

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4860163号
(P4860163)

(45) 発行日 平成24年1月25日 (2012. 1. 25)

(24) 登録日 平成23年11月11日 (2011. 11. 11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 B 13/00 (2006. 01)

H O 1 B 13/00 5 O 1 Z

H O 1 B 5/00 (2006. 01)

H O 1 B 5/00 G

H O 1 B 1/22 (2006. 01)

H O 1 B 5/00 C

H O 1 R 11/01 (2006. 01)

H O 1 B 1/22 D

H O 1 R 11/01 5 O 1 A

請求項の数 1 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-38271 (P2005-38271)
 (22) 出願日 平成17年2月15日 (2005. 2. 15)
 (65) 公開番号 特開2006-228475 (P2006-228475A)
 (43) 公開日 平成18年8月31日 (2006. 8. 31)
 審査請求日 平成19年10月15日 (2007. 10. 15)

前置審査

(73) 特許権者 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110001232
 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
 (72) 発明者 石田 浩也
 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学
 工業株式会社内

審査官 前田 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性微粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材微粒子の表面がニッケル及びリンを含有する金属メッキ被膜層と最表面に金層との多層の導電性膜で被覆されており、前記導電性膜は表面に隆起した突起を有する導電性微粒子の製造方法であって、

前記基材微粒子の表面に、導電性物質である芯物質を付着させる工程と、

前記基材微粒子の表面に芯物質を付着させた後に、芯物質が付着した基材微粒子の表面に、ニッケル及びリンを含有し、かつリンの含有量が10重量%以上である金属メッキ被膜を形成する工程と、

前記金属メッキ被膜を形成した後、該金属メッキ被膜の表面に金層を形成することにより、前記導電性膜の表面の隆起した突起が、導電性物質である芯物質を前記導電性膜で包んで被覆することにより形成されており、前記導電性膜と該導電性膜により被覆された芯物質を有する導電性微粒子を得る工程とを備える、導電性微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、異方性導電フィルム等により電極に熱圧着した際に、樹脂排除性に優れ、かつ電極との接続面積が増加して接続信頼性を向上させることができる導電性微粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

10

20

【0002】

導電性微粒子は、バインダー樹脂や粘接着剤等と混合、混練することにより、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等の異方性導電材料として広く用いられている。

これらの異方性導電材料は、例えば、液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の電子機器において、基板同士を電氣的に接続したり、半導体素子等の小型部品を基板に電氣的に接続したりするために、相対向する基板や電極端子の間に挟み込んで使用されている。

【0003】

上記異方性導電材料に用いられる導電性微粒子としては、従来から、粒子径が均一で、適度な強度を有する樹脂微粒子等の非導電性微粒子の表面に、導電性膜として例えば金属メッキ層を形成させた導電性微粒子が用いられてきている。しかしながら、近年の電子機器の急激な進歩や発展に伴って、異方性導電材料として用いられる導電性微粒子の接続信頼性の更なる向上が求められてきている。

上記導電性微粒子の接続信頼性を向上させるためには、例えば表面に突起を有する導電性微粒子が報告されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

【0004】

特許文献1には、表面に突起を形成させた非導電性微粒子の表面に金属メッキを施した導電性微粒子が記載されている。しかしながら、これは母粒子と子粒子を複合させた複合粒子により形成させた突起粒子であり、その突起部分はプラスチックやケイ酸ガラス等の非導電性物質が芯物質として用いられており、接続抵抗値の低減化は十分ではなかった。

また、特許文献2には、非導電性微粒子に、無電解ニッケルメッキ法におけるニッケルメッキ液の自己分解を利用して、ニッケルの微小突起とニッケル被膜を同時に形成させ、導電性無電解メッキ粉体を製造する方法が記載されている。しかしながら、この製造方法では、その突起部分はニッケル塊からなる突起であり、その大きさ、形状等を制御することは極めて困難であって、この突起による樹脂排除性は十分ではなかった。

