I443684

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I443684 B**

(45)公告日： 中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：100131112 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 08 月 30 日

(51)Int. Cl.： ***H01B5/14*** ***(2006.01)*** ***H01B1/20*** ***(2006.01)***
H05K3/32 ***(2006.01)**** ***C09J9/02*** ***(2006.01)***
C09J11/04 ***(2006.01)***

(30)優先權：2010/08/31 日本 2010-193790

(71)申請人：迪睿合股份有限公司 (日本) DEXERIALS CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：大関裕樹 OZEKI, HIROKI (JP)；石松朋之 ISHIMATSU, TOMOYUKI (JP)；塚尾怜司 TSUKAO, REIJI (JP)

(74)代理人：賴安國；李政憲；王立成

(56)參考文獻：

TW 274620 TW 200537528A1

JP 2010-86664A

審查人員：徐新翰

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 0 頁

(54)名稱

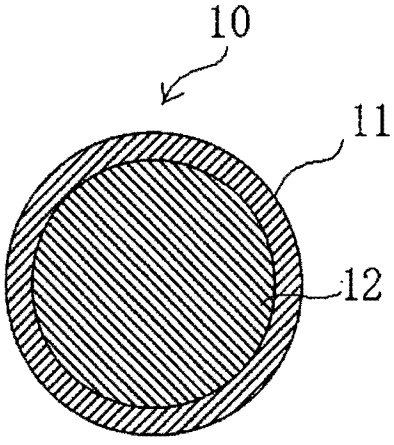
導電性粒子及其製造方法、以及異方性導電膜、接合體、及其連接方法

CONDUCTIVE PARTICLE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND ANISOTROPIC CONDUCTIVE FILM, JOINED STRUCTURE AND CONNECTING METHOD

(57)摘要

本發明係導電性粒子具有核心粒子與形成在該核心粒子之表面的導電層，且該核心粒子係由樹脂及金屬之至少一者所形成，且該導電層之表面具有含磷疏水性基。

10・・・導電性粒子
11・・・導電層
12・・・鎳粒子



第 2 圖

I443684

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：100131112

※ 申請日：100.8.30　　※IPC 分類：H01B 5/14 (2006.01)
1/20 (2006.01)
H05K 3/32 (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01)
11/04 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

導電性粒子及其製造方法、以及異方性導電膜、接合體、及其連接方法

CONDUCTIVE PARTICLE,METHOD FOR PRODUCING THE SAME,AND ANISOTROPIC CONDUCTIVE FILM,JOINED STRUCTURE AND CONNECTING METHOD

二、中文發明摘要：

本發明係導電性粒子具有核心粒子與形成在該核心粒子之表面的導電層，且該核心粒子係由樹脂及金屬之至少一者所形成，且該導電層之表面具有含磷疏水性基。

三、英文發明摘要：

無。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（2）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	導電性粒子
11	導電層
12	鎳粒子

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於導電性粒子及其製造方法、以及使用該導電性粒子的異方性導電膜、接合體、及連接方法。

【先前技術】

在液晶顯示器與捲帶式封裝(Tape Carrier Package；TCP)、撓性電路基板(Flexible Printed Circuit；FPC)與捲帶式封裝或撓性電路基板與印刷線路板(Printed Wiring Board：PWB)等與電路構件彼此之間的連接，一般係使用於黏結劑樹脂中使導電性粒子分散的電路連接材料(例如異方性導電膜)。再者，近來，在將半導體矽晶片(silicon chip)封裝於基板的情況中，為了能讓電路構件彼此之間連接，係未使用打線接合(wire bond)的方式，而是利用將半導體矽晶片面向下的方式直接封裝於基板，以進行所謂的覆晶(flip chip)封裝。換言之，於此的覆晶封裝係電路構件彼此之連接係使用異方性導電膜等之電路連接材料。

一般而言，該異方性導電膜含有黏結劑樹脂與導電性粒子。該導電性粒子係以硬度高且與金(Au)相比可減少成本的觀點進行選取，例如鎳(Ni)系的該導電性粒子。

就該鎳(Ni)系的導電性粒子而言，例如已提出由樹脂粒子、於該樹脂粒子之表面形成含有鎳或鎳合金的導電層而成，該導電層係於表面具有由塊狀微粒子之凝集體而成的突起，且該導電層之含磷率為 2%~8%的導電性粒子(可參照

專利文獻 1)。

然而，此導電性粒子並未經表面修飾，使得該導電性粒子的耐腐蝕性(或耐濕性)較低，故會產生連接信賴性變低的問題。

就該鎳(Ni)系之導電性粒子而言，係已揭示一種導電性粒子，其具有樹脂粒子、於該樹脂粒子之表面形成的導電層而成，該導電層係具有含磷率為 10%~18%的非結晶構造鍍鎳層，以及含磷率為 1%~8%的結晶構造鍍鎳層的導電性粒子(例如參照專利文獻 2)。

然而，此導電性粒子因導電層中非結晶構造部分之硬度低且未經表面修飾，以及耐腐蝕性為低，故有所謂連接信賴性變低的問題。

就該鎳(Ni)系之導電性粒子而言，係已提出一種導電性微粒子，係以金屬鍍覆膜層與最表面作為金鍍層的多層導電性膜所被覆，該金屬鍍覆膜層含有樹脂粒子、該樹脂粒子之表面經鎳及磷電鍍；於該金屬鍍覆被膜中，自基材微粒子側之金屬鍍覆被膜膜厚的 20%以下區域，金屬鍍覆組成中含有 10 質量%~20 質量%之磷，自金屬鍍覆被膜表面側之金屬鍍覆被膜膜厚之 10%以下領域，金屬鍍覆組成中含有 1 質量%~10 質量%之磷(例如參照專利文獻 3)。

