

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101836266 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 15

(21) 申请号 200880112802. 4

*C09J 9/02* (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 10. 21

*C09J 201/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*C23C 18/31* (2006. 01)

2007-273551 2007. 10. 22 JP

*H01B 1/22* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 04. 22

CN 1554100 A, 2004. 12. 08, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

KR 10-0752533 B1, 2007. 08. 21, 全文.

PCT/JP2008/069068 2008. 10. 21

US 6770369 B1, 2004. 08. 03, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

CN 1471714 A, 2004. 01. 28, 全文.

W02009/054387 JA 2009. 04. 30

CN 1906265 A, 2007. 01. 31, 全文.

JP 特开 2007-258141 A, 2007. 10. 04, 全文.

(73) 专利权人 日本化学工业株式会社

审查员 邵焯

地址 日本东京都

(72) 发明人 阿部真二

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

*H01B 5/00* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

包覆导电性粉体以及使用该包覆导电性粉体的导电性粘合剂

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种包覆导电性粉体以及一种导电性粘合剂, 该包覆导电性粉体特别是作为用于将电路基板和电路部件等相互电连接所使用的各向异性导电性粘合剂的导电性填料是有用的, 该导电性粘合剂即使对于微细化的 IC 芯片等电子部件和电路基板的电极连接而言也能够进行电可靠性高的连接。本发明的包覆导电性粉体是以绝缘性物质对导电性颗粒表面进行包覆处理而得到的包覆导电性粉体, 其特征在于, 上述绝缘性物质是粉末状的热潜在性固化剂。另外, 本发明的特征还在于, 该包覆导电性粉体的颗粒表面进一步由绝缘性无机质微粒进行包覆处理。

1. 一种包覆导电性粉体,其特征在于:

其是由绝缘性物质对导电性颗粒表面进行包覆处理而得到的包覆导电性粉体,所述绝缘性物质是粉末状的热潜在性固化剂,

所述热潜在性固化剂是混合后在室温下能够使环氧基聚合的能力低,通过加热而具有能够使环氧基聚合的能力的化合物。

2. 如权利要求 1 所述的包覆导电性粉体,其特征在于:

所述导电性颗粒是通过无电解镀在芯材颗粒表面形成有金属膜的导电性镀层颗粒。

3. 如权利要求 2 所述的包覆导电性粉体,其特征在于:

所述芯材是树脂。

4. 一种包覆导电性粉体,其特征在于:

由粉末状的热潜在性固化剂包覆处理过的导电性颗粒表面,进一步由绝缘性无机质微粒进行包覆处理,

所述热潜在性固化剂是混合后在室温下能够使环氧基聚合的能力低,通过加热而具有能够使环氧基聚合的能力的化合物。

5. 如权利要求 4 所述的包覆导电性粉体,其特征在于:

所述绝缘性无机质微粒选自二氧化硅、氧化钛和氧化铝中的 1 种或 2 种以上。

6. 如权利要求 4 所述的包覆导电性粉体,其特征在于:

所述绝缘性无机质微粒是热解法二氧化硅。

7. 如权利要求 6 所述的包覆导电性粉体,其特征在于:

所述热解法二氧化硅使用具有疏水性的热解法二氧化硅。

8. 一种导电性粘合剂,其特征在于:

含有权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的包覆导电性粉体和环氧树脂。

9. 如权利要求 8 所述的导电性粘合剂,其特征在于:

作为各向异性导电性粘合剂使用。

10. 权利要求 8 或 9 中任一项所述的导电性粘合剂在用于 IC 标签的电极连接中的使用。

## 包覆导电性粉体以及使用该包覆导电性粉体的导电性粘合剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包覆导电性粉体以及导电性粘合剂,特别是涉及用于将电路基板和电路部件等相互电连接所使用的以环氧树脂作为粘合剂树脂的各向异性导电性粘合剂。

### 背景技术

[0002] 当电路基板之间或者 IC 芯片等电子部件与电路基板的连接采用电连接时,可以使用分散有导电性颗粒的各向异性导电性粘合剂,在相对置的电极之间配置这些粘合剂,通过加热、加压将电极之间连接后,使其在加压方向具有导电性,由此进行电连接和固定。

[0003] 作为上述导电性颗粒,例如,提出了使用以绝缘体包覆导电性颗粒表面的包覆导电性颗粒。

[0004] 例如,在下述专利文献 1 中,提出了使用以热塑性绝缘层实质上包覆以高分子作为核材料、在该核材料表面形成导电性金属薄层而成的颗粒,从而形成的包覆颗粒的方法;另外,在下述专利文献 2 中,提出了使用在树脂球表面形成施加金属镀层而得到的镀层,在上述镀层表面均匀地涂布绝缘性树脂层而得到的微囊型导电性颗粒的方法;另外,在下述专利文献 3 中,提出了使用以不溶于绝缘性粘合剂的绝缘性树脂包覆而得到的绝缘包覆导电颗粒的方法;另外,在下述专利文献 4 中,提出了作为包覆的绝缘颗粒,使用通过对导电性金属具有结合性的官能基,在具有由上述导电性金属构成的表面的颗粒上通过化学键形成单层包覆层的包覆导电性微粒的方法等。

[0005] 专利文献 1:日本特开平 08-249922 号公报

[0006] 专利文献 2:日本特开平 05-70750 号公报

[0007] 专利文献 3:日本特开平 11-241054 号公报

[0008] 专利文献 4:国际公开第 W02003/025955 号小册子

### 发明内容

[0009] 但是,如果在粘合剂树脂中使用具有非相溶性包覆层的导电性颗粒,则在粘合剂树脂与导电性颗粒的界面上的粘附性差,在粘合剂树脂中分散的导电性颗粒容易发生层分离等,因而存在稳定性差的问题。特别是当使用热固性树脂作为粘合剂树脂而得到的各向异性导电性薄膜和各向异性导电性粘合剂时,由于在粘合剂树脂与导电性颗粒的界面上的粘附性低,所以,通过热压合使粘合剂树脂固化后,在粘合剂树脂与包覆导电性微粒的界面上发生剥离,因而存在不能确保长期持续的稳定性和可靠性的问题。另外,当出于确保电极之间和液晶面板之间的空间的目的而使导电性颗粒分散在密封剂等粘合剂树脂中并热压合时,由于形成包覆层的树脂在粘合剂树脂中是非相溶性的,所以热熔融的包覆树脂渗出,因而存在污染电极和液晶等问题。

[0010] 另外,为了提高各部件的电导通的可靠性而添加导电性颗粒,适合地使用在具有弹性的树脂颗粒上以镍或金等金属包覆而得到的颗粒。这是出于应对由热或外在因素导致

部件变形而以颗粒的弹力确保导通的目的,但当粘合剂树脂成分硬时,就阻碍了导电性颗粒的柔软性。因此存在对导电性颗粒附近的粘合剂树脂成分也要求柔软性的情况。

[0011] 另外,为了确保可靠性,必须使在电极上捕捉到的颗粒个数达到一定值以上,但当固化时间慢时,热量导致颗粒与粘合剂树脂成分一起流动,从而存在捕捉个数减少的问题。虽然作为其解决对策也有增加颗粒添加量的方法,但该方法容易发生电极之间的短路,而且提高了成本,因而不现实。

[0012] 因此,本发明的目的在于提供一种包覆导电性粉体以及一种导电性粘合剂,该包覆导电性粉体特别是作为用于将电路基板和电路部件等相互电连接所使用的各向异性导电性粘合剂的导电性填料是有用的,该导电性粘合剂即使对于微细化的 IC 芯片等电子部件和电路基板的电极连接而言也能够进行电可靠性高的连接。

