

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-73414

(P2010-73414A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
H O 1 B	5/00	(2006.01)	H O 1 B	5/00	C	5 E 3 4 4
H O 1 R	11/01	(2006.01)	H O 1 R	11/01	5 O 1 E	5 G 3 0 1
H O 5 K	1/14	(2006.01)	H O 5 K	1/14	J	5 G 3 0 7
H O 1 B	1/22	(2006.01)	H O 1 B	1/22	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2008-237936 (P2008-237936)	(71) 出願人	000002174
(22) 出願日	平成20年9月17日 (2008.9.17)		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	100086586
			弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100119529
			弁理士 諸田 勝保
		(72) 発明者	山田 恭幸
			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	5E344 AA01 BB02 BB04 CD02 CD04
			DD06 EE06 EE30
			5G301 DA02 DA42 DD02 DE01
			5G307 AA08

(54) 【発明の名称】 導電性微粒子、異方性導電材料、及び、導電接続構造体

(57) 【要約】

【課題】導電接続しても接続抵抗が低く、接続信頼性に優れた導電性微粒子を提供する。

【解決手段】単孔構造の基材中空微粒子の表面に、導電性金属層を有する導電性微粒子であって、前記基材中空微粒子は、中空率が25～50体積%であり、ポリエポキシ化合物由来の有機骨格と金属アルコキシド由来の無機骨格とを有し、前記金属アルコキシド由来の無機骨格の含有量が2.5～10重量%であり、かつ、前記ポリエポキシ化合物由来の有機骨格と金属アルコキシド由来の無機骨格とは共有結合している導電性微粒子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

単孔構造の基材中空微粒子の表面に、導電性金属層を有する導電性微粒子であって、前記基材中空微粒子は、中空率が 25 ~ 50 体積%であり、ポリエポキシ化合物由来の有機骨格と金属アルコキシド由来の無機骨格とを有し、前記金属アルコキシド由来の無機骨格の含有量が 2 . 5 ~ 10 重量%であり、かつ、前記ポリエポキシ化合物由来の有機骨格と金属アルコキシド由来の無機骨格とは共有結合していることを特徴とする導電性微粒子。

【請求項 2】

基材中空微粒子は、粒子径の CV 値が 5 % 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性微粒子。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の導電性微粒子と、バインダー樹脂とを含有することを特徴とする異方性導電材料。

【請求項 4】

請求項 1 若しくは 2 記載の導電性微粒子、又は、請求項 3 記載の異方性導電材料を用いて導電接続されていることを特徴とする導電接続構造体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明は、導電接続しても接続抵抗が低く、接続信頼性に優れた導電性微粒子に関する。また、該導電性微粒子を用いた異方性導電材料、及び、導電接続構造体に関する。

【背景技術】**【0002】**

導電性の金属層を表面に有する導電性微粒子は、バインダー樹脂や粘着剤等と混合することにより、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、相対向する回路基板や電極端子の間に挟み込んで使用されている。

30

【0003】

また、電子回路基板において、IC や LSI は、電極をプリント基板にハンダ付けすることによって接続されていた。しかし、ハンダ付けでは、プリント基板と、IC や LSI とを効率的に接続することはできなかった。また、ハンダ付けでは、IC や LSI の実装密度を向上させることが困難であった。

【0004】

これを解決するためにハンダを球状にした、「ハンダボール」で IC や LSI を基板に接続する BGA (ボールグリッドアレイ) が開発された。BGA によれば、チップ又は基板に実装されたハンダボールを高温で溶融させ、基板とチップとを接続することができる。したがって、電子回路基板の生産効率が改善され、チップの実装密度が向上した電子回路基板を製造することができる。

40

【0005】

しかし、近年、基板の多層化が進み、多層基板は使用環境の影響を受けやすいことから、基板に歪みや伸縮が発生し、基板間の接続部に断線が発生するという問題があった。例えば、ハンダボールを用いて、半導体が基板に接続されると、半導体と基板との線膨張係数が違うため、ハンダボールに応力が加わる。その結果、ハンダボールに亀裂が入り、断線することがあった。

【0006】

50

特許文献 1 にはアクリル化合物で形成された基材中空微粒子の表面に金属メッキが施された金属メッキ粒子が開示されている。

しかし、アクリル化合物で形成された基材中空微粒子を用いた導電性微粒子は、耐熱性が低いため、基材中空微粒子が加熱されると、基材中空微粒子が変形しやすい。その結果、接続抵抗値が高くなるという問題があった。

【0007】

耐熱性を向上するために、例えば、特許文献 2 にはポリエポキシ化合物で形成された基材中空微粒子の表面に金属メッキが施された金属メッキ粒子が開示されている。しかしながら、特許文献 2 に記載の金属メッキ粒子は比重が大きいため、バインダー樹脂に分散させて異方性導電材料を製造すると、バインダー樹脂中で金属メッキ粒子が沈降してしまうという問題があった。さらに、特許文献 2 に記載の金属メッキ粒子を含有する異方性導電材料を用いて導電接続すると、接続抵抗が高く、接続信頼性が低いという問題があった。