然而，此導電性粒子係存在於導電層中硬度低的部分且表面並未被修飾，以及耐腐蝕性低，故有連接信賴性變低的問題。

作為該鎳(Ni)系之導電性粒子，已提出一種導電性粒

子，其係具有核心粒子及於該核心粒子表面形成的導電層的導電性粒子，該核心粒子為鎳粒子，該導電層為表面之磷濃度為 10 質量%以下的鍍鎳層，該導電層之平均厚度為 1nm~10nm(例如參照專利文獻 4)。

然而，此導電性粒子因表面並未被修飾，以及耐腐蝕性低，故有所謂連接信賴性降低的問題。

作為該鎳(Ni)系之導電性粒子，係已提出一種導電粒子，其係將具有由含金及/或鈀的金屬原子所構成的金屬表面的最外層與該最外層之內側配置的鎳層的導電粒子之該金屬表面，以末端具有硫原子的表面修飾基被覆的導電粒子(例如參照專利文獻 5)。

然而，此導電性粒子雖表面經修飾，但無法使耐腐蝕性提升，故有所謂連接信賴性變低的問題。

基於上述內容，本發明係提出一種不會使導電層之硬度降低，且可抑制導電層之氧化，同時使耐腐蝕性提升的的導電性粒子之開發。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 特開 2006-302716 號公報

[專利文獻 2] 特許 4235227 號公報

[專利文獻 3] 特許 2006-228475 號公報

[專利文獻 4] 特開 2010-73681 號公報

[專利文獻 5] 特許 2009-280790 號公報

【發明內容】

本發明係解決習知技術的諸多問題進而達成以下目的。換言之，本發明係為提供一種導電性粒子及其製造方法、以及使用該導電性粒子的異方性導電膜、接合體、及其連接方法，用以達到除不會降低該導電層的硬度之外，亦可抑制該導電層的氧化，且同時地提升該導電層的耐腐蝕性為目的。

用以解決該等課題的手段係如以下各點所述，即：

＜1＞ 該導電性粒子的特徵係具有核心粒子、及形成在該核心粒子之表面的導電層，其中該核心粒子係由樹脂及金屬之至少其一者所形成，且該導電層之表面具有含磷疏水性基。

＜2＞ 該導電性粒子的特徵係具有核心粒子與形成在該核心粒子之表面的導電層，且該核心粒子係由樹脂及金屬之至少其一者所形成，且該導電層之表面經含磷化合物而被疏水化處理。

＜3＞ 如該＜1＞至＜2＞項中任一項記載之導電性粒子，其中該核心粒子為樹脂粒子，以及該導電層為鍍鎳層。

＜4＞ 電性粒子製造方法，係用於製造具有核心粒子與形成在該核心粒子之表面的導電層的導電性粒子的方法，係包含該核心粒子係由樹脂及金屬之至少其一者所形成，以及該導電層之表面藉由含磷化合物加以疏水化處理。

<5> 如該<4>項所述之導電性粒子製造方法，其中該導電層之表面在含磷化合物作疏水化處理之前，該導電層中的磷濃度為 10 質量%以下。

<6> 如該<5>項所述之導電性粒子製造方法，其中該導電層之表面在含磷化合物作疏水化處理之前，該導電層中的磷濃度為 2.5 質量%~7.0 質量%。

<7> 如該<4>至<6>項中任一項所述之導電性粒子之製造方法，其中含磷化合物為磷酸化合物。

<8> 該異方性導電膜係為包含該<1>至<3>項中任一項所述之導電性粒子及黏結劑樹脂，其中該黏結劑樹脂包含環氧樹脂與丙烯酸酯樹脂之至少任一者。

<9> 如該<8>項所述之異方性導電膜，係進一步包含苯氧基樹脂、聚酯樹脂與胺基甲酸酯樹脂之至少任一者。

<10> 如該<8>至<9>項中任一項所述之異方性導電膜係進一步包含硬化劑。

<11> 如該<8>至<10>項中任一項所述之異方性導電膜係進一步包含矽烷偶合劑。

<12> 一種異方性導電膜接合體係具有第一電路構件與相對向於該第一電路構件的第二電路

構件，以及配置在該第一電路構件與該第二電路構件之間如該＜8＞至＜11＞項中任一項所述之異方性導電膜，其中該第一電路構件中的電極與該第二電路構件中的電極係隔著導電性粒子而連接。

＜13＞ 如該＜12＞項所述之異方性導電膜接合體，其中該第一電路構件為撓性電路基板，以及該第二電路構件為印刷配線基板。

＜14＞ 一種異方性導電膜連接方法係使用該＜8＞至＜11＞項中任一項記載之異方性導電膜，其特徵為包含薄膜貼附步驟、對準步驟與連接步驟。其中，該薄膜貼附步驟係將該第一電路構件與該第二電路構件之任一者貼附至該異方性導電膜；該對準步驟係使該第一電路構件與該第二電路構件位置進行對準；以及，該連接步驟在該第一電路構件中的電極與該第 2 電路構件中的電極介隔著導電性粒子而連接。

＜15＞ 如該＜14＞項所述之異方性導電膜連接方法，其中該第一電路構件為撓性電路基板，以及該第二電路構件為印刷配線基板。

依據本發明係可提供解決習知技術中的問題，且可達成不會降低導電層之硬度、抑制導電層之氧化以及同時可提升耐腐蝕性目的的導電性粒子及其製造方法、以及使用該導電性粒子的異方性導電膜、接合體、及連接方法。

【實施方式】

（導電性粒子及其製造方法）

本發明之導電性粒子至少具有核心粒子及導電層，因應必要而具有突起等。

＜核心粒子＞

就該核心粒子而言，只要該核心粒子係由樹脂及金屬之至少其一者所形成者即可，於此並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇。舉例而言，如樹脂粒子、金屬粒子等。該核心粒子可為單層構造、複數構造任一者。

