

(21) 申請案號：112129730

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 08 日

(51) Int. Cl. : H01L21/60 (2006.01)

H01B1/22 (2006.01)

H01B5/16 (2006.01)

(30) 優先權：2022/08/08 日本

2022-126226

(71) 申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：白石翔大 SHIRAISHI, SHOTA (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 62 頁

(54) 名稱

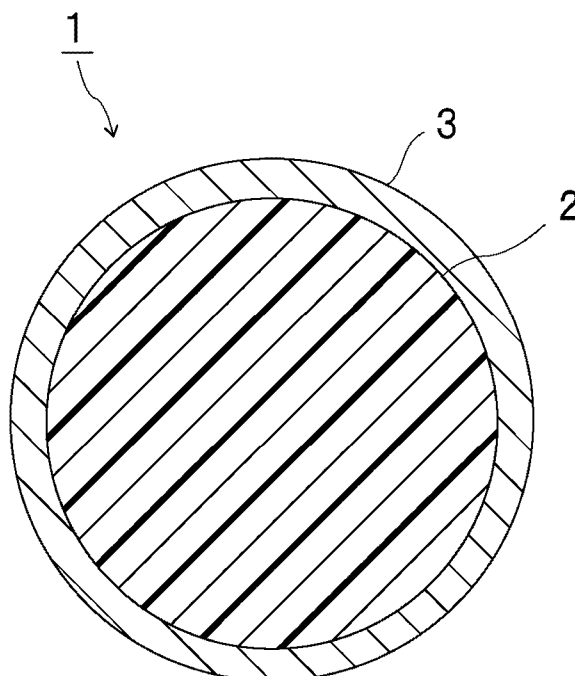
導電性粒子、導電材料及連接構造體

(57) 摘要

本發明提供一種導電性粒子，其於將電極間電性連接之情形時，可降低連接電阻，即便在高溫且高濕之環境下長時間暴露於高電壓下，亦可防止 Ni-Sn 導電層中之電荷之移動。

本發明之導電性粒子具備基材粒子、及包含鎳與錫之 Ni-Sn 導電層，於上述基材粒子之表面上配置有上述 Ni-Sn 導電層，上述 Ni-Sn 導電層之整個區域內之錫之平均含量未達 5 重量%，且於利用 TEM-EDX 來測定上述 Ni-Sn 導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述 Ni-Sn 導電層之外側之厚度 1/2 之區域內，錫之含量之最大值為 5 重量%以上。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1: 導電性粒子

2: 基材粒子

3: Ni-Sn 導電層

【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

導電性粒子、導電材料及連接構造體

【中文】

本發明提供一種導電性粒子，其於將電極間電性連接之情形時，可降低連接電阻，即便在高溫且高濕之環境下長時間暴露於高電壓下，亦可防止Ni-Sn導電層中之電荷之移動。

本發明之導電性粒子具備基材粒子、及包含鎳與錫之Ni-Sn導電層，於上述基材粒子之表面上配置有上述Ni-Sn導電層，上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之平均含量未達5重量%，且於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為5重量%以上。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:導電性粒子
- 2:基材粒子
- 3:Ni-Sn導電層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

導電性粒子、導電材料及連接構造體

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種具有基材粒子、及配置於該基材粒子之表面上之導電層之導電性粒子。又，本發明係關於一種使用上述導電性粒子之導電材料及連接構造體。

【先前技術】

【0002】

各向異性導電膏及各向異性導電膜等各向異性導電材料廣為人知。該各向異性導電材料係於黏合劑樹脂中分散有導電性粒子。又，作為導電性粒子，有時使用具有基材粒子、及配置於該基材粒子之表面上之導電部之導電性粒子。

【0003】

上述各向異性導電材料係為了獲得各種連接構造體而使用。作為使用上述各向異性導電材料之連接，可例舉：軟性印刷基板與玻璃基板之連接(FOG(Film on Glass，鍍膜玻璃))、半導體晶片與軟性印刷基板之連接(COF(Chip on Film，薄膜覆晶))、半導體晶片與玻璃基板之連接(COG(Chip on Glass，玻璃覆晶))、以及軟性印刷基板與玻璃環氧基板之連接(FOB(Film on Board，鍍膜板))等。

【0004】

當導電性粒子暴露於酸之存在下時，包含鎳等之導電層可能會發生

腐蝕。又，於使用此種導電性粒子來連接電極間而獲得連接構造體之情形時，當連接構造體暴露於酸之存在下時，電極間之連接電阻可能上升。基於此種原因，業界正在研究開發一種即便暴露於酸之存在下亦不易發生導電層之腐蝕之導電性粒子。

【0005】

作為上述導電性粒子之一例，下述專利文獻1中揭示了一種導電性粒子，其具備基材粒子、及配置於上述基材粒子之表面上且包含鎳之導電層。上述導電性粒子中，上述包含鎳之導電層之熔點為300℃以上。上述導電性粒子中，上述包含鎳之導電層係包含鎳與錫之合金層，於上述包含鎳之導電層之整體100重量%中，錫之平均含量為5重量%以上50重量%以下。

【0006】

下述專利文獻2中揭示了一種導電性粒子，其具備基材粒子、及配置於上述基材粒子之表面上且包含鎳之導電層，上述包含鎳之導電層係包含鎳、與錫及鋼內之至少一種之合金層。上述導電性粒子中，自上述包含鎳之導電層之外表面朝向內側直至厚度1/2為止之區域之100重量%中，錫與鋼之合計之平均含量未達5重量%。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本專利特開2015-130328號公報

[專利文獻2]WO2017/138521A1

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0008】

近年來，智慧型手錶或智慧眼鏡等可穿戴顯示器、或者各種感測器等中所使用之導電材料備受關注。可穿戴顯示器之前提係於各種環境下長時間連續地使用，因此對於可穿戴顯示器中所使用之導電性粒子及連接構造體，要求即便長時間暴露於高溫、高濕且高電壓下亦能夠經受得起之性能。

【0009】

於使用如專利文獻1中所記載之先前之導電性粒子將電極間電性連接而獲得連接構造體之情形時，由於錫之平均含量較多，故而可能導致連接電阻變高。又，有如下問題：若使用暴露於高溫下之導電性粒子，或將使用導電性粒子之連接構造體暴露於高溫下，則連接電阻容易變高。

【0010】

另一方面，於使用如專利文獻2中所記載之以極微量之量包含錫之導電性粒子而獲得連接構造體之情形時，雖然可使初始之連接電阻及低濃度酸之存在下之連接電阻變得相對較低，但於更高濃度之酸之存在下，可能難以使連接電阻充分變低。進而，若將如專利文獻2中所記載之導電性粒子於高溫且高濕之環境下長時間暴露於高電壓下，則可能發生金屬腐蝕，發生導電層之電荷移動。結果可能發生短路，或導通可靠性降低。

【0011】

本發明之目的在於提供一種導電性粒子，其於將電極間電性連接之情形時，可降低連接電阻，即便在高溫且高濕之環境下長時間暴露於高電壓下，亦可防止Ni-Sn導電層中之電荷之移動。又，本發明之目的在於提

供一種使用上述導電性粒子之導電材料及連接構造體。

[解決問題之技術手段]

【0012】

根據本發明之較廣態樣，提供一種導電性粒子，其具備基材粒子、及包含鎳與錫之Ni-Sn導電層，於上述基材粒子之表面上配置有上述Ni-Sn導電層，上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之平均含量未達5重量%，且於利用TEM-EDX(Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy，穿透式電子顯微鏡-能量色散X射線光譜儀)來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為5重量%以上。

【0013】

本發明之導電性粒子之一特定態樣中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內包含上述Ni-Sn導電層整體所含之錫之合計100重量%中之80重量%以上之錫。

【0014】

本發明之導電性粒子之一特定態樣中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之厚度15%以上之區域內包含錫。

【0015】

本發明之導電性粒子之一特定態樣中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之厚度10%以上且未達50%之區域內，以5重量%以上之含量包含錫。

【0016】

本發明之導電性粒子之一特定態樣中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之厚度10%以上且未達50%之區域內，以5重量%以上之含量包含錫，且在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為5重量%以上40重量%以下。

【0017】

本發明之導電性粒子之一特定態樣中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之厚度30%以下之區域內，以5重量%以上之含量包含錫。

【0018】

本發明之導電性粒子之一特定態樣中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為10重量%以上。

【0019】

本發明之導電性粒子之一特定態樣中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之厚度30%以下之區域內，以5重量%以上之含量包含錫，且在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為10重量%以上。

【0020】

本發明之導電性粒子之一特定態樣中，上述導電性粒子之粒徑為0.1 μm 以上1000 μm 以下。

【0021】

本發明之導電性粒子之一特定態樣中，上述導電性粒子於上述Ni-Sn導電層之外表面具有複數個突起。

【0022】

根據本發明之較廣態樣，提供一種導電材料，其包含上述導電性粒子、及黏合劑樹脂。

【0023】

根據本發明之較廣態樣，提供一種連接構造體，其具備：第1連接對象構件，其於表面具有第1電極；第2連接對象構件，其於表面具有第2電極；及連接部，其將上述第1連接對象構件與上述第2連接對象構件連接；上述連接部係由上述導電性粒子所形成，或由包含上述導電性粒子及黏合劑樹脂之導電材料所形成，且上述第1電極與上述第2電極由上述導電性粒子電性連接。

[發明之效果]

【0024】

本發明之導電性粒子具備基材粒子、及包含鎳與錫之Ni-Sn導電層。本發明之導電性粒子中，於上述基材粒子之表面上配置有上述Ni-Sn導電層，上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之平均含量未達5重量%。本發明之導電性粒子中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為5重量%以上。本發明之導電性粒子由於具備上述構成，故而於使用本發明之導電性粒子將電極間電性連接之情形時，可降低連接電阻，即便在高溫且高濕之環境下長時間暴露於高電壓下，亦可防止Ni-Sn導電層中之電荷之移動。

【圖式簡單說明】**【0025】**

圖1係表示本發明之第1實施方式之導電性粒子之剖視圖。

圖2係表示本發明之第2實施方式之導電性粒子之剖視圖。

圖3係表示本發明之第3實施方式之導電性粒子之剖視圖。

圖4係用以對本發明之第1實施方式之導電性粒子中之Ni-Sn導電層之各區域進行說明之模式圖。

圖5係模式性地表示使用本發明之第1實施方式之導電性粒子之連接構造體的剖視圖。

【實施方式】**【0026】**

以下，對本發明之詳情進行說明。

【0027】

(導電性粒子)

