

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817612. X

[51] Int. Cl.

H01B 5/00 (2006.01)

H01B 5/16 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1295711C

[51] Int. Cl. (续)

H01R 11/01 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C09J 9/02 (2006.01)

[22] 申请日 2002.9.17 [21] 申请号 02817612. X

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 14 [33] JP [31] 280005/2001

[32] 2001. 10. 23 [33] JP [31] 325311/2001

[32] 2002. 6. 18 [33] JP [31] 177358/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/009490 2002.9.17

[87] 国际公布 WO2003/025955 日 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.9

[73] 专利权人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 胁屋武司 米田义和 上羽允子

[56] 参考文献

JP8325543A 1996.12.10 C09J133/06

EP1107298A2 2001.6.13 H01L21/288

审查员 俞文良

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱 丹

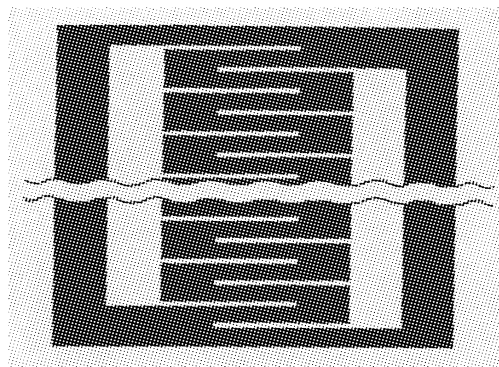
权利要求书 2 页 说明书 31 页 附图 1 页

[54] 发明名称

被覆导电性微粒

[57] 摘要

一种被覆导电性微粒，是由具有由导电性金属构成的表面的粒子、和包覆所述具有由导电性金属构成的表面的粒子的表面的绝缘粒子构成的被覆导电性微粒，其中所述绝缘粒子通过对于所述导电性金属具有结合性的官能团(A)以化学键结合在所述具有由导电性金属构成的表面的粒子上，从而形成单层被覆层。根据本发明可以提供具有良好连接可靠性的被覆导电性微粒、被覆导电性微粒的制造方法、各向异性导电材料以及导电连接结构体。



1. 一种被覆导电性微粒，其由具有由导电性金属构成的表面的粒子、和绝缘粒子构成，所述绝缘粒子包覆所述具有由导电性金属构成的表面的粒子的表面，其特征在于，所述绝缘粒子由绝缘性树脂或绝缘性无机物构成，且所述绝缘粒子通过对于所述导电性金属具有结合性的官能团以化学键结合在所述具有由导电性金属构成的表面的粒子上，形成单层被覆层。
2. 如权利要求 1 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：具有由导电性金属构成的表面的粒子是，由：由树脂构成的核心粒子和形成在所述核心粒子表面上的导电性金属层构成的。
3. 如权利要求 1 或者 2 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：具有由导电性金属构成的表面的粒子的 5~50% 的面积被绝缘粒子所包覆。
4. 如权利要求 1 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：绝缘粒子的平均粒径在具有由导电性金属构成的表面的粒子平均粒径的 1/10 以下。
5. 如权利要求 1 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：绝缘粒子的粒径 CV 值即粒径的变动系数在 20% 以下。
6. 如权利要求 1 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：绝缘粒子面积的 20% 以下与具有由导电性金属构成的表面的粒子表面接触。
7. 如权利要求 1 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：绝缘粒子比具有由导电性金属构成的表面的粒子软。
8. 如权利要求 7 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：绝缘粒子由交联树脂构成。
9. 如权利要求 1 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：绝缘粒子比具有由导电性金属构成的表面的粒子硬。
10. 如权利要求 1 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：所述绝缘粒子为带有正电荷的粒子。
11. 如权利要求 1 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：所述绝缘粒子由含铵基或者铈基的树脂构成。
12. 如权利要求 1 所述的被覆导电性微粒，其特征在于：对金属具有结合

