

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510099855.5

[51] Int. Cl.

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 292/00 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)

H01B 5/16 (2006.01)

H05K 1/09 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100369939C

[22] 申请日 2001.5.30

JP7 - 105725A 1995.4.21

[21] 申请号 200510099855.5

审查员 向 莉

分案原申请号 01817807.3

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

[30] 优先权

代理人 周承泽

[32] 2000.10.23 [33] JP [31] 2000 - 322974

[32] 2000.10.23 [33] JP [31] 2000 - 322975

[32] 2001. 2. 5 [33] JP [31] 2001 - 28324

[73] 专利权人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 脇屋武司 森田健晴 平池宏至

长井胜利 谷口竜王

[56] 参考文献

权利要求书 1 页 说明书 16 页

CN88101720A 1988.11.16

CN1244112C 2006.3.1

JP2749122B2 1998.5.13

[54] 发明名称

各向异性导电性颗粒

[57] 摘要

本发明的目的是提供连接性可靠的涂布颗粒。本发明提供了涂布颗粒，它含有作为核心的有金属表面的颗粒，是用有机化合物通过能够结合于金属的官能团(A)对所述核心颗粒进行部分表面修饰所得的。

1. 一种各向异性导电性颗粒，它包括作为核心的导电性金属表面颗粒，所述导电性金属表面颗粒的表面以有机化合物通过能够结合于导电性金属的官能团部分修饰，所述有机化合物是绝缘化合物，导电性金属表面颗粒表面上的有机化合物是通过以下方法获得的：在导电性金属表面上引入具有聚合官能团或链转移官能团或催化部分的化合物，然后以各个聚合官能团或链转移官能团或催化部分作为引发位点进行接枝聚合。
2. 如权利要求 1 所述的各向异性导电性颗粒，其特征在于，以有机化合物部分修饰颗粒表面后形成的有机层的厚度为 1-2,000nm。
3. 如权利要求 1 所述的各向异性导电性颗粒，其特征在于，所述导电性金属表面颗粒是覆有金属的颗粒，该覆有金属的颗粒包括在芯粒表面形成导电金属层而获得的核心，并且，以有机化合物修饰的表面占覆有金属的颗粒表面积的 10-90%。
4. 如权利要求 1 所述的各向异性导电性颗粒，其特征在于，能够结合于导电金属的官能团通过配位键与金属结合。
5. 如权利要求 1 所述的各向异性导电性颗粒，其特征在于，所述接枝聚合是以开环易位聚合的方式进行的。
6. 如前述权利要求中任一项所述的各向异性导电性颗粒，其特征在于，所述有机化合物带有正电或负电。

各向异性导电性颗粒

本申请是申请号为 018178073，名称为“涂布颗粒”的专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及经涂布的颗粒，简称涂布颗粒。

背景技术

电连接用的各向异性导电性颗粒被用于液晶显示屏的电极连接材料，并被用于安装 LSI 芯片中的各向异性导电薄膜。制造了使用中的这种各向异性导电薄膜，例如是将镀有金属的颗粒分散在绝缘材料中并将此分散液模制成薄膜形状。当这种各向异性导电薄膜插入两个电极之间并在压力作用下加热时，绝缘材料熔化，涂布有金属的颗粒就作为导电性颗粒，同时电极就相互电连接起来。

然而，随着电极间距越来越小的最近趋势，有必要增加在各向异性导电薄膜中加入导电性颗粒的含量，为的是得到程度高的连接可靠性。然而，这会导致(例如)相邻颗粒的横向传导，结果发生了例如相邻电极之间短路之类的问题。为减轻这些问题，例如，日本特许公开公报昭-62-40183 描述了一种方法，它包括用与薄膜层树脂不相容的树脂涂布覆有金属的颗粒，然后研磨所得物料制得颗粒。日本特许公开公报平成-08-335407 则描述了一种方法，包括用微包覆方法来涂布覆有金属的颗粒。然而，上述方法有缺陷。例如，用来涂布的树脂和金属之间结合的强度较弱，因为树脂仅仅是物理吸附在覆金属的颗粒上。在涂布处理后，将聚集的颗粒研磨成一个个颗粒的步骤中，涂布的树脂会剥落下来，或者涂布树脂的厚度会降低，因此覆有金属的颗粒表面会暴露，这不仅会在电极方向产生传导，而且会发生横向传导，这就增加了横向短路的几率。上述方法的另一缺点是，由于树脂在金属颗粒表面是层的形式，在将涂布颗粒和粘合剂树脂或粘合剂一起捏和时，树脂层会剥落。此外，即便在升高的温度下对含有涂布颗粒的各向异性导电薄膜进行热压时，树脂也会从涂布颗粒表面上剥落。

