

(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
2025年2月27日(27.02.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/041831 A1

(51) 国際特許分類:

H01B 5/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01) H01L 21/60 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) H01R 11/01 (2006.01)
H01B 5/16 (2006.01)

株式会社内 Shiga (JP). 小林 洋(KOBAYASHI, Hiroshi); 〒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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/029840

(22) 国際出願日: 2024年8月22日(22.08.2024)

(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 2023-135489 2023年8月23日(23.08.2023) JP

(71) 出願人: 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).

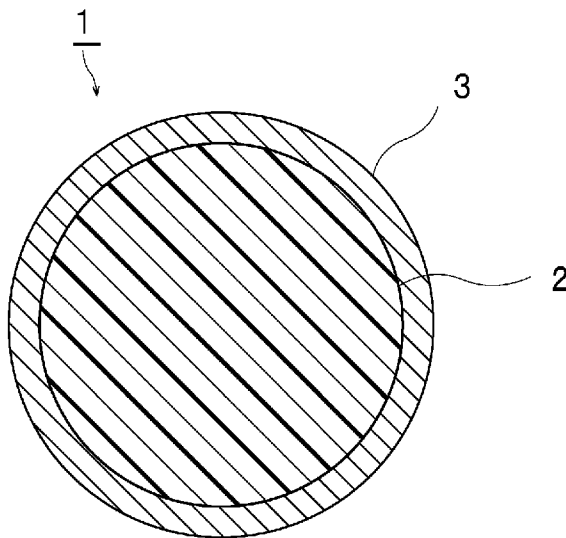
(74) 代理人: 弁理士法人大阪フロント特許事務所 (OSAKA FRONT); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(72) 発明者: 湯川 豪(YUKAWA, Tsuyoshi); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業

(54) Title: CONDUCTIVE PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE PARTICLES, CONDUCTIVE MATERIAL, AND CONNECTION STRUCTURE

(54) 発明の名称: 導電性粒子、導電性粒子の製造方法、導電材料及び接続構造体



(57) Abstract: The present invention provides conductive particles which are less susceptible to agglomeration, and which improve conduction reliability of an obtained connection structure even in cases where conductive connection is performed at relatively low temperatures. Conductive particles (1) according to the present invention each have a base material particle (2) and a conductive part (3) that is disposed on the surface of the base material particle (2). The conductive part (3) contains tin and indium. When an X-ray diffraction spectrum of the conductive part (3) is measured, a peak exists in the range of 20.5° to 23.5° and in the range of 32.5° to 34°, and the ratio P of the area of the peak that is present in the range of 20.5° to 23.5° to the area of the peak that is present in the range of 32.5° to 34° is 0.0001 to 0.2 inclusive.

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 導電性粒子の凝集を抑制し、かつ、比較的低温で導電接続を行った場合にも、得られる接続構造体の導通信頼性を高める導電性粒子を提供する。本発明に係る導電性粒子(1)は、基材粒子(2)と、前記基材粒子(2)の表面上に配置された導電部(3)とを有する導電性粒子(1)であり、前記導電部(3)が、錫及びインジウムを含み、前記導電部(3)のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域と、 32.5° 以上 34° 以下の領域とに、ピークが存在し、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピークの面積の、 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピークの面積に対する比Pが、 0.0001 以上 0.2 以下である。

明 細 書

発明の名称：

導電性粒子、導電性粒子の製造方法、導電材料及び接続構造体

技術分野

[0001] 本発明は、基材粒子と、該基材粒子の表面上に配置された導電部とを有する導電性粒子及びその製造方法に関する。また、本発明は、上記導電性粒子を用いた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。該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、各種の接続構造体を得るために用いられている。上記異方性導電材料を用いる接続としては、例えば、フレキシブルプリント基板とガラス基板との接続（FOG（Film on Glass））、半導体チップとフレキシブルプリント基板との接続（COF（Chip on Film））、半導体チップとガラス基板との接続（COG（Chip on Glass））、並びにフレキシブルプリント基板とガラスエポキシ基板との接続（FOB（Film on Board））等が挙げられる。

[0004] 近年、基板等への負担を減らすために、低温環境下（例えば、150℃以下）で実装（導電接続）が行われることがある。低温で導電接続を行う際に導通接続性を高めるために、導電性粒子の表面の金属を溶融させて電極と接合する方法が用いられることがある。その際、従来の導電性粒子を比較的低温で電極間を電氣的に接続して接続構造体を作製した場合には、導電性粒子中の金属の溶融が発現しづらく、導通信頼性を十分に高くすることができない（接続抵抗を十分に低くすることができない）という課題がある。

[0005] 低温での実装においても、導電性粒子中の金属が十分に金属溶融を発現するため、低融点の金属（低溶融金属）が表面に配置された導電性粒子が用

いられることがある。

[0006] 下記の特許文献1には、基材微粒子の表面に融点が900℃以上の内側金属層が形成され、上記内側金属層の外側に融点が350℃以下の外側金属層が形成されている導電性微粒子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平5-36306号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に記載のような導電性粒子では、保管時に複数の導電性粒子が凝集することがある。導電性粒子が凝集していると、接続抵抗を十分に低くすることができないという課題がある。従来の導電性粒子では、導電性粒子の凝集の抑制と、比較的低温での導電接続により得られる接続構造体の導通信頼性の向上との双方の性能を高めることは困難である。

[0009] 本発明の目的は、導電性粒子の凝集を抑制し、かつ、比較的低温で導電接続を行った場合にも、得られる接続構造体の導通信頼性を高めることができる導電性粒子及びその製造方法を提供することである。また、本発明の目的は、上記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] 本明細書において、以下の導電性粒子、導電性粒子の製造方法、導電材料及び接続構造体を開示する。

[0011] 項1. 基材粒子と、前記基材粒子の表面上に配置された導電部とを有する導電性粒子であり、前記導電部が、錫及びインジウムを含み、前記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、20.5°以上23.5°以下の領域と、32.5°以上34°以下の領域とに、ピークが存在し、20.5°以上23.5°以下の領域に存在するピークの面積の、32.5°以上34

- ° 以下の領域に存在するピークの面積に対する比Pが、0.0001以上0.2以下である、導電性粒子。
- [0012] 項2. 前記導電性粒子100重量%中、錫及びインジウムの合計の含有量が、5重量%以上である、項1に記載の導電性粒子。
- [0013] 項3. 前記比Pが、0.001以上0.2以下である、項1又は2に記載の導電性粒子。
- [0014] 項4. 前記比Pが、0.01以上0.2以下である、項3に記載の導電性粒子。
- [0015] 項5. 前記比Pが、0.005以上0.01以下である、項3に記載の導電性粒子。
- [0016] 項6. 前記導電性粒子の粒子径が、1 μ m以上100 μ m以下である、項1～5のいずれか1項に記載の導電性粒子。
- [0017] 項7. 前記導電部の外表面に複数の突起を有する、項1～6のいずれか1項に記載の導電性粒子。
- [0018] 項8. 前記導電部が、金属塩を含み、前記導電部全体における前記金属塩の含有量100重量%中、前記導電部の外表面から内側に向かって厚み1/2の領域における前記金属塩の平均含有量が、50重量%を超える、項1～7のいずれか1項に記載の導電性粒子。
- [0019] 項9. 前記導電部が、金属塩を含み、前記金属塩が、水酸化インジウムを含む、項1～8のいずれか1項に記載の導電性粒子。
- [0020] 項10. 項1～9のいずれか1項に記載の導電性粒子の製造方法であって、前記基材粒子の表面上に、無電解めっきにより、前記導電部を形成する工程を備える、導電性粒子の製造方法。
- [0021] 項11. 項1～9のいずれか1項に記載の導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む、導電材料。
- [0022] 項12. 第1の電極を表面に有する第1の接続対象部材と、第2の電極を表面に有する第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の接続対象部材を接続している接続部とを備え、前記接続部の材料が、項1

～9のいずれか1項に記載の導電性粒子を含み、前記第1の電極と前記第2の電極とが、前記導電性粒子により電氣的に接続されている、接続構造体。

発明の効果

[0023] 本発明に係る導電性粒子は、基材粒子と、上記基材粒子の表面上に配置された導電部とを有する導電性粒子である。本発明に係る導電性粒子では、上記導電部が、錫及びインジウムを含む。本発明に係る導電性粒子では、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域と、 32.5° 以上 34° 以下の領域とに、ピークが存在する。本発明に係る導電性粒子では、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピークの面積の、 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピークの面積に対する比Pが、 0.0001 以上 0.2 以下である。本発明に係る導電性粒子では、上記の構成が備えられているので、導電性粒子の凝集を抑制し、かつ、比較的低温で導電接続を行った場合にも、得られる接続構造体の導通信頼性を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [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4の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。
。
[図5]図5は、導電部の外表面から内側に向かって厚み $1/2$ の領域を説明するための模式図である。
[図6]図6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断面図である。

[図7]図7は、実施例7で得られた導電性粒子における導電部のX線回折スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0026] (導電性粒子)

本発明に係る導電性粒子は、基材粒子と、上記基材粒子の表面上に配置された導電部とを有する導電性粒子である。本発明に係る導電性粒子では、上記導電部が、錫及びインジウムを含む。本発明に係る導電性粒子では、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域と、 32.5° 以上 34° 以下の領域とに、ピークが存在する。本発明に係る導電性粒子では、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピークの面積の、 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピークの面積に対する比Pが、 0.0001 以上 0.2 以下である。

[0027] 本発明に係る導電性粒子では、上記の構成が備えられているので、比較的低温で導電接続を行っても（電極間を電氣的に接続した場合にも）、導電部が溶融することにより、導通信頼性を高めることができる。すなわち、接続されるべき上下の電極間の導通信頼性を高めることができる。また、上記導電部が速やかに溶融するため、接続されてはならない横方向の電極間の絶縁信頼性も確保できる。

[0028] 低溶融金属が表面に配置された従来の導電性粒子では、表面が非常に柔らかいため、保管時に複数の導電性粒子が凝集することがある。導電性粒子が凝集していると、接続抵抗を十分に低くすることができないという課題がある。一方、本発明に係る導電性粒子では、上記の構成が備えられているので、導電性粒子の凝集を抑制することができる。

[0029] また、中心部分及び導電部の外表面部分のいずれもがはんだにより形成されているはんだ粒子を用いて導電接続を行った場合には、粒子全体が溶融して潰れやすいため、上下の電極間の距離にばらつきがある場合には十分に接

合することができず、接続されるべき上下の電極間の導通信頼性を高めることができないという課題がある。また、潰れたはんだ粒子が電極間からはみ出ることにより、接続されてはならない横方向の電極間の短絡が発生するという課題がある。さらに、はんだ粒子を含む導電材料では、保管時に複数のはんだ粒子が凝集して、導電材料中で沈降しやすいため、接続抵抗を十分に低くすることができないという課題がある。

[0030] 一方、本発明に係る導電性粒子では、上記の構成が備えられているので、中心部分及び導電部の外表面部分のいずれもがはんだにより形成されているはんだ粒子と比べて、接続されるべき上下の電極間の導通信頼性を高め、接続されてはならない横方向の電極間の絶縁信頼性を高めることができる。また、本発明に係る導電性粒子では、上記の構成が備えられているので、導電性粒子の凝集を抑制することができる。

[0031] 以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な実施形態を説明する。

[0032] 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。

[0033] 図1に示す導電性粒子1は、基材粒子2と、基材粒子2の表面上に配置された導電部3とを有する。導電部3は、基材粒子2の表面を被覆している。導電性粒子1は、基材粒子2の表面が導電部3により被覆された被覆粒子である。

[0034] 導電性粒子1では、導電部3は、単層の導電層である。上記導電性粒子では、上記導電部は、単層の導電層であってもよく、2層以上の層から構成される多層の導電層であってもよい。上記導電性粒子では、上記導電部が上記基材粒子の表面の全体を覆っていてもよく、一部を覆っていてもよい。

[0035] 導電性粒子1では、導電部3が、錫及びインジウムを含む。導電性粒子1では、導電部3のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域と、 32.5° 以上 34° 以下の領域とに、ピークが存在する。導電性粒子1では、導電部3のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピークの面積の、 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピークの面積に対する比Pが、0.

0001以上0.2以下である。

[0036] 導電性粒子1では、導電部3が、2種類以上の金属の合金を含む合金層である。上記導電性粒子では、上記導電部が、2種類の金属の合金を含む合金層であってもよく、3種類の金属の合金を含む合金層であってもよく、3種類以上の金属の合金を含む合金層であってもよい。上記導電性粒子では、上記導電部が、10種類以下の金属の合金を含む合金層であってもよく、5種類以下の金属の合金を含む合金層であってもよい。

[0037] 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。

[0038] 図2に示す導電性粒子11は、基材粒子2と、基材粒子2の表面上に配置された導電部13とを有する。導電部13は、基材粒子2の表面を被覆している。導電性粒子11は、基材粒子2の表面が導電部13により被覆された被覆粒子である。

[0039] 導電性粒子11では、導電部13は、2層構造を有する導電層である。導電部13は、第1の導電部13Aと、第2の導電部13Bとを有する。第1の導電部13Aは、基材粒子2の表面上に配置されている。第1の導電部13Aは、基材粒子2に接している。基材粒子2と第2の導電部13Bとの間に、第1の導電部13Aが配置されている。第2の導電部13Bは、第1の導電部13Aの表面上に配置されている。第2の導電部13Bは、第1の導電部13Aに接している。第2の導電部13Bは、導電性粒子11における最外層の導電部である。

[0040] 導電性粒子11では、導電部13が、錫及びインジウムを含む。導電性粒子11では、第1の導電部13Aが錫を含んでいてもよく、第2の導電部13Bが錫を含んでいてもよい。導電性粒子11では、第1の導電部13Aがインジウムを含んでいてもよく、第2の導電部13Bがインジウムを含んでいてもよい。導電性粒子11では、第1の導電部13Aが錫及びインジウムを含んでいてもよく、第2の導電部13Bが錫及びインジウムを含んでいてもよい。

[0041] 導電性粒子11では、導電部13のX線回折スペクトルを測定したときに

、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域と、 32.5° 以上 34° 以下の領域とに、ピークが存在する。導電性粒子 11 では、導電部 13 の X 線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピークの面積の、 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピーク的面積に対する比 P が、 0.0001 以上 0.2 以下である。

[0042] 上記導電性粒子では、上記導電部が、2種類以上の金属の合金を含む合金層を有していてもよい。上記導電性粒子では、上記第1の導電部が、2種類以上の金属の合金を含む合金層であってもよく、上記第2の導電部が、2種類以上の金属の合金を含む合金層であってもよい。上記導電性粒子では、上記第1の導電部が、10種類以下の金属の合金を含む合金層であってもよく、5種類以下の金属の合金を含む合金層であってもよい。上記導電性粒子では、上記第2の導電部が、10種類以下の金属の合金を含む合金層であってもよく、5種類以下の金属の合金を含む合金層であってもよい。

[0043] 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。

[0044] 図3に示す導電性粒子 21 は、基材粒子 2 と、基材粒子 2 の表面上に配置された導電部 23 とを有する。導電部 23 は、基材粒子 2 の表面を被覆している。導電性粒子 21 は、基材粒子 2 の表面が導電部 23 により被覆された被覆粒子である。

