

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-26970

(P2014-26970A)

(43) 公開日 平成26年2月6日(2014.2.6)

(51) Int.Cl.

<b>HO 1 B</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>HO 1 B</b>	<b>1/22</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>HO 1 B</b>	<b>5/16</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>HO 1 B</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C22C</b>	<b>19/03</b>	<b>(2006.01)</b>

F 1

HO 1 B	5/00
HO 1 B	1/22
HO 1 B	5/16
HO 1 B	1/00
C 22 C	19/03

テーマコード(参考)

C	5 G 3 0 1
A	5 G 3 0 7
C	
M	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-128757 (P2013-128757)  
 (22) 出願日 平成25年6月19日 (2013.6.19)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-137744 (P2012-137744)  
 (32) 優先日 平成24年6月19日 (2012.6.19)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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  
 (74) 代理人 110001232  
 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所  
 (72) 発明者 西岡 敬三  
 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学  
 工業株式会社内  
 F ターム(参考) 5G301 DA02 DA03 DA04 DA05 DA06  
 DA07 DA10 DA11 DA12 DA13  
 DA15 DA23 DA42 DA43 DA45  
 DA51 DA53 DA57 DA59 DA59 DD01  
 DD08 DE01  
 5G307 AA02 HA02 HB03 HC01 HC02

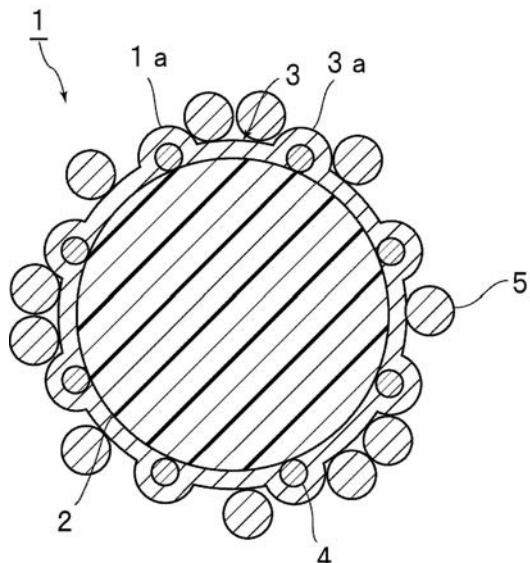
(54) 【発明の名称】導電性粒子、導電材料及び接続構造体

## (57) 【要約】

【課題】基材粒子と導電層との密着性を向上させ、電極間を接続した場合に、接続抵抗を低くすることができる導電性粒子を提供する。

【解決手段】本発明に係る導電性粒子1は、基材粒子2と、基材粒子2の表面上に基材粒子2に接するように配置された導電層3とを有する。基材粒子2は、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物とを用いて、重合反応を行うことで得られるか、基材粒子2は、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物を用いて、重合反応を行うことで得られる。

【選択図】図1





d ) ) 等に使用されている。

#### 【0004】

上記異方性導電材料により、例えば、半導体チップの電極とガラス基板の電極とを電気的に接続する際には、ガラス基板上に、導電性粒子を含む異方性導電材料を配置する。次に、半導体チップを積層して、加熱及び加圧する。これにより、異方性導電材料を硬化させて、導電性粒子を介して電極間を電気的に接続して接続構造体を得る。

#### 【0005】

上記導電性粒子の一例として、下記の特許文献1には、樹脂微粒子と、該樹脂微粒子の表面に形成された金属被覆層とを有する導電性微粒子が開示されている。上記樹脂微粒子は、芯材微粒子と該芯材微粒子の表面に形成された樹脂被覆層とを有する。上記樹脂被覆層は、金属イオンとの結合能を有する官能基を有する。また、上記金属イオンとの結合能を有する官能基としては、スルホン基、カルボキシル基、アミノ基、アンモニウム基及びリン酸基が挙げられている。

#### 【0006】

下記の特許文献2には、非導電性粒子の表面に、金属皮膜を無電解めっきにより形成した導電性粒子が開示されている。ここでは、上記無電解めっきは、非導電性粒子の表面に金属核を付着させる前処理の後に実施されるとともに、ピロリドン基を有する親水性高分子の存在下において、銀により金属皮膜を形成することが記載されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特開2003-208813号公報

【特許文献2】WO2010/035708A1

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

特許文献1に記載のような従来の導電性粒子では、樹脂微粒子と金属被覆層との密着性が低いことがある。このため、導電性粒子を介して電極間を電気的に接続して接続構造体を得たときに、接続時の加圧などによって、金属被覆層が樹脂微粒子から剥離して浮いたり、金属被覆層に大きな割れが生じたりする。このため、電極間の接続不良が生じたり、接続抵抗が高くなったりするという問題がある。特許文献2に記載の導電性粒子でも、電極間の接続不良が生じたり、接続抵抗が高くなったりするという問題がある。

#### 【0009】

本発明の目的は、基材粒子と導電層との密着性を向上させ、電極間を接続した場合に、接続抵抗を低くすることができる導電性粒子、並びに該導電性粒子を用いた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】

#### 【0010】

本発明の広い局面によれば、基材粒子と、前記基材粒子の表面上に前記基材粒子に接するように配置された導電層とを有し、前記基材粒子が、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物とを用いて、重合反応を行うことで得られるか、又は、前記基材粒子が、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物を用いて、重合反応を行うことで得られる、導電性粒子が提供される。

#### 【0011】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を表面に有する基材粒子の表面上に、前記導電層を配置することにより得られる。

#### 【0012】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、前記基材粒子と前記導電層とが、リン

酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも 1 種の基を介して化学結合している。

【0013】

本発明に係る導電性粒子では、30%圧縮したときの圧縮弾性率が、1500 N / mm<sup>2</sup>以上、8000 N / mm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。本発明に係る導電性粒子では、圧縮回復率が、20%以上、90%以下であることが好ましい。

【0014】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、前記基材粒子に接する前記導電層が、前記導電層 100 重量% 中、ニッケルを 50 重量% 以上含む。

【0015】

本発明の広い局面によれば、上述した導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む、導電材料が提供される。

【0016】

本発明の広い局面によれば、第 1 の接続対象部材と、第 2 の接続対象部材と、前記第 1 の接続対象部材と、前記第 2 の接続対象部材とを接続している接続部とを備え、前記接続部が、上述した導電性粒子により形成されているか、又は前記導電性粒子とバインダー樹脂とを含む導電材料により形成されている、接続構造体が提供される。

【発明の効果】

【0017】

本発明に係る導電性粒子では、基材粒子の表面上に該基材粒子に接するように導電層が配置されており、かつ上記基材粒子が、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも 1 種の基を有する化合物とを用いて、重合反応を行うことで得られるか、又は、上記基材粒子が、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも 1 種の基を有する重合性化合物を用いて、重合反応を行うことで得られるので、基材粒子と導電層との密着性を向上させることができ、本発明に係る導電性粒子を用いて電極間を接続した場合に、接続抵抗を低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】図 1 は、本発明の第 1 の実施形態に係る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 の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

【図 4】図 4 は、本発明の第 1 の実施形態に係る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。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の詳細を説明する。

【0020】

(導電性粒子)

本発明に係る導電性粒子は、基材粒子と、該基材粒子の表面上に該基材粒子に接するように配置された導電層とを有する。本発明に係る導電性粒子では、上記基材粒子が、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも 1 種の基を有する化合物とを用いて、重合反応を行うことで得られるか、又は上記基材粒子が、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも 1 種の基を有する重合性化合物を用いて、重合反応を行うことで得られる。

【0021】

本発明に係る導電性粒子の上述した構成の採用によって、基材粒子と導電層との密着性がかなり高くなる。このため、基材粒子と導電層との剥離や、導電層の基材粒子の表面からの浮きが生じ難くなる。この結果、本発明に係る導電性粒子を用いて電極間を接続して接続構造体を得た場合に、電極間の接続不良が生じ難くなり、更に電極間の接続抵抗を効果的に低くすることができる。

【0022】

10

20

30

40

50

本発明に係る導電性粒子では、上記基材粒子と上記導電層とがリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を介して化学結合していることが好ましい。上記リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基と上記導電層とは化学結合していることが好ましい。

【0023】

本発明に係る導電性粒子は、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を表面に有する基材粒子の表面上に、上記導電層を配置することにより得られることが好ましい。このようにして得られる導電性粒子では、基材粒子と導電層とをリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を介して容易に化学結合させることができる。