先前，於導電層包含鎳之情形時，鎳容易腐蝕，因此若鎳析出，則電極間之連接電阻容易變高。又，若將導電層中包含鎳之導電性粒子於高溫且高濕之環境下暴露於高電壓下，則可能發生金屬腐蝕，發生導電層之電荷移動。結果可能發生短路，或導通可靠性降低。

【0028】

本發明人對如下導電性粒子進行了研究，該導電性粒子即便包含鎳，亦可不僅降低初始之連接電阻，還可降低暴露於酸之存在下後之連接電阻，即便在高溫且高濕之環境下將導電性粒子長時間暴露於高電壓下，亦可抑制導電層中之電荷之移動。經過努力研究後，本發明人著眼於導電

層內之錫之含量及分佈。本發明人發現藉由抑制導電層整體中之錫之含量，並且對導電層中之錫之分佈進行鑽研，而解決上述問題。

【0029】

本發明之導電性粒子具備基材粒子、及包含鎳與錫之Ni-Sn導電層，於上述基材粒子之表面上配置有上述Ni-Sn導電層。本發明之導電性粒子中，上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之平均含量未達5重量%。本發明之導電性粒子中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為5重量%以上。

【0030】

藉由採用本發明之導電性粒子之上述構成，而於使用本發明之導電性粒子將電極間電性連接之情形時，可降低初始之連接電阻。進而，可降低暴露於酸之存在下後之連接電阻。進而，即便在高溫(例如85°C)且高濕(例如85%RH)之環境下將導電性粒子長時間(例如500小時)暴露於高電壓(例如15 V)下，亦可防止Ni-Sn導電層中之電荷之移動。

【0031】

本發明中，於使用長時間保管於高溫且高濕等環境下之導電性粒子來製作連接構造體時，可抑制連接電阻之上升。

【0032】

上述導電性粒子之粒徑較佳為0.1 μm 以上，更佳為1 μm 以上，且較佳為1000 μm 以下，更佳為500 μm 以下，進而較佳為100 μm 以下，尤佳為30 μm 以下。若上述導電性粒子之粒徑為上述下限以上及上述上限以下，則於使用上述導電性粒子將電極間連接之情形時，導電性粒子與電極之接

觸面積充分變大，且在形成導電部時不易形成凝集之導電性粒子。又，經由導電性粒子而連接之電極間之間隔不會變得過大，且導電部不易自基材粒子之表面發生剝離。

【0033】

關於上述導電性粒子之粒徑，於導電性粒子為真球狀之情形時，意指直徑，於導電性粒子為真球狀以外之形狀之情形時，意指假定為其體積相當之真球時之直徑。

【0034】

上述導電性粒子之粒徑較佳為平均粒徑，較佳為數量平均粒徑。上述導電性粒子之粒徑例如可利用電子顯微鏡或光學顯微鏡來觀察任意50個導電性粒子，並算出各導電性粒子之粒徑之平均值，或使用粒度分佈測定裝置而求出。於利用電子顯微鏡或光學顯微鏡進行之觀察中，每1個導電性粒子之粒徑係以圓相當徑之粒徑之方式求出。於利用電子顯微鏡或光學顯微鏡進行之觀察中，任意50個導電性粒子之圓相當徑之平均粒徑與球相當徑之平均粒徑幾乎相等。於粒度分佈測定裝置中，每1個導電性粒子之粒徑係以球相當徑之粒徑之方式求出。上述導電性粒子之平均粒徑較佳為使用粒度分佈測定裝置而算出。

【0035】

上述導電性粒子之粒徑之變異係數(CV值)較佳為10%以下，更佳為5%以下。若上述導電性粒子之粒徑之變異係數為上述上限以下，則可更進一步有效地提高電極間之導通可靠性及絕緣可靠性。上述導電性粒子之粒徑之變異係數之下限並無特別限定。上述導電性粒子之粒徑之變異係數可為0%，亦可為0%以上，亦可為5%以上。

【0036】

上述變異係數(CV值)可藉由以下方式測定。

【0037】

$$\text{CV值(\%)} = (\rho/Dn) \times 100$$

ρ ：導電性粒子之粒徑之標準偏差

Dn ：導電性粒子之粒徑之平均值

【0038】

上述導電性粒子之形狀並無特別限定。上述導電性粒子之形狀可為球狀，亦可為球狀以外之形狀，亦可為扁平狀等形狀。

【0039】

以下，藉由參照圖式對本發明之具體之實施方式及實施例進行說明，可使本發明變得明確。再者，所參照之圖式中，大小及厚度等係為了圖示方便而與實際之大小及厚度進行了適當變更。

【0040】

圖1係表示本發明之第1實施方式之導電性粒子之剖視圖。

【0041】

圖1所示之導電性粒子1具有基材粒子2、及Ni-Sn導電層3。Ni-Sn導電層3包含鎳與錫。Ni-Sn導電層3配置於基材粒子2之表面上。第1實施方式中，Ni-Sn導電層3與基材粒子2之表面相接。導電性粒子1係基材粒子2之表面被Ni-Sn導電層3被覆之被覆粒子。

【0042】

導電性粒子1中，Ni-Sn導電層3係單層之導電層。上述導電性粒子中，既可上述Ni-Sn導電層覆蓋上述基材粒子之整個表面，又可上述Ni-Sn

導電層覆蓋上述基材粒子之表面之一部分。上述導電性粒子可具有上述Ni-Sn導電層以外之導電層。上述導電性粒子可具有複數個導電層。

【0043】

導電性粒子1與下述導電性粒子11、21不同，不具有芯物質。導電性粒子1於表面不具有突起。導電性粒子1為球狀。Ni-Sn導電層3於外表面不具有突起。如此，本發明之導電性粒子可於Ni-Sn導電層之表面不具有突起，亦可為球狀。又，導電性粒子1與下述導電性粒子11、21不同，不具有絕緣性物質。但是，導電性粒子1可具有配置於Ni-Sn導電層3之外表面上之絕緣性物質。

【0044】

導電性粒子1中，Ni-Sn導電層3之整個區域內之錫之平均含量未達5重量%。導電性粒子1中，於利用TEM-EDX來測定Ni-Sn導電層3之厚度方向上之錫之含量時，在Ni-Sn導電層3之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為5重量%以上。

【0045】

圖2係表示本發明之第2實施方式之導電性粒子之剖視圖。

【0046】

圖2所示之導電性粒子11具有基材粒子2、Ni-Sn導電層12、複數個芯物質13、及複數個絕緣性物質14。Ni-Sn導電層12係於基材粒子2之表面上以與基材粒子2相接之方式配置。

【0047】

導電性粒子11中，Ni-Sn導電層12係單層之導電層。上述導電性粒子中，既可上述Ni-Sn導電層覆蓋上述基材粒子之整個表面，又可上述Ni-Sn

導電層覆蓋上述基材粒子之表面之一部分。上述導電性粒子可具有上述Ni-Sn導電層以外之導電層。上述導電性粒子可具有多層導電層。

【0048】

導電性粒子11於表面具有複數個突起11a。Ni-Sn導電層12於外表面具有複數個突起12a。複數個芯物質13配置於基材粒子2之表面上。複數個芯物質13嵌埋於Ni-Sn導電層12內。芯物質13配置於突起11a、12a之內側。Ni-Sn導電層12被覆複數個芯物質13。Ni-Sn導電層12之外表面因複數個芯物質13而隆起，形成了突起11a、12a。

【0049】

導電性粒子11具有配置於Ni-Sn導電層12之外表面上之絕緣性物質14。Ni-Sn導電層12之外表面之至少一部分區域被絕緣性物質14被覆。絕緣性物質14由具有絕緣性之材料所形成，係絕緣性粒子。如此，本發明之導電性粒子可具有配置於Ni-Sn導電層之外表面上之絕緣性物質。但是，本發明之導電性粒子亦可未必具有絕緣性物質。

【0050】

導電性粒子11中，Ni-Sn導電層12之整個區域內之錫之平均含量未達5重量%。導電性粒子11中，於利用TEM-EDX來測定Ni-Sn導電層12之厚度方向上之錫之含量時，在Ni-Sn導電層12之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為5重量%以上。

【0051】

圖3係表示本發明之第3實施方式之導電性粒子之剖視圖。

【0052】

圖3所示之導電性粒子21具有基材粒子2、Ni-Sn導電層22A(第1導電

層)、複數個芯物質13、及複數個絕緣性物質14。導電性粒子21係於與基材粒子2側相反之側具有Ni-Sn導電層22A(第1導電層)，且於基材粒子2側具有第2導電層22B。

【0053】

導電性粒子11與導電性粒子21之不同之處僅在於第2導電層22B。即，導電性粒子11中形成有1層構造之導電層，相對於此，導電性粒子21中形成有2層構造之導電層。導電性粒子11中形成有Ni-Sn導電層12，相對於此，導電性粒子21中形成有Ni-Sn導電層22A(第1導電層)及第2導電層22B。導電性粒子21中，Ni-Sn導電層22A(第1導電層)與第2導電層22B形成為不同之導電層。

【0054】

第2導電層22B配置於基材粒子2之表面上。於基材粒子2與Ni-Sn導電層22A(第1導電層)之間配置有第2導電層22B。第2導電層22B與基材粒子2相接。Ni-Sn導電層22A(第1導電層)與第2導電層22B相接。因此，於基材粒子2之表面上配置有第2導電層22B，於第2導電層22B之表面上配置有Ni-Sn導電層22A(第1導電層)。導電性粒子21於表面具有複數個突起21a。Ni-Sn導電層22A(第1導電層)於外表面具有複數個突起22Aa。第2導電層22B於外表面具有複數個突起22Ba。

【0055】

導電性粒子21中，Ni-Sn導電層22A之整個區域內之錫之平均含量未達5重量%。導電性粒子21中，於利用TEM-EDX來測定Ni-Sn導電層22A之厚度方向上之錫之含量時，在Ni-Sn導電層22A之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為5重量%以上。

