

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580027748.X

[51] Int. Cl.

H01B 5/00 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

H01B 5/16 (2006.01)

H01R 11/01 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100590751C

[22] 申请日 2005.9.1

[21] 申请号 200580027748.X

[30] 优先权

[32] 2004.9.2 [33] JP [31] 255928/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/015994 2005.9.1

[87] 国际公布 WO2006/025485 日 2006.3.9

[85] 进入国家阶段日期 2007.2.14

[73] 专利权人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 石田浩也

[56] 参考文献

JP9-176827A 1997.7.8

JP9-13166A 1997.1.14

JP2004-197160A 2004.7.15

CN1096684C 2002.12.18

审查员 孔 伟

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱 丹

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

导电性微粒以及各向异性导电材料

[57] 摘要

本发明的目的在于，提供一种导电层难以破裂、耐冲击性提高、基材微粒与导电层的粘附性出色的导电性微粒，以及使用了该导电性微粒的各向异性导电材料。本发明是一种由基材微粒和在所述基材微粒的表面上形成的导电层构成的导电性微粒，该导电性微粒的特征在于，所述导电层具有与所述基材微粒的表面接触的非结晶结构镀镍层、和结晶结构镀镍层，利用 X 线衍射测定中的面积强度比求得的在镍 (111) 面取向的镍晶粒块的比例为 80% 以上。

1. 一种导电性微粒，其是由基材微粒和在所述基材微粒的表面上形成的导电层构成的导电性微粒，其特征在于，

所述导电层具有与所述基材微粒的表面接触的非结晶结构镀镍层和结晶结构镀镍层，

利用 X 线衍射测定中的面积强度比求得的在镍（111）面取向的镍晶粒块的比例为 80% 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的导电性微粒，其特征在于，
导电层含有铋和/或铊为 1000ppm 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的导电性微粒，其特征在于，
在导电层的表面还形成有金层。

4. 一种导电性微粒的制造方法，是权利要求 1 所述的导电性微粒的制造方法，其特征在于，包括：

向基材微粒的表面附着催化剂的工序 1；

使用含有从柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、丙酸、乳酸、醋酸及其盐组成的组中选择的至少一种配位剂的镀镍液且通过将镀镍反应时的 pH 值调整为 4.9 以下而在所述基材微粒的表面形成非结晶结构镀镍层的工序 2；和

使用含有从柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、丙酸、乳酸、醋酸及其盐组成的组中选择的至少一种配位剂的镀镍液且通过将镀镍反应时的 pH 值调整为 7.2~9 而形成结晶结构镀镍层的工序 3。

5. 根据权利要求 4 所述的导电性微粒的制造方法，其中，
所述镀镍液还含有硝酸铋和/或硝酸铊。

6. 一种各向异性导电材料，其特征在于，
将权利要求 1 或 2 所述的导电性微粒分散于树脂粘合剂中而成。

导电性微粒以及各向异性导电材料

技术领域

本发明涉及一种导电层难以破裂、耐冲击性提高、基材微粒与导电层的粘附性出色的导电性微粒，以及使用了该导电性微粒的各向异性导电材料。

背景技术

导电性微粒通过与粘合剂树脂或胶粘着剂等混合、混炼，例如被广泛用作各向异性导电糊、各向异性导电油墨、各向异性导电胶粘着剂、各向异性导电薄膜、各向异性导电薄片等各向异性导电材料。

这些各向异性导电材料在例如液晶显示器、个人电脑、移动电话等电子设备中，电连接基板，或者在基板上电连接半导体元件等小型部件，所以被夹在相对向的基板或电极端子之间使用。

作为这些导电性微粒，以往公开有在粒径均一、具有适度强度的树脂微粒等非导电性微粒的表面形成有作为导电膜的金属镀层的导电性微粒（例如，参照专利文献1）。

在专利文献1中公开的导电性微粒，形成有镀镍膜作为导电膜，但在镀镍膜的形成过程中磷浓度变低。问题是在这样的低磷浓度的镀镍膜中，会形成结晶结构的镀镍膜。这样的镀镍膜较硬，对冲击的跟随性不够，镀镍膜会破裂。另外，基材微粒与镀镍膜之间的粘附性也不好。

