

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-8083
(P2022-8083A)

(43)公開日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード(参考)	
H 0 1 B	5/00 (2006.01)	H 0 1 B	5/00	C	5 F 0 4 4
H 0 1 B	1/00 (2006.01)	H 0 1 B	5/00	G	5 G 3 0 1
H 0 1 B	1/22 (2006.01)	H 0 1 B	1/00	C	5 G 3 0 7
H 0 1 L	21/60 (2006.01)	H 0 1 B	1/00	G	
		H 0 1 B	1/22	A	
		審査請求	未請求	請求項の数	10
				O L	(全32頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-81138(P2021-81138)	(71)出願人	000230593
(22)出願日	令和3年5月12日(2021.5.12)		日本化学工業株式会社
(31)優先権主張番号	特願2020-88182(P2020-88182)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(32)優先日	令和2年5月20日(2020.5.20)	(74)代理人	110002170
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		特許業務法人翔和国際特許事務所
(31)優先権主張番号	特願2020-118298(P2020-118298)	(72)発明者	高橋 哲
(32)優先日	令和2年7月9日(2020.7.9)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	田杉 直也
(31)優先権主張番号	特願2020-179013(P2020-179013)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日
(32)優先日	令和2年10月26日(2020.10.26)	(72)発明者	成橋 智真
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日
(31)優先権主張番号	特願2021-6521(P2021-6521)	Fターム(参考)	5F044 LL09 RR17
	最終頁に続く		最終頁に続く

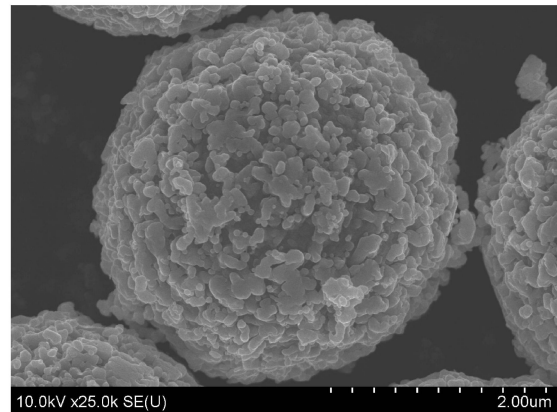
(54)【発明の名称】 導電性粒子、それを用いた導電性材料及び接続構造体

(57)【要約】

【課題】優れた保存安定性、優れた耐腐食性及び低い接続抵抗を兼ね備えた導電性粒子を提供すること。

【解決手段】芯材粒子の表面に導電層としてのニッケルめっき層が形成されてなる導電性粒子において、走査型オージェ電子分光分析装置により測定した、前記導電層の表面から深さ方向5nm以内におけるニッケルとリンの合計に対する炭素のモル比(C/(Ni+P))、又はニッケルとホウ素の合計に対する炭素のモル比(C/(Ni+B))が0.0002以上1.65以下であり、ニッケルとリンの合計に対する酸素のモル比(O/(Ni+P))、又はニッケルとホウ素の合計に対する酸素のモル比(O/(Ni+B))が0.0001以上1.8以下であり、且つ、ニッケルに対するリンのモル比(P/Ni)、又はニッケルに対するホウ素のモル比(B/Ni)が0.003以上0.7以下である導電性粒子である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芯材粒子の表面に導電層としてのニッケルめっき層が形成されてなる導電性粒子において、

走査型オージェ電子分光分析装置により測定した、前記導電層の表面から深さ方向 5 nm 以内におけるニッケルとリンの合計に対する炭素のモル比 ($C / (Ni + P)$)、又はニッケルとホウ素の合計に対する炭素のモル比 ($C / (Ni + B)$) が 0.0002 以上 1.65 以下であり、ニッケルとリンの合計に対する酸素のモル比 ($O / (Ni + P)$)、又はニッケルとホウ素の合計に対する酸素のモル比 ($O / (Ni + B)$) が 0.0001 以上 2.0 以下であり、且つ、ニッケルに対するリンのモル比 (P / Ni)、又はニッケルに対するホウ素のモル比 (B / Ni) が 0.003 以上 0.7 以下である導電性粒子。

10

【請求項 2】

芯材粒子の表面に導電層としてのニッケルめっき層が形成されてなる導電性粒子において、

飛行時間型二次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS) により測定した、前記導電層の表面から深さ方向 1 nm 以内における Ni^+ の正イオンのカウント強度に対する CH_4N^+ の正イオンのカウント強度 (CH_4N^+ / Ni^+) が 0.1 以下であるか、 Ni^- の負イオンのカウント強度に対する $C_2H_3O_2^-$ の負イオンのカウント強度 ($C_2H_3O_2^- / Ni^-$) が 10.0 以下であるか、 Ni^- の負イオンのカウント強度に対する PO_2^- の負イオンのカウント強度 (PO_2^- / Ni^-) が 10.0 以下であるか、又は Ni^- の負イオンのカウント強度に対する $B_2O_4H_3^-$ 及び $B_3O_6H_4^-$ の負イオンのカウント強度 ($(B_2O_4H_3^- + B_3O_6H_4^-) / Ni^-$) が 10.0 以下である導電性粒子。

20

【請求項 3】

前記導電層の厚みが 5 nm 以上 2000 nm 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】

平均粒子径が 0.1 μm 以上 50 μm 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子。

【請求項 5】

前記導電層の外表面に突起を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子。

30

【請求項 6】

前記導電層の外表面が平滑である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 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性材料。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の導電性材料を介して被接続部材同士が接続されている接続構造体。

【請求項 9】

芯材粒子の表面に導電層を有する導電性粒子を、1000 Pa 以下の真空下、温度 200 ~ 600 で加熱する工程を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子の製造方法。

40

【請求項 10】

前記芯材粒子の表面に無電解めっき法で前記導電層を形成して得られた導電性粒子を加熱する請求項 9 に記載の導電性粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性粒子、それを含む導電性材料及びそれを使用した接続構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

50

異方性導電フィルムや異方性導電ペーストといった異方性導電材料の導電性材料として用いられる導電性粒子としては、一般に芯材粒子の表面に金属からなる導電層を形成したものが知られており、この導電層により電極や配線間の電氣的な接続を行っている。

【0003】

この導電性粒子の導電層としては、無電解めっき法によるニッケルめっき皮膜がしばしば用いられているが、目的とする特性を発現させるために、様々な工夫がなされている。その一例として特許文献1には、保存安定性に優れた導電性粒子を得るために、ラジカル重合性化合物、酸性化合物及び水を含む処理液で導電性粒子の表面を処理することが記載されており、これにより、導電性粒子の表面に均一な樹脂皮膜を作製して導電層の活性を抑えることが記載されている。また特許文献2には、導電性粒子の表面の少なくとも一部を被覆する有機金属錯体を備える導電性粒子により、保存安定性などに優れた被覆導電性粒子を提供することが記載されている。

10

【0004】

また、優れた保存安定性を有する導電性粒子を得るためには、導電層が高い耐腐食性を有することも必要である。このような技術として、例えば特許文献3では、導電層の表面にリン含有疎水性基を導入した導電性粒子が記載されている。これにより導電層の酸化を抑制することができ、耐腐食性を向上させることができるとされている。また特許文献4には、ニッケルとリンとタングステンを含む導電層において、導電層の厚み内側の領域にリン、外側の領域にタングステンを特定範囲の量で含有させた導電性粒子が記載されている。これにより酸の存在下に晒されても腐食が進みにくいことが報告されている。これらの特許文献では、導電層を改質することで耐腐食性の付与を試みている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-77335号公報

【特許文献2】特開2017-134902号公報

【特許文献3】特開2010-278026号公報

【特許文献4】特開2015-110834号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

一般的に導電性粒子の保存安定性は、金属の酸化などの導電層表面の劣化を抑えることにより達成できることから、前記特許文献1ないし特許文献4のような方法により導電層表面及びその近傍を保護することが行われているが、異方性導電フィルムや異方性導電ペーストといった異方性導電材料としたときに、導電層表面が保護されていることに起因して接続抵抗が増してしまうことが問題となっていた。

したがって本発明の目的は、優れた保存安定性、優れた耐腐食性及び低い接続抵抗を兼ね備えた導電性粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、ニッケルめっき層からなる導電層の表層に存在する特定元素が、ニッケルとリン又はホウ素の合計量に対して一定の割合で存在すると、保存安定性及び耐腐食性に優れたことを見出し、本発明を完成した。

40

【0008】

すなわち本発明は、芯材粒子の表面に導電層としてのニッケルめっき層が形成されてなる導電性粒子において、走査型オージェ電子分光分析装置により測定した、前記導電層の表面から深さ方向5nm以内におけるニッケルとリンの合計に対する炭素のモル比($C/(Ni+P)$)、又はニッケルとホウ素の合計に対する炭素のモル比($C/(Ni+B)$)が0.0002以上1.65以下であり、ニッケルとリンの合計に対する酸素のモル比($O/(Ni+P)$)、又はニッケルとホウ素の合計に対する酸素のモル比($O/(Ni+$

50

B)) が 0.0001 以上 2.0 以下であり、且つ、ニッケルに対するリンのモル比 (P/Ni)、又はニッケルに対するホウ素のモル比 (B/Ni) が 0.003 以上 0.7 以下である導電性粒子を提供するものである。

【0009】

また本発明は、芯材粒子の表面に導電層としてのニッケルめっき層が形成されてなる導電性粒子において、飛行時間型二次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS) により測定した、前記導電層の表面から深さ方向 1 nm 以内における Ni^+ の正イオンのカウント強度に対する CH_4N^+ の正イオンのカウント強度 (CH_4N^+/Ni^+) が 0.1 以下であるか、 Ni^- の負イオンのカウント強度に対する $C_2H_3O_2^-$ の負イオンのカウント強度 ($C_2H_3O_2^-/Ni^-$) が 10.0 以下であるか、 Ni^- の負イオンのカウント強度に対する PO_2^- の負イオンのカウント強度 (PO_2^-/Ni^-) が 10.0 以下であるか、又は Ni^- の負イオンのカウント強度に対する $B_2O_4H_3^-$ 及び $B_3O_6H_4^-$ の負イオンのカウント強度 ($(B_2O_4H_3^- + B_3O_6H_4^-)/Ni^-$) が 10.0 以下である導電性粒子を提供するものである。

10

【0010】

また本発明は、芯材粒子の表面に導電層を形成して得られた導電性粒子を、1000 Pa 以下の真空下、温度 200 ~ 600 で加熱する工程を有する導電性粒子の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、優れた保存安定性、優れた耐腐食性及び低い接続抵抗を兼ね備えた導電性粒子を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は実施例1で得られた導電性粒子のSEM画像である。

【図2】図2は実施例4で得られた導電性粒子のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の導電性粒子は、芯材粒子の表面に導電層としてのニッケルめっき層が形成されたものであり、導電層の表面から 5 nm 以内におけるニッケルとリンの合計に対する炭素のモル比 ($C/(Ni+P)$)、又はニッケルとホウ素の合計に対する炭素のモル比 ($C/(Ni+B)$) が 0.0002 以上 1.65 以下、好ましくは 0.0005 以上 1.55 以下であり、ニッケルとリンの合計に対する酸素のモル比 ($O/(Ni+P)$)、又はニッケルとホウ素の合計に対する酸素のモル比 ($O/(Ni+B)$) が 0.0001 以上 2.0 以下、好ましくは 0.0003 以上 1.8 以下であり、且つ、ニッケルに対するリンのモル比 (P/Ni)、又はニッケルに対するホウ素のモル比 (B/Ni) が 0.003 以上 0.7 以下、好ましくは 0.005 以上 0.5 である。

30

【0014】

本発明において、前記の各元素のモル比は、走査型オージェ電子分光分析装置 (以下、AES 分析装置ということもある。) を用いて、導電層の表面から 5 nm 以内の炭素、酸素、ニッケル及びリン又はホウ素の原子%を計測し、ニッケルとリン又はニッケルとホウ素の計測値の合計に対する炭素及び酸素の各元素の計測値、並びにニッケルの計測値に対するリン又はホウ素の計測値を算出したものである。AES 分析装置としては、例えば、アルバック・ファイ社製 PHI-710 を用いることができる。

40

【0015】

ニッケルとリン又はニッケルとホウ素の合計に対する炭素及び酸素の各元素のモル比、及び、ニッケルに対するリン又はホウ素のモル比が上記範囲の下限未満であると、結晶構造部分が多くなりすぎて腐食の開始点となることから保存安定性が悪くなり、上記範囲の上限を超えるとアモルファス構造部分が多くなりすぎて接続抵抗が高くなる。