【0005】

【特許文献1】特開平4-36902号公報

【特許文献2】特開2000-243132号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

更に、近年のより多様な電子機器への展開により、様々な使用条件においても異方性導電材料として用いられる導電性微粒子は、更なる接続信頼性の向上が求められてきている。このため、突起による樹脂排除性が求められる一方、突起部分による電極への接続も確実に行われることが求められている。しかしながら、従来のように、突起部分を被覆するニッケル被膜等の導電性膜が硬質のものでは、熱圧着する際に十分な電極との接続面積増加が起らず、電極間の接続が確実ではなく接続信頼性が十分ではなかった。

【0007】

本発明の目的は、上述した現状に鑑み、異方性導電フィルム等により電極に熱圧着した際に、樹脂排除性に優れ、かつ電極との接続面積が増加して接続信頼性を向上させることができる導電性微粒子の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、基材微粒子の表面がニッケル及びリンを含有する金属メッキ被膜層と最表面に金層との多層の導電性膜で被覆されており、前記導電性膜は表面に隆起した突起を有する導電性微粒子であって、前記金属メッキ被膜はリンを10重量%以上含有し、前記導電性膜の表面の隆起した突起は、導電性物質である芯物質を前記導電性膜で包んで被覆することにより形成されており、前記導電性膜と該導電性膜により被覆された前記芯物質とを有する導電性微粒子を提供する。

【0016】

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明の導電性微粒子は、基材微粒子の表面がニッケル及びリンを含有する金属メッキ被膜層と最表面を金属とする多層の導電性膜で被覆されており、前記導電性膜は表面に隆起した突起を有する導電性微粒子であって、前記金属メッキ被膜はリンを10重量%以上含有し、前記導電性膜の表面の隆起した突起は、導電性物質を芯物質とするものである。

従って、本発明における突起は、導電性物質からなる芯物質と、上記導電性膜とから構成され、導電性膜の表面に隆起した突起として現れる。この突起の存在により、異方性導電フィルム等により電極間を熱圧着する際に、突起が絶縁性樹脂の排除効果等により、接続抵抗値が低く接続信頼性に優れた導電接続を得ることができる。

10

【0017】

また、上記導電性膜は、ニッケル及びリンを含有する金属メッキ被膜層と最表面を金属とする多層のものであり、上記金属メッキ被膜は、リンを10重量%以上含有しているものである。

従って、本発明における導電性膜は、リンを10重量%以上含有したニッケル及びリンを含有する金属メッキ被膜を含むため、例えばニッケルメッキ被膜を含む場合等に比べて導電性膜が軟らかくなり、この導電性膜の表面に隆起した突起は、異方性導電フィルム等により電極に熱圧着した際に、電極との十分な接統面積増加が起こり、接続信頼性を向上させることができる。

20

【0018】

上記金属メッキ被膜には、金属成分であるニッケルが含有されていることが必要であり、その他にも金属成分が含有されていてもよい。例えば、銅等が含有されていてもよい。

また、上記金属メッキ被膜には、非金属成分であるリンが含有されていることが必要であり、その他にも非金属成分が含有されていてもよい。例えば、ホウ素等が含有されていてもよい。

金属メッキ被膜におけるリンの含有量は10重量%以上であることが必要である。リンの含有量が10重量%未満であると、金属メッキ被膜を含む導電性膜が軟らかくならず、電極に熱圧着した際に電極との十分な接統面積増加が起こらないことがある。

【0019】

本発明における金属メッキ被膜中のニッケルやリン等の含有比率は、例えば、EDX (Energy Dispersing X-ray analyzer: エネルギー分散型X線分析装置) により求めることができる。

30

【0020】

上記金属メッキ被膜の膜厚は、40～150nmであることが好ましい。40nm未満であると、熱圧着する際に十分な電極との接統面積増加が起こらず、電極間の接統が確実ではなく接統信頼性が十分ではないことがあり、150nmを超えると、基材微粒子と金属メッキ被膜との熱膨張率の差から、この金属メッキ被膜が剥離し易くなることがある。

【0021】

本発明の導電性微粒子は、金属メッキ被膜中において、基材微粒子側から金属メッキ被膜膜厚の20%以下の領域で金属メッキ組成中に10～20重量%のリンを含有し、金属メッキ被膜表面側から金属メッキ被膜膜厚の10%以下の領域で金属メッキ組成中に1～10重量%のリンを含有することが好ましい。