[0045] 導電性粒子 21 では、導電部 23 は、単層の導電層である。

[0046] 導電性粒子 21 (特に、導電部 23) は表面に、複数の突起 23a を有する。導電性粒子 21 では、芯物質は基材粒子 2 の表面上に配置されていない。導電性粒子 21 は、芯物質を有さない。

[0047] 導電性粒子 21 では、導電部 23 が、錫及びインジウムを含む。導電性粒子 21 では、導電部 23 の X 線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域と、 32.5° 以上 34° 以下の領域とに、ピークが存在する。導電性粒子 21 では、導電部 23 の X 線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピーク的面積の、 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピーク的面積に対する

比Pが、0.0001以上0.2以下である。

- [0048] 図4は、本発明の第4の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。
- [0049] 図4に示す導電性粒子31は、基材粒子2と、基材粒子2の表面上に配置された導電部33と、複数の芯物質34とを有する。
- [0050] 導電性粒子31では、導電部33は、単層の導電層である。
- [0051] 導電性粒子31（特に、導電部33）は表面に、複数の突起33aを有する。複数の芯物質34が、基材粒子2の表面上に配置されている。複数の芯物質34は、導電部33内に埋め込まれている。芯物質34は、突起33aの内側に配置されている。導電部33は、複数の芯物質34を被覆している。複数の芯物質34により導電部33の外表面が隆起されており、突起33aが形成されている。
- [0052] 導電性粒子31では、導電部33が、錫及びインジウムを含む。導電性粒子31では、導電部33のX線回折スペクトルを測定したときに、20.5°以上23.5°以下の領域と、32.5°以上34°以下の領域とに、ピークが存在する。導電性粒子31では、導電部33のX線回折スペクトルを測定したときに、20.5°以上23.5°以下の領域に存在するピークの面積の、32.5°以上34°以下の領域に存在するピークの面積に対する比Pが、0.0001以上0.2以下である。
- [0053] 以下、導電性粒子の他の詳細を説明する。
- [0054] なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートとを示す。「(メタ)アクリル」は、アクリルとメタクリルとを示す。「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイルとメタクリロイルとを示す。
- [0055] 上記導電性粒子では、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、20.5°以上23.5°以下の領域と、32.5°以上34°以下の領域とに、ピークが存在する。上記導電性粒子では、上記の構成が備えられているので、インジウムが含まれているにもかかわらず、導電性粒子の凝集を抑制することができる。

[0056] 上記導電部のX線回折スペクトルにおいて、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域と、 32.5° 以上 34° 以下の領域とにピークが存在する場合には、 32.5° 以上 34° 以下の領域における最も高いピーク高さが、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域における最も高いピーク高さよりも高いことが好ましい。この場合には、導電性粒子の体積抵抗率を低くすることができ、結果として、得られる接続構造体の初期の導通信頼性を良好にすることができる。

[0057] 上記導電性粒子では、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に、ピークが少なくとも1つ存在する。上記導電性粒子では、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 32.5° 以上 34° 以下の領域に、ピークが少なくとも1つ存在する。上記導電性粒子では、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に、1つのピークが存在してもよく、複数のピークが存在してもよい。上記導電性粒子は、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 32.5° 以上 34° 以下の領域に、1つのピークが存在してもよく、複数のピークが存在してもよい。上記導電性粒子では、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域及び 32.5° 以上 34° 以下の領域以外の領域に、ピークが存在してもよい。なお、本明細書において、ある領域に「ピークが存在する」とは、該ピークの全体（開始点から終了点まで）が該領域に存在することを示す。

[0058] 上記導電部のX線回折スペクトルは、X線回折装置（例えば、理学電機社製「RINT2500VHF」）を用いて測定することができる。上記導電部のX線回折スペクトルは、例えば、 45 kV 、 50 mA でスキャンレート $4.0\text{ deg}/\text{分}$ 、スキャンステップ 0.02 deg 、測定範囲 2θ で 5.0 deg から 60.0 deg の条件で測定することができる。上記導電部のX線回折スペクトルは、 0.10° 以下の間隔で測定されることが好ましく、 0.05° 以下の間隔で測定されることがより好ましく、 0.02° 以下

の間隔で測定されることがさらに好ましく、 0.02° 未満の間隔で測定されることが特に好ましい。上記導電部のX線回折スペクトルは、 $20.5^\circ \sim 34^\circ$ の全ての領域を包含する範囲で測定されることが好ましい。

[0059] 上記導電性粒子では、上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピークの面積の、 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピークの面積に対する比Pが、 0.0001 以上 0.2 以下である。

[0060] 上記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピークの面積の、 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピークの面積に対する比を、比P（ 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピークの面積 \div 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピークの面積）とする。上記比Pは、 0.0001 以上 0.2 以下である。上記比Pは、好ましくは 0.0005 以上、より好ましくは 0.0007 以上、より一層好ましくは 0.001 以上、さらに好ましくは 0.003 以上、特に好ましくは 0.005 以上であり、好ましくは 0.15 以下、より好ましくは 0.10 以下、さらに好ましくは 0.05 以下である。上記比Pが上記下限以上であると、導電性粒子の凝集をより一層効果的に抑制することができる。上記比Pが上記上限以下であると、導電性粒子の体積抵抗率をより一層低くすることができ、比較的低温で導電接続を行った場合にも、得られる接続構造体の導通信頼性をより一層高めることができる。

[0061] 導電性粒子の凝集をより一層効果的に抑制する観点からは、上記比Pは、 0.01 以上であることが好ましく、 0.01 以上 0.2 以下であることがより好ましい。導電性粒子の体積抵抗率をより一層低くし、比較的低温で導電接続を行った場合にも、得られる接続構造体の導通信頼性をより一層高める観点からは、上記比Pは、 0.01 以下であることが好ましく、 0.001 以上 0.01 以下であることがより好ましい。導電性粒子の凝集をより一層効果的に抑制し、導電性粒子の体積抵抗率をより一層低くし、比較的低温で導電接続を行った場合にも、得られる接続構造体の導通信頼性をより一層

高める観点からは、上記比Pは、0.005以上0.01以下であることが好ましい。上記比Pの範囲は、上記下限値及び上記上限値を適宜選択して設定することができる。

[0062] 上記導電部のX線回折スペクトルにおいて、各領域に存在するピークの面積は、例えば、以下のようにして測定できる。導電部のX線回折スペクトルにおいて、得られたスペクトルのうちピークが存在しない領域の平均値を算出し、ベースラインカウント値とする。次いで、20.5°以上23.5°以下の領域に存在するピークの各カウント値からベースラインカウント値を除いた値の総和を、「20.5°以上23.5°以下の領域に存在するピーク的面積」とする。同様に、32.5°以上34°以下の領域に存在するピークのカウント値からベースラインカウント値（バックグラウンドノイズ）を除いた値の総和を、「32.5°以上34°以下の領域に存在するピーク的面積」とする。

[0063] 上記比Pを好ましい範囲に容易に制御する方法としては、例えば、以下の方法等が挙げられる。導電部を形成する際に後述する金属塩を含有させる方法。導電部を形成する際の無電解めっきにおいて、めっき液中の金属塩の量を調整する方法。上記無電解めっきにおいて、金属塩を析出させるために添加する強酸又は強塩基の量（濃度、滴下速度、及び滴下時間等）を調整する方法。より具体的に、上記比Pの数値を高める方法としては、例えば、以下の方法等が挙げられる。導電部を形成する際に添加する金属塩の量を増やす方法。導電部を形成する際の無電解めっきにおいて、めっき液中の金属塩の量を増やす方法。上記無電解めっきにおいて、金属塩を析出させるために添加する強酸又は強塩基の量を増やす（濃度又は滴下速度を上げる、又は滴下時間を長くする）方法。

[0064] また、上記比Pは、上記導電部における金属塩の含有量によって制御することができる。具体的には、導電部中の金属単体又は合金として含まれる金属に対する、導電部中の金属塩の含有量を増やすことで、比Pの値は大きくなる。また導電部中の金属単体又は合金として含まれる金属に対する、導電

部中の金属塩の含有量を減らすことで、比Pの値は小さくなる。

[0065] なお、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域、又は 32.5° 以上 34° 以下の領域に、複数のピークが存在する場合には、上記 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピークの面積、及び上記 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピークの面積は、該領域に存在する全てのピークのアreal面積の合計を示す。

[0066] 上記導電性粒子の粒子径は、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下である。上記導電性粒子の粒子径が、上記下限以上及び上記上限以下であると、導通信頼性及び絶縁信頼性を良好にすることができる。

[0067] 上記導電性粒子の粒子径は、平均粒子径であることが好ましく、該平均粒子径は数平均粒子径を示す。上記導電性粒子の粒子径は、例えば、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、各導電性粒子の粒子径の平均値を算出することや、レーザー回折式粒度分布測定を行うことにより求められる。

[0068] 本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電性粒子の粒子径の変動係数(CV値)は、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。上記導電性粒子の粒子径の変動係数(CV値)の下限は、特に限定されない。上記導電性粒子の粒子径の変動係数(CV値)は、0%以上であってもよく、1%以上であってもよい。

[0069] 上記変動係数(CV値)は、以下のようにして測定できる。

[0070]
$$CV\text{値}(\%) = (\rho / D_n) \times 100$$

ρ : 導電性粒子の粒子径の標準偏差

D_n : 導電性粒子の粒子径の平均値

[0071] 上記導電性粒子の形状は、特に限定されない。上記導電性粒子の形状は、球状であってもよく、球状以外の形状であってもよく、扁平状等であってもよい。

[0072] 応力負荷時のクラックの発生をより一層抑える観点からは、上記導電性粒子の10%K値は、好ましくは500N/mm²以上、より好ましくは1000N/mm²以上であり、好ましくは17000N/mm²以下、より好ましくは13000N/mm²以下である。

[0073] 上記導電性粒子の10%K値は、例えば、以下のようにして測定できる。

[0074] 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℃、最大試験荷重60mNを20秒かけて負荷する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10%K値（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。

[0075] $10\%K \text{ 値 (N/mm}^2) = (3/2^{1/2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$

F：導電性粒子が10%圧縮変形したときの荷重値（N）

S：導電性粒子が10%圧縮変形したときの圧縮変位（mm）

R：導電性粒子の半径（mm）

[0076] 上記導電性粒子は、バインダー樹脂中に分散され、導電材料を得るために好適に用いられる。

[0077] <基材粒子>

上記基材粒子としては、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、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。上記基材粒子は、コアと、該コアの表面上に配置されたシェルとを備えるコアシェル粒子であってもよい。上記コアが有機コアであってもよく、上記シェルが無機シェルであってもよい。

[0078] 上記樹脂粒子の材料としては、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、及び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及びポリメ

チルアクリレート等のアクリル樹脂；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、ポリエーテルスルホン、及びジビニルベンゼン重合体等が挙げられる。上記ジビニルベンゼン重合体は、ジビニルベンゼン共重合体であってもよい。上記ジビニルベンゼン共重合体等としては、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体及びジビニルベンゼン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。上記樹脂粒子の硬度を好適な範囲に容易に制御できるので、上記樹脂粒子の材料は、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。

[0079] 上記樹脂粒子を、エチレン性不飽和基を有する重合性単量体を重合させて得る場合には、該エチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては、非架橋性の単量体と架橋性の単量体とが挙げられる。

[0080] 上記非架橋性の単量体としては、スチレン、及び α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、及び無水マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体；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、及びイソボルニル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート化合物；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、及びグリシジル（メタ）アクリレート等の酸素原子含有（メタ）アクリレート化合物；（メタ）アクリロニトリル等のニト

リル含有単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、及びプロピルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；酢酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、及びステアリン酸ビニル等の酸ビニルエステル化合物；エチレン、プロピレン、イソプレン、及び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、及びクロルスチレン等のハロゲン含有単量体等が挙げられる。

[0081] 上記架橋性の単量体としては、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、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（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）テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及び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）アクリレート化合物；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、並びに、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルスチレン、及びビニルトリメトキシシラン等のシラン含有単量体等が挙げられる。上記樹脂粒子のガラス転移温度においてもフラックス含有粒子が形状を保つ観点からは、上記架橋性の単量体は、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、又はジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0082] 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。

[0083] 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、アルミナ、チタン酸バリウム、ジルコニア及びカーボンブラック等が挙げられる。上記無機物は、金属ではないことが好ましい。上記シリカにより形成された粒子としては、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。

[0084] 上記有機無機ハイブリッド粒子は、コアと、該コアの表面上に配置されたシェルとを有するコアシェル型の有機無機ハイブリッド粒子であることが好ましい。上記コアが有機コアであることが好ましい。上記シェルが無機シェルであることが好ましい。電極間の接続抵抗を効果的に低くする観点からは、上記基材粒子は、有機コアと上記有機コアの表面上に配置された無機シェルとを有する有機無機ハイブリッド粒子であることが好ましい。

[0085] 上記有機コアの材料としては、上述した樹脂粒子の材料等が挙げられる。

[0086] 上記無機シェルの材料としては、上述した基材粒子の材料として挙げた無機物が挙げられる。上記無機シェルの材料は、シリカであることが好ましい。上記無機シェルは、上記コアの表面上で、金属アルコキシドをゾルゲル法によりシェル状物とした後、該シェル状物を焼成させることにより形成されていることが好ましい。上記金属アルコキシドはシランアルコキシドであることが好ましい。上記無機シェルはシランアルコキシドにより形成されていることが好ましい。

[0087] 上記基材粒子が金属粒子である場合に、該金属粒子の材料である金属とし

ては、銀、銅、ニッケル、ケイ素、金及びチタン等が挙げられる。

[0088] 上記基材粒子の粒子径は、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $9.5\ \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $49.95\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $39.95\ \mu\text{m}$ 以下である。上記基材粒子の粒子径が、上記下限以上及び上記上限以下であると、電極間の間隔が小さくなり、かつ導電部の厚みを厚くしても、粒子径が小さい導電性粒子が得られる。さらに基材粒子の表面に導電部を形成する際に粒子が凝集し難くなり、凝集した導電性粒子が形成され難くなる。

[0089] 上記基材粒子の形状は、特に限定されない。上記基材粒子の形状は、球状であってもよく、球状以外の形状であってもよく、扁平状等であってもよい。

[0090] 上記基材粒子の粒子径は、平均粒子径であることが好ましく、該平均粒子径は数平均粒子径を示す。上記基材粒子の粒子径は粒度分布測定装置等を用いて求められる。基材粒子の粒子径は、任意の基材粒子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ることが好ましい。導電性粒子において、上記基材粒子の粒子径を測定する場合には、例えば、以下のようにして測定できる。

[0091] 導電性粒子の含有量が30重量%となるように、Kulzer社製「テクノビット4000」に添加し、分散させて、導電性粒子を含む検査用埋め込み樹脂体を作製する。上記検査用埋め込み樹脂体中に分散した導電性粒子（基材粒子）の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジー社製「IM4000」）を用いて、導電性粒子の断面を切り出す。そして、電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、画像倍率を1000倍に設定し、50個の導電性粒子を無作為に選択し、各導電性粒子の基材粒子を観察する。各導電性粒子における基材粒子の粒子径を計測し、それらを算術平均して基材粒子の粒子径とする。上記画像倍率は、導電性粒子の粒子径によって、例えば100倍などに変更してもよい。