【0016】

50

また本発明の導電性粒子は、芯材粒子の表面に導電層としてのニッケルめっき層が形成されたものであり、飛行時間型二次イオン質量分析装置（以下、TOF-SIMSということもある）により測定した、導電層の表面から1nm以内における Ni^+ の正イオンのカウント強度に対する CH_4N^+ の正イオンのカウント強度（ $\text{CH}_4\text{N}^+/\text{Ni}^+$ ）が0.1以下、好ましくは0.05以下であるか、 Ni^- の負イオンのカウント強度に対する $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ の負イオンのカウント強度（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-/\text{Ni}^-$ ）が10.0以下、好ましくは9.0以下であるか、 Ni^- の負イオンのカウント強度に対する PO_2^- の負イオンのカウント強度（ $\text{PO}_2^-/\text{Ni}^-$ ）が10.0以下、好ましくは9.0以下であるか、又は Ni^- の負イオンのカウント強度に対する $\text{B}_2\text{O}_4\text{H}_3^-$ 及び $\text{B}_3\text{O}_6\text{H}_4^-$ の負イオンのカウント強度（ $(\text{B}_2\text{O}_4\text{H}_3^- + \text{B}_3\text{O}_6\text{H}_4^-)/\text{Ni}^-$ ）が10.0以下、好ましくは9.0以下である。TOF-SIMSとしては、例えば、ION-TOF社製 TOF-SIMS 5型を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0017】

Ni^+ の正イオンのカウント強度に対する CH_4N^+ の正イオンのカウント強度（ $\text{CH}_4\text{N}^+/\text{Ni}^+$ ）、 Ni^- の負イオンのカウント強度に対する $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ の負イオンのカウント強度（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-/\text{Ni}^-$ ）、 Ni^- の負イオンのカウント強度に対する PO_2^- の負イオンのカウント強度（ $\text{PO}_2^-/\text{Ni}^-$ ）、又は Ni^- の負イオンのカウント強度に対する $\text{B}_2\text{O}_4\text{H}_3^-$ 及び $\text{B}_3\text{O}_6\text{H}_4^-$ の負イオンのカウント強度（ $(\text{B}_2\text{O}_4\text{H}_3^- + \text{B}_3\text{O}_6\text{H}_4^-)/\text{Ni}^-$ ）が上記範囲以下であると、腐食が抑制され、加圧接続後の接続抵抗が低くなるため好ましい。反対に上記範囲を超えると、導電層が腐食しやすくなり、加圧接続後の接続信頼性に影響を及ぼす。

【0018】

前記 CH_4N^+ はアミン化合物由来の正イオンであり、前記 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ は有機酸由来の負イオンであり、前記 PO_2^- はリン酸化合物由来の負イオン、前記 $\text{B}_2\text{O}_4\text{H}_3^-$ 及び $\text{B}_3\text{O}_6\text{H}_4^-$ はホウ酸化合物由来の負イオンである。

前記アミン化合物、前記有機酸、前記リン酸化合物、及び前記ホウ酸化合物は、後述する本発明の導電性粒子の製造方法を実施する際の無電解めっき液中に含まれる錯化剤、分散剤、還元剤、pH緩衝剤、及び界面活性剤等に由来するものである。

【0019】

前記錯化剤は、ニッケルイオンと安定な錯体を形成することで、水酸化ニッケルのようなニッケル化合物の沈殿を防止し、更に、ニッケルの析出反応を適度な速度とするために有効な成分であり、公知の無電解ニッケルめっき液において用いられている各種の錯化剤を用いることができる。このような錯化剤の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸及びその可溶性塩、シュウ酸、アジピン酸等のジカルボン酸及びその可溶性塩、リンゴ酸、酒石酸等のオキシカルボン酸及びその可溶性塩、グリシン、アラニン等のアミノカルボン酸及びその可溶性塩、エチレンジアミン四酢酸、パーセノール（N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸）、クォードロール（N, N, N', N'-テトラヒドロキシエチルエチレンジアミン）等のエチレンジアミン誘導体及びその可溶性塩、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等のホスホン酸及びその可溶性塩、ピロリン酸及びその可溶性塩等を挙げることができる。これらの錯化剤は、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0020】

前記アミン化合物としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジイソプロピルエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、などの脂肪族アミン類、フェニルアミン、ベンジルアミン、N-フェニルヒドロキシルアミン、などの芳香族アミン、O-メチルヒドロキシルアミン、O-カルボキシヒドロキシルアミン、などのヒドロキシルアミン類、及び、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ピリジン、オキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、トリアゾール、

ベンゾトリアゾールなどの複素環式アミンとそのアルカリ金属塩、アラニン、アルギニン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ロイシン、フェニルアラニン、シスチン、ヒスチジン、グルタチオン、メチオニン、アスパラギン、アスパラギン酸、などのアミノ酸類が挙げられる。

【0021】

前記有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、トリデシル酸、パルチミン酸、ステアリン酸、などの飽和脂肪カルボン酸及びそのアルカリ金属塩、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸、などの不飽和脂肪カルボン酸及びそのアルカリ金属塩、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、などの飽和ジカルボン酸及びそのアルカリ金属塩、マレイン酸、フマル酸、などの不飽和ジカルボン酸及びそのアルカリ金属塩、アコニット酸及びそのアルカリ金属塩、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、などの芳香族カルボン酸及びそのアルカリ金属塩、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、クエン酸、ロイシン酸、パントイン酸、パントテン酸、セレブロン酸などのヒドロキシカルボン酸及びそのアルカリ金属塩、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムが挙げられる。

10

【0022】

前記リン酸化合物としては、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸、などのオキシリン酸及びその可溶性塩、ピロリン酸及びその可溶性塩、リン酸モノデシルエステル等のリン酸エステル及びその可溶性塩、亜リン酸エステルおよびその可溶性塩、ホスホン酸及びその誘導体が挙げられる。このリン酸化合物は、無電解めっき液中に含まれる還元剤の次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等のリン系化合物に由来するものである。

20

【0023】

前記ホウ酸化合物としては、無水ホウ酸、ピロホウ酸、オルトホウ酸及びその誘導体が挙げられる。このホウ酸化合物は、無電解めっき液中に含まれる還元剤のメチルヘキサボラン、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン、モルホリンボラン、ピリジンアミンボラン、ピペリジンボラン、エチレンジアミンボラン、エチレンジアミンビスボラン、*t*-ブチルアミンボラン、イミダゾールボラン、メトキシエチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム等のホウ素系化合物に由来するものである。

【0024】

本発明の導電性粒子は、芯材粒子の表面に導電層が形成されてなるものである。前記芯材粒子としては、粒子状であれば、無機物であっても有機物であっても特に制限なく用いることができる。無機物の芯材粒子としては、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、ハンダ等の金属粒子、合金、ガラス、セラミック、シリカ、金属又は非金属の酸化物(含水物も含む)、アルミノ珪酸塩を含む金属珪酸塩、金属炭化物、金属窒化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属リン酸塩、金属硫化物、金属酸塩、金属ハロゲン化物及び炭素等が挙げられる。一方、有機物の芯材粒子としては、例えば、天然繊維、天然樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリブテン、ポリアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリアセタール、アイオノマー、ポリエステル等の熱可塑性樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

30

40

【0025】

芯材粒子は、上述した無機物及び有機物のいずれか一方からなる材質に代えて、無機物及び有機物の双方からなる材質で構成されていてもよい。芯材粒子が無機物及び有機物の双方からなる材質で構成されている場合、芯材粒子における無機物及び有機物の存在態様としては、例えば、無機物からなるコアと、該コアの表面を被覆する無機物からなるシェルとを備える態様、あるいは、有機物からなるコアと、該コアの表面を被覆する無機物からなるシェルとを備える態様等のコアシェル型の構成等が挙げられる。これらのほか、一つ

50

の芯材粒子中に、無機物と有機物が混合されているか、あるいはランダムに融合しているブレンド型の構成等が挙げられる。

【0026】

芯材粒子は、有機物或いは無機物及び有機物の双方からなる材質で構成されていることが好ましく、無機物及び有機物の双方からなる材質で構成されていることがより好ましい。前記無機物は、ガラス、セラミック、シリカ、金属又は非金属の酸化物（含水物も含む）、アルミノ珪酸塩を含む金属珪酸塩、金属炭化物、金属窒化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属リン酸塩、金属硫化物、金属酸塩、金属ハロゲン化物及び炭素であることが好ましい。また、前記有機物は天然繊維、天然樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリブテン、ポリアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリアセタール、アイオノマー、ポリエステル等の熱可塑性樹脂であることが好ましい。このような材質からなる芯材を用いることによって、粒子同士の分散安定性を高めることができ、また、電子回路の電氣的接続の際に、適度な弾性を発現させて導通を高めることができる。

10

【0027】

芯材粒子として有機物を用いる場合、ガラス転移温度を有しないか、又は、ガラス転移温度が100 超であることが、芯材粒子の形状が維持されやすいことや金属皮膜を形成する工程において芯材粒子の形状を維持しやすい点から好ましい。ガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量測定（DSC）により得られるDSC曲線のベースラインシフト部分における元のベースラインと変曲点の接線の交点として求めることができる。

20

【0028】

芯材粒子として有機物を用いる場合において、その有機物が高度に架橋した樹脂であるときは、前記方法にて200 までガラス転移温度の測定を試みても、ベースラインシフトはほとんど観測されない。本明細書中ではこのような粒子を、ガラス転移温度を有しない粒子ともいい、本発明においては、このような芯材粒子を用いてもよい。ガラス転移温度を有しない芯材粒子材料の具体例としては、前記で例示した有機物を構成する単量体に架橋性の単量体を併用して共重合させて得ることができる。架橋性の単量体としては、テトラメチレンジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（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、エチレンオキシドジ（メタ）アクリレート、テトラエチレンオキシド（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメテロールプロパントリ（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、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テトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリジ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン等の多官能ビニル系単量体、ビニルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルスチレン、 - （メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン含有系単量体、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、ジアリルエーテル等の単量体が挙げられる。特にCOG（Chip on Glass）分野ではこのような硬質な有機材料による芯材粒子が多く使用される。

30

40

【0029】

芯材粒子の形状に特に制限はない。一般に、芯材粒子は球状である。しかし、芯材粒子は球状以外の形状、例えば、繊維状、中空状、板状又は針状であってもよく、その表面に多数の突起を有するもの又は不定形のものであってもよい。本発明においては、充填性に優れる、金属を被覆しやすいといった点で、球状の芯材粒子が好ましい。

【0030】

芯材粒子の表面に形成される導電層は、導電性を有する金属からなるものである。導電層構成する金属としては、例えば、金、白金、銀、銅、鉄、亜鉛、ニッケル、スズ、鉛、ア

50

ンチモン、ビスマス、コバルト、インジウム、チタン、ゲルマニウム、アルミニウム、クロム、パラジウム、タングステン、モリブデン、カルシウム、マグネシウム、ロジウム、ナトリウム、イリジウム、ベリリウム、ルテニウム、カリウム、カドミウム、オスミウム、リチウム、ルビジウム、ガリウム、タリウム、タンタル、セシウム、トリウム、ストロンチウム、ポロニウム、ジルコニウム、バリウム、マンガン等の金属又はこれらの合金のほか、ITO、ハンダ等の金属化合物等が挙げられる。なかでも金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、ロジウム又はハンダが、電気抵抗が少ないため好ましく、とりわけ、ニッケル、金、ニッケル合金又は金合金が好適に用いられる。金属は1種でもよく、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

10

【0031】

導電層は、単層構造であっても、複数層からなる積層構造であってもよい。複数層からなる積層構造である場合には、最表層が、ニッケル、金、銀、銅、パラジウム、ニッケル合金、金合金、銀合金、銅合金及びパラジウム合金から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

本発明の導電性粒子は、導電層の最表層がニッケル-リンめっき層又はニッケル-ホウ素めっき層である。

【0032】

また導電層は、芯材粒子の表面全体を被覆していなくてもよく、その一部のみを被覆していてもよい。芯材粒子の表面の一部のみを被覆している場合は、被覆部位が連続していてもよく、例えばアイランド状に不連続に被覆していてもよい。

20

【0033】

導電層の厚みは、5nm以上2,000nm以下であることが好ましく、10nm以上1,500nm以下であることがより好ましい。導電層の厚みが上記範囲内にあることで、電気特性に優れつつ保存安定性にも優れたものとなる。導電性粒子が後述する突起を有する場合、突起の高さは、ここでいう導電層の厚みに含まないものとする。なお、本発明において、導電層の厚みは、測定対象の粒子を2つに切断し、その切り口の断面を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)で観察して測定することができる。