10

【0008】

特許文献 3 には、エポキシ樹脂等のポリマーを外殻とする中空ポリマー微粒子が導電性金属により被覆されている導電性微粒子が記載されている。特許文献 3 に記載された導電性微粒子は、比重が小さいことから、バインダー樹脂中に均一に分散させることが可能である。しかしながら、特許文献 3 に記載の導電性微粒子を含有する異方性導電材料を用いて導電接続すると、接続抵抗が高く、接続信頼性が低いという問題があった。また、導電接続構造体を加熱すると、急速に接続抵抗が上昇してしまうという問題があった。

20

【特許文献 1】特公平 7 - 97717 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 12709 号公報

【特許文献 3】特公 2006 - 40546 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、導電接続しても接続抵抗が低く、接続信頼性に優れた導電性微粒子を提供することを目的とする。また、該導電性微粒子を用いた異方性導電材料、及び、導電接続構造体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、単孔構造の基材中空微粒子の表面に、導電性金属層を有する導電性微粒子であって、前記基材中空微粒子は、中空率が 25 ~ 50 体積 % であり、ポリエポキシ化合物由来の有機骨格と金属アルコキシド由来の無機骨格とを有し、前記金属アルコキシド由来の無機骨格の含有量が 2 . 5 ~ 10 重量 % であり、かつ、前記ポリエポキシ化合物由来の有機骨格と金属アルコキシド由来の無機骨格とは共有結合している導電性微粒子である。

30

以下に本発明を詳述する。

【0011】

本発明の導電性微粒子は、特定の基材中空微粒子の表面に、導電性金属層が形成された導電性微粒子である。

上記基材中空微粒子は、ポリエポキシ化合物由来の有機骨格と金属アルコキシド由来の無機骨格とを有し、上記ポリエポキシ化合物由来の有機骨格と金属アルコキシド由来の無機骨格とは共有結合しているため、線膨張が小さく、接続信頼性に優れる。

40

本発明者らは、更に、上記基材中空微粒子中の金属アルコキシド由来の無機骨格の含有量と、基材中空微粒子の中空率とを一定の範囲に調整することにより、導電接続したときの接続抵抗値を著しく低減できることを見出した。接続抵抗を低減させるために、導電接続の際に導電性微粒子に圧力をかけたときに、導電性微粒子の導電性金属層にある程度の割れが発生することが重要である。上記基材中空微粒子中の金属アルコキシド由来の無機骨格の含有量と、基材中空微粒子の中空率とを一定の範囲に調整することにより、この導電性金属層の割れの程度を調整することができ、接続抵抗を低減させることができると考えられる。

50

【 0 0 1 2 】

上記基材中空微粒子は、ポリエポキシ化合物由来の有機骨格と金属アルコキシド由来の無機骨格とを有する。

本発明において、上記ポリエポキシ化合物は、2以上のグリシジル基を有する化合物を意味する。

上記ポリエポキシ化合物は特に限定されず、例えば、グリシジリエーテル型化合物、グリシジリアミン型化合物、脂肪族型化合物、脂環式型化合物、ノボラック型化合物、アミノフェノール型化合物、ヒダントイン型化合物、イソシアヌレート型化合物、ビフェニル型化合物、ナフタレン型化合物、アダマンタン型化合物、これらの水添化物等が挙げられる。また、上記ポリエポキシ化合物は、フッ素化物等のポリエポキシ化合物であってもよい。

10

【 0 0 1 3 】

また、上記ポリエポキシ化合物は、エポキシ当量が500以下であることが好ましく、エポキシ当量が200以下であることがより好ましい。上記ポリエポキシ化合物のエポキシ当量が500以下であることにより、架橋点間の距離が短くなる。その結果、架橋度が高い樹脂骨格が形成された基材中空微粒子を得ることができるため、基材中空微粒子の耐熱性及び機械的強度が向上する。

これらのポリエポキシ化合物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。

【 0 0 1 4 】

エポキシ当量が200以下のポリエポキシ化合物は特に限定されず、例えば、エポトートYD115、エポトートYD127、エポトートYD128（いずれも東都化成社製）、jER825、jER827、jER828（いずれもジャパンエポキシレジン社製）、EPICLON 840、EPICLON 850（いずれも大日本インキ化学社製）、RE-310S（日本化薬社製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200以下のポリエポキシ化合物として、エポトートYDF-170、エポトートYDF-175S（いずれも東都化成社製）、jER806、jER807（いずれもジャパンエポキシレジン社製）、EPICLON 830、EPICLON 835（いずれも大日本インキ化学社製）、RE-303S（日本化薬社製）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200以下のポリエポキシ化合物として、エポトートYDPN-638、エポトートYDCN-701、エポトートYDCN-702、エポトートYDCN-703、エポトートYDCN-704、エポトートYDCN-500（いずれも東都化成社製）、jER152、jER154（いずれもジャパンエポキシレジン社製）、EPICLON N-655、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775、EPICLON N-865（いずれも大日本インキ化学社製）、EOCN-1020、CER-1020、EPPN-201-L（いずれも日本化薬社製）等のノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200以下のポリエポキシ化合物として、エポトートYH-434、エポトートYH434-L（いずれも東都化成社製）、jER1031S、jER1032H60、jER604、jER630（いずれもジャパンエポキシレジン社製）、EPICLON 430（大日本インキ化学社製）、TETRAD-X、TETRAD-C（いずれも三菱ガス化学社製）、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H（日本化薬社製）等の特殊多官能タイプのエポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200以下のポリエポキシ化合物として、jERYX4000、jERYL6121H、jERYL6640、jERYL6677（いずれもジャパンエポキシレジン社製）等のビフェニル型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200以下のポリエポキシ化合物として、エポトートYH-300、エポトート-YH301、エポトートYH-315、エポトートYH-324、エポトートYH-325（いずれも東都化成社製）等の脂肪族ポリグリシジリエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200以下のポリエポキシ化合物として、エポトートYDC-1

