



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101006525 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 21

(21) 申请号 200580027631. 1

(22) 申请日 2005. 08. 19

(30) 优先权数据

241572/2004 2004. 08. 20 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 02. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/015130 2005. 08. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02006/019154 JA 2006. 02. 23

(73) 专利权人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 石田浩也

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元 赵仁临

(51) Int. Cl.

H01B 5/00 (2006. 01)

H01B 5/16 (2006. 01)

H01B 1/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2003-234020 A, 2003. 08. 22, 说明书第 1-3、8-10、21-29 段.

US 2002/0014615 A1, 2002. 02. 07, 全文.

CN 1470588 A, 2004. 01. 28, 全文.

审查员 邓学欣

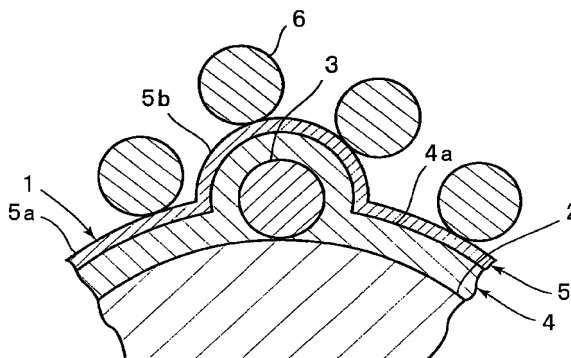
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

导电性微粒和各向异性导电材料

(57) 摘要

本发明提供一种导电性微粒以及使用该导电性微粒的各向异性导电材料,所述导电性微粒抑制了伴随着电极的细距化而产生由导电性微粒引起发生漏电流,连接电阻值低,并且导电可靠性优异。导电性微粒的基体材料表面被导电性膜包覆,上述导电性膜在表面具有隆起的突起,隆起的突起的平均高度为 50nm 以上,隆起的突起部分以与导电性膜不同的导电性物质作为芯物质,并且,在导电性微粒的外周设置了绝缘性包覆层或绝缘性微粒,优选绝缘性包覆层的厚度为 0.2nm 以上,优选的导电性微粒的绝缘性微粒的平均粒径为 30nm 以上至突起的平均高度,上述各向异性导电材料是导电性微粒分散在树脂粘合剂中而形成的。



1. 一种导电性微粒,该导电性微粒的基体材料微粒的表面被导电性膜包覆,上述导电性膜在表面具有隆起的突起,其中,

隆起的突起的平均高度为 50nm 以上,隆起的突起部分以与导电性膜不同的导电性物质作为芯物质,并且,

在导电性微粒的外周设置了绝缘性包覆层或绝缘性微粒,

存在于基体材料微粒表面的 80% 以上的导电性芯物质与基体材料微粒接触或者存在于距离基体材料微粒 5nm 以内的距离内。

2. 权利要求 1 所述的导电性微粒,其中,在导电性微粒的外周设置上述绝缘性包覆层,该绝缘性包覆层的厚度为 0.2nm 以上。

3. 权利要求 1 所述的导电性微粒,其中,在导电性微粒的外周设置上述绝缘性微粒,该绝缘性微粒的平均粒径为 30nm 以上至突起的平均高度。

4. 权利要求 1~3 中任何一项所述的导电性微粒,其中,导电性的上述芯物质为块状或粒子状,上述导电性膜为镀覆膜,并且在镀覆膜的表面具有隆起的突起。

5. 权利要求 1~3 中任何一项所述的导电性微粒,其中,导电性的上述芯物质包含一种以上的金属。

6. 权利要求 4 所述的导电性微粒,其中,导电性的上述芯物质包含一种以上的金属。

7. 权利要求 1~3 中任何一项所述的导电性微粒,其中,形成了最外表面含有金的导电性膜作为上述导电性膜。

8. 权利要求 4 所述的导电性微粒,其中,形成了最外表面含有金的导电性膜作为上述导电性膜。

9. 权利要求 5 所述的导电性微粒,其中,形成了最外表面含有金的导电性膜作为上述导电性膜。

10. 权利要求 6 所述的导电性微粒,其中,形成了最外表面含有金的导电性膜作为上述导电性膜。

11. 一种各向异性导电材料,其是在树脂粘合剂中分散权利要求 1~10 中任何一项所述的导电性微粒而形成的。

导电性微粒和各向异性导电材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电性微粒、以及使用该导电性微粒的各向异性导电材料,所述导电性微粒的连接电阻低、粒子的导电性能的不均小,并且导电可靠性优异。

背景技术

[0002] 导电性微粒通过与粘合剂树脂或粘合接着剂等混合、混炼,制成例如各向异性导电糊、各向异性导电油墨、各向异性导电粘合接着剂、各向异性导电膜、各向异性导电片等各向异性导电材料而被广泛使用。

[0003] 例如,在液晶显示器、个人电脑、手机等电子仪器中,为了将基板彼此进行电连接、或者将半导体元件等小型部件与基板进行电连接,这些各向异性导电材料夹入到相对方向的基板或电极端子之间使用。

[0004] 作为上述各向异性导电材料中使用的导电性微粒,以往使用在粒径均匀且具有适度强度的树脂微粒等非导电性微粒的表面形成了金属镀层作为导电性膜的导电性微粒。可是,伴随着近年的电子仪器的飞速的进步和发展,要求进一步降低作为各向异性导电材料使用的导电性微粒的连接电阻。

[0005] 为了降低上述导电性微粒的连接电阻,报道了将在表面具有突起的导电性微粒作为导电性微粒(例如,参照专利文献1)。另外,报道了在表面具有突起,并且在粒子的外周设置了绝缘层的导电性微粒(例如,参照专利文献2)。

[0006] 在专利文献1中,公开了一种导电性微粒,其在树脂微粒的表面进行非电解金属镀覆时,利用镀覆反应时的异常析出现象在金属镀覆表面形成微小突起。因此,由于是与电极几乎同等硬度的突起,破坏电极的危险小。可是,由于以异常析出法形成的突起是根据镀覆条件来形成突起,因此,要想获得例如突破各向异性导电膜的粘合剂树脂程度的粘合性好的突起,在密度或大小上有限制,难以充分确保导通性。