【0034】

導電性粒子の平均粒子径は、好ましくは0.1 μ m以上50 μ m以下、より好ましくは1 μ m以上30 μ m以下である。導電性粒子の平均粒子径が上記範囲内であることで、対向電極間とは異なる方向での短絡を発生させることなく、対向電極間での導通を確保しやすい。なお、本発明において、導電性粒子の平均粒子径は、SEM観察により測定した値である。具体的には、導電性粒子の平均粒子径は実施例に記載の方法にて測定される。なお、粒子径は、円形の導電性粒子像の径である。導電性粒子が球状でない場合、粒子径は、導電性粒子像を横断する線分のうち最も大きい長さ(最大長さ)をいう。

30

【0035】

導電性粒子がその表面に突起を有する場合、すなわち、導電層の外表面が突起を有する形状である場合、突起の高さは、好ましくは20nm以上1,000nm以下、更に好ましくは50nm800nm以下である。突起の数は、導電性粒子の粒径にもよるが、導電性粒子1つ当たり、好ましくは1個以上20,000個以下、更に好ましくは5個以上5,000個以下であることが、導電性粒子の導電性を一層向上させる点で有利である。また、突起の基部の長さは、好ましくは5nm以上1,000nm以下、更に好ましくは10nm以上800nm以下である。突起の基部の長さは、粒子の断面をSEM観察したときに、突起が形成されている部位における導電性粒子の表面に沿う長さをいい、突起の高さは、突起の基部から突起頂点までの最短距離をいう。なお、1つの突起に複数の頂点がある場合は、最も高い頂点をその突起の高さとする。突起の基部の長さ及び突起の高さは、電子顕微鏡により観察された20個の異なる粒子について測定した値の算術平均値とする。

40

【0036】

50

導電性粒子の形状は、芯材粒子の形状にもよるが、特に制限はない。例えば、繊維状、中空状、板状又は針状であってもよく、その表面に多数の突起を有するもの又は不定形のものであってもよい。本発明においては、充填性、接続性に優れるという点で、球状又は外表面に多数の突起を有する形状であることが好ましい。

【0037】

芯材粒子の表面に導電層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、メカノケミカル法、ハイブリダイゼーション法等を利用する乾式法、電解めっき法、無電解めっき法等を利用する湿式法が挙げられる。また、これらの方法を組み合わせて芯材粒子の表面に導電層を形成してもよい。

【0038】

本発明においては、無電解めっき法により、芯材粒子の表面に導電層としてのニッケル-リンめっき層又はニッケル-ホウ素めっき層を形成することが、所望の粒子特性を有する導電性粒子を得るのが容易であるため好ましい。

【0039】

以下、導電層としてニッケルめっき層を形成する方法について説明する。

無電解めっき法により芯材粒子の表面に導電層を形成する場合、芯材粒子は、その表面が貴金属イオンの捕捉能を有するか、又は貴金属イオンの捕捉能を有するように表面改質されることが好ましい。貴金属イオンは、パラジウムや銀のイオンであることが好ましい。貴金属イオンの捕捉能を有するとは、貴金属イオンをキレート又は塩として捕捉し得ることをいう。例えば芯材粒子の表面に、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、シアノ基、水酸基、ニトリル基、カルボキシル基などが存在する場合には、該芯材粒子の表面は貴金属イオンの捕捉能を有する。貴金属イオンの捕捉能を有するように表面改質する場合には、例えば特開昭61-64882号公報記載の方法を用いることができる。

【0040】

このような芯材粒子を用い、その表面に貴金属を担持させる。具体的には、芯材粒子を塩化パラジウムや硝酸銀のような貴金属塩の希薄な酸性水溶液に分散させる。これによって貴金属イオンを粒子の表面に捕捉させる。貴金属塩の濃度は粒子の表面積 1 m^2 当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲で十分である。貴金属イオンが捕捉された芯材粒子は系から分離され水洗される。引き続き、芯材粒子を水に懸濁させ、これに還元剤を加えて貴金属イオンの還元処理を行う。これによって芯材粒子の表面に貴金属を担持させる。還元剤は、例えば次亜リン酸ナトリウム、水酸化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルマリン等が用いられ、これらのうちから、目的とする導電層の構成材料に基づいて選択されることが好ましい。

【0041】

貴金属イオンを芯材粒子の表面に捕捉させる前に、錫イオンを粒子の表面に吸着させる感受性化処理を施してもよい。錫イオンを粒子の表面に吸着させるには、例えば表面改質処理された芯材粒子を塩化第一錫の水溶液に投入し所定時間攪拌すればよい。

【0042】

このようにして前処理が施された芯材粒子について、導電層の形成処理を行う。導電層の形成処理として、突起を有する導電層を形成する処理、及び表面が平滑な導電層を形成する処理の2種類があるが、まず、突起を有する導電層を形成する処理について説明する。

【0043】

突起を有する導電層を形成する処理においては、以下の第1工程、及び第2工程を行う。第1工程は、芯材粒子の水性スラリーと、分散剤、ニッケル塩、還元剤及び錯化剤などを含んだ無電解ニッケルめっき浴とを混合する無電解ニッケルめっき工程である。かかる第1工程では、芯材粒子上への導電層の形成と同時にめっき浴の自己分解が起こる。この自己分解は、芯材粒子の近傍で生じるため、導電層の形成時に自己分解物が芯材粒子表面上に捕捉されることによって、微小突起の核が生成し、それと同時に導電層の形成がなされる。生成した微小突起の核を基点として、突起が成長する。

【0044】

10

20

30

40

50

第1工程では、前述した芯材粒子を好ましくは0.1～500g/L、更に好ましくは1～300g/Lの範囲で水に十分に分散させ、水性スラリーを調製する。分散操作は、通常攪拌、高速攪拌又はコロイドミル若しくはホモジナイザーのような剪断分散装置を用いて行うことができる。また、分散操作に超音波を併用してもかまわない。必要に応じ、分散操作においては界面活性剤などの分散剤を添加する場合もある。次いで、ニッケル塩、還元剤、錯化剤及び各種添加剤などを含んだ無電解ニッケルめっき浴に、分散操作を行った芯材粒子の水性スラリーを添加し、無電解めっき第1工程を行う。

【0045】

前述した分散剤としては、例えば非イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤及び/又は水溶性高分子が挙げられる。非イオン界面活性剤としては、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのポリオキシアルキレンエーテル系の界面活性剤を用いることができる。両性イオン界面活性剤としては、アルキルジメチル酢酸ベタイン、アルキルジメチルカルボキシメチル酢酸ベタイン、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのベタイン系の界面活性剤を用いることができる。水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリジノン、ヒドロキシエチルセルロースなどを用いることができる。これらの分散剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。分散剤の使用量は、その種類にもよるが、一般に、液体（無電解ニッケルめっき浴）の体積に対して0.5～30g/Lである。特に、分散剤の使用量が液体（無電解ニッケルめっき浴）の体積に対して1～10g/Lの範囲であると、導電層の密着性が一層向上する観点から好ましい。

【0046】

ニッケル塩としては、例えば塩化ニッケル、硫酸ニッケル又は酢酸ニッケルなどが用いられ、その濃度は0.1～50g/Lの範囲とすることが好ましい。還元剤としては、例えば先に述べた貴金属イオンの還元用いられているものと同様のものを用いることができ、目的とする下地皮膜の構成材料に基づいて選択される。還元剤としてリン化合物、例えば次亜リン酸ナトリウムを用いる場合、その濃度は、0.1～50g/Lの範囲であることが好ましい。また、還元剤としてホウ素化合物、例えばジメチルアミンボランを用いる場合、その濃度は、0.01～100g/Lの範囲であることが好ましい。

【0047】

錯化剤としては、例えばクエン酸、ヒドロキシ酢酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸若しくはそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩などのカルボン酸（塩）、グリシンなどのアミノ酸、エチレンジアミン、アルキルアミンなどのアミン酸、その他のアンモニウム、EDTA又はピロリン酸（塩）など、ニッケルイオンに対し錯化作用のある化合物が使用される。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。その濃度は好ましくは1～100g/L、更に好ましくは5～50g/Lの範囲である。この段階での好ましい無電解ニッケルめっき浴のpHは、3～14の範囲である。無電解ニッケルめっき反応は、芯材粒子の水性スラリーを添加すると速やかに始まり、水素ガスの発生を伴う。第1工程は、その水素ガスの発生が完全に認められなくなった時点をもって終了とする。

【0048】

次いで第2工程においては、前記の第1工程に続けて、(i)ニッケル塩、還元剤及びアルカリのうちの1種を含む第1の水溶液と、残りの2種を含む第2の水溶液を用いるか、又は(ii)ニッケル塩を含む第1の水溶液と、還元剤を含む第2の水溶液と、アルカリを含む第3の水溶液とを用い、これらの水溶液をそれぞれ同時にかつ経時的に、第1工程の液に添加して無電解ニッケルめっきを行う。これらの液を添加すると再びめっき反応が始まるが、その添加量を調整することによって、形成される導電層を所望の膜厚に制御することができる。無電解ニッケルめっき液の添加終了後、水素ガスの発生が完全に認められなくなってから暫く液温を保持しながら攪拌を継続して反応を完結させる。

【0049】

前記の(i)の場合には、ニッケル塩を含む第1の水溶液と、還元剤及びアルカリを含む

第2の水溶液とを用いることが好ましいが、この組合せに限られない。この場合には、第1の水溶液には還元剤及びアルカリは含まれず、第2の水溶液にはニッケル塩は含まれない。ニッケル塩及び還元剤としては、先に述べたものを用いることができる。アルカリとしては、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物を用いることができる。前記の(i i)の場合についても同様である。

【0050】

前記の(i i)の場合には、第1～第3の水溶液にニッケル塩、還元剤及びアルカリがそれぞれ含まれ、かつ各水溶液には当該成分以外の他の2成分は含まれない。

【0051】

(i)及び(i i)の場合のいずれであっても、水溶液中のニッケル塩の濃度は10～1,000g/L、特に50～500g/Lであることが好ましい。還元剤の濃度は、還元剤としてリン化合物を用いる場合、100～1,000g/L、特に100～800g/Lであることが好ましい。還元剤としてホウ素化合物を用いる場合、5～200g/L、特に10～100g/Lであることが好ましい。還元剤としてヒドラジン又はその誘導体を用いる場合、5～200g/L、特に10～100g/Lであることが好ましい。アルカリの濃度は5～500g/L、特に10～200g/Lであることが好ましい。

10

【0052】

第2工程は、第1工程の終了後に連続して行うが、これに代えて、第1工程と第2工程とを断続して行ってもよい。この場合には、第1工程の終了後、濾過などの方法によって芯材粒子とめっき液とを分別し、新たに芯材粒子を水に分散させて水性スラリーを調製し、そこに錯化剤を好ましくは1～100g/L、更に好ましくは5～50g/Lの濃度範囲で溶解した水溶液を添加し、分散剤を好ましくは0.5～30g/L、更に好ましくは1～10g/Lの範囲で溶解し水性スラリーを調製して、該水性スラリーに前記の各水溶液を添加する第2工程を行う方法でもよい。このようにして、突起を有する導電層が形成できる。

20

【0053】

続いて、以下では表面が平滑な導電層を形成する処理について説明する。

表面が平滑な導電層の形成は、上記突起を有する導電層を形成する処理の第1工程における無電解ニッケルめっき浴中のニッケル塩の濃度を薄くすることで行うことができる。すなわち、ニッケル塩としては、例えば塩化ニッケル、硫酸ニッケル又は酢酸ニッケルなどが用いられ、その濃度を好ましくは0.01～0.5g/Lの範囲とする。無電解ニッケルめっき浴中のニッケル塩の濃度を薄くすること以外の上記第1工程、及び第2工程を行う方法により、表面が平滑な導電層を形成できる。

30

【0054】

本発明の導電性粒子は、上述した方法により得られた導電性粒子を、1,000Pa以下、好ましくは0.01～900Pa、特に好ましくは0.01～500Paの真空下、200～600、好ましくは250～500、特に好ましくは300～450の温度で加熱処理することにより得られる。このような真空状態を保ちつつ導電性粒子を加熱することで、導電層の表面に存在する炭素及び酸素の割合を低下させることができ、炭素、酸素及びニッケルに対するリンのモル比が適切なものとなる。なお、本発明における真空度は絶対圧、すなわち絶対真空を0としたときの値である。

40

【0055】

加熱処理時間は0.1～10時間であることが好ましく、0.5～5時間であることが更に好ましい。この処理時間を採用することで、製造コストの増大を抑制することができ、また熱履歴による芯材粒子や導電層の変性が抑制され、品質に及ぼす影響を小さくできる。この加熱処理時間は、目的とする処理温度に達してから加熱処理が終了するまでの時間である。