-樹脂粒子-

就該樹脂粒子而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇。

就該樹脂粒子之形狀而言，並未特別限制，可因應目的而適宜選擇，但表面形狀係以具有微小凹凸者較佳。

就該樹脂粒子之構造而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇。舉例而言，如單層構造與積層構造等。

就該樹脂粒子之數量平均粒子徑而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，但 1μm~50μm 為較佳，2μm~20μm 為更佳，以及 5μm~10μm 為特佳，。

該樹脂粒子之數量平均粒子徑一旦低於 1μm 或大於 50μm 時，不能獲得急劇的粒度分布，由工業製造的實用用途來看亦有欠缺必要性的情形。另一方面，當該樹脂粒子之數量平均粒子徑係為在特佳範圍內時，可獲得良好的連接信賴性。

又，該樹脂粒子之數量平均粒子徑，使用例如粒度分佈測量裝置(日機裝公司製，Microtrac MT3100)來測量。

就該樹脂粒子之材質而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯烯、聚四氟乙烯、聚異丁烯、聚丁二烯、聚對苯二甲酸伸烷基酯、聚碸、聚碳酸酯、聚醯胺、酚甲醛樹脂、三聚氰胺甲醛樹脂、苯代三聚氰胺甲醛樹脂(或稱苯并鳥糞胺甲醛樹脂)、尿素甲醛樹脂、(甲基)丙烯酸酯聚合物、二乙烯苯聚合物、二乙烯苯-苯乙烯共聚物、二乙烯苯-(甲基)丙烯酸酯共聚物等。此等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

此等之中以(甲基)丙烯酸酯聚合物、二乙烯苯聚合物、二乙烯苯系聚合物為較佳。

其中，(甲基)丙烯酸酯係指甲基丙烯酸酯與丙烯酸酯之任一者，該(甲基)丙烯酸酯因應必要可為交聯型與非交聯型之任一者，亦可混合彼等來使用。

-金屬粒子-

就該金屬粒子而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇。

就該金屬粒子之形狀而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，但以擴大連接面積而可流通高電流的觀點，以及表面形狀為具有微小凹凸者較佳。

就該金屬粒子之構造而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，可舉例單層構造或積層構造等。

就該金屬粒子之數量平均粒子徑而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，但以 1μm~50μm 為較佳，2μm~20μm 為更佳，5μm~10μm 為特佳。

該金屬粒子之數量平均粒子徑一旦低於 1μm 或超過 50μm 時，不能獲得急遽的粒度分布的情形，由工業製造實用用途的觀點來看必要性不足。另一方面，該金屬粒子之數量平均粒子徑於該特佳範圍內時，對於印刷線路板與撓性電路基板之連接後進行壓痕檢查的觀點為有利的。

又，可使用例如粒度分佈測量裝置(日機裝公司製，Microtrac MT3100)來測量該金屬粒子之數量平均粒子徑。

就該金屬粒子之材質而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如金、純鎳、含有不純物之鎳等。就該不純物而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，可為有機物與無機物之任一者，例如磷、硼、碳等。

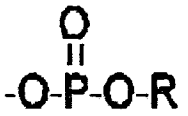
＜導電層＞

就該導電層而言，只要於核心粒子表面上形成，且表面具有含磷疏水性基者即可，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如鍍鎳層、鍍鎳/金鍍層等。

就形成該導電層的鍍覆方法而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如無電解法與濺鍍法等。

-含磷疏水性基-

該含磷疏水性基係表示具有磷原子及碳數為 3 以上之疏水性基的基，例如下述構造式(1)所代表之基。



結構式（1）

其中，R 表示碳數為 3 以上之烷基。

就該疏水性基而言，只要碳數為 3 以上即可，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如烷基(長鏈烷基鏈)等。又，該烷基(長鏈烷基鏈)可具有取代基，其可為直鏈狀，亦可為具有分支，但以不具有取代基的直鏈狀者為較佳。

就該烷基(長鏈烷基鏈)之碳數而言，只要為 3 以上即可，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，但 3~16 為較佳，4~12 為更佳。

當該碳數低於 3 時，該導電性粒子之表面變得容易氧化，而又當超過 16 時，連接電阻值有變高的情形。另一方面，該碳數為更佳範圍內時，可獲得良好的連接信賴性。

就該含磷疏水性基之具體實施例而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如磷酸酯基等。

該導電層中是否導入含磷疏水性基，可由藉由 X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy，XPS)的測量、藉由二次離子質譜儀(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer，TOF-SIMS)的測量、藉由穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy； TEM)的剖面觀察、IR 測量等，由導電層表面中磷原子及酯鍵任一者之存在的有無可加以判斷。

該導電層中磷濃度越低，為了增加結晶性，導電率會

變高，硬度會變高，而導電性粒子之表面變得難以氧化。因此，當降低該導電層中磷濃度時，可藉由介隔著導電性粒子的電路構件彼此的連接，可獲得高連接信賴性。然而，當該導電層中磷濃度低時，離子化變容易，耐濕性會降低。

因此，於該導電層之表面導入含磷疏水性基，而維持導電層中磷濃度於低濃度時，係藉由僅提高導電層表面之磷濃度(使磷不均勻分佈於導電層之表面)，導電層會劣化(導電層之硬度降低)而可成為未氧化的方式，又，進一步可防止該導電性粒子表面氧化，再者，可提高導電性粒子之耐腐蝕性(耐濕性)。

就由該含磷化合物之疏水化處理前的導電層中的磷濃度而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，但 10 質量%以下為較佳，2.5 質量%~7.0 質量%為更佳。