针对这样的问题点，专利文献2中公开有在基材微粒的表面具有由不可见晶粒块的第1层和晶粒块沿厚度方向取向的第2层所构成的镍被膜的导电性微粒。在该导电性微粒中，第1层起到提高基材微粒与镍膜之间的粘附性、进而提高导电性微粒的耐冲击性的作用，第2层起到提高导电性微粒的导电性等的作用。

但是，特别是随着近年来的电子设备的急速进步或发展，为了制造对

应需求的导电性微粒，不能断言说利用专利文献 2 中记载的制造方法就能够发挥充分性能，有必要利用更严密的制造方法，制造高性能的导电性微粒。

专利文献 1：特开昭 63—190204 号公报

专利文献 2：特开 2004—197160 号公报

发明内容

鉴于上述现状，本发明的目的在于，提供一种导电层难以破裂、耐冲击性提高、基材微粒与导电层的粘附性出色的导电性微粒，以及使用了该导电性微粒的各向异性导电材料。

本发明提供一种导电性微粒，其是由基材微粒、和在所述基材微粒的表面上形成的导电层构成的导电性微粒，其中，所述导电层具有与所述基材微粒的表面接触的非结晶结构镀镍层、和结晶结构镀镍层，利用 X 线衍射测定的面积强度比所求得的、在镍（111）面取向的镍晶粒块的比例为 80% 以上。

以下对本发明进行详述。

本发明人等进行了潜心研究，结果发现，在基材微粒的表面形成导电层，该导电层具有通过严密调整镀镍反应时的 pH 等而得到的非结晶结构镀镍层、和结晶结构镀镍层，由此可以得到基材微粒与导电层之间的粘附性出色的非结晶结构镀镍层、和在镍（111）面取向的镍晶粒块的比例非常高为 80% 以上的结晶结构镀镍层，所以可以得到基材微粒与导电层之间的粘附性出色、进而导电性、耐冲击性等出色的导电性微粒，以至完成本发明。以下对本发明进行详述。

本发明的导电性微粒由基材微粒、和在上述基材微粒的表面形成的导电层构成。

对上述基材微粒没有特别限定，只要是具有适度弹性模量、弹性变形性以及恢复性的微粒，就可以为无机材料或有机材料，但为了易于控制适度的弹性模量、弹性变形性以及恢复性，优选由树脂构成的树脂微粒。

对上述树脂微粒没有特别限定，例如可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚四氟乙烯、聚异丁烯、聚丁二烯等聚烯

烃；聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯等丙烯酸树脂；二乙烯基苯聚合树脂；二乙烯基苯-苯乙烯共聚物、二乙烯基苯-丙烯酸酯共聚物、二乙烯基苯-甲基丙烯酸酯共聚物等二乙烯基苯系共聚树脂；聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚砜、聚碳酸酯、聚酰胺、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、苯代三聚氰胺甲醛树脂、尿素甲醛树脂等构成的树脂微粒。这些树脂微粒可以单独使用，还可以并用两种以上。

作为上述基材微粒的平均粒径，没有特别限定，优选的下限为 $1\mu\text{m}$ ，优选的上限为 $20\mu\text{m}$ 。在不到 $1\mu\text{m}$ 时，例如在无电解镀敷时容易凝聚，难以变成单粒子，如果超过 $20\mu\text{m}$ ，则超过作为各向异性导电材料在基板电极间等使用的范围。更优选的上限为 $10\mu\text{m}$ 。

上述导电层具有与上述基材微粒的表面接触的非结晶结构镀镍层、和结晶结构镀镍层。

在本发明的导电性微粒中，通过具有与上述基材微粒的表面接触的非结晶结构镀镍层，上述基材微粒与上述导电层的粘附性变高，另外，难以使导电层破裂，而能够成为耐冲击性提高的导电性微粒。另外，通过具有上述结晶结构镀镍层，可以成为导电性出色的导电性微粒。

就上述非结晶结构镀镍层而言，其含磷率的优选下限为 10%，优选上限为 18%。如果不到 10%，则非结晶结构镀镍层会变得过硬，变得容易破裂，如果超过 18%，则非结晶结构镀镍层会变得过软，会降低基材微粒和导电层的粘附性。