【0056】

加熱処理は、導電性粒子を静置させた状態で行ってもよく、攪拌しながら行ってもよい。導電性粒子を静置させた状態で加熱処理を行う場合、0.1mm～100mmの厚さで静

50

置させておくことが好ましい。この厚さで静置させておくことで、導電層への加熱処理が首尾よく行われ、製造コストを抑制することができる。

【0057】

加熱処理は、導電性粒子を入れた容器を真空引きした後、静置した状態で又は攪拌しながら行う。この際、導電性粒子を入れた容器の気相部を窒素等の不活性ガスで置換してから真空引きしてもよいし、そのまま真空引きしてもよい。また加熱処理は、必要により複数回行ってよい。

このようにして、本発明の導電性粒子が得られる。

【0058】

本発明の導電性粒子は、後述するように導電性接着剤の導電性フィラーとして用いる場合に、導電性粒子間のショートが発生を防止するため、その表面を更に絶縁樹脂で被覆することができる。絶縁樹脂の被覆は、圧力等を加えない状態では導電性粒子の表面が極力露出しないように、かつ導電性接着剤を用いて2枚の電極を接着する際に加えられる熱及び圧力によって破壊され、導電性粒子の表面のうち少なくとも突起が露出するように形成される。絶縁樹脂の厚さは0.1~0.5 μm程度とすることができる。絶縁樹脂は導電性粒子の表面全体を覆っていてもよいし、導電性粒子の表面の一部を覆っているだけでもよい。

【0059】

絶縁樹脂としては、当該技術分野で公知のものを広く用いることができる。その一例を示せば、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アリル樹脂、フラン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド-イミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂（例：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン）、ポリアルキル（メタ）アクリレート樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、アイオノマー樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニルオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、エチルセルロース樹脂及び酢酸セルロース樹脂等の有機ポリマーからなる樹脂を挙げることができる。

【0060】

導電性粒子の表面に絶縁被覆層を形成する方法としては、コアセルベーション法、界面重合法、*in situ*重合法及び液中硬化被覆法等の化学的方法、スプレードライイング法、気中懸濁被覆法、真空蒸着被覆法、ドライブレンド法、ハイブリダイゼーション法、静電的合体法、融解分散冷却法及び無機質カプセル化法等の物理機械的方法、界面沈澱法等の物理化学的方法が挙げられる。

【0061】

前記絶縁樹脂を構成する有機ポリマーは、非導電性であることを条件として、ポリマーの構造中にイオン性基を含む化合物をモノマー成分として含んでいてもよい。イオン性基を含む化合物は、架橋性モノマーであってもよく、非架橋性モノマーであってもよい。つまり、架橋性モノマー及び非架橋性モノマーの少なくとも1種がイオン性基を有する化合物を用いて、有機ポリマーが形成されていることが好ましい。「モノマー成分」とは、有機ポリマー中のモノマーに由来する構造を指し、モノマーから誘導される成分である。モノマーを重合に供することによって、該モノマー成分を構成単位として含む有機ポリマーが形成される。

【0062】

イオン性基は、絶縁樹脂を構成する有機ポリマーの界面に存在することが好ましい。また、イオン性基は、有機ポリマーを構成するモノマー成分に化学結合していることが好ましい。イオン性基が有機ポリマーの界面に存在するか否かは、イオン性基を有する有機ポリマーを含む絶縁樹脂を導電性粒子の表面に形成したときに、走査型電子顕微鏡観察によって絶縁樹脂が導電性粒子の表面に付着しているか否かによって判断することができる。

【0063】

10

20

30

40

50

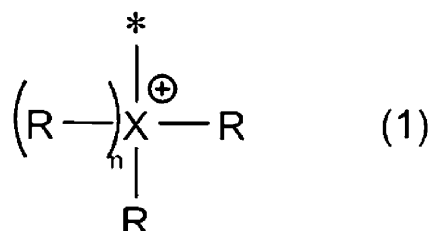
イオン性基としては、例えば、ホスホニウム基、アンモニウム基、スルホニウム基等のオニウム系官能基が挙げられる。これらのうち、導電性粒子及び絶縁樹脂の密着性を高めて、絶縁性と導通信頼性とを高いレベルで兼ね備えた導電性粒子を形成する観点から、アンモニウム基又はホスホニウム基であることが好ましく、ホスホニウム基であることが更に好ましい。

【0064】

オニウム系官能基は、下記一般式(1)で表されるものが好ましく挙げられる。

【0065】

【化1】



10

(式中、Xはリン原子、窒素原子、又は硫黄原子であり、Rは同じであっても異なってもよく、水素原子、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、又はアリアル基である。nは、Xが窒素原子、リン原子の場合は1であり、Xが硫黄原子の場合は0である。*は結合手である。)

20

【0066】

イオン性基に対する対イオンとしては、例えばハロゲン化物イオンが挙げられる。ハロゲン化物イオンの例としては、Cl⁻、F⁻、Br⁻、I⁻が挙げられる。

【0067】

式(1)中、Rで表される直鎖状のアルキル基としては、例えば炭素数1以上20以下の直鎖状アルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基等が挙げられる。

30

【0068】

式(1)中、Rで表される分岐鎖状のアルキル基としては、例えば炭素数3以上8以下の分岐鎖状アルキル基が挙げられ、具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、s-ペンチル基、t-ペンチル基、イソヘキシル基、s-ヘキシル基、t-ヘキシル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。

【0069】

式(1)中、Rで表される環状のアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基といったシクロアルキル基等が挙げられる。

40

【0070】

式(1)中、Rで表されるアリアル基としては、フェニル基、ベンジル基、トリル基、o-キシリル基等が挙げられる。

【0071】

一般式(1)中、Rは、炭素数1以上12以下のアルキル基であることが好ましく、炭素数1以上10以下のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1以上8以下のアルキル基であることが更に好ましい。また、一般式(1)中、Rが直鎖状アルキル基であることも更に好ましい。オニウム系官能基がこのような構成となっていることによって、絶縁樹脂と導電性粒子との密着性を高めて絶縁性を確保するとともに、熱圧着時における導通信頼性を一層高めることができる。

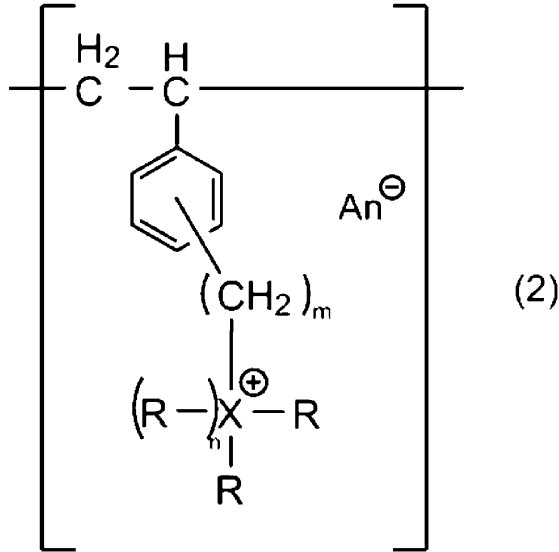
50

【 0 0 7 2 】

モノマーの入手及びポリマーの合成を容易にするとともに、絶縁樹脂の製造効率を高める観点から、絶縁樹脂を構成するイオン性基を有する有機ポリマーは、下記一般式(2)又は一般式(3)で表される構成単位を有することが好ましい。

【 0 0 7 3 】

【化2】



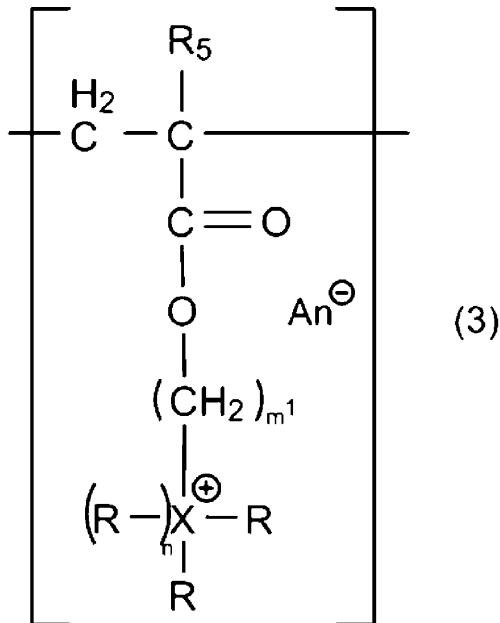
10

20

(式中、X、R及びnは前記一般式(1)と同義である。mは0以上5以下の整数である。An⁻は一価のアニオンを示す。)

【 0 0 7 4 】

【化3】



30

40

(式中、X、R及びnは前記一般式(1)と同義である。An⁻は一価のアニオンを示す。m¹は1以上5以下の整数である。R₅は、水素原子又はメチル基である。)

【 0 0 7 5 】

式(2)及び式(3)中のRの例としては、上述した一般式(1)中のRの官能基の説明

50

が適宜適用される。イオン性基は、式(2)のベンゼン環のCH基に対しパラ位、オルト位、メタ位の何れに結合していてもよく、パラ位に結合することが好ましい。式(2)及び式(3)中、一価のAn⁻としてはハロゲン化物イオンが好適に挙げられる。ハロゲン化物イオンの例としては、Cl⁻、F⁻、Br⁻、I⁻が挙げられる。

【0076】

また、一般式(2)において、mは0以上2以下の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、1が特に好ましい。一般式(3)においてm¹は1以上3以下が好ましく、1又は2がより好ましく、2が最も好ましい。

【0077】

イオン性基を有する有機ポリマーは、例えばオニウム系の官能基を有し且つエチレン性不飽和結合を有するモノマー成分を含んで構成されることが好ましい。モノマーの入手及びポリマーの合成を容易にし、絶縁樹脂の製造効率を高める観点から、イオン性基を有する有機ポリマーは、非架橋性モノマー成分を含むことも好ましい。

10

【0078】

オニウム系の官能基を有し且つエチレン性不飽和結合を有する非架橋性モノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N,N-トリメチル-N-2-メタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド等のアンモニウム基含有モノマー；メタクリル酸フェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩等のスルホニウム基を有するモノマー；4-(ビニルベンジル)トリエチルホスホニウムクロライド、4-(ビニルベンジル)トリメチルホスホニウムクロライド、4-(ビニルベンジル)トリブチルホスホニウムクロライド、4-(ビニルベンジル)トリオクチルホスホニウムクロライド、4-(ビニルベンジル)トリフェニルホスホニウムクロライド、2-(メタクロイルオキシエチル)トリメチルホスホニウムクロライド、2-(メタクロイルオキシエチル)トリエチルホスホニウムクロライド、2-(メタクロイルオキシエチル)トリブチルホスホニウムクロライド、2-(メタクロイルオキシエチル)トリオクチルホスホニウムクロライド、2-(メタクロイルオキシエチル)トリフェニルホスホニウムクロライド等のホスホニウム基を有するモノマーなどが挙げられる。イオン性基を有する有機ポリマーには、2種以上の非架橋性モノマー成分が含まれていてもよい。

20

【0079】

絶縁樹脂を構成する有機ポリマーにおいては、モノマー成分の全てにイオン性基が結合したものであってもよく、あるいは、有機ポリマーの全構成単位中の一部にイオン性基が結合していてもよい。有機ポリマーの全構成単位中の一部にイオン性基が結合している場合、イオン性基が結合したモノマー成分の割合は、0.01モル%以上99モル%以下であることが好ましく、0.02モル%以上95モル%以下であることがより好ましい。ここで、有機ポリマー中のモノマー成分の数は、一つのエチレン性不飽和結合に由来する構造を一つのモノマーの構成単位としてカウントする。イオン性基が架橋性モノマー及び非架橋性モノマーの双方に含まれる場合、モノマー成分の割合はその総量とする。

30

【0080】

絶縁樹脂による被覆の形態としては、複数の絶縁性微粒子が層状に配置された形態、或いは、絶縁性の連続皮膜が挙げられる。

40

【0081】

前記絶縁樹脂が絶縁性微粒子からなる場合、絶縁性微粒子で被覆された導電性粒子を電極間で熱圧着することで絶縁性微粒子が溶融、変形、剥離又は導電性粒子表面を移動することにより熱圧着された部分における導電性粒子の金属表面が露出し、これにより電極間での導通を可能として接続性が得られる。一方、該導電性粒子における熱圧着方向以外の方向を向く表面部分は、絶縁性微粒子による導電性粒子表面の被覆状態が概ね維持されているため、熱圧着方向以外の方向における導通が防止される。