其中，該導電層內亦可具有磷濃度梯度。例如，即使該導電層之核心粒子側的磷濃度可為 15 質量%，該導電層中的磷濃度為 10 質量%以下為宜。

當該導電層在該含磷化合物之疏水化處理之前的磷濃度為 10 質量%以下時，該導電層之導電率及硬度會變高，對氧化膜之某電極(配線)歷經長期的連接信賴性為優異。另一方面，該導電層在該含磷化合物之疏水化處理之前的磷濃度變的較 10 質量%高時，因延展性增加，對氧化膜之某電極(配線)有無法獲得低連接電阻的情形。另一方面，該導電層在該含磷化合物之疏水化處理之前的磷濃度於較佳範圍內時，於可獲得良好連接信賴性的觀點或可提升導電性

粒子之保存安定性的觀點。

就由該含磷化合物經疏水化處理的導電層表面(由後述的含磷化合物經疏水化處理的導電層表面）之磷濃度而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，但 0.5 質量%~10 質量%為較佳，1 質量%~8 質量%為更佳。

當該導電層表面之磷濃度低於 0.5 質量%時，該導電層之結晶性產生變高的情形，當超過 10 質量%時，該導電層變得容易氧化。另一方面，該導電層表面之磷濃度於更佳範圍內時，獲得良好連接信賴性的觀點。

就調整該導電層中的磷濃度的方法而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如控制鍍覆反應之 pH 的方法、控制鍍覆液中磷酸濃度的方法等。

此等中，於反應控制為優異的觀點，以控制鍍覆反應之 pH 的方法為較佳。

又，該導電層中磷濃度及該導電層表面之磷濃度係使用例如，能量分散型 X 射線分析裝置(堀場製作所製，商品名 FAEMAX-7000)來測量。

就該導電層之平均厚度而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，但 20nm~200nm 為較佳，50nm~150nm 為更佳。

當該導電層之平均厚度低於 20nm 時，連接信賴性有惡化的情形，當超過 200nm 時，粒子彼此由於鍍覆變的容易凝集，而有可容易成為巨大粒子的情形。另一方面，該導電層之平均厚度於更佳範圍內時，可獲得高連接信賴性，

又形成導電層的鍍覆步驟時，可避免鍍覆粒子之凝集，防止 2 個~3 個之鍍覆連結粒子形成，而可防止短路。

又，該核心粒子係為鎳粒子的導電性粒子可較該核心粒子為樹脂粒子的導電性粒子形成更薄的鍍鎳層，以作為該導電層。

又，該導電層之平均厚度係使用例如收束離子束加工觀察裝置(日立 High-technology 公司製，商品名 FB-2100)將隨便挑選的 10 個導電性粒子之導電層厚度進行剖面研磨，使用穿透式電子顯微鏡(日立 High-technology 公司製，商品名 H-9500)進行測量，此等之測量值作算術平均的厚度。

以下，使用第 2 圖及第 3 圖說明本發明之導電性粒子。就該導電性粒子 10 而言，可舉例具有鎳粒子 12 與形成在該鎳粒子 12 之表面的導電層 11(第 2 圖)，以及進一步具有突起者 13(第 3 圖)等。

（導電性粒子之製造方法）

本發明之導電性粒子之製造方法至少包含疏水化處理步驟。

該導電性粒子之製造方法為具有核心粒子、形成於該核心粒子之表面的導電層的導電性粒子之製造方法。

該核心粒子係以樹脂及金屬之至少任一者所形成。

就該核心粒子而言，舉例而言，如於本發明該導電性粒子之說明中所示例的該核心粒子等。

就該導電層而言，舉例而言，如於本發明之該導電性

粒子之說明中所示例的該導電層等。

＜疏水化處理步驟＞

該疏水化處理步驟係將導電層之表面藉由含磷化合物作疏水化處理的步驟。

-含磷化合物-

就該含磷化合物而言，只要含有磷即可，並未特別限制，例如磷酸化合物等。

就該磷酸化合物而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如於末端具有羥基及烷基的界面活性劑等。

該界面活性劑係例如第 1 圖所示，會發生於末端之羥基、及鍍鎳粒子 100 表面之羥基中之氫原子會脫離的脫水縮合反應，於鍍鎳粒子 100 之表面，烷基(長鏈烷基鏈)R 會被導入，而被疏水化處理(賦予撥水性)。

就該烷基(長鏈烷基鏈)之碳數而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，但 3~16 為較佳，4~12 為更佳。

當該碳數低於 3 時，該導電性粒子之表面變的容易氧化的情形，當超過 16 時，連接電阻值有時會變高。另一方面，該碳數為更佳的範圍內時，可獲得良好的連接信賴性。

-疏水化處理-

就該疏水化處理而言，只要為以含磷化合物處理導電層表面的處理即可，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇。

本發明將含磷化合物將導電層表面作疏水化處理，以維持導電層中的磷濃度為低值，同時只提高導電層表面之

磷濃度(使磷不均勻地分佈於導電層表面中)。藉由維持導電層中的磷濃度為低值，該導電層會劣化(導電層之硬度降低)，可為不氧化的方式。藉由僅使導電層表面之磷濃度提高(使磷不均勻地分佈於導電層表面)，可進一步防止導電性粒子之表面氧化。藉由將含磷化合物中的疏水性基導入導電性粒子之表面，可使耐腐蝕性提升。

就相對於經由該磷酸化合物而被疏水化處理的導電層表面中全部羥基之磷酸酯化合物的置換率而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇。

（異方性導電膜）

本發明之異方性導電膜至少含有本發明之導電性粒子及黏結劑樹脂，且含有硬化劑、樹脂、矽烷耦合劑，因應必要含有其它成分。

＜黏結劑樹脂＞

就該黏結劑樹脂而言，只要含有環氧樹脂及丙烯酸酯樹脂之至少任一者即可，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，但熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等為較佳。又，該黏結劑樹脂係為熱可塑性樹脂的情形，無法確實壓入導電性粒子而使連接信賴性會惡化。