20

30

40

50

312、エポトートYSLV-80XY（いずれも東都化成社製）等の結晶性エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200以下のポリエポキシ化合物として、EPICLON HP-4032、EPICLON EXA-4700（いずれも大日本インキ化学社製）、YSLV-80XY、YSLV-80DE（いずれも新日鐵化学社製）等のナフタレン型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200以下のポリエポキシ化合物として、jER191P、jERYX310（いずれもジャパンエポキシレジン社製）、EPICLON HP-820（大日本インキ化学社製）等の特殊機能型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200以下のポリエポキシ化合物として、EPICLON 725（大日本インキ化学社製）等の反応性希釈剤等が挙げられる。

【0015】

エポキシ当量が200を超え、500以下のポリエポキシ化合物は特に限定されず、例えば、エポトートYD134、エポトートYD011（いずれも東都化成社製）、jER801、jER1001（いずれもジャパンエポキシレジン社製）、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1055（いずれも大日本インキ化学社製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200を超え、500以下のポリエポキシ化合物として、エポトートYDF-2001（東都化成社製）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200を超え、500以下のポリエポキシ化合物として、EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-695（いずれも大日本インキ化学社製）、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、BREN-S、BREN-105、BREN-304（いずれも日本化薬社製）等のノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200を超え、500以下のポリエポキシ化合物として、jER157S70（ジャパンエポキシレジン社製）、EPICLON5500（大日本インキ化学社製）、NC-7000L（日本化薬社製）等の特殊多官能タイプのエポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200を超え、500以下のポリエポキシ化合物として、NC-3000、NC-3000-H（いずれも日本化薬社製）等のビフェニル型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200を超え、500以下のポリエポキシ化合物として、YSLV-90CR、YSLV-120TE、GK-8001（いずれも新日鐵化学社製）等のナフタレン型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200を超え、500以下のポリエポキシ化合物として、エポトートYDB-360、エポトートYDB-400、エポトートYDB-405（いずれも東都化成社製）、EPICLON152、EPICLON153（いずれも大日本インキ化学社製）等の臭素化エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200を超え、500以下のポリエポキシ化合物として、エポトートYD-171（東都化成社製）、jER871（ジャパンエポキシレジン社製）、EPICLON TSR-960、EPICLON TSR-601（いずれも大日本インキ化学社製）等の可とう性エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200を超え、500以下のポリエポキシ化合物として、エポトートST-3000（東都化成社製）、jERYX8000、jERYX8034（いずれもジャパンエポキシレジン社製）等の水添型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が200を超え、500以下のポリエポキシ化合物として、EPICLON HP-7200（大日本インキ化学社製）、XD-1000（日本化薬社製）等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0016】

また、上記ポリエポキシ化合物は、エポキシ当量が500を超えるポリエポキシ化合物を用いてもよく、例えば、エポトートYD-012、エポトートYD-013、エポトートYD-014、エポトートYD-017、エポトートYD-019（いずれも東都化成社製）、jER1002、jER1003、jER1055、jER1004、jER1007、jER1009、jER1010（いずれもジャパンエポキシレジン社製）、EPICLON3050、EPICLON4050、EPICLON AM-020-P、E

10

20

30

40

50

P I C L O N A M - 0 3 0 - P、E P I C L O N A M - 0 4 0 - P、E P I C L O N
7 0 5 0、E P I C L O N H M - 0 9 1、E P I C L O N H M - 1 0 1（いずれも
大日本インキ化学社製）等のビスフェノール A 型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポ
キシ当量が 5 0 0 を超えるポリエポキシ化合物として、エポトート Y D F - 2 0 0 4（東
都化成社製）、j E R 4 0 0 4 P、j E R 4 0 0 7 P、j E R 4 0 1 0 P、j E R 4 1 1
0、j E R 4 2 1 0（いずれもジャパンエポキシレジン社製）等のビスフェノール F 型エ
ポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が 5 0 0 を超えるポリエポキシ化合物とし
て、エポトート Y D B - 4 0 5（東都化成社製）、E P I C L O N 1 1 2 3 P - 7 5 M（
大日本インキ化学社製）等の臭素化エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が 5
0 0 を超えるポリエポキシ化合物として、エポトート Y D - 1 7 2（東都化成社製）、j
E R 8 7 2（ジャパンエポキシレジン社製）、E P I C L O N 1 6 0 0 - 7 5 X（大日本
インキ化学社製）等の可とう性エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が 5 0 0
を超えるポリエポキシ化合物として、エポトート S T - 4 0 0 0 D（東都化成社製）等の
水添型エポキシ樹脂が挙げられる。また、エポキシ当量が 5 0 0 を超えるポリエポキシ化
合物として、E P I C L O N 5 8 0 0（大日本インキ化学社製）等の多官能型エポキシ樹
脂が挙げられる。