就上述结晶结构镀镍层而言，其含磷率的优选下限为 1%，优选上限为 8%。如果不到 1%，则结晶结构镀镍层会变得过硬，变得容易破裂，如果超过 8%，则结晶结构镀镍层会变得过软，不能发挥作为导电性微粒的充分性能。

在本发明的导电性微粒中，作为上述导电层，可以具有上述非结晶结构镀镍层和上述结晶结构镀镍层。即，上述导电层可以是由上述非结晶结构镀镍层和上述结晶结构镀镍层构成的 2 层结构，也可以是具有上述非结晶结构镀镍层、上述结晶结构镀镍层和其它层的 3 层以上的结构，但为了容易制作镀层，优选由非结晶结构镀镍层和上述结晶结构镀镍层构成的 2 层结构。

在形成如上所述的3层以上的结构时,为了提高导电性,优选在上述其它层中含有例如金、银、铜、铂、锌、铁、铅、锡、铝、钴、铟、铬、钛、铋、锗、镉、或锡—铅合金、锡—铜合金、锡—银合金、锡—铅—银合金等由2种以上的金属构成的合金等。另外,在形成其它层时,也可以用无电解镀敷、电镀、溅射等以往公知的方法形成。

对上述非结晶结构镀镍层的厚度没有特别限定,优选的下限为10nm,优选的上限为100nm。

对作为上述结晶结构镀镍层的厚度没有特别限定,优选的下限为100nm,优选的上限为400nm。

另外,上述非结晶结构镀镍层的厚度极大地影响与基材微粒的粘附性,上述结晶结构镀镍层的厚度极大地影响导电性,所以各层的厚度的比例也变得非常重要,上述非结晶结构镀镍层的厚度优选为上述结晶结构镀镍层厚度的 $1/20 \sim 1/5$ 。

对上述导电层的厚度没有特别限定,优选的下限为110nm,优选的上限为500nm。如果不到110nm,则有时不能得到需要的导电性,如果超过500nm,则上述导电层变得容易从基材微粒剥离。

在制作本发明的导电性微粒时,优选如后所述在镀镍液中添加镀敷稳定剂。作为镀敷稳定剂,可以使用以往公知的硝酸铅,但如果考虑到对环境的影响等,优选添加硝酸铋和/或硝酸铊,作为其结果,上述导电层优选含有铋和/或铊1000ppm以下。

在本发明的导电性微粒中,上述导电层也可以在表面具有突起。通过在表面具有突起,在将本发明的导电性微粒用于电路基板等的压焊时,该突起能够扎破电路基板等的表面的氧化被膜,所以可以实现连接电阻的降低等。

作为上述突起的形态,没有特别限定,只要当在电路基板等之间夹持本发明的导电性微粒进行导电压焊时扎破导电性微粒与电路基板等之间的粘合剂树脂,且具有可以破碎至能与电路基板等进行面接触的硬度的形态,就没有特别限定,例如可以举出以金属、金属的氧化物、石墨等导电性非金属、聚乙炔等导电性聚合物等导电性物质为芯物质的突起。其中,由于导电性出色,所以优选使用金属。

对上述金属没有特别限定，例如可以举出金、银、铜、铂、锌、铁、铅、锡、铝、钴、铟、镍、铬、钛、锑、铋、锆、镉等金属；锡—铅合金、锡—铜合金、锡—银合金、锡—铅—银合金等由 2 种以上的金属构成的合金等。其中，优选镍、铜、银、金等。

对上述芯物质的形状没有特别限定，优选为块状或粒子状。作为形状为块状的芯物质，例如可以举出粒子状的块、多个微小粒子凝聚而成的凝聚块、不定形块等。另外，作为形状为粒子状的芯物质，例如可以举出球状、圆盘状、柱状、板状、针状、立方体、长方体等。

在上述芯物质为粒子状的情况下，优选芯物质的 80% 以上与基材微粒接触或与上述基材微粒之间的距离为 5nm 以内。

通过使上述芯物质与基材微粒接触或位于邻近基材微粒的位置，芯物质确实由导电层覆盖，可以得到突起对基材微粒的粘附性出色的导电性微粒。进而，通过使芯物质与基材微粒接触或位于邻近基材微粒的位置，可以在基材微粒的表面上使突起一致。另外，可以得到容易地使芯物质的大小一致、突起在基材微粒的表面上高度一致的导电性微粒。