就該黏結劑樹脂之具體實施例而言，可舉例環氧樹脂與丙烯酸酯樹脂等。

-環氧樹脂-

就該環氧樹脂而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如雙酚Ａ型環氧樹脂、雙酚Ｆ型環氧樹脂、

酚醛清漆(novolac)型環氧樹脂、彼等之變性環氧樹脂、脂環式環氧樹脂等。此等可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

-丙烯酸酯樹脂-

就該丙烯酸酯樹脂而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸異丁酯、環氧基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯、四亞甲積二醇四丙烯酸酯、2-羥基-1,3-二丙烯氧基丙烷、2,2-雙〔4-(丙烯氧基甲氧基)苯基〕丙烷、2,2-雙〔4-(丙烯氧基乙氧基)苯基〕丙烷、二環戊烯基丙烯酸酯、三環癸基丙烯酸酯、參(丙烯氧基乙基)三聚異氰酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯等。此等可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

又，可舉例將該丙烯酸酯作成甲基丙烯酸酯，此等可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

＜硬化劑＞

就該硬化劑而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如藉由加熱而活性化潛在性硬化劑與藉由加熱使游離基產生的潛在性硬化劑等。

就藉由該加熱而活性化潛在性硬化劑而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如多胺、咪唑等之陰離子系硬化劑或銃鹽等之陽離子系硬化劑等。

就藉由加熱使游離基產生的潛在性硬化劑而言，並未

特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如有機過氧化物或偶氮化合物等。

＜樹脂＞

就該樹脂而言，只要常溫(25℃)為固形即可，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如苯氧基樹脂、聚酯樹脂、及胺基甲酸酯樹脂等。就該聚酯樹脂而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，可為飽和聚酯樹脂與不飽和聚酯樹脂之任一者。

就該常溫中為固形的樹脂之含有量而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，但相對於異方性導電膜，10 質量%~80 質量%為較佳。

就該常溫中為固形的樹脂之含有量相對於異方性導電膜低於 10 質量%時，欠缺膜性，作成卷狀製品時有引起阻塞(blocking)現象，當超過 80 質量%時，薄膜的折疊（tuck）會降低而有變成不貼附電路構件的情形。

＜矽烷耦合劑＞

就該矽烷耦合劑而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如環氧基系矽烷耦合劑、丙烯酸系矽烷耦合劑等，主要用於烷氧基矽烷衍生物。

（接合體）

本發明之異方性導電膜接合體具有第一電路構件與相對向於該第一電路構件的第二電路構件、在該第一電路構件及該第二電路構件之間配置的本發明異方性導電膜，且該第一電路構件中的電極與該第二電路構件中的電極係藉

隔著該導電性粒子而連接。

-第一電路構件-

就該第一電路構件而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如 FPC 基板、PWB 基板等。此等中以 FPC 基板為較佳。

-第二電路構件-

就該第二電路構件而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇，例如 FPC 基板、COF(薄膜覆晶封裝(chip on film))基板、TCP 基板、PWB 基板、IC 基板、面板等。此等中以 PWB 基板為較佳。

（連接方法）

本發明之連接方法至少包含薄膜貼附步驟、對準步驟、連接步驟，更因應必要包含適宜地選擇的其他步驟。

-薄膜貼附步驟-

該薄膜貼附步驟係為該第一電路構件或該第二電路構件貼附本發明之異方性導電膜的步驟。

-對準步驟-

該對準步驟係使異方性導電膜貼附的該第一電路構件或該第二電路構件、與並未貼附異方性導電膜的一者之電路構件與相對的端子(電極)彼此為對向且進行對合位置的步驟。

-連接步驟-

該連接步驟係將該第一電路構件中的電極與該第二電路構件中的電極介隔著導電性粒子而連接的步驟。

-其它步驟-

就該其它步驟而言，並未特別限制，可因應目的而適宜地選擇。

[實施例]

以下，說明本發明之實施例，但本發明並未受限於下述任一實施例。

（製造例 1）

＜鍍鎳粒子 A 之製作＞

將數量平均粒子徑 3.8μm 之苯乙烯樹脂粒子(積水化學工業公司製，商品名：Micropearl)投入硝酸鈀水溶液中，於加溫至 60℃的狀態，且一邊攪拌一邊以氨水或硫酸調整至指定 pH，以 30mL/分鐘之速度添加硫酸鎳(Aldrich 公司製)、次亞磷酸鈉(Aldrich 公司製)、檸檬酸鈉(Aldrich 公司製)、硝酸鈀(Aldrich 公司製)之混合溶液來進行鍍鎳處理。過濾此鍍覆液，過濾物以純水洗淨後，藉由 80℃之真空乾燥機使乾燥，製作形成導電層之磷濃度為 1.3 質量%、平均厚度為 101nm 之鍍鎳層的鍍鎳粒子 A。

＜導電性粒子之評價＞

又，將所獲得的導電性粒子使用集中離子束加工觀察裝置(日立 High-technology 公司製，商品名 FB-2100)進行面研磨，並使用穿透式電子顯微鏡(日立 High-technology 公司製，商品名 H-9500)來進行該鍍覆層之厚度測量，其結果顯示於表 1。

（製造例 2）

＜鍍鎳粒子 B 之製作＞

除了變更製造例 1 混合溶液中之硫酸鎳、次亞磷酸鈉、檸檬酸鈉、硝酸鉈之混合比之外，與製造例 1 同樣地製作形成導電層之磷濃度為 2.6 質量%、平均厚度為約 101nm 之鍍鎳層的鍍鎳粒子 B。

（製造例 3）

＜鍍鎳粒子 C 之製作＞

除了變更製造例 1 混合溶液中之硫酸鎳、次亞磷酸鈉、檸檬酸鈉、硝酸鉈之混合比之外，與製造例 1 同樣地製作形成導電層之磷濃度為 4.8 質量%、平均厚度為約 102nm 之鍍鎳層的鍍鎳粒子 C。