10

【 0 0 1 7 】

上記金属アルコキシドとして、例えば、テトラアルコキシシランや、アルキルアルコキシ
シランや、エポキシ基、イソシアネート基、ウレイド基、アミノ基、メルカプト基、ハロ
ゲン基、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、スチリル基等を有するシランカップリン
グ剤や、同一分子内にエポキシ基を持つ有機骨格と無機骨格を有するハイブリッドオリゴ
マー等が挙げられる。

20

【 0 0 1 8 】

上記テトラアルコキシシランは特に限定されず、例えば、テトラメトキシシラン、テトラ
エトキシシラン、テトラプロポキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

上記アルキルアルコキシシランは特に限定されず、例えば、モノアルキルトリアルコキシ
シラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルアルコキシシラン等が挙げられる
。上記アルキルアルコキシシランのアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピ
ル基、ブチル基、フェニル基、ビニル基等が挙げられる。また、上記アルキルアルコキシ
シランのアルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基
等が挙げられる。

30

【 0 0 2 0 】

上記エポキシ基を有するシランカップリング剤は特に限定されず、例えば、2 - （ 3 , 4
エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメ
トキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - グリシドキシプ
ロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

上記イソシアネート基を有するシランカップリング剤は特に限定されず、例えば、3 - イ
ソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

40

【 0 0 2 2 】

上記ウレイド基を有するシランカップリング剤は特に限定されず、例えば、3 - ウレイド
プロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

上記アミノ基を有するシランカップリング剤は特に限定されず、例えば、N - 2（アミノ
エチル）3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - 2（アミノエチル）3 - アミ
ノプロピルトリメトキシシラン、N - 2（アミノエチル）3 - アミノプロピルトリエトキ
シシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシ
ラン、3 - トリエトキシシリル - N - （ 1 , 3 - ジメチル - ブチリデン）プロピルアミン
N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - （ビニルベンジル） - 2 -

50

アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0024】

上記メルカプト基を有するシランカップリング剤は特に限定されず、例えば、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0025】

上記ハロゲン基を有するシランカップリング剤は特に限定されず、例えば、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0026】

上記ビニル基、アクリル基、メタクリル基、スチリル基等を有する重合性のシランカップリング剤は特に限定されず、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p - スチリルメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

10

【0027】

上記シランカップリング剤の代わりにチタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤、及び、リン酸エステルカップリング剤等を単独で用いてもよいし、他の金属アルコキシドと併用してもよい。

【0028】

上記基材中空微粒子において、上記ポリエポキシ化合物由来の有機骨格と金属アルコキシド由来の無機骨格とは共有結合している。有機骨格と無機骨格とが共有結合することにより、上記基材中空微粒子は、線膨張率を低くすることができる。

20

【0029】

上記基材中空微粒子を製造する方法は、例えば、ポリエポキシ化合物と、金属アルコキシドとを、非重合性有機溶剤の存在下で、乳化重合、懸濁重合、分散重合、ソープフリー重合、マイクロエマルジョン重合、ミニエマルジョン重合又はマイクロサスペンション重合した後、加熱して上記非重合性有機溶剤を揮発させる方法等が挙げられる。

【0030】

上記非重合性有機溶剤は、上記ポリエポキシ化合物、及び金属アルコキシドと反応せず、かつ、加熱等により容易に揮発させることができれば特に限定されず、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘプタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、酢酸エチル、クロロホルム、四塩化炭素、ステアリル（メタ）アクリレート等の有機溶剤等が挙げられる。上記非重合性有機溶剤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。

30

なお、基材中空微粒子の中空率は、上記ポリエポキシ化合物、及び金属アルコキシドに対する上記非重合性有機溶剤の配合量により調整することができる。

【0031】

上記基材中空微粒子の製造工程において、ポリエポキシ化合物を硬化させるために硬化剤を用いることが好ましい。上記硬化剤は特に限定されず、従来公知の硬化剤を用いることができる。例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤、ジシアンアミド等が挙げられる。これらの硬化剤は、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。

40

なお、上記金属アルコキシドの分子内にアミン構造が存在すれば上記硬化剤を用いなくてもよい。

【0032】

上記アミン化合物は特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン

50

、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン、及び、鎖状脂肪族アミンの誘導体等が挙げられる。また、上記アミン化合物として、メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン等が挙げられる。また、上記アミン化合物として、m-キシレンジアミン、 α -アミノフェニルエチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン、 α , α -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン等が挙げられる。

10

【0033】

上記アミン化合物から合成される化合物は特に限定されず、例えば、上記アミン化合物と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のカルボン酸化合物とから合成されるポリアミノアミド化合物、及び、ポリアミノアミド化合物の誘導体等が挙げられる。上記アミン化合物から合成される化合物として、上記アミン化合物と、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物、及び、ポリアミノイミド化合物の誘導体等が挙げられる。上記アミン化合物から合成される化合物として、上記アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物、及び、ケチミン化合物の誘導体等が挙げられる。上記アミン化合物から合成される化合物として、上記アミン化合物と、エポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル化合物等の化合物とから合成されるポリアミノ化合物、及び、ポリアミノ化合物の誘導体等が挙げられる。