【0056】

以下，對基材粒子及Ni-Sn導電層之詳情進行說明。

【0057】

(基材粒子)

上述基材粒子之材料並無特別限定。上述基材粒子之材料可為有機材料，亦可為無機材料。作為僅由上述有機材料所形成之基材粒子，可例舉樹脂粒子等。作為僅由上述無機材料所形成之基材粒子，可例舉除金屬以外之無機粒子等。作為由上述有機材料與上述無機材料兩者所形成之基材粒子，可例舉有機無機混成粒子等。就使基材粒子之壓縮特性變得更良好之觀點而言，上述基材粒子較佳為樹脂粒子或有機無機混成粒子，更佳為樹脂粒子。

【0058】

作為上述有機材料，可例舉：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚異丁烯、聚丁二烯等聚烯烴樹脂；聚甲基丙烯酸甲酯及聚丙烯酸甲酯等丙烯酸樹脂；聚碳酸酯、聚醯胺、酚甲醛樹脂、三聚氰胺-甲醛樹脂、苯并胍胺-甲醛樹脂、脲甲醛樹脂、酚系樹脂、三聚氰胺樹脂、苯并胍胺樹脂、脲樹脂、環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、飽和聚酯樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯、聚砜、聚苯醚、聚縮醛、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯酮、聚醚砜、及二乙烯苯聚合物等。上述二乙烯苯聚合物可為二乙烯苯共聚物。作為上述二乙烯苯共聚物等，可例舉二乙烯苯-苯乙烯共聚物及二乙烯苯-(甲基)丙烯酸酯共聚物等。上述基材粒子之材料為使具有乙烯性不飽和基之聚合性單體之1種或2種以上聚合而成之聚合物時，可容易地將上述基材粒子之壓縮特性控制於適宜之範圍內，故較佳。

【0059】

於使具有乙烯性不飽和基之聚合性單體聚合而獲得上述基材粒子之情形時，作為上述具有乙烯性不飽和基之聚合性單體，可例舉非交聯性單體與交聯性單體。

【0060】

關於上述非交聯性單體，作為乙烯系化合物，可例舉苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯等苯乙烯單體；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚等乙烯基醚化合物；乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等酸乙烯酯化合物；氯乙烯、氟乙烯等含鹵素之單體；作為(甲基)丙烯酸系化合物，可例舉(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苜基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯化合物；(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、甘油(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等含氧原子之(甲基)丙烯酸酯化合物；(甲基)丙烯腈等含腈單體；(甲基)丙烯酸三氟甲基酯、(甲基)丙烯酸五氟乙酯等含鹵素之(甲基)丙烯酸酯化合物；作為 α -烯烴化合物，可例舉二異丁烯、異丁烯、Linealene、乙烯、丙烯等烯烴化合物；作為共軛二烯化合物，可例舉異戊二烯、丁二烯等。

【0061】

關於上述交聯性單體，作為乙烯系化合物，可例舉二乙烯苯、1,4-二乙烯氧基丁烷、二乙烯基砒等乙烯基單體；作為(甲基)丙烯酸系化合物，可例舉四羥甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇二丙烯酸酯、四

經甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四經甲基甲烷二(甲基)丙烯酸酯、三經甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯化合物；作為烯丙基化合物，可例舉(異)氰尿酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基丙烯醯胺、二烯丙基醚；作為矽烷化合物，可例舉四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、正己基三甲氧基矽烷、正辛基三乙氧基矽烷、正癸基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、三甲氧基矽烷基苯乙炔、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、1,3-二乙炔基四甲基二矽氧烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷等矽烷烷氧化物化合物；乙炔基三甲氧基矽烷、乙炔基三乙氧基矽烷、二甲氧基甲基乙炔基矽烷、二甲氧基乙基乙炔基矽烷、二乙氧基甲基乙炔基矽烷、二乙氧基乙基乙炔基矽烷、乙基甲基二乙炔基矽烷、甲基乙炔基二甲氧基矽烷、乙基乙炔基二甲氧基矽烷、甲基乙炔基二乙氧基矽烷、乙基乙炔基二乙氧基矽烷、對苯乙炔基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等含聚合性雙鍵之矽烷烷氧化物；十甲基環五矽氧烷等環狀矽氧烷；單末端改性聚矽氧油、兩末端聚矽氧油、側鏈型聚矽氧油等

改性(反應性)聚矽氧油；(甲基)丙烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐等含羧基之單體等。

【0062】

上述基材粒子可藉由使上述具有乙烯性不飽和基之聚合性單體聚合而獲得。作為上述聚合方法，並無特別限定，可例舉自由基聚合、離子聚合、縮聚(縮合聚合、聚縮合)、加成縮合、活性聚合、及活性自由基聚合等公知之方法。又，作為其他聚合方法，可例舉在自由基聚合起始劑之存在下之懸浮聚合。

【0063】

作為上述無機材料，可例舉：氧化矽、氧化鋁、鈦酸鋇、氧化鋯、碳黑、矽酸玻璃、硼矽酸玻璃、鉛玻璃、鈉鈣玻璃及氧化鋁矽酸鹽玻璃等。

【0064】

上述基材粒子亦可為有機無機混成粒子。上述基材粒子亦可為核殼粒子。於上述基材粒子為有機無機混成粒子之情形時，關於作為上述基材粒子之材料之無機物，可例舉氧化矽、氧化鋁、鈦酸鋇、氧化鋯及碳黑等。上述無機物較佳為並非金屬。作為由上述氧化矽所形成之基材粒子，並無特別限定，可例舉藉由以下方式而獲得之基材粒子：使具有2個以上水解性烷氧基矽烷基之矽化合物水解而形成交聯聚合物粒子後，視需要進行焙燒，藉此獲得上述基材粒子。作為上述有機無機混成粒子，可例舉由已交聯之烷氧基矽烷基聚合物與丙烯酸樹脂所形成之有機無機混成粒子等。

【0065】

上述有機無機混成粒子較佳為具有核心、及配置於該核心之表面上之外殼的核殼型有機無機混成粒子。上述核心較佳為有機核心。上述外殼較佳為無機外殼。上述基材粒子較佳為具有有機核心及配置於上述有機核心之表面上之無機外殼的有機無機混成粒子。

【0066】

作為上述有機核心之材料，可例舉上述有機材料等。

【0067】

作為上述無機外殼之材料，可例舉作為上述基材粒子之材料而例舉之無機物。上述無機外殼之材料較佳為氧化矽。上述無機外殼較佳為藉由如下方式而形成：於上述核心之表面上，藉由溶膠凝膠法將金屬烷氧化物製成為外殼狀物後，對該外殼狀物進行焙燒，藉此形成上述無機外殼。上述金屬烷氧化物較佳為矽烷氧化物。上述無機外殼較佳為由矽烷氧化物所形成。

【0068】

上述基材粒子之粒徑較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上。上述基材粒子之粒徑較佳為 $1000\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $500\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $100\ \mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $10\ \mu\text{m}$ 以下。若上述基材粒子之粒徑為上述下限以上，則導電性粒子與電極之接觸面積變大，因此可提高電極間之導通可靠性，可更進一步降低經由導電性粒子而連接之電極間之連接電阻。進而，可於基材粒子之表面藉由無電解鍍覆而形成導電部時，不易形成凝集之導電性粒子。若上述基材粒子之粒徑為上述上限以下，則容易充分地壓縮導電性粒子，可更進一步降低電極間之連接電阻，進而可進一步縮小電極間之間隔。

【0069】

於基材粒子為真球狀之情形時，上述基材粒子之粒徑表示直徑，於基材粒子為真球狀以外之形狀之情形時，意指假定為其體積相當之真球時之直徑。

【0070】

上述基材粒子之粒徑表示數量平均粒徑。上述基材粒子之粒徑係利用電子顯微鏡或光學顯微鏡來觀察任意50個基材粒子，並算出各基材粒子之粒徑之平均值，或使用粒度分佈測定裝置而求出。於利用電子顯微鏡或光學顯微鏡進行之觀察中，每1個基材粒子之粒徑係以圓相當徑之粒徑之方式求出。於利用電子顯微鏡或光學顯微鏡進行之觀察中，任意50個基材粒子之圓相當徑之平均粒徑與球相當徑之平均粒徑幾乎相等。於粒度分佈測定裝置中，每1個基材粒子之粒徑係以球相當徑之粒徑之方式求出。上述基材粒子之平均粒徑較佳為使用粒度分佈測定裝置而算出。

【0071】

於在導電性粒子中測定上述基材粒子之粒徑之情形時，例如可藉由以下方式而測定。以導電性粒子之含量成為30重量%之方式，添加至Kulzer公司製造之「Technovit 4000」中並使其分散，而製作導電性粒子檢查用嵌埋樹脂體。以通過分散於檢查用嵌埋樹脂體中之導電性粒子之基材粒子之中心附近之方式，使用離子研磨裝置(日立高新技術公司製造之「IM4000」)切出導電性粒子之剖面。然後，使用場發射型掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)，將圖像倍率設為25000倍，隨機地選擇50個導電性粒子，觀察各導電性粒子之基材粒子。測量各導電性粒子中之基材粒子之粒徑，對其等進行算術平均而作為基材粒子之粒徑。

【0072】

(Ni-Sn導電層)

上述導電性粒子具備包含鎳與錫之Ni-Sn導電層。上述導電性粒子中，上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之平均含量未達5重量%。上述導電性粒子中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)內，錫之含量之最大值為5重量%以上。上述區域R1係上述Ni-Sn導電層之外側之厚度50%之區域。

【0073】

圖4係用以對本發明之第1實施方式之導電性粒子中之Ni-Sn導電層之各區域進行說明之模式圖。圖4係用以對導電性粒子1中之Ni-Sn導電層3之各區域進行說明之模式圖。

【0074】

上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)係自Ni-Sn導電層之外表面朝向內側直至Ni-Sn導電層之厚度之1/2為止之區域。圖4中，上述區域R1係較Ni-Sn導電層3之虛線L1靠外側之區域。上述區域R1係Ni-Sn導電層3之外表面部分。上述區域R1係與Ni-Sn導電層3之基材粒子2側之區域不同之區域。