【0024】

基材粒子の表面上にリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を容易に導入可能であることから、本発明に係る導電性粒子では、上記基材粒子が、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物とを用いて、重合反応を行うことで得られるか、又は、上記基材粒子が、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物を用いて、重合反応を行うことで得られる。このことによって、上記基材粒子と上記導電層とがリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を介して化学結合している導電性粒子を得ることが容易である。さらに、基材粒子の表面全体上に均一にリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を存在させることができ、更に基材粒子の内部にもリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を存在させることができる。

【0025】

上記基材粒子は、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物とを用いて、重合反応を行うことで得られることが好ましい。上記基材粒子は、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物を用いて、重合反応を行うことで得られることが好ましい。上記基材粒子の全体（中心部及び表層部を含む）が、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物を用いて形成されているか、又は、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物を用いて形成されていることが好ましい。上記基材粒子の中心部が、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物を用いて形成されているか、又は、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物を用いて形成されていることが好ましい。上記基材粒子の中心部及び表層部が同じ材料により形成されていることが好ましい。

【0026】

重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物を用いる場合に、リン酸エステル基を有する化合物を少なくとも用いることが好ましく、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物を用いる場合に、リン酸エステル基を有する重合性化合物を少なくとも用いることが好ましい。

【0027】

上記基材粒子は、基材粒子本体を、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物により表面処理することで得られていないことが好ましい。上記基材粒子は、基材粒子本体を、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物により表面処理して、樹脂被覆層を形成することで得られていないことが好ましい。上記基材粒子本体は、表面処理前の基材粒子である。

【0028】

接続抵抗をより一層低くし、電極間の接続信頼性をより一層高める観点からは、上記樹脂粒子を30%圧縮したときの圧縮弾性率（30%K値）は好ましくは1500N/mm<sup>2</sup>以上、より好ましくは3000N/mm<sup>2</sup>以上、好ましくは8000N/mm<sup>2</sup>以下、より好ましくは7000N/mm<sup>2</sup>以下である。

【0029】

10

20

30

40

50

上記導電性粒子における上記圧縮弾性率（30%K値）は、以下のようにして測定できる。

【0030】

微小圧縮試験機を用いて、円柱（直径50μm、ダイヤモンド製）の平滑圧子端面で、25、圧縮速度2.6mN/秒、及び最大試験荷重10gfの条件下で導電性粒子を圧縮する。このときの荷重値（N）及び圧縮変位（mm）を測定する。得られた測定値から、上記圧縮弾性率を下記式により求めることができる。上記微小圧縮試験機として、例えば、フィッシャー社製「フィッシャースコープH-100」等が用いられる。

【0031】

$$K\text{ 値 (N/mm^2)} = (3/2^{1/2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

F：導電性粒子が30%圧縮変形したときの荷重値（N）

S：導電性粒子が30%圧縮変形したときの圧縮変位（mm）

R：導電性粒子の半径（mm）

10

【0032】

接続抵抗をより一層低くする観点からは、上記導電性粒子の圧縮回復率は好ましくは20%以上、より好ましくは50%以上、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下である。

【0033】

上記圧縮回復率は、以下のようにして測定できる。

20

【0034】

試料台上に導電性粒子を散布する。散布された導電性粒子1個について、25で、小圧縮試験機を用いて、導電性粒子の中心方向に、導電性粒子が30%圧縮変形するまで負荷（反転荷重値）を与える。その後、原点用荷重値（0.40mN）まで除荷を行う。この間の荷重-圧縮変位を測定し、下記式から圧縮回復率を求めることができる。なお、負荷速度は0.33mN/秒とする。上記微小圧縮試験機として、例えば、フィッシャー社製「フィッシャースコープH-100」等が用いられる。

【0035】

$$\text{圧縮回復率 (\%)} = [(L_1 - L_2) / L_1] \times 100$$

L1：負荷を与えるときの原点用荷重値から反転荷重値に至るまでのまでの圧縮変位

L2：負荷を解放するときの反転荷重値から原点用荷重値に至るまでの除荷変位

30

【0036】

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。

【0037】

図1は、本発明の第1の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

【0038】

図1に示すように、導電性粒子1は、基材粒子2と、導電層3と、複数の芯物質4と、複数の絶縁性物質5とを有する。

【0039】

導電層3は、基材粒子2の表面上に基材粒子2に接するように配置されている。導電層3は基材粒子2と接触している。基材粒子2と導電層3とは、リン酸基及びリン酸エスチル基の内の少なくとも1種の基を介して化学結合している。導電性粒子1は、基材粒子2の表面が導電層3により被覆された被覆粒子である。基材粒子2は、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エスチル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物とを用いて、重合反応を行うことで得られていてもよく、リン酸基及びリン酸エスチル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物を用いて、重合反応を行うことで得られていてもよい。

40

【0040】

導電性粒子1は導電性の表面に、複数の突起1aを有する。導電層3は外表面に、複数の突起3aを有する。複数の芯物質4が、基材粒子2の表面上に配置されている。複数の芯物質4は導電層3内に埋め込まれている。芯物質4は、突起1a, 3aの内側に配置さ

50

れている。導電層3は、複数の芯物質4を被覆している。複数の芯物質4により導電層3の外表面が隆起されており、突起1a, 3aが形成されている。

【0041】

導電性粒子1は、導電層3の外表面上に配置された絶縁性物質5を有する。導電層3の外表面の少なくとも一部の領域が、絶縁性物質5により被覆されている。絶縁性物質5は絶縁性を有する材料により形成されており、絶縁性粒子である。このように、本発明に係る導電性粒子は、導電層の外表面上に配置された絶縁性物質を有していてもよい。但し、本発明に係る導電性粒子は、絶縁性物質を必ずしも有していないなくてもよい。

【0042】

図2は、本発明の第2の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

10

【0043】

図2に示す導電性粒子11は、基材粒子2と、第1の導電層12と、第2の導電層13と、複数の芯物質4と、複数の絶縁性物質5とを有する。

【0044】

導電性粒子1と導電性粒子11とでは、導電層のみが異なっている。すなわち、導電性粒子1では、1層構造の導電層が形成されているのに対し、導電性粒子11では、2層構造の第1の導電層12及び第2の導電層13が形成されている。

【0045】

第1の導電層12は、基材粒子2の表面上に基材粒子2に接するように配置されている。基材粒子2と第2の導電層13との間に、第1の導電層12が配置されている。第1の導電層12は、基材粒子2に接する導電層である。従って、基材粒子2の表面上に第1の導電層12が配置されており、第1の導電層12の表面上に第2の導電層13が配置されている。基材粒子2と第1の導電層12とは、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を介して化学結合している。第2の導電層13は外表面に、複数の突起13aを有する。導電性粒子11は導電性の表面に、複数の突起11aを有する。

20

【0046】

図3は、本発明の第3の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

【0047】

図3に示す導電性粒子21は、基材粒子2と、導電層22とを有する。導電層22は、基材粒子2の表面上に基材粒子2に接するように配置されている。基材粒子2と導電層22とは、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を介して化学結合している。

30

【0048】

導電性粒子21は、芯物質を有さない。導電性粒子21は表面に突起を有さない。導電性粒子21は球状である。導電層22は表面に突起を有さない。このように、本発明に係る導電性粒子は突起を有していないよく、球状であってもよい。また、導電性粒子21は、絶縁性物質を有さない。但し、導電性粒子21は、導電層22の表面上に配置された絶縁性物質を有していてもよい。

【0049】

[基材粒子]

上記基材粒子及び上記基材粒子本体としては、樹脂粒子、金属粒子を除く無機粒子、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。上記基材粒子はコアシェル粒子であってもよい。なかでも、上記基材粒子は、金属粒子を除く基材粒子であることが好ましく、樹脂粒子、金属粒子を除く無機粒子又は有機無機ハイブリッド粒子であることがより好ましい。

40

【0050】

上記基材粒子及び上記基材粒子本体は、樹脂により形成された樹脂粒子であることが好ましい。上記導電性粒子を用いて電極間を接続する際には、上記導電性粒子を電極間に配置した後、圧着することにより上記導電性粒子を圧縮させる。上記基材粒子及び上記基材粒子本体が樹脂粒子であると、上記圧着の際に上記導電性粒子が変形しやすく、導電性粒

50

子と電極との接触面積が大きくなる。このため、電極間の導通信頼性が高くなる。

【0051】

上記樹脂粒子を形成するための樹脂として、種々の有機物が好適に用いられる。上記樹脂粒子を形成するための樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂；ポリアルキレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、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、ポリエーテルスルホン、及び、エチレン性不飽和基を有する種々の重合性单量体を1種もしくは2種以上重合させて得られる重合体等が挙げられる。エチレン性不飽和基を有する種々の重合性单量体を1種もしくは2種以上重合させることにより、導電材料に適した任意の圧縮時の物性を有する樹脂粒子を設計及び合成することができる。