20

【0034】

上記3級アミン化合物は特に限定されず、例えば、N,N-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール及びそれらの誘導体等が挙げられる。

【0035】

上記イミダゾール化合物は特に限定されず、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール及びそれらの誘導体等が挙げられる。

30

【0036】

上記ヒドラジド化合物は特に限定されず、例えば、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド及びそれらの誘導体等が挙げられる。

【0037】

上記メラミン化合物は特に限定されず、例えば、2,4-ジアミノ-6-ビニル-1,3,5-トリアジン及びその誘導体等が挙げられる。

40

【0038】

上記酸無水物は特に限定されず、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物及びそれらの誘導体等が挙げられる。

50

【 0 0 3 9 】

上記フェノール化合物は特に限定されず、例えば、フェノールノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*p*-クレゾールノボラック、*t*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール及びそれらの誘導体等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

上記熱潜在性カチオン重合触媒は特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等に対アニオンとしたベンジルスルホニウム塩、4フッ化ホウ素等に対アニオンとしたベンジルアンモニウム塩、4フッ化ホウ素等に対アニオンとしたベンジルピリジニウム塩、4フッ化ホウ素等に対アニオンとしたベンジルホスホニウム塩等のイオン性熱潜在性カチオン重合触媒が挙げられる。また、上記熱潜在性カチオン重合触媒として、*N*-ベンジルフタルイミド、芳香族スルホン酸エステル等の非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒が挙げられる。

10

【 0 0 4 1 】

上記光潜在性カチオン重合開始剤は特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等に対アニオンとした芳香族ジアゾニウム塩、4フッ化ホウ素等に対アニオンとした芳香族ハロニウム塩、4フッ化ホウ素等に対アニオンとした芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリアルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等のイオン性光潜在性カチオン重合開始剤や、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、*N*-ヒドロキシイミドスルホナート等の非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤が挙げられる。

20

【 0 0 4 2 】

また、上記基材中空微粒子を作製する際には、必要に応じて、界面活性剤、分散安定剤、水溶性の非重合性溶媒等を用いてもよい。

【 0 0 4 3 】

上記基材中空微粒子における無機骨格の含有量の下限は2.5重量%、上限は10重量%である。上記無機骨格の含有量が2.5重量%未満であると、導電接続の際に導電性微粒子に圧力をかけても、導電性金属層の割れが発生しにくくなり、十分に接続抵抗値を低減することができない。また、上記無機骨格の含有量が2.5重量%未満であると、上記基材中空微粒子の線膨張率が十分に低下せず、導電性微粒子を用いて導電接続した導電接続構造体を加熱したときに接続抵抗値が上昇してしまう。上記無機骨格の含有量が10重量%を超えると、基材中空微粒子が脆くなりすぎて導電接続時に導電性微粒子が大きく破損して接続信頼性が低下する。上記無機骨格の含有量の好ましい下限は5.0重量%である。なお、上記無機骨格とは、金属-*O*(酸素)マトリックスを意味する。

30

【 0 0 4 4 】

上記基材中空微粒子における無機骨格の含有量は、熱重量測定装置を用いて算出できる。例えば、熱重量測定装置を用いて、所定量の基材中空微粒子を500℃まで加熱し、1時間保持した後、基材中空微粒子の残分を測定する。次いで、以下の式を用いて、上記基材中空微粒子における無機骨格の含有量を算出する。

無機骨格の含有量(重量%) = (残分の重量) / (加熱前の基材中空微粒子の重量) × 100

40

なお、熱重量測定装置として、TG/DTA(セイコーインスツル社製)等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

上記基材中空微粒子の中空率の下限は25体積%、上限は50体積%である。上記中空率が25体積%未満であると、導電接続の際に導電性微粒子に圧力をかけても、導電性金属層の割れが発生しにくくなり、十分に接続抵抗値を低減することができない。また、上記中空率が25体積%未満であると、導電性微粒子の比重が大きくなり、バインダー樹脂中への分散性が低下する。上記中空率が50体積%を超えると、基材中空微粒子が脆くなりすぎて導電接続時に導電性微粒子が大きく破損して接続信頼性が低下する。上記中空率の

50

好ましい下限は 3 5 体積 %、好ましい上限は 4 0 体積 % である。

【 0 0 4 6 】

上記基材中空微粒子の中空率は、上記基材中空微粒子の外径 D_1 及び中空部内径 D_2 を用いて算出する。上記基材中空微粒子の外径 D_1 及び中空部内径 D_2 を測定し、下記式により中空率を算出できる。なお、外径 D_1 及び中空部内径 D_2 の測定は、任意の粒子 1 0 0 個について行い、その平均値を用いた。

$$\text{中空率}(\%) = (D_2^3 / D_1^3) \times 100$$

【 0 0 4 7 】

上記基材中空微粒子の平均粒子径は特に限定されないが、好ましい下限は 0 . 5 μm 、好ましい上限は 1 0 0 μm である。上記基材中空微粒子の平均粒子径が 0 . 5 μm 未満であると、基材中空微粒子が凝集しやすいため、凝集した基材中空微粒子の表面に導電性金属層が形成された導電性微粒子が隣接する電極間を短絡させることがある。上記基材中空微粒子の平均粒子径が 1 0 0 μm を超えると、導電性微粒子の導電性金属層が剥がれやすくなることがある。上記基材中空微粒子の平均粒子径のより好ましい下限は 1 μm 、より好ましい上限は 2 0 μm である。