[0007] 因此,为了确保高的连接可靠性,有必要增加各向异性导电材料中的导电性微粒的配合量。可是,增加该配合量时,在具有微细布线的基板等中,引起相邻的导电性微粒彼此之间在横向的导通等,存在在相邻的电极间产生短路这样的问题。特别是,伴随着近年来的电极的细距化,由导电性微粒引起的漏电流成为问题。

[0008] 另外,在专利文献2中,公开了一种导电性二氧化硅类粒子、以及在其外周设置了绝缘层的导电性微粒,所述导电性二氧化硅类粒子是在母体粒子的整个面上具有突起物的二氧化硅类粒子,并且在母体粒子和突起物的硬度不同的二氧化硅类粒子上形成导电性包覆层。可是,由于母体粒子或突起物中使用的二氧化硅粒子硬,在作为各向异性导电膜等各向异性导电材料使用时,有可能由于压合时因压力而破坏电极。

[0009] 专利文献1:特开2000-243132号公报

[0010] 专利文献2:特开2004-35293号公报

发明内容

[0011] 鉴于上述实际情况,本发明的目的在于,提供一种导电性微粒,该导电性微粒抑制了伴随着电极的细距化而产生由导电性微粒引起的漏电流,连接电阻值低,并且导电可靠性优异。另外,还提供一种各向异性导电材料,该导电材料使用了上述导电性微粒,抑制了漏电流的产生,连接电阻值低,并且导电可靠性优异。

[0012] 为了实现上述目的,按照本发明大的方面,提供一种导电性微粒,该导电性微粒的基体材料微粒表面被导电性膜包覆,上述导电性膜在表面具有隆起的突起,其中,隆起的突起的平均高度为 50nm 以上,隆起的突起部分以与导电性膜不同的导电性物质作为芯物质,并且,在导电性微粒的外周设置了绝缘性包覆层或绝缘性微粒。

[0013] 另外,在本发明的某一特定的方面中,在导电性微粒的外周设置上述绝缘性包覆层,并且绝缘性包覆层的厚度为 0.2nm 以上。

[0014] 另外,在本发明的另一个特定的方面中,在导电性微粒的外周设置上述绝缘性微粒,并且绝缘性微粒的平均粒径为 30nm 以上至突起的平均高度。

[0015] 另外,在本发明的再一个特定的方面中,导电性的上述芯物质为块状或粒子状,上述导电性膜具有镀覆膜,并且在镀覆膜的表面具有隆起的上述突起。

[0016] 另外,在本发明的再一个特定的方面中,存在于基体材料微粒表面上的 80% 以上的导电性的上述芯物质与基体材料微粒接触或者存在于距离基体材料微粒 5nm 以内的距离内。

[0017] 另外,在本发明的再一个特定的方面中,导电性的上述芯物质包含一种以上的金属。

[0018] 另外,在本发明的再一个特定的方面中,形成了最外表面包含金的导电性膜作为上述导电性膜。

[0019] 另外,在本发明的另一个特定的方面中,提供一种各向异性导电材料,其是在树脂粘合剂中分散本发明的导电性微粒而形成的。

[0020] 以下,详细地说明本发明。

[0021] 本发明的导电性微粒的基体材料微粒表面被导电性膜包覆,并且上述导电性膜在表面具有隆起的突起。

[0022] 作为构成上述导电性膜的金属,没有特别限定,可以举出,例如,金、银、铜、铂、锌、铁、铅、锡、铝、钴、钨、镍、铬、钛、锑、铋、锕、镉等金属;锡-铅合金、锡-铜合金、锡-银合金、锡-铅-银合金等由 2 种以上金属构成的合金等。其中,优选镍、铜、银、金等。

[0023] 形成上述导电性膜的方法,没有特别限定,可以举出,例如,非电解镀覆、电镀、溅射等方法。基体材料微粒为树脂微粒等非导电性微粒时,优选使用通过非电解镀覆形成的方法,其中,更加优选使用非电解镀镍。另外,在构成导电性膜的金属中,还可以含有作为非金属成分的磷成分。再有,导电性膜为镀覆膜时,通常在镀覆液中含有磷成分。另外,在构成导电性膜的金属中,也可以含有其他的非金属成分。例如,还可以含有硼成分等。

[0024] 上述导电性膜的膜厚度优选为 10 ~ 500nm。低于 10nm 时,有时难以得到期望的导电性,超过 500nm 时,由于基体材料微粒和导电性膜的热膨胀率之差,该导电性膜有时变得容易剥离。

[0025] 本发明的导电性微粒中的隆起的突起的平均高度为 50nm 以上,隆起的突起部分以与导电性膜不同的导电性物质作为芯物质。

[0026] 即,本发明中的突起由上述芯物质和上述导电性膜构成,在导电性膜的表面呈现出隆起的突起。

[0027] 本发明中的突起以与上述导电性膜不同的导电性物质作为芯物质,构成上述导电性膜的金属和构成芯物质的导电性物质为不同的物质。另外,即使构成芯物质的导电性物质与导电性膜为相同的金属时,只要不含其含有的磷成分等添加剂成分或者含有不同种类的添加剂成分,则亦为不同的物质。另外,为与导电性膜不同的金属时,当然也是不同的物质。

[0028] 作为构成上述芯物质的导电性物质,可以举出,例如,金属、金属氧化物、石墨等导电性非金属、聚乙炔等导电性聚合物等。其中,优选金属。另外,可以是金属,也可以是合金,因此,本发明中的导电性芯物质优选含有 1 种以上的金属。