[0092] <芯物質及び突起>

上記導電性粒子は、上記導電部の外表面に複数の突起を有することが好ましい。一般的に、導電性粒子と接触する電極の表面には、酸化被膜が形成されていることが多い。表面に突起を有する導電性粒子を用いた場合には、導電接続時に、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、電極と導電性粒子とがより一層確実に接触し、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、接続抵抗をより一層効果的に低くすることができる。さらに、導電性粒子がバインダー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バインダーをより一層効果的に排除できる。このため、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、接続抵抗をより一層効果的に低くすることができる。

[0093] 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部を形成する方法、並びに基材粒子の表面に無電解めっきにより導電部を形成した後、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。

[0094] 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。

[0095] 上記導電性粒子は、上記基材粒子の表面上に第1の導電部を有し、かつ、第1の導電部の表面上に第2の導電部を有していてもよい。上記基材粒子の表面に芯物質を付着させてもよい。この場合に、上記芯物質は、上記第1の導電部、及び上記第2の導電部により被覆されていることが好ましい。また、上記第1の導電部の表面に芯物質を付着させてもよい。この場合に、上記芯物質は、上記第2の導電部により被覆されていることが好ましい。

[0096] 上記芯物質を構成する物質としては、導電性物質及び非導電性物質が挙げられる。上記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。上記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。上記非導電性物質としては、シリカ、アルミナ及びジルコニア等が挙げられる。導電性を高める観点からは、上記芯物質を構成する物質は、金属が好ましい。上記芯物質は、金属粒子であることが好ましい。

[0097] 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、錫-鉛-銀合金及び炭化タングステン等の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、上記導電部（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。

[0098] 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。

[0099] 複数の上記突起の平均高さは、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.9\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。上記突起の平均高さが上記下限以上及び上記上限以下であると、電極間の接続抵抗を効果的に低くし、導通信頼性をより一層高めることができる。

[0100] <導電部>

本発明では、上記導電性粒子は、導電部を表面に有する。上記導電部は、上記基材粒子の表面上に配置されている。上記導電部は、錫及びインジウムを含む。上記導電部は、金属単体又は合金として含まれるインジウムとは別に、インジウム塩を含んでいてもよい。

[0101] 上記導電部は、錫及びインジウム以外の金属を含んでいてもよく、含んで

いなくてもよい。上記導電部を構成する金属としては、金、銀、銅、錫、白金、パラジウム、亜鉛、鉛、アルミニウム、コバルト、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、並びにこれらの合金等が挙げられる。また、上記金属として、錫ドープ酸化インジウム（ITO）を用いてもよい。上記金属は、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] 上記導電性粒子では、上記導電部は、1つの層により形成されていてもよく、複数の層により形成されていてもよい。上記導電部は、2層以上の積層構造を有していてもよい。本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電部が複数の層により形成されている場合には、錫が上記導電部の最外層に含まれることが好ましく、インジウムが上記導電部の最外層に含まれることが好ましく、錫及びインジウムが、上記導電部の最外層に含まれることがより好ましい。

[0103] 本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電性粒子では、上記導電部が、錫とインジウムとの合金を含む合金層を有することが好ましい。上記合金層は、錫と、インジウムと、錫及びインジウム以外の金属との合金を含んでいてもよい。上記合金層は、2種類以上の金属の合金を含んでいてもよく、3種類以上の金属の合金を含んでいてもよく、10種類以下の金属の合金を含んでいてもよく、5種類以下の金属の合金を含んでいてもよい。上記合金層に含まれる金属の種類数の範囲は、上記下限値及び上記上限値を適宜選択して設定することができる。

[0104] 上記導電部の厚みは、好ましくは0.001 μm 以上、より好ましくは0.01 μm 以上、さらに好ましくは0.1 μm 以上であり、好ましくは0.75 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以下、さらに好ましくは0.3 μm 以下である。上記導電部の厚みが、上記下限以上及び上記上限以下であると、本発明の効果をより一層効果的に発揮することができる。なお、上記導電部の厚みは、上記導電性粒子1個当たりの平均厚みである。上記導電部が1つの層により形成されている場合に、上記導電部の厚みは、1つの層の厚

みである。上記導電部が複数の層により形成されている場合に、上記導電部の厚みは、複数の層の合計の厚みである。

[0105] 上記錫とインジウムとを含む層の厚みは、好ましくは $0.001\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.75\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下である。上記錫とインジウムとを含む層の厚みが、上記下限以上及び上記上限以下であると、本発明の効果をより一層効果的に発揮することができる。なお、上記錫とインジウムとを含む層の厚みは、上記導電性粒子1個当たりの平均厚みである。上記導電部が、複数の層により形成されており、かつ錫とインジウムとを含む層と錫とインジウムとを含まない層とを備える場合に、上記錫とインジウムとを含む層の厚みは、錫とインジウムとを含む層のみの厚みである。

[0106] 上記導電性粒子において、上記導電部が、錫とインジウムとの合金を含む合金層を有する場合には、本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記錫とインジウムとの合金を含む合金層は、導電部の最外層であることが好ましい。

[0107] 上記錫とインジウムとの合金を含む合金層の厚みは、好ましくは $0.001\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.75\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下である。上記錫とインジウムとの合金を含む合金層の厚みが、上記下限以上及び上記上限以下であると、本発明の効果をより一層効果的に発揮することができる。なお、上記錫とインジウムとの合金を含む合金層の厚みは、上記導電性粒子1個当たりの平均厚みである。

[0108] 上記導電部の厚み、上記錫とインジウムとを含む層の厚み及び上記錫とインジウムとの合金を含む合金層の厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、導電性粒子の断面を観察することにより測定できる。

[0109] 得られる接続構造体の冷熱サイクル特性を高める観点からは、上記導電性

粒子では、上記導電部が、ビスマスを含まないか又は上記導電部100重量%中ビスマスを10重量%以下で含むことが好ましく、上記導電部がビスマスを含まないことがより好ましい。

[0110] 本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電性粒子100重量%中、錫の含有量は、好ましくは2重量%以上、より好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上であり、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。

[0111] 本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電性粒子における上記導電部100重量%中、錫の含有量は、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは18重量%以上であり、好ましくは70重量%以下、より好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは50重量%以下である。

[0112] 本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電性粒子100重量%中、インジウムの含有量は、好ましくは2重量%以上、より好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上であり、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。インジウムの含有量には、金属単体として含まれるインジウムの含有量は含まれる。インジウムの含有量には、合金として含まれるインジウムの含有量は含まれる。すなわち、上記導電部がインジウムと他の金属（錫等）との合金を含む場合に、インジウムの含有量には、インジウムと他の金属との合金におけるインジウムの含有量は含まれる。上記導電部がインジウム塩を含む場合に、インジウムの含有量には、インジウム塩におけるインジウムの含有量は含まれない。

[0113] 本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電性粒子における上記導電部100重量%中、インジウムの含有量は、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは18重量%以上であり、好ましくは70重量%以下、より好ましくは60重量%以下、さ

らに好ましくは50重量%以下である。

[0114] 本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電性粒子100重量%中、錫及びインジウムの合計の含有量は、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上であり、好ましくは80重量%以下、より好ましくは70重量%以下、さらに好ましくは60重量%以下である。なお、上記導電部が、錫とインジウムとの合金を含む合金層を有する場合には、上記錫及びインジウムの合計の含有量は、上記錫とインジウムとの合金の含有量を示す。

[0115] 本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電性粒子における上記導電部100重量%中、錫及びインジウムの合計の含有量は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上であり、好ましくは99重量%以下、より好ましくは95重量%以下、さらに好ましくは80重量%以下である。なお、上記導電部が、錫とインジウムとの合金を含む合金層を有する場合には、上記錫及びインジウムの合計の含有量は、上記錫とインジウムとの合金の含有量を示す。

[0116] 上記錫とインジウムとを含む層100重量%中、インジウムの含有量は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは36重量%以上であり、好ましくは99.9重量%以下、より好ましくは98重量%以下、さらに好ましくは95重量%以下、さらに一層好ましくは90重量%以下、特に好ましくは80重量%以下、最も好ましくは72重量%以下である。上記インジウムの含有量が、上記下限以上及び上記上限以下であると、本発明の効果をより一層効果的に発揮することができる。

[0117] 上記導電部が、錫とインジウムとの合金を含む合金層を有する場合には、上記錫とインジウムとの合金を含む合金層100重量%中、インジウムの含有量は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは36重量%以上であり、好ましくは99.9重量%以下、より好ましくは98重量%以下、さらに好ましくは95重量%以下、さらに一層好ましくは90重量%以下、特に好ましくは80重量%以下、最も好ましく

は72重量%以下である。上記インジウムの含有量が、上記下限以上及び上記上限以下であると、本発明の効果をより一層効果的に発揮することができる。

[0118] 上記導電性粒子、上記導電部、及び上記錫とインジウムとの合金を含む合金層における上記錫及びインジウム（及び他の金属）の含有量は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置、及び蛍光X線分析装置等を用いて測定することができる。上記高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置としては、堀場製作所社製「ICP-AES」等が挙げられる。上記蛍光X線分析装置としては、島津製作所社製「EDX-800HS」等が挙げられる。

[0119] 導電部と基材粒子との密着性を良好にする観点からは、上記導電性粒子における上記導電部は、銅又はニッケルを含むことが好ましい。上記導電性粒子における上記導電部は、銅を含んでいてもよく、ニッケルを含んでいてもよい。

[0120] 導電部と基材粒子との密着性を良好にする観点からは、上記導電性粒子における上記導電部は、銅又はニッケルを含む層を有することが好ましい。導電部と基材粒子との密着性を良好にする観点からは、上記基材粒子が、上記銅又はニッケルを含む層に接することが好ましい。導電部と基材粒子との密着性を良好にする観点からは、上記銅又はニッケルを含む層は、上記導電部の最内層であることが好ましい。導電部と基材粒子との密着性を良好にする観点からは、上記導電部の最内層を構成する金属は、銅又はニッケルであることが好ましく、ニッケルであることがより好ましい。

[0121] 上記銅又はニッケルを含む層の厚みは、好ましくは0.001 μm 以上、より好ましくは0.01 μm 以上、さらに好ましくは0.05 μm 以上、特に好ましくは0.1 μm 以上であり、好ましくは2 μm 以下、より好ましくは1.5 μm 以下、さらに好ましくは1 μm 以下、特に好ましくは0.75 μm 以下である。上記銅又はニッケルを含む層の厚みが、上記下限以上及び上記上限以下であると、導電性粒子と電極との接触面積を大きくし、導通信頼性をより一層高めることができる。なお、上記銅又はニッケルを含む層の

厚みは、上記導電性粒子 1 個当たりの平均厚みである。

- [0122] 上記銅又はニッケルを含む層の厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、導電性粒子の断面を観察することにより測定できる。
- [0123] 導通信頼性をより一層高める観点からは、上記導電部は、融点が 200℃ 以下である導電層を有することが好ましい。上記導電部は、融点が 190℃ 以下である導電層を有することが好ましく、融点が 180℃ 以下である導電層を有することがより好ましく、融点が 170℃ 以下である導電層を有することがより一層好ましく、融点が 160℃ 以下である導電層を有することがさらに好ましい。上記導電部は、融点が 155℃ 以下である導電層を有することがさらに一層好ましく、融点が 150℃ 以下である導電層を有することが特に好ましく、融点が 140℃ 以下である導電層を有することが特に一層好ましく、融点が 135℃ 以下である導電層を有することが最も好ましい。上記導電部が上記の好ましい導電層を有する場合には、導通信頼性をより一層高めることができる。上記導電部は、融点が 200℃ 以下である導電層を 1 層のみ有していてもよく、2 層以上有していてもよい。
- [0124] 導電性粒子と電極との接合性及び密着性を高める観点からは、上記融点が 200℃ 以下である導電層は、上記導電部の外表面層であることが好ましい。導電性粒子と電極との接合性及び密着性を高める観点からは、上記導電部が 2 層以上の導電層である場合には、上記融点が 200℃ 以下である導電層が、上記導電部の最外層であることが好ましい。
- [0125] 導電部を良好に溶融させる観点からは、上記導電部が 2 層以上の導電層である場合には、上記導電部の外表面から内表面に向かって、上記導電層の融点が順に高くなるように、2 層以上の上記導電層が積層 (配置) されていることが好ましい。導電部を良好に溶融させる観点からは、上記導電部が 2 層以上の導電層である場合には、上記導電部の外表面から内表面に向かって、2 層以上の上記導電層が、融点の低い順に積層されていることが好ましい。導電部を良好に溶融させる観点からは、隣接する 2 層以上の導電層において、外側の導電層の融点が、内側の導電層の融点より低いことが好ましい。

- [0126] 導電部を良好に溶融させる観点、及び本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電部が、銅又はニッケルを含む層と、錫とインジウムとの合金を含む合金層とを有することが好ましい。導電部を良好に溶融させる観点からは、上記銅又はニッケル層の外表面上に、上記錫とインジウムとの合金を含む合金層が配置されていることが好ましい。
- [0127] 本発明の効果をより一層効果的に発揮する観点からは、上記導電性粒子における上記導電部全体の融点は、好ましくは 200°C 以下、より好ましくは 160°C 以下、さらに好ましくは 155°C 以下、特に好ましくは 150°C 以下、最も好ましくは 140°C 以下である。上記導電性粒子における上記導電部全体の融点は、 25°C 以上であってもよく、 50°C 以上であってもよい。
- [0128] 上記導電部全体の融点は、以下の方法で測定することができる。
- [0129] 示差走査熱量計（DSC）を用いて昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて、導電性粒子 35mg を測定する。ピークが複数である場合には、最も融点の低いピークを導電部全体のピークとする。
- [0130] 導電性粒子の凝集をより一層抑制する観点からは、上記導電部は、金属塩を含むことが好ましい。上記金属塩としては、水酸化インジウム、酸化インジウム、酸化錫、塩化インジウム、塩化錫、硫酸インジウム、硫酸錫、及び硫酸銅等が挙げられる。上記金属塩は、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。
- [0131] 導電性粒子の凝集をより一層抑制する観点からは、上記金属塩は、水酸化インジウム、酸化インジウム、又は酸化錫を含むことが好ましく、水酸化インジウムを含むことがより好ましい。
- [0132] 上記導電部に含まれる金属塩の種類は、以下の方法によって、同定することができる。X線回折装置（理学電機社製「RINT2500VHF」）を用いて、導電部のX線回折スペクトルを測定し、 $0^{\circ}\sim 90^{\circ}$ に現れるスペクトルピークの形状を解析し、金属塩の種類を同定することができる。
- [0133] 上記導電性粒子 100 重量%中、上記金属塩の含有量は、好ましくは 0.002 重量%以上、より好ましくは 0.005 重量%以上、さらに好ましく

は0.01重量%以上であり、好ましくは10.00重量%以下、より好ましくは3.00重量%以下、さらに好ましくは0.50重量%以下である。上記金属塩の含有量が、上記下限以上であると、導電性粒子の凝集をより一層抑制することができる。上記金属塩の含有量が、上記上限以下であると、導電性粒子の体積抵抗率を低くすることができ、比較的低温で導電接続を行った場合にも、得られる接続構造体の導通信頼性を高めることができる。

