(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102792386 B
(45)授权公告日 2015.11.25

(21)申请号 201180013160.4
(22)申请日 2011.08.23
(30)优先权数据
2010-193790 2010.08.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.09.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2011/068915 2011.08.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/029587 JA 2012.03.08
(73)专利权人 迪睿合电子材料有限公司
地址 日本东京
(72)发明人 大关裕树 石松朋之 塚尾怜司
(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
代理人 赵蓉民 陆惠中
(51)Int.Cl.
H01B 5/00(2006.01)
H01B 5/16(2006.01)
H01B 13/00(2006.01)
H01R 11/01(2006.01)
(56)对比文件
JP 2009－29862 A ,2009.02.12,
JP 2010－103080 A ,2010.05.06,
审查员 高明月

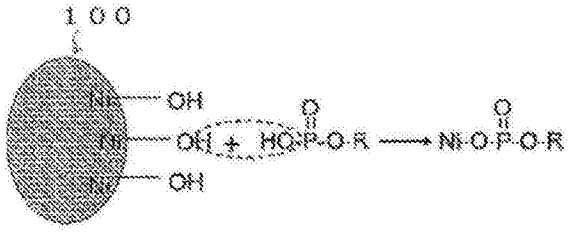
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

导电性粒子及其制造方法以及各向异性导电膜、接合体及连接方法

(57)摘要

导电性粒子具有核心粒子和形成于该核心粒子表面的导电层，所述核心粒子由树脂和金属中的至少任一种形成，所述导电层的表面具有含磷疏水性基团。



CN 102792386 B

1. 一种导电性粒子的制造方法，该导电性粒子具有核心粒子和形成于该核心粒子表面的导电层，其特征在于，

所述核心粒子由树脂和金属中的至少任一种形成，

包括用含磷化合物对所述导电层表面进行疏水化处理，

用所述含磷化合物进行疏水化处理前的导电层中的磷浓度为 10 质量％以下。

2. 如权利要求 1 所述的导电性粒子的制造方法，其中，用含磷化合物进行疏水化处理前的导电层中的磷浓度为 2.5 质量％～ 7.0 质量％。

3. 如权利要求 1 所述的导电性粒子的制造方法，其中，含磷化合物为磷酸化合物。

4. 一种导电性粒子，其特征在于，

通过权利要求 1 至 3 中任一项所述的导电性粒子的制造方法得到，

具有核心粒子和形成于该核心粒子表面的导电层，

所述核心粒子由树脂及金属中的至少任一种形成，

所述导电层的表面具有含磷疏水性基团。

5. 如权利要求 4 所述的导电性粒子，其中，核心粒子为树脂粒子，导电层为镀镍层。

6. 一种各向异性导电膜，其特征在于，

包含粘合剂树脂和权利要求 4 所述的导电性粒子，所述粘合剂树脂包含环氧树脂和丙烯酸酯树脂中的至少任一种。

7. 如权利要求 6 所述的各向异性导电膜，其中，所述各向异性导电膜进一步包含苯氧基树脂、聚酯树脂和聚氨酯树脂中的至少任一种。

8. 如权利要求 6 所述的各向异性导电膜，其中，所述各向异性导电膜进一步包含固化剂。

9. 如权利要求 6 所述的各向异性导电膜，其中，所述各向异性导电膜进一步包含硅烷偶联剂。

10. 一种接合体，其特征在于，

具有第一电路部件、与所述第一电路部件相对的第二电路部件、设置于所述第一电路部件和所述第二电路部件间的各向异性导电膜，所述各向异性导电膜包含粘合剂树脂和权利要求 4 所述的导电性粒子，所述粘合剂树脂包含环氧树脂和丙烯酸酯树脂中的至少任一种，所述第一电路部件的电极和所述第二电路部件的电极经由导电性粒子连接。

11. 如权利要求 10 所述的接合体，其中，第一电路部件为柔性电路基板，第二电路部件为印刷配线基板。

12. 一种连接方法，使用各向异性导电膜，其特征在于，包括 ：

在第一电路部件和第二电路部件中的任一个上贴附所述各向异性导电膜的膜贴附工序，使所述第一电路部件和所述第二电路部件定位的对准工序，将所述第一电路部件的电极和所述第二电路部件的电极经由导电性粒子连接的连接工序，

所述各向异性导电膜包含粘合剂树脂和权利要求 4 所述的导电性粒子，所述粘合剂树脂包含环氧树脂和丙烯酸酯树脂中的至少任一种。

13. 如权利要求 12 所述的连接方法，其中，第一电路部件为柔性电路基板，第二电路部件为印刷配线基板。

导电性粒子及其制造方法以及各向异性导电膜、接合体及连接方法

技术领域

[0001] 本发明涉及导电性粒子及其制造方法以及使用了该导电性粒子的各向异性导电膜、接合体及连接方法。

背景技术

[0002] 液晶显示器和带载封装(Tape Carrier Package:TCP)的连接、柔性电路基板(Flexible Printed Circuit:FPC)和TCP的连接或者FPC和印刷配线板(Printed Wiring Board:PWB)的连接之类的电路部件彼此间的连接中,使用在粘合剂树脂中分散有导电性粒子的电路连接材料(例如各向异性导电膜)。另外,最近,在将半导体硅芯片安装于基板上的情况下,为进行电路部件彼此间的连接,不使用引线接合,而将半导体硅芯片面朝下直接安装于基板上,进行所谓的倒装芯片安装。在该倒装芯片安装中,电路部件彼此间的连接也使用各向异性导电膜等电路连接材料。

[0003] 所述各向异性导电膜通常含有粘合剂树脂和导电性粒子。作为该导电性粒子,从硬度高且相比金(Au)可以降低成本的观点出发,例如镍(Ni)系导电性粒子备受关注。

[0004] 作为所述镍(Ni)系导电性粒子,例如提出了这样的导电性粒子,即,由树脂粒子和形成于所述树脂粒子表面的含有镍或镍合金的导电层构成,所述导电层在表面具有由块状微粒子的凝集体构成的突起,所述导电层的含磷率为2%～8%(例如参照专利文献1)。

