、アルコキシシラン、アルキルチオール及びジアルキルジスルフィドからなる群から選択された少なくとも 1 種である、請求項 1 又は 2 に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子。
- [請求項4] 前記絶縁性粒子は、絶縁性粒子本体と、該絶縁性粒子本体の表面の少なくとも一部の領域を覆っており、かつ高分子化合物により形成されている層とを有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子。
- [請求項5] 前記導電性粒子の表面の前記絶縁性粒子が付着している部分以外の部分に、前記高分子化合物が付着していない、請求項 4 に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子。
- [請求項6] 前記高分子化合物が、(メタ)アクリロイル基、グリシジル基及びビニル基からなる群から選択された少なくとも 1 種の反応性官能基を有する、請求項 4 又は 5 に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子。
- [請求項7] 前記絶縁性粒子が、前記導電性粒子の表面に、ハイブリダイゼーション法により付着されていない、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子。

- [請求項8] 絶縁性粒子付き導電性粒子を5重量%クエン酸水溶液で処理して前記被膜を剥離することにより、剥離した被膜を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液が、リン元素又は珪素元素を50～10000ppm含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子。
- [請求項9] 絶縁性粒子付き導電性粒子を5重量%クエン酸水溶液で処理して前記被膜を剥離することにより、剥離した被膜を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液が、リン元素を50～10000ppm含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子。
- [請求項10] 導電層を少なくとも表面に有する導電性粒子及び該導電性粒子の表面に付着している絶縁性粒子を有する絶縁性粒子付き導電性粒子本体と、
前記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に付着している被膜とを備え、
絶縁性粒子付き導電性粒子を5重量%クエン酸水溶液で処理して前記被膜を剥離することにより、剥離した被膜を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液が、リン元素又は珪素元素を50～10000ppm含む、絶縁性粒子付き導電性粒子。
- [請求項11] 絶縁性粒子付き導電性粒子を5重量%クエン酸水溶液で処理して前記被膜を剥離することにより、剥離した被膜を含む処理液を得た後、該処理液をろ過することにより得られたろ過液が、リン元素を50～10000ppm含む、請求項10に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む、異方性導電材料。
- [請求項13] 異方性導電ペーストである、請求項12に記載の異方性導電材料。
- [請求項14] 第1の接続対象部材と、第2の接続対象部材と、該第1、第2の接

続対象部材を接続している接続部とを備え、

前記接続部が、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子により形成されているか、又は該絶縁性粒子付き導電性粒子とバインダー樹脂とを含む異方性導電材料により形成されている、接続構造体。

[請求項15] 導電層を少なくとも表面に有する導電性粒子、及び該導電性粒子の表面に付着している絶縁性粒子を有する絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面に、炭素数 6 ～ 22 のアルキル基を有する化合物を用いて、前記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆するように被膜を形成する、絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法。