なお、上記基材中空微粒子の平均粒子径は、光学顕微鏡、又は、電子顕微鏡を用いて無作為に選んだ 5 0 個の基材中空微粒子を観察して得られた直径の平均値を意味する。

【 0 0 4 8 】

上記基材中空微粒子の粒子径の C V 値は特に限定されないが、好ましい上限は 5 % である。C V 値が 5 % を超えると、粒子径分布が広くなりすぎて、安定した接続ができないことがある。C V 値のより好ましい上限は 3 % である。

【 0 0 4 9 】

上記導電性金属層を形成する金属は特に限定されず、金、銀、銅、白金、亜鉛、鉄、鉛、錫、アルミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、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や、錫 - 鉛合金、錫 - 銅合金、錫 - 銀合金、錫 - 鉛 - 銀合金等の合金が挙げられる。また、上記合金の融点は、2 0 0 ~ 3 0 0 であることが好ましい。

本発明の基材中空微粒子を用いれば、銅等の延性が高い金属であっても、導電性金属層の割れの程度を調整できるため、接続抵抗を低減させることができる。

【 0 0 5 0 】

上記導電性金属層の厚さは特に限定されないが、例えば、好ましい下限は 0 . 0 1 μm 、好ましい上限は 1 0 0 μm である。上記導電性金属層の厚さが 0 . 0 1 μm 未満であると、導電性が十分に得られないことがある。上記導電性金属層の厚さが 1 0 0 μm を超えると、導電性微粒子が硬くなりすぎて電極間の間隔に追従して導電性微粒子が変形しにくくなることがある。

【 0 0 5 1 】

上記基材中空微粒子の表面に、上記導電性金属層を形成させる方法は特に限定されず、例えば、無電解メッキ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンスパッタリング法等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

本発明の導電性微粒子をバインダー樹脂に分散させることにより異方性導電材料を製造することができる。このような異方性導電材料もまた、本発明の 1 つである。

【 0 0 5 3 】

本発明の異方性導電材料は、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。

【 0 0 5 4 】

上記バインダー樹脂は特に限定されないが、ビニル樹脂、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、熱可塑性ブロック共重合体、エラストマー等が挙げられる。

上記ビニル樹脂は特に限定されないが、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂等が挙げられる。上記熱可塑性樹脂は特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂、エチレン

10

20

30

40

50

- 酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂等が挙げられる。上記硬化性樹脂は特に限定されないが、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。上記熱可塑性ブロック共重合体は特に限定されないが、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-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素添加物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の水素添加物等が挙げられる。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、常温硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂、湿気硬化型樹脂であってもよい。

【0055】

本発明の異方性導電材料には、必要に応じて、例えば、増量剤、可塑剤、粘接着性向上剤、酸化防止剤、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が添加されてもよい。

【0056】

本発明の異方性導電材料を製造する方法は特に限定されず、例えば、上記バインダー樹脂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、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘着剤等とする方法が挙げられる。また、本発明の異方性導電材料を製造する方法として、上記バインダー樹脂中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に分散させるか、又は、加熱溶解させて、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、異方性導電フィルム、異方性導電シート等とする方法も挙げられる。なお、異方性導電材料の種類に対応して、適宜の製造方法を選択することができる。

また、上記バインダー樹脂と、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。

【0057】

本発明の導電性微粒子又は本発明の異方性導電材料を用いて導電接続されている導電接続構造体もまた、本発明の1つである。

【0058】

本発明の導電接続構造体は、一对の回路基板間に、本発明の導電性微粒子又は本発明の異方性導電材料を充填することにより、一对の回路基板間を接続させた導電接続構造体である。

【発明の効果】

【0059】

本発明によれば、導電接続しても接続抵抗が低く、接続信頼性に優れた導電性微粒子を提供することができる。また、該導電性微粒子を用いた異方性導電材料、及び、導電接続構造体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0060】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0061】

(実施例1)

ポリエポキシ化合物としてj E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 2 0 . 5 重量部と、金属アルコキシドとしてN - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン3重量部、テトラエトキシシラン6 . 5 重量部、非重合性有機溶剤としてトルエン30重量部を混合し、混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部を含有するイオン交換水351重量部に添加し、エタノール39重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで10分間、超音波ホモジナイザーで20分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を 80 まで昇温して重合を開始した。5 時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮発させて、平均粒子径 4 μm の基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ 0.06 μm のニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ 0.03 μm の銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

10

【 0 0 6 3 】

(実施例 2)

ポリエポキシ化合物として j E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 15 重量部と、金属アルコキシドとして N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 3 重量部、テトラエトキシシラン 12 重量部、非重合性有機溶剤としてトルエン 30 重量部を混合し、混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 重量部を含有するイオン交換水 351 重量部に添加し、そこへエタノール 39 重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで 10 分間、超音波ホモジナイザーで 20 分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