[0134] 上記導電性粒子における上記導電部100重量%中、上記金属塩の含有量は、好ましくは0.005重量%以上、より好ましくは0.01重量%以上、さらに好ましくは0.03重量%以上であり、好ましくは20.00重量%以下、より好ましくは5.00重量%以下、さらに好ましくは1.00重量%以下である。上記金属塩の含有量が、上記下限以上であると、導電性粒子の凝集をより一層抑制することができる。上記金属塩の含有量が、上記上限以下であると、導電性粒子の体積抵抗率を低くすることができ、比較的低温で導電接続を行った場合にも、得られる接続構造体の導通信頼性を高めることができる。

[0135] 上記金属塩が水酸化インジウムを含む場合に、上記導電部中のインジウムの含有量100重量部に対して、上記導電部中の水酸化インジウムの含有量は、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.02重量部以上、さらに好ましくは0.05重量部以上であり、好ましくは10.00重量部以下、より好ましくは2.50重量部以下、さらに好ましくは2.00重量部以下である。上記導電部中の水酸化インジウムの含有量が、上記下限以上であると、導電性粒子の凝集をより一層抑制することができる。上記導電部中の水酸化インジウムの含有量が、上記上限以下であると、導電性粒子の体積抵抗率を低くすることができ、比較的低温で導電接続を行った場合にも、得られる接続構造体の導通信頼性を高めることができる。

[0136] 上記導電部において、上記金属塩は、均一に分布していてもよく、均一に分布していなくてもよい。導電性粒子の凝集をより一層抑制する観点からは、上記導電部の外表面から内側に向かって厚み1/2の領域(R2)におけ

る上記金属塩の平均含有量は、上記導電部の内表面から外側に向かって厚み1/2までの領域(R1)における上記金属塩の平均含有量よりも、多いことが好ましい。上記領域(R1)は、図5において、導電部3の破線L1よりも内側の領域である。上記領域(R2)は、図5において、導電部3の破線L1よりも外側の領域である。

[0137] 上記導電部全体における上記金属塩の含有量100重量%中、上記導電部の外表面から内側に向かって厚み1/2の領域(R2)における上記金属塩の平均含有量は、好ましくは50重量%を超え、より好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上であり、好ましくは99重量%以下、より好ましくは95重量%以下、さらに好ましくは92重量%以下である。上記導電部の外表面から内側に向かって厚み1/2の領域(R2)における上記金属塩の平均含有量が、上記下限以上又は上記下限を超えると、保管時の導電性粒子の凝集をより一層抑制することができ、かつ、得られる接続構造体の導通信頼性をより一層高めることができる。上記導電部の外表面から内側に向かって厚み1/2の領域(R2)における上記金属塩の平均含有量が、上記上限以下であると、導電性粒子の凝集をより一層抑制することができる。

[0138] 上記導電部の内表面から外側に向かって厚み1/2までの領域(R1)の100重量%中、上記金属塩の平均含有量は、好ましくは0.0001重量%以上、より好ましくは0.001重量%以上、さらに好ましくは0.005重量%以上であり、好ましくは5.0重量%以下、より好ましくは3.0重量%以下、さらに好ましくは1.0重量%以下である。上記領域(R1)100重量%中の上記金属塩の平均含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、得られる接続構造体の導通信頼性をより一層高めることができる。

[0139] 上記導電部の外表面から内側に向かって厚み1/2の領域(R2)の100重量%中、上記金属塩の平均含有量は、好ましくは0.02重量%以上、より好ましくは0.04重量%以上、さらに好ましくは0.07重量%以上

であり、好ましくは15.00重量%以下、より好ましくは5.0重量%以下、さらに好ましくは3.0重量%以下である。上記領域(R2)100重量%中の上記金属塩の平均含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、保管時の導電性粒子の凝集をより一層抑制することができる。

[0140] 上記領域(R1)及び上記領域(R2)における上記金属塩の平均含有量は、例えば、以下の方法で測定することができる。集束イオンビームを用いて、得られた導電性粒子の中心を通る薄膜切片(例えば、厚み100nm)を作製する。透過型電子顕微鏡FE-TEM(日本電子社製「JEM-2010FEF」)を用いて、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)により、導電部の厚み方向における上記金属塩の含有量を測定する。この結果から、上記領域(R1)及び上記領域(R2)における上記金属塩の平均含有量を求める。

[0141] 上記導電部の金属の酸化を防ぎ、上記導電部の表面の酸化被膜や異物を除去することにより、導通信頼性をより一層高める観点からは、上記導電部の外表面は、フラックスにより表面処理されていることが好ましい。上記フラックスは、特に限定されない。

[0142] 上記フラックスとしては、塩化亜鉛、塩化亜鉛と無機ハロゲン化物との混合物、塩化亜鉛と無機酸との混合物、溶融塩、リン酸、リン酸の誘導体、有機ハロゲン化物、ヒドラジン、アミン化合物、有機酸及び松脂等が挙げられる。上記フラックスは、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。

[0143] 上記溶融塩としては、塩化アンモニウム等が挙げられる。上記有機酸としては、乳酸、クエン酸、ステアリン酸、グルタミン酸及びグルタル酸等が挙げられる。上記松脂としては、活性化松脂及び非活性化松脂等が挙げられる。上記フラックスは、カルボキシル基を2個以上有する有機酸、又は松脂であることが好ましい。上記フラックスは、カルボキシル基を2個以上有する有機酸であってもよく、松脂であってもよい。カルボキシル基を2個以上有する有機酸、又は松脂の使用により、接続強度及び導通信頼性がより一層高

くなる。

- [0144] 上記カルボキシル基を2個以上有する有機酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、及びセバシン酸等が挙げられる。
- [0145] 上記アミン化合物としては、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ベンズヒドリルアミン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、フェニルイミダゾール、カルボキシベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、及びカルボキシベンゾトリアゾール等が挙げられる。
- [0146] 上記松脂はアビエチン酸を主成分とするロジン類である。上記ロジン類としては、アビエチン酸、及びアクリル変性ロジン等が挙げられる。フラックスはロジン類であることが好ましく、アビエチン酸であることがより好ましい。この好ましいフラックスの使用により、フラックス効果がより一層高くなる。
- [0147] 上記フラックスの活性温度（融点）は、好ましくは50℃以上、より好ましくは70℃以上、さらに好ましくは80℃以上であり、好ましくは200℃以下、より好ましくは190℃以下、より一層好ましくは160℃以下、さらに好ましくは150℃以下、さらに一層好ましくは140℃以下である。上記フラックスの活性温度（融点）が上記下限以上及び上記上限以下であると、フラックス効果がより一層高くなる。
- [0148] 上記フラックスの融点は、示差走査熱量測定（DSC）により求めることができる。示差走査熱量測定（DSC）装置としては、SII社製「EXSTAR DSC7020」等が挙げられる。
- [0149] また、上記フラックスの沸点は200℃以下であることが好ましい。
- [0150] 上記フラックスは、加熱によりカチオンを放出するフラックスであることが好ましい。加熱によりカチオンを放出するフラックスの使用により、接続強度及び導通信頼性がより一層高くなる。
- [0151] 上記加熱によりカチオンを放出するフラックスとしては、上記熱カチオン開始剤（熱カチオン硬化剤）が挙げられる。

[0152] フラックス効果をより一層高める観点からは、上記フラックスは、酸化合物と塩基化合物との塩であることが好ましい。

[0153] 上記酸化合物は、カルボキシル基を有する有機化合物であることが好ましい。上記酸化合物としては、脂肪族系カルボン酸であるマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、クエン酸、リンゴ酸、環状脂肪族カルボン酸であるシクロヘキシルカルボン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸、芳香族カルボン酸であるイソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、及びエチレンジアミン四酢酸等が挙げられる。接続強度をより一層効果的に高める観点、及び導通信頼性をより一層効果的に高める観点からは、上記酸化合物は、グルタル酸、シクロヘキシルカルボン酸、又はアジピン酸であることが好ましい。

[0154] 上記塩基化合物は、アミノ基を有する有機化合物であることが好ましい。上記塩基化合物としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ベンズヒドリルアミン、2-メチルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、4-tert-ブチルベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N-エチルベンジルアミン、N-フェニルベンジルアミン、N-tert-ブチルベンジルアミン、N-イソプロピルベンジルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、イミダゾール化合物、及びトリアゾール化合物が挙げられる。接続強度をより一層効果的に高める観点、及び導通信頼性をより一層効果的に高める観点からは、上記塩基化合物は、ベンジルアミンであることが好ましい。

[0155] 上記基材粒子の全表面積100%中、上記導電部の面積（導電部による被覆率）は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。上記導電部による被覆率の上限は、特に限定されない。上記導電部による被覆率は100%であってもよく、100%以下であってもよく、99%以下であってもよい。上記導電部による被覆率が、上記下限以上であると、電極間を電氣的に接続した場合に、導通信頼性をより一層効果的に高めることができ

る。

[0156] 上記導電部の厚みは、好ましくは0.005 μm 以上、より好ましくは0.01 μm 以上、さらに好ましくは0.05 μm 以上であり、好ましくは10 μm 以下、より好ましくは1 μm 以下、さらに好ましくは0.5 μm 以下である。上記導電部の厚みが、上記下限以上及び上記上限以下であると、導通信頼性をより一層効果的に高め、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十分に変形させることができる。なお、上記導電部の厚みは、上記導電性粒子1個当たりの平均厚みである。

[0157] 上記導電部が複数の層により形成されている場合に、導電部の最外層の厚みは、好ましくは0.001 μm 以上、より好ましくは0.01 μm 以上であり、好ましくは0.5 μm 以下、より好ましくは0.3 μm 以下である。上記導電部の最外層の厚みが、上記下限以上及び上記上限以下であると、導電部の最外層が均一になり、耐腐食性が十分に高くなり、かつ電極間の接続抵抗を十分に低くすることができる。なお、上記導電部の最外層の厚みは、上記導電性粒子1個当たりの平均厚みである。

[0158] 上記導電部の厚み及び導電部の最外層の厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、導電性粒子の断面を観察することにより測定できる。

[0159] 上記基材粒子の表面上に導電部を形成する方法は、特に限定されない。上記導電部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、物理的な衝突による方法、メカノケミカル反応による方法、物理的蒸着又は物理的吸着による方法、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。上記導電部を形成する方法は、無電解めっき、電気めっき又は物理的な衝突による方法であることが好ましい。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。また、上記物理的な衝突による方法では、例えば、シーターコンポーザ（徳寿工作所社製）等が用いられる。

[0160] <絶縁性粒子>

本発明に係る導電性粒子は、上記導電性粒子の表面上に複数の絶縁性粒子を備えていることが好ましい。この場合、上記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防止できる。具体的には、複数の導電性粒子同士が接触したときに、複数の電極間に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つの電極で導電性粒子を加圧することにより、導電性粒子と電極との間の絶縁性粒子を容易に排除できる。さらに、導電部の外表面に複数の突起を有する導電性粒子である場合には、導電性粒子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。

[0161] 上記絶縁性粒子は、重合性化合物の重合体であることが好ましい。上記重合性化合物は、特に限定されない。上記重合性化合物としては、上述した樹脂粒子の材料等が挙げられる。導電性粒子と絶縁性粒子との密着性を良好にし、絶縁信頼性をより一層高める観点からは、上記絶縁性粒子は、樹脂粒子であることが好ましい。

[0162] 上記導電部の表面上に上記絶縁性粒子を配置する方法としては、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。電極間を電氣的に接続した場合に、絶縁信頼性及び導通信頼性をより一層効果的に高める観点からは、上記導電部の表面上に上記絶縁性粒子を配置する方法は、物理的方法であることが好ましい。

[0163] 上記絶縁性粒子の粒子径は、上記導電性粒子の粒子径及び上記導電性粒子の用途等によって適宜選択できる。上記絶縁性粒子の粒子径は、好ましくは10nm以上、より好ましくは100nm以上、さらに好ましくは200nm以上、特に好ましくは300nm以上であり、好ましくは4000nm以下、より好ましくは2000nm以下、さらに好ましくは1500nm以下

、特に好ましくは1000nm以下である。上記絶縁性粒子の粒子径が、上記下限以上であると、上記導電性粒子がバインダー樹脂中に分散されたときに、複数の上記導電性粒子同士が接触し難くなる。上記絶縁性粒子の粒子径が、上記上限以下であると、電極間の接続の際に、電極と導電性粒子との間の絶縁性粒子を排除するために、圧力を高くしすぎる必要がなくなり、高温に加熱する必要もなくなる。

[0164] 上記絶縁性粒子の粒子径は、平均粒子径であることが好ましく、該平均粒子径は数平均粒子径を示す。上記絶縁性粒子の粒子径は粒度分布測定装置等を用いて求められる。上記絶縁性粒子の粒子径は、任意の絶縁性粒子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や、レーザー回折式粒度分布測定を行うことにより求めることが好ましい。上記導電性粒子において、上記絶縁性粒子の粒子径を測定する場合には、例えば、以下のようにして測定できる。

[0165] 導電性粒子を含有量が30重量%となるように、Kulzer社製「テクノビット4000」に添加し、分散させて、導電性粒子を含む検査用埋め込み樹脂を作製する。上記検査用埋め込み樹脂中の分散した導電性粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「IM4000」）を用いて、導電性粒子の断面を切り出す。そして、電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、画像倍率5万倍に設定し、50個の導電性粒子を無作為に選択し、各導電性粒子の絶縁性粒子を観察する。各導電性粒子における絶縁性粒子の円相当径を粒子径として計測し、それらを算術平均して絶縁性粒子の粒子径とする。

[0166] 本発明に係る導電性粒子では、粒子径の異なる2種以上の絶縁性粒子を併用してもよい。粒子径の異なる2種以上の絶縁性粒子を併用することにより、粒子径の大きい絶縁性粒子により被覆された隙間に、粒子径の小さい絶縁性粒子が入り込み、導電性粒子の表面上に絶縁性粒子をより一層効率的に配置することができる。

[0167] 上記絶縁性粒子の粒子径の変動係数（CV値）は、20%以下であること

が好ましい。上記絶縁性粒子の粒子径の変動係数が、上記上限以下であると、得られる導電性粒子における絶縁性粒子の厚みがより一層均一となり、導電接続の際に均一に圧力をより一層容易に付与することができ、電極間の接続抵抗をより一層低くすることができる。上記絶縁性粒子の粒子径の変動係数（CV値）の下限は、特に限定されない。上記絶縁性粒子の粒子径の変動係数（CV値）は、0%以上であってもよく、1%以上であってもよい。

[0168] 上記変動係数（CV値）は、以下のようにして測定できる。

[0169] $CV \text{ 値} (\%) = (\rho / D_n) \times 100$

ρ : 絶縁性粒子の粒子径の標準偏差

D_n : 絶縁性粒子の粒子径の平均値

[0170] 上記絶縁性粒子の形状は、特に限定されない。上記絶縁性粒子の形状は、球状であってもよく、球形状以外の形状であってもよく、扁平状等の形状であってもよい。

[0171] 絶縁信頼性を良好にする観点からは、上記導電部の全表面積100%中、上記絶縁性粒子により被覆されている部分の面積（絶縁性粒子による被覆率）は、好ましくは30%以上、より好ましくは35%以上であり、好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下である。

[0172] 上記絶縁性粒子による被覆率は、例えば、以下の方法で測定することができる。電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、画像倍率5万倍に設定し、20個の導電性粒子を無作為に選択し、それぞれの導電性粒子の表面を観察する。得られた導電性粒子において、絶縁性粒子により被覆されている部分の表面積の粒子全体の投影面積に対する百分率を計測し、それを算術平均して絶縁性粒子による被覆率とする。