性的官能团为硫醇基或者硫醚基。

13. 权利要求 1 至 12 中任一项所述的被覆导电性微粒的制造方法，其特征在于至少包括：在有机溶剂以及/或者水中，利用范德华力或者静电引力作用，在具有由导电性金属构成的表面的粒子上凝集绝缘粒子的工序 1；以及使具有由导电性金属构成的表面的粒子与绝缘粒子通过化学键结合的工序 2。
14. 一种各向异性导电材料，其特征在于：由绝缘性粘合剂树脂和分散于所述粘合剂树脂中的权利要求 1 至 12 中任一项所述的被覆导电性微粒构成。
15. 如权利要求 14 所述的各向异性导电材料，其特征在于：粘合剂树脂为利用热以及/或者光进行固化的粘合剂。
16. 如权利要求 14 或者 15 所述的各向异性导电材料，其特征在于：被覆导电性微粒的绝缘粒子所含的官能团与粘合剂树脂中的官能团之间通过化学键结合。
17. 如权利要求 16 所述的各向异性导电材料，其特征在于：被覆导电性微粒的绝缘粒子中所含的、可以与粘合剂树脂中的官能团以化学键结合的官能团为环氧基。
18. 如权利要求 14 所述的各向异性导电材料，其特征在于：所述各向异性导电材料是各向异性导电性粘合剂。
19. 一种导电连接结构体，其特征在于：其中的导电连接是用权利要求 1 所述的被覆导电性微粒完成的。
20. 一种导电连接结构体，其特征在于：其中的导电连接是用权利要求 14 所述的各向异性导电材料完成的。

被覆导电性微粒

技术领域

本发明涉及具有良好连接可靠性的被覆导电性微粒（coated conductive particle）、被覆导电性微粒的制造方法、各向异性导电材料以及导电连接结构体。

背景技术

具有金属表面的粒子除了可以用作各种树脂填充剂、改性剂之外，还可以作为导电性微粒混入到粘合剂树脂中去，并在液晶显示器、个人计算机、移动通信设备等电子产品中，可作为用于半导体器件等小型电气零件与基板间的电连接以及基板之间的电连接等的所谓各向异性导电材料使用。

近年来，随着电子仪器以及电子元件等的小型化，基板等的布线变得更加细微，因此希望可以实现导电性微粒的微粒化以及提高粒径的精度。若要确保高连接可靠性，必须增加在各向异性导电材料中的导电性微粒的配合用量，但是在具有细微布线的基板等中，在相邻的导电性微粒之间容易引起横向的导通、或者使相邻电极之间发生短路等问题。为了解决该问题，已经提出了使用将导电性微粒表面利用绝缘体进行包覆而得到的被覆导电性微粒的各向异性导电材料。

作为这种将导电性微粒的表面利用绝缘体进行包覆的方法，例如在特开平 4-362104 号公报中公开了，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，并利用树脂进行微胶囊化的方法。在特开昭 62-40183 号公报中公开了通过将导电性微粒分散在树脂溶液中后进行干燥的浸渍法而实现微胶囊化的方法。在特开平 7-105716 号公报中公开了喷雾干燥、杂化（hybridization）等方法，其他的还有利用真空蒸镀的方法等。

但是，利用这些方法很难控制绝缘涂层的厚度，另外还会同时包覆多

个导电性微粒。在利用被覆导电性微粒进行导电连接的时候，即使高度控制导电性微粒的粒径，绝缘被覆层的厚度也会不均一，在受热以及压力下固定在电极间的时候，压力不会均匀传输，容易引起导通不良。例如利用上述杂化作用的绝缘被覆层的形成方法中，由于导电性微粒表面上的被覆层与绝缘粒子之间以物理力进行粘付，因此在导电性微粒的表面上不能形成单层被覆层，绝缘被覆层厚度的控制较为困难，而且树脂粉末会受由加热以及摩擦产生的热或冲击作用而熔融、变形，因此要进行均一的被覆较为困难。另外，由于树脂粉末与金属表面的接触面积变大，当用在像液晶元件等不宜受热或压力的装置中时，很难除去绝缘被覆层，结果会引起导通不良等问题。