40

【0022】

金属メッキ被膜中において、基材微粒子側から金属メッキ被膜膜厚の20%以下の領域で金属メッキ組成中に10～20重量%のリンを含有し、金属メッキ被膜表面側から金属メッキ被膜膜厚の10%以下の領域で金属メッキ組成中に1～10重量%のリンを含有することにより、金属メッキ被膜は全体として柔軟性を保ちつつ、基材微粒子側では基材微粒子との密着性を向上させ、金属メッキ被膜表面側では硬くして熱圧着時の樹脂排除性を向上させることができる。

【0023】

50

上記金属メッキ被膜を形成する方法は、特に限定されず、例えば、無電解メッキ、電気メッキ等の方法が挙げられる。なかでも、基材微粒子が樹脂微粒子等の非導電性である場合は、無電解メッキにより形成する方法が好適に用いられる。

また、無電解メッキにより形成する場合は、ニッケルメッキ液にリン成分を含有させる方法等を用いることができ、金属メッキ被膜中の厚さ方向のリン含有量を制御するためにはニッケルメッキの前期工程と後期工程とで、ニッケルメッキ液のpH、温度、還元剤濃度等を制御する方法等を用いることができる。無電解メッキについては更に後述する。

【0024】

上記導電性膜には、上記金属メッキ被膜の他に、導電性膜の軟質化を阻害しない範囲で更に金属被膜が形成されていてもよい。すなわち、導電性膜には、金属メッキ被膜を含む複数の被膜が形成されていてもよい。

10

上記金属被膜を構成する金属としては、特に限定されず、例えば、ニッケル、金、銅、銀、白金、亜鉛、鉄、鉛、錫、アルミニウム、コバルト、インジウム、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、カドミウム等の金属；錫－鉛合金、錫－銅合金、錫－銀合金、錫－鉛－銀合金等の2種類以上の金属で構成される合金等が挙げられる。

【0025】

上記金属被膜を形成する方法は、特に限定されず、例えば、無電解メッキ、電気メッキ、スパッタリング等の方法が挙げられる。

【0026】

本発明における導電性膜は、最表面を金層とすることが必要である。最表面を金層とすることにより、接続抵抗値の低減化や表面の安定化を図ることができる。

20

従って、本発明における隆起した突起部分は、導電性微粒子の最表面の金層を突出させる。すなわち、導電性膜の表面に隆起した突起は、導電性微粒子の最表面の金層に隆起した突起部分として現れる。

【0027】

上記金層は、無電解メッキ、置換メッキ、電気メッキ、スパッタリング等の公知の方法により形成することができる。

【0028】

上記金層の膜厚は、特に限定されないが、1～100nmが好ましく、より好ましくは1～50nmである。1nm未満であると、例えば下地層であるニッケル及びリンを含有する金属メッキ被膜の酸化を防止することが困難となることがあり、接続抵抗値が高くなったりすることがある。100nmを超えると、例えば置換メッキの場合下地層を侵食し基材微粒子と下地層との密着を悪くすることがある。

30

【0029】

上記導電性膜の膜厚は、40～500nmであることが好ましい。40nm未満であると、熱圧着する際に十分な電極との接続面積増加が起こらず、電極間の接続が確実ではなく接続信頼性が十分ではないことがあり、500nmを超えると、基材微粒子と導電性膜との熱膨張率の差から、この導電性膜が剥離し易くなったり、導電性膜の表面に隆起した突起が得られにくくなったりすることがある。

【0030】

40

本発明の導電性微粒子は、ビッカース硬度による、芯物質の硬度に対する導電性膜の硬度の硬度比が、0.2～0.7であることが好ましい。導電性膜の硬度が芯物質の硬度よりも軟らかく硬度比が、0.2～0.7であることにより、この導電性膜の表面に隆起した突起は、異方性導電フィルム等により電極に熱圧着した際に、導電性膜が潰れ易くなり電極との十分な接続面積増加が起こり、接続信頼性を向上させることができる。