因而，在连接将本发明的导电性微粒用作各向异性导电材料的电极之间时，可以得到导电性微粒的导电性能的偏差变小、导电可靠性出色的效果。

作为上述突起的平均高度，没有特别限定，优选的下限为基材微粒的粒子直径的 0.5%，优选的下限为基材微粒的粒子直径的 25%。如果不到 0.5%，则不能得到充分的树脂排除性，如果超过 25%，则突起会深入到电路基板等中，使电路基板等破损。更优选的下限为基材微粒的粒子直径的 10%，更优选的上限为基材微粒的粒子直径的 17%。

此外，就突起的平均高度而言，测定随机选择的 50 个导电层上的凸部的高度，计算其算数平均值，作为突起的平均高度。此时，作为可以得到具有突起的效果的高度，选择导电层上的 10nm 以上的凸部作为突起。

在本发明的导电性微粒具有突起时，在基材微粒的表面上附着芯物质即可。作为附着上述芯物质的方法，没有特别限定，例如可以举出向基材微粒的分散液中添加成为芯物质的导电性物质，在基材微粒的表面上例如利用范德瓦耳斯力使芯物质集聚并附着的方法；向已加入基材微粒的容器

中添加成为芯物质的导电性物质,利用容器的旋转等带来的机械作用使芯物质附着于基材微粒的表面上的方法等。其中,从容易控制附着的芯物质的量出发,优选使用在分散液中的基材微粒的表面上使芯物质集聚并附着的方法。

作为使芯物质在分散液中的基材微粒的表面上集聚并附着的方法,更具体而言,优选使用相对于基材微粒的平均粒径为 0.5~25% 的粒径的芯物质。更优选 1.5~15%。另外,如果考虑芯物质向分散介质的分散性,优选芯物质的比重尽可能小。进而,为了不使基材微粒和芯物质的表面电荷发生显著变化,作为分散介质,优选使用去离子水。另外,为了提高分散性,也可以使用阳离子性界面活性剂。

本发明的导电性微粒,优选进一步在导电层的表面上形成有金层。通过在导电层的表面形成金层,可以实现导电层的防氧化、连接电阻的将低化、表面的稳定化等。

对上述金层的形成方法没有特别限定,可以举出无电解镀敷、置换镀敷、电镀、还原镀敷、溅射等以往公知的方法。

对上述金层的厚度没有特别限定,优选的下限为 1nm,优选的上限为 100nm。如果不到 1nm,则难以防止导电层的氧化,连接电阻值会变高,如果超过 100nm,则金层侵蚀导电层,基材微粒与导电层之间的粘附性会变差。

在本发明的导电性微粒中,就覆盖上述基材微粒表面的导电层、金层等的厚度而言,优选的下限为 110nm,优选的上限为 600nm。如果不到 110nm,不能得到需要的导电性,如果超过 600nm,则基材微粒与导电层之间的粘附性会变差。

在本发明的导电性微粒中,上述导电层各层是非结晶结构镀镍层还是结晶结构镀镍层,可以利用上述导电层的 X 线衍射测定来进行。

在上述导电层中含有的镍晶粒块,可以利用上述 X 线衍射测定例如镍(111)面、镍(200)面、镍(220)面等各晶格面的衍射峰来确认。另外,可以利用各晶格面的衍射峰中的面积强度比求得各晶格面的比例。

在本发明的导电性微粒中,利用 X 线衍射测定的面积强度比求得的、在镍(111)面取向的镍晶粒块的比例为 80% 以上。

在本发明中，如后所述，利用严密的 pH 调整等在基材微粒的表面上形成导电层，可以得到以往不能实现的含高镍晶粒块的导电层，其结果，可以得到导电性等出色的导电性微粒。