在特开平 4—259766 号公报以及特开平 3—112011 号公报中，公开了绝缘粒子通过静电作用或杂化作用等较弱地附着在导电性微粒的表面上而形成的被覆导电性微粒。但是，利用这种方法得到的被覆导电性微粒中，由于绝缘粒子与导电性微粒之间的结合力只是范德华力或静电力，因而很弱，在分散到粘合剂树脂中去的时候或者与相邻粒子的接触时会使绝缘粒子剥落，从而不能确保很好的绝缘性。

另外，在将该被覆导电性微粒分散到粘合剂树脂中制得各向异性导电材料的时候，以往使用的是具有与粘合剂树脂以及溶剂等呈非相溶性的被覆层的被覆导电性微粒。例如在特开平 4—362104 号公报中公开了金属微粒的聚合物被覆方法，特征在于在金属微粒的表面形成与粘合剂树脂非相溶性的均聚或者共聚聚合物膜；在特开昭 62—40183 号公报中公开了将导电性微粒分散在热熔融型（hot melt 型）绝缘性粘合剂中的接线板，特征在于用不溶于上述热熔融型绝缘性粘合剂的树脂包覆了上述导电性微粒；特开平 7—105716 号公报中公开了一种绝缘粒子，特征在于由绝缘性芯材、形成在该芯材表面上的导电性层以及包覆该导电性层面积的 0.1～99.9% 的绝缘层构成。

但是，使用具有在粘合剂树脂中为非相溶性的被覆层的导电性微粒时，由于在粘合剂树脂与被覆导电性微粒界面间的密合性较差，分散在粘合剂树脂中的被覆导电性微粒容易引起层分离，稳定性较差。特别是在作为粘合剂树脂使用热固化树脂的各向异性导电膜以及各向异性导电粘合剂中，

由于粘合剂树脂与被覆导电性微粒界面之间的密合性较低，因而在利用热压接使粘合剂树脂固化之后，粘合剂树脂与被覆导电性微粒的界面会发生剥离，从而不能保证长时间连接的稳定性以及可靠性。另外为了确保电极间以及液晶板间的空间，在密封剂等粘合剂树脂中分散被覆导电性微粒进行热压接时，由于形成被覆层的树脂在粘合剂树脂中表现为非相溶性，因此受热熔融的被覆树脂会渗漏，从而污染电极以及液晶等。

发明内容

本发明的目的在于提供一种具有良好连接可靠性的被覆导电性微粒、被覆导电性微粒的制造方法、各向异性导电材料以及导电连接结构体。

本发明之 1 为一种被覆导电性微粒，由：具有由导电性金属组成的表面的粒子、以及包覆上述具有由导电金属构成表面的粒子的表面的被覆绝缘粒子所构成，所述绝缘粒子由绝缘性树脂或绝缘性无机物构成，上述绝缘粒子通过对于上述导电金属具有结合性的官能团，化学结合在上述具有由导电性金属构成的表面的粒子上，从而形成单层被覆层。上述具有由导电性金属组成的表面的粒子，优选由：由树脂构成的核心粒子和形成在上述核心粒子的表面上的导电性金属层构成。上述的绝缘粒子的平均粒径优选在具有由导电性金属组成的表面的粒子的平均粒径的 1/10 以下，粒径 CV 值优选在 20% 以下，且优选的是表面积的 20% 以下与具有由导电性金属组成的表面的粒子表面接触。另外，上述绝缘粒子，比具有由导电性金属组成的表面的粒子软也可以，此时可以是交联树脂。另一方面，上述绝缘粒子也可以比具有由导电性金属组成的表面的粒子硬。进而上述的绝缘粒子优选带有正电荷，其中优选的是由含铵基或者铈基的树脂构成。作为对于上述金属具有结合性的官能团 (A)，优选硫醇基或者硫醚基。

制造本发明之 1 被覆导电性微粒的方法，至少包括：在有机溶剂以及/或者水中，利用范德华力或者静电相互作用，在具有由导电金属构成的表面的粒子上凝集绝缘粒子的步骤 1；以及使具有由导电金属构成的表面的粒子与绝缘粒子通过化学键结合的步骤 2，这也是本发明之一。