[0013] 上述课题能够由本发明的第 1 发明的包覆导电性粉体解决。即,本发明的第 1 发明所提供的包覆导电性粉体,是由绝缘性物质对导电性颗粒表面进行包覆处理而得到的包覆导电性粉体,其特征在于,上述绝缘性物质是粉末状的热潜在性固化剂。

[0014] 根据本发明的第 1 发明,在对导电性颗粒表面进一步由绝缘性物质进行包覆处理而得到的包覆导电性粉体中,作为上述绝缘性物质,使用粉末状的热潜在性固化剂,由此,能够均匀地包覆导电性颗粒,而且,所得到的包覆导电性粉体的绝缘性物质(粉末状的热潜在性固化剂)特别是对环氧树脂的分散性很优异,因此,在环氧树脂中,包覆导电性粉体自身也能够均匀分散。而且,热潜在性固化剂具有通过受热而可以在环氧树脂中溶化并使之固化的作用,不污染电极和液晶等,例如,将该包覆导电性粉体作为用于将电路基板和电路部件相互电连接等所使用的、以环氧树脂作为粘合剂树脂的各向异性导电性粘合剂的导电性颗粒使用时,通过在热潜在性固化剂可溶化的温度以上将电极之间加热压合,提高了在导电性粉体与粘合剂树脂的界面上的粘附性,能够确保长期持续的稳定性和可靠性。而且,由于固化剂是可溶化的,所以能够降低导电性颗粒附近的粘度,使导通变得容易。

[0015] 另外,本发明的第 2 发明所提供的包覆导电性粉体的特征在于,由粉末状的热潜在性固化剂包覆处理过的导电性颗粒表面,进一步由绝缘性无机质微粒进行包覆处理。

[0016] 根据本发明的第 2 发明,通过由绝缘性无机质微粒对上述第 1 发明的包覆导电性粉体的颗粒表面进行包覆处理,抑制导电性颗粒之间的凝集,保存稳定性也优异。

[0017] 另外,本发明的第 3 发明所提供的导电性粘合剂的特征在于,含有上述第 1 发明和第 2 发明的包覆导电性粉体和环氧树脂。

[0018] 根据本发明的第 3 发明,通过使用本发明的导电性粘合剂,即使对于微细化的 IC 芯片和电路基板的电极连接而言,也能够进行电可靠性高的连接。

## 具体实施方式

[0019] 以下,根据本发明优选的实施方式对本发明进行说明。

[0020] (第 1 发明的包覆导电性粉体)

[0021] 在本发明的包覆导电性粉体中使用的导电性颗粒,可以使用金、银、铜、镍、钯、焊锡等金属颗粒,碳颗粒那样的自身具有导电性的颗粒,或以导电性金属对芯材颗粒表面进行包覆处理而得到的导电性颗粒。

[0022] 导电性颗粒的大小可以根据本发明的包覆导电性粉体的具体用途而选择适当的

大小,但在将本发明的包覆导电性粉体作为电子电路连接用的导电材料使用时,粒径如果过小,则不能使相对向的电极之间导通,另一方面,粒径如果过大,则邻接的电极之间就会发生短路,因此,导电性颗粒的平均粒径由电阻法测定的值优选为  $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ ,特别优选为  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

[0023] 导电性颗粒的形状没有特别限制。一般而言,导电性颗粒可以是粉粒状的,但也可以是此外的形状,例如也可以是纤维状、中空状、板状、针状,还可以是在颗粒表面具有多个突起的形状或者无定形。在本发明中,这些形状中,球状的颗粒在作为导电性填料使用时,填充性很优异,因而特别优选。

[0024] 进一步详细说明以导电性金属对芯材颗粒表面进行包覆处理而得到的导电性颗粒的优选实施方式。作为可以使用的芯材颗粒,既可以是无机物,也可以是有机物,可以没有特别限制地使用。作为无机物的芯材颗粒,可以列举金、银、铜、镍、钯、焊锡等金属颗粒、合金、玻璃、陶瓷、二氧化硅、金属或非金属的氧化物(也包括水合物)、包括铝硅酸盐的金属硅酸盐、金属碳化物、金属氮化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、金属磷酸盐、金属硫化物、金属酸盐、金属卤化物和碳等。另一方面,作为有机物的芯材颗粒,例如,可以列举天然纤维、天然树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丁烯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚缩醛、离聚物、聚酯等热塑性树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、尿素树脂、苯胍胺树脂、三聚氰胺树脂、二甲苯树脂、硅树脂、环氧树脂或邻苯二甲酸二烯丙酯树脂等。

[0025] 芯材颗粒的形状没有特别限制。一般而言,芯材颗粒可以是粉粒状的,但也可以是此外的形状,例如也可以是纤维状、中空状、板状、针状,还可以是在颗粒表面具有多个突起的形状或者无定形。在本发明中,这些形状中,球状的芯材颗粒作为导电性填料使用时,使填充性很优异,因而特别优选。

[0026] 上述芯材颗粒的平均粒径为  $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ ,特别优选为  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 。粒径如果过小,则即使进行金属包覆,也不能使相对向的电极之间导通,另一方面,粒径如果过大,则邻接的电极之间就会发生短路。另外,芯材粉体的平均粒径表示使用电阻法测定得到的值。

[0027] 在由上述方法测定得到的芯材颗粒的粒度分布具有一定的宽度。一般而言,粉体的粒度分布宽度由下述计算式(1)所示的变动系数表示。

[0028] 变动系数(%) = (标准偏差 / 平均粒径)  $\times 100 \cdots$  计算式(1)

[0029] 该变动系数大,表示分布具有宽度,另一方面,变动系数小,表示粒度分布的峰尖锐。在本实施方式中,作为芯材颗粒,优选使用该变动系数为 50% 以下的,特别优选使用 30% 以下的,更特别优选使用 20% 以下的。其理由是因为当将由本发明得到的包覆导电性粉体作为各向异性导电膜中的导电性颗粒使用时,具有提高有效促进连接的比例的优点。

[0030] 另外,芯材颗粒的其它物性没有特别限制,在使用树脂颗粒的情况下,下述式(2)所定义的 K 值在  $20^\circ\text{C}$  下为  $10\text{kgf}/\text{mm}^2 \sim 10000\text{kgf}/\text{mm}^2$  的范围、而且压缩变形 10% 后的恢复率在  $20^\circ\text{C}$  下为 1 ~ 100% 范围的树脂颗粒,在压合电极之间时,能够不损伤电极而与电极充分接触,因而优选。

[0031]

$$K \text{ 值 } (\text{kgf}/\text{mm}^2) = (3 / \sqrt{2}) \times F \times S^{-3/2} \times R^{-1/2} \quad \cdots (2)$$

[0032] [在这里,计算式(2)所示的 F、S,分别是以微小压缩试验机(MCTM-500,岛津制作

所生产)测定时,该微球体压缩变形 10%时的负荷值(kgf)、压缩变位(mm),R是该微球体的半径(mm)]

[0033] 作为以导电性金属对上述芯材颗粒表面进行包覆处理的方法,可以使用蒸镀法、溅射法、化学动力法、杂化处理等干式法、电解电镀法、无电解电镀法等湿式法、或将这些方法组合的方法。