[0005] 但是,该导电性粒子未进行表面修饰,从而耐腐蚀性(耐湿性)低,因此,存在连接可靠性变低的问题。

[0006] 作为所述镍(Ni)系导电性粒子,提出了这样的导电性粒子,即,具有树脂粒子和形成于所述树脂粒子的表面的导电层,所述导电层具有含磷率为10%～18%的非结晶构造镀镍层和含磷率为1%～8%的结晶构造镀镍层(例如参照专利文献2)。

[0007] 但是,该导电性粒子中,导电层的非结晶构造部分的硬度低,且未进行表面修饰,从而耐腐蚀性低,因此,存在连接可靠性变低的问题。

[0008] 作为所述镍(Ni)系导电性粒子,提出了这样的导电性粒子,即,含有树脂粒子,所述树脂粒子表面被含有镍及磷的金属镀敷被膜层和最表面为金层的多层导电性膜被覆,在所述金属镀敷被膜中,从基材微粒子侧在金属镀敷被膜膜厚的20%以下的区域,在金属镀敷组成中含有10质量%～20质量%的磷,且从金属镀敷被膜表面侧在金属镀敷被膜膜厚的10%以下的区域,在金属镀敷组成中含有1质量%～10质量%的磷(例如参照专利文献3)。

[0009] 但是,该导电性粒子中,导电层存在硬度低的部分,且未进行表面修饰,从而耐腐蚀性低,因此,存在连接可靠性降低的问题。

[0010] 作为所述镍(Ni)系导电性粒子,提出了这样的导电性粒子,其为具有核心粒子和形成于该核心粒子表面的导电层的导电性粒子,所述核心粒子为镍粒子,所述导电层为表面磷浓度为10质量%以下的镀镍层,所述导电层的平均厚度为1nm～10nm(例如参照专利

文献 4)。

[0011] 但是,该导电性粒子中,未进行表面修饰,从而耐腐蚀性低,因此,存在连接可靠性降低的问题。

[0012] 作为所述镍(Ni)系导电性粒子,提出了这样的导电粒子,即,包含具有由含有金和/或钯的金属原子构成的金属表面的最外层和配置于该最外层的内侧的镍层,该导电粒子的所述金属表面用末端具有硫原子的表面修饰基被覆(例如参照专利文献 5)。

[0013] 但是,该导电性粒子中,虽然进行了表面修饰,但不能提高耐腐蚀性,因此,存在连接可靠性降低的问题。

[0014] 如上,迫切希望开发可以抑制导电层的氧化并且提高耐腐蚀性而不降低导电层硬度的导电性粒子。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献 1:特开 2006 － 302716 号公报

[0018] 专利文献 2:特许 4235227 号公报

[0019] 专利文献 3:特许 2006 － 228475 号公报

[0020] 专利文献 4:特开 2010 － 73681 号公报

[0021] 专利文献 5:特许 2009 － 280790 号公报

发明内容

[0022] 发明所要解决的课题

[0023] 本发明的课题是解决现有的诸多问题,实现以下目的。即,本发明的目的在于,提供可以抑制导电层的氧化并且可以提高耐腐蚀性而不降低导电层硬度的导电性粒子及其制造方法以及使用了该导电性粒子的各向异性导电膜、接合体及连接方法。

[0024] 用于解决课题的手段

[0025] 作为解决所述课题的手段,如下所述。即:

[0026] ＜1＞一种导电性粒子,其特征在于,具有核心粒子和形成于该核心粒子表面的导电层,所述核心粒子由树脂和金属中的至少任一种形成,所述导电层的表面具有含磷疏水性基团。

[0027] ＜2＞一种导电性粒子,其特征在于,具有核心粒子和形成于该核心粒子表面的导电层,所述核心粒子由树脂和金属中的至少任一种形成,所述导电层的表面经由含磷疏水性基团进行疏水化处理。

[0028] ＜3＞如上述＜1＞～＜2＞中任一项所述的导电性粒子,其中,核心粒子为树脂粒子,导电层为镀镍层。

[0029] ＜4＞一种导电性粒子的制造方法,该导电性粒子具有核心粒子和形成于该核心粒子表面的导电层,其特征在于,包括:所述核心粒子由树脂和金属中的至少任一种形成,利用含磷化合物对所述导电层表面进行疏水化处理。

[0030] ＜5＞如上述＜4＞所述的导电性粒子的制造方法,其中,在利用含磷化合物进行疏水化处理前,导电层中的磷浓度为 10 质量%以下。

[0031] ＜6＞如上述＜5＞所述的导电性粒子的制造方法,其中,在利用含磷化合物进行

疏水化处理前，导电层中的磷浓度为 2.5 质量%～ 7.0 质量%。

[0032] ＜ 7 ＞如上述＜ 4 ＞～＜ 6 ＞中任一项所述的导电性粒子的制造方法，其中，含磷化合物为磷酸化合物。

[0033] ＜ 8 ＞一种各向异性导电膜，其特征在于，含有上述＜ 1 ＞～＜ 3 ＞中任一项所述的导电性粒子和粘合剂树脂，所述粘合剂树脂含有环氧树脂和丙烯酸酯树脂中的至少任一种。

[0034] ＜ 9 ＞如上述＜ 8 ＞所述的各向异性导电膜，其中，进一步含有苯氧基树脂、聚酯树脂和聚氨酯树脂中的至少任一种。

[0035] ＜ 10 ＞如上述＜ 8 ＞～＜ 9 ＞中任一项所述的各向异性导电膜，其中，进一步含有固化剂。

[0036] ＜ 11 ＞如上述＜ 8 ＞～＜ 10 ＞中任一项所述的各向异性导电膜，其中，进一步含有硅烷偶联剂。

[0037] ＜ 12 ＞一种接合体，其特征在于，具有第一电路部件、与所述第一电路部件相对的第二电路部件、设置于所述第一电路部件和所述第二电路部件间的上述＜ 8 ＞～＜ 11 ＞中任一项所述的各向异性导电膜，所述第一电路部件的电极和所述第二电路部件的电极经由导电性粒子连接。