10

【0052】

上記樹脂粒子を、エチレン性不飽和基を有する单量体を重合させて得る場合、上記エチレン性不飽和基を有する单量体としては、非架橋性の单量体と架橋性の单量体とが挙げられる。

20

【0053】

上記非架橋性の单量体としては、例えば、スチレン、-メチルスチレン等のスチレン系单量体；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有单量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の酸素原子含有(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル含有单量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の酸ビニルエステル類；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素；トリフルオロメチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロエチル(メタ)アクリレート、塩化ビニル、フッ化ビニル、クロルスチレン等のハロゲン含有单量体等が挙げられる。

30

【0054】

上記架橋性の单量体としては、例えば、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(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、(ポリ)テトラメチレンジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類；トリアリル(イソ)シアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、ジアリルエーテル、- (メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシリルスチレン、ビニルトリメトキシシラン等のシラン含有单量体等が挙げられる。

40

【0055】

50

上記エチレン性不飽和基を有する重合性単量体を、公知の方法により重合させることで、上記樹脂粒子を得ることができる。この方法としては、例えば、ラジカル重合開始剤の存在下で懸濁重合する方法、並びに非架橋の種粒子を用いてラジカル重合開始剤とともに単量体を膨潤させて重合する方法等が挙げられる。この重合の際に、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物を用いてもよく、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物を用いてもよい。上記基材粒子は、重合性化合物とリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物とを用いて、又は、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物を用いて、重合反応を行うことで得られることが好ましい。上記リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物は、分散安定剤として用いることができる。なお、基材粒子の表面上にリン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基が存在しなくなることから、上記基材粒子は、リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物を含まない組成物（表面処理用組成物）により表面処理されていないことが好ましい。

10

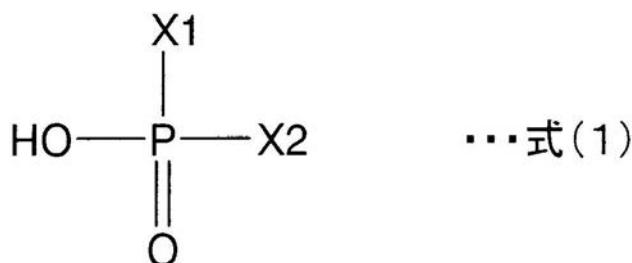
## 【0056】

上記リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する重合性化合物及び上記リン酸基及びリン酸エステル基の内の少なくとも1種の基を有する化合物としては、下記式（1）で表される化合物が挙げられる。

## 【0057】

## 【化1】

20



## 【0058】

上記式（1）中、X1は水酸基、アルコキシ基又は炭素数1～12のアルキル基を表し、X2は不飽和結合を含む有機基を表す。

30

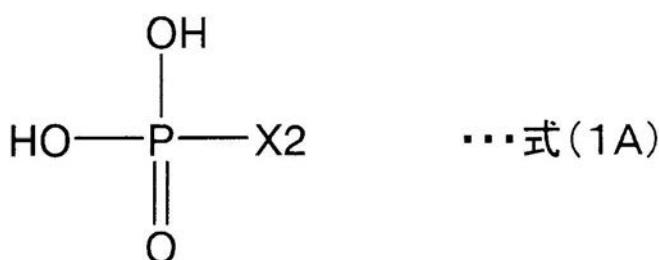
## 【0059】

上記式（1）中、X1は水酸基であることが好ましい。すなわち、上記式（1）で表される化合物は、下記式（1A）で表される化合物であることが好ましい。下記式（1A）で表される化合物の使用により、基材粒子と導電層との密着性がより一層高くなる。

## 【0060】

## 【化2】

40



## 【0061】

上記式（1A）中、X2は不飽和結合を含む有機基を表す。基材粒子などの構成原料と容易に共重合することができるため、上記式（1）及び式（1A）中のX2は、（メタ）アクリロイル基を含むことが好ましく、メタアクリロイル基を含む有機基であることが好ましい。

50

## 【0062】

上記リン酸エステル基を有する重合性化合物及び上記リン酸エステル基を有する化合物としては、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。

## 【0063】

上記基材粒子が金属を除く無機粒子又は有機無機ハイブリッド粒子である場合には、基材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。上記シリカにより形成された粒子としては特に限定されないが、例えば、加水分解性のアルコキシシリル基を2つ以上有するケイ素化合物を加水分解して架橋重合体粒子を形成した後に、必要に応じて焼成を行うことにより得られる粒子が挙げられる。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。

10

## 【0064】

上記基材粒子本体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。但し、上記基材粒子は金属粒子ではないことが好ましい。

## 【0065】

上記基材粒子の粒子径は、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは1μm以上、更に好ましくは1.5μm以上、特に好ましくは2μm以上、好ましくは1000μm以下、より好ましくは500μm以下、より一層好ましくは300μm以下、更に好ましくは50μm以下、特に好ましくは30μm以下、最も好ましくは5μm以下である。基材粒子の粒子径が上記下限以上であると、導電性粒子と電極との接触面積が大きくなるため、電極間の導通信頼性がより一層高くなり、導電性粒子を介して接続された電極間の接続抵抗がより一層低くなる。さらに基材粒子の表面に導電層を無電解めっきにより形成する際に凝集し難くなり、凝集した導電性粒子が形成されにくくなる。粒子径が上記上限以下であると、導電性粒子が充分に圧縮されやすく、電極間の接続抵抗がより一層低くなり、更に電極間の間隔が小さくなる。上記基材粒子の粒子径は、基材粒子が真球状である場合には、直径を示し、基材粒子が真球状ではない場合には、最大径を示す。

20

## 【0066】

上記基材粒子の粒子径は、2μm以上、5μm以下であることが特に好ましい。上記基材粒子の粒子径が2~5μmの範囲内であると、電極間の間隔が小さくなり、かつ導電層の厚みを厚くしても、小さい導電性粒子が得られる。

30

## 【0067】

## [導電層]

本発明に係る導電性粒子は、基材粒子の表面上に基材粒子に接するように配置されている導電層を有する。

## 【0068】

上記導電層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、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。

40

## 【0069】

導電性粒子1,21のように、上記導電層は、1つの層により形成されていてもよい。導電性粒子11のように、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

50

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、電極間の接続抵抗がより一層低くなる。また、最外層が金層である場合には、耐腐食性がより一層高くなる。

【0070】

上記基材粒子に接する上記導電層はニッケルを含むことが好ましい。上記導電層は、ニッケルを主成分として含むことが好ましい。ニッケルを含む導電層は、リン酸エステル基を介して基材粒子に強固に化学結合する。リン酸エステル基を表面に有する基材粒子の表面上に、導電層を形成すると、基材粒子と導電層とがリン酸エステル基を介して、強固に化学結合する。このため、導電層がニッケルを含む導電性粒子により電極間を接続した場合に、電極間の接続抵抗がより一層低くなる。

10

【0071】

上記基材粒子に接する上記導電層100重量%中のニッケルの含有量が50重量%以上であると、電極間の接続抵抗がかなり低くなる。上記導電層100重量%中のニッケルの含有量は好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上、更に好ましくは70重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。上記導電層100重量%中のニッケルの含有量は97重量%以上であってもよく、97.5重量%以上であってもよく、98重量%以上であってもよい。上記導電層100重量%中のニッケルの含有量は好ましくは99.85重量%以下、より好ましくは99.7重量%以下、更に好ましくは99.45重量%未満である。上記ニッケルの含有量が上記下限以上であると、電極間の接続抵抗がより一層低くなる。また、電極や導電層の表面における酸化被膜が少ない場合には、上記ニッケルの含有量が多いほど電極間の接続抵抗が低くなる傾向がある。

20

【0072】

上記基材粒子に接する上記導電層は、ニッケルと、ボロン及びリンの内の少なくとも1種とを含むことが好ましい。上記導電層では、ニッケルとボロン及びリンの内の少なくとも1種とは合金化していてもよい。また、上記導電層では、ニッケル、ボロン及びリン以外の成分を用いてもよい。