（製造例 4）

＜鍍鎳粒子 D 之製作＞

除了變更製造例 1 混合溶液中之硫酸鎳、次亞磷酸鈉、檸檬酸鈉、硝酸鉈之混合比之外，與製造例 1 同樣地製作形成導電層之磷濃度為 6.9 質量%、平均厚度為約 100nm 之鍍鎳層的鍍鎳粒子 D。

（製造例 5）

＜鍍鎳粒子 E 之製作＞

除了變更製造例 1 混合溶液中之硫酸鎳、次亞磷酸鈉、檸檬酸鈉、硝酸鉈之混合比之外，與製造例 1 同樣地製作形成導電層之磷濃度為 9.8 質量%、平均厚度為約 102nm 之鍍鎳層的鍍鎳粒子 E。

（製造例 6）

＜鎳金鍍覆粒子 F 之製作＞

藉由置換鍍覆法於鍍鎳粒子 A 的表面施予鍍金，而製作形成導電層之磷濃度為 0 質量%、平均厚度為 81nm 之鍍鎳層及厚度為 20nm 之鍍金鍍層的鎳金鍍覆粒子 F。

（製造例 7）

＜鍍鎳粒子 G 之製作＞

除了使用平均粒子徑 5.0μm 之鎳粒子(日興 RICA 公司製，商品名鎳 Powder 123)替代製造例 1 使用的苯乙烯樹脂粒子之外，與製造例 1 同樣地製作形成導電層之磷濃度為 5.0 質量%、平均厚度為 101mm 之鍍覆層的鍍金-鎳粒子 G。

（實施例 1~7）

＜撥水處理粒子(疏水化處理粒子)A~G 之製作＞

將磷酸酯系界面活性劑(Phosphanol GF-199，東邦化學工業(股)製)，以此酸成分完全地被中和的量之氫氧化鉀加以中和，而製作 10 質量%界面活性劑水溶液。將此製作的 10 質量%界面活性劑水溶液 2.5g、為溶媒的水 50g、鍍鎳粒子 A~E、G 及鍍金-鎳粒子 F 之任一粒子 50g，置入聚丙烯（PP）容器中，攪拌後，進行乾燥，施予撥水性處理(疏水化處理)而製作粒子(撥水處理粒子(疏水化處理粒子)A~G)。

（實施例 8）

＜撥水處理粒子（疏水化處理粒子）H 之製作＞

除了使用磷酸酯界面活性劑(Phosphanol SM-172、東邦化學工業(股)製)替代實施例 3 使用的磷酸酯界面活性劑

(Phosphanol GF-199，東邦化學工業(股)製)之外，與實施例3同樣地製作撥水處理(疏水化處理)前之導電層之磷濃度為4.8質量%、形成平均厚度為102mm之鍍覆層的撥水處理粒子(疏水化處理粒子)H。

＜粒子之電傳導度測量＞

關於製作的撥水處理粒子(疏水化處理粒子)A~H，以下述測量方法進行電傳導度之測量。

-電傳導度之測量方法-

使用於60℃純水中進行洗淨及乾燥的聚丙烯(PP)容器，對於導電性粒子0.4g置入200mL之超純水，並於100℃進行10小時提取。之後，冷卻1小時，以濾紙進行過濾的提取抽出液以電傳導度測量器(東亞DKK製，商品名：CM-31P)進行電傳導度之測量。結果示於表2。

＜導電性粒子之評價＞

該磷濃度測量係使用該能量分散型X射線分析裝置(堀場製作所製，商品名FAEMAX-7000)來進行。結果示於表1。

＜接合材料1~8之製作＞

於下述組成之接著劑中，使撥水處理粒子(疏水化處理粒子)A~H任一者之粒子分散為粒子密度成為10,000個/mm^2，將如此接著劑塗布於經矽處理的剝離聚酯薄膜(Polyester Film，PET film)上，藉由乾燥而獲得厚度20μm之接合材料1~8。

-接著劑之組成-

苯氧基樹脂(巴工業公司製，商品名：PKHC)) 50 質量份

自由基聚合性樹脂(Daicel・Cytec 公司製，商品名：EB-600)

45 質量份

矽烷偶合劑(信越 Silicone 公司製，商品名：KBM-503)

2 質量份

疏水性矽石(EVONIK 公司製，AEROSIL972) 3 質量份

反應起始劑(日本油脂公司製，商品名：PERHEXA C)3 質量份

＜接合體 1~8 之製作＞

使用獲得的接合材料 1~8(製作為 20μm 厚的異方性導電膜)，評價用薄膜覆晶封裝(COF)(50μm 間隔(Line/Space＝1/1)、Cu8μm 厚-Sn 鍍覆、38μm 厚-S'perflex 基材)、評價用 IZO 塗布玻璃(全表面 IZO 塗布玻璃、及基材厚度 0.7mm)之連接。首先，將切開 1.5mm 寬的接合材料 1~8(製作 20μm 厚度的異方性導電膜)貼附於評價用 IZO 塗布玻璃，於其上使評價用薄膜覆晶封裝對合位置而暫時固定後，於 190℃-4MPa-10 秒間之壓著條件，使用 100μm 厚的 Teflon(註冊商標)作為緩衝材及 1.5mm 寬的加熱功具來進行壓著，製作接合體 1~8。

＜接合體 1~8 之連接電阻測量＞

於製作的接合體 1~8，使用數位多用電錶(digital

multimeter)(商品名：digital multimeter　7555、橫河電機公司製)，藉由4端子法，流經電流1mA時之連接電阻(Ω)，於初期及信賴性試驗(溫度85℃、濕度85%中處理500小時)後測量其結果示於表2。

＜保存安定性試驗＞

於製作的撥水處理粒子(疏水化處理粒子)A~H，於30℃/60%環境烘箱中投入48小時，進行熟陳後，製作接合材料1~8，再製作接合體1~8，測量製作的接合體1~8之連接電阻，其結果示於表2。