[0173] また、上記絶縁性粒子による被覆率は、SEMに付随するEDX等のマッピング分析によっても測定が可能である。

[0174] 上記絶縁性粒子による被覆率を制御する方法は、特に限定されない。上記絶縁性粒子による被覆率は、例えば、無機粒子の基材粒子に対する添加量、及び混合時間等によって、制御することができる。

[0175] (導電性粒子の製造方法)

本発明に係る導電性粒子の製造方法は、上述した導電性粒子の製造方法である。本発明に係る導電性粒子の製造方法は、上記基材粒子の表面上に、無電解めっきにより、上記導電部を形成する工程を備える。

[0176] 上記導電部中に上記金属塩を容易に含有させる方法としては、以下の方法等が挙げられる。上記無電解めっきにおいて、めっき液に金属塩を大量に添加する方法。上記無電解めっきにおいて、めっき液中に金属塩を溶解させた後、強酸又は強塩基を大量に添加して金属塩を析出させ、導電部に取り込む方法。上記無電解めっきにおいて、金属塩が不溶な溶媒を用いてめっきを行い、反応中に金属塩を添加し導電部に取り込む方法。

[0177] (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。上記導電性粒子は、バインダー樹脂中に分散されて用いられることが好ましい。上記導電性粒子は、バインダー樹脂中に分散されて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。上記導電材料は、電極間の電氣的な接続に用いられることが好ましい。上記導電材料は回路接続用導電材料であることが好ましい。

[0178] 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。上記バインダー樹脂は、熱可塑性成分（熱可塑性化合物）又は硬化性成分を含むことが好ましく、硬化性成分を含むことがより好ましい。上記硬化性成分としては、光硬化性成分及び熱硬化性成分が挙げられる。上記光硬化性成分は、光硬化性化合物及び光重合開始剤を含むことが好ましい。上記熱硬化性成分は、熱硬化性化合物及び熱硬化剤を含むことが好ましい。

[0179] 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。

[0180] 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。

[0181] 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、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もよい。

[0182] 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、以下の方法等が挙げられる。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。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。

[0183] 上記導電材料の25℃での粘度 (η_{25}) は、好ましくは30 Pa·s以上、より好ましくは50 Pa·s以上であり、好ましくは400 Pa·s以

下、より好ましくは $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。上記導電材料の 25°C での粘度が、上記下限以上及び上記上限以下であると、電極間の絶縁信頼性をより一層効果的に高めることができ、電極間の導通信頼性をより一層効果的に高めることができる。上記粘度 (η_{25}) は、配合成分の種類及び配合量により適宜調整することができる。

[0184] 上記粘度 (η_{25}) は、例えば、E型粘度計（東機産業社製「TVE22L」）等を用いて、 25°C 及び 5 rpm の条件で測定することができる。

[0185] 上記導電材料は、導電ペースト及び導電フィルム等として使用され得る。上記導電材料が、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。

[0186] 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、さらに好ましくは 50 重量%以上、特に好ましくは 70 重量%以上であり、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をより一層高めることができる。

[0187] 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%以上であり、好ましくは 80 重量%以下、より好ましくは 60 重量%以下、さらに好ましくは 40 重量%以下、特に好ましくは 20 重量%以下、最も好ましくは 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、導通信頼性及び絶縁信頼性をより一層高めることができる。

[0188] (接続構造体)

本発明に係る接続構造体は、第1の電極を表面に有する第1の接続対象部材と、第2の電極を表面に有する第2の接続対象部材と、上記第1の接続対

象部材と、上記第2の接続対象部材を接続している接続部とを備える。本発明に係る接続構造体では、上記接続部の材料が、上述した導電性粒子を含む。本発明に係る接続構造体では、上記第1の電極と上記第2の電極とが、上記導電性粒子により電氣的に接続されている。

[0189] 図6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断面図である。

[0190] 図6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の接続対象部材52及び第2の接続対象部材53を接続している接続部54とを備える。接続部54の材料は、導電性粒子1を含む。接続部54は、導電性粒子1を含む導電材料により形成されていてもよい。接続部54は、複数の導電性粒子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ことが好ましい。なお、図6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、導電性粒子21又は導電性粒子31を用いてもよい。

[0191] 第1の接続対象部材52は表面（上面）に、複数の第1の電極52aを有する。第2の接続対象部材53は表面（下面）に、複数の第2の電極53aを有する。第1の電極52aと第2の電極53aとが、1つ又は複数の導電性粒子1により電氣的に接続されている。従って、第1の接続対象部材52及び第2の接続対象部材53が導電性粒子1における導電部3により電氣的に接続されている。

[0192] 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。上記熱圧着の圧力は好ましくは40MPa以上、より好ましくは60MPa以上であり、好ましくは90MPa以下、より好ましくは70MPa以下である。上記熱圧着の加熱の温度は、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上であり、好ましくは140℃以下、より好ましくは120℃以下である。上記熱圧着の圧力及び温度が、上記下限以上及び上記

上限以下であると、上記導電性粒子が表面上に絶縁性粒子を備える場合に、導電接続時に導電性粒子の表面から上記絶縁性粒子が容易に脱離でき、電極間の導通信頼性をより一層高めることができる。

[0193] 上記積層体を加熱及び加圧する際に、上記導電性粒子と、上記第1の電極及び上記第2の電極との間に存在している上記絶縁性粒子を排除することができる。例えば、上記加熱及び加圧の際には、上記導電性粒子と、上記第1の電極及び上記第2の電極との間に存在している上記絶縁性粒子が、絶縁性粒子付き導電性粒子の表面から容易に脱離する。なお、上記加熱及び加圧の際には、絶縁性粒子付き導電性粒子の表面から一部の上記絶縁性粒子が脱離して、上記導電部の表面が部分的に露出することがある。上記導電部の表面が露出した部分が、上記第1の電極及び上記第2の電極に接触することにより、上記導電性粒子を介して第1の電極と第2の電極とを電気的に接続することができる。

[0194] 上記第1の接続対象部材及び第2の接続対象部材は、特に限定されない。上記第1の接続対象部材及び第2の接続対象部材としては、具体的には、半導体チップ、半導体パッケージ、LEDチップ、LEDパッケージ、コンデンサ及びダイオード等の電子部品、並びに樹脂フィルム、プリント基板、フレキシブルプリント基板、フレキシブルフラットケーブル、リジッドフレキシブル基板、ガラスエポキシ基板及びガラス基板等の回路基板等の電子部品等が挙げられる。上記第1の接続対象部材及び第2の接続対象部材は、電子部品であることが好ましい。

[0195] 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、銀電極、SUS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、銀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、銀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。上記金属酸化物層の材料としては、3価の金属元素がドーピングされた酸化インジウム及び3価の金属元素がドーピング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。

[0196] 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。

[0197] (実施例1)

(1) 導電性粒子の作製

粒子径が $20.0\ \mu\text{m}$ であるジビニルベンゼン共重合体樹脂粒子（基材粒子A、積水化学工業社製「マイクロパールSP-220」）を用意した。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、上記基材粒子A 10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、分散液Aを得た。

[0198] また、ニッケルめっき液として、硫酸ニッケル $0.14\ \text{mol/L}$ 、ジメチルアミンボラン $0.46\ \text{mol/L}$ 及びクエン酸ナトリウム $0.2\ \text{mol/L}$ を含むニッケルめっき液(1) ($\text{pH}8.5$)を用意した。

[0199] 分散液Aを 70°C にて攪拌しながら、ニッケルめっき液(1)を分散液Aに、滴下速度 $30\ \text{mL/分}$ の条件で10分間滴下した。続いて、滴下速度 $10\ \text{mL/分}$ の条件で40分間滴下し、その後、滴下速度 $4\ \text{mL/分}$ の条件で80分間滴下することで、めっき膜中に取り込まれるボロンの含有量を制御しながら、無電解ニッケル-ボロン合金めっきを行った。その後、上記分散液をろ過することにより、粒子を取り出し、水洗し、乾燥させて、基材粒子Aの表面上に第1の導電部（ニッケル層、厚み $200\ \text{nm}$ ）が配置された粒

子Aを得た。

[0200] 得られた粒子A 10重量部を、超音波処理機により、イオン交換水500重量部に分散させて、懸濁液Bを得た。硫酸錫15g/L、硫酸インジウム34g/L、エチレンジアミン四酢酸70g/L、グルコン酸ナトリウム30g/L、及びホスフィン酸1.5g/Lを含む錫・インジウムめっき液(1)(水酸化ナトリウムにてpH8.5に調整)を用意した。また、水素化ホウ素ナトリウム5g/Lを含む還元液A(水酸化ナトリウムにてpH10.0に調整)を用意した。

[0201] 得られた懸濁液Bを55℃で攪拌しながら、上記錫・インジウムめっき液(1)を懸濁液Bに徐々に添加した後、還元液Aにより還元させることで無電解錫・インジウムめっきを行い、第2の導電部を形成した。上記第1の導電部の表面上に第2の導電部(錫・インジウム層、厚み15nm)が配置された粒子Bを得た。

[0202] 得られた粒子B 10重量部を、超音波処理機により、イオン交換水500重量部に分散させて、懸濁液Cを得た。硫酸錫10g/L、硫酸インジウム40g/L、エチレンジアミン四酢酸70g/L、グルコン酸ナトリウム30g/L、及びホスフィン酸1.5g/Lを含む錫・インジウムめっき液(2)(水酸化ナトリウムにてpH8.5に調整)を用意した。また、水素化ホウ素ナトリウム2.5g/Lを含む還元液B(水酸化ナトリウムにてpH10.0に調整)を用意した。さらにpH調整剤Aとして、水酸化ナトリウム(10g/L)水溶液を用意した。

[0203] 得られた懸濁液Cを60℃で攪拌しながら、上記錫・インジウムめっき液(2)を懸濁液Cに徐々に添加した後、pH調整剤Aを1.0g/分で加えながら、還元液Bにより還元させることで無電解錫・インジウムめっきを行うことで、第3の導電部を形成した。

[0204] その後、上記懸濁液Cをろ過することにより、粒子を取り出し、水洗し、乾燥させて、基材粒子Aの表面上に第1の導電部(ニッケル層)、第2の導電部(錫・インジウム層)、及び第3の導電部(錫・インジウム・水酸化イ

ンジウム層、厚み25nm)が配置された導電性粒子を得た。

[0205] (2) 導電材料の作製

以下の材料を混合して、混合物を得た。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。アクリルゴム(重量平均分子量約80万)40重量部。メチルエチルケトン200重量部。マイクロカプセル型硬化剤(旭化成イーマテリアルズ社製「HX3941HP」)50重量部。シランカップリング剤(東レダウコーニングシリコン社製「SH6040」)2重量部。この混合物に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、導電材料を得た。

[0206] 得られた導電材料を、片面が離型処理された厚さ50 μ mのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムに塗布し、70 $^{\circ}$ Cの熱風で5分間乾燥し、異方性導電フィルム(導電材料)を作製した。得られた異方性導電フィルムの厚さは50 μ mであった。

[0207] (3) 接続構造体の作製

L/Sが200 μ m/200 μ mのAu電極パターン(電極(Au回路):Cu上にNi/Au薄膜)を上面に有するポリイミド基板(フレキシブルプリント基板)を用意した。また、L/Sが200 μ m/200 μ mのAu電極パターン(電極(Auバンプ):Cu上にNi/Au薄膜)を下面に有するプリント基板を用意した。上記ポリイミド基板の上面に、得られた異方性導電フィルムを80 $^{\circ}$ C、0.98MPa(10kgf/cm²)で貼り付けた後、セパレータを剥離した。その後、プリント基板のAuバンプとポリイミド基板のAu回路との位置合わせを行った。次いで、半導体チップの上面に加圧加熱ヘッドを載せ、圧着面積から算出される2MPaの低圧力を付与しつつ、異方性導電材料層を140 $^{\circ}$ Cで硬化させ、接続構造体を得た。

[0208] (実施例2, 5, 10~12)

第3の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液(2)を、硫酸錫10g/L、硫酸インジウム40g/L、エチレンジアミン四酢酸65g/L、グルコン酸ナトリウム40g/L、及びホスフィン酸2.5g

／Lを含む錫・インジウムめっき液（2 a）に変更した。また、還元液Bを、水素化ホウ素ナトリウム1.5 g／L（水酸化ナトリウムにてpH10.0に調整）を含む還元液Baに変更し、pH調整剤Aを水酸化ナトリウム（5 g／L）に変更した。実施例2, 5, 10～12の間では、錫・インジウムめっき液（2 a）の滴下時間および還元液Baの滴下速度を変更した。このようにして、導電部の構成を下記の表1～3のよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0209] （実施例3, 6, 8, 9, 23, 24）

第3の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液（2）を、硫酸錫10 g／L、硫酸インジウム40 g／L、エチレンジアミン四酢酸50 g／L、グルコン酸ナトリウム20 g／L、及びホスフィン酸1.5 g／Lを含む錫・インジウムめっき液（2 b）に変更した。また、還元液Bを、水素化ホウ素ナトリウム2.5 g／L（水酸化ナトリウムにてpH10.5に調整）を含む還元液Bbに変更し、pH調整剤Aを水酸化ナトリウム（12.5 g／L）に変更した。実施例3, 6, 8, 9, 23, 24の間では、錫・インジウムめっき液（2 b）の滴下時間および還元液Bbの滴下速度を変更した。このようにして、導電部の構成を下記の表1, 2, 6のよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0210] （実施例4, 13, 14）

第3の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液（2）を、硫酸錫10 g／L、硫酸インジウム40 g／L、エチレンジアミン四酢酸65 g／L、グルコン酸ナトリウム50 g／L、及びホスフィン酸2.5 g／Lを含む錫・インジウムめっき液（2 c）に変更した。また、還元液Bを、水素化ホウ素ナトリウム1.0 g／L（水酸化ナトリウムにてpH10.0に調整）を含む還元液Bcに変更し、pH調整剤Aを水酸化ナトリウム（2.5 g／L）に変更した。実施例4, 13, 14の間では、錫・インジウムめっき液（2 c）の滴下時間および還元液Bcの滴下速度を変更した。こ

のようにして、導電部の構成を下記の表 1, 3 のよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0211] (実施例 7)

第 3 の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液 (2) を、硫酸錫 10 g/L、硫酸インジウム 40 g/L、エチレンジアミン四酢酸 70 g/L、グルコン酸ナトリウム 20 g/L、及びホスフィン酸 1.5 g/L を含む錫・インジウムめっき液に変更した。また、還元液 B を、水素化ホウ素ナトリウム 2.5 g/L (水酸化ナトリウムにて pH 11.0 に調整) を含む還元液に変更し、pH 調整剤 A を水酸化ナトリウム (12.5 g/L) に変更した。このようにして、導電部の構成を下記の表 2 のよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0212] (実施例 15)