发明内容

鉴于上述此技术的现状，本发明的一个目的是提供连接性可靠的涂布颗粒。

本发明涉及涂布颗粒，它含有作为核心的有金属表面的颗粒，是用有机化合物通过能够结合与金属的官能团(A)对上述核心颗粒进行部分表面修饰所得的。

本发明优选的涂布颗粒是将有机化合物接枝到有金属表面的颗粒表面所得的颗粒，或是含有作为核心的有金属表面的颗粒，用含有能够结合于金属的官能团(A)的有机化合物对上述核心颗粒进行部分表面修饰所得的颗粒。

如果本发明的涂布颗粒包含有金属表面的颗粒并在其上面接枝了有机化合物，则本发明的涂布颗粒最好是用以下方法制得：将含有聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物引入到作为核心的有金属表面的颗粒的表面，然后以的聚合或链转移官能团或催化部分(C)作为引发位点进行接枝聚合，以便用有机化合物部分地修饰颗粒的表面。

优选以异位聚合的方式进行上述的接枝聚合。特别的是，优选使用环状单体进行开环异位聚合，这是因为反应产物容易取出的缘故。

上述有机化合物优选带有正电荷或负电荷。此有机化合物优选为绝缘化合物。

以下详细描述了本发明。

这里所说的“用有机化合物部分表面修饰”是指这种有机化合物并没有完全覆盖整个表面。

本发明的涂布颗粒含有一种颗粒作为核心，其表面是以金属为材料(这里称为“有金属表面的颗粒”)。

对上述金属没有什么限制，只要它有导电性即可。因此，其中包括金、铂、银、铜、铁、镍、铝和铬之类的金属，以及ITO和焊料之类的金属化合物。其中，因为金有较低的电阻，故而金是优选的。

对上述有金属表面的颗粒没有什么限制，只要其最外层是用金属制成的即可。因此，它可以是完全由上述金属制得的颗粒，或者是通过汽相沉积、电镀、涂布或任何其它合适的方法在有机或无机化合物的核心颗粒上形成上述金属的层或表面而获得的粒子。

用有机化合物经由能够结合于金属的官能团(A)部分地表面修饰作为核心的此类有金属表面的颗粒，由此可获得本发明的涂布颗粒。

对能够结合于金属的官能团(A)没有什么限制，它可以是任何能够和金属形成离子键、共价键或配位键的基团。因此，它包括盐、硅醇、羧基、氨基、铵基、

硝基、羟基、羧基、硫醇、磺酸、锍、硼酸、噁唑啉、吡咯烷酮、磷酸和腈基团。由于配位键适合于与金属的偶合，因此使用含 S、N 或 P 原子的基团是明智的。当金属是金时，例如，可以使用能够和金形成配位键的硫醇基团。

对有机化合物没有什么限制，其中包括(不)饱和烃、芳烃、(不)饱和脂肪酸、芳香羧酸、(不)饱和酮、芳香酮、(不)饱和醇、芳香醇、(不)饱和胺、芳族胺、(不)饱和硫醇、芳香硫醇、有机硅化合物、以及它们的衍生物、衍生自其中一种或多种的缩聚产物、以及衍生自其中一种或多种的聚合物。上面使用的术语“(不)饱和”是指“饱和与不饱和”。

上述缩聚产物或聚合物是指，例如，聚烯烃如聚乙烯和聚丁二烯；聚醚如聚乙二醇和聚丙二醇；聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯、聚(乙烯醇)、聚乙烯酯、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、烯丙基树脂、呋喃树脂、聚酯、环氧树脂、硅酮树脂、聚亚胺树脂、聚氨酯、特氟隆、丙烯基-苯乙烯树脂、苯乙烯-丁二烯树脂、乙烯树脂、聚胺树脂、聚碳酸酯、聚甲醛、聚醚砜、聚苯醚、糖类、淀粉、纤维素以及多肽。这些有机化合物可以单独使用，也可以结合使用其中的两种或多种。

如果将本发明的涂布颗粒用作各向异性导电性颗粒，则上述有机化合物优选选自绝缘化合物。

对用此类有机化合物进行部分修饰的上述方法没有特别地限制，它可以是任何能够使有机化合物经由官能团(A)偶合于金属表面的方法。例如，这种方法包括将有机化合物接枝到金属表面上，具体包括，将含有能够结合于金属的官能团(A)的有机颗粒进行偶合，且这一方法包括用有机化合物涂布金属表面，然后例如在涂层上产生微孔。