【0082】

絶縁性微粒子は、その表面に前記イオン性基を含むことにより、導電性粒子に密着しやす

50

く、これによって導電性粒子表面における絶縁性微粒子に被覆される割合を十分なものにできるとともに、導電性粒子からの絶縁性微粒子の剥離などが効果的に防止される。このため、絶縁性微粒子による対向電極間と異なる方向における短絡防止効果が発揮されやすく、当該方向での絶縁性の向上が期待できる。

【0083】

絶縁性微粒子の形状は、特に制限はなく、球状であってもよく、或いは球状以外の形状であってもよい。球状以外の形状としては例えば、繊維状、中空状、板状又は針状が挙げられる。また絶縁性微粒子はその表面に多数の突起を有するもの又は不定形のものであってもよい。導電性粒子への付着性の点や合成の容易性の点で球状の絶縁性微粒子が好ましい。

10

【0084】

絶縁性微粒子の平均粒子径(D)は、好ましくは10nm以上3,000nm以下、より好ましくは15nm以上2,000nm以下である。絶縁性微粒子の平均粒子径が上記範囲内であることで、得られる被覆粒子が対向電極間とは異なる方向での短絡を発生させることなく、対向電極間での導通を確保しやすい。なお、本発明において、絶縁性微粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡を用いた観察において測定した値であり、具体的には後述する実施例に記載の方法にて測定される。

【0085】

前述の方法によって測定された絶縁性微粒子の粒度分布には幅がある。一般に、粉体の粒度分布の幅は、下記計算式(1)で示される変動係数(Coefficient of Variation、

20

以下「C.V.」とも記載する)により表される。

$$C.V.(\%) = (\text{標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100 \cdots (1)$$

このC.V.が大きいということは粒度分布の幅が広いことを示し、一方、C.V.が小さいということは粒度分布がシャープであることを示す。本実施形態の被覆粒子は、C.V.が好ましくは0.1%以上20%以下、より好ましくは0.5%以上15%以下、最も好ましくは1%以上10%以下の絶縁性微粒子を用いることが望ましい。C.V.がこの範囲であることにより、絶縁性微粒子による被覆層の厚みを均一にできる利点がある。

【0086】

また、絶縁樹脂としては、前記の絶縁性微粒子からなるものに替えて、ポリマーからなりイオン性基を有する連続皮膜であってもよい。絶縁樹脂が、イオン性基を有する連続皮膜である場合、導電性粒子を電極間で熱圧着することで該連続皮膜が溶融、変形又は剥離することにより導電性粒子の金属表面が露出し、これにより電極間での導通を可能とし接続性が得られる。特に、導電性粒子を電極間で熱圧着することで連続皮膜が破けることにより金属表面が露出する場合が多い。一方、導電性粒子における熱圧着方向とは異なる方向を向く表面部分では、連続皮膜による導電性粒子の被覆状態が概ね維持されているため、熱圧着方向以外の方向における導通が防止される。該連続皮膜もイオン性基を表面に有することが好ましい。

30

【0087】

連続皮膜の厚さは、10nm以上であることが、対向電極間と異なる方向における絶縁性の向上の点から好ましく、3,000nm以下であることが、対向電極間での導通しやすさの点で好ましい。この点から、連続皮膜の厚さは、10nm以上3,000nm以下であることが好ましく、15nm以上2,000nm以下であることがより好ましい。

40

【0088】

絶縁性微粒子と同様、連続皮膜においてイオン性基は、連続皮膜を構成する物質の一部として、該物質の化学構造の一部をなしていることが好ましい。連続皮膜においてイオン性基は、連続皮膜を構成するポリマーの構成単位の少なくとも1種の構造中に含有されていることが好ましい。イオン性基は、連続皮膜を構成するポリマーに化学結合していることが好ましく、より好ましくはポリマーの側鎖に結合している。

【0089】

絶縁樹脂が連続皮膜である場合、導電性粒子を、その表面にイオン性基を有する絶縁性微

50

粒子で被覆した後、該絶縁性微粒子を加熱させて得られた連続皮膜であることが好ましい。または、該絶縁性微粒子を有機溶剤により溶解させて得られた連続皮膜であることが好ましい。上述したように、イオン性基を有する絶縁性微粒子は、導電性粒子に対し密着しやすく、これによって導電性粒子表面における絶縁性微粒子に被覆される割合が十分なものになるとともに、導電性粒子からの絶縁性微粒子の剥離が防止されやすくなる。このため、導電性粒子を被覆する絶縁性微粒子を加熱又は溶解して得られた連続皮膜は、厚みが均一で且つ導電性粒子表面における被覆割合の高いものとすることができる。

【0090】

また本発明の製造方法にかかる導電性粒子は、前記絶縁樹脂との親和性を高めて密着性を優れたものにする目的で、表面処理剤で処理してもよい。

前記表面処理剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、チタン系化合物、高級脂肪酸又はその誘導体、リン酸エステル及び亜リン酸エステル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、必要に応じて複数を組み合わせて用いてもよい。

【0091】

前記表面処理剤は、導電性粒子における表面の金属と化学的に結合していてもよく、結合していなくてもよい。表面処理剤は、導電性粒子の表面に存在していればよく、その場合、導電性粒子の表面全体に存在していてもよく、表面の一部にのみ存在していてもよい。

【0092】

前記トリアゾール系化合物としては、5員環に3つの窒素原子を有する含窒素複素環構造を有する化合物が挙げられる。

【0093】

トリアゾール系化合物としては、他の環と縮合していないトリアゾール単環構造を有する化合物のほか、トリアゾール環と他の環とが縮合した環構造を有する化合物が挙げられる。他の環としては、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。

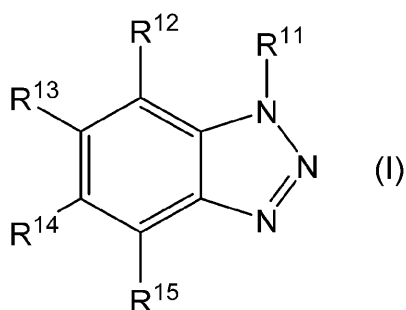
【0094】

中でも、絶縁樹脂との密着性に優れることから、トリアゾール環と他の環とが縮合した環構造を有する化合物が好ましく、とりわけトリアゾール環とベンゼン環が縮合した構造を有する化合物であるベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。

ベンゾトリアゾール系化合物としては、下記一般式(I)で表されるものが挙げられる。

【0095】

【化4】



(式中、R¹¹は、負電荷、水素原子、アルカリ金属、置換されていてもよいアルキル基、アミノ基、ホルミル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、スルホン酸基又はシリル基であり、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基又はニトロ基である。)

【0096】

式(I)におけるR¹¹で表されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。R¹¹で表されるアルカリ金属は、アルカリ金属陽イオンであり、式(I)におけるR¹¹がアルカリ金属である場合、R¹¹と窒素原子との結合はイオン

10

20

30

40

50

結合となっていてよい。

式 (I) における R 1 1、R 1 2、R 1 3、R 1 4 及び R 1 5 で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のものが挙げられ、炭素数 1 ~ 12 が特に好ましい。当該アルキル基は、置換されていてもよく、置換基としてはアミノ基、アルコキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルデヒド基、ニトロ基、スルホン酸基、第四級アンモニウム基、スルホニウム基、スルホニル基、ホスホニウム基、シアノ基、フルオロアルキル基、メルカプト基、及びハロゲン原子が挙げられる。

R 1 1 で表されるアルコキシ基としては、炭素数が 1 ~ 12 のものが好ましく挙げられる。

また、R 1 2、R 1 3、R 1 4 及び R 1 5 で表されるアルキル基の置換基としてのアルコキシ基の炭素数は 1 ~ 12 であることが好ましい。式 (I) における R 1 2、R 1 3、R 1 4 及び R 1 5 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

10

【 0 0 9 7 】

具体的なトリアゾール系化合物としては、トリアゾール単環構造を有する化合物として 1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール、5 - メルカプト - 1 H - 1, 2, 3 - トリアゾールナトリウム、4 - アミノ - 3 - ヒドラジノ - 5 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 5 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、が挙げられるほか、トリアゾール環と他の環とが縮合した環構造を有するベンゾトリアゾール、1 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、

20

4 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、5 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、4 - カルボキシ - 1 H - ベンゾトリアゾール、5 - カルボキシ - 1 H - ベンゾトリアゾール、5 - エチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、5 - プロピル - 1 H - ベンゾトリアゾール、5, 6 - ジメチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、1 - アミノベンゾトリアゾール、5 - ニトロベンゾトリアゾール、5 - クロロベンゾトリアゾール、4, 5, 6, 7 - テトラプロモベンゾトリアゾール、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、1 - (メトキシメチル) - 1 H - ベンゾトリアゾール、1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - メタノール、1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - カルボキシアルデヒド、1 - (クロロメチル) - 1 H - ベンゾトリアゾール、1 - ヒドロキシ - 6 - (トリフルオロメチル) ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールブチルエステル、4 - カルボキシル - 1 H - ベンゾトリアゾールブチルエステル、

30

4 - カルボキシル - 1 H - ベンゾトリアゾールオクチルエステル、1 - [N, N - ビス (2 - エチルヘキシル) アミノメチル] メチルベンゾトリアゾール、2, 2' - [[(メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - イル) メチル] イミノ] ビスエタノール、テトラブチルホスホニウムベンゾトリアゾラート、1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - イルオキシトリリス (ジメチルアミノ) ホスホニウムヘキサフルオロホスファート、1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - イルオキシトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスファート、1 - (ホルムアミドメチル) - 1 H - ベンゾトリアゾール、1 - [ビス (ジメチルアミノ) メチレン] - 1 H - ベンゾトリアゾリウム 3 - オキシドヘキサフルオロホスファート、1 - [ビス (ジメチルアミノ) メチレン] - 1 H - ベンゾトリアゾリウム 3 - オキシドテトラフルオロボラート、(6 - クロロ - 1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - イルオキシ) トリピ

40

ロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスファート、O - (ベンゾトリアゾール - 1 - イル) - N, N, N', N' - ビス (テトラメチレン) ウロニウムヘキサフルオロホスファート、O - (6 - クロロベンゾトリアゾール - 1 - イル) - N, N, N', N' - テトラメチルウロニウムテトラフルオロボラート、O - (6 - クロロベンゾトリアゾール - 1 - イル) - N, N, N', N' - テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、O - (ベンゾトリアゾール - 1 - イル) - N, N, N', N' - ビス (ペンタメチレン) ウロニウムヘキサフルオロホスファート、1 - (トリメチルシリル) - 1 H - ベンゾトリアゾール、1 - [2 - (トリメチルシリル) エトキシカルボニルオキシ] ベンゾトリアゾール、1 - (トリフルオロメタンスルホニル) - 1 H - ベンゾトリアゾール、(トリフルオロアセチル) ベンゾトリアゾール、トリス (1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - イル) メタン、9 -

50

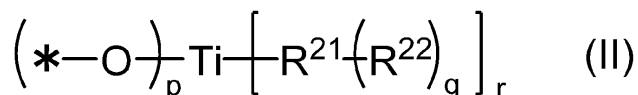
(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチル)-9H-カルバゾール、[(1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]トリフェニルホスホニウムクロリド、1-(イソシアノメチル)-1H-ベンゾトリアゾール、1-[(9H-フルオレン-9-イルメトキシ)カルボニルオキシ]ベンゾトリアゾール、1,2,3-ベンゾトリアゾールナトリウム塩、ナフトトリアゾール等が挙げられる。

【0098】

前記チタン系化合物としては、例えば一般式(II)で表される構造を有する化合物が、導電性粒子の表面に有する場合に絶縁樹脂と導電性粒子との親和性を容易に得られる点や溶媒に分散し易く導電性粒子表面を均一に処理できる点で特に好ましい。

【0099】

【化5】



(R²¹は2価又は3価の基であり、R²²は炭素原子数2以上30以下の脂肪族炭化水素基、炭素原子数6以上22以下のアリアル基又は炭素原子数7以上23以下のアリアルアルキル基であり、p及びrはそれぞれ1以上3以下の整数であり、p+r=4を満たし、qは1又は2である整数であり、R²¹が2価の基である場合、qは1であり、R²¹が3価の基である場合、qは2である。qが2である場合、複数のR²²は同一であっても異なってもよい。*は結合手を表す。)

【0100】

R²²で表される炭素原子数4以上28以下の脂肪族炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。不飽和脂肪族炭化水素基の例としては、アルケニル基として、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、エイコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基が挙げられる。