＜腐蝕評價樣品之製作＞

將評價用梳狀圖樣玻璃(Line/Space＝25/13、ITO配線)作為評價基材以連接材料覆蓋，於190℃-4MPa-10秒之壓著條件下，使用作為緩衝材之100μm厚的Teflon(註冊商標)及1.5mm寬的加熱功具進行壓著，而製作腐蝕評價樣品。

＜腐蝕評價樣品之製作＞

將製作的腐蝕評價樣品暴露於60℃濕度95%之環境中，施加50小時之15V直流電壓，確認ITO配線之腐蝕發生之有無，其評價結果示於表2。

(比較例1~2、4)

除了使用鍍鎳粒子A、G及鍍金-鎳粒子F替代於實施例1~8之撥水處理粒子(疏水化處理粒子)A~H任一粒子之外，與實施例1~8同樣地獲得接合材料9、10及12及接合體9、10及12，進行粒子之電傳導度之測量、粒子硬度測量、接合體之連接電阻測量、保存安定性試驗、腐蝕評價

樣品作製、及腐蝕評價，其結果示於表 1 及表 2。

(比較例 3)

除了使用矽烷偶合劑(商品名：A-187，Momentive PerformanceMaterials 公司製)替代實施例 3 之磷酸酯界面活性劑(Phosphanol GF-199，東邦化學工業(股)製)之外，與實施例 3 同樣地製作形成導電層之磷濃度為 4.8 質量%、平均厚度為 102mm 之鍍覆層的矽烷偶合劑處理粒子 C，獲得接合材料 11 及接合體 11，而進行粒子之電傳導度之測量、粒子之硬度測量、接合體之連接電阻測量、保存安定性試驗、腐蝕評價樣品製作、及腐蝕評價，其結果示於表 1 及表 2。

[表 1]

	導電性粒子	芯粒子	導電層(鍍敷層)	導電層之厚度(nm)	疎水化處理前之導電層之磷濃度(質量%)	疎水化處理
實施例1	撥水處理粒子A	苯乙烯樹脂粒子	Ni	101	1.3	O
實施例2	撥水處理粒子B	苯乙烯樹脂粒子	Ni	101	2.6	O
實施例3	撥水處理粒子C	苯乙烯樹脂粒子	Ni	102	4.8	O
實施例4	撥水處理粒子D	苯乙烯樹脂粒子	Ni	100	6.9	O
實施例5	撥水處理粒子E	苯乙烯樹脂粒子	Ni	102	9.8	O
實施例6	撥水處理粒子F	苯乙烯樹脂粒子	Ni/金	20	-	O
實施例7	撥水處理粒子G	Ni粒子	Ni	101	5.0	O
實施例8	撥水處理粒子H	苯乙烯樹脂粒子	Ni	102	4.8	O
比較例1	鍍金鎳粒子F	苯乙烯樹脂粒子	Ni/金	20	-	×
比較例2	鍍Ni粒子A	苯乙烯樹脂粒子	Ni	101	1.3	×
比較例3	矽烷耦合劑處理粒子C	苯乙烯樹脂粒子	Ni	102	4.8	O (矽烷偶合劑處理)
比較例4	鍍Ni粒子G	Ni粒子	Ni	101	5.0	×

[表 2]

	電傳導度 (μS/cm)	導通電阻 初期 (Ω)			導通電阻 85℃85%RH、500hr後			保存安定性 (30℃60%RH、48hr後) (Ω)	腐食評價 (腐食發生數/N=5)	綜合評價
		Max	Min	Ave	Max	Min	Ave			
實施例1	18	2.7	1.7	2.1	3.6	2.2	2.6	2.2	1/5	○
實施例2	11	2.9	1.7	2.1	4.0	2.3	2.8	2.4	0/5	◎
實施例3	11	3.3	1.8	2.3	4.0	2.3	2.9	2.4	0/5	◎
實施例4	10	3.6	1.8	2.5	4.2	2.5	3.2	2.5	0/5	◎
實施例5	9	5.0	2.5	3.8	6.3	3.9	4.9	3.6	0/5	○
實施例6	14	10.6	4.7	6.8	19.5	7.9	10.2	6.9	0/5	△
實施例7	14	2.3	1.6	1.9	6.0	3.5	4.3	2.4	0/5	○
實施例8	15	3.6	2.0	2.6	5.7	2.9	3.5	3.0	0/5	○
比較例1	22	10.1	4.5	6.6	20.5	8.2	10.7	7.1	1/5	×
比較例2	44	3.5	1.8	2.5	9.8	4.7	6.8	5.1	4/5	×
比較例3	30	3.8	2.2	2.7	7.5	4.2	5.4	4.3	3/5	×
比較例4	32	4.6	2.3	3.2	12.2	6.9	8.5	6.5	3/5	×

由表 1 及表 2 可知，使用鍍覆層表面藉由含磷化合物作疏水化處理的導電性粒子的實施例 1~8，與使用鍍覆層表面未作疏水化處理的導電性粒子的比較例 1~4 作比較，於電傳導度、導通電阻(初期及信賴性試驗後)、保存安定性、腐蝕評價獲得良好的結果。

又，由表 1 及表 2 可知，使用疏水化處理前之導電層中的磷濃度為 2.6 質量%~6.9 質量%之導電性粒子的實施例 2~4，與實施例 1 及 5~7 作比較，電傳導度、導通電阻(初期及信賴性試驗後)、保存安定性、腐蝕評價獲得良好的結果。

[產業上之利用可能性]

本發明之導電性粒子適合用於所謂液晶顯示器與捲帶式封裝(Tape Carrier Package，TCP)之連接、撓性電路基板

(Flexible Printed Circuit，FPC)與該捲帶式封裝之連接、或該撓性電路基板與印刷線路板(Printed Wiring Board，PWB)之連接的電路構件彼此之連接。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係本發明實施例之導電性粒子中的疏水化處理的模式圖。