【0031】

上記ビッカース硬度は、押込硬さの一種であり、対面角が136度の正四角錐形のダイヤモンド圧子に静荷重をかけて試験片に永久くぼみをつけ、くぼみの対角線の長さを測定して硬さ（指数）を求めたものである。ビッカース硬度の特長は、荷重の大小にかかわらずくぼみが常に相似形になるので、試験荷重に無関係に硬さの測定値が同じ数値になると

50

いう相似の法則がなりたち、従って異なった荷重による値をそのまま比較できる点である。

【0032】

上記芯物質を構成する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、ポリアセチレン等の導電性ポリマー等が挙げられる。なかでも、金属が好ましい。なお、金属は合金であってもよく、従って少なくとも1種以上の金属であることが好ましい。

【0033】

上記金属としては、特に限定されず、例えば、ニッケル（ビッカース硬度約500）、銅（ビッカース硬度約100）、金、銀、白金、亜鉛、鉄、鉛、錫、アルミニウム、コバルト、インジウム、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、カドミウム等の金属；錫－鉛合金、錫－銅合金、錫－銀合金、錫－鉛－銀合金等の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、適度な硬度と導電性が得られるので、ニッケル、銅、金、銀、亜鉛が好ましい。これらは単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。従って、芯物質は、ニッケル、銅、金、銀、及び亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属からなることが好ましい。

10

【0034】

本発明における芯物質の形状は、特に限定されず、例えば、球状、円盤状、柱状、板状、針状、立方体、直方体等が挙げられる。なかでも、球状が好ましい。

【0035】

本発明における突起の形状は、特に限定されるものではないが、導電性膜が芯物質を包んで被覆するので、上記芯物質の形状に依存したものとなる。

20

【0036】

本発明の導電性微粒子の製造方法としては、特に限定されず、例えば、基材微粒子の表面に芯物質を付着させ、後述する無電解メッキにより金属メッキ被膜等の導電性膜を被覆する方法；基材微粒子の表面を、無電解メッキにより導電性膜を被覆した後、芯物質を付着させ、更に無電解メッキにより導電性膜を被覆する方法；上述の方法において無電解メッキの代わりに電気メッキにより導電性膜を被覆する方法等が挙げられる。

【0037】

上記の、基材微粒子の表面に芯物質を付着させる方法としては、特に限定されず、例えば、基材微粒子の分散液中に芯物質を添加し、基材微粒子の表面上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；基材微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微粒子の表面上に芯物質を付着させる方法等が挙げられる。

30

【0038】

本発明において、導電性膜中の芯物質の存在のしかたとしては、特に限定されず、例えば、基材微粒子の表面上に存在していてもよいし、基材微粒子の表面上から離れて存在していてもよい。なかでも、芯物質は基材微粒子に接触しているか、又は基材微粒子から5nm以内の距離に存在することが好ましい。また、導電性膜中の芯物質は2～3個凝集していてもよいが、凝集個数は少ないほうが好ましい。

40

芯物質が基材微粒子に接触しているか、又は基材微粒子から5nm以内の距離に存在することにより、芯物質が確実に導電性膜で覆われることになり、隆起した突起の基材微粒子に対する密着性が優れた導電性微粒子を得ることができ、また、隆起した突起の高さが揃った導電性微粒子を得ることができる。従って、上記導電性微粒子を異方性導電材料として用いた電極間の接続時には、導電性微粒子の導電性能のばらつきが小さくなり、接続信頼性に優れるという効果が得られる。

【0039】

本発明における基材微粒子としては、適度な弾性率、弾性変形性及び復元性を有するものであれば、無機材料であっても有機材料であってもよく特に限定されないが、樹脂からなる樹脂微粒子であることが好ましい。

50

【0040】

上記樹脂微粒子としては特に限定されず、例えば、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、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリアルキレンテレフタレート、ポリスルホン、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；（メタ）アクリル酸エステル重合体；ジビニルベンゼン重合体；ジビニルベンゼン－スチレン共重合体、ジビニルベンゼン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のジビニルベンゼン系重合体等からなるものが挙げられる。上記（メタ）アクリル酸エステルは必要に応じて架橋型、非架橋型いずれを用いてもよく、これらを混合して用いてもよい。なかでも、（メタ）アクリル酸エステル重合体、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン系重合体からなる微粒子が好ましく用いられる。ここで、（メタ）アクリル酸エステルとはメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルを意味する。