[0029] 作为上述金属,可以是与构成上述导电性膜的金属同样的金属,也可以是不同的金属,可以举出,例如,金、银、铜、铂、锌、铁、铅、锡、铝、钴、钨、镍、铬、钛、锑、铋、锆、镉等金属;锡-铅合金、锡-铜合金、锡-银合金、锡-铅-银合金等由 2 种以上金属构成的合金等。其中,优选镍、铜、银、金等。

[0030] 作为上述芯物质的硬度,没有特别限定,但优选具有突破形成在电极表面的绝缘膜而破坏电极程度的适度的硬度。

[0031] 本发明中的隆起的突起的平均高度必须为 50nm 以上。

[0032] 由于突起部分的平均高度为 50nm 以上,因此,在使用本发明的导电性微粒作为各向异性导电材料进行连接时,突起变得容易排除粘合剂树脂等,或者变得容易突破形成在电极表面的绝缘膜,从而可以得到良好的连接稳定性。在本发明中,可以制成能够用镀覆反应时的异常析出法形成但很困难的 50nm 以上平均高度的突起。

[0033] 另外,突起部分的平均高度优选为导电性微粒的平均粒径的 0.5 ~ 25%,更加优选 1.5 ~ 25%,进一步优选 10 ~ 17%。

[0034] 上述突起部分的平均高度依赖于芯物质的粒径和导电性膜,但低于导电性微粒的平均粒径的 0.5% 时,难以获得突起的效果,超过 25% 时,深深地嵌入到电极中,有可能损坏电极。

[0035] 另外,突起部分的平均高度通过后述的采用电子显微镜的测定方法求得。

[0036] 本发明的导电性微粒在导电性微粒的外周面上设置了绝缘性包覆层或绝缘性微粒。

[0037] 即,本发明的导电性微粒在表面具有隆起的突起的导电性膜上设置了绝缘性包覆层或绝缘性微粒,由此,在使用导电性微粒作为各向异性导电材料进行连接时,绝缘性包覆层或绝缘性微粒抑制相邻的粒子间的漏电流的产生,突起帮助排除粘合剂树脂等,与电极良好地连接,连接电阻值低,可以得到导电可靠性优异的导电性微粒。

[0038] 另外,绝缘性微粒包覆为层状的层是由绝缘性微粒包覆的绝缘性包覆层,也称为绝缘性包覆层。

[0039] 作为上述绝缘性包覆层或绝缘性微粒的材质,只要是具有绝缘性的物质即可,没有特别限定,例如,优选使用具有绝缘性的树脂。

[0040] 作为上述具有绝缘性的树脂,可以举出,例如,环氧树脂、聚烯烃树脂、丙烯酸树脂、苯乙烯树脂等。

[0041] 本发明的导电性微粒在导电性微粒的外周设置了绝缘性包覆层时,绝缘性包覆层的厚度优选 0.2nm 以上。

[0042] 上述绝缘性包覆层的厚度低于 0.2nm 时,保持绝缘性并抑制相邻粒子间的漏电流的产生的效果变小。另外,为了保持导电性微粒粒径的均匀性,绝缘性包覆层的厚度的上限优选基体材料微粒的平均粒径的 10% 以下。

[0043] 本发明的导电性微粒在导电性微粒的外周设置了绝缘性包覆层时,绝缘性微粒的平均粒径优选 30nm 以上至突起的平均高度。

[0044] 上述绝缘性微粒的平均粒径低于 30nm 时,保持绝缘性并抑制相邻粒子间的漏电流的产生的效果变小。另外,绝缘性微粒的平均粒径超过突起的平均高度时,突起帮助排除粘合剂树脂等,使之与电极良好地连接的效果变小。

[0045] 本发明中的突起的形状没有特别限定,但由于导电性膜包裹芯物质来进行包覆,因此,取决于上述芯物质的形状。

[0046] 上述芯物质的形状没有特别的限定,但优选块状或粒子状。

[0047] 作为形状为块状的形状,可以举出,例如,粒子状的块、多个微小粒子凝聚而得到的凝聚块、不定形的块等。

[0048] 作为形状为粒子状的形状,可以举出,例如,球状、圆盘状、柱状、板状、针状、立方体、长方体等。

[0049] 因此,本发明的导电性微粒优选导电性芯物质为块状或粒子状,导电性膜为镀膜,并且在镀膜的表面具有隆起的突起。

[0050] 本发明中的突起与基体材料微粒的粘合性取决于芯物质的粒径和导电性膜,用较厚的导电性膜包覆的芯物质的突起不易脱落,是良好的。

[0051] 将芯物质的最长的外径作为 X,将导电性膜的膜厚度作为 Y 时, X/Y 比优选为 0.5 ~ 5。优选落入到该 X/Y 比的范围地选择芯物质的大小和导电性膜的膜厚度。

[0052] 由于本发明中的突起的存在密度对本发明的导电性微粒的性能的影响很大,因此是重要的。

[0053] 突起的存在密度用每 1 个导电性微粒的突起数表示时,优选为 3 以上。突起的存在密度为 3 以上时,在使用本发明的导电性微粒作为各向异性导电材料进行连接时,导电性微粒面向任何一个方向,突起都可以与电极接触,而成为良好的连接状态。

[0054] 突起的存在密度的控制,例如,只要改变添加的芯物质的量相对于基体材料微粒的表面积,就可以容易地进行。

[0055] 以下,更加详细地说明本发明。

[0056] (基体材料微粒)

[0057] 作为本发明中的基体材料微粒,只要是具有适度的弹性模量、弹性变形性以及复原性即可,可以是无机材料也可以是有机材料,没有特别限定,但优选包含树脂的树脂微粒。

[0058] 作为上述树脂微粒,没有特别限定,可以举出,例如,包含聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚四氟乙烯、聚异丁烯、聚丁二烯等聚烯烃;聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯等丙烯酸树脂;丙烯酸酯和二乙烯基苯的共聚树脂、聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯、聚砜、聚碳酸酯、聚酰胺、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、苯并鸟粪胺甲醛树脂、尿素甲