其中，尤其可以使用将有机化合物接枝到金属表面上，以及将含有能够结合于金属的官能团(A)的有机颗粒进行偶合的方法。

因此，可以将有机化合物接枝到有金属表面的颗粒的表面上，由此得到本发明的涂布颗粒。

对将有机化合物接枝到有金属表面的颗粒的表面上方法没有特别地限制，其中包括，1)提供含有能够结合于金属的官能团(A)的有机化合物，并将所得化合物引到金属表面上的方法，2)使含有能够结合于金属的官能团(A)和能够通过化学反应形成共价键的反应性官能团(B)(例如羟基、羧基、氨基、环氧基、甲硅烷基、硅醇或异腈酰基)的化合物与金属表面反应，然后通过一步或多步反应用一种反应

性官能团(B)替代该有机化合物的方法，3) 将含有聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物，经由能够结合于金属的官能团(A)引入到有金属表面的颗粒的表面上，然后用聚合或链转移官能团或催化部分(C)作为引发位点进行接枝聚合的方法。

其中，优选使用利用接枝聚合的方法(3)，

即是，将含有聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物经由能够结合于金属的官能团(A)引入到有金属表面的颗粒的表面上，然后用聚合或链转移官能团或催化部分(C)作为引发位点进行接枝聚合，由此可得到本发明的涂布颗粒。

上述聚合或链转移官能团或催化部分(C)是起接枝聚合引发位点作用的功能性基团或催化剂，其中包括，可完全裂解的基团如偶氮和过酸酯基团；链转移基团，如硫醇、硫化物、二硫代氨基甲酸酯、硝酰基和卤素基团；含不饱和键的基团如乙烯、烯基和乙炔基团；环状基团，如环酯、环甲缩醛、内酯、内酰胺、环亚胺醚、环烯烃、环硅氧烷和膦腈(phosphazene)基团、醛、酮、异氰酸基、羟基氨基和羧基基团；以及卤素化合物、卤氧化合物和含有一个或多个选自 Li、Na、Mg、Ti、V、Cr、Fr、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Hf、Ta、W、Re、Os 和 Ir 的中心金属的有机铵盐；以及有机金属化合物。

如果以开环异位聚合的方式进行上述的接枝聚合，然而，使用了作为上述聚合或链转移官能团或催化部分(C)的易位反应催化剂，如含有选自 Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Ru、Ta、W、Re、Os 和 Ir 中的一种作为中心金属的氯化物、有机金属化合物、烷叉络合物、亚乙烯基络合物或类似的碳烯络合物或燕麦灵络合物。作为易位反应催化剂的具体例子，有金属氯化物如 TiCl₄、VOCl₃、MoCl₅、ReCl₅、IrCl₃、ZrCl₄、NbCl₅、WC₁₆、RuCl₃、VC₁₄、TaCl₅、WOC₁₄ 以及 OsCl₃；有机金属化合物如十三烷基钼酸铵；以及有机金属络合物，如二氯双(三环辛基己基膦)苄叉钉(IV)。其中，优选使用的中心金属是钌。

例如，根据所用的聚合或链转移官能团或催化部分(C)，上述接枝聚合可以以游离基聚合、离子聚合、配位聚合、易位聚合、缩聚反应或加聚反应的方式进行。其中，优选使用可以控制聚合物链的长度的活性游离基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合和易位聚合的技术。特别最好的是开环易位聚合，因为其反应程序简单。

在开环易位聚合中，可以较简单地控制聚合物的链长，并可以简便地除去催化剂金属，同时，与活性聚合不同，在任一分子末端都不会保留卤素或类似的活性控制基团。

若以游离基聚合、离子聚合、开环聚合、异构化聚合、环化聚合、消除聚合、加聚、缩聚或加成聚合的方式，则对上述接枝聚合的单体没有特别地限制，它可以是任何可聚合的单体。例如，其中包括乙烯、丁二烯、苯乙烯衍生物；(甲基)丙烯酸、它们的酯衍生物或酰胺衍生物；含有乙烯基团的化合物，如乙烯酯衍生物或乙烯醚衍生物；含有环状烯烃的化合物，如环辛二烯和降冰片烯衍生物；环醚，如乙撑氧衍生物、四氢呋喃衍生物和三唑衍生物；环状羧醛，如 1, 3-dioxepane 衍生物和 4H、7H-1, 3-dioxepin；环酯，如 ϵ -己内酯、乙交酯和碳酸三甲烯；环胺，如氮丙啶和 1-甲基氮杂环丁烷；环状硫化物，如硫化丙烯；唑啉衍生物；内酰胺，如吖丁啶(azetidinone)、吡咯烷酮和 ϵ -己内酰胺；环硅氧烷，如六甲基环三硅氧烷；环膦腈，如六氯膦腈；醛类，如甲醛和乙醛；酚衍生物；苯胺衍生物；含有异氰酸根的化合物，如异氰酸己撑酯；含有羟基基团的化合物，如乙二醇和四甲撑二醇；含有氨基的化合物，如己撑二胺；含有羧基基团的化合物，如己二酸和对苯二酸；氨基酸衍生物；以及尿素衍生物。这些单体可以单独使用或将其中的两个或多个结合使用。