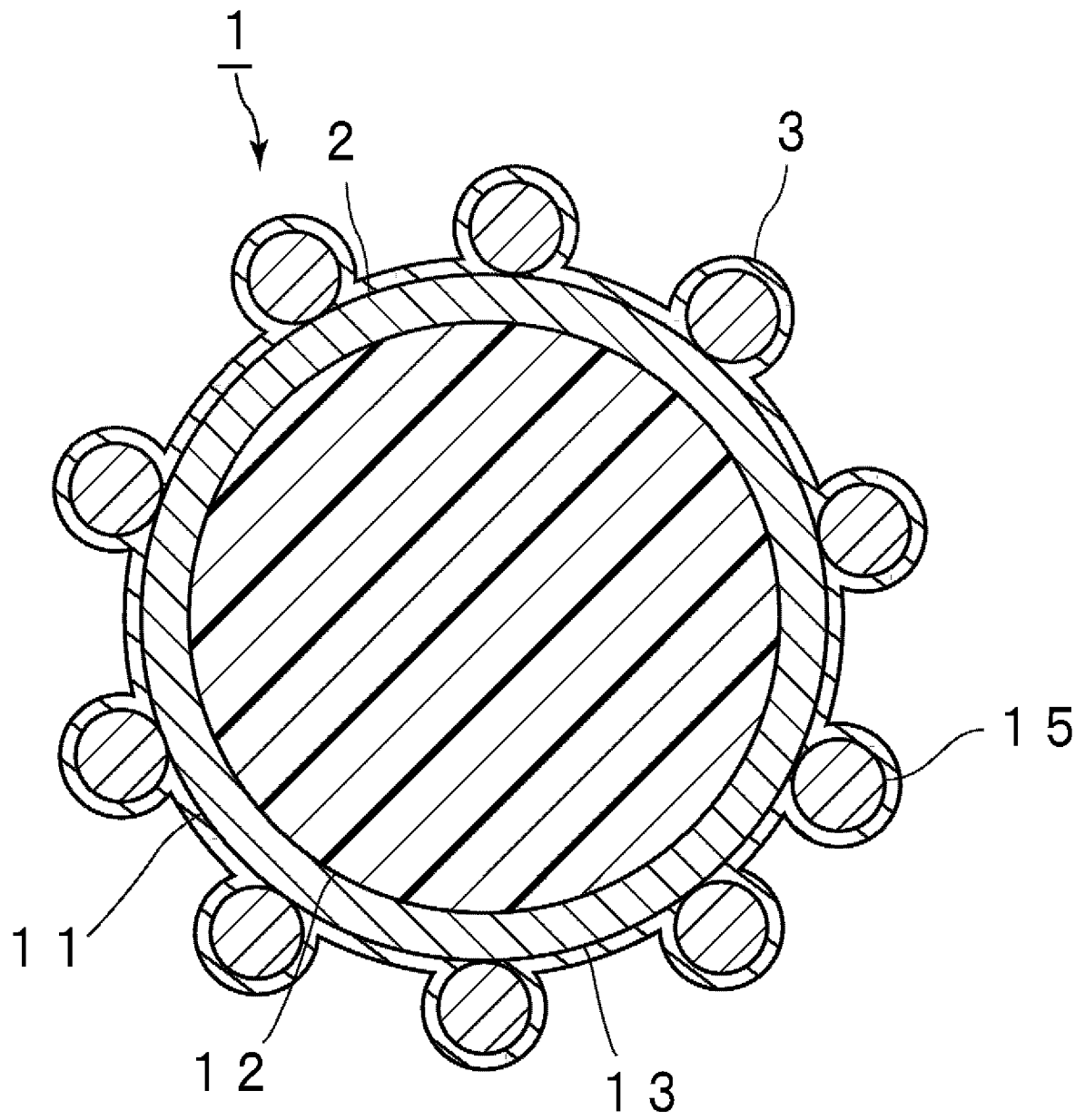
[請求項16] 前記絶縁性粒子付き導電性粒子本体が表面の少なくとも一部の領域に水酸基を有し、

前記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面の水酸基に、水酸基を有する炭素数 6 ～ 22 のアルキル基を有する化合物を反応させて、前記絶縁性粒子付き導電性粒子本体の表面を被覆するように被膜を形成する、請求項 15 に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法。