[0034] 在本发明中,上述导电性颗粒优选使用金、银、铜、镍、钯、焊锡等金属颗粒、或以金、银、铜、镍、钯、焊锡等中的 1 种或 2 种以上的导电性金属对芯材颗粒表面进行包覆处理而得到的导电性颗粒,特别是将芯材颗粒表面通过无电解镀形成金属膜的导电性镀层颗粒,能够均匀且浓密地包覆颗粒表面,因而优选,特别是该金属膜是金或钯的导电性镀层颗粒能够提高导电性,因而优选。另外,在本发明中,使用树脂作为该芯材颗粒的相比于金属粉,因为比重轻而难以沉降,分散稳定性增加,能够维持由树脂弹性产生的电连接等,因而优选。另外,也包括上述金属膜的合金(例如镍-磷合金、镍-硼合金)。

[0035] 进一步详细说明导电性镀层颗粒的优选实施方式。

[0036] 导电性镀层颗粒中的金属膜厚度为 0.001 ~ 2  $\mu\text{m}$ ,特别优选为 0.005 ~ 1  $\mu\text{m}$ 。金属膜的厚度例如能够根据包覆的金属离子添加量和化学分析算出。

[0037] 导电性镀层颗粒的制造过程没有特别限制。例如,当由无电解法进行镀镍时,进行下述工序:(1) 催化剂化处理工序、(2) 初期薄膜形成工序和 (3) 无电解镀工序。在 (1) 催化剂化处理工序中,具有贵金属离子捕捉能力或者通过表面处理而赋予了贵金属离子捕捉能力的芯材颗粒捕捉到贵金属离子后,将其还原,使上述芯材颗粒表面载持有上述贵金属。(2) 初期薄膜形成工序是使载持有贵金属的芯材颗粒在包含镍离子、还原剂和络合剂的初期薄膜形成液中分散混合,使镍离子还原,在该芯材颗粒的表面形成镍的初期薄膜的工序。(3) 无电解镀工序是通过无电解镀制造在芯材颗粒表面具有镍膜的镀层粉体的工序。这些工序以及其它的金属镀层方法也全部是公知的(例如,参照日本特开昭 60-59070 号公报、日本特开昭 61-64882 号公报、日本特开昭 62-30885 号公报、日本特开平 01-242782 号公报、日本特开平 02-15176 号公报、日本特开平 08-176836 号公报、日本特开平 08-311655 号公报、日本特开平 10-101962 号公报、日本特开 2000-243132 号公报、日本特开 2004-131800 号公报、日本特开 2004-131801 号公报、日本特开 2004-191760 号公报等)。

[0038] 另外,在进行上述 (1) 催化剂化处理工序时,芯材颗粒优选其表面具有贵金属离子捕捉能力,或者表面被改性为具有贵金属离子捕捉能力。贵金属离子优选为钯、银的离子。所谓具有贵金属离子捕捉能力,指的是能够将贵金属离子作为螯合物或盐捕捉获得。例如,当芯材颗粒的表面存在氨基、亚氨基、酰胺基、酰亚胺基、氰基、羟基、硝基、羧基等时,该芯材颗粒的表面就具有贵金属离子的捕捉能力。当将表面改性为具有贵金属离子的捕捉能力时,例如,可以使用在日本特开昭 61-64882 号公报或日本特开 2007-262495 号公报中记载的方法等。

[0039] 另一方面,本发明中所使用的热潜在性固化剂,也被称为热潜在性固化催化剂或热潜在性固化促进剂,混合后在室温下能够使环氧基聚合的能力低,是通过加热而具有能够使环氧基聚合的能力的化合物。在本发明中,该热潜在性固化剂的特征还在于使用粉末状物质。

[0040] 在本发明中使用的粉末状热潜在性固化剂,优选为在 50 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 下、特别优选为

在 60 ~ 280℃ 下具有使环氧树脂固化的能力的物质。通过使用在上述温度范围内具有使环氧树脂固化的能力的物质作为热潜在性固化剂,能够使包覆导电性粉体在环氧树脂中高度分散,而且,含有该包覆导电性粉体的各向异性导电性粘合剂,在为了导通电极而通常进行的加热压合的温度 100 ~ 250℃ 下,在导电性粉体和粘合剂树脂的界面上的粘附性变高,确保长期连接的稳定性和可靠性成为可能,因而优选。

[0041] 能够使用的粉末状热潜在性固化剂,是在室温下在环氧树脂中不溶的固体,是通过加热可以溶化从而作为固化剂发挥功能的化合物,可以例举双氰胺、将固化剂微胶囊化而得到的微胶囊型固化剂、在常温下为固体的咪唑化合物、固体分散型胺加成物类潜在性固化剂,例如胺化合物与环氧化合物的反应生成物(胺-环氧加成物类)、胺化合物与异氰酸酯化合物或尿素化合物的反应生成物(尿素型加成物类、三氟化硼胺络合物等。其中,胺-环氧加成物类容易在导电颗粒金属表面附着而不剥落等,因而可以特别优选地使用。

[0042] 上述粉末状热潜在性固化剂可以使用市售品,如果表示其一个例子,例如,作为胺-环氧加成物类(胺加成物类),可以列举“AJICUREPN-23”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE PN-23J”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE PN-H”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE PN-31”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE PN-31J”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE PN-40”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE PN-40J”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE PN-50”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE MY-24”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE MY-H”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE MY-HK”(味之素(株)生产,商品名)、“ADEKAHARDENER EH-4346S”( (株)ADEKA 生产,商品名)、“ADEKAHARDENER EH-4347S”( (株)ADEKA 生产,商品名)、“ADEKAHARDENER EH-4356S”( (株)ADEKA 生产,商品名)、“ADEKAHARDENER EH-4357S”( (株)ADEKA 生产,商品名)、“FujicureFXR-1020”(富士化成工业(株)生产,商品名)、“Fujicure FXR-1030”(富士化成工业(株)生产,商品名)、“Fujicure FXR-1081”(富士化成工业(株)生产,商品名)等,作为酰肼类,可以列举“AJICURE VDH”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE VDH-J”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE UDH”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICUREUDH-J”(味之素(株)生产,商品名)等,在复合类中,可以列举“AJICURE AH-123”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE AH-203”(味之素(株)生产,商品名)等,作为双氰胺类,可以列举“AJICUREAH-154”(味之素(株)生产,商品名)、“AJICURE AH-162”(味之素(株)生产,商品名),作为特殊改性型,可以列举“ADEKA HARDENEREH-4339S”( (株)ADEKA 生产,商品名)、“ADEKA HARDENEREH-4370S”( (株)ADEKA 生产,商品名)、“ADEKA HARDENEREH-4380S”( (株)ADEKA 生产,商品名)等。

[0043] 使用的粉末状热潜在性固化剂可以单独使用,也可以组合两种以上使用。

[0044] 粉末状热潜在性固化剂相对于导电性颗粒的包覆量为 0.01 ~ 200 重量%,优选为 0.1 ~ 100 重量%,更优选为 0.1 ~ 70 重量%。通过使粉末状热潜在性固化剂的包覆量在上述范围内,可以改变颗粒附近的固化物特性。另一方面,包覆量小于 0.01 重量%时,不能改变颗粒附近的固化物特性,固化物特性与主体相同;而包覆量如果大于 95 重量%,则在颗粒附近就会残留未反应的固化剂,从而对固化物特性产生影响,因而不理想。

[0045] 粉末状热潜在性固化剂包覆导电性颗粒的方法可以采用干式法、湿式法的任意一种。干式法通过在混合装置中投入规定的导电性颗粒和粉末状热潜在性固化剂而进行。作