如果上述接枝聚合是易位聚合，然而，接枝聚合的单体最好能够进行易位聚合。优选的是单环烯烃或其衍生物，比如环丁烯、环戊烯、环辛烯和环辛二烯；聚环烯烃及其衍生物，如降冰片烯、降冰片二烯、双环戊二烯和三环戊二烯；以及含有杂原子的环烯烃，如 2, 3-二氢呋喃、外-3, 6-环氧-1, 2, 3, 6-四氢邻苯二甲酸酐、9-氧杂二环[6. 1. 0]壬-4-烯、外-N-甲基-7-氧杂二环[2. 2. 1]庚-1, 4-烯-2, 3-二羧基酰亚胺以及 1, 4-二氢-1, 4-环氧萘。这些单体可以单独使用或将其中的两个或多个结合使用。

在进行上述接枝聚合时，用来修饰有金属表面的颗粒的表面的有机化合物最好带有正电荷或负电荷。当有机化合物在分子中带有正或负电荷时，在有机化合物分子之间和分子内会发生排斥作用，因此，在将它们接枝到有金属表面的颗粒的步骤中，接枝密度的控制会比较容易。此外，可以避免导电性颗粒的聚集，可以促进它们在粘合剂树脂中的分散性。

为使上述有机化合物在分子中含有正或负电荷，优选在分子的侧链和/或其末端含有官能团。官能团包括，例如，铵、锍、磺酸、羧基、磷酸、硼酸和硝基基团，以及它们的盐。

对引入此类官能团的方法没有特别地限制，只要是在进行聚合反应的步骤中能够共聚含有此类官能团的单体的方法，或是可在聚合反应以后通过化学反应将

此类官能团引入侧链的方法即可。

在进行上述接枝聚合反应时，可以根据需要使用链转移剂、催化剂、助催化剂等。如果含有聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物是金属氯化物或有机金属化合物，则可以将例如有机铝化合物(如三乙基铝)、烷基锂(如丁基锂)、有机锡化合物(如二甲基锡)、苯基重氮甲烷和重氮乙酸甲酯用作助催化剂。

上述含有聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物，可以是有机化合物或无机化合物。

对在有金属表面的颗粒的表面上引入含有聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物的上述方法没有特别地限制，包括，3-1)使含有聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物含有能够结合于金属的官能团(A)，并将所得化合物引入到金属表面的上方法，3-2)使含有能够结合于金属的官能团(A)和反应性官能团(B)的化合物与有金属表面的颗粒反应，然后在一个步骤或多个步骤中用反应性官能团(B)替代聚合或链转移官能团或催化部分(C)的方法，3-3)使含有能够结合于金属的官能团(A)的化合物与有金属表面的颗粒反应，然后通过例如等离子体处理用反应性官能团(B)修饰表面，并在一个步骤或多个步骤中用反应性官能团(B)替代聚合或链转移官能团或催化部分(C)的方法。

上述方法3-1)中，在有金属表面的颗粒的表面上引入含有聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物，所使用的化合物没有什么限制，它可以是任何在一个或同样的分子中含有能够结合于金属的官能团(A)以及聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物，如2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双脒基二丙烷二盐酸盐、巯基苯酚、巯基己醇、以硫醇封端的聚(乙烯醇)、4-羟苯基二甲基锍甲基硫酸酯、巯基丙酸、2,2'-二吡啶-4,4'-二羧酸、硫辛酸、4-醋酸咪唑、组氨酸、半胱氨酸、甲硫氨酸、对-巯基苯乙烯、对-苯乙烯磺酸钠、对-二甲基硫苯基甲基丙烯酸甲基硫酸酯、丙烯腈、双(三环己基膦)-对-碘化-苄叉钉(IV)二氯化钠等。

对在有金属表面的颗粒的表面上引入含有聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物的上述方法3-2)没有什么限制，例如，可以使用包括以下步骤的方法：将含有反应性官能团(B)，如羟基、羧基、氨基、环氧基、甲硅烷基、硅醇或异氰酸根的基团和能够结合于金属的官能团(A)的一种化合物引到金属表面上，然后使反应性官能团(B)与含有能够与反应性官能团(B)共价结合的官能团的化合物反应，用以实现聚合或链转移官能团或催化部分(C)的引入。