【0075】

上述Ni-Sn導電層之內側之厚度1/2之區域(R2)係自Ni-Sn導電層之內表面朝向外側直至Ni-Sn導電層之厚度之1/2為止之區域。圖4中，上述區域R2係較Ni-Sn導電層3之虛線L1靠內側之區域。上述區域R2係Ni-Sn導電層3之基材粒子2側之區域。上述區域R2係與Ni-Sn導電層3之外表面部

分不同之區域。

【0076】

上述導電性粒子中，上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之平均含量未達5重量%。上述導電性粒子由於具備上述構成，故而可降低初始電阻。就更進一步降低初始電阻之觀點而言，上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之平均含量較佳為4.5重量%以下，更佳為4.0重量%以下，進而較佳為3.5重量%以下。就更進一步降低暴露於酸之存在下後之連接電阻之觀點而言，上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之平均含量超過0重量%，較佳為0.1重量%以上，更佳為0.5重量%以上。

【0077】

上述Ni-Sn層較佳為包含鎳作為主金屬。上述Ni-Sn導電層之整個區域內之鎳之平均含量較佳為50重量%以上，更佳為80重量%以上，且較佳為99.9重量%以下，更佳為99.5重量%以下。

【0078】

上述Ni-Sn導電層之整個區域內之鎳及錫之平均含量可藉由ICP-MS(Inductively coupled plasma mass spectrometry，感應耦合電漿質譜分析)法等進行測定。

【0079】

上述導電性粒子中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)內，錫之含量之最大值為5重量%以上。上述導電性粒子由於具備上述構成，故而即便在高溫且高濕之環境下長時間暴露於高電壓下，亦可防止Ni-Sn導電層中之電荷之移動。

【0080】

上述導電性粒子中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，上述Ni-Sn導電層之錫之含量之最大值較佳為存在於上述區域R1內。上述導電性粒子中，上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之含量之最大值較佳為存在於上述區域R1內。上述導電性粒子中，存在上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之含量之最大值的區域較佳為上述區域R1。上述導電性粒子中，錫之含量較佳為於上述區域R1內達到最大值。上述導電性粒子中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，較佳為上述區域R1內之錫之含量之最大值大於上述區域R2內之錫之含量之最大值。上述導電性粒子中，於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，較佳為上述Ni-Sn導電層之錫之含量之最大值為上述區域R1內之錫之含量之最大值。

【0081】

上述導電性粒子中，在上述Ni-Sn導電層之厚度方向上錫偏集存在。上述導電性粒子中，在上述Ni-Sn導電層之厚度方向上，錫之分佈存在偏倚。

【0082】

上述導電性粒子中，較佳為在上述Ni-Sn導電層中，錫之含量以上述區域R1之錫之含量較上述區域R2之錫之含量多之方式不同，錫之含量較佳為具有梯度。在上述Ni-Sn導電層中，錫較佳為以較上述區域R2更多地存在於上述區域R1之方式偏集存在。在上述Ni-Sn導電層中，上述區域R1內之錫之平均含量較佳為大於上述區域R2內之錫之平均含量。藉由存在此種濃度差及濃度梯度，可更進一步降低暴露於酸之存在下後之連接電

阻，即便在高溫且高濕之環境下將導電性粒子長時間暴露於高電壓下，亦可更進一步有效地防止Ni-Sn導電層中之電荷之移動。

【0083】

就更進一步有效地發揮本發明之效果之觀點而言，上述區域R1之整體100重量%中，上述區域R1內之錫之平均含量較佳為0.5重量%以上，更佳為1.0重量%以上，進而較佳為3.0重量%以上，且較佳為10重量%以下，更佳為9.0重量%以下，進而較佳為8.0重量%以下。

【0084】

就更進一步有效地發揮本發明之效果之觀點而言，上述區域R2之整體100重量%中，上述區域R2內之錫之平均含量較佳為10重量%以下，更佳為5重量%以下，進而較佳為3重量%以下。上述區域R2之整體100重量%中，上述區域R2內之錫之平均含量之下限並無特別限定。上述區域R2之整體100重量%中，上述區域R2內之錫之平均含量可為3重量%以上。

【0085】

關於本發明之導電性粒子，非常重要的一點是對上述Ni-Sn導電層中所含之錫在厚度方向上之分佈進行控制。

【0086】

於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，上述Ni-Sn導電層整體所含之錫之合計100重量%中，上述區域R1內之錫之含量較佳為65重量%以上，更佳為70重量%以上，更進一步較佳為80重量%以上。就更進一步有效地發揮本發明之效果之觀點而言，較佳為於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)內包含上述Ni-Sn導電層

整體所含之錫之合計100重量%中之80重量%以上之錫。上述Ni-Sn導電層整體所含之錫之合計100重量%中，上述區域R1內之錫之含量進而較佳為85重量%以上，進而更佳為90重量%以上，尤佳為95重量%以上，最佳為100重量%(全量)。若上述Ni-Sn導電層整體所含之錫之合計100重量%中，上述區域R1內之錫之含量為上述下限以上，則可更進一步降低暴露於酸之存在下後之連接電阻，即便在高溫且高濕之環境下將導電性粒子長時間暴露於高電壓下，亦可更進一步有效地防止Ni-Sn導電層中之電荷之移動。

【0087】

就更進一步有效地發揮本發明之效果之觀點而言，上述導電性粒子中，上述Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率較佳為5%以上，更佳為15%以上，且較佳為95%以下，更佳為80%以下，進而較佳為50%以下。就更進一步有效地發揮本發明之效果之觀點而言，上述導電性粒子較佳為於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之厚度15%以上之區域內包含錫。先前之導電性粒子中，於利用TEM-EDX來測定導電層之厚度方向上之錫之含量時，該導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率為10%左右。本發明之導電性粒子中，若上述Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率為上述下限以上及上述上限以下，則可更進一步降低暴露於酸之存在下後之連接電阻，即便在高溫且高濕之環境下將導電性粒子長時間暴露於高電壓下，亦可更進一步有效地防止Ni-Sn導電層中之電荷之移動。

【0088】

關於本發明之導電性粒子，非常重要在於利用TEM-EDX來測定上

述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，對包含錫之區域之厚度(分佈曲線中之峰寬)、與該區域內之錫之含量之最大值(分佈曲線中之峰高)之關係進行控制。即，關於上述導電性粒子，非常重要是在利用TEM-EDX所測得之錫之含量之分佈曲線中，將橫軸設為將上述Ni-Sn導電層之厚度設為100%時之距離外表面之厚度方向之距離(%)，將縱軸設為錫之含量(重量%)時，控制分佈曲線之峰寬與峰高。

【0089】

上述錫之含量之分佈曲線之形狀可為山型，亦可為山型之一部分。上述錫之含量之分佈曲線可為單峰性，亦可為多峰性。上述錫之含量之分佈曲線可具有1個峰，亦可具有複數個峰。於上述錫之含量之分佈曲線具有複數個峰之情形時，上述Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率係各峰寬之合計。再者，上述錫之含量之分佈曲線較佳為具有1個峰，如上所述，該峰(上述Ni-Sn導電層之錫之含量之最大值)較佳為存在於上述區域R1內，更佳為存在於上述Ni-Sn導電層之最表面。

【0090】

上述導電性粒子亦可於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，錫在上述Ni-Sn導電層之厚度方向上分佈於較廣之區域，且上述Ni-Sn導電層之錫之含量之最大值較小。上述導電性粒子亦可於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，錫在上述Ni-Sn導電層之厚度方向上分佈於較廣之區域，且在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)內，錫之含量之最大值較小。又，上述導電性粒子亦可於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，錫在上述Ni-Sn導電層之厚度方向上分佈於較窄之區

域，且錫之含量之最大值較大。上述導電性粒子亦可於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，錫在上述Ni-Sn導電層之厚度方向上分佈於較窄之區域，且在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)內，錫之含量之最大值較大。

【0091】

於錫在上述Ni-Sn導電層之厚度方向上分佈於較廣之區域，且上述Ni-Sn導電層之錫之含量之最大值(上述區域R1內之錫之含量之最大值)較小之情形時，上述Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率尤佳為20%以上，最佳為25%以上。又，於上述情形時，上述Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率尤佳為50%以下，最佳為40%以下。於上述情形時，利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量。於該測定中，較佳為在上述Ni-Sn導電層之厚度10%以上且未達50%之區域內，以5重量%以上之含量包含錫。於上述測定中，錫之含量為5重量%以上之區域在上述Ni-Sn導電層之厚度100%中較佳為8%以上，更佳為10%以上，進而較佳為12.5%以上，且較佳為未達50%，更佳為40%以下，進而較佳為30%以下。又，於上述情形時，利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量。於該測定中，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)內，錫之含量之最大值為5重量%以上，較佳為7重量%以上，更佳為10重量%以上，且較佳為50重量%以下，更佳為40重量%以下，進而較佳為30重量%以下，尤佳為20重量%以下。再者，於上述測定中，更佳為在上述Ni-Sn導電層之厚度10%以上且未達50%以上之區域內，以5重量%以上之含量包含錫，且在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)內，錫之含量之最大值為5重量%以上

40重量%以下。

【0092】

於錫在上述Ni-Sn導電層之厚度方向上分佈於較窄之區域，且上述Ni-Sn導電層之錫之含量之最大值(上述區域R1內之錫之含量之最大值)較大之情形時，上述Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率尤佳為5%以上，最佳為10%以上。又，於上述情形時，上述Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率進而較佳為40%以下，尤佳為30%以下，最佳為25%以下。於上述情形時，利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量。於該測定中，較佳為在上述Ni-Sn導電層之厚度30%以下之區域內，以5重量%以上之含量包含錫。於上述測定中，錫之含量為5重量%以上之區域在上述Ni-Sn導電層之厚度100%中較佳為0.1%以上，更佳為0.5%以上，進而較佳為1.0%以上，且較佳為30%以下，更佳為25%以下，進而較佳為20%以下，最佳為10%以下。又，於上述情形時，利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量。於該測定中，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)內，錫之含量之最大值為5重量%以上，較佳為10重量%以上，更佳為15重量%以上。又，於該測定中，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)內，錫之含量之最大值較佳為95重量%以下，更佳為90重量%以下，進而較佳為80重量%以下，尤佳為50重量%以下，最佳為40重量%以下。再者，於上述測定中，更佳為在上述Ni-Sn導電層之厚度30%以下之區域內，錫之含量為5重量%以上，且在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域(R1)內，錫之含量之最大值為10重量%以上。