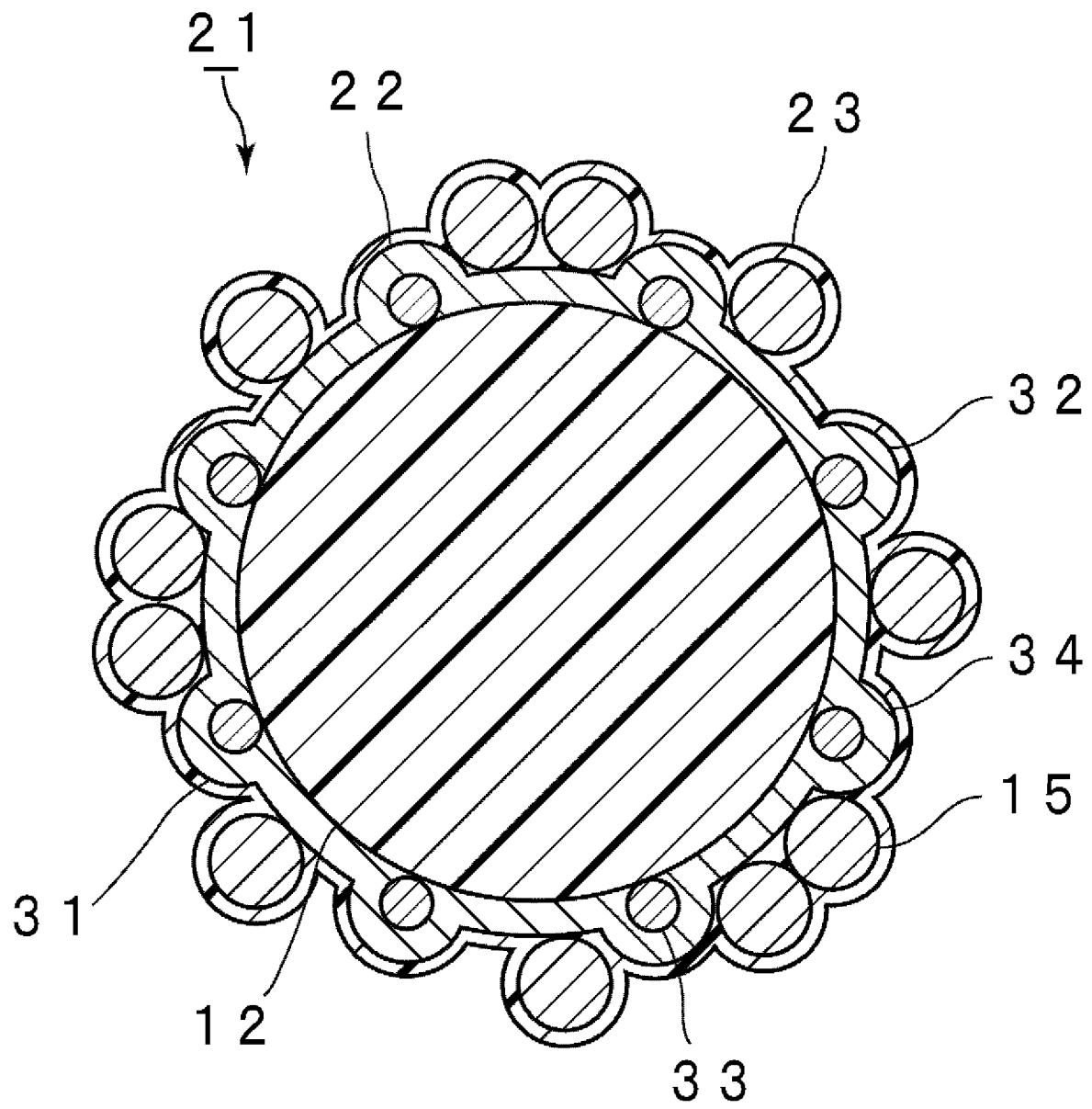
[請求項17] 請求項 15 又は 16 に記載の絶縁性粒子付き導電性粒子の製造方法により得られた絶縁性粒子付き導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む、異方性導電材料。