具体包括以下方法：用巯基苯酚将羟基基团引到有金属表面的颗粒上，然后

用 2-(4-磺酰氯)乙基三氯硅通过硅烷偶合将此基团转换为磺酰氯基团(这是链转移官能团(C))的方法；用 4-羟苯基二甲基锍甲基硫酸酯将羟基基团引到有金属表面的颗粒上，然后用甲基丙烯酰氯通过酯化缩合反应将这些基团转换为乙烯基(这是聚合官能团(C))的方法；用组氨酸在有金属表面的颗粒上引入氨基酸基团，然后用 4-(氯甲基)苯基异氰酸酯通过加成反应将其转换为氯基团(这是链转移官能团(C))的方法；用巯基十一醇将羟基基团引到有金属表面的颗粒上，然后用 2-降冰片烯-6-甲基二氯硅烷通过硅烷偶合将其转换为降冰片烯基团，再通过二氯双(三环辛基己基膦)芐叉钉(IV)的配位作用将其转换成钌基团(这是链转移催化剂(C)部分)的方法。

对在有金属表面的颗粒的表面上引入含有聚合或链转移官能团或催化部分(C)的化合物上述的方法 3-2)没有特别地限制，例如，可以使用包括以下步骤的方法：引入含有能够结合于金属的官能团(A)的化合物，然后通过例如等离子体处理或氧化处理将一部分该化合物修饰成为反应性官能团(B)，并通过上述方法 3-2)将其转换成聚合或链转移官能团或催化部分(C)。

本发明的涂有颗粒还可以通过将含有能够结合于金属的官能团(A)的有机颗粒结合到金属表面上而获得。

上述有机颗粒是上述有机化合物构成的颗粒。

当用上述有机颗粒进行部分表面修饰时，修饰后导电性颗粒聚集的趋势较弱，因此，在使颗粒减为单一的解聚步骤中颗粒受到的力较小，所以涂上去有机化合物不大会剥落掉。

有机颗粒最好在其表面或内部带有正或负电荷，这样它们就会相互排斥而不会相互聚集。

对使颗粒带上正或负电荷的方法没有什么限制，包括在其制造步骤中，将有机或无机离子化合物与上述有机颗粒混合的方法；通过化学键合将此类化合物引到有机颗粒表面上的方法，通过物理吸附将此类化合物引到有机颗粒表面上的方法；通过化学处理来离子修饰有机颗粒表面的方法；以及通过等离子体等方式离子修饰有机颗粒表面的方法。

对使有机颗粒含有能够结合于金属的官能团(A)的方法没有特别地限制，包括在其制造步骤中将其与有机颗粒混合的方法；通过化学键合将其引到有机颗粒表面上的方法；通过物理吸附将其引到有机颗粒表面上的方法；通过化学处理修饰有机颗粒表面以便向表面提供能够结合于金属的基团的方法；以及通过等离子体

等方法修饰有机颗粒表面，以便向表面提供能够结合于金属的基团的方法。

对有机颗粒的颗粒直径没有特别地限制，但是，当本发明的涂布颗粒用作各向异性导电性颗粒时，它优选在 1-2,000nm 的范围内。在此范围内，可以保证相邻导电性颗粒之间的绝缘性，同时，当本发明的涂布颗粒在压力作用下相互结合时，可以实现导电性。

对制造上述有机颗粒的方法没有什么限制，可以是此领域已知的任何方法，例如，乳液聚合、无泡沉淀聚合、分散聚合、悬浮聚合以及硬化树脂的粉碎。

对用上述有机化合物修饰形成的本发明涂布颗粒上有机层的厚度没有特别地限制，会随经修饰的面积和其它因数而不同。然而，当本发明的涂布颗粒被用作各向异性导电性颗粒时，此厚度优选为 1-2,000nm。在此范围内，可以保证相邻导电性颗粒之间的绝缘性，而当本发明的涂布颗粒在压力作用下相互结合时，可以实现导电性。

对本发明涂布颗粒上用上述有机化合物修饰的面积的百分数没有特别地限制，但会随修饰用有机化合物的分子量和结构以及有机层的厚度而不同。然而，通常最好占覆有金属的颗粒表面积的 10-90%。在此范围内，当将本发明的涂布颗粒用作各向异性导电性颗粒时，可以保证相邻导电性颗粒之间的绝缘性，而当本发明的涂布颗粒在压力作用下相互结合时，可以实现导电性。更加优选的范围是 20-90%。

本发明的涂布颗粒，其作为核心的有金属表面的颗粒的表面上用有机化合物通过结合在其上能够结合金属的官能团(A)部分地进行了表面修饰，有机层和金属之间的结合很牢固，因此有机层很难剥落掉。因此，当本发明的涂布颗粒被用作各向异性导电性颗粒时，可以保证高程度的连接可靠性，同时保持相邻颗粒之间的绝缘。