在制造本发明的导电性微粒时，按照在基材微粒的表面形成非结晶结构镀镍层、然后形成结晶结构镀镍层的顺序进行镀敷即可。作为形成上述非结晶结构镀镍层或结晶结构镀镍层的方法，例如可以举出控制镀敷反应的 pH 的方法、控制镀镍液中的磷浓度的方法等。其中，从反应控制出色的角度出发，优选使用控制镀敷反应的 pH 的方法。

具体而言，例如可以利用包括如下所述工序的制造方法制造，即：在基材微粒的表面上附着催化剂的工序 1；使用含有从柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、丙酸、乳酸和醋酸、以及它们的盐组成的组中选择的至少一种配位剂的镀镍液，且通过将镀镍反应时的 pH 值调整为 4.9 以下而在所述基材微粒的表面形成非结晶结构镀镍层的工序 2；和使用含有从柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、丙酸、乳酸、和醋酸以及它们的盐组成的组中选择的至少一种配位剂的镀镍液，且通过将镀镍反应时的 pH 值调整为 7.2~9 而形成结晶结构镀镍层的工序 3。

这样的导电性微粒的制造方法也是本发明之一。

以下对各工序进行详述。

本发明的导电性微粒的制造方法，包括向基材微粒的表面附着催化剂的工序 1。

作为上述附着催化剂的方法，例如可以举出向经碱溶液蚀刻的基材微粒进行酸中和以及二氯化锡（ SnCl_2 ）溶液中的敏化处理（sensitizing），进行二氯化铂（ PdCl_2 ）溶液中的活化的无电解前处理工序的方法等。

此外，敏化处理是指使绝缘物质的表面吸附 Sn^{2+} 离子的工序，活化是指在绝缘性物质表面上发生用 $\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}^0$ 表示的反应，将钯作为无电解镀敷的催化剂核的工序。

本发明的导电性微粒的制造方法，具有如下所述的工序 2，即，使用含有从柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、丙酸、乳酸、和醋酸、以及它们的盐组成的组中选择的至少一种配位剂的镀镍液，且将镀镍反应时的 pH 值调整为 4.9 以下，由此在所述基材微粒的表面形成非结晶结构镀镍层。

作为上述非结晶结构镀镍层的形成方法, 优选将镀镍反应时的 pH 调整为 4.9 以下, 具体而言, 例如可以举出使镀镍液 pH 与反应浴 pH 均为 4.5 且使镀镍反应时的 pH 为 4.5 而进行的方法 1; 使镀镍液 pH 为 8、反应浴 pH 为 4、镀镍液的滴下速度为方法 1 的 1/3、镀镍反应时的 pH 为 4.5 而进行的方法 2 等。在本发明中, 当形成非结晶结构镀镍层时, 通过将镀镍反应时的 pH 值调整为 4.9 以下, 使基材微粒与非结晶结构镀镍层之间的粘附性变得出色, 作为导电性微粒整体, 耐冲击性等变得出色。

形成上述非结晶结构镀镍层时的镀镍液, 优选含有从柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、丙酸、乳酸、和醋酸、以及它们的盐组成的组中选择的至少一种配位剂。通过含有这样的配位剂且以上述的 pH 进行镀镍反应, 可以高效地制作不可见镍晶粒块的非结晶结构镀镍层。

另外, 上述镀镍液优选含有硝酸铋和/或硝酸铊作为镀敷稳定剂。

本发明的导电性微粒的制造方法, 包括如下所述的工序 3, 即, 使用含有从柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、丙酸、乳酸、和醋酸、以及它们的盐组成的组中选择的至少一种配位剂的镀镍液, 且将镀镍反应时的 pH 值调整为 7.2~9, 由此形成结晶结构镀镍层。

作为上述结晶结构镀镍层的形成方法, 优选将镀镍反应时的 pH 调整为 7.2~9, 具体而言, 例如可以举出使镀镍液 pH 为 10.5、反应浴 pH 为 6.2、镀镍反应时的 pH 为 7.8 而进行的方法等。

形成上述结晶结构镀镍层时的镀镍液, 优选含有从柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、丙酸、乳酸、和醋酸、以及它们的盐组成的组中选择的至少一种配位剂。通过含有这样的配位剂且以上述的 pH 进行镀镍反应, 可以高效地制作含有在镍 (111) 面取向的镍晶粒块的比例为 80% 以上、含有以往不能实现的高镍晶粒块的结晶结构镀镍层。