醛树脂等的树脂微粒。这些树脂微粒可以单独使用,也可以同时使用 2 种以上。

[0059] 上述基体材料微粒的平均粒径优选 $1 \sim 20 \mu\text{m}$, 更加优选 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。平均粒径低于 $1 \mu\text{m}$ 时,例如,在进行非电解镀覆时,容易凝聚,有时难以成为单粒子,超过 $20 \mu\text{m}$ 时,有时超过作为各向异性导电材料而在基板电极间等使用的范围。

[0060] (突起形成方法)

[0061] 作为在本发明的导电性膜的表面形成隆起的突起的方法,没有特别限定,可以举出,例如,使芯物质附着在基体材料微粒的表面,并通过后述的非电解镀覆包覆导电性膜的方法;通过非电解镀覆将基体材料微粒的表面包覆导电性膜后,附着芯物质,再通过非电解镀覆包覆导电性膜的方法;在上述方法中,通过溅射来代替非电解镀覆包覆导电性膜的方法等。

[0062] 作为上述的在基体材料微粒的表面附着芯物质的方法,可以举出,例如,在基体材料微粒的分散液中添加作为芯物质的导电性物质,并通过例如范德瓦耳斯力使芯物质集聚并附着在基体材料微粒的表面上的方法;在放入了基体材料微粒的容器中添加作为芯物质的导电性物质,并通过容器的旋转产生的机械作用使芯物质附着在基体材料微粒的表面上的方法等。其中,从容易控制附着的芯物质的量的观点看,优选使用使芯物质集聚并附着在分散液中的基体材料微粒的表面上的方法。

[0063] 作为使芯物质集聚并附着在分散液中的基体材料微粒的表面上的方法,更加具体地,优选使用相对于基体材料微粒的平均粒径为 $0.5 \sim 25\%$ 的粒径的芯物质。更加优选 $1.5 \sim 15\%$ 。另外,考虑芯物质对分散介质的分散性时,优选芯物质的比重尽可能小的。另外,为了不使基体材料微粒和芯物质的表面电荷发生显著变化,优选使用无离子水作为分散介质。

[0064] 本发明的导电性微粒优选存在于基体材料微粒表面的 80% 以上的导电性芯物质与基体材料微粒接触或者存在于距离基体材料微粒 5nm 以内的距离内。

[0065] 通过使导电性芯物质存在于邻近基体材料微粒的位置,芯物质确实地被例如镀膜包覆,从而可以得到对隆起的突起的基体材料微粒的粘合性优异的导电性微粒。另外,通过使芯物质存在于邻近基体材料微粒的位置,可以使基体材料微粒的表面上的突起整齐。另外,容易使芯物质的大小整齐,并容易获得隆起的突起的高度在基体材料微粒的表面上整齐的导电性微粒。因此,在使用上述导电性微粒作为各向异性导电材料进行电极间连接时,导电性微粒的导电性能的不均变小,得到导电可靠性优异的效果。

[0066] (金层)

[0067] 本发明的导电性微粒优选形成最外表面为金层的导电性膜。

[0068] 通过将导电性膜的最外表面制成金层,可以谋求连接电阻值的减小化或表面的稳定化。

[0069] 另外,本发明中的导电性膜的整体由金构成时,即使不重新形成金层,也可以谋求上述的连接电阻值的减小化或表面的稳定化。

[0070] 将最外表面制成金层时,可以是本发明的隆起的突起部分的最外表面由金层构成,也可以是突起部分整体由金层构成。

[0071] 上述金层可以通过非电解镀覆、交换镀覆(置换めつき)、电镀、溅射等公知的方法形成。

[0072] 上述金层的膜厚度,没有特别限定,但优选 1 ~ 100nm,更加优选 1 ~ 50nm。低于 1nm 时,例如,有时难以防止打底镍层的氧化,并且有时连接电阻值变高。超过 100nm 时,例如,在交换镀覆时,侵蚀打底镍层,有时使基体材料微粒和打底镍层的密合变差。

[0073] 在图 1 中,模式地用局部剖切正面剖面图示出本发明的一个实施方式涉及的导电性微粒的具有隆起的突起的部分。

[0074] 如图 1 所示,在导电性微粒 1 的基体材料微粒 2 的表面附着了粒子状的芯物质 3。基体材料微粒 2 和芯物质 3 被镀覆膜 4 包覆。镀覆膜 4 的表面 4a 被金层 5 包覆。在最外侧表面的金层 5 的表面 5a 上,金层 5 具有由芯物质 3 隆起的突起 5b。另外,在导电性微粒 1 的外周面附着了许多绝缘性微粒 6。

[0075] (非电解镀覆)

[0076] 本发明中的导电性膜的形成可以通过例如非电解镀镍法形成。作为进行上述非电解镀镍的方法,可以举出,例如,按照规定的方法制成以次磷酸钠作为还原剂而构成的非电解镀镍液溶液并加温时,浸渍赋予了催化剂的基体材料微粒,用包含 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+$ 的还原反应使镍层析出的方法等。

[0077] 作为上述进行催化剂赋予的方法,可以举出,例如,对包含树脂的基体材料微粒进行包含碱脱脂、酸中和、在二氯化锡 (SnCl_2) 溶液中的光敏处理、在二氯化钯 (PdCl_2) 溶液中的活性化处理 (アクチベィチング) 的非电解镀覆前处理工序的方法等。另外,所谓光敏处理,是使 Sn^{2+} 离子吸附在绝缘物质的表面的工序,所谓活性化处理,是在绝缘物质表面引起 $\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}^0$ 的反应,使钯成为非电解镀覆的催化剂核的工序。

[0078] 其中,在上述使芯物质附着在基体材料微粒的表面时,优选在基体材料微粒的表面存在钯。即,本发明的导电性微粒优选使芯物质附着在表面存在钯的基体材料微粒上,制成突起微粒,并通过以钯为起点的非电解镀覆用镀覆膜包覆突起微粒。

[0079] (绝缘性包覆层或绝缘性微粒的形成)