30

【0073】

上記基材粒子に接する上記導電層100重量%中のボロンとリンとの合計の含有量は好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.05重量%以上、更に好ましくは0.1重量%以上、好ましくは5重量%以下、より好ましくは4重量%以下、更に好ましくは3重量%以下、特に好ましくは2.5重量%以下、最も好ましくは2重量%以下である。ボロンとリンとの合計の含有量が上記下限以上であると、導電層がより一層硬くなり、電極及び導電性粒子の表面の酸化被膜をより一層効果的に除去でき、電極間の接続抵抗をより一層低くすることができる。ボロンとリンとの合計の含有量が上記上限以下であると、ニッケルの含有量が相対的に多くなるので、電極間の接続抵抗が低くなる。

30

【0074】

上記基材粒子に接する上記導電層100重量%中のボロンの含有量は好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.05重量%以上、更に好ましくは0.1重量%以上、好ましくは5重量%以下、より好ましくは4重量%以下、更に好ましくは3重量%以下、特に好ましくは2.5重量%以下、最も好ましくは2重量%以下である。ボロンの含有量が上記下限以上であると、導電層がより一層硬くなり、電極及び導電性粒子の表面の酸化被膜をより一層効果的に除去でき、電極間の接続抵抗をより一層低くすることができる。ボロンの含有量が上記上限以下であると、ニッケルの含有量が相対的に多くなるので、電極間の接続抵抗が低くなる。

40

【0075】

上記導電層は、リンを含まないか又は含み、かつ上記導電層100重量%中のリンの含有量が0.5重量%未満であることが好ましい。上記導電層100重量%中のリンの含有量はより好ましくは0.3重量%以下、更に好ましくは0.1重量%以下である。上記導電層はリンを含まないことが特に好ましい。

50

## 【0076】

上記導電層におけるニッケル、ボロン及びリンなどの各含有量の測定方法は、既知の種々の分析法を用いることができ特に限定されない。この測定方法として、吸光分析法又はスペクトル分析法等が挙げられる。上記吸光分析法では、フレーム吸光光度計及び電気加熱炉吸光光度計等を用いることができる。上記スペクトル分析法としては、プラズマ発光分析法及びプラズマイオン源質量分析法等が挙げられる。

## 【0077】

上記導電層におけるニッケル、ボロン及びリンなどの各含有量を測定する際には、ICP発光分析装置を用いることが好ましい。ICP発光分析装置の市販品としては、HORIBA社製のICP発光分析装置等が挙げられる。

10

## 【0078】

上記基材粒子などの表面上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又は他の導電層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。

## 【0079】

上記導電性粒子の粒子径は、好ましくは0.5μm以上、より好ましくは1μm以上、好ましくは100μm以下、より好ましくは20μm以下である。導電性粒子の粒子径が上記下限以上及び上限以下であると、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が充分に大きくなり、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。

20

## 【0080】

上記導電性粒子の粒子径は、導電性粒子が真球状である場合には、直径を示し、導電性粒子が真球状ではない場合には、最大径を示す。

## 【0081】

導電性粒子における導電層全体の厚み及び導電層が单層である場合の導電層の厚みは、好ましくは0.005μm以上、より好ましくは0.01μm以上、更に好ましくは0.05μm以上、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.3μm以下である。上記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、充分な導電性が得られ、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が充分に変形する。

30

## 【0082】

導電層が2層以上の積層構造である場合に、基材粒子に接する導電層の厚みは、好ましくは0.001μm以上、より好ましくは0.01μm以上、更に好ましくは0.05μm以上、好ましくは0.5μm以下、より好ましくは0.3μm以下、更に好ましくは0.1μm以下である。上記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、導電層による被覆を均一にでき、かつ電極間の接続抵抗が充分に低くなる。

40

## 【0083】

導電性粒子における導電層全体の厚み及び導電層が单層である場合の導電層の厚みは、0.05μm以上、0.3μm以下であることが特に好ましい。さらに、基材粒子の粒子径が2μm以上、5μm以下であり、かつ、導電性粒子における導電層全体の厚み及び導電層が单層である場合の導電層の厚みが0.05μm以上、0.3μm以下であることが特に好ましい。この場合には、導電性粒子を大きな電流が流れる用途により好適に用いることができる。さらに、導電性粒子を圧縮して電極間を接続した場合に、電極が損傷するのをより一層抑制できる。

## 【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、導電性粒子の断面

50

を観察することにより測定できる。

【0085】

上記導電層におけるニッケル、ボロン及びリンの含有量を制御する方法としては、例えば、無電解ニッケルめっきにより導電層を形成する際に、ニッケルめっき液のpHを制御する方法、無電解ニッケルめっきにより導電層を形成する際に、ボロン含有還元剤の濃度を調整する方法、無電解ニッケルめっきにより導電層を形成する際に、リン含有還元剤の濃度を調整する方法、並びにニッケルめっき液中のニッケル濃度を調整する方法等が挙げられる。

【0086】

無電解めっきにより形成する方法では、一般的に、触媒化工程と、無電解めっき工程とが行われる。以下、無電解めっきにより、樹脂粒子の表面に、ニッケルとボロンとを含む合金めっき層を形成する方法の一例を説明する。

【0087】

上記触媒化工程では、無電解めっきによりめっき層を形成するための起点となる触媒を、樹脂粒子の表面に形成させる。

【0088】

上記触媒を樹脂粒子の表面に形成させる方法としては、例えば、塩化パラジウムと塩化スズとを含む溶液に、樹脂粒子を添加した後、酸溶液又はアルカリ溶液により樹脂粒子の表面を活性化させて、樹脂粒子の表面にパラジウムを析出させる方法、並びに硫酸パラジウムとアミノピリジンとを含有する溶液に、樹脂粒子を添加した後、還元剤を含む溶液により樹脂粒子の表面を活性化させて、樹脂粒子の表面にパラジウムを析出させる方法等が挙げられる。上記還元剤として、ボロン含有還元剤が好適に用いられる。また、上記還元剤として、リン含有還元剤を用いることで、リンを含む導電層を形成できる。

【0089】

上記無電解めっき工程では、ニッケル含有化合物及び上記ボロン含有還元剤を含むニッケルめっき浴が好適に用いられる。ニッケルめっき浴中に樹脂粒子を浸漬することにより、触媒が表面に形成された樹脂粒子の表面に、ニッケルを析出させることができ、ニッケルとボロンとを含む導電層を形成できる。

【0090】

上記ニッケル含有化合物としては、硫酸ニッケル及び塩化ニッケル等が挙げられる。上記ニッケル含有化合物は、ニッケル塩であることが好ましい。

【0091】

上記ボロン含有還元剤としては、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム及び水素化ホウ素カリウム等が挙げられる。上記リン含有還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0092】

[芯物質]

本発明に係る導電性粒子は導電性の表面に突起を有することが好ましい。導電層は外表面に突起を有することが好ましい。該突起は複数であることが好ましい。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。さらに、導電性粒子の導電層の表面には、酸化被膜が形成されていることが多い。突起を有する導電性粒子の使用により、電極間に導電性粒子を配置した後、圧着させることにより、突起により酸化被膜が効果的に排除される。このため、電極と導電性粒子とをより一層確実に接觸させることができ、電極間の接続抵抗を低くすることができる。さらに、導電性粒子が表面に絶縁性物質を有する場合、又は導電性粒子が樹脂中に分散されて導電材料として用いられる場合に、導電性粒子の突起によって、導電性粒子と電極との間の樹脂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。

【0093】

上記芯物質が上記導電層中に埋め込まれていることによって、上記導電層が外表面に複数の突起を有するようにすることが容易である。但し、導電性粒子及び導電層の表面に突

10

20

30

40

50

起を形成するために、芯物質を必ずしも用いなくてもよい。

【0094】

上記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。上記突起を形成する他の方法としては、基材粒子の表面上に、第1の導電層を形成した後、該第1の導電層上に芯物質を配置し、次に第2の導電層を形成する方法、並びに基材粒子の表面上に導電層を形成する途中段階で、芯物質を添加する方法等が挙げられる。

【0095】

上記導電性粒子1個当たりの上記の突起は、好ましくは3個以上、より好ましくは5個以上である。上記突起の数の上限は特に限定されない。突起の数の上限は導電性粒子の粒子径等を考慮して適宜選択できる。

【0096】

[絶縁性物質]

本発明に係る導電性粒子は、上記導電層の表面上に配置された絶縁性物質を備えることが好ましい。この場合には、導電性粒子を電極間の接続に用いると、隣接する電極間の短絡をより一層防止できる。具体的には、複数の導電性粒子が接触したときに、複数の電極間に絶縁性物質が存在するので、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つの電極で導電性粒子を加圧することにより、導電性粒子の導電層と電極との間の絶縁性物質を容易に排除できる。導電性粒子が導電層の外表面に複数の突起を有するので、導電性粒子の導電層と電極との間の絶縁性物質を容易に排除できる。