【0093】

上述區域R1及上述區域R2內之鎳之平均含量及錫之平均含量係將鎳之含量與錫之含量之合計設為100重量%而算出。

【0097】

上述Ni-Sn導電層之厚度較佳為5 nm以上，更佳為10 nm以上，進而較佳為80 nm以上，且較佳為500 nm以下，更佳為300 nm以下。若上述Ni-Sn導電層之厚度為上述下限以上及上述上限以下，則可更進一步降低連接電阻。上述Ni-Sn導電層之厚度表示導電性粒子中之Ni-Sn導電層之平均厚度。

【0098】

形成上述Ni-Sn導電層之方法並無特別限定。作為形成上述Ni-Sn導電層之方法，例如可例舉：基於無電解鍍覆之方法、基於電鍍之方法、基於物理蒸鍍之方法、以及將金屬粉末或包含金屬粉末與黏合劑之漿料塗佈於粒子之表面之方法等。其中，就便於形成上述Ni-Sn導電層之方面而言，較佳為基於無電解鍍覆之方法。作為上述基於物理蒸鍍之方法，可例舉真空蒸鍍、離子鍍覆及離子濺鍍等方法。

【0099】

作為控制上述Ni-Sn導電層中之鎳及錫之含量及分佈之方法，例如可例舉於無電解鍍覆中調整鍍覆液中之錫及錯合劑之濃度之方法，及調整反應液之pH值之方法等。

【0100】

上述導電性粒子可具備複數個導電層。上述導電性粒子可具備上述Ni-Sn導電層以外之導電層(其他導電層)。於上述導電性粒子具備複數個導電層之情形時，上述Ni-Sn導電層較佳為上述導電性粒子之最外層。於

上述導電性粒子具備複數個導電層之情形時，上述Ni-Sn導電層較佳為最外層之導電層。

【0101】

上述Ni-Sn導電層以外之導電層之構成並無特別限定。上述Ni-Sn導電層以外之導電層之材料可與上述Ni-Sn導電層之材料相同，亦可不同。

【0102】

本發明之導電性粒子較佳為於表面具有突起。上述Ni-Sn導電層較佳為於外表面具有突起。由導電性粒子連接之電極之表面多數形成有氧化覆膜。藉由使用具有導電性突起之導電性粒子，於電極間配置導電性粒子後，進行壓接，可利用突起有效地排除氧化覆膜。因此，可使電極與導電性粒子更確實地接觸，可更進一步降低電極間之連接電阻。進而，於導電性粒子在表面具有絕緣性物質之情形時，或於將導電性粒子分散於樹脂中而用作導電材料之情形時，藉由導電性粒子之突起，可有效地排除導電性粒子與電極之間之絕緣性物質或樹脂。因此，可提高電極間之導通可靠性。

【0103】

上述突起較佳為複數個。上述導電性粒子每1個之上述導電層之外表面之突起較佳為3個以上，更佳為5個以上。上述突起之數量之上限並無特別限定。上述突起之數量較佳為1000個以下，更佳為800個以下。突起之數量之上限可考慮導電性粒子之粒徑等進行適當選擇。

【0104】

複數個上述突起之平均高度較佳為0.001 μm 以上，更佳為0.05 μm 以上，且較佳為0.9 μm 以下，更佳為0.2 μm 以下。若上述突起之平均高度為

上述下限以上及上述上限以下，則使電極間之連接電阻有效地降低。上述突起之平均高度可藉由以下方法而算出。利用電子顯微鏡或光學顯微鏡來觀察本發明之導電性粒子50個，測定所觀察之導電性粒子之周緣部之突起全部之高度。以未形成有突起之面作為基準表面來測定凸部之高度，算出平均值，藉此求出上述平均高度。

【0105】

就更進一步有效地發揮本發明之效果之觀點而言，上述Ni-Sn導電層之外表面之總表面積100%中，具有上述突起之部分之表面積較佳為10%以上，更佳為20%以上，進而較佳為30%以上。上述Ni-Sn導電層之外表面之總表面積100%中，具有上述突起之部分之表面積所占之比率之上限並無特別限定，通常為100%以下，較佳為99%以下。

【0106】

具有上述突起之部分之表面積之比率可藉由以下方法而算出。利用電子顯微鏡或光學顯微鏡來觀察本發明之導電性粒子50個，測定正射投影面中以突起之形式出現之部分之面積之比率，算出平均值，藉此求出上述具有上述突起之部分之表面積之比率。

【0107】

(芯物質)

藉由將上述芯物質嵌埋於上述Ni-Sn導電層中，而容易使上述Ni-Sn導電層在外表面具有複數個突起。但是，為了於導電性粒子及Ni-Sn導電層之外表面形成突起，亦可不必使用芯物質，較佳為不使用芯物質。上述導電性粒子較佳為於上述Ni-Sn導電層之內部及內側不具有用以使上述Ni-Sn導電部之外表面隆起之芯物質。上述Ni-Sn導電層較佳為於上述Ni-Sn

導電層之內部及內側不包含用以使上述Ni-Sn導電層之外表面隆起之芯物質。

【0108】

作為形成上述突起之方法，可例舉：使芯物質附著於基材粒子之表面後，藉由無電解鍍覆來形成Ni-Sn導電層之方法；以及於基材粒子之表面藉由無電解鍍覆而形成Ni-Sn導電層後，使芯物質附著，進而藉由無電解鍍覆來形成Ni-Sn導電層之方法等。作為形成上述突起之其他方法，可例舉於在基材粒子之表面上形成Ni-Sn導電層之中途階段添加芯物質之方法等。

【0109】

作為於上述基材粒子之表面上配置芯物質之方法，例如可列舉：向基材粒子之分散液中添加芯物質，例如藉由凡得瓦力使芯物質集聚、附著於基材粒子之表面之方法；以及向放入有基材粒子之容器中添加芯物質，藉由容器之旋轉等所引起之機械作用使芯物質附著於基材粒子之表面之方法等。其中，為了容易控制所附著之芯物質之量，較佳為使芯物質集聚、附著於分散液中之基材粒子之表面之方法。

【0110】

作為構成上述芯物質之物質，可例舉導電性物質及非導電性物質。作為上述導電性物質，例如可例舉：金屬、金屬之氧化物、石墨等導電性非金屬及導電性聚合物等。作為上述導電性聚合物，可例舉聚乙炔等。作為上述非導電性物質，可例舉：氧化矽、氧化鋁、鈦酸鋇及氧化鋯等。其中，就可提高導電性，進而可有效地降低連接電阻之方面而言，較佳為金屬。上述芯物質較佳為金屬粒子。

【0111】

作為上述金屬，例如可例舉：金、銀、銅、鉑、鋅、鐵、鉛、錫、鋁、鈷、銻、鎳、鉻、鈦、銻、鉍、鍺及鎳等金屬、以及錫-鉛合金、錫-銅合金、錫-銀合金、錫-鉛-銀合金及碳化鎢等包含兩種以上之金屬之合金等。其中，較佳為鎳、銅、銀或金。用以形成上述芯物質之金屬可與用以形成上述導電層之金屬相同，亦可不同。用以形成上述芯物質之金屬較佳為用以形成上述導電層之金屬。用以形成上述芯物質之金屬較佳為包含鎳。

【0112】

作為上述芯物質之材料之具體例，可例舉：鈦酸鋇(莫氏硬度4.5)、鎳(莫氏硬度5)、氧化矽(二氧化矽，莫氏硬度6~7)、氧化鈦(莫氏硬度7)、氧化鋯(莫氏硬度8~9)、氧化鋁(莫氏硬度9)、碳化鎢(莫氏硬度9)及金剛石(莫氏硬度10)等。上述無機粒子較佳為鎳、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、碳化鎢或金剛石，更佳為氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、碳化鎢或金剛石。上述無機粒子進而較佳為氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、碳化鎢或金剛石，尤佳為氧化鋯、氧化鋁、碳化鎢或金剛石。上述芯物質之材料之莫氏硬度較佳為5以上，更佳為6以上，進而較佳為7以上，尤佳為7.5以上。

【0113】

上述芯物質之形狀並無特別限定。芯物質之形狀較佳為塊狀。作為芯物質，例如可例舉：粒子狀之塊、複數個之微小粒子凝集而成之凝集塊、及不定形之塊等。

【0114】

上述芯物質之平均直徑(平均粒徑)較佳為0.001 μm 以上，更佳為0.05 μm 以上，且較佳為0.9 μm 以下，更佳為0.2 μm 以下。若上述芯物質之平均直徑為上述下限以上及上述上限以下，則電極間之連接電阻有效地降低。

【0115】

上述芯物質之「平均直徑(平均粒徑)」表示數量平均直徑(數量平均粒徑)。芯物質之平均直徑例如可藉由以下方式求出：利用電子顯微鏡或光學顯微鏡來觀察任意50個芯物質，算出平均值。

【0116】

(絕緣性物質)

本發明之導電性粒子較佳為具備配置於上述Ni-Sn導電層之外表面上之絕緣性物質。於該情形時，若將導電性粒子用於連接電極間，則可防止相鄰之電極間之短路。具體而言，於複數個導電性粒子接觸時，由於複數個電極間存在絕緣性物質，故而可防止橫向上相鄰之電極間而非上下電極間之短路。再者，藉由於電極間之連接時，以2個電極對導電性粒子進行加壓，可容易地排除導電性粒子之Ni-Sn導電層與電極之間之絕緣性物質。於導電性粒子在Ni-Sn導電層之外表面具有複數個突起之情形時，可容易地排除導電性粒子之Ni-Sn導電層與電極之間之絕緣性物質。