炭素原子数6以上22以下のアリアル基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。

炭素原子数7以上23以下のアリアルアルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

疎水性基としては直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が特に好ましく、直鎖状の脂肪族炭化水素基がとりわけ好ましい。

絶縁樹脂と導電性粒子との親和性を高める点から、疎水性基としての脂肪族炭化水素基としては、特に炭素原子数4以上28以下のものが更に好ましく、6以上24以下のものが最も好ましい。

【0101】

R²¹で表される2価の基としては、-O-、-COO-、-OCO-、-OSO₂-等が挙げられる。R²¹で表される3価の基としては、-P(OH)(O-)₂、-OP(O)(OH)-OP(O)(O-)₂等が挙げられる。

【0102】

一般式(II)において*は結合手であり、当該結合手は導電性粒子の金属皮膜に結合していてもよく、或いは、他の基等に結合していてもよい。その場合の他の基等としては、例えば、炭化水素基が挙げられ、具体的には炭素原子数1以上12以下のアルキル基が挙げられる。

【0103】

一般式(II)で表される構造を有するチタン系化合物としては、一般式(II)にお

10

20

30

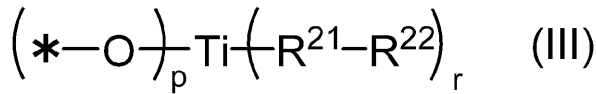
40

50

る R²¹ が 2 価の基である構造を有する化合物が、入手容易性や導電性粒子の導電特性を損なうことなく処理できる点で好ましい。一般式 (I I) において R²¹ が 2 価の基である構造は、下記一般式 (I I I) で表される。

【 0 1 0 4 】

【 化 6 】



(R²¹ は、 - O - 、 - C O O - 、 - O C O - 、 - O S O₂ - から選ばれる基であり、 p 10
、 r 及び R²² は一般式 (I I) と同義である。)

【 0 1 0 5 】

一般式 (I I) 及び (I I I) において、 r は 2 又は 3 であることが、絶縁樹脂と導電層の密着性が上がる観点で好ましく、 r が 3 であることが最も好ましい。

【 0 1 0 6 】

本発明に用いられるチタネート系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリオステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、テトライソプロピル (ジオクチルホスファイト) チタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ (2 , 2 - ジアリルオキシメチル - 1 - ブチル) ビス (ジトリデシル) ホスファイトチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) エチレンチタネート等が挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上で用いることができる。

なお、これらのチタネート系カップリング剤は、例えば、味の素ファインテクノ株式会社から市販されている。

【 0 1 0 7 】

高級脂肪酸としては、飽和又は不飽和の直鎖又は分枝鎖のモノ又はポリカルボン酸であることが好ましく、飽和又は不飽和の直鎖又は分枝鎖のモノカルボン酸であることが更に好ましく、飽和又は不飽和の直鎖モノカルボン酸であることが一層好ましい。脂肪酸は、その炭素数が好ましくは 7 以上である。また、誘導体とは、前記脂肪酸の塩又はアミドを指す。

【 0 1 0 8 】

本発明に用いられる高級脂肪酸又はその誘導体は、高級脂肪酸の炭素数が好ましくは 7 ~ 23 であり、更に好ましくは 10 ~ 20 である。このような高級脂肪酸又はその誘導体としては、例えばカプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸、又はこれらの金属塩若しくはアミド等が挙げられる。高級脂肪酸の金属塩としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Zr、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag等の遷移金属、及びAl、Zn等の遷移金属以外の他の金属の塩が挙げられ、好ましくはAl、Zn、W、V等の多価金属塩である。高級脂肪酸金属塩は、金属の価数に応じて、モノ体、ジ体、トリ体、テトラ体等であり得る。高級脂肪酸金属塩は、これらの任意の組み合わせであってもよい。

【 0 1 0 9 】

リン酸エステル及び亜リン酸エステルとしては、炭素数 6 ~ 22 のアルキル基を有するものが、好ましく用いられる。

リン酸エステルとしては、例えば、リン酸ヘキシルエステル、リン酸ヘプチルエステル、リン酸モノオクチルエステル、リン酸モノニルエステル、リン酸モノデシルエステル、リン酸モノウンデシルエステル、リン酸モノドデシルエステル、リン酸モノトリデシルエステル、リン酸モノテトラデシルエステル、リン酸モノペンタデシルエステル等が挙げら

れる。

亜リン酸エステルとしては、例えば、亜リン酸ヘキシルエステル、亜リン酸ヘプチルエステル、亜リン酸モノオクチルエステル、亜リン酸モノニルエステル、亜リン酸モノデシルエステル、亜リン酸モノウンデシルエステル、亜リン酸モノドデシルエステル、亜リン酸モノトリデシルエステル、亜リン酸モノテトラデシルエステル、亜リン酸モノペンタデシルエステル等が挙げられる。

【0110】

本発明において、表面処理剤は、絶縁樹脂との親和性に優れ、また、絶縁樹脂の被覆率を高める効果が高い点で、トリアゾール系化合物、チタン系化合物が好ましく、特にベンゾトリアゾール、4-カルボキシベンゾトリアゾール、イソプロピルトリオステアロイルチタネート、テトライソプロピル(ジオクチルホスファイト)チタネートが特に好ましい。

10

【0111】

導電性粒子を表面処理剤により処理する方法は、導電性粒子を表面処理剤の溶液中で分散させた後、ろ過することで得られる。表面処理剤による処理前において、導電性粒子は別の処理剤で処理されていてもよく、未処理であってもよい。

導電性粒子を分散させる表面処理剤の溶液(導電性粒子を含む溶液)における表面処理剤の濃度としては、0.01質量%以上10.0質量%以下が挙げられる。また表面処理剤の溶液における溶媒は、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、などのアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブチルケトン、などのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、などのエステル類、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、ノルマルヘキサン、シクロヘキサノン、トルエン、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。分散、ろ過した表面処理後の導電性粒子は、再度溶媒中に分散させて過剰の表面処理剤を除去することが好ましい。

20

【0112】

導電性粒子の表面処理剤による表面処理は、室温で導電性粒子と表面処理剤と溶媒を混合することにより処理することができる。あるいは、導電性粒子と表面処理剤を溶媒中で混合後、加熱して反応を促進してもよい。加熱温度は例えば30以上50以下が挙げられる。

30

【0113】

本発明の導電性粒子は、接続抵抗が低いため、例えば異方性導電フィルム(ACF)やヒートシールコネクタ(HSC)、液晶ディスプレイパネルの電極を駆動用LSIチップの回路基板へ接続するための導電性材料として好適に使用される。該導電性材料としては、本発明の導電性粒子のままの使用、又は本発明の導電性粒子をバインダー樹脂に分散してなるものが挙げられる。導電性材料のその他の形態は特に限定されず、上記したものの他には、例えば、異方性導電ペースト、導電性接着剤、異方性導電インク等の形態が挙げられる。

40

【0114】

前記バインダー樹脂としては、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体等が挙げられ、熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。

【0115】

前記導電性材料は、本発明の導電性粒子及びバインダー樹脂の他に、必要に応じて粘着付与剤、反応性助剤、エポキシ樹脂硬化剤、金属酸化物、光開始剤、増感剤、硬化剤、加硫剤、劣化防止剤、耐熱添加剤、熱伝導向上剤、軟化剤、着色剤、各種カップリング剤又は

50

金属不活性剤等を配合することができる。

【0116】

前記導電性材料において、導電性粒子の使用量は、用途に応じて適宜決定すればよいが、導電性粒子同士が接触することなく電氣的導通を得やすくする観点から、例えば導電性材料100質量部に対して0.01質量部以上50質量部以下、特に0.03質量部以上40質量部以下であることが好ましい。

【0117】

本発明の導電性粒子は、上記した導電性材料の形態の中でも、特に、導電性接着剤の導電性フィラーとして好適に用いられる。

【0118】

前記の導電性接着剤は、導電性基材が形成された2枚の基板間に配置され、加熱加圧によって前記導電性基材を接着して導通する異方導電性接着剤として好ましく用いられる。この異方導電性接着剤は、本発明の導電性粒子と接着剤樹脂とを含む。接着剤樹脂としては、絶縁性で、かつ接着剤樹脂として用いられているものであれば、特に制限なく使用できる。熱可塑性樹脂及び熱硬化性のいずれであってもよく、加熱によって接着性能が発現するものが好ましい。そのような接着剤樹脂には、例えば熱可塑性タイプ、熱硬化性タイプ、紫外線硬化タイプ等がある。また、熱可塑性タイプと熱硬化性タイプとの中間的な性質を示す、いわゆる半熱硬化性タイプ、熱硬化性タイプと紫外線硬化タイプとの複合タイプ等がある。これらの接着剤樹脂は被着対象である回路基板等の表面特性や使用形態に合わせて適宜選択できる。特に、熱硬化性樹脂を含んで構成される接着剤樹脂が、接着後の材料的強度に優れる点から好ましい。

【0119】

接着剤樹脂としては、具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体、カルボキシル変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-イソブチルアクリレート共重合体、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、SBSブロック共重合体、カルボキシル変性SBS共重合体、SIS共重合体、SEBS共重合体、マレイン酸変性SEBS共重合体、ポリブタジエンゴム、クロロプレンゴム、カルボキシル変性クロロプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソブチレン-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(以下、NBRと表す。)、カルボキシル変性NBR、アミン変性NBR、エポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂又はシリコン樹脂などから選ばれる1種又は2種以上の組合せにより得られるものを主剤として調製されたものが挙げられる。これらのうち、熱可塑性樹脂としては、スチレン-ブタジエンゴムやSEBSなどがリワーク性に優れるので好ましい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂が好ましい。これらのうち接着力が高く、耐熱性、電気絶縁性に優れ、しかも溶融粘度が低く、低圧力で接続が可能であるという利点から、エポキシ樹脂が最も好ましい。

【0120】

前記のエポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する多価エポキシ樹脂であれば、一般に用いられているエポキシ樹脂が使用可能である。具体的なものとしては、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のノボラック樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、レゾルシン、ビスヒドロキシジフェニルエーテル等の多価フェノール類、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリプロピレングリコール等の多価アルコール類、エチレンジアミン、トリエチレントラミン、アニリン等のポリアミノ化合物、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸等の多価カルボキシル化合物等とエピクロルヒドリン又は2-メチルエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジル型のエポキシ樹脂が例示される。また、ジシクロペンタジエンエポキシサイド、ブタジエンダイマージエポキシサイド等の脂肪族及び脂環族エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上混合して使用することができる。

【0121】

10

20

30

40

50

なお、上述した各種の接着樹脂としては、不純物イオン（NaやCl等）や加水分解性塩素などが低減された高純度品を用いることが、イオンマイグレーションの防止の観点から好ましい。

【0122】

異方導電性接着剤における導電性粒子の使用量は、接着剤樹脂成分100質量部に対し通常0.1～30質量部、好ましくは0.5～25質量部、より好ましくは1～20質量部である。導電性粒子の使用量がこの範囲内にあることにより、接続抵抗や溶融粘度が高くなることが抑制され、接続信頼性を向上させ、接続の異方性を十分に確保することができる。

【0123】

前記の異方導電性接着剤には、上述した導電性粒子及び接着剤樹脂の他に、当該技術分野において、公知の添加剤を配合することができる。その配合量も当該技術分野において公知の範囲内とすることができる。他の添加剤としては、例えば粘着付与剤、反応性助剤、エポキシ樹脂硬化剤、金属酸化物、光開始剤、増感剤、硬化剤、加硫剤、劣化防止剤、耐熱添加剤、熱伝導向上剤、軟化剤、着色剤、各種カップリング剤又は金属不活性剤などを例示することができる。

【0124】

粘着付与剤としては、例えばロジン、ロジン誘導体、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂、クマロン-インデン樹脂、スチレン系樹脂、イソプレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂などが挙げられる。反応性助剤すなわち架橋剤としては、例えばポリオール、イソシアネート類、メラミン樹脂、尿素樹脂、ウトロピン類、アミン類、酸無水物、過酸化物などが挙げられる。エポキシ樹脂硬化剤としては、1分中に2個以上の活性水素を有するものであれば特に制限なく使用できる。具体的なものとしては、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタフェニレンジアミン、ジシアンジアミド、ポリアミドアミン等のポリアミノ化合物；無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸等の有機酸無水物；フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のノボラック樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。また、必要に応じて潜在性硬化剤を用いてもよい。使用できる潜在性硬化剤としては、例えば、イミダゾール系、ヒドラジド系、三フッ化ホウ素-アミン錯体、スルホニウム塩、アミンイミド、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド等及びこれらの変性物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上の混合体として使用できる。