20

【 0 0 6 4 】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を 80 まで昇温して重合を開始した。5 時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮発させて、平均粒子径 4 μm の基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ 0.06 μm のニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ 0.03 μm の銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

30

【 0 0 6 5 】

(実施例 3)

ポリエポキシ化合物として j E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 4 重量部と、金属アルコキシドとして N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 3 重量部、テトラエトキシシラン 23 重量部、非重合性有機溶剤としてトルエン 30 重量部を混合し、混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 重量部を含有するイオン交換水 351 重量部に添加し、そこへエタノール 39 重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで 10 分間、超音波ホモジナイザーで 20 分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

40

【 0 0 6 6 】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を 80 まで昇温して重合を開始した。5 時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮発させて、平均粒子径 4 μm の基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ 0.06 μm のニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ 0.03 μm の銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

50

【 0 0 6 7 】

(実施例 4)

ポリエポキシ化合物として j E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 1 5 重量部と、金属アルコキシドとして N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 3 重量部、テトラエトキシシラン 1 2 重量部、非重合性有機溶剤としてトルエン 1 5 重量部を混合し、混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 重量部を含有するイオン交換水 3 5 1 重量部に添加し、そこへエタノール 3 9 重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで 1 0 分間、超音波ホモジナイザーで 2 0 分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

10

【 0 0 6 8 】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を 8 0 まで昇温して重合を開始した。5 時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮発させて、平均粒子径 4 μ m の基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ 0 . 0 6 μ m のニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ 0 . 0 3 μ m の銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

20

【 0 0 6 9 】

(実施例 5)

ポリエポキシ化合物として j E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 1 5 重量部と、金属アルコキシドとして N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 3 重量部、テトラエトキシシラン 1 2 重量部、非重合性有機溶剤としてトルエン 4 5 重量部を混合し、混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 重量部を含有するイオン交換水 3 5 1 重量部に添加し、そこへエタノール 3 9 重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで 1 0 分間、超音波ホモジナイザーで 2 0 分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

30

【 0 0 7 0 】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を 8 0 まで昇温して重合を開始した。5 時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮発させて、平均粒子径 4 μ m の基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ 0 . 0 6 μ m のニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ 0 . 0 3 μ m の銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

40

【 0 0 7 1 】

(比較例 1)

ポリエポキシ化合物として j E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 3 0 重量部と、金属アルコキシドとしてテトラエトキシシラン 2 8 重量部を混合し混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 重量部を含有するイオン交換水 3 5 1 重量部に添加し、そこへエタノール 3 9 重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで 1 0 分間、超音波ホモジナイザーで 2 0 分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

【 0 0 7 2 】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器

50

を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。5時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮発させて、平均粒子径4μmの基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ0.06μmのニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ0.03μmの銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

【0073】

(比較例2)

ポリエポキシ化合物としてj E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 30重量部と、非重合性有機溶剤としてトルエン30重量部を混合し混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部を含有するイオン交換水390重量部に添加し、そこへジエチレントリアミン3重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで60分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

【0074】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。5時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮発させて、平均粒子径4μmの基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ0.06μmのニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ0.03μmの銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

【0075】

(比較例3)

ポリエポキシ化合物としてj E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 27重量部と、金属アルコキシドとしてN - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン3重量部、非重合性有機溶剤としてトルエン30重量部を混合し混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部を含有するイオン交換水351重量部に添加し、そこへエタノール39重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで10分間、超音波ホモジナイザーで20分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

【0076】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。5時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮発させて、平均粒子径4μmの基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ0.06μmのニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ0.03μmの銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

【0077】

(比較例4)

ポリエポキシ化合物としてj E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 0.1重量部と、金属アルコキシドとしてN - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン3重量部、テトラエトキシシラン26.9重量部、非重合性有機溶剤としてトルエン3

10

20

30

40

50

0重量部を混合し混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部を含有するイオン交換水351重量部に添加し、エタノール39重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで10分間、超音波ホモジナイザーで20分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

【0078】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。5時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮発させて、平均粒子径4μmの基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ0.06μmのニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ0.03μmの銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

【0079】

(比較例5)

ポリエポキシ化合物としてj E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 1 5 重量部と、金属アルコキシドとしてN - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン3重量部、テトラエトキシシラン12重量部、非重合性有機溶剤としてトルエン5重量部を混合し混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部を含有するイオン交換水351重量部に添加し、そこへエタノール39重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで10分間、超音波ホモジナイザーで20分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

【0080】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。5時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮発させて、平均粒子径4μmの基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ0.06μmのニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ0.03μmの銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

【0081】

(比較例6)

ポリエポキシ化合物としてj E R 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン社製) 1 5 重量部と、金属アルコキシドとしてN - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン3重量部、テトラエトキシシラン12重量部、非重合性有機溶剤としてトルエン60重量部を混合し混合溶液を作製した。得られた混合溶液を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部を含有するイオン交換水351重量部に添加し、そこへエタノール39重量部を添加した後、ローターステーターホモジナイザーで10分間、超音波ホモジナイザーで20分間強制乳化して、重合性液滴が分散した分散液を調製した。