第 2 の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液 (1) を、硫酸錫 20 g/L、硫酸インジウム 25 g/L、エチレンジアミン四酢酸 70 g/L、グルコン酸ナトリウム 30 g/L、及びホスフィン酸 1.5 g/L を含む錫・インジウムめっき液に変更した。また、還元剤 A を、水素化ホウ素ナトリウム 5 g/L を含む還元液 (水酸化ナトリウムにて pH 10.5 に調整) に変更し、pH 調整剤として水酸化ナトリウム (12.5 g/L) を用いて、第 2 の導電部を形成した。このようにして、導電部の構成を下記の表 3 のよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0213] (実施例 16~19)

基材粒子 A を、基材粒子 B (積水化学工業社製「マイクロパール SP-203」)、基材粒子 C (積水化学工業社製「マイクロパール SP-205」)、基材粒子 D (積水化学工業社製「マイクロパール SP-210」)、及び基材粒子 E (積水化学工業社製「マイクロパール SP-250」) のそれぞれに変更した。また、導電部の構成を下記の表 4 のように変更したこと以外は、実

実施例 1 と同様にして、導電性粒子、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0214] (実施例 20)

第3の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液(2)を、硫酸錫10g/L、硫酸インジウム40g/L、エチレンジアミン四酢酸70g/L、グルコン酸ナトリウム30g/L、ホスフィン酸1.5g/L、及び酸化錫粉末0.1g/L(平均粒子径100nm)を含む錫・インジウムめっき液に変更した。このようにして、導電部の構成を下記の表4のよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0215] (実施例 21)

第2の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液(1)を、硫酸錫15g/L、硫酸インジウム34g/L、エチレンジアミン四酢酸70g/L、グルコン酸ナトリウム30g/L、ホスフィン酸1.5g/L、及び酸化インジウム粉末0.05g/L(平均粒子径100nm)を含む錫・インジウムめっき液に変更した。また、第3の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液(2)を、硫酸錫10g/L、硫酸インジウム40g/L、エチレンジアミン四酢酸70g/L、グルコン酸ナトリウム30g/L、ホスフィン酸1.5g/L、及び酸化インジウム粉末0.05g/L(平均粒子径100nm)を含む錫・インジウムめっき液に変更した。このようにして、導電部の構成を下記の表5のよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0216] (実施例 22)

第3の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液(2)を、硫酸錫10g/L、硫酸インジウム40g/L、エチレンジアミン四酢酸70g/L、グルコン酸ナトリウム30g/L、ホスフィン酸1.5g/L、及び酸化インジウム粉末0.1g/L(平均粒子径100nm)を含む錫・インジウムめっき液に変更した。このようにして、導電部の構成を下記の

表5のよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0217] (比較例1)

第3の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液(2)を、硫酸錫10g/L、硫酸インジウム40g/L、エチレンジアミン四酢酸70g/L、グルコン酸ナトリウム60g/L、及びホスフィン酸3.0g/Lを含む錫・インジウムめっき液に変更した。また、還元液Bを、水素化ホウ素ナトリウム2.5g/L(水酸化ナトリウムにてpH10.0に調整)を含む還元液に変更し、pH調整剤Aを水酸化ナトリウム(1.0g/L)に変更した。このようにして、導電部の構成を下記の表7のよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0218] (比較例2)

基材粒子Aに、実施例1と同様に無電解ニッケル-ボロン合金めっきを行い、基材粒子Aの表面上に第1の導電部(ニッケル層、厚み200nm)が配置された粒子Aを得た。得られた粒子Aに、無電解錫・インジウムめっきを行い、第2の導電部を形成した。上記第1の導電部の表面上に第2の導電部(錫・インジウム層、厚み160nm)が配置された粒子Dを得た。

[0219] 得られた粒子D10重量部を、超音波処理機により、イオン交換水500重量部に分散させて、懸濁液Dを得た。硫酸錫10g/L、硫酸インジウム40g/L、エチレンジアミン四酢酸70g/L、グルコン酸ナトリウム30g/L、及びホスフィン酸1.5g/Lを含む錫・インジウムめっき液(2)(水酸化ナトリウムにてpH8.5に調整)を用意した。また、水素化ホウ素ナトリウム5g/Lを含む還元液A(水酸化ナトリウムにてpH10.0に調整)を用意した。

[0220] 得られた懸濁液Dを60℃で攪拌しながら、上記錫・インジウムめっき液(2)を懸濁液Dに徐々に添加した後、還元液Aにより還元させることで無電解錫・インジウムめっきを行うことで、第3の導電部を形成した。

[0221] その後、上記懸濁液Dをろ過することにより、粒子を取り出し、水洗し、乾燥させて、基材粒子Aの表面上に第1の導電部（ニッケル層）、第2の導電部（錫・インジウム層）、及び第3の導電部（錫・インジウム、厚み163nm）が配置された粒子Eを得た。得られた粒子Eを大気環境下で120℃30秒間加熱して、第3の導電部の外表面に薄膜酸化物（水酸化インジウム）が形成された導電性粒子を得た。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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0222] （比較例3）

第3の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液（2）を、硫酸錫10g/L、硫酸インジウム40g/L、エチレンジアミン四酢酸40g/L、グルコン酸ナトリウム10g/L、及びホスフィン酸1.5g/Lを含む錫・インジウムめっき液に変更した。また、還元液Bを水素化ホウ素ナトリウム3.0g/L（水酸化ナトリウムにてpH10.5に調整）となるよう変更し、pH調整剤Aを水酸化ナトリウム（20.0g/L）と変更し、導電部の構成を表7となるよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0223] （比較例4～7）

第3の導電部を形成する工程において、錫・インジウムめっき液（2）を、硫酸錫10g/L、硫酸インジウム40g/L、エチレンジアミン四酢酸70g/L、グルコン酸ナトリウム30g/L、ホスフィン酸1.5g/L、及び下記の表8に示す各金属塩粉末0.1g/L（平均粒子径100nm）を含む錫・インジウムめっき液に変更した。このようにして、導電部の構成を下記の表8のよう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、導電材料、及び接続構造体を得た。

[0224] （比較例8）

導電性粒子として、基材粒子を有さないはんだ粒子（Indium Corporation製「Sn₄₈In₅₂-Type5」、粒子径20μm）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、導電材料、及び接続構造体を得

た。

[0225] (評価)

(1) 導電部全体における金属塩の含有量100重量%中、領域(R2)における金属塩の平均含有量

集束イオンビームを用いて、得られた導電性粒子の中心を通る薄膜切片を作製した。電界放射型透過電子顕微鏡(日本電子社製「JEM-2010FEF」)を用いて、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)により、導電部の厚み方向における金属塩の含有量を測定した。この結果から、導電部全体における金属塩の含有量、及び、導電部の外表面から内側に向かって厚み1/2の領域(R2)(外表面側の厚み50%の領域)における金属塩の平均含有量を求めた。なお、導電部における金属塩以外の含有物は、錫、インジウム、ニッケル、リン、又はボロンであった。また、上記の測定により、導電部の厚み方向における、金属塩の含有量の分布結果が得られた。この結果から、導電部全体における金属塩の含有量100重量%中、領域(R2)における金属塩の平均含有量を得た。また、導電部に含まれる金属塩の種類は、X線回折装置(理学電機社製「RINT2500VHF」)を用いて同定した。

[0226] (2) X線回折スペクトル

得られた導電性粒子について、X線回折装置(理学電機社製「RINT2500VHF」)を用いて、導電部のX線回折スペクトルを測定し、20.5°以上23.5°以下の領域と、32.5°以上34°以下の領域とにおけるピークの有無を観察した。上述した方法で、20.5°以上23.5°以下の領域に存在するピークの面積の、32.5°以上34°以下の領域に存在するピークの面積に対する比P(20.5°以上23.5°以下の領域に存在するピークの面積/32.5°以上34°以下の領域に存在するピークの面積)を得た。X線回折スペクトルの測定条件は、45kV、50mAでスキャンレート4.0deg/分、スキャンステップ0.02deg、測定範囲を2θで5.0degから60.0degとした。

[0227] (3) 導電性粒子の凝集抑制性

ガラス容器を3個用意し、各ガラス容器に得られた導電性粒子10gを充填し、卓上振とう機を用いて、60Hz及び振幅0.8mmの条件でそれぞれ15分、30分、又は90分攪拌した。

[0228] 以下の材料を混合した組成物を3個用意した。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。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。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。シランカップリング剤（東レダウコーニングシリコン社製「SH6040」）2重量部。得られた組成物に、攪拌した導電性粒子を含有量が3重量%となるようにそれぞれ添加し、分散させて、導電材料を得た。得られた導電材料を、シート状に成型して、厚み100 μ mの異方性導電フィルム（異方性導電材料）を作製した。

[0229] 得られた異方性導電フィルムを、25 $^{\circ}$ Cで72時間保管した。保管後に、光学顕微鏡を用いて、異方性導電フィルムの任意の5cm \times 10cmの範囲を観察して、長径100 μ m以上の凝集した導電性粒子（凝集体）の個数を計測した。導電性粒子の凝集抑制性を、以下の基準で判定した。

[0230] [導電性粒子の凝集抑制性の判定基準]

○○○：凝集体が2個以下

○○：凝集体が3個以上9個以下

○：凝集体が10個以上19個以下

×：凝集体が20個以上

[0231] (4) 導通信頼性

(4-1) 導電性粒子の体積抵抗率

得られた導電性粒子の体積抵抗率を、三菱化学社製「粉体抵抗率測定システム」を用いて測定した。導電性粒子の体積抵抗率を、以下の基準で判定した。

[0232] [導電性粒子の体積抵抗率の判定基準]

○○○：0.0008Ω・cm未満

○○：0.0008Ω・cm以上0.0015Ω・cm未満

○：0.0015Ω・cm以上0.003Ω・cm未満

×：0.003Ω・cm以上

[0233] (4-2) 接続構造体の接続抵抗（上下の電極間）

得られた20個の接続構造体について、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、平均値を接続構造体の接続抵抗の値とした。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。接続構造体の接続抵抗を以下の基準で判定した。

[0234] [接続構造体の接続抵抗の判定基準]

○○○：接続抵抗が、0.35Ω未満

○○：接続抵抗が、0.35Ω以上0.41Ω未満

○：接続抵抗が、0.41Ω以上0.55Ω未満

×：接続抵抗が、0.55Ω以上又は測定不可

[0235] 導電性粒子の構成及び結果を下記の表1～8に示す。

[0236] [表1]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5		
導電部	錫	導電部100重量%中の含有量	重量%	7.4	13.6	23.8	28.6	28.6	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	2.6	5.4	10.3	15.1	15.1	
	インジウム	導電部100重量%中の含有量	重量%	6.8	15.9	25.4	29.3	29.3	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	2.4	6.3	11	15.5	15.5	
	金属塩	種類	—	水酸化インジウム	水酸化インジウム	水酸化インジウム	水酸化インジウム	水酸化インジウム	
		導電部100重量%中の含有量	重量%	0.065	0.122	0.457	0.005	0.039	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	0.023	0.048	0.198	0.002	0.020	
	厚み	nm	240	296	352	523	523		
導電性粒子		基材粒子の粒子径	μm	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
		導電性粒子100重量%中、錫及びインジウムの合計の含有量	重量%	5.0	11.7	21.5	30.6	30.6	
		導電部全体における金属塩の含有量100重量%中、領域(R2)における金属塩の平均含有量	重量%	92	85	86	95	86	
	X線回折スペクトル		2θ: 5°以上23.5°以下の領域	—	有	有	有	有	有
			32.5°以上34°以下の領域	—	有	有	有	有	有
			比P	—	0.0080	0.0064	0.0150	0.00013	0.0011
評価		導電性粒子の凝集抑制性	—	○○	○○	○○	○	○○	
	導通信頼性	導電性粒子の体積抵抗率	—	○	○○	○○	○○○	○○○	
		接続構造体の接続抵抗	—	○	○○	○○	○○○	○○○	

[0237] [表2]

				実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
導電部	錫	導電部100重量%中の含有量	重量%	28.6	28.6	32.8	39.6	18.4
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	15.1	15.1	19.7	28.4	10.1
	インジウム	導電部100重量%中の含有量	重量%	29.3	29.3	35.4	40.9	42.6
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	15.5	15.5	21.3	29.3	23.3
	金属塩	種類	—	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム
		導電部100重量%中の含有量	重量%	0.352	6.329	0.425	0.393	0.056
	導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	0.186	3.348	0.256	0.281	0.031	
	厚み	nm	523	523	709	1200	566	
導電性 粒子	基材粒子の粒子径		μm	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	導電性粒子100重量%中、 錫及びインジウムの合計の含有量		重量%	30.8	33.9	41.3	58.0	33.4
	導電部全体における金属塩の含有量100重量%中、 領域(R2)における金属塩の平均含有量		重量%	88	82	86	85	90
	X線回折スペクトル	20.5°以上23.5°以下の領域	—	有	有	有	有	有
		32.5°以上34°以下の領域	—	有	有	有	有	有
		比P	—	0.0100	0.1800	0.0100	0.0080	0.0011
評価	導電性粒子の凝集抑制性		—	〇〇〇	〇〇〇	〇〇	〇〇〇	〇〇
	導通信頼性	導電性粒子の体積抵抗率	—	〇〇	〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇
		接続構造体の接続抵抗	—	〇〇	〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇

[0238] [表3]

				実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
導電部	錫	導電部100重量%中の含有量	重量%	44.7	34.3	44.7	23.5	28.6
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	28.2	18.9	28.2	15.3	15.1
	インジウム	導電部100重量%中の含有量	重量%	27.1	27.4	27.1	50.8	29.3
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	17.1	15.1	17.1	33.1	15.5
	金属塩	種類	—	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム
		導電部100重量%中の含有量	重量%	0.039	0.030	0.004	0.006	0.039
	導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	0.025	0.016	0.002	0.004	0.020	
	厚み	nm	804	576	804	684	523	
導電性 粒子	基材粒子の粒子径		μm	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	導電性粒子100重量%中、 錫及びインジウムの合計の含有量		重量%	45.3	34.0	45.3	48.4	30.6
	導電部全体における金属塩の含有量100重量%中、 領域(R2)における金属塩の平均含有量		重量%	92	91	93	92	54
	X線回折スペクトル	20.5°以上23.5°以下の領域	—	有	有	有	有	有
		32.5°以上34°以下の領域	—	有	有	有	有	有
		比P	—	0.0012	0.0009	0.00011	0.0001	0.0011
評価	導電性粒子の凝集抑制性		—	〇〇	〇〇	〇	〇	〇
	導通信頼性	導電性粒子の体積抵抗率	—	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇
		接続構造体の接続抵抗	—	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇

[0239]

[表4]

				実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	
導電部	錫	導電部100重量%中の含有量	重量%	13.6	19.3	22.2	39.6	28.6	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	5.4	8.3	10.3	28.4	15.1	
	インジウム	導電部100重量%中の含有量	重量%	15.9	19.3	23.7	40.9	29.3	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	6.3	8.3	11	29.3	15.5	
	金属塩	種類	—	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム	酸化錫	
		導電部100重量%中の含有量	重量%	0.191	0.069	0.034	0.491	0.038	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	0.076	0.030	0.016	0.352	0.020	
厚み			nm	296	345	398	1200	523	
導電性 粒子	基材粒子の粒子径		μm	3.0	5.0	10.0	50.0	20.0	
	導電性粒子100重量%中、 錫及びインジウムの合計の含有量		重量%	11.8	16.6	21.3	58.1	30.6	
	導電部全体における金属塩の含有量100重量%中、 領域(R2)における金属塩の平均含有量		重量%	85	89	90	88	85	
	X線回折スペクトル	20.5°以上23.5°以下の領域		—	有	有	有	有	有
		32.5°以上34°以下の領域		—	有	有	有	有	有
		比P		—	0.0100	0.0030	0.0012	0.0100	0.0011
評価	導電性粒子の凝集抑制性		—	〇〇〇	〇〇	〇〇	〇〇〇	〇〇	
	導通信頼性	導電性粒子の体積抵抗率	—	〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇	〇〇〇	
		接続構造体の接続抵抗	—	〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	