另外, 上述镀镍液优选含有硝酸铋和/或硝酸铊作为镀敷稳定剂。

可以通过将本发明的导电性微粒分散于粘合剂树脂中, 制造各向异性导电材料。这样的各向异性导电材料也是本发明之一。

作为本发明的各向异性导电材料的具体例子, 例如可以举出各向异性导电糊、各向异性导电油墨、各向异性导电粘合剂层、各向异性导电薄膜、各向异性导电薄片等。

对上述树脂粘合剂没有特别限定，使用绝缘性的树脂，例如可以举出醋酸乙烯酯系树脂、氯乙烯系树脂、丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂等乙烯系树脂；聚烯烃系树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚酰胺系树脂等热塑性树脂；环氧系树脂、聚氨酯系树脂、聚酰亚胺系树脂、不饱和聚酯系树脂以及它们的固化剂构成的固化性树脂；苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、它们的加氢物等热塑性嵌段共聚物；苯乙烯-丁二烯共聚型橡胶、氯丁二烯橡胶、丙烯腈-苯乙烯嵌段共聚型橡胶等弹性体类（橡胶类）等。这些树脂可以单独使用，还可以并用 2 种以上。

另外，上述固化性树脂也可以为常温固化型、热固化型、光固化型、湿固化型的任意一种固化型。

在本发明的各向异性导电材料中，除了本发明的导电性微粒和上述树脂粘合剂以外，在不损坏本发明的课题实现的范围内，根据需要还可以添加例如增添剂、软化剂（增塑剂）、胶粘着性提高剂、抗氧化剂（抗老化剂）、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、着色剂、阻燃剂、有机溶剂等各种添加剂。

对本发明的各向异性导电材料的制造方法没有特别限定，例如可以举出在绝缘性的树脂粘合剂中添加本发明的导电性微粒，使其均一混合并分散，成为例如各向异性导电糊、各向异性导电油墨、各向异性导电胶粘合剂等的方法；或向绝缘性的树脂粘合剂中添加本发明的导电性微粒，使其均一地溶解（分散）或加热使其熔解，在脱模纸或脱模薄膜等脱模材料的脱模处理面涂敷并使其成为规定的薄膜厚度，根据需要进行干燥或冷却等，成为例如各向异性导电薄膜、各向异性导电薄片等的方法等。对应于想要制造的各向异性导电材料的种类，可以采用适当的制造方法。

另外，也可以不混合绝缘性的树脂粘合剂与本发明的导电性微粒，而是分别使用，成为各向异性导电材料。

利用本发明，通过在基材微粒的表面，形成具有利用严密调整镀镍反应时的 pH 等而得到的非结晶结构镀镍层和结晶结构镀镍层的导电层，可以得到基材微粒与导电层之间的粘附性出色的非结晶结构镀镍层、和在镍（111）面取向的镍晶粒块的比例非常高为 80% 以上的结晶结构镀镍层，

由此可以得到基材微粒与导电层之间的粘附性出色、进而导电性、耐冲击性等出色的导电性微粒。

利用本发明，可以提供导电层难以破裂、耐冲击性提高、基材微粒与导电层之间的粘附性出色的导电性微粒，以及使用了该导电性微粒的各向异性导电材料。

具体的实施方式

以下，举出实施例，对本发明进行更详细的说明。此外，本发明不被这些实施例所限定。

（实施例 1）

对平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 的二乙烯苯系共聚树脂（积水化学工业公司制，“SP-203”）所构成的基材微粒 10g，进行利用氢氧化钠水溶液的碱脱脂、酸中和、二氯化锡溶液中的敏化处理。然后实施由二氯化钯溶液中的活化构成的无电解镀敷前处理，过滤清洗后，得到在粒子表面附着有钯的基材微粒。