【0117】

就可於電極間之壓接時更容易地排除上述絕緣性物質之方面而言，上述絕緣性物質較佳為絕緣性粒子。

【0118】

關於作為上述絕緣性物質之材料之絕緣性樹脂之具體例，可例舉：

聚烯烴類、(甲基)丙烯酸酯聚合物、(甲基)丙烯酸酯共聚物、嵌段聚合物、熱塑性樹脂、熱塑性樹脂之交聯物、熱硬化性樹脂及水溶性樹脂等。

【0119】

作為上述聚烯烴類，可例舉：聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及乙烯-丙烯酸酯共聚物等。作為上述(甲基)丙烯酸酯聚合物，可例舉：聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯及聚(甲基)丙烯酸丁酯等。作為上述嵌段聚合物，可例舉：聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、SB(Styrene-Butadiene，苯乙烯-丁二烯)型苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、及SBS(Styrene-Butadiene-Styrene，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)型苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、以及其等之氫化物等。作為上述熱塑性樹脂，可例舉乙烯基聚合物及乙烯基共聚物等。作為上述熱硬化性樹脂，可例舉：環氧樹脂、酚系樹脂及三聚氰胺樹脂等。作為上述水溶性樹脂，可例舉：聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、聚乙烯吡咯啉酮、聚環氧乙烷及甲基纖維素等。上述絕緣性樹脂較佳為包含水溶性樹脂，更佳為包含聚乙烯醇。

【0120】

作為於上述Ni-Sn導電層之表面上配置絕緣性物質之方法，可例舉：化學方法、及物理或機械方法等。作為上述化學方法，例如可例舉：界面聚合法、粒子存在下之懸浮聚合法及乳化聚合法等。作為上述物理或機械方法，可例舉：噴霧乾燥、混成作用、靜電附著法、噴霧法、浸漬及基於真空蒸鍍之方法等。其中，就絕緣性物質難以脫離之方面而言，較佳為於上述導電層之表面經由化學鍵結而配置上述絕緣性物質之方法。

【0121】

上述Ni-Sn導電層之外表面、及絕緣性粒子之表面可分別被具有反應

性官能基之化合物被覆。導電層之外表面與絕緣性粒子之表面可直接化學鍵結，亦可藉由具有反應性官能基之化合物而間接地化學鍵結。亦可向導電層之外表面導入羧基後，經由聚乙烯亞胺等高分子電解質使該羧基與絕緣性粒子之表面之官能基進行化學鍵結。

【0122】

上述絕緣性物質之平均直徑(平均粒徑)可根據導電性粒子之粒徑及導電性粒子之用途等進行適當選擇。上述絕緣性物質之平均直徑(平均粒徑)較佳為0.005 μm 以上，更佳為0.01 μm 以上，且較佳為1 μm 以下，更佳為0.5 μm 以下。若絕緣性物質之平均直徑為上述下限以上，則將導電性粒子分散於黏合劑樹脂中時，複數個導電性粒子中之導電層彼此不易接觸。若絕緣性粒子之平均直徑為上述上限以下，則於電極間之連接時，無需為了排除電極與導電性粒子之間之絕緣性物質而使壓力變得過高，亦無需加熱至高溫。

【0123】

上述絕緣性物質之「平均直徑(平均粒徑)」表示數量平均直徑(數量平均粒徑)。絕緣性物質之平均直徑可使用粒度分佈測定裝置等而求出。

【0124】

(導電材料)

本發明之導電材料包含上述導電性粒子、及黏合劑樹脂。上述導電性粒子較佳為分散於黏合劑樹脂中而使用，較佳為分散於黏合劑樹脂中而用作導電材料。上述導電材料較佳為各向異性導電材料。上述導電材料較佳為用於電極間之電性連接。上述導電材料較佳為電路連接材料。

【0125】

上述黏合劑樹脂並無特別限定。作為上述黏合劑樹脂，可使用公知之絕緣性樹脂。

【0126】

作為上述黏合劑樹脂，例如可例舉：乙烯基樹脂、熱塑性樹脂、硬化性樹脂、熱塑性嵌段共聚物及彈性體等。上述黏合劑樹脂可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0127】

作為上述乙烯基樹脂，例如可例舉：乙酸乙烯酯樹脂、丙烯酸樹脂及苯乙烯樹脂等。作為上述熱塑性樹脂，例如可例舉：聚烯烴樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及聚醯胺樹脂等。作為上述硬化性樹脂，例如可例舉：環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、聚醯亞胺樹脂及不飽和聚酯樹脂等。再者，上述硬化性樹脂可為常溫硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂或濕氣硬化型樹脂。上述硬化性樹脂可與硬化劑併用。作為上述熱塑性嵌段共聚物，例如可例舉：苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物之氫化物、及苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物之氫化物等。作為上述彈性體，例如可例舉：苯乙烯-丁二烯共聚橡膠、及丙烯腈-苯乙烯嵌段共聚橡膠等。

【0128】

上述導電材料除上述導電性粒子及上述黏合劑樹脂以外，例如亦可包含：填充劑、增量劑、軟化劑、塑化劑、聚合觸媒、硬化觸媒、著色劑、抗氧化劑、熱穩定劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、抗靜電劑及阻燃劑等各種添加劑。

【0129】

本發明之導電材料可用作導電膏及導電膜等。於本發明之導電材料為導電膜之情形時，可於包含導電性粒子之導電膜積層不包含導電性粒子之膜。上述導電膏較佳為各向異性導電膏。上述導電膜較佳為各向異性導電膜。

【0130】

上述導電材料100重量%中，上述黏合劑樹脂之含量較佳為10重量%以上，更佳為30重量%以上，進而較佳為50重量%以上，尤佳為70重量%以上，且較佳為99.99重量%以下，更佳為99.9重量%以下。若上述黏合劑樹脂之含量為上述下限以上及上述上限以下，則於電極間有效率地配置導電性粒子，由導電材料所連接之連接對象構件之連接可靠性更進一步變高。

【0131】

上述導電材料100重量%中，上述導電性粒子之含量較佳為0.01重量%以上，更佳為0.1重量%以上，且較佳為40重量%以下，更佳為20重量%以下，進而較佳為10重量%以下。若上述導電性粒子之含量為上述下限以上及上述上限以下，則電極間之導通可靠性更進一步變高。

【0132】

(連接構造體)

藉由使用上述導電性粒子，或使用包含上述導電性粒子與黏合劑樹脂之導電材料將連接對象構件連接，可獲得連接構造體。

【0133】

上述連接構造體較佳為具備第1連接對象構件、第2連接對象構件、

及將第1、第2連接對象構件連接之連接部，且該連接部由上述導電性粒子所形成，或由包含上述導電性粒子及黏合劑樹脂之導電材料所形成。上述連接構造體中，上述第1電極與上述第2電極較佳為由上述導電性粒子進行電性連接。於使用導電性粒子之情形時，連接部本身為導電性粒子。即，第1、第2連接對象構件由導電性粒子連接。

【0134】

於圖5中，以剖視圖模式性地表示使用本發明之第1實施方式之導電性粒子之連接構造體。

【0135】

圖5中所示之連接構造體51具備：第1連接對象構件52、第2連接對象構件53、及將第1、第2連接對象構件52、53連接之連接部54。連接部54係藉由使包含導電性粒子1之導電材料硬化而形成。再者，圖5中，為了便於圖示，導電性粒子1係以略圖形式示出。亦可使用導電性粒子11、21等來代替導電性粒子1。

【0136】

第1連接對象構件52於表面(上表面)具有複數個第1電極52a。第2連接對象構件53於表面(下表面)具有複數個第2電極53a。第1電極52a與第2電極53a由1個或複數個導電性粒子1電性連接。因此，第1、第2連接對象構件52、53由導電性粒子1電性連接。

【0137】

上述連接構造體之製造方法並無特別限定。作為連接構造體之製造方法之一例，可例舉如下等方法：於第1連接對象構件與第2連接對象構件之間配置上述導電材料，獲得積層體後，對該積層體進行加熱及加壓。上

述加壓之壓力為 9.8×10^4 Pa $\sim 4.9 \times 10^6$ Pa左右。上述加熱之溫度為 $120^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 左右。

【0138】

作為上述連接對象構件，具體可例舉：半導體晶片、電容器及二極體等電子零件、以及印刷基板、軟性印刷基板、玻璃環氧基板及玻璃基板等電路基板等電子零件等。上述連接對象構件較佳為電子零件。上述導電性粒子較佳為用於電子零件中之電極之電性連接。

【0139】

作為設置於上述連接對象構件之電極，可例舉：金電極、鎳電極、錫電極、鋁電極、銅電極、銀電極、鉬電極及鎢電極等金屬電極。於上述連接對象構件為軟性印刷基板之情形時，上述電極較佳為金電極、鎳電極、錫電極或銅電極。於上述連接對象構件為玻璃基板之情形時，上述電極較佳為鋁電極、銅電極、鉬電極或鎢電極。再者，於上述電極為鋁電極之情形時，可為僅由鋁所形成之電極，亦可為於金屬氧化物層之表面積層有鋁層之電極。作為上述金屬氧化物層之材料，可例舉摻雜有三價金屬元素之氧化銦及摻雜有三價金屬元素之氧化鋅等。作為上述三價金屬元素，可例舉Sn、Al及Ga等。

【0140】

以下，例舉實施例及比較例，對本發明進行具體說明。本發明並不僅限於以下實施例。

【0141】

為了獲得導電性粒子，而準備下述基材粒子。

【0142】

基材粒子A：粒徑為3.0 μm 之二乙烯苯共聚物樹脂粒子(積水化學工業公司製造之「Micropearl SP-203」)

基材粒子B：與基材粒子A僅粒徑不同，粒徑為2.5 μm 之基材粒子

基材粒子C：與基材粒子A僅粒徑不同，粒徑為10.0 μm 之基材粒子

基材粒子D：粒徑為3.0 μm 之核殼型有機無機混成粒子(依據下述合成例1製作)

基材粒子E：粒徑為3.0 μm 之有機無機混成粒子(依據下述合成例2製作)

【0143】

(合成例1)

利用基於溶膠凝膠反應之縮合反應，藉由氧化矽外殼(厚度250 nm)被覆粒徑為2.5 μm 之二乙烯苯共聚物樹脂粒子(積水化學工業公司製造之「Micropearl SP-202」)之表面，而獲得基材粒子D。

【0144】

(合成例2)

向安裝有攪拌機及溫度計之500 mL之反應容器內放入0.13重量%之氨水溶液300 g。繼而，向反應容器內之氨水溶液中緩慢地添加甲基三甲氧基矽烷4.1 g、乙烯基三甲氧基矽烷19.2 g、及矽酮烷氧基低聚物(信越化學工業公司製造之「X-41-1053」)0.7 g之混合物。一面攪拌，一面進行水解及縮合反應後，添加25重量%氨水溶液2.4 mL，自氨水溶液中單離出粒子，並於氧分壓 10^{-17} atm、350°C下將所獲得之粒子焙燒2小時，而獲得基材粒子E。