[請求項18] 異方性導電ペーストである、請求項 17 に記載の異方性導電材料。

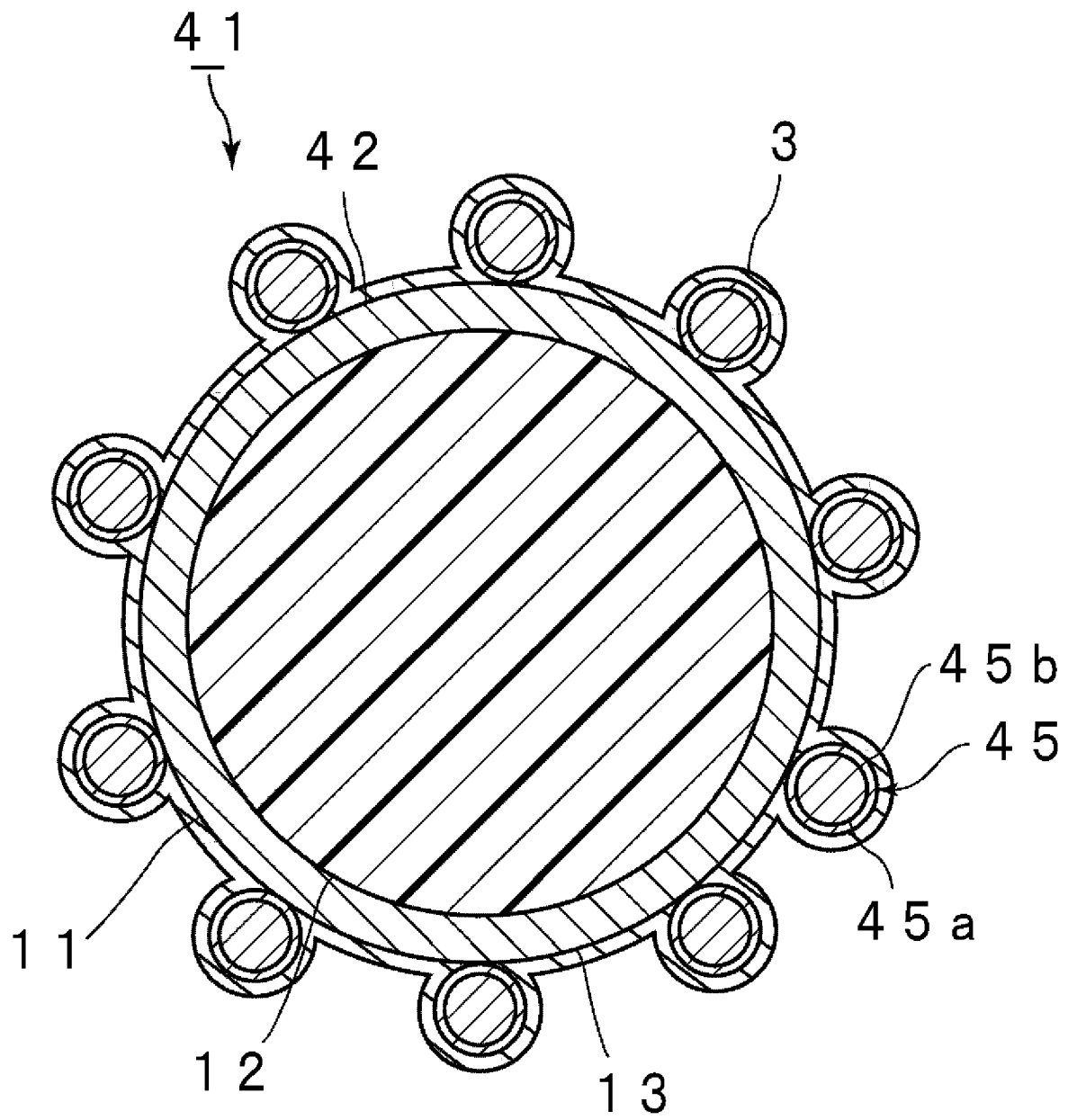
[図1]