【0097】

電極間の圧着時に上記絶縁性物質をより一層容易に排除できることから、上記絶縁性物質は、絶縁性粒子であることが好ましい。

【0098】

上記絶縁性物質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。

【0099】

(導電材料)

本発明に係る導電材料は、上述した導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む。本発明に係る導電性粒子は、バインダー樹脂中に分散され、導電材料として用いられることが好ましい。上記導電材料は、異方性導電材料であることが好ましい。

【0100】

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、公知の絶縁性の樹脂が用いられる。

【0101】

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。

【0102】

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チ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。

【0103】

上記導電材料は、上記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、增量剤、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。

【0104】

上記バインダー樹脂中に上記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。上記バインダー樹脂中に上記導電性粒子を分散させる方法としては、例えば、上記バインダー樹脂中に上記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、上記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、上記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、並びに上記バインダー樹脂を水又は有機溶剤等で希釈した後、上記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。

【0105】

本発明に係る導電材料は、導電ペースト及び導電フィルム等として使用され得る。本発明に係る導電材料が、導電フィルムである場合には、導電性粒子を含む導電フィルムに、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。上記導電ペーストは、異方性導電ペーストであることが好ましい。上記導電フィルムは、異方性導電フィルムであることが好ましい。

【0106】

上記導電材料 100 重量 % 中、上記バインダー樹脂の含有量は好ましくは 10 重量 % 以上、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、好ましくは 99.99 重量 % 以下、より好ましくは 99.9 重量 % 以下である。上記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、電極間に導電性粒子が効率的に配置され、導電材料により接続された接続対象部材の接続信頼性がより一層高くなる。

【0107】

上記導電材料 100 重量 % 中、上記導電性粒子の含有量は好ましくは 0.01 重量 % 以上、より好ましくは 0.1 重量 % 以上、好ましくは 40 重量 % 以下、より好ましくは 20 重量 % 以下、更に好ましくは 10 重量 % 以下である。上記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がより一層高くなる。

【0108】

(接続構造体)

本発明の導電性粒子を用いて、又は該導電性粒子とバインダー樹脂とを含む導電材料を用いて、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。

【0109】

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 の接続対象部材を接続している接続部とを備え、該接続部が本発明の導電性粒子により形成されているか、又は該導電性粒子とバインダー樹脂とを含む導電材料(異方性導電材料など)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。導電性粒子が用いられた場合には、接続部自体が導電性粒子である。すなわち、第 1, 第 2 の接続対象部材が導電性粒子により接続される。

【0110】

図 4 に、本発明の第 1 の実施形態に係る導電性粒子を用いた接続構造体を模式的に正面断面図で示す。

【0111】

10

20

30

40

50

図4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、導電性粒子1を含む導電材料を硬化させることにより形成されている。なお、図4では、導電性粒子1は、図示の便宜上、略図的に示されている。導電性粒子1にかえて、導電性粒子11、21などを用いてもよい。

【0112】

第1の接続対象部材52は表面52a(上面)に、複数の第1の電極52bを有する。第2の接続対象部材53は表面53a(下面)に、複数の第2の電極53bを有する。第1の電極52bと第2の電極53bとが、1つ又は複数の導電性粒子1により電気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が導電性粒子1により電気的に接続されている。

10

【0113】

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は、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、120～220程度である。

20

【0114】

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、ガラスエポキシ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。上記接続対象部材は電子部品であることが好ましい。上記導電性粒子は、電子部品における電極の電気的な接続に用いられることが好ましい。

20

【0115】

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ゲ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ゲ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。上記金属酸化物層の材料としては、3価の金属元素がドープされた酸化インジウム及び3価の金属元素がドープ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。

30

【0116】

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。

【0117】

(基材粒子A～Lの作製)

(1) 基材粒子Aの作製

ポリビニルアルコールの3重量%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部と、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート含有物10重量部(アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート(ユニケミカル社製「Phosmer™グレードPE」)8重量部及び2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート(共栄社化学社製「ライトエステルP-2M」)2重量部)と、過酸化ベンゾイル2重量部との混合液を加え、攪拌して粒度調整を行った。その後、攪拌しながら80まで昇温して、15時間反応を行い、粒子を得た。得られた粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。その後、乾燥して、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート及び2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートに由来するリン酸基及びリン酸エステル基を表面に有する基材粒子Aを得た。得られた基材粒子Aの粒子径は、3.0μmであった。

40

50

## 【0118】

## (2) 基材粒子Bの作製

上記アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレートを、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート(共栄社化学社製「ライトエステルP-1M」)に変更したこと以外は基材粒子Aと同様にして、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート及び2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートに由来するリン酸基及びリン酸エステル基を表面に有する基材粒子Bを得た。得られた基材粒子Bの粒子径は、3.0 μmであった。

## 【0119】

## (3) 基材粒子Cの作製

上記アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレートを、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(ユニケミカル社製「Phosmer<sup>TM</sup> グレードPP」)に変更し、かつ2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートを2-メタクロイロキシプロピレンアシッドホスフェートに変更したこと以外は基材粒子Aと同様にして、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及び2-メタクロイロキシプロピレンアシッドホスフェートに由来するリン酸基及びリン酸エステル基を表面に有する基材粒子Cを得た。得られた基材粒子Cの粒子径は、3.0 μmであった。

## 【0120】

## (4) 基材粒子Dの作製

粒子径が3.0 μmであるジビニルベンゼン共重合体樹脂粒子(積水化学工業社製「ミクロパールSP-203」)を用意した。

## 【0121】

セパラブルフラスコに、上記ジビニルベンゼン共重合体樹脂粒子100重量部と、ジメルスルホキシド200重量部と、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート含有物200重量部(アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート(ユニケミカル社製「Phosmer<sup>TM</sup> グレードPE」)160重量部及び2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート(共栄社化学社製「ライトエステルP-2M」40重量部)とを加え、攪拌した。次に、セパラブルフラスト内に窒素ガスを導入し、30にて3時間攪拌した。その後、セパラブルフラスト内に1Nの硝酸水溶液で調製した0.1モル/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液50重量部を追加し、10時間反応を行い、粒子を得た。反応終了後、得られた粒子をテトラヒドロフランにて洗浄した。その後、乾燥して、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート及び2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートに由来するリン酸基及びリン酸エステル基を表面に有する基材粒子Dを得た。得られた基材粒子Dの粒子径は、3.0 μmであった。

## 【0122】

## (5) 基材粒子Eの作製

ポリビニルアルコールの3重量%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部及び過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加え、攪拌して粒度調整を行った。その後、攪拌しながら80まで昇温して、15時間反応を行い、粒子を得た。得られた粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。その後、乾燥して、リン酸基及びリン酸エステル基の双方とも表面に有しない基材粒子Eを得た。得られた基材粒子Eの粒子径は、3.0 μmであった。

## 【0123】

## (6) 基材粒子Fの作製

ポリビニルアルコールの3重量%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン35重量部と、メチルメタクリレート65重量部と、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート(ユニケミカル社製「Phosmer<sup>TM</sup> グレードPE」)8重量部と、2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート(共栄社化学社製「ライトエ

10

20

30

40

50

ステル P - 2 M ) 2 重量部と、過酸化ベンゾイル 2 重量部との混合液を加え、攪拌して粒度調整を行った。その後、攪拌しながら 80 まで昇温して、15 時間反応を行い、粒子を得た。得られた粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。その後、乾燥して、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート及び 2 - メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートに由来するリン酸基及びリン酸エステル基を表面に有する基材粒子 F を得た。得られた基材粒子 F の粒子径は、3.0  $\mu$ m であった。

#### 【 0 1 2 4 】

##### ( 7 ) 基材粒子 G の作製

ポリビニルアルコールの 3 重量 % 水溶液 800 重量部に、ジビニルベンゼン 30 重量部と、イソボロニルメタクリレート 50 重量部と、アクリロニトリル 20 重量部と、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート (ユニケミカル社製「Phosmer<sup>TM</sup> グレード PE」) 8 重量部と、2 - メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート (共栄社化学社製「ライトエステル P - 2 M」) 2 重量部と、過酸化ベンゾイル 2 重量部との混合液を加え、攪拌して粒度調整を行った。その後、攪拌しながら 80 まで昇温して、15 時間反応を行い、粒子を得た。得られた粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。その後、乾燥して、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート及び 2 - メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートに由来するリン酸基及びリン酸エステル基を表面に有する基材粒子 G を得た。得られた基材粒子 G の粒子径は、3.0  $\mu$ m であった。