【0145】

(實施例1)

使用超音波分散器，使上述基材粒子A 10重量份分散於包含5重量%之鈮觸媒液之鹼性溶液100重量份中之後，對溶液進行過濾，藉此取出基材粒子A。繼而，將基材粒子A添加至二甲胺硼烷1重量%溶液100重量份中，使基材粒子A之表面活化。對表面經活化之基材粒子A進行充分水洗後，將其加入至蒸餾水500重量份中，使其分散，藉此獲得懸浮液(0)。

【0146】

又，準備包含硫酸鎳0.14 mol/L、二甲胺硼烷0.46 mol/L、及檸檬酸鈉0.2 mol/L之鎳鍍覆液(1)(pH8.5)。一面於60°C攪拌上述懸浮液(0)，一面將上述鎳鍍覆液(1)緩慢地滴加至上述懸浮液(0)中，進行無電解鍍鎳-硼合金，而獲得懸浮液(1)。

【0147】

繼而，準備包含硫酸鎳0.14 mol/L、與胼0.45 mol/L之鎳鍍覆液(2)(pH8.0)。一面於65°C下攪拌上述懸浮液(1)，一面將上述鎳鍍覆液(2)緩慢地滴加至上述懸浮液(1)中，進行無電解鍍鎳，而獲得懸浮液(2)。

【0148】

準備包含硫酸鎳0.14 mol/L、錫酸鈉三水合物0.09 mol/L、及葡萄糖酸鈉0.45 mol/L之鎳鍍覆液(3)(pH8.0)。一面於65°C下攪拌上述懸浮液(2)，一面將上述鎳鍍覆液(3)緩慢地滴加至上述懸浮液(2)中，進行無電解鍍鎳-錫合金，而獲得懸浮液(3)。

【0149】

然後，藉由對上述懸浮液(3)進行過濾，而取出粒子，進行水洗並使其乾燥，藉此獲得於基材粒子A之表面配置有Ni-Sn導電層(厚度136 nm)

之導電性粒子。

【0150】

(實施例2)

準備包含硫酸鎳0.07 mol/L、錫酸鈉三水合物0.045 mol/L、及葡萄糖酸鈉0.225 mol/L之鎳鍍覆液(pH8.0)。除了使用該鎳鍍覆液來代替鎳鍍覆液(3)以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0151】

(實施例3)

除了向上述懸浮液(1)中同時滴加上述鎳鍍覆液(2)及上述鎳鍍覆液(3)以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0152】

(實施例4)

除了向上述懸浮液(0)中同時滴加上述鎳鍍覆液(1)、上述鎳鍍覆液(2)及上述鎳鍍覆液(3)以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0153】

(實施例5)

向上述懸浮液(0)中同時滴加上述鎳鍍覆液(1)、將上述鎳鍍覆液(2)之pH值變更為8.5之鎳鍍覆液及將上述鎳鍍覆液(3)之pH值變更為8.5之鎳鍍覆液，除此以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0154】

(實施例6)

除了將上述鎳鍍覆液(1)、上述鎳鍍覆液(2)及上述鎳鍍覆液(3)之滴加量設為1.3倍以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0155】

(實施例7)

除了將上述鍍液(1)、上述鍍液(2)及上述鍍液(3)之滴加量設為0.8倍以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0156】

(實施例8)

準備將上述鍍液(3)之錫酸鈉三水合物之濃度自0.09 mol/L變更為0.15 mol/L且將葡萄糖酸鈉之濃度自0.45 mol/L變更為0.75 mol/L之鍍液。除了使用該鍍液來代替鍍液(3)以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0157】

(實施例9)

準備將上述鍍液(3)之錫酸鈉三水合物之濃度自0.09 mol/L變更為0.30 mol/L且將葡萄糖酸鈉之濃度自0.45 mol/L變更為0.90 mol/L之鍍液。除了使用該鍍液來代替鍍液(3)以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0158】

(實施例10)

向上述懸浮液(0)中歷時3分鐘添加Ni粒子漿料(平均粒徑150 nm)2 g，而獲得包含附著有芯物質之基材粒子之懸浮液。除了使用所獲得之懸浮液以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。於所獲得之導電性粒子之Ni-Sn導電層之外表面形成有突起。

【0159】

(實施例11)

向上述懸浮液(0)中歷時3分鐘添加氧化鋁粒子漿料(平均粒徑150 nm)0.5 g，而獲得包含附著有芯物質之基材粒子之懸浮液。除了使用所獲得之懸浮液以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。於所獲得之導電性粒子之Ni-Sn導電層之外表面形成有突起。

【0160】

(實施例12)

於上述懸浮液(0)中，不使用Ni粒子漿料，而在導電部之形成時以析出量部分地發生變化之方式進行調整而形成突起，從而於Ni-Sn導電層之外表面形成了突起，除此以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0161】

(實施例13~16)

除了將基材粒子如下述表3所示進行變更以外，與實施例10同樣地操作而獲得導電性粒子。於所獲得之導電性粒子之Ni-Sn導電層之外表面形成有突起。

【0162】

(實施例17)

(1)絕緣性粒子之製作

準備安裝有4口可分離式蓋、攪拌葉、三通活栓、冷凝管及溫度探針之1000 mL之可分離式燒瓶。於該可分離式燒瓶中，將包含甲基丙烯酸甲酯100 mmol、N,N,N-三甲基-N-2-甲基丙烯醯氧基乙基氯化銨1 mmol、及2,2'-偶氮雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽1 mmol之單體組合物以固形物成分率成

為5重量%之方式稱取至離子交換水中。然後，以200 rpm進行攪拌，於氮氣氛圍下、70°C下進行24小時聚合。反應結束後，進行冷凍乾燥，而獲得表面具有銨基之絕緣性粒子(平均粒徑220 nm，CV值10%)。於超音波照射下使所獲得之絕緣性粒子分散於離子交換水中，獲得絕緣性粒子之10重量%水分散液。

【0163】

(2)導電性粒子之製作

使實施例10中所獲得之導電性粒子10 g分散於離子交換水500 mL中，添加上述分散液4 g，於室溫下攪拌6小時。用3 μm之篩網過濾器進行過濾後，進而用甲醇進行清洗，使其乾燥而獲得導電性粒子。利用掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察所獲得之導電性粒子，結果Ni-Sn導電層之外表面被絕緣性粒子被覆。根據圖像解析，算出絕緣性粒子之被覆面積(絕緣性粒子之粒徑之投影面積)相對於半徑3.0 μm之球之表面積的比率(%)，結果被覆率為30%。

【0164】

(比較例1)

將使用鎳鍍覆液(3)之無電解鍍鎳-錫合金步驟排除在外而進行鍍覆，除此以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0165】

(比較例2)

先進行使用鎳鍍覆液(2)之無電解鍍鎳及使用鎳鍍覆液(3)之無電解鍍鎳-錫合金後，再使用鎳鍍覆液(1)進行無電解鍍鎳-硼合金，除此以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0166】

(比較例3)

準備包含硫酸鎳0.14 mol/L、胼1.45 mol/L、錫酸鈉三水合物0.90 mol/L、及葡萄糖酸鈉0.60 mol/L之鎳鍍覆液(pH8.0)。使用該鎳鍍覆液來代替鎳鍍覆液(1)、(2)、及(3)，於58℃下進行無電解鍍鎳-錫合金，除此以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0167】

(比較例4)

準備包含硫酸鎳0.14 mol/L、胼1.05 mol/L、錫酸鈉三水合物0.30 mol/L、及葡萄糖酸鈉0.30 mol/L之鎳鍍覆液(pH8.5)。使用該鎳鍍覆液來代替鎳鍍覆液(1)、(2)、及(3)，於65℃下進行無電解鍍鎳-錫合金，除此以外，與實施例1同樣地操作而獲得導電性粒子。

【0168】

(評價)

(1)Ni-Sn導電層之區域R1及區域R2中之鎳及錫之分佈

使用聚焦離子束製作所獲得之導電性粒子之薄膜切片。藉由ICP-MS法來測定上述Ni-Sn導電層之整個區域內之鎳及錫之平均含量。使用穿透式電子顯微鏡FE-TEM(日本電子公司製造之「JEM-2010FEF」)，利用能量分散型X射線分析裝置(EDS)求出上述區域R1內之鎳及錫之平均含量、上述區域R2內之鎳及錫之平均含量、上述區域R1內之錫之含量之最大值、以及上述區域R2內之錫之含量之最大值。又，以相同方式求出Ni-Sn導電層整體所含之錫之合計100重量%中區域R1內之錫之含量。進而，根據上述區域R1及上述區域R2內之錫之含量之最大值調查存在錫之含量之

最大值之區域，求出Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率。

【0169】

(2)初始之連接電阻(A)

將所獲得之導電性粒子，以含量成為10重量%之方式，添加至三井化學公司製造之「Struct Bond XN-5A」中並使其分散，而製作各向異性導電膏。

【0170】

準備上表面具有L/S為20 μm /20 μm 之ITO電極圖案之透明玻璃基板。又，準備下表面具有L/S為20 μm /20 μm 之金電極圖案之半導體晶片。

【0171】

於上述透明玻璃基板上，以厚度成為30 μm 之方式塗佈剛製作後之各向異性導電膏，形成各向異性導電膏層。繼而，於各向異性導電膏層上，將上述半導體晶片以電極彼此對向之方式進行積層。然後，一面調整頭之溫度以使各向異性導電膏層之溫度成為185 $^{\circ}\text{C}$ ，一面於半導體晶片之上表面載置加壓加熱頭，施加1 MPa之壓力，於185 $^{\circ}\text{C}$ 下使各向異性導電膏層硬化，而獲得連接構造體。

【0172】

藉由四端子法來測定所獲得之連接構造體之上下電極間之連接電阻。算出2個連接電阻之平均值。再者，根據電壓=電流 \times 電阻之關係，藉由測定流入一定電流時之電壓，可求出連接電阻。根據下述基準來判定初始之連接電阻(A)。

【0173】

[初始之連接電阻(A)之判定基準]