[0038] ＜ 13 ＞如上述＜ 12 ＞所述的接合体，其中，第一电路部件为柔性电路基板，第二电路部件为印刷配线基板。

[0039] ＜ 14 ＞一种连接方法，使用上述＜ 8 ＞～＜ 11 ＞中任一项所述的各向异性导电膜，其特征在于，包括：在第一电路部件和第二电路部件的任一个上贴附所述各向异性导电膜的膜贴附工序，使所述第一电路部件和所述第二电路部件定位的对准工序，将所述第一电路部件的电极和所述第二电路部件的电极经由导电性粒子连接的连接工序。

[0040] ＜ 15 ＞如上述＜ 14 ＞所述的连接方法，其中，第一电路部件为柔性电路基板，第二电路部件为印刷配线基板。

[0041] 发明效果

[0042] 根据本发明，可以解决现有的所述诸多问题，实现所述目的，能够提供可以抑制导电层的氧化并且可以提高耐腐蚀性而不降低导电层硬度的导电性粒子及其制造方法以及使用该导电性粒子的各向异性导电膜、接合体及连接方法。

附图说明

[0043] 图 1 是用于说明本发明的导电性粒子的疏水化处理的示意图；

[0044] 图 2 是本发明的导电性粒子的剖面图(其一)；

[0045] 图 3 是本发明的导电性粒子的剖面图(其二)。

具体实施方式

[0046] (导电性粒子及其制造方法)

[0047] 本发明的导电性粒子至少具有核心粒子和导电层，根据需要，具有突起等。

[0048] ＜核心粒子＞

[0049] 作为所述核心粒子，所述核心粒子只要由树脂和金属中的至少任一种形成，没有

具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如树脂粒子、金属粒子等。所述核心粒子也可以是单层构造、多层构造中的任一种。

[0050] －树脂粒子－

[0051] 作为所述树脂粒子，没有具体限制，可以根据目的适当选择。

[0052] 作为所述树脂粒子的形状，没有具体限制，可以根据目的适当选择，但优选表面形状具有微小凹凸。

[0053] 作为所述树脂粒子的构造，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如单层构造、层叠构造等。

[0054] 作为所述树脂粒子的数均粒径，没有具体限制，可以根据目的适当选择，但优选为1μm～50μm，更优选为2μm～20μm，特别优选为5μm～10μm。

[0055] 所述树脂粒子的数均粒径不足1μm或超过50μm时，可能无法得到尖锐的粒度分布，工业上的制造从实用的用途这一点来看也有必要性的欠缺。另一方面，所述树脂粒子的数均粒径在所述特别优选的范围内时，在得到良好的连接可靠性这一点上是有利的。

[0056] 此外，所述树脂粒子的数均粒径例如使用粒度分布测定装置（日机装社制，マイクロトラック MT3100）进行测定。

[0057] 作为所述树脂粒子的材质，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如聚乙烯、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、聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚砜、聚碳酸酯、聚酰胺、苯酚甲醛树酯、三聚氰胺甲醛树脂、苯并胍胺甲醛树脂、脲甲醛树脂、（甲基）丙烯酸酯聚合物、二乙烯基苯聚合物、二乙烯基苯－苯乙烯共聚物、二乙烯基苯－（甲基）丙烯酸酯共聚物等。它们可以一种单独使用，也可以两种以上合用。

[0058] 其中，优选（甲基）丙烯酸酯聚合物、二乙烯基苯聚合物、二乙烯基苯类聚合物。

[0059] 在此，（甲基）丙烯酸酯是指甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯中的任一个，所述（甲基）丙烯酸酯根据需要可以是交联型、非交联型中的任一种，也可以交联型、非交联型混合使用。

[0060] －金属粒子－

[0061] 作为所述金属粒子，没有具体限制，可以根据目的适当选择。

[0062] 作为所述金属粒子的形状，没有具体限制，可以根据目的适当选择，但从可增大连接面积而流过高电流这一点来看，优选表面形状具有微小凹凸。

[0063] 作为所述金属粒子的构造，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举单层构造、层叠构造等。

[0064] 作为所述金属粒子的数均粒径，没有具体限制，可以根据目的适当选择，但优选为1μm～50μm，更优选为2μm～20μm，特别优选为5μm～10μm。

[0065] 所述金属粒子的数均粒径不足1μm或超过50μm时，可能无法得到尖锐的粒度分布，工业上的制造从实用的用途这一点来看也有必要性的欠缺。另一方面，所述金属粒子的数均粒径在所述特别优选的范围内时，在PWB和FPC连接后可以进行压痕检查这一点上是有利的。

[0066] 此外，所述金属粒子的数均粒径例如使用粒度分布测定装置（日机装社制、マイクロトラック MT3100）进行测定。

[0067] 作为所述金属粒子的材质，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举金、纯镍、含杂质的镍等。作为所述杂质，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以是有机物、无机物中的任一种，可以列举例如磷、硼、碳等。

[0068] ＜导电层＞

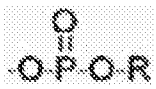
[0069] 作为所述导电层，只要形成于核心粒子的表面且表面具有含磷疏水性基团，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如镀镍层、镀镍 / 金层等。

[0070] 作为形成所述导电层的镀敷方法，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如无电解法、溅射法等。

[0071] －含磷疏水性基团－

[0072] 所述含磷疏水性基团表示具有磷原子和碳数为 3 以上的疏水性基的基团，可以列举例如由下述结构式（1）表示的基团。

[0073] [化合物 1]

[0074]  通式 (1)

[0075] 其中，R 表示碳数为 3 以上的烷基基团。

[0076] 作为所述疏水性基团，只要碳数为 3 以上，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如烷基（长链烷基链）等。此外，所述烷基（长链烷基链）可以具有取代基，并且可以具有直链结构或支链结构，但优选不具有取代基的直链烷基。

[0077] 作为所述烷基（长链烷基链）的碳数，只要为 3 以上，没有具体限制，可以根据目的适当选择，但优选为 3 ～ 16，更优选为 4 ～ 12。

[0078] 所述碳数不足 3 时，可能导电性粒子的表面容易氧化，超过 16 时，可能连接电阻值变高。另一方面，如果所述碳数在更优选的范围内，则可以得到良好的连接可靠性。

[0079] 作为所述含磷疏水性基团的具体实例，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如磷酸酯基等。