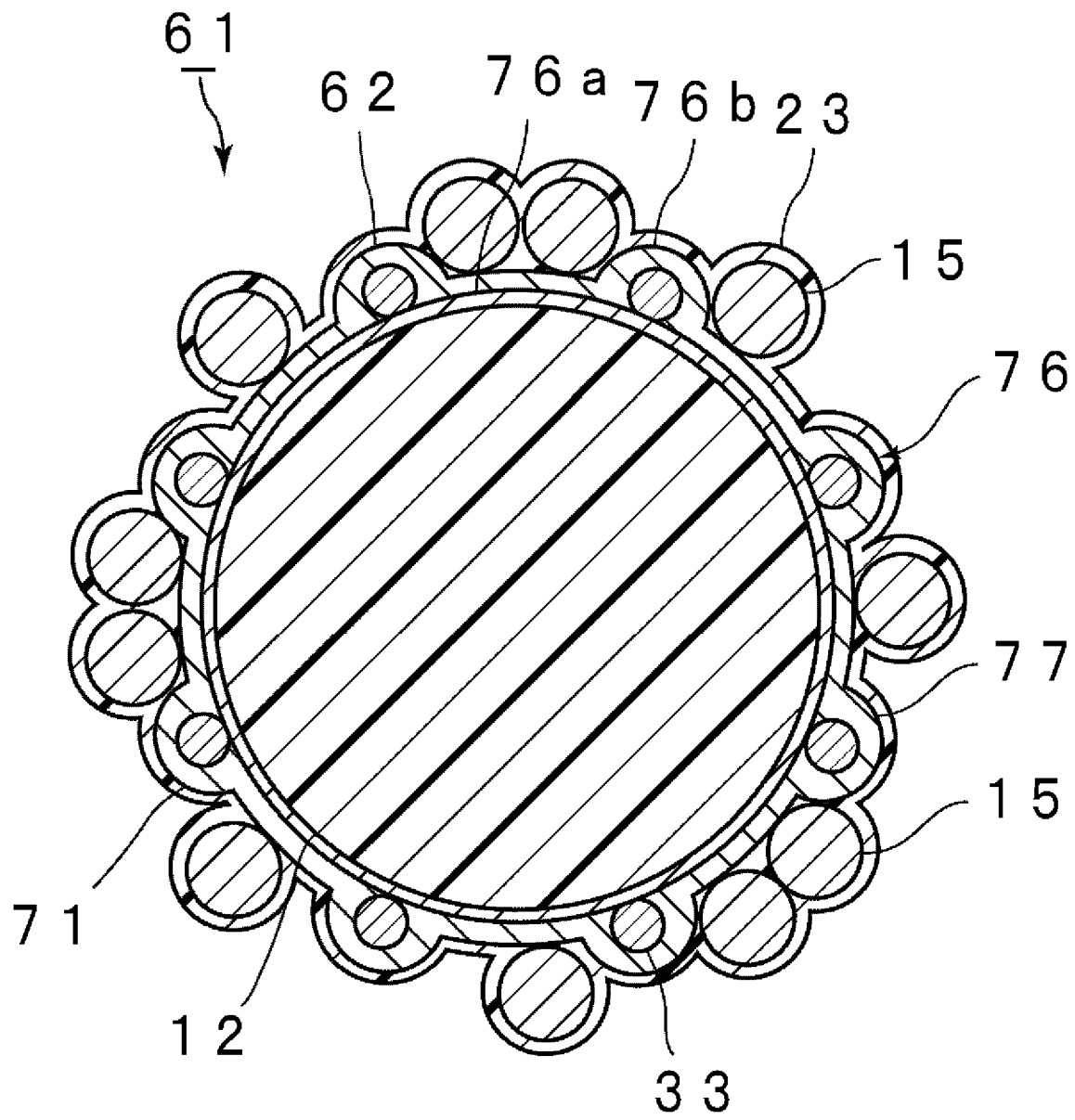
[図2]