10

これらの樹脂微粒子は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0041】

上記基材微粒子の平均粒子径は1～20 μm が好ましく、より好ましくは1～10 μm である。平均粒子径が1 μm 未満であると、例えば無電解メッキをする際に凝集しやすく、単粒子としにくくなることがあり、20 μm を超えると、異方性導電材料として基板電極間等で用いられる範囲を超えてしまうことがある。

【0042】

20

本発明における隆起した突起部分の平均高さは、導電性微粒子の平均粒子径（直径）の0.5%以上であることが好ましく、25%以下であることが好ましい。

上記突起部分の平均高さは、芯物質の粒子径と導電性膜とに依存するが、導電性微粒子の平均粒子径の0.5%未満であると、突起の効果が得られにくく、25%を超えると、電極に深くめり込み電極を破損させる恐れがある。

上記突起部分の平均高さのより好ましい範囲は、導電性微粒子の平均粒子径の1～20%である。

なお、突起部分の平均高さは、後述する電子顕微鏡による測定方法により求める。

【0043】

（特性の測定方法）

30

本発明における導電性微粒子の各種特性、例えば、金属メッキ被膜の膜厚、金属層の膜厚、基材微粒子の平均粒子径、導電性微粒子の平均粒子径、芯物質の形状、突起の形状、突起部分の平均高さ等は、電子顕微鏡による導電性微粒子の粒子観察又は断面観察により得ることができる。

【0044】

上記断面観察を行うための試料の作製法としては、導電性微粒子を熱硬化型の樹脂に埋め込み加熱硬化させ、所定の研磨紙や研磨剤を用いて観察可能な鏡面状態にまで試料を研磨する方法等が挙げられる。

【0045】

導電性微粒子の粒子観察は、走査電子顕微鏡（SEM）により行い、倍率としては、観察しやすい倍率を選べばよいが、例えば、4000倍で観察することにより行う。また、導電性微粒子の断面観察は、透過電子顕微鏡（TEM）により行い、倍率としては、観察しやすい倍率を選べばよいが、例えば、20万倍で観察することにより行う。

40

【0046】

上記導電性微粒子の金属メッキ被膜や金属等の導電性膜の平均膜厚は、無作為に選んだ10個の粒子について測定し、それを算術平均した膜厚である。なお、個々の導電性微粒子の膜厚にむらがある場合には、その最大膜厚と最小膜厚を測定し、算術平均した値を膜厚とする。

【0047】

上記基材微粒子の平均粒子径は、無作為に選んだ20個の基材微粒子について粒子径を

50

測定し、それを算術平均したものとする。

上記導電性微粒子の平均粒子径は、無作為に選んだ20個の導電性微粒子について粒子径を測定し、それを算術平均したものとする。

【0048】

上記突起部分の平均高さは、確認された多数の突起部分のなかで、ほぼ全体が観察された20個の突起部分について、最表面を形成する基準表面から突起として現れている高さを測定し、それを算術平均して突起部分の平均高さとする。このとき、突起を付与した効果が得られるものとして、導電性微粒子の平均粒子径に対し0.5%以上のものを突起として選ぶものとする。

【0049】

(無電解メッキ)

本発明における金属メッキ被膜の形成は、例えば、無電解ニッケルメッキ法により形成することができる。上記無電解ニッケルメッキを行う方法としては、例えば、次亜リン酸ナトリウムを還元剤として構成される無電解ニッケルメッキ液を所定の方法にしたがって建浴、加温したところに、触媒付与された基材微粒子を浸漬し、 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+$ からなる還元反応でニッケル及びリンを含有する金属メッキ被膜を析出させる方法等が挙げられる。