【0125】

前記の異方導電性接着剤は、当該技術分野において通常使用されている製造装置を用いて製造される。例えば、導電性粒子及び接着剤樹脂並びに必要な硬化剤や各種添加剤を配合し、接着剤樹脂が熱硬化性樹脂の場合は有機溶媒中で混合することにより、熱可塑性樹脂の場合は接着剤樹脂の軟化点以上の温度で、具体的には好ましくは約50～130程度、更に好ましくは約60～110程度で溶融混練することにより製造される。このようにして得られた異方導電性接着剤は、塗布してもよいし、フィルム状にして適用してもよい。

【0126】

本発明にかかる接続構造体は、本発明にかかる導電性粒子、又は本発明にかかる導電性材料を用いて二つの回路基板同士を接続することにより得られるものである。前記接続構造体の形態としては、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構造体、半導体チップとフレキシブルプリント基板との接続構造体、半導体チップとガラス基板との接続構造体等が挙げられる。

【実施例】

【0127】

以下、実施例により本発明を更に説明する。しかしながら本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

例中の特性は下記の方法により測定した。

(1) 導電層表面の元素分析

走査型オージェ電子分光分析装置 (アルバック・ファイ株式会社製、 P H I 7 1 0) を用いて、導電性粒子の表面から深さ方向 5 n m 以内の炭素、酸素、リン、ホウ素及びニッケルの原子 % を算出した。

(2) 導電層表面のイオン分析

飛行時間型二次イオン質量分析装置 (I O N - T O F 社製 T O F - S I M S 5 型) を用いて、導電粒子を基板上に均一かつ平坦に敷き詰め、その中心付近を 2 0 0 μ m 四方に対して一次イオン源が $B i^{3+}$ 、加速電圧が 3 0 k V の条件で、導電性粒子の表面から深さ方向 1 n m 以内で、Ni の正イオン ($N i^{+}$: 質量数 5 7 . 9 4) のカウント強度に対するアミン化合物由来の正イオン ($C H_4 N^{+}$: 質量数 3 0 . 0 3)、Ni の負イオン (質量数 5 7 . 9 4) のカウント強度に対する有機酸由来の負イオン ($C_2 H_3 O_2^{-}$: 質量数 5 9 . 0 1)、Ni の負イオン ($N i^{-}$: 質量数 5 7 . 9 4) のカウント強度に対するリン酸化合物由来の負イオン ($P O_2^{-}$: 質量数 6 2 . 9 6)、及び $N i^{-}$ の負イオンのカウント強度に対するホウ酸化合物由来の負イオン ($B_2 O_4 H_3^{-}$: 質量数 8 9 . 0 2 及び $B_3 O_6 H_4^{-}$: 質量数 1 3 3 . 0 3) を測定した。

(3) 平均粒子径

測定対象の走査型電子顕微鏡 (S E M) 写真から、任意に 2 0 0 個の粒子を抽出して、倍率 1 0 , 0 0 0 倍にて粒子径を測定し、その算術平均値を平均粒子径とした。

(4) 導電層の厚み

導電性粒子を 2 つに切断し、その切り口の断面を走査型電子顕微鏡 (S E M) で観察して測定した。

【 0 1 2 9 】

〔 実施例 1 〕

(1) 前処理

平均粒子径 3 . 0 μ m の球状スチレン - アクリレート - シリカ複合系樹脂粒子を芯材粒子として用いた。その 9 g を、2 0 0 m L のコンディショナー水溶液 (ローム・アンド・ハース電子材料製の「クリーナーコンディショナー 2 3 1 」) に攪拌しながら投入した。コンディショナー水溶液の濃度は 4 0 m L / L であった。引き続き、液温 6 0 °C で超音波を与えながら 3 0 分間攪拌して芯材粒子の表面改質及び分散処理を行った。この水溶液を濾過し、一回りパルプ水洗した芯材粒子を 2 0 0 m L のスラリーにした。このスラリーへ塩化第一錫 0 . 1 g を投入した。常温で 5 分間攪拌し、錫イオンを芯材粒子の表面に吸着させる感受性処理を行った。引き続きこの水溶液を濾過し、一回りパルプ水洗した芯材粒子を 2 0 0 m L のスラリーにして 6 0 °C に維持した。このスラリーへ 0 . 1 1 m o l / L の塩化パラジウム水溶液 1 . 5 m L を投入した。6 0 °C で 5 分間攪拌し、パラジウムイオンを芯材粒子の表面に捕捉させる活性化処理を行った。引き続きこの水溶液を濾過し、一回りパルプ湯洗した芯材粒子を 1 0 0 m L のスラリーにし、0 . 5 g / L ジメチルアミンボラン水溶液 1 0 m L を加え、超音波を与えながら 2 分間攪拌して前処理済み芯材粒子のスラリーを得た。

(2) めっき浴の調製

5 g / L の酒石酸ナトリウム、2 g / L の硫酸ニッケル六水和物、1 0 g / L のクエン酸 3 ナトリウム、0 . 1 g / L の次亜リン酸ナトリウム、及び 2 g / L のポリエチレングリコールを溶解した水溶液からなる無電解ニッケル - リンめっき浴 3 L を調製し、7 0 °C に昇温した。

(3) 無電解めっき処理

この無電解めっき浴に、前記前処理済み芯材粒子のスラリーを投入し、5 分間攪拌して水素の発泡が停止するのを確認した。

このスラリーに、2 2 4 g / L の硫酸ニッケル水溶液 4 2 0 m L と、2 1 0 g / L の次亜リン酸ナトリウム及び 8 0 g / L の水酸化ナトリウムを含む混合水溶液 4 2 0 m L を、添

10

20

30

40

50

加速度はいずれも 2.5 mL / 分として定量ポンプによって連続的に分別添加し、無電解めっきを開始した。

硫酸ニッケル水溶液と、次亜リン酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムの混合水溶液のそれぞれ全量を添加した後、70 の温度を保持しながら5分間攪拌を継続した。次いで液を濾過し、濾過物を3回洗浄した後、110 の真空乾燥機で乾燥して、ニッケル-リン合金皮膜を有する導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は3.22 μm、導電層の厚みは110 nmであり突起を有していた。

(4) 真空加熱処理

得られた導電性粒子を、5 mmの厚さとなるように角形状の容器内に入れた。これを真空加熱炉(デンケン・ハイデンタル社製、KDF-75)に入れ、10 Paの真空下、390 で2時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温まで放冷して加熱処理済みの導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は3.22 μm、導電層の厚みは110 nmであり突起を有していた。導電層表面の元素分析結果を表1に、イオン分析結果を表2に示す。

10

【0130】

〔実施例2〕

実施例1における(4)真空加熱処理を次の操作により行った。実施例1の(3)無電解めっき処理により得られた導電性粒子を、5 mmの厚さとなるように角形状の容器内に入れた。これを加熱炉(デンケン・ハイデンタル社製、KDF-75)に入れ、100 Paの真空下、390 で2時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温まで放冷して加熱処理済みの導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は3.22 μm、導電層の厚みは110 nmであり突起を有していた。導電層表面の元素分析結果を表1に、イオン分析結果を表2に示す。

20

【0131】

〔実施例3〕

実施例1における(4)真空加熱処理を次の操作により行った。実施例1の(3)無電解めっき処理により得られた導電性粒子を、5 mmの厚さとなるように角形状の容器内に入れた。これを加熱炉(デンケン・ハイデンタル社製、KDF-75)に入れ、10 Paの真空下、320 で2時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温まで放冷して加熱処理済みの導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は3.22 μm、導電層の厚みは110 nmであり突起を有していた。導電層表面の元素分析結果を表1に、イオン分析結果を表2に示す。

30

【0132】

〔比較例1〕

実施例1の(3)無電解めっき処理で得られた導電性粒子を比較例1の導電性粒子とした。導電層表面の元素分析結果を表1に、イオン分析結果を表2に示す。

【0133】

〔比較例2〕

実施例1における(4)真空加熱処理に代えて次の操作を行った。実施例1の(3)無電解めっき処理により得られた導電性粒子を、5 mmの厚さとなるように角形状の容器内に入れた。これを加熱炉(デンケン・ハイデンタル社製、KDF-75)に入れ、窒素雰囲気下の常圧下、260 で2時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温まで放冷して加熱処理済みの導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は3.22 μm、導電層の厚みは110 nmであり突起を有していた。導電層表面の元素分析結果を表1に、イオン分析結果を表2に示す。

40

【0134】

〔比較例3〕

実施例1における(4)真空加熱処理に代えて次の操作を行った。実施例1の(3)無電解めっき処理により得られた導電性粒子を、5 mmの厚さとなるように角形状の容器内に入れた。これを加熱炉(デンケン・ハイデンタル社製、KDF-75)に入れ、窒素雰囲気

50

気常圧下、390 で2時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温まで放冷して加熱処理済みの導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は3.22 μm、導電層の厚みは110 nmであり突起を有していた。導電層表面の元素分析結果を表1に、イオン分析結果を表2に示す。

【0135】

【表1】

	炭素(C) (原子%)	酸素(O) (原子%)	リン(P) (原子%)	ニッケル(Ni) (原子%)	C/(Ni+P)	O/(Ni+P)	P/Ni
実施例1	15.2	43.3	2.0	39.5	0.37	1.0	0.051
実施例2	12.2	54.6	1.6	31.6	0.37	1.6	0.051
実施例3	19.1	40.8	1.9	38.2	0.48	1.0	0.050
比較例1	37.1	41.6	1.0	20.3	1.7	2.0	0.049
比較例2	37.4	41.5	0.90	20.2	1.8	2.0	0.045
比較例3	37.6	41.0	0.95	20.5	1.8	1.9	0.046

10

20

【0136】

【表2】

	$\text{CH}_4\text{N}^+/\text{Ni}^+$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-/\text{Ni}^-$	$\text{PO}_2^-/\text{Ni}^-$
実施例1	0.01	6.00	5.21
実施例2	0.01	7.20	7.86
実施例3	0.01	8.10	7.99
比較例1	0.35	15.5	25.3
比較例2	0.20	15.1	24.8
比較例3	0.15	12.7	20.7

30

【0137】

〔実施例4〕

(1) 前処理

平均粒子径3.0 μmの球状スチレン-アクリレート-シリカ複合系樹脂粒子を芯材粒子として用いた。その9 gを、200 mLのコンディショナー水溶液(ローム・アンド・ハース電子材料製の「クリーナーコンディショナー231」)に攪拌しながら投入した。コンディショナー水溶液の濃度は40 mL/Lであった。引き続き、液温60 で超音波を与えながら30分間攪拌して芯材粒子の表面改質及び分散処理を行った。この水溶液を濾過し、一回りパルプ水洗した芯材粒子を200 mLのスラリーにした。このスラリーへ塩化第一錫0.1 gを投入した。常温で5分間攪拌し、錫イオンを芯材粒子の表面に吸着させる感受性化処理を行った。引き続きこの水溶液を濾過し、一回りパルプ水洗した芯材粒子を200 mLのスラリーにして60 に維持した。このスラリーへ0.11 mol/Lの塩化パラジウム水溶液1.5 mLを投入した。60 で5分間攪拌し、パラジウムイオンを芯材粒子の表面に捕捉させる活性化処理を行った。引き続きこの水溶液を濾過し、一

40

50

回りバルブ湯洗した芯材粒子を 100 mL のスラリーにし、0.5 g/L ジメチルアミンボラン水溶液 10 mL を加え、超音波を与えながら 2 分間攪拌して前処理済み芯材粒子のスラリーを得た。

(2) めっき浴の調製

5 g/L の酒石酸ナトリウム、2 g/L の硫酸ニッケル六水和物、10 g/L のクエン酸 3 ナトリウム、0.1 g/L のジメチルアミンボラン、及び 2 g/L のポリエチレングリコールを溶解した水溶液からなる無電解ニッケル - ホウ素めっき浴 3 L を調製し、70 に昇温した。

(3) 無電解めっき処理

この無電解めっき浴に、前記前処理済み芯材粒子のスラリーを投入し、5 分間攪拌して水素の発泡が停止するのを確認した。

このスラリーに、224 g/L の硫酸ニッケル水溶液 420 mL と、120 g/L のジメチルアミンボラン及び 80 g/L の水酸化ナトリウムを含む混合水溶液 420 mL を、添加速度はいずれも 2.5 mL/分として定量ポンプによって連続的に分別添加し、無電解めっきを開始した。

硫酸ニッケル水溶液と、ジメチルアミンボラン及び水酸化ナトリウムの混合水溶液のそれぞれ全量を添加した後、70 の温度を保持しながら 5 分間攪拌を継続した。次いで液を濾過し、濾過物を 3 回洗浄した後、110 の真空乾燥機で乾燥して、ニッケル - ホウ素合金皮膜を有する導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は 3.22 μm 、導電層の厚みは 110 nm であり突起を有していた。