[0080] 是否向所述导电层导入含磷疏水性基团，可以经过 XPS 测定、TOF-SIMS 测定、TEM 截面观察、IR 测定等，通过在导电层表面磷原子和酯键中的任一个存在与否进行判断。

[0081] 所述导电层中的磷浓度越低，结晶性越高，因此，导电率提高，硬度提高，且导电性粒子的表面难以氧化。因此，所述导电层中的磷浓度低时，在经由导电性粒子的电路部件之间的连接中，可以得到高的连接可靠性。但是，所述导电层中的磷浓度低时，容易离子化，耐湿性降低。

[0082] 因此，向所述导电层的表面导入含磷疏水性基团，将导电层中的磷浓度维持在低水平，且仅提高导电层的表面的磷浓度（使磷局部分布于导电层的表面），由此，导电层不会劣化（导电层的硬度降低）和氧化，另外，可以进一步防止导电性粒子的表面氧化，而且，可以提高导电性粒子的耐腐蚀性（耐湿性）。

[0083] 作为用所述含磷化合物进行疏水化处理前的导电层中的磷浓度，没有具体限制，可以根据目的适当选择，但优选为 10 质量％以下，更优选为 2.5 质量％～ 7.0 质量％。

[0084] 在此，所述导电层内也可以具有磷浓度梯度。例如，即使所述导电层的核心粒子侧的磷浓度为 15 质量％，只要所述导电层中的磷浓度在 10 质量％以下即可。

[0085] 用所述含磷化合物进行疏水化处理前的导电层中的磷浓度为 10 质量％以下时，

导电层的导电率及硬度提高，即使对于有氧化膜的电极（配线），连接可靠性也长期优异。另一方面，如果用所述含磷化合物进行疏水化处理前的导电层中的磷浓度高于 10 质量%，则延展性增加，由此，有时对于有氧化膜的电极（配线）不能得到低的连接电阻。另一方面，如果用所述含磷化合物进行疏水化处理前的导电层中的磷浓度在更优选的范围内，则在得到良好的连接可靠性这一点以及导电性粒子的保存稳定性可以提高这一点上是有利的。

[0086] 作为用所述含磷化合物进行疏水化处理而得到的导电层表面（用后述的含磷化合物进行疏水化处理而得到的导电层表面）的磷浓度，没有具体限制，可以根据目的适当选择，但优选为 0.5 质量%～ 10 质量%，更优选为 1 质量%～ 8 质量%。

[0087] 所述导电层表面的磷浓度不足 0.5 质量%时，可能导电层的结晶性过高，超过 10 质量%时，可能导电层容易氧化。另一方面，如果所述导电层表面的磷浓度在更优选的范围内，则在得到良好的连接可靠性这一点上是有利的。

[0088] 作为调整所述导电层中的磷浓度的方法，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如控制镀敷反应的 pH 的方法、控制镀敷液中的磷酸浓度的方法等。

[0089] 其中，控制镀敷反应的 pH 的方法在反应控制优异这一点上优选。此外，所述导电层中的磷浓度及所述导电层表面的磷浓度例如使用能量分散型 X 射线分析装置（堀场制作所制，商品名 FAEMAX-7000）进行测定。

[0090] 作为所述导电层的平均厚度，没有具体限制，可以根据目的适当选择，但优选为 20nm ～ 200nm，更优选为 50nm ～ 150nm。

[0091] 所述导电层的平均厚度不足 20nm 时，可能连接可靠性恶化，当超过 200nm 时，粒子之间因镀敷而容易凝集，可能容易成为巨大粒子。另一方面，所述导电层的平均厚度在更优选的范围内时，能够得到高的连接可靠性，另外，在进行形成导电层的镀敷工序时，能够避免镀敷粒子的凝集，防止形成 2 个～ 3 个镀敷连结粒子，能够防止短路。

[0092] 另外，所述核心粒子为镍粒子的导电性粒子相比所述核心粒子为树脂粒子的导电性粒子，作为所述导电层可以薄薄地形成镀镍层。

[0093] 此外，所述导电层的平均厚度是使用例如聚焦离子束加工观察装置（日立ハイテクノロジー社制，商品名 FB － 2100）对随机选择的 10 个导电性粒子的导电层厚度进行截面研磨，并使用透射电子显微镜（日立ハイテクノロジー社制，商品名 H － 9500）进行测定，将这些测定值进行算术平均所得的厚度。

[0094] 下面，使用图 2 及图 3 对本发明的导电性粒子进行说明。作为导电性粒子 10，可以列举具有镍粒子 12 和形成于镍粒子 12 表面的导电层 11 的导电性粒子（图 2），进一步具有突起 13 的导电性粒子（图 3）等。

[0095] （导电性粒子的制造方法）

[0096] 本发明的导电性粒子的制造方法至少包括疏水化处理工序。

[0097] 所述导电性粒子的制造方法是具有核心粒子和形成于该核心粒子表面的导电层的导电性粒子的制造方法。

[0098] 所述核心粒子由树脂和金属中的至少一种形成。

[0099] 作为所述核心粒子，可以列举例如本发明的所述导电性粒子的说明中所示例的所述核心粒子等。

[0100] 作为所述导电层，可以列举例如本发明的所述导电性粒子的说明中所示例的所述

导电层等。

[0101] ＜疏水化处理工序＞

[0102] 所述疏水化处理工序是用含磷化合物对导电层的表面进行疏水化处理的工序。

[0103] －含磷化合物－

[0104] 作为所述含磷化合物，只要含有磷，没有具体限制，可以列举例如磷酸化合物等。

[0105] 作为所述磷酸化合物，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如末端具有羟基和烷基的表面活性剂等。

[0106] 例如，如图 1 所示，所述表面活性剂引起末端的羟基和镀镍粒子 100 的表面的羟基中的氢原子脱离的脱水缩合反应，在镀镍粒子 100 的表面导入烷基（长链烷基链）R，进行疏水化处理（赋予防水性）。

[0107] 作为所述烷基（长链烷基链）的碳数，没有具体限制，可以根据目的适当选择，但优选为 3 ～ 16，更优选为 4 ～ 12。

[0108] 所述碳数不足 3 时，可能导电性粒子的表面容易氧化，超过 16 时，可能连接电阻值提高。另一方面，如果所述碳数在更优选的范围内，则可得到良好的连接可靠性。