[0080] 作为在表面具有突起的导电性微粒上形成绝缘性包覆层的方法,没有特别限定,可以举出,例如,使导电性微粒分散在树脂溶液中后,通过加热干燥或喷雾干燥来涂覆树脂的方法;在导电性微粒的存在下进行界面聚合、悬浮聚合、乳液聚合等,用树脂将导电性微粒微胶囊化的方法;用具有结合在金属表面的官能团的聚合引发剂或反应性单体形成化学结合在导电性微粒表面的起点,并由该起点使接枝聚合物链成长的方法等。

[0081] 其中,优选具有结合在金属表面的官能团的聚合引发剂或反应性单体形成化学结合在导电性微粒表面的起点,并由该起点使接枝聚合物链成长的方法。

[0082] 作为上述的用具有结合在金属表面的官能团的聚合引发剂或反应性单体形成化学结合在导电性微粒表面的起点,并由该起点使接枝聚合物链成长的方法,可以举出,例如,可以通过下述方法获得:将具有硫醇基的聚合引发剂或具有硫醇基的乙烯基单体与导电性微粒混合,使硫醇基与金属表面反应并化学结合,制备形成聚合起点的粒子,然后,分散在含有乙烯基单体的聚合溶液中并使之聚合。其中,作为乙烯基单体,可以举出丙烯酸酯、苯乙烯等。

[0083] 另外,作为在表面具有突起的导电性微粒上形成绝缘性微粒的方法,没有特别限定,可以举出,例如,通过高速搅拌机或混合机 (ハイブリダーゼーション) 使微小的树脂微粒附着的方法;使树脂微粒静电附着在导电性微粒上的方法;使树脂微粒静电附着在导

电性微粒上,并利用硅烷偶合剂使树脂微粒化学结合在导电性微粒的金属表面上的方法;在液体中使微小的树脂微粒附着在导电性微粒表面后,化学地结合在导电性微粒表面的方法等。

[0084] 其中,优选使树脂微粒静电附着在导电性微粒上的方法;使树脂微粒静电附着在导电性微粒上,并利用硅烷偶合剂使树脂微粒化学结合在导电性微粒的金属表面上的方法;在液体中使微小的树脂微粒附着在导电性微粒表面后,化学地结合在导电性微粒表面的方法。

[0085] 另外,由于在形成绝缘性微粒时不存在损伤导电性微粒的可能,并且不仅可以通过绝缘性微粒的附着量,而且也可以通过适当设定导电性微粒的金属表面的露出面积等条件来控制,因此,特别优选在液体中使微小的树脂微粒附着在导电性微粒表面后,化学地结合在导电性微粒表面的方法。

[0086] 作为上述的使树脂微粒静电附着在导电性微粒上的方法,可以通过下述方法获得,例如,通过放电装置预先使树脂微粒带电,再将带电的树脂微粒和导电性微粒搅拌混合。

[0087] 另外,作为上述的使树脂微粒静电附着在导电性微粒上,并利用硅烷偶合剂使树脂微粒化学结合在导电性微粒的金属表面上的方法,例如,可以通过放电装置预先使树脂微粒带电,然后再将带电的树脂微粒与导电性微粒搅拌混合,并向树脂微粒和导电性微粒的混合物中添加硅烷偶合剂,由此,使树脂微粒牢固地固定在导电性微粒上。作为硅烷偶合剂,可以举出,例如,环氧硅烷、氨基硅烷、乙烯基硅烷等。

[0088] 作为上述的在液体中使微小的树脂微粒附着在导电性微粒表面后,化学地结合在导电性微粒表面的方法,可以举出,例如,被称为杂凝聚法的方法,该方法是在至少不溶解树脂微粒的有机溶剂和/或水中,通过范德瓦耳斯力或静电相互作用使树脂微粒凝聚在导电性微粒上,然后,使导电性微粒和树脂微粒化学结合。由于该方法通过溶剂效果迅速并且确实地引起导电性微粒和绝缘性微粒之间的化学反应,因此,没有导电性微粒因压力或高温加热而破坏的担心。另外,由于容易控制反应温度,因此也没有附着的树脂微粒因热而变形的担心。

[0089] 为了使树脂微粒化学结合在导电性微粒上,可以举出下述方法,例如,使表面具有可以与金属形成离子键合、共价键合、配位键合的官能团(A)的树脂微粒结合在导电性微粒的表面的方法;将具有官能团(A)、和与树脂微粒表面的官能团反应的官能团(B)的化合物导入到导电性微粒的金属表面,然后通过一步或多步反应使官能团(B)和树脂微粒反应来进行结合的方法等。

[0090] 作为上述官能团(A),可以举出,例如,硅烷基、硅烷醇基、羧基、氨基、铵基、硝基、羟基、羰基、硫醇基、磺酸基、铈基、硼酸基、咪唑基、吡咯烷酮基、磷酸基、腈基等。其中,优选可以配位结合的官能团,优选使用具有S、N、P原子的官能团。例如,金属为金时,优选对金形成配位键的具有S原子的官能团,特别优选硫醇基、硫醚基。这些官能团可以通过在树脂微粒表面使用以具有这些官能团的聚合性乙烯基单体作为共聚单体的乙烯基聚合粒子而获得。另外,还可以利用在表面存在官能团的树脂微粒、或者通过改性树脂微粒表面而导入的官能团,使可以与树脂微粒表面反应的官能团(B)和具有上述官能团(A)的化合物反应而获得。

[0091] 另外,还可以举出化学处理树脂微粒的表面来对官能团(A)改性,以及将树脂微粒的表面用等离子体等对官能团(A)改性的方法等。

[0092] 另外,作为具有官能团(A)和反应性官能团(B)的化合物,可以举出,例如,2-氨基乙硫醇、对氨基苯硫酚等。特别是,通过SH基团使2-氨基乙硫醇结合在导电性微粒的表面,对于另一个氨基,通过例如使具有环氧基团或羧基等的树脂微粒与表面反应使导电性微粒和树脂微粒结合。