10

20

30

40

50

#### 【 0 1 2 5 】

##### ( 8 ) 基材粒子 H の作製

ポリビニルアルコールの 3 重量 % 水溶液 800 重量部に、ジビニルベンゼン 60 重量部と、アクリロニトリル 40 重量部と、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート (ユニケミカル社製「Phosmer<sup>TM</sup> グレード PE」) 8 重量部と、2 - メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート (共栄社化学社製「ライトエステル P - 2 M」) 2 重量部と、パープチル Z (油脂製品社製) 2 重量部との混合液を加え、攪拌して粒度調整を行った。その後、攪拌しながら 130 まで昇温して、15 時間反応を行い、粒子を得た。得られた粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。その後、乾燥して、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート及び 2 - メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートに由来するリン酸基及びリン酸エステル基を表面に有する基材粒子 H を得た。得られた基材粒子 H の粒子径は、3.0  $\mu$ m であった。

#### 【 0 1 2 6 】

##### ( 9 ) 基材粒子 I の作製

ポリビニルアルコールの 3 重量 % 水溶液 800 重量部に、ジビニルベンゼン 30 重量部と、イソボロニルメタクリレート 70 重量部と、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート (ユニケミカル社製「Phosmer<sup>TM</sup> グレード PE」) 8 重量部と、2 - メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート (共栄社化学社製「ライトエステル P - 2 M」) 2 重量部と、過酸化ベンゾイル 2 重量部との混合液を加え、攪拌して粒度調整を行った。その後、攪拌しながら 80 まで昇温して、15 時間反応を行い、粒子を得た。得られた粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。その後、乾燥して、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート及び 2 - メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートに由来するリン酸基及びリン酸エステル基を表面に有する基材粒子 I を得た。得られた基材粒子 I の粒子径は、3.0  $\mu$ m であった。

#### 【 0 1 2 7 】

##### ( 10 ) 基材粒子 J の作製

ポリビニルアルコールの 3 重量 % 水溶液 800 重量部に、ジビニルベンゼン 80 重量部と、アクリロニトリル 20 重量部と、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコ-

ルメタクリレート(ユニケミカル社製「Phosmert<sup>TM</sup> グレードPE」)8重量部と、2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート(共栄社化学社製「ライトエステルP-2M」)2重量部と、パープチルZ(油脂製品社製)2重量部との混合液を加え、攪拌して粒度調整を行った。その後、攪拌しながら140まで昇温して、15時間反応を行い、粒子を得た。得られた粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。その後、乾燥して、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールメタクリレート及び2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートに由来するリン酸基及びリン酸エステル基を表面に有する基材粒子Jを得た。得られた基材粒子Jの粒子径は、3.0μmであった。

## 【0128】

10

## (11) 基材粒子Kの作製

粒子径が3.0μmである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-203」)を用意した。この樹脂粒子10gを超音波洗浄機を用いて蒸留水100g中に均一に分散させて、分散液を得た。この分散液にモノ(2-メタクロイルオキシエチル)リン酸ナトリウム20gを加えて、40まで昇温し、硝酸セリウムアンモニウム5gを溶解した1N硝酸水溶液50mLを窒素雰囲気下で徐々に滴下した後3時間反応させた。反応終了後、粒子を濾別し、メタノールと蒸留水で充分に洗浄して、厚さ0.01μmの樹脂被覆層を有する基材粒子Kを得た。

## 【0129】

20

## (12) 基材粒子Lの作製

粒子径が3.0μmである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-203」)を用意した。この樹脂粒子10gを超音波洗浄機を用いてメチルエチルケトン100g中に均一に分散させて、分散液を得た。この分散液にメタクリロイルイソシアネート30gを加え、室温で60分間反応させることにより粒子表面に重合性ビニル基を導入した。この粒子10gに対して、メチルエチルケトン200g、イソブチルメタクリレート50g、メチルメタクリレート45g、リン酸ブチルメタクリレート5g及び過酸化ベンゾイル0.5gを加え、攪拌しながら窒素気流中で70に昇温させ、2時間反応させた。反応終了後、粒子を濾別し、メチルエチルケトンで充分に洗浄して厚さ0.06μmの樹脂被覆層を有する基材粒子Lを得た。

## 【0130】

30

## (実施例1)

パラジウム触媒液を5重量%含むアルカリ溶液100重量部に、得られた基材粒子A10重量部を、超音波分散器を用いて分散させた後、溶液をろ過することにより、基材粒子Aを取り出した。次いで、基材粒子Aをジメチルアミンボラン1重量%溶液100重量部に添加し、基材粒子Aの表面を活性化させた。表面が活性化された基材粒子Aを十分に水洗した後、蒸留水500重量部に加え、分散させることにより、懸濁液を得た。

## 【0131】

40

また、硫酸ニッケル0.23mol/L、ジメチルアミンボラン0.92mol/L及びクエン酸ナトリウム0.5mol/Lを含むニッケルめっき液(pH8.5)を用意した。

## 【0132】

得られた懸濁液を60にて攪拌しながら、上記ニッケルめっき液を懸濁液に徐々に滴下し、無電解ニッケルめっきを行った。その後、懸濁液を濾過することにより、粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、基材粒子Aの表面上に基材粒子Aに接するように導電層(厚み0.1μm)配置された導電性粒子を得た。導電層100重量%中のニッケルの含有量は98.9重量%、ボロンの含有量は1.1重量%であった。

## 【0133】

## (実施例2)

基材粒子Aを基材粒子Bに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

50

## 【0134】

(実施例3)

基材粒子Aを基材粒子Cに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

## 【0135】

(実施例4)

基材粒子Aを基材粒子Dに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

## 【0136】

(比較例1)

基材粒子Aを基材粒子Eに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

## 【0137】

(実施例5)

## (1) パラジウム付着工程

得られた基材粒子Aをエッティングし、水洗した。次に、パラジウム触媒を8重量%含むパラジウム触媒化液100mL中に基材粒子Aを添加し、攪拌した。その後、ろ過し、洗浄した。pH6の0.5重量%ジメチルアミンボラン液に基材粒子Aを添加し、パラジウムが付着された基材粒子Aを得た。

## 【0138】

## (2) 芯物質付着工程

パラジウムが付着された基材粒子A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(平均粒子径100nm)1gを3分間かけて上記分散液に添加し、芯物質が付着された基材粒子Aを得た。

## 【0139】

## (3) 無電解ニッケルめっき工程

実施例1と同様にして、パラジウムが付着された基材粒子Aの表面上に導電層(厚み0.1μm)が配置された導電性粒子を得た。得られた導電性粒子は、導電層の外表面に突起を有していた。

## 【0140】

(比較例2)

基材粒子Aを基材粒子Eに変更したこと以外は実施例5と同様にして、導電性粒子を得た。得られた導電性粒子は、導電層の外表面に突起を有していた。

## 【0141】

(実施例6)

基材粒子Aを基材粒子Fに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

## 【0142】

(実施例7)

基材粒子Aを基材粒子Gに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

## 【0143】

(実施例8)

基材粒子Aを基材粒子Hに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

## 【0144】

(比較例3)

基材粒子Aを基材粒子Iに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

## 【0145】

10

20

30

40

50

## (比較例4)

基材粒子Aを基材粒子Jに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

## 【0146】

## (比較例5)

基材粒子Aを基材粒子Kに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

## 【0147】

## (比較例6)

基材粒子Aを基材粒子Lに変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子を得た。

10

## 【0148】

## (評価)

## (1)圧縮弾性率(30%K値)

得られた導電性粒子の圧縮弾性率(30%K値)を、上述した方法により、微小圧縮試験機(フィッシャー社製「フィッシャースコープH-100」)を用いて測定した。

## 【0149】

## (2)圧縮回復率

得られた導電性粒子の圧縮回復率を、上述した方法により、微小圧縮試験機(フィッシャー社製「フィッシャースコープH-100」)を用いて測定した。

20

## 【0150】

## (3)接続抵抗

## 接続構造体の作製:

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学社製「エピコート1009」)10重量部と、アクリルゴム(重量平均分子量約80万)40重量部と、メチルエチルケトン200重量部と、マイクロカプセル型硬化剤(旭化成ケミカルズ社製「HX3941HP」)50重量部と、シランカップリング剤(東レダウコーニングシリコーン社製「SH6040」)2重量部とを混合し、導電性粒子を含有量が3重量%となるように添加し、分散させ、樹脂組成物を得た。