为混合装置,例如,可以使用高速混合机、高速流动式混合机、TURBOSPHERE 混合机、爱立许混合机、亨舍尔混合机、诺塔混合机、螺带式掺混机、喷射式粉碎机、超微细粉碎机、砂磨机、球磨机(也称为罐式球磨机)、涂料摇动器等。另外,上述混合装置的操作条件等可以适当选择能够以粉末状热潜在性固化剂将导电性颗粒的颗粒表面均匀地包覆处理的条件进行。

[0046] 另一方面,在采用湿式法时,例如,优选将包含规定的导电性颗粒和粉末状热潜在性固化剂的浆料投入例如喷雾干燥机中,连同溶剂一起干燥的方法。

[0047] 通过这样操作能够得到本发明的第 1 发明的包覆导电性粉体。(第 2 发明的包覆导电性粉体)

[0048] 在本发明中,进一步以绝缘性无机质微粒对上述第 1 发明的包覆导电性粉体的颗粒表面进行包覆处理,由此抑制该包覆导电性粉体的颗粒之间的凝集,而且能够制成保存稳定性优异的包覆导电性颗粒。

[0049] 能够使用的绝缘性无机质微粒,优选使用比重在 5.0g/ml 以下的物质。通过使绝缘性无机质微粒的比重在上述范围内,可以抑制轻微的冲击等外在原因导致附着的绝缘性无机质微粒剥落,另外,附着的无机质微粒如果在导电性粘合剂中进行混炼处理,就能够使其在粘合剂中均匀扩散。比重小于 1.0g/ml 的绝缘性无机质微粒虽然能够使绝缘性无机质微粒在导电性颗粒的表面附着,但在此后的与树脂的混炼中,绝缘性无机质微粒难以混入,存在操作变得困难的倾向,所以,绝缘性无机质微粒的比重优选为 1.0 ~ 5.0g/ml,特别优选为 1.2 ~ 4.8g/ml。

[0050] 作为具有上述比重的绝缘性无机质微粒,例如,可以适当组合使用 1 种或 2 种以上的氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )、氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )、氧化钙、氧化镁、铁素体类等氧化物、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、碱式碳酸镁等氢氧化物、碳酸钙、碳酸镁、碳酸锌、碳酸钡、片钠铝石、水滑石等碳酸盐、硫酸钙、硫酸钡、石膏纤维等硫酸盐、硅酸钙、滑石、粘土、云母、蒙脱石、膨润土、活性白土、海泡石、伊毛缟石、玻璃纤维等硅酸盐、氮化铝、氮化硼、氮化硅等氮化物等。其中,氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )、氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 在比重、粒径、对环氧树脂和固化剂的影响小等方面考虑而优选,特别是热解法二氧化硅,容易以干燥粉的形式得到粒径小的物质,不存在大颗粒,而且向粘合剂树脂的分散性良好等,因而特别优选。

[0051] 热解法二氧化硅一般是在氢氧焰中使四氯化硅燃烧而制造的,市售品的比表面积大致是 40 ~ 500m<sup>2</sup>/g。作为市售品,可以使用 NipponAEROSIL 社的 AEROSIL、东新化成社的 AEROSIL、Degussa 社的 AEROSIL 和 Cabot 社的 CAB-0-SIL 等。在本发明中,热解法二氧化硅可以使用亲水性或疏水性的,特别是使用疏水性的热解法二氧化硅时,在颗粒上附着时使全部颗粒疏水化,从而提高耐湿性等,因而优选。另外,绝缘性无机质微粒不限于热解法二氧化硅,出于上述理由,优选使用疏水性的物质。

[0052] 使用的绝缘性无机质微粒选择与上述第 1 发明的包覆导电性粉体的粒径比(绝缘性无机质微粒/包覆导电性颗粒)为 1/100 以下、优选 1/200 以下的物质适当使用,由于能够在上述第 1 发明的包覆导电性粉体的颗粒表面均匀附着,因此优选。

[0053] 另外,绝缘性无机质微粒使用在上述与导电性颗粒的粒径比(绝缘性无机质微粒/包覆导电性颗粒)的范围内的物质,当使用绝缘性无机质微粒自身由 BET 法算出或由动态光散射法等求出的平均粒径为 1nm ~ 10 μm、优选为 2nm ~ 1 μm 的绝缘性无机质微粒时,能够容易地在导电性颗粒上附着,并能够赋予分散性,因而优选。



[0054] 从分散稳定性的观点出发,相对于 1g 导电性颗粒,绝缘性无机质微粒的包覆量优选以下式 (3) 表示的常数 n 的值为  $4 \times 10^4 \sim 3 \times 10^{10}$ , 优选为  $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^9$ 。常数 n 如果过度小于  $4 \times 10^4$ , 则绝缘性无机质微粒对导电性颗粒的包覆量变少, 难以表现提高分散性的效果。另一方面, 常数 n 如果大于  $3 \times 10^9$ , 则过剩的绝缘性无机质微粒增多, 如果与粘合剂混炼, 就会引起粘度上升和粘合力、机械强度等下降。

[0055] 相对于 1g 导电性颗粒的添加量 (g)  $\geq n \times (r_2^3 \times d_2) / (r_1^3 \times d_1) \cdots (3)$

[0056] 其中,  $r_1 \geq 100 \times r_2$

[0057] n : 常数

[0058]  $r_1$  : 包覆导电性颗粒的半径,  $d_1$  : 包覆导电性颗粒的比重

[0059]  $r_2$  : 绝缘性无机质微粒的半径,  $d_2$  : 绝缘性无机质微粒的比重

[0060] 绝缘性无机质微粒包覆第 1 发明的包覆导电性粉体的颗粒表面的方法可以采用干式法、湿式法的任意一种, 但采用干式法在制造上容易, 在工业上有利, 另外, 所得到的第 2 发明的包覆导电性粉体也不会因轻微的冲击等外在原因而使附着的绝缘性无机质微粒剥落, 另外, 可以获得在各向异性导电性粘合剂的混炼处理中容易在粘合剂中均匀扩散的附着的无机质微粒, 因而特别优选。

[0061] 干式法通过将规定的导电性颗粒和绝缘性无机质微粒投入混合装置中而进行。作为混合装置, 例如, 可以使用高速混合机、高速流动式混合机、TURBOSPHERE 混合机、爱立许混合机、亨舍尔混合机、诺塔混合机、螺旋式掺混机、喷射式粉碎机、超微细粉碎机、砂磨机、球磨机等。在本发明中, 如果使用其中的砂磨机或球磨机 (也称为罐式球磨机), 则特别是当使用以粉末状热潜在性固化剂进行包覆处理而得到的无电解镀颗粒作为导电性颗粒时, 能够抑制粉末状热潜在性固化剂和金属膜的剥离等, 使绝缘性无机质微粒均匀附着在颗粒表面, 另外, 可以获得在各向异性导电性粘合剂的混炼处理中容易在粘合剂中均匀扩散的附着的无机质微粒, 因而特别优选。

[0062] 例如, 当使用球磨机作为上述混合装置时, 使用粒径为 10mm 以下、优选为 0.1 ~ 5mm 的珠子等粒状介质能够使绝缘性无机质微粒均匀附着, 操作性也良好, 因而优选, 另外, 颗粒介质的材质以氧化锆、氧化铝、玻璃等陶瓷珠子、Teflon (注册商标)、尼龙等树脂制造的球、由 Teflon (注册商标)、尼龙等树脂包覆的钢球等具有适当硬度, 并能够防止金属污染, 所以可以特别优选地使用。另外, 粒状介质的表观容积为 10 ~ 60%。优选以 20 ~ 50% 收纳在容器内, 能够使绝缘性无机质微粒均匀地附着。转速 N 取决于所使用的容器内径, 使下式 (t) 所示的 a 值为 0.4 ~ 0.85, 更优选为 0.45 ~ 0.80, 能够在容器内高效率地使绝缘性无机质微粒附着在以粉末状热潜在性固化剂包覆处理过的导电性颗粒的颗粒表面, 因而优选。