【0050】

このとき、上述したように、例えば、金属メッキ被膜中の厚さ方向のリン含有量を低減化する方法としては、ニッケルメッキの前期工程と後期工程とで、ニッケルメッキ液のpHを順次高くしニッケルメッキ反応の速度を速めていく方法、ニッケルメッキ液の温度を上げメッキ温度を順次高くする方法、ニッケルメッキ液中のリン系還元剤の濃度を順次高くする方法等を用いることができる。これらの方法は単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0051】

ニッケルメッキの前期工程において、例えば、ニッケルメッキ液中のpHを制御し反応速度を遅くすると、ニッケルの沈着速度が遅く、副生成物であるリンの生成が早いため、リンがメッキ被膜中に多く取り込まれてリン含有量の多い金属メッキ被膜が形成される。このような金属メッキ被膜は、リン含有量が多いため柔軟であるだけでなく、凹凸無く均一で緻密な金属メッキ被膜ができるため、基材微粒子との密着性に優れたものとなる。

【0052】

上記触媒付与を行う方法としては、例えば、樹脂からなる基材微粒子に、アルカリ脱脂、酸中和、二塩化スズ(SnCl_2)溶液におけるセンシタイジング、二塩化パラジウム(PdCl_2)溶液におけるアクチベイチングからなる無電解メッキ前処理工程を行う方法等が挙げられる。なお、センシタイジングとは、絶縁物質の表面に Sn^{2+} イオンを吸着させる工程であり、アクチベイチングとは、 $\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}^0$ なる反応を絶縁物質表面に起こしてパラジウムを無電解メッキの触媒核とする工程である。

【0053】

(異方性導電材料)

次に、本発明の異方性導電材料は、上述した本発明の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなるものである。

【0054】

上記異方性導電材料としては、本発明の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されていれば特に限定されるものではなく、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等が挙げられる。

【0055】

本発明の異方性導電材料の作製方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して分散させ、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤等とする方法や、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して導電性組

10

20

30

40

50

成物を作製した後、この導電性組成物を必要に応じて有機溶媒中に均一に溶解（分散）させるか、又は加熱溶融させて、離型紙や離型フィルム等の離型材の離型処理面に所定のフィルム厚さとなるように塗工し、必要に応じて乾燥や冷却等を行って、例えば、異方性導電フィルム、異方性導電シート等とする方法等が挙げられ、作製しようとする異方性導電材料の種類に対応して、適宜の作製方法をとればよい。また、絶縁性の樹脂バインダーと、本発明の導電性微粒子とを、混合することなく、別々に用いて異方性導電材料としてもよい。

【0056】

上記絶縁性の樹脂バインダーの樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂等のビニル系樹脂；ポリオレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド系樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂及びこれらの硬化剤からなる硬化性樹脂；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prene-スチレンブロック共重合体、これらの水素添加物等の熱可塑性ブロック共重合体；スチレン-ブタジエン共重合ゴム、クロロプレングム、アクリロニトリル-スチレンブロック共重合ゴム等のエラストマー類（ゴム類）等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、上記硬化性樹脂は、常温硬化型、熱硬化型、光硬化型、湿気硬化型等のいずれの硬化形態であってもよい。

【0057】

本発明の異方性導電材料には、絶縁性の樹脂バインダー、及び、本発明の導電性微粒子に加えるに、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば、増量剤、軟化剤（可塑剤）、粘着性向上剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、難燃剤、有機溶媒等の各種添加剤の1種又は2種以上が併用されてもよい。

【発明の効果】

【0058】

本発明は、上述の構成よりなるので、異方性導電フィルム等により電極に熱圧着した際に、樹脂排除性に優れ、かつ電極との接続面積が増加して接続信頼性が向上した導電性微粒子を得ることができる。また、電極に熱圧着した際に、樹脂排除性に優れ、かつ電極との接続面積が増加して接続信頼性が向上した該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を得ることが可能となった。

【実施例】

【0059】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0060】

（実施例1）

（無電解メッキ前処理工程）

平均粒子径4 μm のジビニルベンゼン系重合体からなる基材微粒子10 gに、水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ脱脂、酸中和、二塩化スズ溶液におけるセンシタイジングを行った。その後、二塩化パラジウム溶液におけるアクチベィティングからなる無電解メッキ前処理を施し、濾過洗浄後、粒子表面にパラジウムを付着させた基材微粒子を得た。