如果通过接枝的方法，用有机化合物修饰有金属表面的颗粒的表面，可以容易地控制修饰的面积和厚度，因此可以使这种修饰适合于使用涂布颗粒的要求。此外，当通过接枝聚合用有机化合物修饰有金属表面的颗粒表面时，所用单体是可以选择的，其结果是，就能简便地对层的结构进行控制，并能提供诸如附着性、聚集趋势、疏水性以及亲水性这些功能；由此可得到优异的使用特性。

具体实施方案

以下一些实施例将更具体地说明了本发明。然而，这些实施例绝不于本发明

的范围起限制作用。

(实施例 1)

在氩气气氛中，在装有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 1,000mL 的组合式烧瓶中，将 5g 商购的以巯基封端的聚(乙烯醇) (平均分子量为 20,000) 溶解于 500g 蒸馏水中。

在氩气气氛中，将 10g 颗粒在直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在此溶液中，将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。过滤除去未反应的聚(乙烯醇)，用热水清洗颗粒，然后干燥得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(实施例 2)

在氩气气氛中，在装有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 1,000mL 的组合式烧瓶中，将 5g 商购的以巯基封端的聚(甲基丙烯酸甲酯) (平均分子量为 12,000) 溶解于 500g 经蒸馏提纯的四氢呋喃中。

在氩气气氛中，将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在此溶液中，并将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。过滤除去未反应的聚(甲基丙烯酸甲酯)，用四氢呋喃清洗颗粒，然后干燥得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(实施例 3)

在装有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 500mL 的组合式烧瓶中，将 99g 甲基丙烯酸甲酯、1g 甲基丙烯酸和 1.5g 硫代乙酸，在 85℃ 一起搅拌，然后加入 0.1g 2,2'-偶氮双异丁腈，再进行 1.5 小时聚合反应。提纯并干燥后，得到了巯基封端的聚(甲基丙烯酸甲酯)-甲基丙烯酸共聚物 (平均分子量为 20,000)。

在氩气气氛中，将上述聚(甲基丙烯酸甲酯)-甲基丙烯酸共聚物 (5g) 溶解于 500g 经蒸馏提纯的四氢呋喃中。

在氩气气氛中，将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在此溶液中，再将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。过滤除去未反应的聚(甲基丙烯酸甲酯)-甲基丙烯酸共聚物，用四氢呋喃清洗颗粒，然后干燥得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(实施例 4)

在装有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 500mL 的组合式烧瓶中，将 5 毫摩尔巯基丙酸溶解于 500mL 经蒸馏提纯的四氢呋喃中。

在氩气气氛中，将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在此溶液中，将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。过滤除去未反应的巯基丙酸，用四氢呋喃清洗颗粒，然后干燥，并再将其分散于 500mL 四氢呋喃中。

在氩气气氛中，在此分散液中加入 5g 商购的以环氧基封端的聚(甲基丙烯酸甲酯) (分子量 15,000)，将所得混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。过滤除去未反应的聚(甲基丙烯酸甲酯)，用四氢呋喃清洗颗粒，然后干燥得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(实施例 5)

在装有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 1,000mL 的组合式烧瓶中，将 5 毫摩尔巯基十一醇溶解于 500mL 经蒸馏提纯的四氢呋喃中。

在氩气气氛中，将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在此溶液中，并将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。过滤除去未反应的巯基十一醇，用四氢呋喃清洗颗粒，然后干燥，并再将其分散于 200mL 蒸馏水。

在此分散液中加入 5 摩尔羟甲基甲基丙烯酸酯，充分搅拌后，加入用 1N 硝酸的水溶液制备 10g 0.1mol/L 的硝酸铈 (ceric) 铵溶液，并将混合物搅拌 10 小时。将混合物过滤，用甲醇清洗颗粒，然后干燥得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(实施例 6)

在装有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 1,000mL 的组合式烧瓶中，将 5 毫摩尔巯基苯酚溶解于 200mL 经蒸馏提纯的四氢呋喃中。

在氩气气氛中，将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在此溶液中，将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。过滤除去未反应的巯基苯酚，用四氢呋喃清洗颗粒，然后干燥并再将其分散于 500mL 提纯的甲苯。

在此分散液中加入 5 毫摩尔 2-(4-碘酰氯)乙基三氯硅烷，将此混合物在 40℃ 搅拌 6 小时。过滤除去未反应的 2-(4-碘酰氯)乙基三氯硅烷，用甲苯清洗颗粒，并在氩气气氛中将其再分散在提纯的甲苯中。