[0063]  $N = a \times 42.3 / \sqrt{D} \cdots \cdots (t)$

[0064] N : 转速 [rpm]

[0065] D : 看到球处的容器内径 [m]

[0066] a : 常数

[0067] 另一方面, 当采用湿式法时, 例如, 优选将包含规定的导电性颗粒和绝缘性无机质微粒的浆料投入喷雾干燥机中, 连同溶剂一起干燥的方法。

[0068] 这样, 得到本发明的第 2 发明的包覆导电性粉体, 但本发明的第 2 发明的包覆导

电性粉体, 根据需要, 在不损害本发明效果的范围内, 还可以用硅烷类偶联剂、铝类偶联剂、钛酸酯类偶联剂、锆酸酯类偶联剂等偶联剂或绝缘性树脂对该粉体的颗粒表面进行包覆处理。

[0069] 本发明的第 1 发明和本发明的第 2 发明的包覆导电性粉体, 体积固有电阻值为  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下, 优选为  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$  以下, 具有优异的导电性。因此, 本发明的第 1 发明和本发明的第 2 发明的包覆导电性粉体能够适合作为导电性粘合剂的导电性填料使用。

[0070] < 导电性粘合剂 >

[0071] 本发明的导电性粘合剂优选作为配置在形成有导电性基材的两片基板之间、通过加热加压粘合上述导电性基材从而导通的各向异性导电性粘合剂使用。

[0072] 以下, 进一步详细说明各向异性导电性粘合剂的优选实施方式。

[0073] 本发明的各向异性导电性粘合剂, 包含上述包覆导电性粉体和作为粘合剂树脂的环氧树脂。

[0074] 作为环氧树脂, 可以使用作为粘合剂树脂使用的 1 个分子中具有 2 个以上环氧基的多价环氧树脂。作为具体的环氧树脂, 可以例示苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂等热塑性酚醛清漆树脂、双酚 A、双酚 F、双酚 AD、间苯二酚、双羟基二苯醚等多元酚类、乙二醇、季戊二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、聚丙二醇等多元醇类、乙二胺、三亚乙基四胺、苯胺等多氨基化合物、己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸等多元羧基化合物等与表氯醇或 2- 甲基表氯醇反应得到的缩水甘油基型环氧树脂。另外, 可以列举二环戊二烯环氧化物、丁二烯二聚体二环氧化物等脂肪族和脂环族环氧树脂等。这些环氧树脂可以单独使用, 也可以混合两种以上使用。

[0075] 另外, 本发明的各向异性导电性粘合剂, 根据需要, 作为粘合剂树脂, 可以并用环氧树脂以外的其它树脂。作为其它树脂, 可以列举尿素树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂等, 这些树脂可以单独使用, 也可以混合两种以上使用。

[0076] 另外, 这些粘合剂树脂使用降低了杂质离子 (Na、Cl 等) 和水解性氯等的高纯度品可以防止离子迁移, 因而优选。

[0077] 相对 100 重量份粘合剂树脂成分, 本发明的包覆导电性粉体的用量通常为 0.1 ~ 30 重量份, 优选为 0.5 ~ 25 重量份, 更优选为 1 ~ 20 重量份。通过使包覆导电性粉体的用量在上述范围内, 能够抑制连接电阻和熔融粘度上升, 使连接可靠性提高, 充分确保连接各向异性。

[0078] 在本发明涉及各向异性导电性粘合剂中, 可以使用其它的在本技术领域中公知的添加剂, 其添加量也可以为在本技术领域中公知的添加量范围内。作为其它的添加剂, 例如, 可以例示粘合赋予剂、反应性助剂、金属氧化物、光引发剂、增敏剂、固化剂、硫化剂、防劣化剂、耐热添加剂、热传导提高剂、软化剂、着色剂、各种偶联剂或金属钝化剂等。

[0079] 作为粘合赋予剂, 例如, 可以列举松香、松香衍生物、萜烯树脂、萜烯酚树脂、石油树脂、香豆酮 - 茛树脂、苯乙烯类树脂、异丁烯类树脂、烷基酚醛树脂、二甲苯树脂等。作为反应性助剂即交联剂, 例如, 可以列举多元醇、异氰酸酯类、三聚氰胺树脂、尿素树脂、乌洛托品类、胺类、酸酐、过氧化物等。

[0080] 作为环氧树脂固化剂, 只要是在 1 个分子中具有 2 个以上活性氢的物质, 就可以没有特别限制地使用。作为具体的固化剂, 例如, 可以列举三亚乙基三胺、三亚乙基四胺、间苯

二胺、双氰胺、聚酰胺-胺等聚胺化合物,邻苯二甲酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐等有机酸酐、苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂等酚醛清漆树脂,这些可以单独使用,也可以混合两种以上使用。另外,根据用途和需要,也可以使用潜在性固化剂。作为可以使用的潜在性固化剂,例如有咪唑类、酰肼类、三氟化硼-胺配位化合物、鎓盐、胺酰亚胺、聚胺的盐、双氰胺等、以及它们的改性物,这些物质可以单独使用,也可以作为两种以上的混合体使用。

[0081] 本发明的各向异性导电性粘合剂,通常使用在本领域技术人员中被广泛使用的制造装置,配合本发明的包覆导电性粉体、环氧树脂、固化剂、进一步根据需要配合各种添加剂,根据需要在有机溶剂中混合,由此而得到。

[0082] 本发明涉及各向异性导电性粘合剂,即使对于微细化的 IC 芯片等电子部件和电路基板的电极连接而言,也能够可靠性高地连接。特别是本发明的各向异性导电性粘合剂能够适合作为 IC 标签的电极连接用途而使用。

[0083] 实施例

[0084] 以下,通过实施例对本发明进行,但本发明不受这些实施例的限定。

[0085] { 绝缘性物质 }

[0086] < 热潜在性固化剂 >

[0087] 热潜在性固化剂使用在下述表 1 中表示的市售品。

[0088] [ 表 1 ]

[0089]

|      | 粉末状热潜在性固化剂的种类           | 熔点 (°C) |
|------|-------------------------|---------|
| 试样 a | 双氰胺 (DICY)              | 208     |
| 试样 b | 固体分散型胺-环氧加成物类<br>PN-23J | 95      |
| 试样 c | 固体分散型胺-环氧加成物类<br>PN-31J | 109     |
| 试样 d | 固体分散型胺-环氧加成物类<br>PN-40J | 105     |
| 试样 e | 固体分散型胺-环氧加成物类<br>PN-50J | 115     |
| 试样 f | 固体分散型胺-环氧加成物类<br>MY-24J | 122     |
| 试样 g | 固体分散型酰肼-环氧加成物类<br>VDH-J | 125     |

|      |                             |     |
|------|-----------------------------|-----|
| 试样 h | 固体分散型胺 - 环氧加成物类<br>EH-4346S | 124 |
| 试样 i | 固体分散型胺 - 环氧加成物类<br>EH-4357S | 79  |
| 试样 j | 固体分散型胺 - 环氧加成物类<br>EH-4380S | 110 |
| 试样 k | 固体分散型胺 - 环氧加成物类<br>FXE-1020 | 124 |
| 试样 l | 固体分散型胺 - 环氧加成物类<br>FXR-1081 | 121 |