30

## 【0151】

得られた樹脂組成物を、片面が離型処理された厚さ50μmのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムに塗布し、70℃の熱風で5分間乾燥し、異方性導電フィルムを作製した。得られた異方性導電フィルムの厚さは12μmであった。

## 【0152】

得られた異方性導電フィルムを5mm×5mmの大きさに切断した。切断された異方性導電フィルムを、一方に抵抗測定用の引き回し線を有するアルミニウム電極(高さ0.2μm、L/S=20μm/20μm)を有するガラス基板(幅3cm、長さ3cm)のアルミニウム電極側のほぼ中央に貼り付けた。次いで、同じアルミニウム電極を有する2層フレキシブルプリント基板(幅2cm、長さ1cm)を、電極同士が重なるように位置合わせをしてから貼り合わせた。このガラス基板と2層フレキシブルプリント基板との積層体を、10N、180℃、及び20秒間の圧着条件で熱圧着し、接続構造体を得た。なお、ポリイミドフィルムにアルミニウム電極が直接形成されている2層フレキシブルプリント基板を用いた。

40

## 【0153】

## 接続抵抗の測定:

得られた接続構造体の対向する電極間の接続抵抗を4端子法により測定した。また、接続抵抗を下記の基準で判定した。

## 【0154】

## [接続抵抗の判定基準]

:接続抵抗が2.0以下

50

- ：接続抵抗が 2 . 0 を超え、 3 . 0 以下
- ：接続抵抗が 3 . 0 を超え、 5 . 0 以下
- ：接続抵抗が 5 . 0 を超え、 10 以下
- ×：接続抵抗が 10 を超える

#### 【0155】

(4) 基材粒子と導電層との密着性(めっき皮膜の密着性)

得られた導電性粒子 1 . 0 g、直径 1 mm のジルコニアボール 45 g、及びトルエン 17 g を 200 mL ピーカーに入れた。スリーワンモーター攪拌機を用いて 6 分間 400 rpm で攪拌した。攪拌終了後、導電性粒子とジルコニアボールとを分別した。走査型電子顕微鏡で 1000 個の導電性粒子を観察し、基材粒子と導電層との密着性を下記の基準で判定した。

10

#### 【0156】

[基材粒子と導電層との密着性の判定基準]

：導電性粒子 1000 個中、導電層のはがれが生じている導電性粒子が 10 個未満

：導電性粒子 1000 個中、導電層のはがれが生じている導電性粒子が 10 個以上、50 個未満

×：導電性粒子 1000 個中、導電層のはがれが生じている導電性粒子が 50 個以上

#### 【0157】

結果を下記の表 1, 2 に示す。

#### 【0158】

20

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	実施例 5	比較例 2
基材粒子の種類	A	B	C	D	E	A	E
導電層の主成分	Ni						
表面突起の有無	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り
圧縮弾性率(30%K値)(N/mm <sup>2</sup> )	7800	8200	7700	7900	8000	8100	7900
圧縮回復率(%)	54	51	53	53	54	52	53
接続抵抗	○○○	○○○	○○○	○○○	×	○○○	×
めつき皮膜の密着性	○	○	○	○	×	○	×

【0 1 5 9】

【表2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
基材粒子の種類	F	G	H	I	J	K	L
導電層の主成分	Ni						
表面突起の有無	無し						
圧縮弾性率(30%K値)(N/mm <sup>2</sup> )	1500	7800	7900	6500	10000	7000	7200
圧縮回復率(%)	51	25	85	10	54	59	55
接続抵抗	○○○	○○○	○○○	○	○○○	○○○	○○○
めつき皮膜の密着性	○	○	○	×	×	△	△