[0093] 在本发明中,由于导电性微粒是导电性膜包裹住作为导电性物质的芯物质而包裹的,因此突起部分显示良好的导电性。因此,本发明的导电性微粒在导电性膜表面具有导电性良好的突起,因此,在作为各向异性导电材料使用的电极间连接时,容易排除粘合剂树脂等,可以确实地导通,从而可以得到降低连接电阻的效果。

[0094] 另外,使用上述芯物质为均匀大小且为块状或粒子状的导电性物质时,由于可以得到均匀高度的突起,因此连接电阻值低,并且导电性微粒的导电性能的不均变小,从而可以得到导电可靠性优异的导电性微粒。

[0095] 另外,本发明的导电性微粒由于在表面设置了绝缘性包覆层或绝缘性微粒,因此,作为各向异性导电材料使用时,可以抑制相邻的粒子间的漏电流的产生。

[0096] 再者,导电性微粒的金属表面和绝缘性微粒化学结合时,对粘合剂树脂等进行混炼时或者与相邻的粒子接触时,绝缘性微粒和金属表面的结合力过弱,不会产生绝缘性微粒剥落等情况。另外,化学结合由于只在导电性微粒的金属表面和绝缘性微粒之间形成,绝缘性微粒之间不会结合,因此,绝缘性微粒形成单层的包覆层,绝缘性微粒的粒径分布小,并且绝缘性微粒和金属表面的接触面积恒定,因此可以使导电性微粒的粒径均匀。

[0097] 另外,如上所述,由于本发明的导电性微粒具有突起,即使绝缘性包覆层或绝缘性微粒牢固地粘接,通过热压合等,突起也压低绝缘性包覆层或绝缘性微粒,从而可以确实地导电连接。

[0098] (特性的测定方法)

[0099] 本发明中的导电性微粒的各种特性,例如导电性膜的厚度、金层的膜厚度、绝缘性包覆层的厚度、绝缘性微粒的平均粒径、基体材料微粒的平均粒径、导电性微粒的平均粒径、芯物质的形状、芯物质的最长外径、突起的形状、突起部分的平均高度、突起的存在密度等可以通过采用电子显微镜的导电性微粒的粒子观察或截面观察而获得。

[0100] 作为用于进行上述截面观察的试样的制作方法,可以举出,将导电性微粒埋入到热固化型的树脂中并使之加热固化,使用规定的研磨纸或研磨剂研磨试样直到可以观察的镜面状态的方法等。

[0101] 导电性微粒的粒子观察采用扫描电子显微镜(SEM)进行,作为倍率,可以选择容易观察的倍率,例如,通过以4000倍进行观察。另外,导电性微粒的截面观察采用透过电子显微镜(TEM)进行,作为倍率,可以选择容易观察的倍率,例如,以10万倍进行观察。

[0102] 上述导电性微粒的导电性膜、金层、以及绝缘性包覆层的平均膜厚度是测定随机选择的10个粒子,将其进行算术平均的膜厚度。另外,各导电性微粒的膜厚度存在不均时,测定其最大膜厚度和最小膜厚度,将算术平均值作为膜厚度。

[0103] 上述绝缘性微粒的平均粒径是对随机选择的50个绝缘性微粒测定粒径,并将其算术平均的值。

[0104] 上述基体材料微粒的平均粒径是对随机选择的 50 个绝缘性微粒测定粒径,并将其算术平均的值。

[0105] 上述导电性微粒的平均粒径是对随机选择的 50 个绝缘性微粒测定粒径,并将其算术平均的值。

[0106] 上述突起部分的平均高度是在确认的多个突起部分中,对几乎可以观察到整体的 50 个突起部分测定从形成最表面的基准表面到作为突起而表现出来的高度,并将其算术平均作为突起部分的平均高度。此时,作为可以得到赋予了突起的效果的突起,选择相对于导电性微粒的平均粒径为 0.5% 以上大小的突起作为突起。

[0107] 上述突起的存在密度为,对于随机选择的 50 个粒子,将上述突起部分的高度为导电性微粒的平均粒径的更加优选的范围的 10% 以上的大小的突起作为突起,统计其个数,换算成相当于每个导电性微粒的突起数,作为突起的存在密度。

[0108] (各向异性导电材料)

[0109] 接着,本发明的各向异性导电材料是上述本发明的导电性微粒分散在树脂粘合剂中而形成的。

[0110] 作为上述各向异性导电材料,只要是本发明的导电性微粒分散在树脂粘合剂中即可,没有特别限定,可以举出,例如,各向异性导电糊、各向异性导电油墨、各向异性导电粘接剂、各向异性导电膜、各向异性导电片等。

[0111] 作为本发明的各向异性导电材料的制作方法,没有特别限定,可以举出下述方法,例如,在绝缘性的树脂粘合剂中添加本发明的导电性微粒,均匀混合并分散后,制成例如各向异性导电糊、各向异性导电油墨、各向异性导电粘接剂等的方法;或者在绝缘性的树脂粘合剂中添加本发明的导电性微粒,均匀混合制作导电性组合物后,根据需要使该导电性组合物均匀地溶解(分散)在有机溶剂中,或者使之加热熔融,再以规定的膜厚度涂布在脱模纸或脱模膜等脱模材料的脱模处理面上,根据需要进行干燥或冷却等,制成例如各向异性导电膜、各向异性导电片等的方法,可以对应于想要制作的各向异性导电材料的种类,采取适当的制作方法。另外,还可以不将绝缘性树脂粘合剂和本发明的导电性微粒混合,而是分别使用来制成各向异性导电材料。