[0090] 注) 试样 a ~ b 由味之素精细化学株式会社生产, 试样 h ~ j 由株式会社 ADEKA 生产, 试样 k ~ l 由富士化成工业株式会社生产

[0091] < 绝缘性无机质微粒 >

[0092] 绝缘性无机质微粒使用在下述表 2 中表示的市售品。

[0093] [表 2]

[0094]

|      | 种类         | 平均粒径 (nm) | 比重 (g/ml) |
|------|------------|-----------|-----------|
| 试样 A | 亲水性热解法二氧化硅 | 7         | 2.2       |
| 试样 B | 疏水性热解法二氧化硅 | 12        | 2.2       |

[0095] 注) 试样 A: 亲水性热解法二氧化硅: 日本 AEROSIL 株式会社生产, 商品名 (AEROSIL300); 试样 B: 疏水性热解法二氧化硅, 日本 AEROSIL 株式会社生产, 商品名 (AEROSIL RY200)

[0096] { 导电性颗粒 }

[0097] < 镀层导电性颗粒的调制 >

[0098] 将 100g 球状镍颗粒在盐酸 50ml/l 的水溶液中搅拌 5 分钟。将其过滤, 在组成为 EDTA-4Na (10g/l)、柠檬酸 -2Na (10g/l)、调制为 pH6 的液温 60℃ 的混合水溶液 1 升中, 边搅拌边添加再调浆水洗过 1 次的镍粉。接着, 通过送液泵分别且同时以 20 分钟添加氰化金钾 (10g/l, 作为金是 6.8g/l)、EDTA-4Na (10g/l) 和柠檬酸 -2Na (10g/l) 的混合水溶液 (A 液)、和氯化硼钾 (30g/l)、氢氧化钠 (60g/l) 的混合水溶液 (B 液)。此时的 A 液添加量是 120ml, B 液量是 120ml。

[0099] < 镍 - 金镀层导电性颗粒的调制 >

[0100] (1) 催化剂化处理工序

[0101] 在 200 毫升包含 7.5 重量份苯胍胺的浆料中, 投入 200 毫升氯化亚锡水溶液。该水溶液的浓度是  $5 \times 10^{-3}$  摩尔 / 升。常温搅拌 5 分钟, 进行使锡离子吸附在芯材粉体表面的敏感化处理。接着, 过滤水溶液, 进行 1 次再调浆水洗。接着, 将芯材粉体制成 400 毫升的

浆料,维持在 60℃。并用超声波,边搅拌浆料边添加 0.11 摩尔 g/ 升的氯化钬水溶液 2 升。维持 5 分钟原有的搅拌状态,进行在芯材粉体的表面捕捉钬离子的活化处理。接着,过滤水溶液,将热水再调浆清洗过 1 次的芯材粉体制成 200 毫升浆料。边并用超声波边搅拌该浆料,向其中加入 20 毫升 0.017 摩尔 / 升的二甲胺硼烷和 0.16 摩尔 / 升的硼酸的混合水溶液。在常温下,边并用超声波边搅拌 2 分钟,进行钬离子的还原处理。

[0102] (2) 初期薄膜形成工序

[0103] 在含有 0.087 摩尔 / 升酒石酸钠、0.005 摩尔 / 升硫酸镍和 0.012 摩尔 / 升次亚磷酸钠的初期薄膜形成液中,边搅拌边添加 200 毫升在工序 (1) 中得到的浆料,制成水性悬浊体。将初期薄膜形成液加热到 75℃,液量为 1.0 升。投入浆料后,立即判断氢气的产生,确认初期薄膜形成开始。

[0104] (3) 无电解镀工序

[0105] 在初期薄膜形成工序中得到的水性悬浊体中,分别以 8 毫升 / 分钟的速度添加下述两种液体:包含 0.86 摩尔 / 升的硫酸镍和 0.17 摩尔 / 升的酒石酸钠的含有镍离子的液体、以及包含 2.57 摩尔 / 升的次亚磷酸钠和 2.6 摩尔 / 升的氢氧化钠的含有还原剂的液体。分别调节添加液量,使析出的膜厚为 0.2 微米。添加上述两种液体后,立即判断氢气的产生,确认镀层反应开始。两种液体添加结束后,边保持 75℃ 的温度边继续搅拌,直到停止产生氢气的气泡。接着,过滤水性悬浊体,将过滤物进行 3 次再调浆洗净后,以 110℃ 的真空干燥机干燥。由此,得到具有镍-磷合金镀层膜的无电解镀镍粉体。

[0106] 接着,在 750mL 组成为 EDTA-4Na (10g/L)、柠檬酸-2Na (10g/L) 和氧化金钾 (3.2g/L, 作为金是 2.2g/L)、由氢氧化钠水溶液调整为 pH6 的液温 60℃ 的无电解镀液中,边搅拌边添加 10g 上述无电解镀镍颗粒,施加 10 分钟镀层处理。接着,通过送液泵分别以 20 分钟添加氧化金钾 (20g/L, 作为金是 13.7g/L)、EDTA-4Na (10g/L) 和柠檬酸-2Na (10g/L) 的混合水溶液 120mL、以及氢化硼钾 (30g/L)、氢氧化钠 (60g/L) 的混合水溶液 120mL。接着,过滤液体,将过滤物进行 3 次再调浆洗净后,在真空干燥机中以 100℃ 的温度干燥,在球状芯材颗粒的镍镀层膜上施加金镀层包覆处理。

[0107] [ 镀层膜的厚度 ]

[0108] 在硝酸中浸渍镀层粉体,溶解镀层膜,由 ICP 或化学分析对膜成分进行定量,由下式算出膜厚。

$$[0109] \quad A = [(r+t)^3 - r^3] d_1 / r d_2$$

$$[0110] \quad A = W / 100 - W$$

[0111] 式中, r 表示芯材粉体的半径 (μm), t 表示镀层膜的厚度 (μm), d<sub>1</sub> 表示镀层膜的比重, d<sub>2</sub> 表示芯材粉体的比重, W 表示金属含量 (重量%)。

[0112] [ 表 3 ]

[0113]

|      | 芯材的物性 |          |      |          | 镀膜厚度  |       |
|------|-------|----------|------|----------|-------|-------|
|      | 芯材的种类 | 平均<br>粒径 | 比重   | 变动<br>系数 | Ni 镀膜 | Au 镀膜 |
|      |       | μm       | g/ml | (%)      | nm    | nm    |
| 试样 1 | 球状镍   | 6        | 9    | 14       | —     | 24    |
| 试样 2 | 球状苯胍胺 | 4.6      | 3.5  | 2.5      | 56    | 24    |

[0114] 实施例 1 ~ 13

[0115] 以表 4 所示的量称量粉末状热潜在性固化剂试样和导电性颗粒试样,与 1000 重量份直径 2mm 的氧化锆球一起加入内容量 1L 的圆筒状容器(罐式球磨机)中并密封,以 100rpm 使其旋转,处理 5 小时,使粉末状热潜在性固化剂均匀地附着在导电性颗粒上,之后,分出氧化锆球和所得到的包覆导电性粉体。

[0116] 另外,以扫描电子显微镜照片观察所得到的各包覆导电性粉体的颗粒表面,可以确认在导电性颗粒的整个表面均匀地包覆着热潜在性固化剂。在图 1 中表示实施例 2 的包覆导电性粉体的 SEM 照片。