【0061】

（芯物質複合化工程）

得られた基材微粒子を脱イオン水300 mlで攪拌により3分間分散させた後、その水溶液に芯物質としてニッケル粒子（三井金属社製「2020 SUS」、平均粒子径200 nm、ピッカース硬度500）1 gを添加し、芯物質を付着させた基材微粒子を得た。

【0062】

（無電解ニッケルメッキ工程）

次に、得られた芯物質を付着させた基材微粒子 10g の水性懸濁液に硫酸を添加して pH 4 の水性懸濁液に調製した。

【0063】

一方、前期工程用ニッケルメッキ液として、硫酸ニッケル 450 g/l、次亜リン酸ナトリウム 150 g/l、クエン酸ナトリウム 116 g/l、メッキ安定剤 6 ml の混合溶液を硫酸にて pH 7 に調整した。このニッケルメッキ液 300 ml を 40 ml/分の添加速度で定量ポンプを通して水性懸濁液に添加した。反応温度は 40℃ に設定した。その後、pH が安定するまで攪拌し、水素の発泡が停止するのを確認し、無電解メッキ前期工程を行った。メッキ前期工程後の pH は 5 以下であることを確認した。

【0064】

次に、後期工程用ニッケルメッキ液として、硫酸ニッケル 450 g/l、次亜リン酸ナトリウム 150 g/l、クエン酸ナトリウム 116 g/l、メッキ安定剤 35 ml の混合溶液の pH を 11 にアンモニアで調整した。この混合溶液 200 ml を 15 ml/分の添加速度で定量ポンプを通して添加した。反応温度は 40℃ に設定した。その後、pH が安定するまで攪拌し、水素の発泡が停止するのを確認し、無電解メッキ後期工程を行い金属メッキ被膜が形成された導電性微粒子を得た。メッキ後期工程後の pH は 8 以上であることを確認した。

【0065】

(金メッキ工程)

得られた金属メッキ被膜が形成された導電性微粒子に、更に、置換金メッキを行い、金属メッキ被膜に金被膜が形成された導電性微粒子を得た。

【0066】

(導電性微粒子の評価)

得られた導電性微粒子について、断面を収束イオンビームで切り出し、20万倍の透過型電子顕微鏡で観察して、突起部分の高さ及び膜厚を調査した。また、以下のEDXによる成分測定方法により金属メッキ被膜中のニッケル及びリンの含有量を調査した。

これらの結果を表1に示した。

【0067】

(EDXによる成分測定方法)

EDX (「エネルギー分散型X線分光機」、日本電子データム社製)を用い、導電性微粒子の断面を収束イオンビームにて切り出し、金属メッキ被膜中の各部位を成分分析することにより、ニッケル及びリンの検出値を測定した。得られた測定値から金属メッキ組成中のニッケル及びリンの含有量を算出した。

【0068】

(異方性導電フィルムの作製)

樹脂バインダーの樹脂としてエポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、「エピコート 828」) 100重量部、トリスジメチルアミノエチルフェノール 2重量部、及びトルエン 100重量部に、得られた導電性微粒子を添加し、遊星式攪拌機を用いて十分に混合した後、離型フィルム上に乾燥後の厚さが 7 μm となるように塗布し、トルエンを蒸発させて導電性微粒子を含有する接着フィルムを得た。なお、導電性微粒子の配合量は、フィルム中の含有量が 5 万個/cm² とした。

その後、導電性微粒子を含有する接着フィルムを、導電性微粒子を含有させずに得た接着フィルムと常温で貼り合わせ厚さ 17 μm で 2 層構造の異方性導電フィルムを得た。

【0069】

(異方性導電フィルムの導電性評価)

得られた異方性導電フィルムを 5 × 5 mm の大きさに切断した。また、一方に抵抗測定用の引き回し線を持つ、幅 200 μm、長さ 1 mm、高さ 0.2 μm、L/S 20 μm のアルミニウム電極が形成されたガラス基板を 2 枚用意した。異方性導電フィルムを一方のガラス基板のほぼ中央に貼り付けた後、他方のガラス基板を異方性導電フィルムが貼り付けられたガラス基板の電極パターンと重なるように位置あわせをして貼り合わせた。