[0240] [表5]

				実施例 21	実施例 22	
導電部	錫	導電部100重量%中の含有量	重量%	28.6	28.6	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	15.1	15.1	
	インジウム	導電部100重量%中の含有量	重量%	29.3	29.3	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	15.5	15.5	
	金属塩	種類	—	酸化 インジウム	酸化 インジウム	
		導電部100重量%中の含有量	重量%	0.039	0.039	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	0.020	0.020	
厚み			nm	523	523	
導電性 粒子	基材粒子の粒子径		μm	20.0	20.0	
	導電性粒子100重量%中、 錫及びインジウムの合計の含有量		重量%	30.6	30.6	
	導電部全体における金属塩の含有量100重量%中、 領域(R2)における金属塩の平均含有量		重量%	31	85	
	X線回折スペクトル	20.5°以上23.5°以下の領域		—	有	有
		32.5°以上34°以下の領域		—	有	有
		比P		—	0.0011	0.0011
評価	導電性粒子の凝集抑制性		—	〇	〇〇	
	導通信頼性	導電性粒子の体積抵抗率	—	〇〇〇	〇〇〇	
		接続構造体の接続抵抗	—	〇〇〇	〇〇〇	

[0241] [表6]

				実施例 23	実施例 24
導電部	錫	導電部100重量%中の含有量	重量%	35.6	38.9
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	22.8	28.0
	インジウム	導電部100重量%中の含有量	重量%	33.6	34.7
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	21.5	25.0
	金属塩	種類	—	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム
		導電部100重量%中の含有量	重量%	0.405	0.215
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	0.274	0.155
厚み		nm	861.3	1260	
導電性 粒子	基材粒子の粒子径		μm	20.0	20.0
	導電性粒子100重量%中、 錫及びインジウムの合計の含有量		重量%	44.6	53.0
	導電部全体における金属塩の含有量100重量%中、 領域(R2)における金属塩の平均含有量		重量%	85	88
	X線回折スペクトル	20.5° 以上23.5° 以下の領域	—	有	有
		32.5° 以上34° 以下の領域	—	有	有
比P		—	0.0090	0.0050	
評価	導電性粒子の凝集抑制性		—	〇〇〇	〇〇〇
	導通信頼性	導電性粒子の体積抵抗率	—	〇〇〇	〇〇〇
		接続構造体の接続抵抗	—	〇〇〇	〇〇〇

[0242]

[表7]

				比較例 1	比較例 2	比較例 3	
導電部	錫	導電部100重量%中の含有量	重量%	28.6	28.6	28.6	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	15.1	15.1	15.1	
	インジウム	導電部100重量%中の含有量	重量%	29.3	29.3	29.3	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	15.5	15.5	15.5	
	金属塩	種類		—	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム	水酸化 インジウム
		導電部100重量%中の含有量	重量%	0.00004	0.00035	8.802	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	0.00002	0.00019	4.650	
厚み		nm	523	523	523		
導電性 粒子	基材粒子の粒子径		μm	20.0	20.0	20.0	
	導電性粒子100重量%中、 錫及びインジウムの合計の含有量		重量%	30.6	30.6	35.3	
	導電部全体における金属塩の含有量100重量%中、 領域(R2)における金属塩の平均含有量		重量%	98	100	80	
	X線回折スペクトル	20.5°以上23.5°以下の領域	—	有	有	有	
		32.5°以上34°以下の領域	—	有	有	有	
比P		—	0.000001	0.00001	0.25		
評価	導電性粒子の凝集抑制性		—	×	×	○○○	
	導通信頼性	導電性粒子の体積抵抗率	—	○○○	○○○	×	
		接続構造体の接続抵抗	—	○○○	○○○	×	

[0243] [表8]

				比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	
導電部	錫	導電部100重量%中の含有量	重量%	28.6	28.6	28.6	28.6	48	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	15.1	15.1	15.1	15.1	48	
	インジウム	導電部100重量%中の含有量	重量%	29.3	29.3	29.3	29.3	52	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	15.5	15.5	15.5	15.5	52	
	金属塩	種類		—	酸化亜鉛	水酸化 ニッケル	塩化銀	硫化鉄	水酸化 インジウム
		導電部100重量%中の含有量	重量%	0.293	0.293	0.293	0.293	0.01	
		導電性粒子100重量%中の含有量	重量%	0.155	0.155	0.155	0.155	0.01	
厚み		nm	523	523	523	523	20000		
導電性 粒子	基材粒子の粒子径		μm	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
	導電性粒子100重量%中、 錫及びインジウムの合計の含有量		重量%	30.6	30.6	30.6	30.6	100	
	導電部全体における金属塩の含有量100重量%中、 領域(R2)における金属塩の平均含有量		重量%	85	85	85	85	100	
	X線回折スペクトル	20.5°以上23.5°以下の領域	—	無	無	無	無	有	
		32.5°以上34°以下の領域	—	有	有	有	有	有	
比P		—	—	—	—	—	0.012		
評価	導電性粒子の凝集抑制性		—	○○○	○○○	○○○	○○○	×	
	導通信頼性	導電性粒子の体積抵抗率	—	○	○	○	○	○○○	
		接続構造体の接続抵抗	—	×	×	×	×	×	

[0244] なお、はんだ粒子を用いた比較例8では、はんだ粒子全体が溶融して潰れることにより、複数の上下の電極間において接続不良が発生し、接続抵抗を

測定することができなかった。

[0245] なお、図7は、実施例7で得られた導電性粒子における導電部のX線回折スペクトル(32.5°以上34°以下におけるピーク強度の最大値で規格化したスペクトル)である。図7のX線回折スペクトルにおいて、20.5°以上23.5°以下の領域に存在するピークは、金属塩(水酸化インジウム)に帰属し、32.5°以上34°以下の領域に存在するピークは、錫・インジウム層に帰属した。

符号の説明

[0246] 1, 11, 21, 31…導電性粒子
2…基材粒子
3, 13, 23, 33…導電部
13A…第1の導電部
13B…第2の導電部
23a, 33a…突起
34…芯物質
51…接続構造体
52…第1の接続対象部材
52a…第1の電極
53…第2の接続対象部材
53a…第2の電極
54…接続部

請求の範囲

- [請求項1] 基材粒子と、前記基材粒子の表面上に配置された導電部とを有する導電性粒子であり、
前記導電部が、錫及びインジウムを含み、
前記導電部のX線回折スペクトルを測定したときに、 20.5° 以上 23.5° 以下の領域と、 32.5° 以上 34° 以下の領域とに、ピークが存在し、
 20.5° 以上 23.5° 以下の領域に存在するピークの面積の、 32.5° 以上 34° 以下の領域に存在するピークの面積に対する比Pが、 0.0001 以上 0.2 以下である、導電性粒子。
- [請求項2] 前記導電性粒子100重量%中、錫及びインジウムの合計の含有量が、5重量%以上である、請求項1に記載の導電性粒子。
- [請求項3] 前記比Pが、 0.001 以上 0.2 以下である、請求項1又は2に記載の導電性粒子。
- [請求項4] 前記比Pが、 0.01 以上 0.2 以下である、請求項3に記載の導電性粒子。
- [請求項5] 前記比Pが、 0.005 以上 0.01 以下である、請求項3に記載の導電性粒子。
- [請求項6] 前記導電性粒子の粒子径が、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性粒子。
- [請求項7] 前記導電部の外表面に複数の突起を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の導電性粒子。
- [請求項8] 前記導電部が、金属塩を含み、
前記導電部全体における前記金属塩の含有量100重量%中、前記導電部の外表面から内側に向かって厚み $1/2$ の領域における前記金属塩の平均含有量が、50重量%を超える、請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性粒子。
- [請求項9] 前記導電部が、金属塩を含み、

前記金属塩が、水酸化インジウムを含む、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子。

[請求項10] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子の製造方法であって、

前記基材粒子の表面上に、無電解めっきにより、前記導電部を形成する工程を備える、導電性粒子の製造方法。

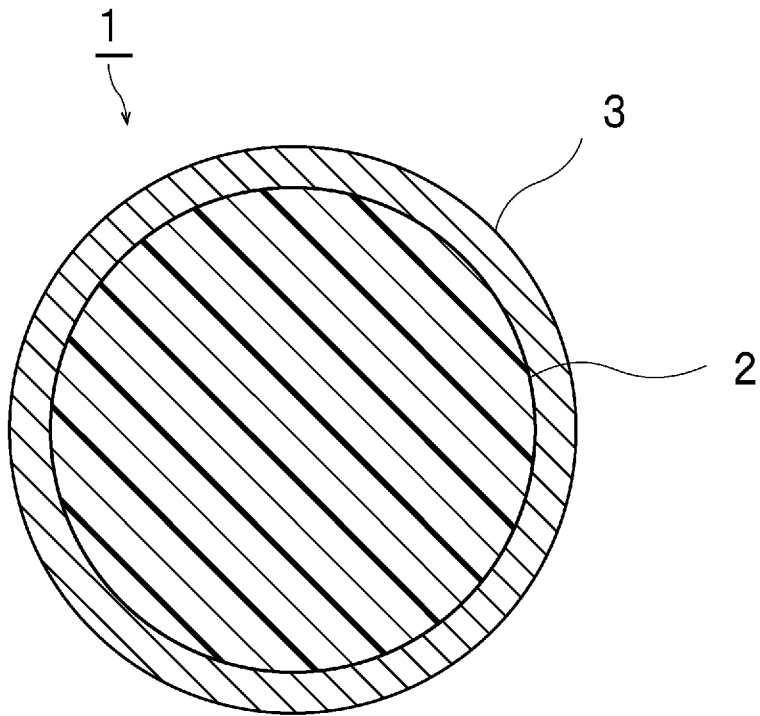
[請求項11] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む、導電材料。

[請求項12] 第 1 の電極を表面に有する第 1 の接続対象部材と、
第 2 の電極を表面に有する第 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 の接続対象部材を接続している接続部とを備え、

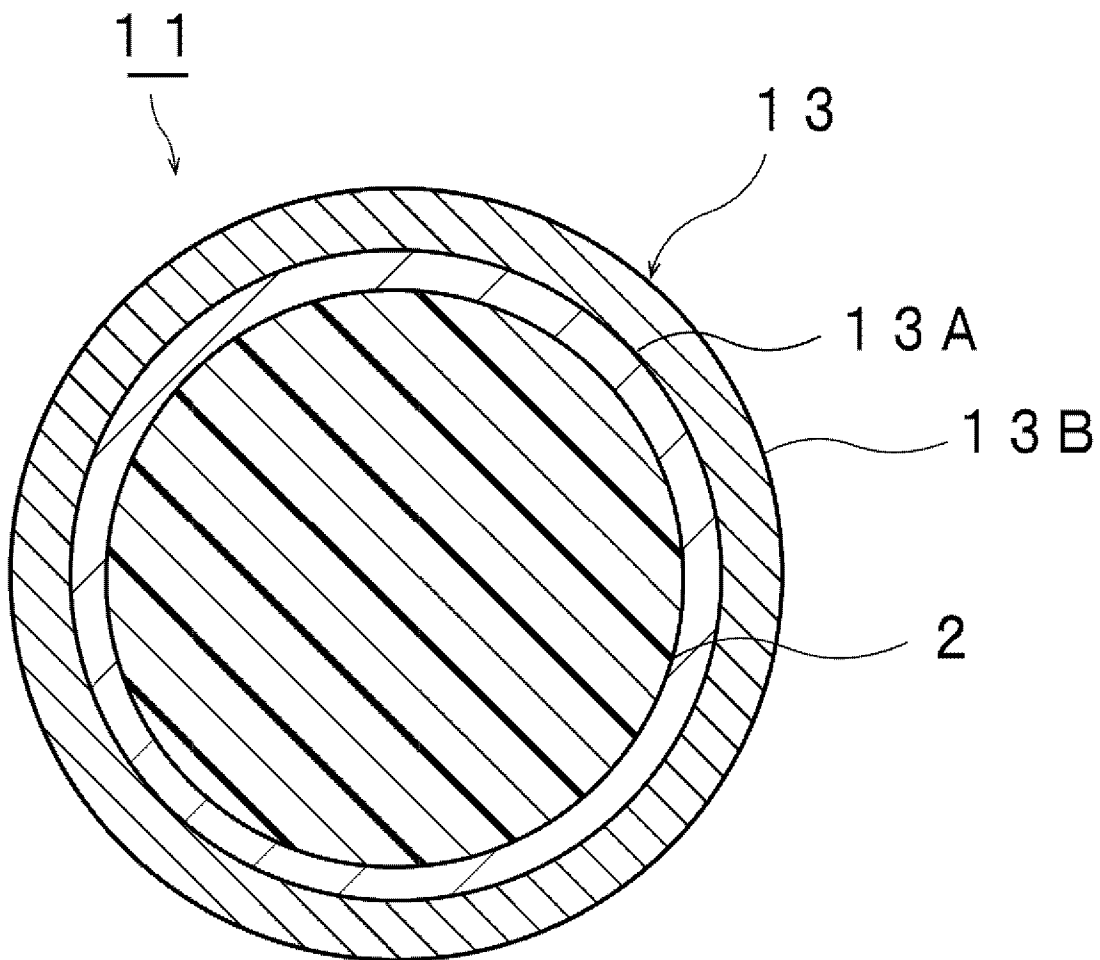
前記接続部の材料が、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子を含み、

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極とが、前記導電性粒子により電氣的に接続されている、接続構造体。