(4) 真空加熱処理

得られた導電性粒子を、5 mm の厚さとなるように角形状の容器内に入れた。これを真空加熱炉 (デンケン・ハイデンタル社製、KDF - 75) に入れ、10 Pa の真空下、390 で 2 時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温まで放冷して加熱処理済みの導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は 3.22 μm 、導電層の厚みは 110 nm であり突起を有していた。導電層表面の元素分析結果を表 1 に、イオン分析結果を表 2 に示す。

【0138】

〔実施例 5〕

実施例 4 における (4) 真空加熱処理を次の操作により行った。実施例 4 の (3) 無電解めっき処理により得られた導電性粒子を、5 mm の厚さとなるように角形状の容器内に入れた。これを加熱炉 (デンケン・ハイデンタル社製、KDF - 75) に入れ、100 Pa の真空下、390 で 2 時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温まで放冷して加熱処理済みの導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は 3.22 μm 、導電層の厚みは 110 nm であり突起を有していた。導電層表面の元素分析結果を表 3 に、イオン分析結果を表 4 に示す。

【0139】

〔実施例 6〕

実施例 4 における (4) 真空加熱処理を次の操作により行った。実施例 4 の (3) 無電解めっき処理により得られた導電性粒子を、5 mm の厚さとなるように角形状の容器内に入れた。これを加熱炉 (デンケン・ハイデンタル社製、KDF - 75) に入れ、10 Pa の真空下、320 で 2 時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温まで放冷して加熱処理済みの導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は 3.22 μm 、導電層の厚みは 110 nm であり突起を有していた。導電層表面の元素分析結果を表 3 に、イオン分析結果を表 4 に示す。

【0140】

〔比較例 4〕

実施例 4 の (3) 無電解めっき処理で得られた導電性粒子を比較例 4 の導電性粒子とした。導電層表面の元素分析結果を表 3 に、イオン分析結果を表 4 に示す。

【0141】

10

20

30

40

50

〔比較例 5〕

実施例 4 における (4) 真空加熱処理に代えて次の操作を行った。実施例 4 の (3) 無電解めっき処理により得られた導電性粒子を、5 mm の厚さとなるように角形状の容器内に入れた。これを加熱炉 (デンケン・ハイデンタル社製、KDF-75) に入れ、窒素雰囲気下の常圧下、260 で 2 時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温まで放冷して加熱処理済みの導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は 3.22 μm、導電層の厚みは 110 nm であり突起を有していた。導電層表面の元素分析結果を表 3 に、イオン分析結果を表 4 に示す。

【0142】

〔比較例 6〕

実施例 4 における (4) 真空加熱処理に代えて次の操作を行った。実施例 4 の (3) 無電解めっき処理により得られた導電性粒子を、5 mm の厚さとなるように角形状の容器内に入れた。これを加熱炉 (デンケン・ハイデンタル社製、KDF-75) に入れ、窒素雰囲気下の常圧下、390 で 2 時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温まで放冷して加熱処理済みの導電性粒子を得た。得られた導電性粒子の平均粒子径は 3.22 μm、導電層の厚みは 110 nm であり突起を有していた。導電層表面の元素分析結果を表 3 に、イオン分析結果を表 4 に示す。

【0143】

【表 3】

	炭素(C) (原子%)	酸素(O) (原子%)	ホウ素(B) (原子%)	ニッケル(Ni) (原子%)	C/(Ni+B)	O/(Ni+B)	B/Ni
実施例 4	36.6	38.8	0.4	24.7	1.5	1.5	0.016
実施例 5	35.2	41.0	0.3	23.5	1.5	1.7	0.013
実施例 6	37.1	38.8	0.3	23.8	1.5	1.6	0.013
比較例 4	48.6	37.7	0.2	13.5	3.6	2.8	0.015
比較例 5	47.0	38.6	0.2	14.2	3.3	2.7	0.014
比較例 6	46.1	39.1	0.2	14.6	3.1	2.6	0.014

【0144】

【表 4】

	$\text{CH}_4\text{N}^+/\text{Ni}^+$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-/\text{Ni}^-$	$(\text{B}_2\text{O}_4\text{H}_3^- + \text{B}_3\text{O}_6\text{H}_4^-)/\text{Ni}^-$
実施例 4	0.02	5.98	2.27
実施例 5	0.01	7.15	4.38
実施例 6	0.02	8.02	5.41
比較例 4	0.34	16.5	17.1
比較例 5	0.22	14.9	16.9
比較例 6	0.13	12.9	16.6

【0145】

〔保存安定性及び耐腐食性の評価〕

(1) 導電性粒子の保存安定性及び耐腐食性

実施例及び比較例の導電性粒子を用いて、導電性粒子の保存安定性及び耐腐食性の評価を以下の方法で行った。

実施例及び比較例で得られた導電性粒子を、室温下(25・50%RH)、表2に示す時間保存した後、垂直に立てた内径10mmの樹脂製円筒内に、該導電性粒子1.0gを入れ、室温下(25・50%RH)、2kNの荷重をかけた状態で上下電極間の体積抵抗値を求めた。結果を表5に示す。

【0146】

【表5】

	体積抵抗値(mΩ・cm)				
	0カ月	6カ月	12カ月	18カ月	24カ月
実施例1	3.73	3.92	4.56	4.80	5.11
実施例2	4.14	4.39	5.11	5.41	5.98
実施例3	5.10	5.55	6.19	6.80	7.40
実施例4	2.73	4.52	5.31	5.68	6.09
実施例5	3.24	4.88	5.90	6.39	8.40
実施例6	4.05	5.35	7.56	9.25	11.10
比較例1	6.85	9.95	13.00	13.60	14.10
比較例2	5.80	7.11	8.91	10.10	12.0
比較例3	3.90	4.34	5.18	5.81	6.70
比較例4	6.05	12.20	17.70	20.80	27.90
比較例5	4.50	7.11	8.91	10.10	12.00
比較例6	3.66	4.99	5.90	6.78	8.89

10

20

30

【0147】

この結果から、実施例で得られた導電性粒子は、比較例で得られた導電性粒子に比べて体積抵抗値の増加が少なく、保存安定性及び耐腐食性に優れていることが判る。

【0148】

(2) 導電性材料の保存安定性

実施例及び比較例の導電性粒子を用いて、下記の方法で導電性材料を作製し、プレッシャークッカーテストにより導電性材料の保存安定性を評価した。

エポキシ樹脂100質量部、硬化剤150質量部及びトルエン70質量部を混合した絶縁性接着剤と、実施例及び比較例で得られた導電性粒子15質量部とを混合してペーストを得た。このペーストをシリコン処理ポリエステルフィルム上にバーコーターを用いて塗布し、その後、ペーストを乾燥させて、フィルム上に薄膜を形成した。得られた薄膜形成フィルムを、全面がアルミニウムを蒸着させたガラス基板と、銅パターンが50μmピッチに形成されたポリイミドフィルム基板との間に配して、接続構造体を作製して電気接続を行い、この接続構造体の接続抵抗値を室温下(25・50%RH)で測定した。その後、前記接続構造体を密閉容器に並べ、温度121、相対湿度100%、2気圧の環境下で10時間処理するプレッシャークッカーテストを行った。プレッシャークッカーテスト後、接続構造体の接続抵抗値を室温下(25・50%RH)で測定した。プレッシャークッカーテスト前後の接続抵抗値の差が小さいほど導電性材料の保存安定性が高いも

40

50

のであると評価できる。結果を表 6 に示す。

【 0 1 4 9 】

【 表 6 】

	接続抵抗値 (Ω)	
	プレッシャー クッカーテスト前	プレッシャー クッカーテスト後
実施例 1	0.12	0.20
実施例 2	0.15	0.30
実施例 3	0.21	0.32
実施例 4	0.10	0.90
実施例 5	0.12	1.20
実施例 6	0.14	1.30
比較例 1	1.50	3.0×10^8
比較例 2	0.80	80
比較例 3	0.45	45
比較例 4	0.30	8.0×10^{10}
比較例 5	0.18	120
比較例 6	0.13	80

10

20

【 0 1 5 0 】

この結果から、実施例で得られた導電性材料は、比較例で得られた導電性材料に比べてプレッシャークッカーテスト前後の接続抵抗値の差が小さく、保存安定性に優れていることが判る。

30

【 0 1 5 1 】

〔 接続抵抗及び接続信頼性の評価 〕

実施例及び比較例の導電性粒子を用いて、接続抵抗及び接続信頼性の評価を以下の方法で行った。

垂直に立てた内径 10 mm の樹脂製円筒内に、実施例及び比較例で得られた導電性粒子 1.0 g を入れ、室温下 (25 ~ 50 % RH)、2 kN の荷重をかけた状態で上下電極間の電気抵抗を測定し、初期体積抵抗値を求めた。初期体積抵抗値が低いほど、電極に形成されている酸化膜を効果的に排除できており、導電性粒子の接続抵抗が低いと評価できる。

40

更に、85 ~ 85 % RH の条件で 24 時間保持後の抵抗値も測定した。室温下での接続抵抗値と差が小さいほど導電性粒子の接続信頼性が優れているものと評価できる。結果を表 7 に示す。

【 0 1 5 2 】

50

【表 7】

	初期体積抵抗値 ($m\Omega \cdot cm$)	85°C・85%RH、 24時間後の抵抗値 ($m\Omega \cdot cm$)
実施例 1	4.92	18.06
実施例 2	5.05	22.82
実施例 3	5.59	24.69
実施例 4	3.75	19.91
実施例 5	4.34	24.51
実施例 6	5.22	29.88
比較例 1	11.22	44.68
比較例 2	8.52	33.23
比較例 3	5.35	25.64
比較例 4	9.55	59.66
比較例 5	7.89	36.51
比較例 6	5.05	35.83

10

20

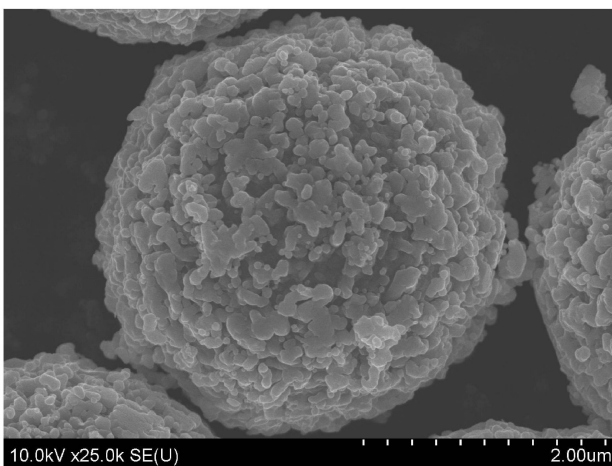
【0153】

この結果から、実施例で得られた導電性粒子は、比較例で得られた導電性粒子に比べて初期体積抵抗値が低く、接続抵抗が低いことが判る。また、実施例で得られた導電性粒子は、比較例で得られた導電性粒子に比べて、初期体積抵抗値と85°C・85%RHで24時間後の抵抗値との差が小さく、接続信頼性が高いものであることが判る。特に、ニッケル-リンめっき層が形成されている実施例1及び2で得られた導電性粒子と、比較例3で得られた導電性粒子とを対比すると、真空下で加熱することにより、接続抵抗が低く、接続信頼性にも優れる導電性粒子が得られることが判る。また、ニッケル-ホウ素めっき層が形成されている実施例4及び5で得られた導電性粒子と、比較例6で得られた導電性粒子とを対比すると、真空下で加熱することにより、接続抵抗が低く、接続信頼性にも優れる導電性粒子が得られることが判る。

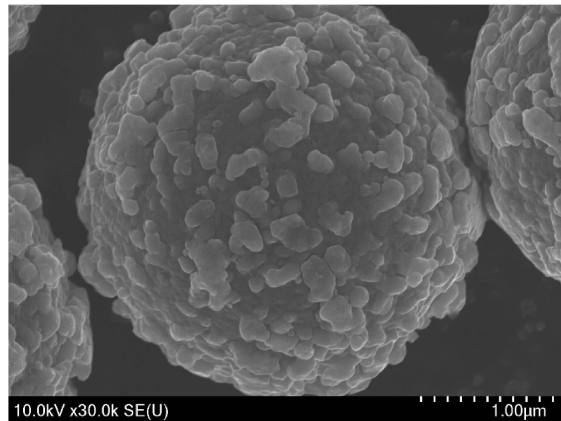
30

【図面】

【図 1】



【図 2】



40

50