## 【符号の説明】

## 【0 1 6 0】

1 ... 導電性粒子

1 a ... 突起

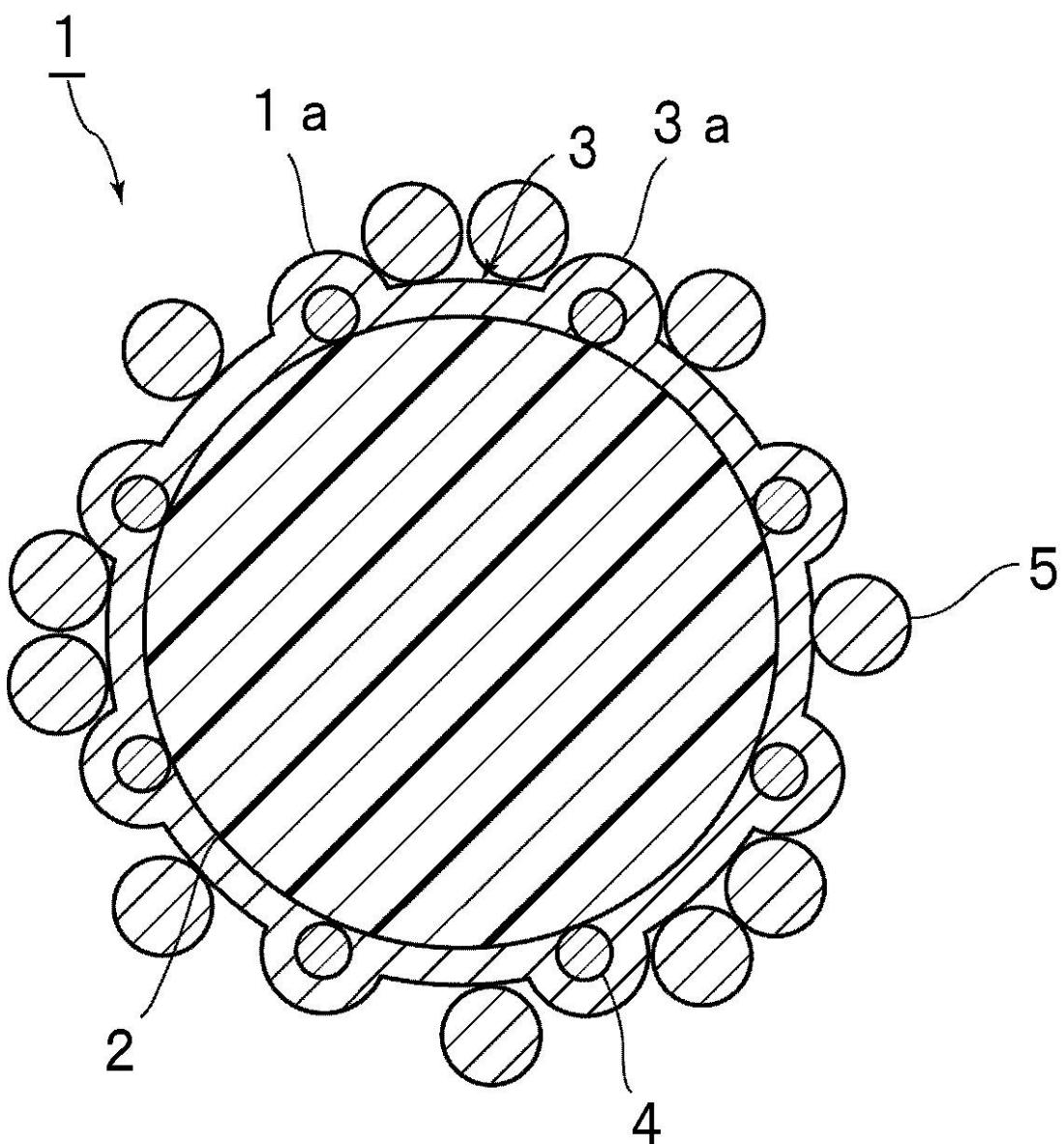
2 ... 基材粒子

3 ... 導電層

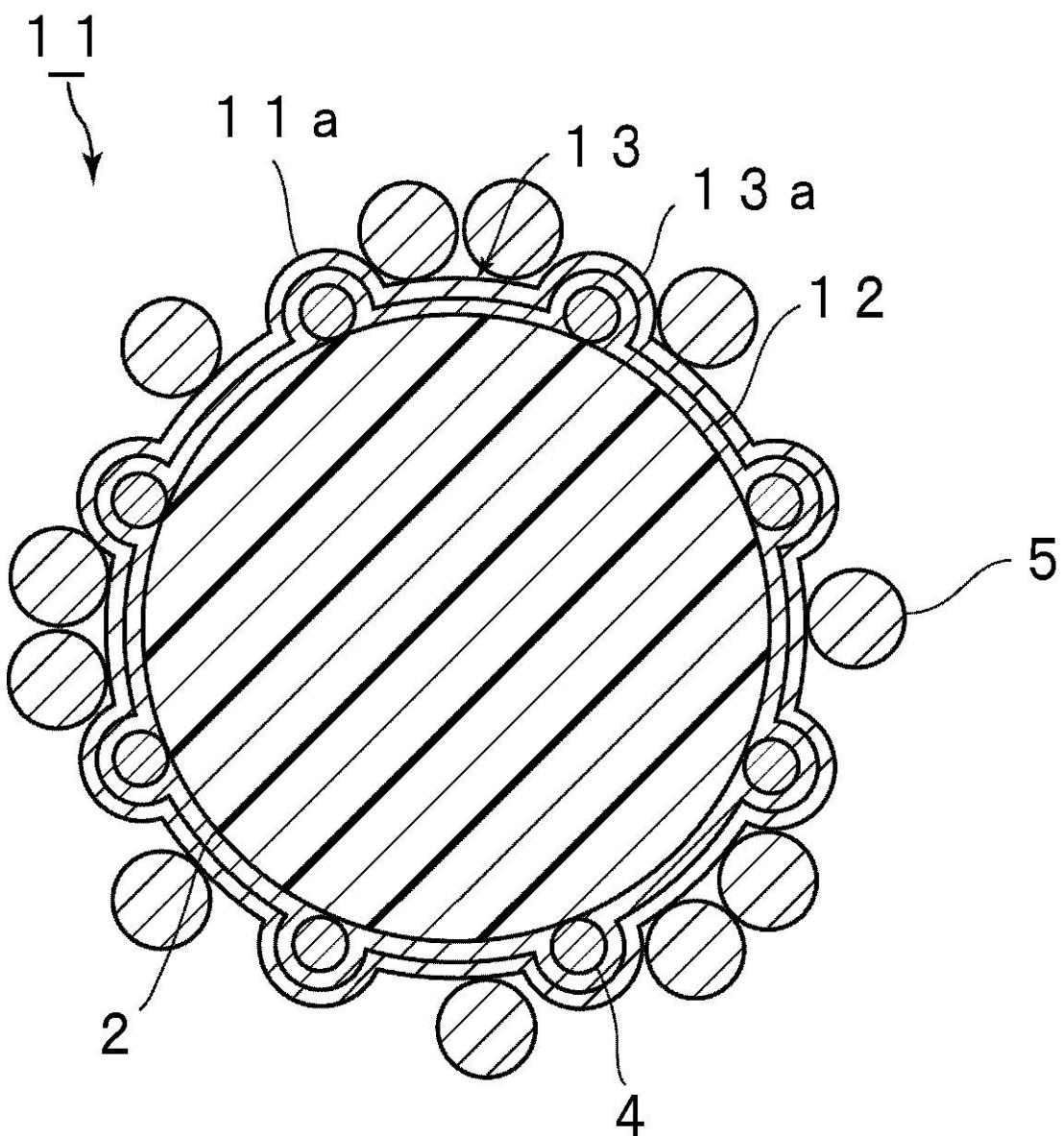
3 a ... 突起

4 ... 芯物質  
5 ... 絶縁性物質  
1 1 ... 導電性粒子  
1 1 a ... 突起  
1 2 ... 第1の導電層  
1 3 ... 第2の導電層  
1 3 a ... 突起  
2 1 ... 導電性粒子  
2 2 ... 導電層  
5 1 ... 接続構造体  
5 2 ... 第1の接続対象部材  
5 2 a ... 表面  
5 2 b ... 第1の電極  
5 3 ... 第2の接続対象部材  
5 3 a ... 表面  
5 3 b ... 第2の電極  
5 4 ... 接続部 10

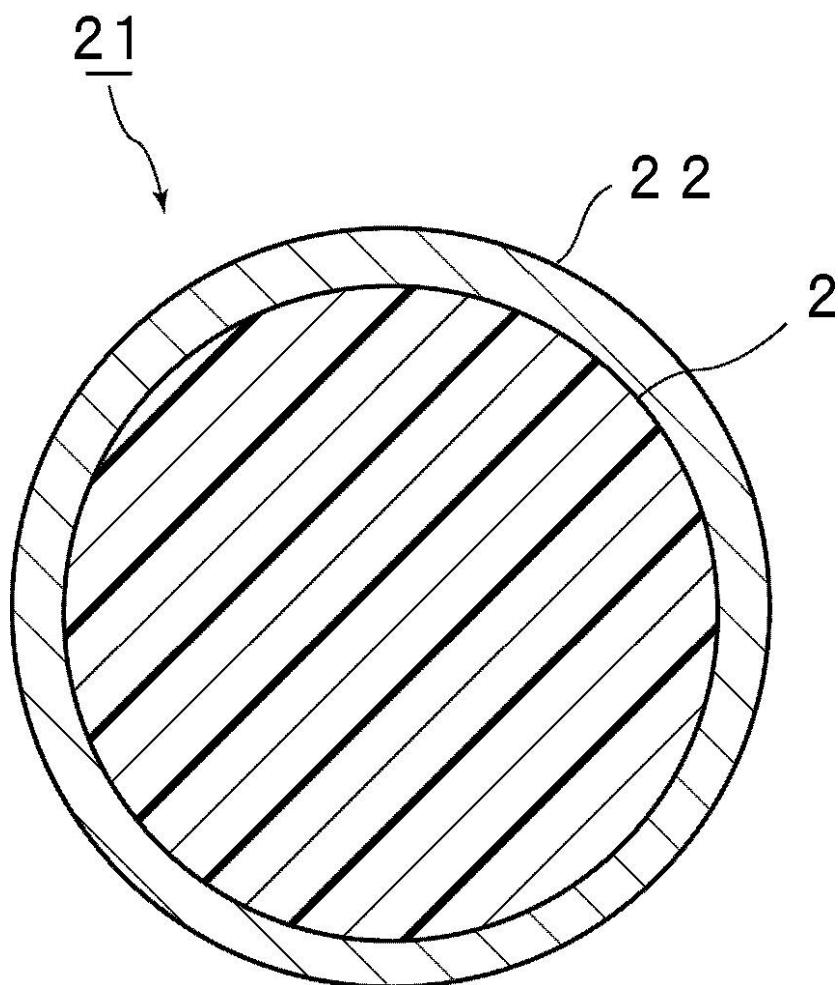
【図1】



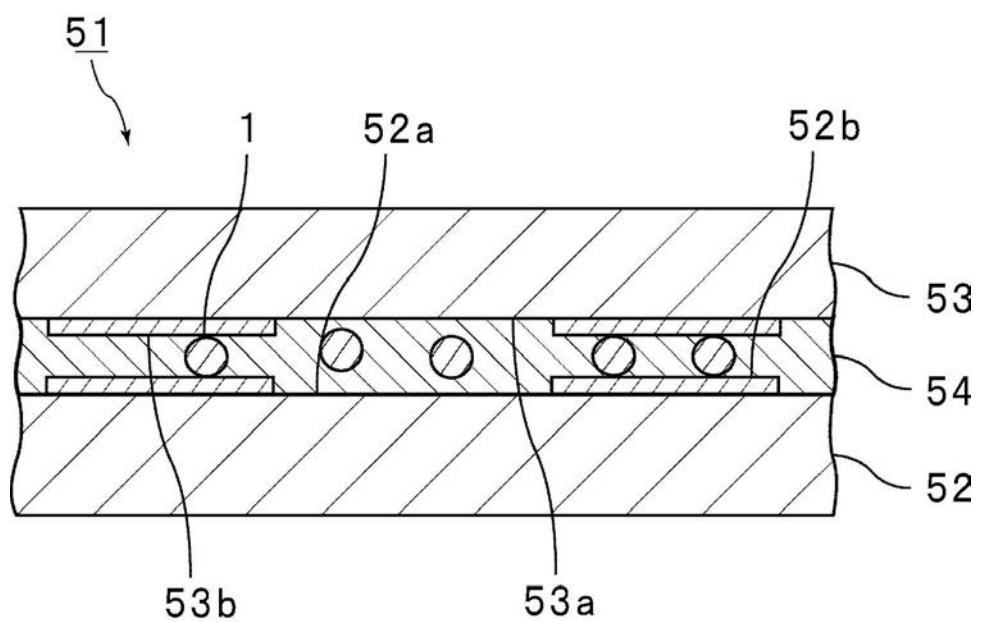
## 【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 01 R 11/01 (2006.01)	H 01 R 11/01	501A
	H 01 R 11/01	501E