[0117] [表 4]

|        | 粉末状的热潜在性固化剂  |          | 导电性颗粒 |          |
|--------|--------------|----------|-------|----------|
|        | 种类           | 配合量(重量份) | 种类    | 配合量(重量份) |
| 实施例 1  | 试样 a         | 10       | 试样 1  | 20       |
| 实施例 2  | 试样 b         | 10       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 3  | 试样 c         | 10       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 4  | 试样 d         | 10       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 5  | 试样 e         | 10       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 6  | 试样 f         | 10       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 7  | 试样 g         | 15       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 8  | 试样 h         | 10       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 9  | 试样 i         | 15       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 10 | 试样 j         | 15       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 11 | 试样 k         | 10       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 12 | 试样 l         | 10       | 试样 2  | 20       |
| 实施例 13 | 试样 b<br>试样 f | 5<br>5   | 试样 2  | 20       |

[0118] 实施例 14 ~ 26

[0120] 以表 5 所示的量称量粉末状热潜在性固化剂试样和导电性颗粒试样,与 500 重量份直径 20mm 的 Teflon(注册商标)制造的球及 120 重量份甲苯一起加入直径 100mm 的容器中,边保温在 70°C,边以圆周速度 1.52m/s 搅拌。保温在 70°C 使甲苯慢慢蒸发,用 45 分钟使甲苯全部蒸发。蒸发结束后,再继续处理 30 分钟,分出 Teflon(注册商标)制造的球和所得到的包覆导电性粉体。

[0121] 另外,以扫描电子显微镜照片观察所得到的各包覆导电性粉体的颗粒表面,可以确认在导电性颗粒的整个表面均匀地包覆着热潜在性固化剂。在图 2 中表示实施例 15 的包覆导电性粉体的 SEM 照片。

[0122] [表 5]

[0123]

|        | 粉末状的热潜在性固化剂  |           | 导电性颗粒 |           |
|--------|--------------|-----------|-------|-----------|
|        | 种类           | 配合量 (重量份) | 种类    | 配合量 (重量份) |
| 实施例 14 | 试样 a         | 2         | 试样 1  | 20        |
| 实施例 15 | 试样 b         | 2         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 16 | 试样 c         | 2         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 17 | 试样 d         | 2         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 18 | 试样 e         | 2         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 19 | 试样 f         | 2         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 20 | 试样 g         | 4         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 21 | 试样 h         | 2         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 22 | 试样 i         | 4         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 23 | 试样 j         | 4         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 24 | 试样 k         | 2         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 25 | 试样 l         | 2         | 试样 2  | 20        |
| 实施例 26 | 试样 b<br>试样 f | 1<br>1    | 试样 2  | 20        |

[0124] 实施例 27 ~ 34

[0125] 将表 6 所示的量的上述实施例 1 ~ 2 的包覆导电性粉体和绝缘性无机质微粒试样的量、以及表观体积 0.3L 的氧化锆球 (粒径 1mm) 加入内容量 0.7L、内径 0.09m 的圆筒状容器 (罐式球磨机) 中并密封, 以 100rpm 使其旋转。此时的转速在下式 (t) 中将 a 取 0.71 而求出。处理 60 分钟, 使绝缘性无机质微粒在导电性颗粒上均匀附着, 之后, 分出氧化锆球和所得到的包覆导电性粉体。

$$[0126] \quad N = a \times 42.3 / \sqrt{D} \quad \dots\dots (t)$$

[0127] N: 转速 [rpm]

[0128] D: 看到球处的容器内径 [m]

[0129] a: 常数

[0130] 另外, 以扫描型电子显微镜照片观察所得到的各包覆导电性粉体的颗粒表面时, 可以确认在导电性颗粒的整个表面均匀地附着绝缘性无机质微粒。

[0131] [表 6]

[0132]

|        | 包覆导电性粉体 |           | 绝缘性无机质微粒 |           |
|--------|---------|-----------|----------|-----------|
|        | 种类      | 配合量 (重量份) | 种类       | 配合量 (重量份) |
| 实施例 27 | 实施例 2   | 20        | 试样 A     | 0.5       |
| 实施例 28 | 实施例 2   | 20        | 试样 B     | 1         |
| 实施例 29 | 实施例 8   | 20        | 试样 A     | 2         |
| 实施例 30 | 实施例 8   | 20        | 试样 B     | 2         |
| 实施例 31 | 实施例 15  | 20        | 试样 A     | 2         |
| 实施例 32 | 实施例 15  | 20        | 试样 B     | 2         |
| 实施例 33 | 实施例 21  | 20        | 试样 A     | 2         |
| 实施例 34 | 实施例 21  | 20        | 试样 B     | 2         |

[0133] (体积固有电阻值的测定)

[0134] 将实施例 1 ~ 34 的包覆导电性粉体以 210℃ 加热处理 15 分钟。可以确认热潜在

性固化剂因加热而液化。使用加热处理后的包覆导电性粉体,在垂直直立的内径 10mm 的树脂制造的圆筒内加入 1.0g 上述处理过的试样或者处理前的试样,在负荷 10kg 的状态下,测定上下电极之间的电阻,求出体积固有电阻值。在表 7 中表示该结果。另外,也求出没有以热潜在性固化剂进行包覆处理的导电性颗粒试样的体积固有电阻值,一并记载在表 7 中。

[0135] [表 7]

[0136]

|        | 体积固有电阻值 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) |
|--------|--------------------------------------|
| 实施例 1  | $2.0 \times 10^{-2}$                 |
| 实施例 2  | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 3  | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 4  | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 5  | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 6  | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 7  | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 8  | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 9  | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 10 | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 11 | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 12 | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 13 | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 14 | $2.0 \times 10^{-2}$                 |
| 实施例 15 | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 16 | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 17 | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 18 | $1.0 \times 10^{-3}$                 |
| 实施例 19 | $1.0 \times 10^{-3}$                 |



|          |                      |
|----------|----------------------|
| 实施例 20   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 21   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 22   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 23   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 24   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 25   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 26   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 27   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 28   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 29   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 30   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 31   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 32   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 33   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 实施例 34   | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 导电颗粒试样 1 | $2.0 \times 10^{-2}$ |
| 导电颗粒试样 2 | $1.0 \times 10^{-3}$ |

[0137] 根据表 7 的结果,本发明的包覆导电性粉体在热潜在性固化剂液化后也保持良好的电传导性,电阻值不上升,保持良好的导通性能。

[0138] (2) 分散性试验

[0139] (导电性粘合剂的调制)

[0140] 以行星式搅拌机混炼下述物质,得到糊料:约 3~15 重量份以 60℃、95% RH 处理 1000 小时左右的实施例 1~34 的包覆导电性粉体,使树脂中的包覆导电性粉体或导电性颗粒在树脂中为 3 亿个/cm<sup>3</sup>;100 重量份环氧主剂 JER828(JAPAN EPOXY RESINS CO., Ltd 生产);8 重量份固化剂双氰胺(DICY);2 重量份固化促进剂 2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ)。

[0141] (分散性评价)

[0142] 由涂布器涂布成为 100 μm 的膜厚。将其用扫描型电子显微镜以 ×200 倍观察 10cm<sup>2</sup> 的面积,计测长轴 10 μm 以上的凝集个数,在表 8 中表示其结果。另外,表中的记号表