[0112] 作为上述绝缘性的树脂粘合剂的树脂,没有特别限定,可以举出,例如,醋酸乙烯类树脂、氯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂、苯乙烯类树脂等乙烯基类树脂;聚烯烃类树脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚酰胺类树脂等热塑性树脂;环氧类树脂、聚氨酯类树脂、丙烯酸类树脂、聚酰亚胺类树脂、不饱和聚酯类树脂以及它们的包含固化剂的固化性树脂;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、它们的加氢物等热塑性嵌段共聚物;苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、氯丁橡胶、丙烯腈-苯乙烯嵌段共聚橡胶等弹性体类(橡胶类)等。这些树脂可以单独使用,也可以同时使用 2 种以上。另外,上述固化性树脂可以是常温固化型、热固化型、光固化型、湿气固化型等任何一种固化形态。

[0113] 在本发明的各向异性导电材料中,除了绝缘性的树脂粘合剂以及本发明的导电性微粒以外,在不妨碍本实现发明的课题的范围内,根据需要还可以同时使用例如增量剂、软化剂(增塑剂)、粘合接着性提高剂、抗氧剂(防老化剂)、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、着色剂、阻燃剂、有机溶剂等各种添加剂的 1 种或 2 种以上。

[0114] 由于本发明包含上述构成,因此,可以得到抑制了伴随着电极的细距化而产生由

导电性微粒引起的漏电流的发生,连接电阻值低,并且导电可靠性优异的导电性微粒。另外,还可以得到一种各向异性导电材料,该导电材料使用了上述导电性微粒,抑制了漏电流的产生,连接电阻值低,并且导电可靠性优异。

[0115] 按照本发明,可以提供一种导电性微粒、以及使用该导电性微粒的各向异性导电材料,所述导电性微粒抑制了伴随着电极的细距化而产生由导电性微粒引起的漏电流的发生,连接电阻低,并且导电可靠性优异。

附图说明

[0116] [图 1] 是模式地示出本发明的一个实施方式涉及的导电性微粒的具有隆起的突起的部分的局部剖切正面剖面图。

[0117] 符号说明

[0118] 1... 导电性微粒

[0119] 2... 基体材料微粒

[0120] 3... 芯物质

[0121] 4... 镀覆膜

[0122] 5... 金层

[0123] 6... 绝缘微粒

具体实施方式

[0124] 以下,举出实施例更加详细地说明本发明。另外,本发明并不限于以下的实施例。

[0125] (实施例 1)

[0126] (非电解镀覆前处理工序)

[0127] 对 10g 平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的包含四羟甲基甲烷四丙烯酸酯和二乙烯基苯的共聚树脂的基体材料微粒进行氢氧化钠水溶液的碱脱脂、酸中和、二氯化锡溶液的光敏处理。然后,实施包含在二氯化钯溶液中的活性化处理的非电解镀覆的前处理,过滤洗涤后,得到在粒子表面附着了钯的基体材料微粒。

[0128] (芯物质复合化工序)

[0129] 通过搅拌将得到的基体材料微粒在 300ml 去离子水中分散 3 分钟后,用 3 分钟向其水溶液中添加 1g 金属镍粒子浆料(平均粒径 200nm),得到附着了芯物质的基体材料微粒。

[0130] (非电解镀镍工序)

[0131] 用 1200ml 水进一步将得到的基体材料微粒稀释,添加 4ml 镀覆稳定剂后,通过定量泵以 81ml/分的添加速度向该水溶液中添加 450g/l 硫酸镍、150g/l 次磷酸钠、116g/l 柠檬酸钠、6ml 镀覆稳定剂的混合溶液 120ml。然后,搅拌直至 pH 稳定,确认氢的发泡停止,进行非电解镀覆前期工序。

[0132] 接着,再通过定量泵以 27ml/分的添加速度添加 450g/l 硫酸镍、150g/l 次磷酸钠、116g/l 柠檬酸钠、35ml 镀覆稳定剂的混合溶液 650ml。然后,搅拌直至 pH 稳定,确认氢的发泡停止,进行非电解镀覆后期工序。

[0133] 接着,过滤镀覆液,用水洗涤过滤物后,用 80℃的真空干燥机干燥,得到镀镍的导电性微粒。

[0134] (镀金工序)

[0135] 然后,再通过交换镀覆法在表面实施镀金,得到镀金的导电性微粒。

[0136] (绝缘性微粒的制作)

[0137] 在安装有四口可分离盖子、搅拌翼、三通阀、冷却管、温度探测器的 1000ml 的可分离式烧瓶中,加入包含 50mmol 甲基丙烯酸缩水甘油酯、50mmol 甲基丙烯酸甲酯、3mmol 二甲基丙烯酸乙二醇酯、1mmol 甲基丙烯酸苯酯甲基硫酸二甲基铵盐(メタクリル酸フェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩)、2mmol 的 2,2'-偶氮双{2-[N-(2-羧乙基)脒基]丙烷}的单体组合物,并以固体分率为 5 重量%地称取蒸馏水,然后以 200rpm 进行搅拌,在氮气氛围下于 70℃进行 24 小时聚合反应。反应结束后,冷冻干燥,得到表面具有巯基和环氧基且平均粒径为 180nm,粒径的 CV 值为 7%的绝缘性微粒。

[0138] (导电性粒子的制作)

[0139] 在超声波照射下将得到的绝缘性微粒分散在丙酮中,得到绝缘性微粒的 10 重量%的丙酮分散液。

[0140] 将 10g 得到的镀金的导电性微粒分散在 500ml 丙酮中,添加 4g 绝缘性微粒的丙酮分散液,在室温下搅拌 6 小时。用 3 μm 的网状过滤器过滤后,再用甲醇洗涤,干燥,得到导电性微粒。

[0141] (比较例 1)

[0142] 除了在非电解镀覆前处理工序之后不对基体材料微粒进行芯物质复合化工序,以及非电解镀镍工序中以 1ml 镀覆稳定剂来代替最初添加的 4ml 镀覆稳定剂,并且在其后不添加镀覆稳定剂以外,与实施例 1 同样地,得到镀镍的导电性微粒。在非电解镀镍工序中,发生镀覆液的自分解。

[0143] 然后,再通过交换镀覆法在表面实施镀金,使用与实施例 1 同样得到的绝缘性微粒与实施例 1 同样地得到导电性微粒。

[0144] (导电性微粒的评价)