进一步用 1200mL 的水稀释得到的基材微粒，添加作为镀敷稳定剂的 1g/L 硝酸铈水溶液 4mL 之后，向该水溶液中添加镀镍液，通过定量泵以 81mL/分钟的添加速度向反应浴槽中添加，所述的镀镍液是用 10% 硫酸，将硫酸镍 450g/L、次磷酸钠 150g/L、柠檬酸钠（配位剂）116g/L、作为镀敷稳定剂的 1g/L 硝酸铈水溶液 6mL 的混合溶液 120mL 调整成 pH 为 4.5 而成，然后，搅拌至 pH 值稳定，确认镀镍反应时的 pH 值为 4.5 之后，确认氢的发泡停止，进行无电解镀敷前期工序，得到镀镍微粒 1。

对得到的镀镍微粒 1 进行取样，使其干燥，进行镀镍膜的 X 线衍射测定。X 线衍射测定利用 Rigaku 公司制“X-RAY DIFFRACTO METER RINT1400”，测定条件为管电压：50kV、管电流：100mA、X 线：CuK α 线、波长 λ ：1.541 埃。进行 X 线衍射测定，其结果，不能确认镍的结晶峰，确认为非结晶结构镀镍层。

接着，进一步用氨水调整硫酸镍 450g/L、次磷酸钠 150g/L、柠檬酸钠（配位剂）116g/L、作为镀敷稳定剂的 1g/L 硝酸铈水溶液 35mL 的混合溶液 650mL 的 pH 值，使其 pH 为 10.5，作为镀镍液，以 27mL/分钟的添

加速度通过定量泵添加。然后,搅拌至 pH 值稳定,确认镀镍反应时的 pH 值为 7.8 之后,确认氢的发泡停止,进行无电解镀敷后期工序,得到镀镍微粒 2。

另外,对得到的镀镍微粒 2 进行取样,使其干燥,与镀镍微粒 1 相同,进行镀镍膜的 X 线衍射测定。进行 X 线衍射测定的结果,确认了镍的结晶峰,确认镍 (111) 面为 $2\theta=44.9^\circ$ 、镍 (200) 面为 $2\theta=51.5^\circ$ 、镍 (220) 面为 $2\theta=76.7^\circ$ 。另外,各峰的面积强度比被确认为 (111) 面:(200) 面:(220) 面=86:8:6,确认了镍结晶向 (111) 面取向的晶粒块为 86%。即,利用镍 (111) 面的面积强度比求得的比例被确认为 80% 以上。

接着,过滤镀敷液,用水清洗滤过物之后,用 80°C 的真空干燥机干燥,接着,利用置换镀敷法对表面实施镀金,得到被镀金的导电性微粒。

(比较例 1)

与实施例 1 一样,制作基材微粒,进行无电解镀敷前处理工序。用氨水调整硫酸镍 170g/L、次磷酸钠 170g/L、焦磷酸钠 340g/L、作为镀敷稳定剂的 1g/L 硝酸铈水溶液 6mL 的混合溶液 120mL 的 pH 值,使其 pH 为 9.4,作为镀镍液,通过定量泵向反应浴槽中添加 10 分钟,确认镀镍反应时的 pH 值为 7.8,除此以外,与实施例 1 一样进行,得到镀镍微粒 3。

得到的镀镍微粒 3 与实施例 1 一样进行镀镍膜的 X 线衍射测定。进行 X 线衍射测定的结果,确认了镍的结晶峰,确认为结晶结构镀镍层。

接着,与实施例 1 一样,进行无电解镀敷后期工序之后,进行镀金层的制作,得到镀金的导电性微粒。

(比较例 2)

与实施例 1 一样,制作基材微粒,进行无电解镀敷前处理工序。将镀镍液的 pH 值和镀镍反应的 pH 值调整为 6.0,除此以外,与实施例 1 一样,进行无电解镀敷前期工序,得到镀镍微粒 4。得到的镀镍微粒 4 与实施例 1 一样,进行镀镍膜的 X 线衍射测定。进行 X 线衍射测定的结果,确认了镍的结晶峰,确认为非结晶结构镀镍层。