示如下。

[0143] “◎”完全没有凝集颗粒；“○”存在 1～2 个凝集颗粒；“×”存在 3 个以上凝集颗粒。

[0144] [表 8]

|                 | 有无 10 $\mu$ m 以上的凝集颗粒 |     |
|-----------------|-----------------------|-----|
|                 | 处理前                   | 处理后 |
| [0145] 实施例 1～13 | ◎                     | ○   |
| 实施例 14～26       | ◎                     | ○   |
| 实施例 27～34       | ◎                     | ◎   |

[0146] 根据表 8 的结果,对实施例 27～34 的包覆导电性粉体颗粒表面进一步以热解法二氧化硅包覆处理的颗粒,即使以 60 $^{\circ}$ C、95% RH 处理 1000 小时后,也具有良好的分散状态。

[0147] (3) 实装评价

[0148] (IC 标签的制作)

[0149] 以行星式搅拌机混炼 5 重量份实施例 2、8、13、28、33、导电性颗粒试样 2、100 重量份 JER828 (JAPAN EPOXY RESINS CO., Ltd 生产)、8 重量份固化剂双氰胺 (DICY)、2 重量份固化促进剂 2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MZ),将其作为粘合剂试样。

[0150] 接着,在 PET 膜上形成有铝配线的 IC 标签的天线基座上,以长 2.5mm $\times$ 宽 2.5mm $\times$ 厚 0.05mm 涂布上述粘合剂试样。在其上放置具有金凸出的 IC,以 160 $^{\circ}$ C、压力 2.0N 热压合 40 秒,制作 IC 标签嵌体。

[0151] < 颗粒捕捉个数的确认 >

[0152] 将使用由实施例 2、28、包覆导电性颗粒试样 2 得到的各向异性导电性粘合剂而实装的 IC 标签的 IC 剥落,使用光学显微镜数出在 IC 上的金电极 (100  $\mu$ m $\times$ 100  $\mu$ m) 上捕捉到的导电颗粒个数。在表 9 中表示其结果。在实施例 2、28 中得到的粘合剂增加凸起上的颗粒捕捉个数。

[0153] [表 9]

[0154]

|           | 捕捉个数 |
|-----------|------|
| 实施例 2     | 20 个 |
| 实施例 28    | 20 个 |
| 导电性颗粒试样 2 | 15 个 |

[0155] < 弯曲试验 >

[0156] 边以 10N 拉伸使用由实施例 8、13、33、导电性颗粒试样 2 得到的各向异性导电性粘合剂实装的 IC 标签,边以  $\Phi$  15mm 的辊使其反复弯曲 200 次后,进行通信检查。结果表示在表 10 中。

[0157] 评价如下进行:在 10 个样品全部能够通信时评价为“○”,10 个样品中有 1 个以上

不能通信时评价为“×”。

[0158] [表 10]

[0159]

|           | 弯曲试验前 | 弯曲试验后 |
|-----------|-------|-------|
| 实施例 8     | ○     | ○     |
| 实施例 13    | ○     | ○     |
| 实施例 33    | ○     | ○     |
| 导电性颗粒试样 2 | ○     | ×     |

[0160] 从表 10 的结果可知,使用本发明的各向异性导电性粘合剂而得到的 IC 标签在弯曲试验后也全部能够通信。

[0161] 产业上的可利用性

[0162] 根据本发明,能够提供用于将电路基板和电路部件等相互电连接所使用的导电性粘合剂、特别是能够提供作为各向异性导电性粘合剂的导电性填料有用的包覆导电性粉体。

[0163] 另外,使用本发明的包覆导电性粉体的导电性粘合剂,即使对微细化的 IC 芯片等电子部件和电路基板的电极连接而言,也能够进行电可靠性高的连接。

#### 附图说明

[0164] 图 1 是表示在实施例 1 中得到的包覆导电性粉体的颗粒表面状态的 SEM 照片。

[0165] 图 2 是表示在实施例 2 中得到的包覆导电性粉体的颗粒表面状态的 SEM 照片。

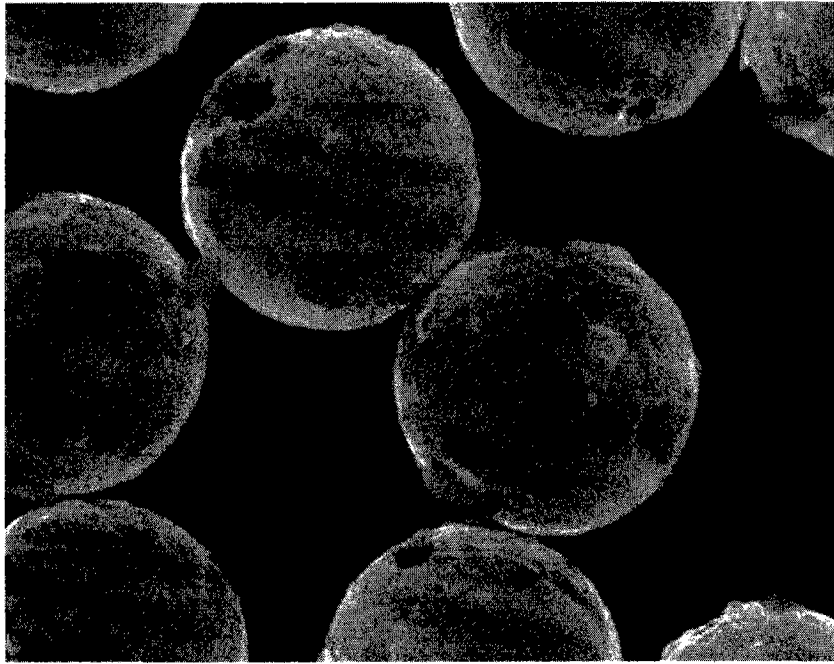


图 1

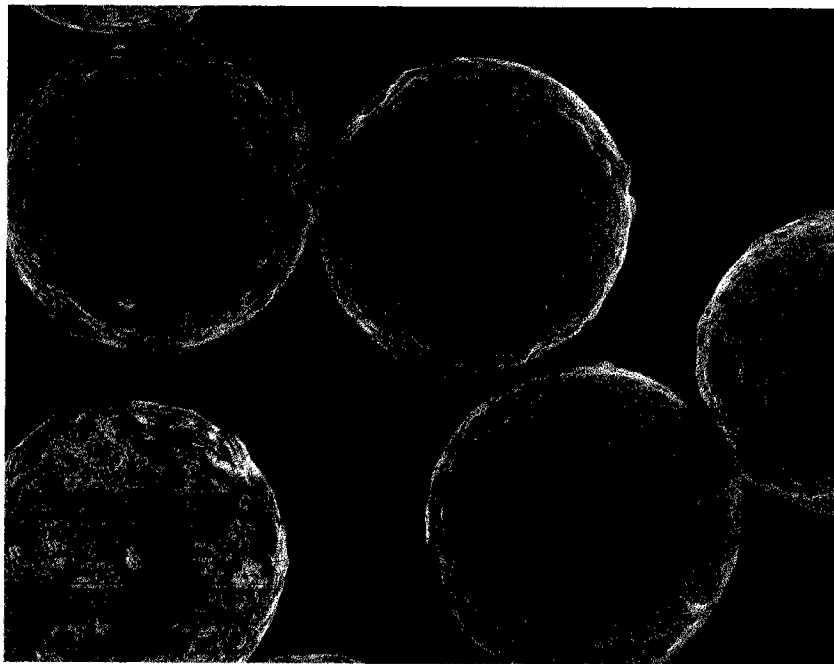


图 2