在氩气气氛中，在此分散液中加入 10 毫摩尔溴化铜、20 毫摩尔 4,4'-二-正-庚基-2,2'-二吡啶、5 摩尔甲基丙烯酸甲酯和 2.5 毫摩尔对-甲苯磺酰氯，并将混合物在 90℃ 搅拌 12 小时。冷却至室温后，加入 100g 正-己烷，然后滤出颗粒，用正-己烷进一步清洗，干燥得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(实施例 7)

在装有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 1,000mL 的组合式烧瓶中，将 5 毫摩尔巯基苯酚溶解于 500mL 经蒸馏提纯的四氢呋喃中。

在氩气气氛中，将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在此溶液中，将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。过滤除去未反应的巯基苯酚，用四氢呋喃清洗颗粒，然后干燥，再将其分散于 500mL 提纯的四氢呋喃中。

在此分散液中加入 5 毫摩尔(对-氯甲基)苯基三氯硅烷，并将混合物在 40℃ 搅拌 6 小时。过滤除去未反应的(对-氯甲基)苯基三氯硅烷，用甲苯清洗颗粒，然后在氩气气氛中将其再分散在提纯的四氢呋喃中。

在此分散液中加入 100 毫摩尔 N,N-二乙基二硫代氨基甲酸酯，并将混合物在室温搅拌 18 小时。过滤除去未反应的 N,N-二乙基二硫代氨基甲酸酯，用甲苯清洗颗粒，然后在氩气气氛中将其再分散在提纯的甲苯中。

在氩气气氛中，在此分散液中加入 2 毫摩尔甲基丙烯酸甲酯、0.02 毫摩尔甲基丙烯酸，在 40℃ 搅拌 3 小时的同时，以高压汞灯 (SEN Light 的产品：HLR 100T-1) 作为光源，对混合物幅照。冷却至室温后滤出颗粒，用正-己烷进一步清洗并干燥得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(实施例 8)

在装有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 1,000mL 的组合式烧瓶中，将 5 毫摩尔含有硫醇基团的巯基十一醇溶解于 500mL 经蒸馏提纯的四氢呋喃中。

在氩气气氛中，将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在此溶液中，将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。过滤除去未反应的巯基十一醇，用四氢呋喃清洗颗粒，然后干燥并再将其分散于 500mL 提纯的甲苯中。

在此分散液中加入 5 毫摩尔 2-降冰片烯-6-甲基二氯硅烷，将混合物在 40℃ 搅拌 6 小时进行反应，将羟基转换成降冰片烯基团。过滤除去未反应的 2-降冰片

烯-6-甲基二氯硅烷，用甲苯清洗颗粒，然后在氩气气氛中将其再分散在 500mL 提纯的甲苯中。

在此分散液中加入 5 毫摩尔作为易位聚合催化剂的二氯双(三环辛基己基膦) 苄叉钉(IV) 的二氯化物，将此混合物在室温搅拌 30 分钟进行反应，将降冰片烯基团转化成钉碳烯基团。过滤除去未反应的二氯双(三环辛基己基膦) 苄叉钉(IV) 的二氯化物，用甲苯清洗颗粒，然后在氩气气氛中将其再分散在 400mL 提纯的甲苯中。

在氩气气氛中，在此分散液中加入 2 毫摩尔溶解于 100mL 提纯甲苯的降冰片烯作为进行接枝聚合的单体，在室温进行 30 分钟接枝聚合。滤出颗粒，用甲醇清洗，然后干燥得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(实施例 9)

将苯乙烯(500 毫摩尔)、5 毫摩尔异丁烯酰基羟苯基二甲基锍甲基硫酸酯、5 毫摩尔 2, 2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物和 250mL 蒸馏水称重，并将它们都装入备有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 1, 000mL 的组合式烧瓶中，以 200rpm 搅拌混合物，并在氮气氛围中于 60℃ 进行 7 小时聚合反应，得到 18% 平均颗粒直径为 220nm、表面具有锍基团乳胶颗粒的分散液。

用蒸馏水将上述乳胶颗粒分散液稀释到 1%，在氩气气氛中，将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在 500mL 此稀释液中，并将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。通过 3 微米孔过滤器过滤混合物，再用甲醇清洗颗粒，然后干燥得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(实施例 10)

将苯乙烯(500 毫摩尔)、1.92 毫摩尔对-苯乙烯磺酸钠、0.94 毫摩尔过二硫酸钾和 475mL 蒸馏水称重，并将它们都装入备有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 100mL 的组合式烧瓶中，以 200rpm 搅拌混合物，并在氮气氛围中于 60℃ 进行 12 小时聚合反应，得到 18% 平均颗粒直径为 105nm、表面具有磺酸基团的乳胶颗粒的分散液。

用蒸馏水将上述乳胶颗粒分散液稀释到 1%，在氩气气氛中，将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在 500mL 此稀释液中，将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。通过 3 微米孔过滤器过滤混合物，然后用甲醇清洗颗粒，干燥得到表面被绝缘有