[0109] －疏水化处理－

[0110] 作为所述疏水化处理，只要是用含磷化合物处理导电层的表面的处理，没有具体限制，可以根据目的适当选择。

[0111] 本发明中，通过用含磷化合物对导电层的表面进行疏水化处理，可以将导电层中的磷浓度维持低水平，并且可以仅提高导电层的表面的磷浓度（磷局部分布于导电层的表面）。通过将导电层中的磷浓度维持低水平，导电层不会劣化（导电层的硬度降低）且不会氧化。通过仅提高导电层表面的磷浓度（使磷局部分布于导电层的表面），可以进一步防止导电性粒子的表面氧化。通过将含磷化合物中的疏水性基团导入导电性粒子的表面，可以提高耐腐蚀性。

[0112] 用所述磷酸化合物进行疏水化处理得到的导电层的表面中的磷酸酯化合物相对于全羟基的取代率，没有具体限制，可以根据目的适当选择。

[0113] （各向异性导电膜）

[0114] 本发明的各向异性导电膜至少包含本发明的导电性粒子和粘合剂树脂，包含固化剂、树脂、硅烷偶联剂，以及根据需要，其它成分。

[0115] ＜粘合剂树脂＞

[0116] 作为所述粘合剂树脂，只要含有环氧树脂和丙烯酸酯树脂中的至少一种，没有具体限制，可以根据目的适当选择，但优选为热固化性树脂、光固化性树脂等。此外，在所述粘合剂树脂为热塑性树脂的情况下，不能可靠地压入导电性粒子，连接可靠性恶化。

[0117] 作为所述粘合剂树脂的具体实例，可以列举环氧树脂、丙烯酸酯树脂等。

[0118] －环氧树脂－

[0119] 作为所述环氧树脂，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、酚醛型环氧树脂、它们的改性环氧树脂、脂环式环氧树脂等。它们可以单独一种使用，也可以两种以上合用。

[0120] －丙烯酸酯树脂－

[0121] 作为所述丙烯酸酯树脂，没有具体限制，可以根据目的适当选择，可以列举例如丙

烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸环氧酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、四亚甲基二醇四丙烯酸酯、2-羟基-1,3-二丙烯酰氧基丙烷、2,2-双[4-(丙烯酰氧基甲氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯基]丙烷、丙烯酸二环戊烯基酯、丙烯酸草兰酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯等。它们可以单独一种使用,也可以两种以上合用。

[0122] 另外,可以列举将所述丙烯酸酯设为甲基丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯,它们可以单独一种使用,也可以两种以上合用。

[0123] <固化剂>

[0124] 作为所述固化剂,没有具体限制,可以根据目的适当选择,可以列举例如通过加热而活化的潜在性固化剂、通过加热而产生游离自由基的潜在性固化剂等。

[0125] 作为通过所述加热而活化的潜在性固化剂,没有具体限制,可以根据目的适当选择,可以列举例如多胺、咪唑等阴离子类固化剂或锍盐等阳离子类固化剂等。

[0126] 作为通过所述加热而产生游离自由基的潜在性固化剂,没有具体限制,可以根据目的适当选择,可以列举例如有机过氧化物或偶氮化合物等。

[0127] <树脂>

[0128] 作为所述树脂,只要在常温(25℃)下为固态,没有具体限制,可以根据目的适当选择,可以列举例如苯氧基树脂、聚酯树脂和聚氨酯树脂等。作为所述聚酯树脂,没有具体限制,可以根据目的适当选择,可以是饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂中的任一种。

[0129] 所述作为常温下为固态的树脂的含量,没有具体限制,可以根据目的适当选择,但优选相对于各向异性导电膜为10质量%～80质量%。

[0130] 所述常温下为固态的树脂的含量相对于各向异性导电膜不足10质量%时,成膜性不足,在制成卷状的制品时,可能引起粘连现象,如果超过80质量%,可能膜的粘性降低,不能贴附于电路部件上。

[0131] <硅烷偶联剂>

[0132] 作为所述硅烷偶联剂,没有具体限制,可以根据目的适当选择,可以列举例如环氧类硅烷偶联剂、丙烯酸类硅烷偶联剂等,主要使用烷氧基硅烷衍生物。

[0133] (接合体)

[0134] 本发明的接合体具有第一电路部件、与所述第一电路部件相对的第二电路部件、设置于所述第一电路部件和所述第二电路部件间的本发明的各向异性导电膜,所述第一电路部件的电极和所述第二电路部件的电极经由导电性粒子连接。

[0135] -第一电路部件-

[0136] 作为所述第一电路部件,没有具体限制,可以根据目的适当选择,可以列举例如FPC基板、PWB基板等。其中,优选FPC基板。

[0137] -第二电路部件-

[0138] 作为所述第二电路部件,没有具体限制,可以根据目的适当选择,可以列举例如FPC基板、COF(chip on film)基板、TCP基板、PWB基板、IC基板、面板等。其中,优选PWB基板。

[0139] (连接方法)

[0140] 本发明的连接方法至少包括膜贴附工序、对准工序、连接工序，进一步包括根据需要适当选择的其它工序。

[0141] －膜贴附工序－

[0142] 所述膜贴附工序是在第一电路部件或第二电路部件上贴附本发明的各向异性导电膜的工序。

[0143] －对准工序－

[0144] 所述对准工序是将贴附有各向异性导电膜的第一电路部件或第二电路部件以及未贴附各向异性导电膜的其中一个电路部件以相对的端子（电极）彼此对向的方式进行定位的工序。