2枚のガラス基板を、圧力10N、温度180℃の条件で熱圧着した後、電極間の抵抗値を測定した。

また、作製した試験片に対して信頼性試験（80℃、95%RHの高温高湿環境下で1000時間保持）を行った後、電極間の抵抗値を測定した。

評価結果を表1に示す。

【0070】

（実施例2）

実施例1における芯物質複合化工程において、ニッケル粒子（三井金属社製「2020 SUS」、平均粒子径200nm、ビッカース硬度500）1gの代わりに、ニッケル粒子（三井金属社製「2007 SUS」、平均粒子径50nm、ビッカース硬度500）1gを用いたこと以外は実施例1と同様にして、導電性微粒子を得た。

10

得られた導電性微粒子について、実施例1と同様にして導電性微粒子の評価を行った。

更に、得られた導電性微粒子について、実施例1と同様にして異方性導電フィルムの作製を行い、異方性導電フィルムの導電性評価を行った。

評価結果を表1に示す。

【0071】

（比較例1）

実施例1における無電解ニッケルメッキ工程において、前期工程用ニッケルメッキ液のpH7の代わりにpH9.3に調整したこと、後期工程用ニッケルメッキ液のpH11の代わりにpH12に調整したこと、並びに、前期工程及び後期工程の反応温度を共に27℃にしたこと以外は実施例1と同様にして、導電性微粒子を得た。

20

得られた導電性微粒子について、実施例1と同様にして導電性微粒子の評価を行った。

更に、得られた導電性微粒子について、実施例1と同様にして異方性導電フィルムの作製を行い、異方性導電フィルムの導電性評価を行った。

評価結果を表1に示す。

【0072】

（比較例2）

実施例1における芯物質複合化工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして、導電性微粒子を得た。

得られた導電性微粒子について、実施例1と同様にして導電性微粒子の評価を行った。

30

更に、得られた導電性微粒子について、実施例1と同様にして異方性導電フィルムの作製を行い、異方性導電フィルムの導電性評価を行った。

評価結果を表1に示す。

【0073】

【表 1】

				実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
導電性微粒子	金属メッキ被膜	領域 a	Ni含有量(重量%)	88	88	94	88
			P 含有量(重量%)	12	12	6	12
		領域 b	Ni含有量(重量%)	91	91	96	91
			P 含有量(重量%)	9	9	4	9
		全体	Ni含有量(重量%)	89	89	95	89
			P 含有量(重量%)	11	11	5	11
		膜厚(nm)		70	70	70	70
	金メッキ被膜	膜厚(nm)		30	30	30	30
	突起部分の高さ(μm)			0.30	0.16	0.30	—
	芯物質のビッカース硬度			500	500	500	—
導電性膜のビッカース硬度			300	300	500	300	
異方性導電 フィルム	電極間の抵抗値(Ω) (通常)			4.2	3.8	4.0	25
	電極間の抵抗値(Ω) (信頼性試験後)			6.2	5.6	10	45
	評価			○	○	×	×

領域 a : 金属メッキ被膜中において、基材微粒子側から金属メッキ被膜膜厚の20%以下の領域。

領域 b : 金属メッキ被膜中において、金属メッキ被膜表面側から金属メッキ被膜膜厚の10%以下の領域。

【0074】

表1より、実施例の導電性微粒子は、金属メッキ被膜中のリン含有量が10重量%以上でこの金属メッキ被膜を含む導電性膜は柔軟となっているため、該導電性膜で包まれた突起により、接続信頼性が向上していることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明によれば、異方性導電フィルム等により電極に熱圧着した際に、樹脂排除性に優れ、かつ電極との接続面積が増加して接続信頼性を向上させることができる導電性微粒子、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 R 11/01 5 0 1 E

(56)参考文献 特開平07-118866 (JP, A)
特開2000-243132 (JP, A)
特開2001-152045 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 B 1 3 / 0 0
H 0 1 B 1 / 2 2
H 0 1 B 5 / 0 0
H 0 1 R 1 1 / 0 1