接着,使用甘氨酸作为配位剂,将镀镍反应时的 pH 值调整为 7.8,除此以外,与实施例 1 一样,进行无电解镀敷后期工序,得到镀镍微粒 5。

得到的镀镍微粒 5 与实施例 1 一样,进行镀镍膜的 X 线衍射测定。

进行 X 线衍射测定的结果, 确认了镍结晶向 (111) 面取向的晶粒块为 60 %, 确认为结晶结构镀镍层。

接着, 与实施例 1 一样, 进行镀金层的制作, 得到镀金的导电性微粒。

<评价>

对于在实施例 1 和比较例 1~2 中得到的导电性微粒, 进行以下评价。结果见表 1。

(1) 导电性微粒的粘附性评价

关于在实施例 1 和比较例 1~2 中得到的各导电性微粒, 向 100mL 的烧杯中投入导电性微粒 1g、直径为 1mm 的氧化锆球 10g、以及甲苯 20mL, 利用不锈钢制的 4 支搅拌桨, 以 300rpm 搅拌 3 分钟, 进行导电性微粒的粉碎。

对分散后的导电性微粒, 用扫描电子显微镜 (SEM) 照片 (1000 倍), 计数观察的 1000 个粒子中的破裂粒子数, 进行基材微粒与镀膜之间的粘附性评价。此外, 就破裂的粒子数而言, 是对导电性微粒发生直径 1/2 以上的裂痕或剥脱的粒子进行计数。

(2) 各向异性导电材料的评价

使用行星式搅拌机, 充分混合树脂粘合剂的树脂即环氧树脂 (Yuka Shell Epoxy 公司制, “Epikote 828”) 100 重量份、三 (二甲基氨基乙基) 苯酚 2 重量份、以及甲苯 100 重量份, 然后涂布在脱模薄膜上, 并使干燥后的厚度成为 10 μ m, 使甲苯蒸发, 得到粘接性薄膜。

接着, 向树脂粘合剂的树脂即环氧树脂 (Yuka Shell Epoxy 公司制, “Epikote 828”) 100 重量份、三 (二甲基氨基乙基) 苯酚 2 重量份、以及甲苯 100 重量份中, 添加得到的导电性微粒, 使用行星式搅拌机充分混合, 然后涂布在脱模薄膜上, 并使干燥后的厚度成为 7 μ m, 使甲苯蒸发, 得到含导电性微粒的粘接性薄膜。此外, 就导电性微粒的配合量而言, 为薄膜中的含量成为 5 万个/cm²。

通过在常温下层叠得到的粘接性薄膜和含有导电性微粒的粘接性薄膜, 得到具有 2 层结构的厚 17 μ m 的各向异性导电薄膜。

将得到的各向异性导电薄膜切断成为 5×5mm 大小。将其贴附于在一侧具有用于测定电阻的引线且宽 200 μ m、长 1mm、高 0.2 μ m、L/S 20 μ m

的铝电极的大致中央之后，对具有同样铝电极的玻璃基板进行对位，并使电极彼此重叠，然后进行贴合。

以 40MPa、200℃的压焊条件热压焊该玻璃基板的接合部之后，评价电极间的电阻值以及电极间有无漏电流。

[表 1]

	实施例 1	比较例 1	比较例 2
在镍（111）面取向的镍晶粒块的比例	86%	—	60%
观察的 1000 个粒子中破裂的粒子数	0 个	10 个	50 个
电极间的电阻值	10 Ω	10 Ω	20 Ω
电极间有无漏电流	无	无	无

就实施例 1 而言，由于导电层中含有使用柠檬酸钠作为配位剂的非结晶结构镀镍层，所以即使进行粉碎处理，镀膜也难以破裂，耐冲击性提高，在基材微粒的表面上形成了非结晶结构镀镍层，所以可以说基材微粒与导电层之间的粘附性出色。

另一方面，就比较例 1 而言，由于导电层中不含非结晶结构镀镍层，所以当进行粉碎时，镀膜容易破裂，耐冲击性降低，可以说基材微粒与导电层之间的粘附性较差。

另外，就比较例 2 而言，由于使用甘氨酸作为配位剂，所以镀镍层取向成柱状，镀膜变得容易在纵向发生裂纹。其结果，如果进行粉碎处理，则镀膜容易破裂，耐冲击性降低，可以说基材微粒与导电层之间的粘附性较差。

产业上的可利用性

利用本发明，可以提供一种导电层难以破裂、耐冲击性提高、基材微粒与导电层的粘附性出色的导电性微粒，及使用了该导电性微粒的各向异性导电材料。