- ：連接電阻為2.0 Ω 以下
- ：連接電阻超過2.0 Ω 且為3.0 Ω 以下
- ：連接電阻超過3.0 Ω 且為5.0 Ω 以下
- △：連接電阻超過5.0 Ω 且為10 Ω 以下
- ×：連接電阻超過10 Ω

【0174】

(3)暴露於酸之存在下後之連接電阻(B)

將所獲得之導電性粒子於室溫(23℃)下浸漬於8%之硫酸水溶液中45分鐘。然後，藉由進行過濾，而取出粒子，進行水洗，進行乙醇置換，放置10分鐘，使粒子乾燥，藉此獲得暴露於酸下之導電性粒子。使用所獲得之導電性粒子，與上述(2)同樣地製作連接構造體，與上述初始之連接電阻(A)同樣地測定連接電阻。根據下述基準來判定暴露於酸之存在下後之連接電阻(B)。

【0175】

[暴露於酸之存在下後之連接電阻(B)之判定基準]

- ：連接電阻B為連接電阻A之1.0倍以上且未達1.5倍、且為10 Ω 以下
- ：連接電阻B為連接電阻A之1.5倍以上且未達2.0倍、且為10 Ω 以下
- ：連接電阻B為連接電阻A之2.0倍以上且未達5.0倍、且為10 Ω 以下
- △：連接電阻B為連接電阻A之5.0倍以上且未達10倍、且為10 Ω 以下

下

×：連接電阻B為連接電阻A之10倍以上、或超過10 Ω

【0176】

(4)Ni-Sn導電層中之電荷之移動

於上述(2)中所獲得之連接構造體之相互絕緣之測定端子間，在85°C且85%RH之條件下施加500小時之15 V之電壓。繼而，利用顯微鏡(基恩士公司製造之「VHX6000」)來觀察導電性粒子，根據以下基準來判定是否已於Ni-Sn導電層中防止金屬腐蝕，防止電荷之移動。

【0177】

[Ni-Sn導電層中之電荷之移動之判定基準]

○：導電層未變黑且未消失

×：導電層之表面之一部分或導電層整體變黑或消失

【0178】

將結果示於下述表1~4中。

【0179】

[表1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	
突起	-		無	無	無	無	無	無	
絕緣性物質	-		無	無	無	無	無	無	
基材 粒子	種類		A	A	A	A	A	A	
Ni- Sn導 電層	厚度	nm	136	135	132	128	130	160	
	整體	鎳之平均含量	重量%	97.0	97.5	98.0	96.5	98.5	97.5
		錫之平均含量	重量%	3.0	2.5	2.0	3.5	1.5	2.5
	區域R1	鎳之平均含量	重量%	94	95	96	95	97	95
		錫之平均含量	重量%	6	5	4	5	3	5
		錫之含量之最大值	重量%	15	21	10	19	5	16
	區域R2	鎳之平均含量	重量%	100	100	100	98	100	100
		錫之平均含量	重量%	0	0	0	2	0	0
		錫之含量之最大值	重量%	0	0	0	1	0	0
	存在錫之含量之最大值之區域		-	R1	R1	R1	R1	R1	R1
	整體所含之錫之合計100重量 %中區域R1內之錫之含量		重量%	100	100	100	71	100	100
Ni-Sn導電層之厚度100%中包 含錫之區域之比率		%	25	20	28	30	15	23	
評價	初始之連接電阻(A)		○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	
	暴露於酸之存在下後之連接電阻(B)		○○○	○○○	○○○	○○	○○	○○○	
	Ni-Sn導電層中之電荷之移動		○	○	○	○	○	○	

【0180】

[表2]

			實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	
突起		-	無	無	無	Ni	氧化鋁	析出突起	
絕緣性物質		-	無	無	無	無	無	無	
基材粒子	種類	-	A	A	A	A	A	A	
	厚度	nm	104	133	137	138	135	132	
Ni-Sn 導電層	整體	鎳之平均含量	重量%	98.0	96.0	95.5	97.0	97.0	97.5
		錫之平均含量	重量%	20	4.0	4.5	3.0	3.0	2.5
	區域 R1	鎳之平均含量	重量%	96	92	91	94	94	95
		錫之平均含量	重量%	4	8	9	6	6	5
		錫之含量之最大值	重量%	14	26	36	15	15	16
	區域 R2	鎳之平均含量	重量%	100	100	100	100	100	100
		錫之平均含量	重量%	0	0	0	0	0	0
		錫之含量之最大值	重量%	0	0	0	0	0	0
	存在錫之含量之最大值之區域		-	R1	R1	R1	R1	R1	R1
	整體所含之錫之合計100重量%中區域R1內之錫之含量		重量%	100	100	100	100	100	100
Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率		%	25	35	40	26	24	25	
評價	初始之連接電阻(A)		○○	○○	○○	○○○	○○○	○○○	
	暴露於酸之存在下後之連接電阻(B)		○○	○○	○○	○○○	○○○	○○○	
	Ni-Sn導電層中之電荷之移動		○	○	○	○	○	○	

【0181】

[表3]

			實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	
突起			-	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
絕緣性物質			-	無	無	無	無	有
基材粒子	種類	-	B	C	D	E	A	
	厚度	nm	135	133	132	138	130	
Ni-Sn導電層	整體	鎳之平均含量	重量%	97.5	98.0	97.0	98.0	97.5
		錫之平均含量	重量%	2.5	2.0	3.0	2.0	2.5
	區域R1	鎳之平均含量	重量%	95	96	94	96	95
		錫之平均含量	重量%	5	4	6	4	5
		錫之含量之最大值	重量%	13	14	14	15	16
	區域R2	鎳之平均含量	重量%	100	100	100	100	100
		錫之平均含量	重量%	0	0	0	0	0
		錫之含量之最大值	重量%	0	0	0	0	0
	存在錫之含量之最大值之區域		-	R1	R1	R1	R1	R1
	整體所含之錫之合計100重量%中區域R1內之錫之含量		重量%	100	100	100	100	100
Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率		%	23	26	24	26	25	
評價	初始之連接電阻(A)			○○	○○○	○○○	○○○	○○
	暴露於酸之存在下後之連接電阻(B)			○○	○○○	○○○	○○○	○○○
	Ni-Sn導電層中之電荷之移動			○	○	○	○	○

【0182】

[表4]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
突起			-	無	無	無	無
絕緣性物質			-	無	無	無	無
基材粒子種類			-	A	A	A	A
Ni-Sn導電層	厚度		nm	130	133	132	130
	整體	鎳之平均含量	重量%	100.0	96.5	50.0	91.0
		錫之平均含量	重量%	0.0	3.5	50.0	9.0
	區域R1	鎳之平均含量	重量%	100	99	50	90
		錫之平均含量	重量%	0	1	50	10
		錫之含量之最大值	重量%	0	3	95	50
	區域R2	鎳之平均含量	重量%	100	94	50	92
		錫之平均含量	重量%	0	6	50	8
		錫之含量之最大值	重量%	0	10	84	12
	存在錫之含量之最大値之區域			-	R2	R1	R1
	整體所含之錫之合計100重量%中區域R1內之錫之含量			重量%	-	14	50
Ni-Sn導電層之厚度100%中包含錫之區域之比率			%	0	13	95	60
評價	初始之連接電阻(A)			○○	○○○	×	△
	暴露於酸之存在下後之連接電阻(B)			×	○	×	×
	Ni-Sn導電層中之電荷之移動			×	×	○	○

【符號說明】

【0183】

1:導電性粒子

2:基材粒子

3:Ni-Sn導電層

11:導電性粒子

11a:突起

12:Ni-Sn導電層

12a:突起

13:芯物質

14:絕緣性物質

21:導電性粒子

21a:突起

22a:突起

22A:Ni-Sn導電層

22Aa:突起

22B:第2導電層

22Ba:突起

51:連接構造體

52:第1連接對象構件

52a:第1電極

53:第2連接對象構件

53a:第2電極

54:連接部

L1:虛線

R1:區域

R2:區域

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種導電性粒子，其具備基材粒子、及包含鎳與錫之Ni-Sn導電層，於上述基材粒子之表面上配置有上述Ni-Sn導電層，上述Ni-Sn導電層之整個區域內之錫之平均含量未達5重量%，且於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為5重量%以上。

【請求項2】

如請求項1之導電性粒子，其中於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內包含上述Ni-Sn導電層整體所含之錫之合計100重量%中之80重量%以上之錫。

【請求項3】

如請求項1或2之導電性粒子，其中於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之厚度15%以上之區域內包含錫。

【請求項4】

如請求項1或2之導電性粒子，其中於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之厚度10%以上且未達50%之區域內，以5重量%以上之含量包含錫。

【請求項5】

如請求項1或2之導電性粒子，其中於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，

在上述Ni-Sn導電層之厚度10%以上且未達50%之區域內，以5重量%以上之含量包含錫，且在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為5重量%以上40重量%以下。

【請求項6】

如請求項1或2之導電性粒子，其中於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之厚度30%以下之區域內，以5重量%以上之含量包含錫。

【請求項7】

如請求項1或2之導電性粒子，其中於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為10重量%以上。

【請求項8】

如請求項1或2之導電性粒子，其中於利用TEM-EDX來測定上述Ni-Sn導電層之厚度方向上之錫之含量時，

在上述Ni-Sn導電層之厚度30%以下之區域內，以5重量%以上之含量包含錫，且在上述Ni-Sn導電層之外側之厚度1/2之區域內，錫之含量之最大值為10重量%以上。

【請求項9】

如請求項1或2之導電性粒子，其中上述導電性粒子之粒徑為0.1 μm 以上1000 μm 以下。

【請求項10】

如請求項1或2之導電性粒子，其於上述Ni-Sn導電層之外表面具有複數個突起。

【請求項11】

一種導電材料，其包含如請求項1至10中任一項之導電性粒子、及黏合劑樹脂。

【請求項12】

一種連接構造體，其具備：第1連接對象構件，其於表面具有第1電極；

第2連接對象構件，其於表面具有第2電極；及

連接部，其將上述第1連接對象構件與上述第2連接對象構件連接；

上述連接部係由如請求項1至10中任一項之導電性粒子所形成，或由包含上述導電性粒子及黏合劑樹脂之導電材料所形成，且

上述第1電極與上述第2電極由上述導電性粒子電性連接。