[0145] 对于实施例 1 和比较例 1 得到的导电性微粒,进行采用日立ハイテクノロジーズ公司制造的扫描电子显微镜(SEM)的粒子观察。

[0146] 实施例 1 的导电性微粒观察到在镀覆膜表面隆起的突起、以及作为绝缘性微粒的树脂微粒。

[0147] 比较例 1 的导电性微粒虽然观察到在镀覆膜表面隆起的突起,但突起的形状、高度不均匀,突起的平均高度也低。观察到作为绝缘性微粒的树脂微粒。

[0148] 这些导电性微粒的突起的平均高度、绝缘性微粒的平均粒径示于表 1。

[0149] (各向异性导电材料的评价)

[0150] 使用实施例 1 和比较例 1 得到的导电性微粒来制作各向异性导电材料,并评价电极间的电阻值、以及有无电极间的漏电流。

[0151] 使用行星式搅拌机将作为树脂粘合剂的树脂的 100 重量份环氧树脂(油化シエルエポキシ公司制造,“エピコート 828”)、2 重量份三(二甲基氨基)乙基苯酚、以及 100 重量份甲苯充分混合后,涂布在脱模膜上并使干燥后的厚度为 10 μm,使甲苯蒸发,得到粘接

性膜。

[0152] 接着,在作为树脂粘合剂的树脂的 100 重量份环氧树脂(油化シエルエポキシ公司制造,“エピコート 828”)、2 重量份三(二甲基氨基)乙基苯酚、以及 100 重量份甲苯中添加得到的导电性微粒,使用行星式搅拌机充分混合后,涂布在脱模膜上并使干燥后的厚度为 $7\mu\text{m}$,使甲苯蒸发,得到含有导电性微粒的粘接性膜。另外,导电性微粒的添加量为使膜中的含量为 $5\text{万个}/\text{cm}^2$ 的添加量。

[0153] 在常温下将得到的粘接性膜和含有导电性微粒的粘接性膜层压,由此得到具有 2 层结构且厚度 $17\mu\text{m}$ 的各向异性导电性膜。

[0154] 将得到的各向异性导电性膜切成 $5\times 5\text{mm}$ 的大小。将其贴附在一方具有用于测定电阻的导线(引き回し線)并且宽 $50\mu\text{m}$ 、长 1mm 、高 $0.2\mu\text{m}$ 、 $L/S15\mu\text{m}$ 的铝电极的大致中央的位置,然后,将具有同样的铝电极的玻璃基板以电极彼此重叠的状态对正位置后,贴合。

[0155] 以 40MPa 、 130°C 的压合条件对该玻璃基板的接合部进行热压合后,评价电极间的电阻值、以及有无电极间的漏电流。这些结果示于表 1。

[0156] [表 1]

[0157]

	实施例 1	比较例 1
突起的平均高度	200nm	40nm
绝缘性微粒的平均粒径	40nm	40nm
电极间的电阻值	4Ω	10Ω
电极间有无漏电流	无	无

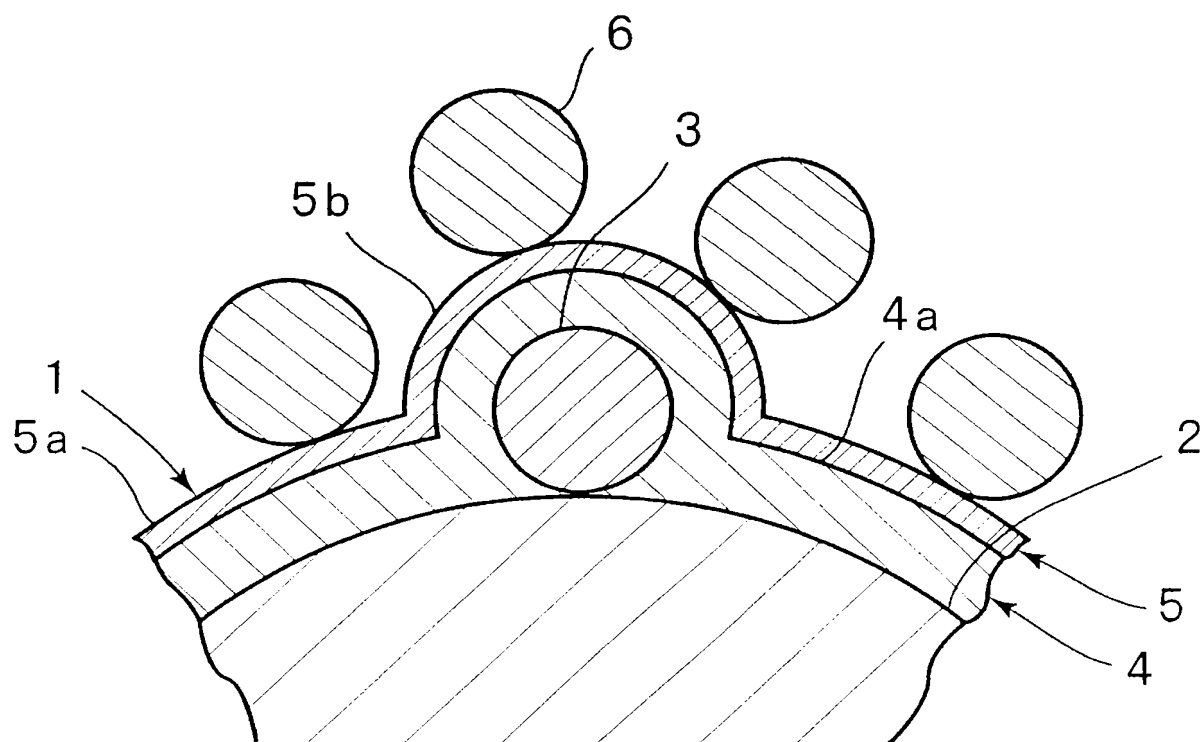


图 1