[0145] －连接工序－

[0146] 所述连接工序是将第一电路部件的电极和第二电路部件的电极经由导电性粒子连接的工序。

[0147] －其它工序－

[0148] 作为所述其它工序，没有具体限制，可以根据目的适当选择。

[0149] 实施例

[0150] 下面，对本发明的实施例进行说明，但本发明不受下述实施例任何限定。

[0151] （制造例 1）

[0152] ＜镀镍粒子 A 的制作＞

[0153] 将数均粒径为 3.8μm 的苯乙烯树脂粒子（积水化学工业社制，商品名：ミクロパール）投入硝酸铊水溶液中，边以加热到 60℃的状态进行搅拌，边以 30mL/ 分钟的速度添加已用氨水或硫酸调整到规定的 pH 的硫酸镍（アルドリッチ社制）、次磷酸钠（アルドリッチ社制）、柠檬酸钠（アルドリッチ社制）、硝酸铊（アルドリッチ社制）的混合溶液，由此进行镀镍处理。将该镀敷液进行过滤，将过滤物用纯水洗净后，利用 80℃的真空干燥机进行干燥，由此制作形成有导电层的磷浓度为 1.3 质量％、平均厚度为 101nm 的镀镍层的镀镍粒子 A。

[0154] ＜导电性粒子的评价＞

[0155] 此外，所述镀敷层的厚度测定，使用聚焦离子束加工观察装置（日立ハイテクノロジー社制，商品名 FB-2100）对所得到的导电性粒子进行截面研磨，并使用透射电子显微镜（日立ハイテクノロジー社制，商品名 H-9500）进行。结果显示在表 1 中。

[0156] （制造例 2）

[0157] ＜镀镍粒子 B 的制作＞

[0158] 除变更了制造例 1 的混合溶液中的硫酸镍、次磷酸钠、柠檬酸钠、硝酸铊的混合比之外，与制造例 1 同样地制作形成有导电层的磷浓度为 2.6 质量％、平均厚度为约 101nm 的镀镍层镀镍粒子 B。

[0159] （制造例 3）

[0160] ＜镀镍粒子 C 的制作＞

[0161] 除变更了制造例 1 的混合溶液中的硫酸镍、次磷酸钠、柠檬酸钠、硝酸铊的混合比之外，与制造例 1 同样地制作形成有导电层的磷浓度为 4.8 质量％、平均厚度为约 102nm 的镀镍层的镀镍粒子 C。

[0162] (制造例 4)

[0163] ＜镀镍粒子 D 的制作＞

[0164] 除变更了制造例 1 的混合溶液中的硫酸镍、次磷酸钠、柠檬酸钠、硝酸铊的混合比之外，与制造例 1 同样地制作形成有导电层的磷浓度为 6.9 质量％、平均厚度为约 100nm 的镀镍层的镀镍粒子 D。

[0165] (制造例 5)

[0166] ＜镀镍粒子 E 的制作＞

[0167] 除变更了制造例 1 的混合溶液中的硫酸镍、次磷酸钠、柠檬酸钠、硝酸铊的混合比之外，与制造例 1 同样地制作形成有导电层的磷浓度为 9.8 质量％、平均厚度为约 102nm 的镀镍层的镀镍粒子 E。

[0168] (制造例 6)

[0169] ＜镀镍金粒子 F 的制作＞

[0170] 将镀镍粒子 A 通过取代镀敷法在表面实施镀金，由此制作形成有导电层的磷浓度为 0 质量％、平均厚度为 81nm 的镀镍层和厚度为 20nm 的镀金层的镀镍金粒子 F。

[0171] (制造例 7)

[0172] ＜镀镍粒子 G 的制作＞

[0173] 除使用平均粒子径为 5.0μm 的镍粒子(日兴リカ社制，商品名ニッケルパウダ -123)代替制造例 1 中使用的苯乙烯树脂粒子之外，与制造例 1 同样地制作形成有导电层的磷浓度为 5.0 质量％、平均厚度为 101mm 的镀敷层的镀金 - 镍粒子 G。

[0174] (实施例 1 ～ 7)

[0175] ＜防水处理粒子(疏水化处理粒子) A ～ G 的制作＞

[0176] 将磷酸酯类表面活性剂(フォスファノール GF － 199，东邦化学工业(株) 制) 利用完全中和其酸成分的量的氢氧化钾中和，制作 10 质量％的表面活性剂水溶液。将该制作的 10 质量％的表面活性剂水溶液 2.5g、作为溶剂的水 50g、镀镍粒子 A ～ E、G 及镀金 - 镍粒子 F 中的任一种粒子 50g 加入聚丙烯(PP) 容器中进行搅拌，之后进行干燥，制作实施了防水性处理(疏水化处理) 的粒子(防水处理粒子(疏水化处理粒子) A ～ G)。

[0177] (实施例 8)

[0178] ＜防水处理粒子(疏水化处理粒子) H 的制作＞

[0179] 除了使用磷酸酯表面活性剂(フォスファノール SM － 172，东邦化学工业(株)制) 代替实施例 3 中使用的磷酸酯表面活性剂(フォスファノール GF － 199，东邦化学工业(株)制)之外，与实施例 3 同样地制作形成有防水处理(疏水化处理)前的导电层的磷浓度为 4.8 质量％、平均厚度为 102mm 的镀敷层的防水处理粒子(疏水化处理粒子) H。

[0180] ＜粒子的电传导度测定＞

[0181] 对于制作的防水处理粒子(疏水化处理粒子)A ～ H，利用下述测定方法进行电传导度的测定。

[0182] －电传导度的测定方法－

[0183] 使用在 60℃的纯水中进行了清洗及干燥的聚丙烯(PP) 容器，相对于 0.4g 导电性粒子加入 200mL 的超纯水，以 100℃ 10 小时进行提取。之后冷却 1 小时，用滤纸进行过滤，利用电传导度测定器(东亚 DKK 制，商品名 :CM － 31P) 对由此得到的提取液进行电传导度

的测定。表 2 表示结果。

[0184] ＜导电性粒子的评价＞

[0185] 所述磷浓度测定使用所述能量分散型 X 射线分析装置(堀场制作所制,商品名 FAEMAX － 7000)进行。表 1 表示结果。

[0186] ＜接合材料 1 ～ 8 的制作＞

[0187] 在下述组成的粘接剂中以粒子密度为 10,000 个 /mm^2的方式分散防水处理粒子(疏水化处理粒子)A ～ H 中的任一种粒子,将这样的粘接剂涂布于进行了硅处理的剥离 PET 膜上且使其干燥,由此得到厚度 20 μm 的接合材料 1 ～ 8。