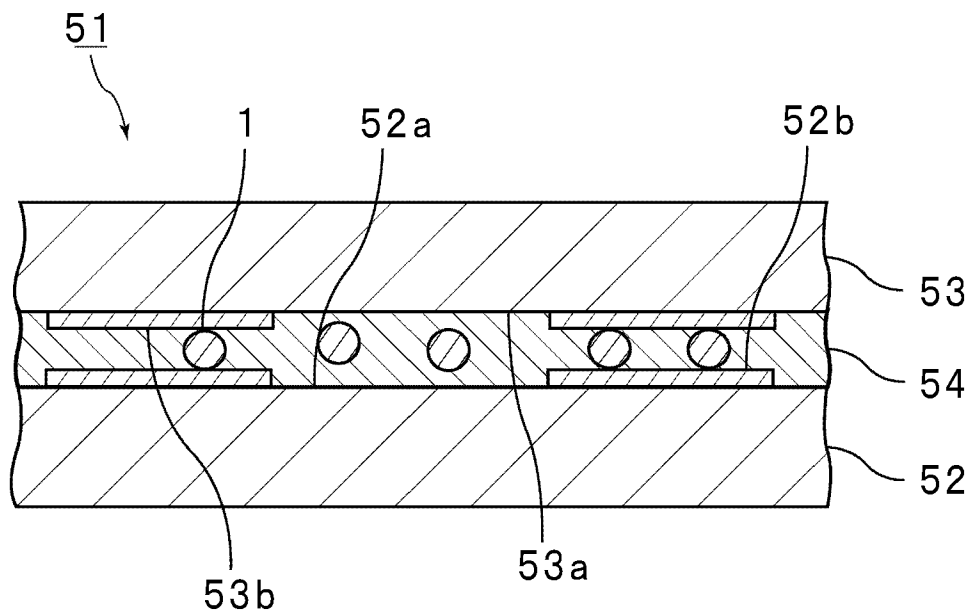
[図3]



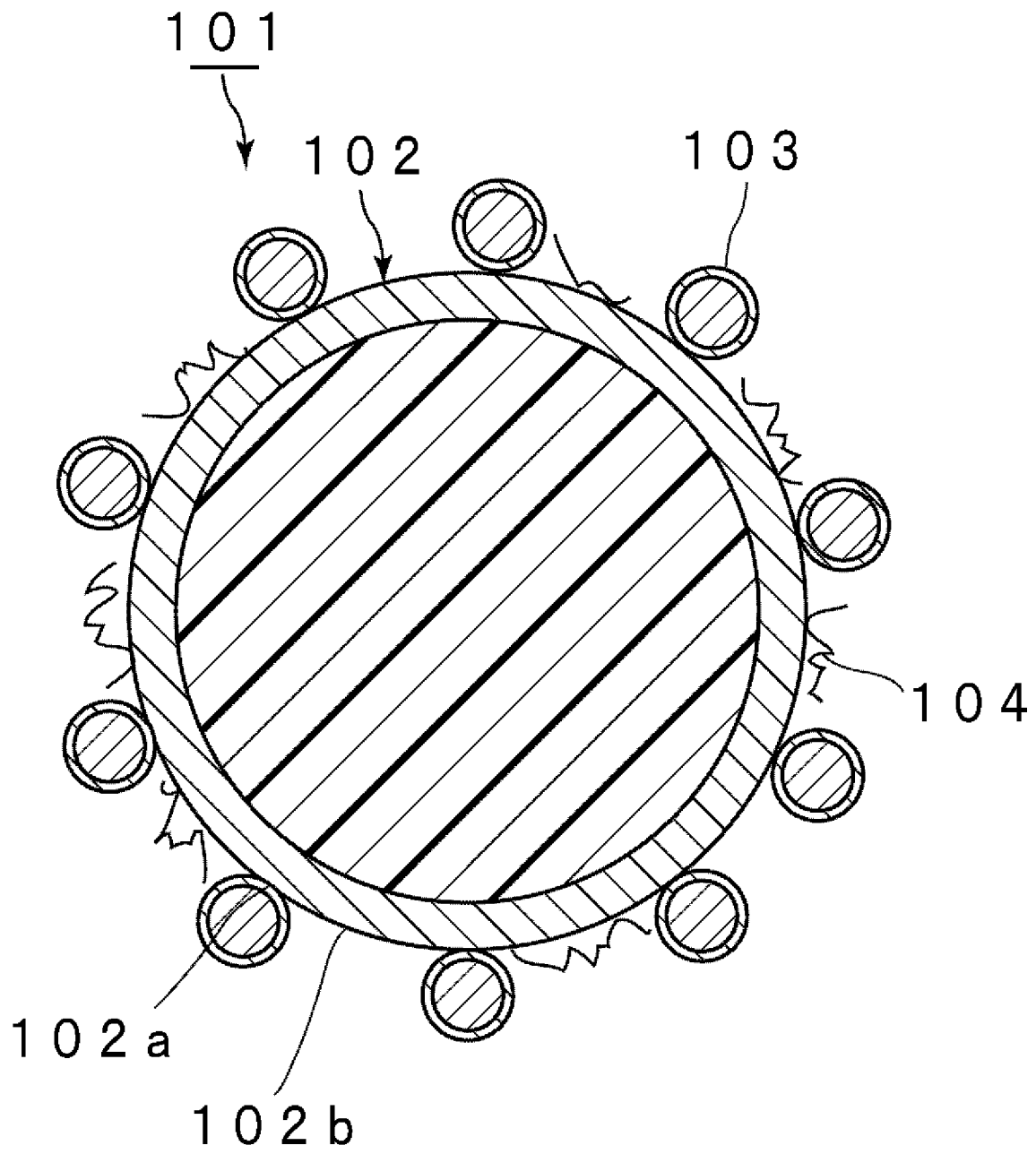
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H01B13/00
(2006.01)i, H01R11/01(2006.01)i