机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(实施例 11)

将苯乙烯(250 毫摩尔)、250 毫摩尔甲基丙烯酸缩水甘油酯、5 毫摩尔 2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物和 549mL 蒸馏水称重，并将它们都装入备有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 100mL 的组合式烧瓶中，以 200rpm 搅拌混合物，并在氮气氛围中于 70℃ 进行 2 小时聚合反应。然后加入 40 毫摩尔甲基丙烯酸缩水甘油酯，再进行 12 小时聚合得到 10% 平均颗粒直径为 120nm、表面具有磺酸基团的乳胶颗粒的分散液。

在此乳胶颗粒分散液中加入 250 毫摩尔 3-巯基丙酸，回流反应 5 小时。离心清洗颗粒，然后用蒸馏水稀释得到 10% 平均颗粒直径为 120nm、表面具有磺酸基团的乳胶颗粒的分散液。

在氩气气氛中，将 5g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在 100mL 上述乳胶颗粒分散液中，将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。通过 3 微米孔的过滤器过滤混合物，再用甲醇清洗颗粒，干燥得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(对比例 1)

在氩气气氛中，在装有可分离四颈盖子、搅拌桨叶、三通旋塞、冷凝器和温度传感器的 1,000mL 的组合式烧瓶中，将 5g 聚(乙烯醇)(平均分子量为 10,000) 溶解于 500g 蒸馏水中。

在氩气气氛中，将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒分散在此溶液中，将此混合物在 40℃ 搅拌 12 小时。过滤除去未反应的聚(乙烯醇)，用热水清洗颗粒，然后干燥以得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(对比例 2)

将 10g 颗粒直径约为 5 μm 的覆金颗粒和 5g 偏二氟乙烯树脂加到一混合装置中，在 90℃ 处理 3 小时，得到表面被绝缘有机化合物部分修饰的涂布颗粒。

(测试)

测量在实施例 1-11 和对比例 1 和 2 中获得的涂布颗粒的有机涂层厚度和覆盖率，后者是有金属表面的颗粒的表面被有机化合物涂覆的面积的比例。

然后，用气流粉碎机(Nisshin Cngineering 的产品：Current Jet CJ-2.5)在 $1N/cm^2$ 或 $5N/cm^2$ 力的作用下处理所述涂布颗粒，将各个颗粒变为单个且独立的状态，然后进行覆盖率测定。用肉眼判断气流粉碎机处理后是否存在聚集物。结果显示在表 1 中。

	涂层有机化合物种类	转换成单个颗粒前		气流粉碎机处理后是否存在聚集物以及覆盖率			
		有机涂层厚度	覆盖率	1N/cm ²		5N/cm ²	
			聚集物	覆盖率	聚集物	覆盖率	
实施例 1	聚(乙烯醇)	15nm	65%	发现	65%	未发现	65%
实施例 2	聚(甲基丙烯酸甲酯)	10nm	65%	发现	65%	未发现	65%
实施例 3	甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物	15nm	60%	发现	60%	未发现	60%
实施例 4	聚(甲基丙烯酸甲酯)	12nm	67%	发现	67%	未发现	67%
实施例 5	聚(甲基丙烯酸羟甲酯)	20nm	72%	发现	72%	未发现	72%
实施例 6	聚(甲基丙烯酸甲酯)	22nm	80%	发现	80%	未发现	79%
实施例 7	聚(甲基丙烯酸甲酯)	25nm	82%	发现	82%	未发现	81%
实施例 8	聚(降冰片烯)	30nm	77%	发现	77%	未发现	77%
实施例 9	表面疏-聚苯乙烯颗粒	-	43%	未发现	41%	未发现	12%
实施例 10	表面磺酸-聚苯乙烯颗粒	-	58%	未发现	57%	未发现	25%
实施例 11	表面硫醇-聚(甲基丙烯酸甲酯)颗粒	-	69%	未发现	69%	未发现	32%
对比例 1	聚(乙烯醇)	15nm	~100%	发现	65%	未发现	18%
对比例 2	聚(偏二氟乙烯)	15nm	65%	发现	58%	未发现	20%

由表 1 可见，对比例 1 和 2 中得到的涂布颗粒在转变为单个颗粒的步骤中覆盖率显著减低，而在实施例 1-11 中得到的涂布颗粒覆盖率的降低较小；特别是在实施例 1-8 中得到的涂布颗粒的覆盖率几乎没有降低。

即便用很小的力进行气流粉碎机处理，在实施例 9-11 得到的涂布颗粒中都没有观察到聚集物。

就工业应用而言，上述的本发明可以提供连接性可靠的涂布颗粒。