第 2 圖係本發明實施例之導電性粒子之剖面圖之 1。

第 3 圖係本發明實施例之導電性粒子之剖面圖之 2。

【主要元件符號說明】

10　導電性粒子

11　導電層

12　鎳粒子

13　突起

100　鍍鎳粒子

修正版 修正日期：2014/03/25

P.30-32

七、申請專利範圍：

1. 一種導電性粒子製造方法，且該導電性粒子係具有核心粒子與形成在該核心粒子之表面的導電層，該製造方法係包含：

該核心粒子係由樹脂與金屬之至少其一者所形成；以及

該導電層之表面係藉由含磷化合物加以疏水化處理；

其中該導電層之表面在含磷化合物作疏水化處理之前，該導電層中所含的磷濃度為 2.5 質量%~7.0 質量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之導電性粒子製造方法，其中含磷化合物係為磷酸化合物。

3. 一種導電性粒子，其係藉由如申請專利範圍第 1 項所述之導電性粒子製造方法所製成，該導電性粒子包含：

核心粒子；以及

導電層，係形成於該核心粒子之表面；

其中該核心粒子係由樹脂與金屬之至少其一者所形成，且該導電層之表面係具有含磷疏水性基。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之導電性粒子，其中該核心粒子係為樹脂粒子，以及該導電層為鍍鎳層。

5. 一種異方性導電膜，其包含黏結劑樹脂及如申請專利範圍第 3 項所述之導電性粒子，其中該黏結劑樹脂係環氧樹脂與丙烯酸酯樹脂之至少任一者。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之異方性導電膜，進一步包含苯氧基樹脂、聚酯樹脂與胺基甲酸酯樹脂之至少任一者。

7. 如申請專利範圍第 5 項所述之異方性導電膜，進一步包含硬化劑。

8. 如申請專利範圍第 5 項所述之異方性導電膜，進一步包含矽烷耦合劑。

9. 一種異方性導電膜接合體，其包含：

第一電路構件；

第二電路構件，係相對向於該第一電路構件；以及

異方性導電膜，係配置於該第一電路構件與該第二電路構件之間；

其中該異方性導電膜係具有黏結劑樹脂與如申請專利範圍第 3 項所述之導電性粒子，又該黏結劑樹脂為環氧樹脂與丙烯酸酯樹脂之至少任一者；

其中該第一電路構件中的電極與該第二電路構件中的電極係隔著該導電性粒子而連接。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之異方性導電膜接合體，其中該第一電路構件係為撓性電路基板，以及該第二電路構件為印刷配線基板。

11. 一種異方性導電膜連接方法，包含：

薄膜貼附步驟，係將第一電路構件與第二電路構件之任一者貼附至該異方性導電膜；

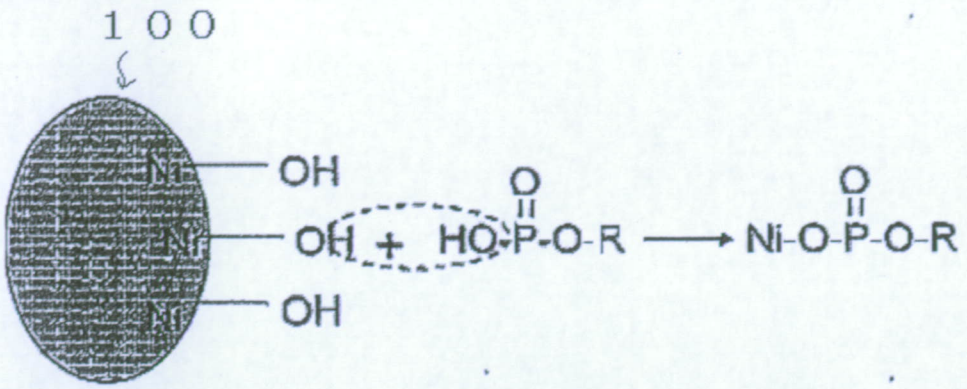
對準步驟，係使該第一電路構件與該第二電路構件的位置進行對準；以及

連接步驟係在該第一電路構件中的電極與該第二電路構件中的電極介隔著導電性粒子而連接；

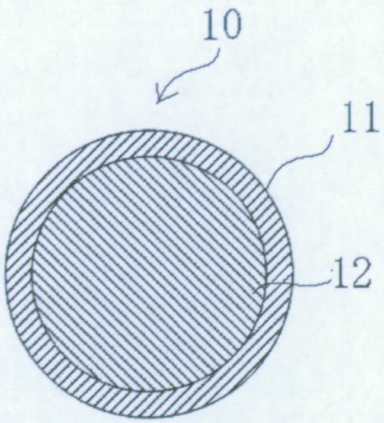
其中該異方性導電膜係具有黏結劑樹脂與如申請專利範圍第 3 項所述之導電性粒子，又該黏結劑樹脂為環氧樹脂與丙烯酸酯樹脂之至少任一者。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之異方性導電膜連接方法，其中該第一電路構件係為撓性電路基板，以及該第二電路構件為印刷配線基板。

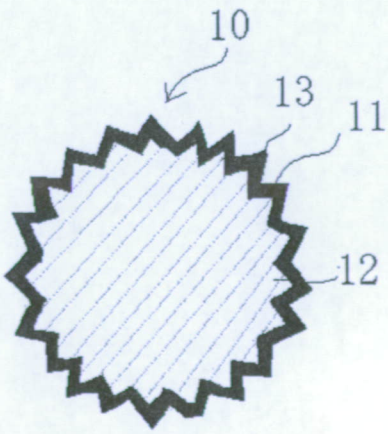
八、圖式：



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