[0188] －粘接剂的组成－

[0189] 苯氧基树脂(巴工业社制,商品名 :PKHC)

[0190] 50 质量份

[0191] 自由基聚合性树脂(ダイセル・サイテック社制,商品名 :EB － 600)

[0192] 45 质量份

[0193] 硅烷偶联剂(信越シリコーン社制,商品名 :KBM － 503)

[0194] 2 质量份

[0195] 疎水性二氧化硅(EVONIK 社制,AEROSIL972)

[0196] 3 质量份

[0197] 反应引发剂(日本油脂社制,商品名 :パーヘキサ C)

[0198] 3 质量份

[0199] ＜接合体 1 ～ 8 的制作＞

[0200] 使用所得到的接合材料 1 ～ 8 (制作成 20 μm 厚度的各向异性导电膜),进行评价用 COF (50 μm 间距(Line / Space ＝ 1 / 1)、Cu8 μm 厚 - 镀 Sn、38 μm 厚 -S' perflex 基材)和评价用 IZO 涂层玻璃(全表面 IZO 涂层玻璃,基材厚度 0.7mm)的连接。首先,将切成 1.5mm 宽度的接合材料 1 ～ 8 (制作成 20 μm 厚度的各向异性导电膜)贴附于评价用 IZO 涂层玻璃,在其上定位评价用 COF 并预固定后,以 190℃ -4MPa-10 秒的压装条件使用作为缓冲材料的 100 μm 厚度的特氟纶(注册商标)及 1.5mm 宽度的加热工具进行压装,制作接合体 1 ～ 8。

[0201] ＜接合体 1 ～ 8 的连接电阻测定＞

[0202] 对于所制作的接合体 1 ～ 8,使用数字万能表(商品名 :数字万能表 7555,横河电机社制)利用 4 端子法,在初期和可靠性试验(温度 85℃,湿度 85％下处理 500 小时)后测定流过 1mA 电流时的连接电阻(Ω)。表 2 表示结果。

[0203] ＜保存稳定性试验＞

[0204] 对于所制作的防水处理粒子(疏水化处理粒子)A ～ H,在 30℃ /60％环境烘箱中投入 48 小时,进行老化后,制作接合材料 1 ～ 8,进而制作接合体 1 ～ 8,测定所制作的接合体 1 ～ 8 的连接电阻。表 2 表示结果。

[0205] ＜腐蚀评价试样的制作＞

[0206] 作为评价基材,用连接材料覆盖评价用梳齿图案玻璃(Line/Space ＝ 25/13, ITO 配线),以 190℃ -4MPa-10 秒的压装条件使用作为缓冲材料的 100 μm 厚度的特氟龙(注册商标)及 1.5mm 宽度的加热工具进行压装,制作腐蚀评价试样。

[0207] ＜腐蚀评价试样的制作＞

[0208] 将制作的腐蚀评价试样暴露于 60℃ 95％湿度的环境中，施加 50 小时 15V 的直流电压，确认 ITO 配线有无发生腐蚀。表 2 表示评价结果。

[0209] （比较例 1 ～ 2、4）

[0210] 除了使用镀镍粒子 A、G 及镀金－镍粒子 F 代替实施例 1 ～ 8 中使用的防水处理粒子（疏水化处理粒子）A ～ H 中的任一种粒子之外，与实施例 1 ～ 8 同样地制得接合材料 9、10 及 12 及接合体 9、10 及 12，并且进行了粒子的电传导度测定、粒子的硬度测定、接合体的连接电阻测定、保存稳定性试验、腐蚀评价试样制作以及腐蚀评价。表 1 及表 2 表示结果。

[0211] （比较例 3）

[0212] 除了使用硅烷偶联剂（商品名 :A-187，モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社制）代替实施例 3 中使用的磷酸酯表面活性剂（フォスファノール GF-199，东邦化学工业（株）制）之外，与实施例 3 同样地制作形成有导电层的磷浓度为 4.8 质量％、平均厚度为 102mm 的镀敷层的硅烷耦联处理粒子 C，得到接合材料 11 及接合体 11，并且进行了粒子的电传导度测定、粒子的硬度测定、接合体的连接电阻测定、保存稳定性试验、腐蚀评价试样制作以及腐蚀评价。表 1 及表 2 表示结果。

[0213] ［表 1］

[0214]

	导电性粒子	核心粒子	导电层（镀敷层）	导电层的厚度（nm）	疏水化处理前导电层的磷浓度（质量%）	疏水化处理
实施例1	防水处理粒子 A	苯乙烯树脂粒子	Ni	101	1.3	○
实施例2	防水处理粒子 B	苯乙烯树脂粒子	Ni	101	2.6	○
实施例3	防水处理粒子 C	苯乙烯树脂粒子	Ni	102	4.8	○
实施例4	防水处理粒子 D	苯乙烯树脂粒子	Ni	100	6.9	○
实施例5	防水处理粒子 E	苯乙烯树脂粒子	Ni	102	9.8	○
实施例6	防水处理粒子 F	苯乙烯树脂粒子	Ni/金	20	—	○
实施例7	防水处理粒子 G	Ni 粒子	Ni	101	5.0	○

[0215]

实施例8	防水处理粒子 H	苯乙烯树脂粒子	Ni	102	4.8	○
比较例1	镀金-镍粒子 F	苯乙烯树脂粒子	Ni/金	20	—	×
比较例2	镀 Ni 粒子 A	苯乙烯树脂粒子	Ni	101	1.3	×
比较例3	硅烷耦联剂处理粒子 C	苯乙烯树脂粒子	Ni	102	4.8	○（硅烷偶联剂处理）
比较例4	镀 Ni 粒子 G	Ni 粒子	Ni	101	5.0	×

[0216] [表 2]

[0217]