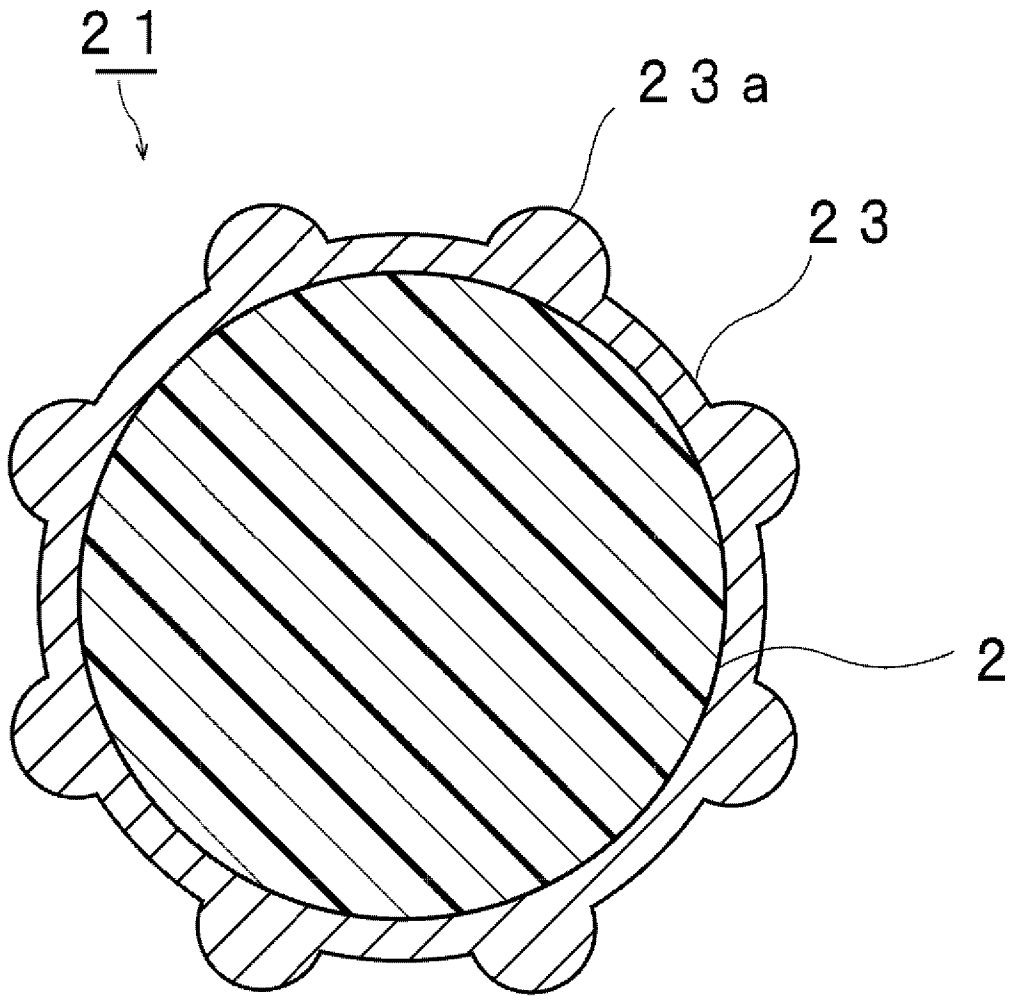
[図1]



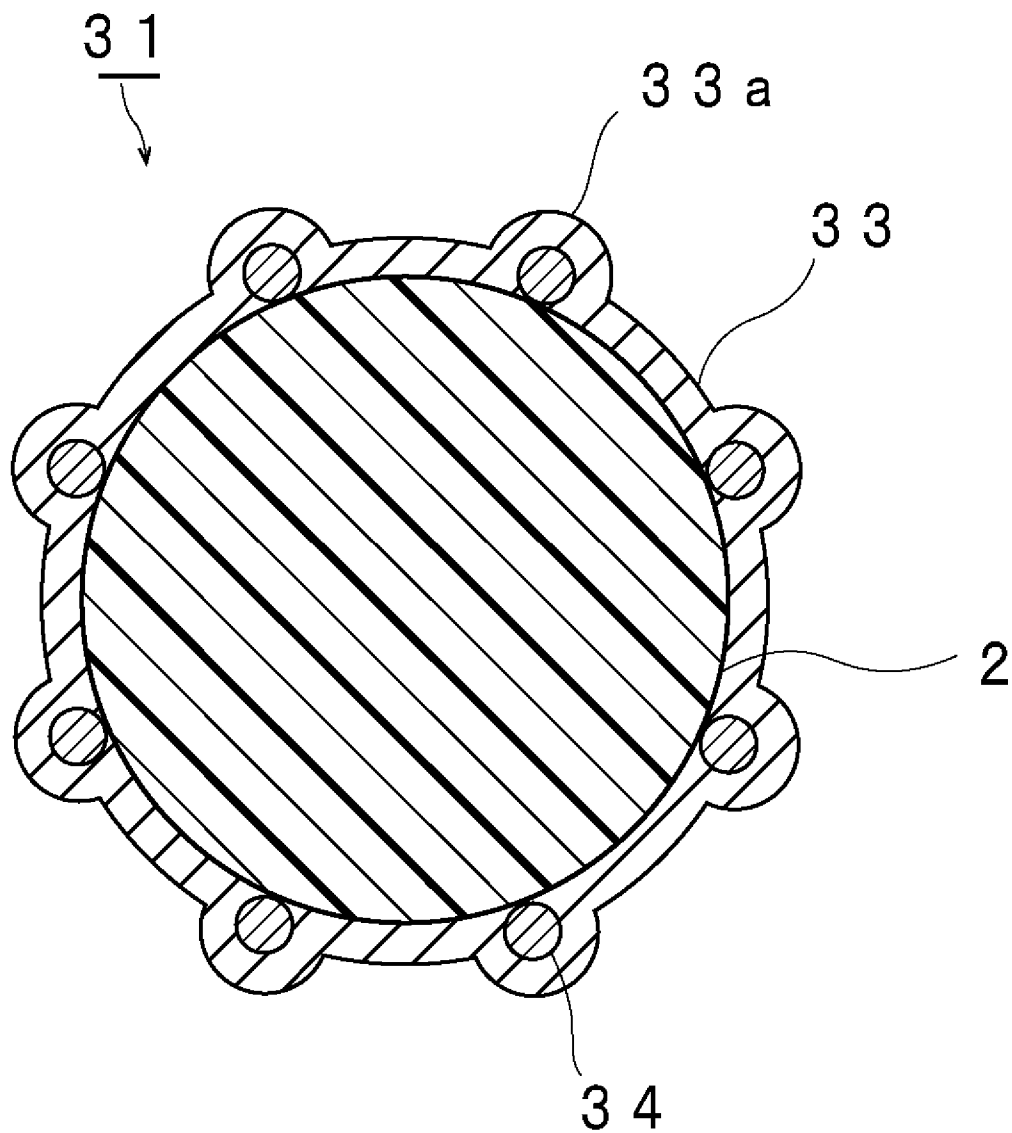
[図2]



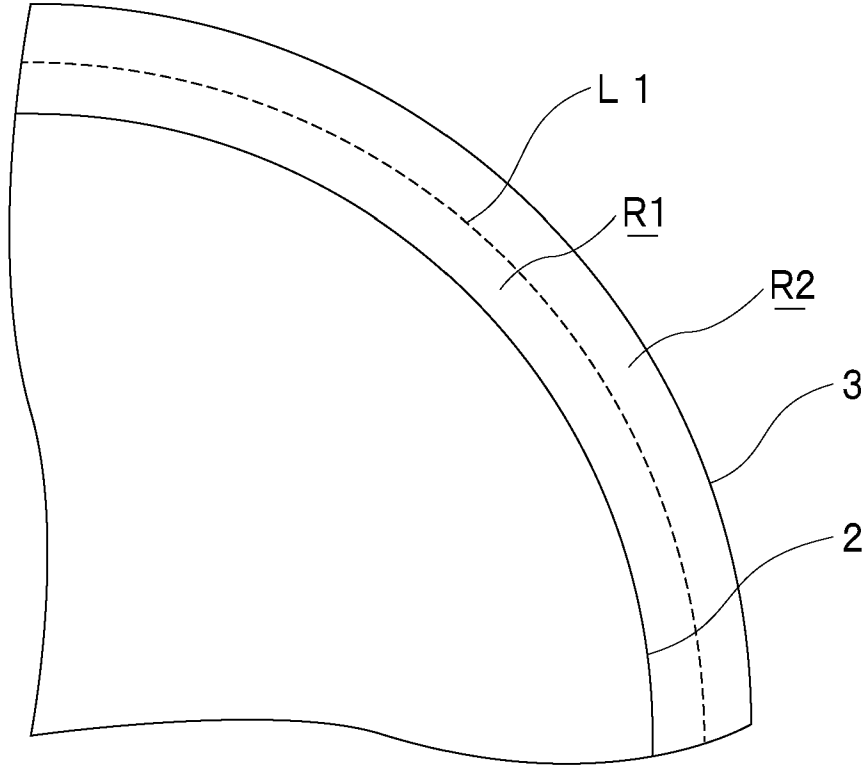
[図3]



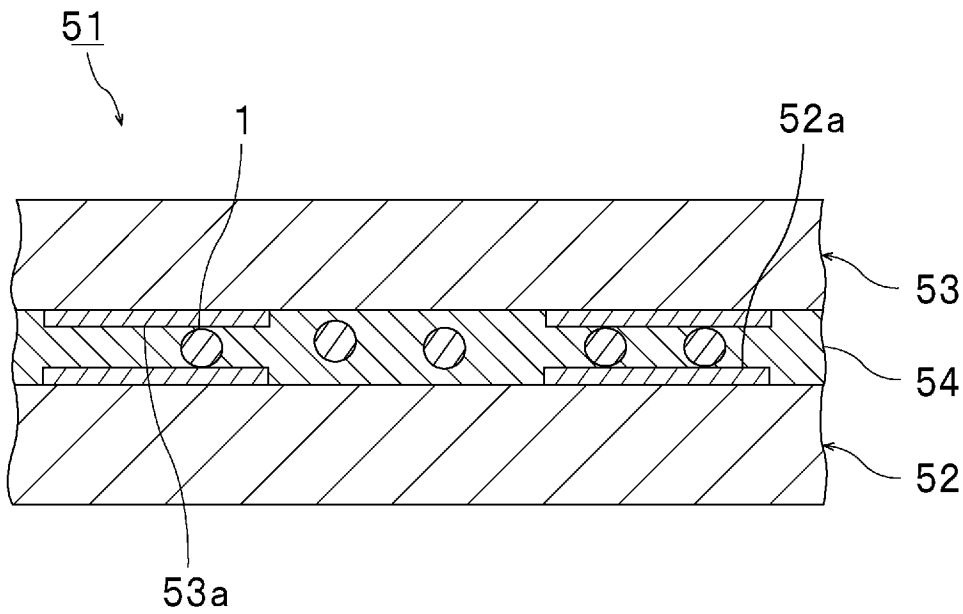
[図4]



[図5]

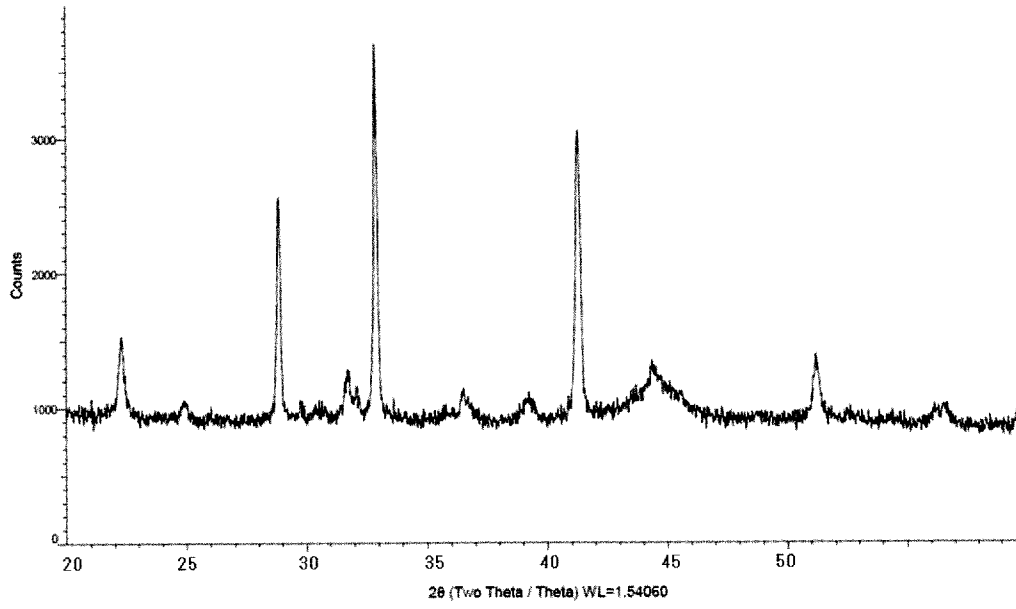


[図6]



[7]

(Two Theta / Theta)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/029840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01B 5/00</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/00</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/22</i> (2006.01)i; <i>H01B 5/16</i> (2006.01)i; <i>H01B 13/00</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/60</i> (2006.01)i; <i>H01R 11/01</i> (2006.01)i FI: H01B5/00 C; H01B1/00 G; H01B1/22 D; H01B5/00 G; H01B5/16; H01B13/00 501P; H01L21/60 311Q; H01R11/01 501A; H01R11/01 501E		
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; H01B1/00; H01B1/22; H01B5/16; H01B13/00; H01L21/60; H01R11/01		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
A	WO 2017/138521 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 August 2017 (2017-08-17) paragraphs [0037], [0052], [0067], [0069], [0093], [0101], [0105], [0145]-[0151], [0162], [0192], fig. 1	1-12
A	WO 2007/026783 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 08 March 2007 (2007-03-08) paragraphs [0022], [0177], [0180], [0182]-[0183], fig. 1	1-12
A	JP 2012-245484 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 13 December 2012 (2012-12-13) paragraph [0012]	1-12
A	JP 2020-202327 A (FUJIFILM CORPORATION) 17 December 2020 (2020-12-17) paragraph [0053]	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 07 October 2024		Date of mailing of the international search report 15 October 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/029840

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/138521	A1	17 August 2017	CN 107851482 A JP 6386163 B2	
WO	2007/026783	A1	08 March 2007	US 2010/0170696 A1 paragraphs [0043], [0301], [0305], [0307]-[0308], fig. 1 CN 101258263 A	
JP	2012-245484	A	13 December 2012	(Family: none)	
JP	2020-202327	A	17 December 2020	(Family: none)	
JP	2007-218795	A	30 August 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 5/00(2006.01)i; H01B 1/00(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H01B 5/16(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; H01L 21/60(2006.01)i; H01R 11/01(2006.01)i FI: H01B5/00 C; H01B1/00 G; H01B1/22 D; H01B5/00 G; H01B5/16; H01B13/00 501P; H01L21/60 311Q; H01R11/01 501A; H01R11/01 501E		
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（IPC）） H01B5/00; H01B1/00; H01B1/22; H01B5/16; H01B13/00; H01L21/60; 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	WO 2017/138521 A1（積水化学工業株式会社）17.08.2017（2017-08-17） 段落[0037], [0052], [0067], [0069], [0093], [0101], [0105], [0145]- [0151], [0162], [0192], 図1	1-12
A	WO 2007/026783 A1（出光興産株式会社）08.03.2007（2007-03-08） 段落[0022], [0177], [0180], [0182]-[0183], 図1	1-12
A	JP 2012-245484 A（旭化成ケミカルズ株式会社）13.12.2012（2012-12-13） 段落[0012]	1-12
A	JP 2020-202327 A（富士フイルム株式会社）17.12.2020（2020-12-17） 段落[0053]	1-12
A	JP 2007-218795 A（株式会社豊田中央研究所）30.08.2007（2007-08-30） 段落[0029]	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵 触するものではなく、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 07.10.2024	国際調査報告の発送日 15.10.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小林 秀和 5G 3449 電話番号 03-3581-1101 内線 3524	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/029840

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/138521	A1	17.08.2017	CN	107851482	A	
				JP	6386163	B2	
WO	2007/026783	A1	08.03.2007	US	2010/0170696	A1	
				段落[0043], [0301], [0305], [0307]-[0308], 図 1			
				CN	101258263	A	
JP	2012-245484	A	13.12.2012	(ファミリーなし)			
JP	2020-202327	A	17.12.2020	(ファミリーなし)			
JP	2007-218795	A	30.08.2007	(ファミリーなし)			