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, H01B1/22, H01B5/16, H01B13/00, H01R11/01

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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	JP 2010-103080 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; paragraphs [0025] to [0040] (Family: none)	1-18 1-18
X Y	JP 2010-103081 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; paragraphs [0021] to [0041] (Family: none)	1-18 1-18
Y	JP 2005-209491 A (Sony Chemicals Corp.), 04 August 2005 (04.08.2005), claims; fig. 4 & WO 2005/031759 A1	1-18

☒ 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
23 August, 2011 (23.08.11)

Date of mailing of the international search report
30 August, 2011 (30.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067069

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-112011 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 13 May 1991 (13.05.1991), claims; fig. 1 (Family: none)	1-18
Y	JP 4-259766 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 September 1992 (16.09.1992), claims; fig. 2 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B5/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i,
H01R11/01(2006.01)i

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. H01B5/00, H01B1/22, H01B5/16, H01B13/00, H01R11/01

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

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 Y	JP 2010-103080 A（積水化学工業株式会社）2010.05.06, 【特許請求の範囲】、 【0025】－【0040】（ファミリーなし）	1－18 1－18
X Y	JP 2010-103081 A（積水化学工業株式会社）2010.05.06, 【特許請求の範囲】、 【0021】－【0041】（ファミリーなし）	1－18 1－18
Y	JP 2005-209491 A（ソニーケミカル株式会社）2005.08.04, 【特許請求の範囲】、 【図4】 & WO 2005/031759 A1	1－18

☒ 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 3 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 8 . 2 0 1 1

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）

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

2 9 3 0

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	JP 3-112011 A (触媒化成工業株式会社) 1991.05.13, 特許請求の範囲、第1図 (ファミリーなし)	1 - 1 8
Y	JP 4-259766 A (日立化成工業株式会社) 1992.09.16, 【特許請求の範囲】、【図2】 (ファミリーなし)	1 - 1 8