	电传导度（μS/cm）	导通电阻初期（Ω）			导通电阻 85℃85%RH、500hr后			保存稳定性（30℃60%RH、48hr后）（Ω）	腐蚀评价（腐蚀产生数／N=5）	综合评价
		Max	Min	Ave	Max	Min	Ave			
实施例1	18	2.7	1.7	2.1	3.6	2.2	2.6	2.2	1/5	○
实施例2	11	2.9	1.7	2.1	4.0	2.3	2.8	2.4	0/5	◎
实施例3	11	3.3	1.8	2.3	4.0	2.3	2.9	2.4	0/5	◎
实施例4	10	3.6	1.8	2.5	4.2	2.5	3.2	2.5	0/5	◎
实施例5	9	5.0	2.5	3.8	6.3	3.9	4.9	3.6	0/5	○
实施例6	14	10.6	4.7	6.8	19.5	7.9	10.2	6.9	0/5	△
实施例7	14	2.3	1.6	1.9	6.0	3.5	4.3	2.4	0/5	○
实施例8	15	3.6	2.0	2.6	5.7	2.9	3.5	3.0	0/5	○
比较例1	22	10.1	4.5	6.6	20.5	8.2	10.7	7.1	1/5	×
比较例2	44	3.5	1.8	2.5	9.8	4.7	6.8	5.1	4/5	×
比较例3	30	3.8	2.2	2.7	7.5	4.2	5.4	4.3	3/5	×
比较例4	32	4.6	2.3	3.2	12.2	6.9	8.5	6.5	3/5	×

[0218] 根据表 1 及表 2 可知，在使用镀敷层表面用含磷化合物进行了疏水化处理的导电性粒子的实施例 1 ～ 8 中，相比使用镀敷层表面未进行疏水化处理的导电性粒子的比较例 1 ～ 4，在电传导度、导通电阻（初期及可靠性试验后）、保存稳定性、腐蚀评价方面得到良好的结果。

[0219] 另外，根据表 1 及表 2 可知，使用了疏水化处理前导电层中的磷浓度为 2.6 质量％～ 6.9 质量％的导电性粒子的实施例 2 ～ 4，相比实施例 1 及 5 ～ 7，在电传导度、导通电阻（初期及可靠性试验后）、保存稳定性、腐蚀评价方面得到良好的结果。

[0220] 产业上的可利用性

[0221] 本发明的导电性粒子适合用于液晶显示器和带载封装（Tape Carrier Package：TCP）的连接、柔性电路基板（Flexible Printed Circuit：FPC）和 TCP 的连接或者 FPC 和印刷配线板（Printed Wiring Board：PWB）的连接之类的电路部件彼此之间的连接。

[0222] 符号说明

[0223] 10 导电性粒子

[0224] 11 导电层

[0225] 12 镍粒子

[0226] 13 突起

[0227] 100 镀镍粒子

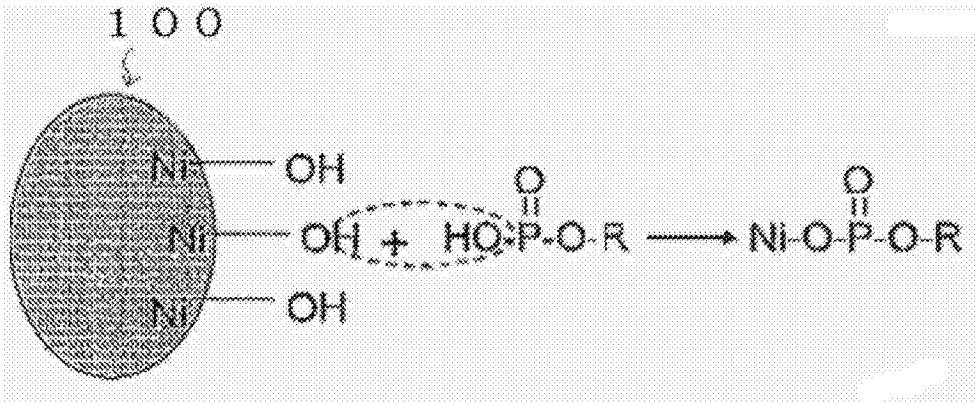


图 1

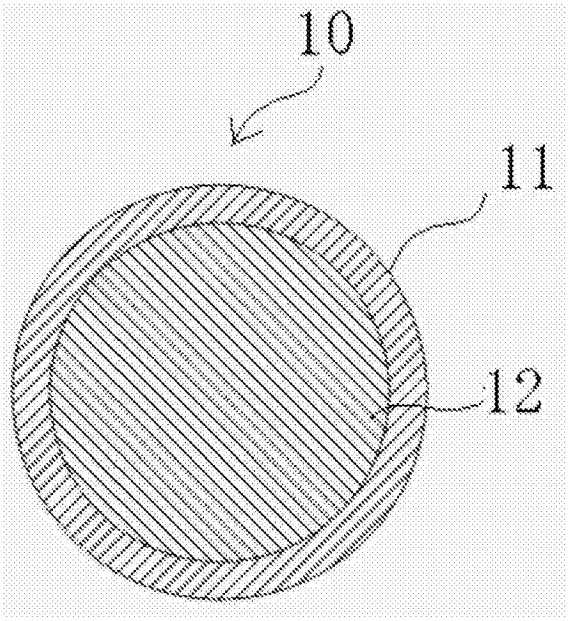


图 2

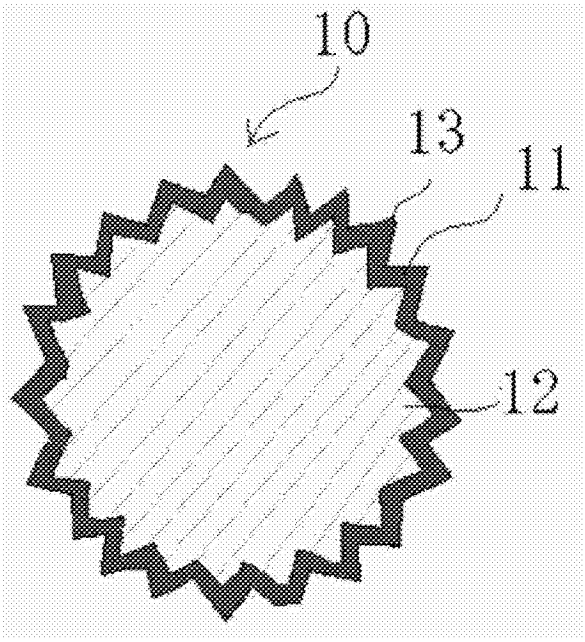


图 3