【0082】

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えたセパラブルフラスコの重合器を用い、重合器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。5時間重合し、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを

10

20

30

40

50

揮発させて、平均粒子径 $4\ \mu\text{m}$ の基材中空微粒子を得た。

得られた基材中空微粒子の表面に無電解ニッケルメッキを行い、厚さ $0.06\ \mu\text{m}$ のニッケルメッキ層を形成させた。更に、置換銅メッキを行い、厚さ $0.03\ \mu\text{m}$ の銅メッキ層をニッケルメッキの層の上に形成させ導電性微粒子を得た。

【0083】

(評価)

実施例1～5及び比較例1～6にて得られた導電性微粒子について、以下の方法により評価を行った。

結果を表1に示した。

【0084】

(1) 基材中空微粒子の中空率の測定

透過型電子顕微鏡(日本電子社製「JEM-2100」)を用いて基材中空微粒子を観察し、基材中空微粒子の外径 D_1 及び中空部内径 D_2 を測定し、下記式により中空率を算出した。なお、測定は任意の粒子100個について行い、その平均値を用いた。

中空率(%) = $(D_2^3 / D_1^3) \times 100$

【0085】

(2) 基材中空微粒子の無機骨格の含有量の測定

得られた基材中空微粒子をTG/DTA(セイコーインスツル社製「SSC/5200」)を用い、500℃まで加熱して1時間保持した後、残分の重量を測定し、無機骨格含有量(重量%)を算出した。

【0086】

(3) 導電性微粒子の圧縮破壊荷重の測定

微小圧縮試験機(PCIT-200「島津製作所社製」)を用いて150℃の雰囲気下にて、一辺が $50\ \mu\text{m}$ の四角柱の平滑端面で、導電性微粒子を圧縮速度 $0.333\ \text{mN/秒}$ の条件で圧縮したときの圧縮破壊荷重(mN)を測定した。なお、圧縮破壊荷重とは、粒子が回復性を示さなくなる荷重を意味する。

【0087】

(4) メッキ割れ率の測定

微小圧縮試験機(PCIT-200「島津製作所社製」)を用いて150℃の雰囲気下にて、一辺が $50\ \mu\text{m}$ の四角柱の平滑端面で、導電性微粒子を圧縮速度 $0.333\ \text{mN/秒}$ の条件で圧縮し、変位荷重曲線より、メッキが割れなかった導電性微粒子の個数をカウントした。下記式によりメッキ割れ率を算出した。

メッキ割れ率(%) = $(\text{メッキが割れなかった導電性微粒子の個数}) / (\text{導電性微粒子100個}) \times 100$

なお、メッキ割れ率の測定は、任意の導電性微粒子100個について行った。

【0088】

(5) 接続抵抗値の測定

エポキシ樹脂としてjER828(ジャパンエポキシレジン社製)100重量部、トリシ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重量部に対し、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、混合物を得た。得られた混合物を、離型フィルム上に乾燥後の厚さが $7\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、トルエンを揮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/ cm^2 となるように調整した。

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(厚さ $10\ \mu\text{m}$)と常温で貼り合わせた厚さ $17\ \mu\text{m}$ で2層構造の異方性導電フィルムを得た。

【0089】

得られた異方性導電フィルムを $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ の大きさに切断した。切断した異方性導電フィルムを、一方に抵抗測定用の引き回し線を有するアルミニウム電極(高さ $0.2\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 20\ \mu\text{m} / 20\ \mu\text{m}$)が形成されたガラス基板(幅 $200\ \mu\text{m}$ 、長さ $1\ \text{mm}$)

10

20

30

40

50

のアルミニウム電極側のほぼ中央に貼り付けた。次いで、同じアルミニウム電極が形成されたポリイミド基板（幅200 μ m、長さ1mm）を、電極同士が重なるように位置合わせをしてから貼り合わせた。このガラス基板とポリイミド基板との積層体を、圧力10N、温度150の条件で30秒間熱圧着し、導電接統構造体を得た。

【0090】

得られた導電接統構造体の電極間の抵抗値を四端子法にて測定した。また、得られた導電接統構造体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。

【0091】

【表1】

	中空率 (体積%)	無機骨格含有量 (重量%)	圧縮破壊荷重 (mN)	メッキ割れ率 (%)	電極間の抵抗値(Ω)	
					初期	信頼性試験後
実施例1	37	2.58	<10	80	6	9
実施例2	37	5.02	<10	87	3	5
実施例3	39	9.83	<10	91	4	5
実施例4	25	5.39	<10	84	4	7
実施例5	47	4.95	<10	95	2	5
比較例1	0	4.50	40<	23	29	31
比較例2	40	0	40<	50	12	54
比較例3	35	1.11	20	76	9	22
比較例4	37	11.5	<10	90	18	21
比較例5	18	5.18	30	70	10	18
比較例6	60	4.72	<10	91	43	58

【産業上の利用可能性】

【0092】

本発明によれば、導電接統しても接統抵抗が低く、接統信頼性に優れた導電性微粒子を提供することができる。また、該導電性微粒子を用いた異方性導電材料、及び、導電接統構造体を提供することができる。