本发明之 2 为，本发明之 1 的被覆导电性微粒分散在绝缘性粘合剂树脂中而成的各向异性导电材料。作为上述粘合剂树脂，优选的是热以及/

或者光固化粘合剂。另外，优选的是在被覆导电性微粒的绝缘粒子中所含有的官能团与粘合剂树脂中的官能团通过化学键结合，此时与上述粘合剂树脂中的官能团以化学键结合的、被覆导电性微粒的绝缘粒子中所含的官能团，优选为环氧基。上述各向异性导电材料优选为各向异性导电粘合剂。

本发明之 3，是利用本发明之 1 的被覆导电性微粒或者本发明之 2 的各向异性导电材料进行导电连接而成的导电连接结构体。

附图说明

图 1 是表示实施例中使用的具有梳形图案的硅片基板的模式图。

具体实施方式

下面对本发明进行详细的叙述。

本发明之 1 的被覆导电性微粒，由具有由导电金属组成的表面的粒子（以下也称为金属表面粒子）、以及包覆上述金属表面粒子的绝缘粒子构成。通过在金属表面粒子的表面利用绝缘粒子进行被覆，在利用本发明之 1 的被覆导电性微粒进行基板等的导电连接时，即使对于有细微布线的基板，在相邻导电性微粒之间也不会发生横向的导通等，另外通过在纵向施加热以及压力进行热压接，以使金属表面粒子的金属表面暴露出来，从而可以确实地实现导通。

作为上述的金属表面粒子，只要最外层由导电金属构成，则没有特别限定，例如可以举出只由金属构成的粒子；在由有机化合物或者无机化合物组成的核心粒子表面上通过蒸镀、电镀、涂布等方法形成金属层的粒子；将金属微细粒子导入到绝缘性核心粒子的表面上的粒子等。其中在将本发明的被覆导电性微粒用于各向异性导电材料时，从连接的稳定性方面考虑，优选使用的是在由树脂构成的核心粒子表面上形成导电性金属层的粒子，这是因为电极间压接时会发生变形而可以增加接合面积。

作为上述金属，只要有导电性就没有特别限定，例如可举出金、银、铜、铂、锌、铁、锡、铅、铝、钴、钨、镍、铬、钛、锑、铋、锆、钼、硅等金属以及 ITO、焊锡等金属化合物。

上述金属层可以是单层构造，也可以是由多层构成的层压构造。在由

层压构造构成时，最外层优选的是由金构成。通过由金构成最外层，可以提高耐腐蚀性并降低接触电阻，从而可以进一步改善得到的被覆导电性微粒。

作为在由上述树脂构成的核心粒子表面上形成导电性金属层的方法，也没有特别限定，例如可以使用公知的物理金属蒸镀法、化学非电解镀法等，但从工艺的简便性来说，比较合适的是非电解镀法。作为可利用非电解镀法形成的金属层，例如有金、银、铜、铂、钯、镍、铑、钌、钴、锡以及它们的合金等，但是在本发明的被覆导电性微粒中，从可以以高密度形成均匀被覆的角度考虑，优选的是金属层的一部分或者全部由非电解镀镍工序形成。

作为在上述金属层的最外层形成金层的方法，没有特别限定，例如可以使用非电解镀、置换镀、电镀、喷溅等已知方法。

对于上述金属层的厚度虽然没有特别限定，但优选下限为 $0.005\ \mu\text{m}$ ，优选上限为 $1\ \mu\text{m}$ 。当不足 $0.005\ \mu\text{m}$ 的时候，得不到作为导电层的充分的效果，超过 $1\ \mu\text{m}$ 的时候，或者得到的被覆导电性微粒的比重过高，或者由树脂构成的核心粒子的硬度已经变成不能充分变形的程度。更为优选的下限为 $0.01\ \mu\text{m}$ ，更为优选的上限是 $0.3\ \mu\text{m}$ 。

另外，当上述金属层的最外层形成为金层时，金层的厚度优选下限为 $0.001\ \mu\text{m}$ ，优选上限为 $0.5\ \mu\text{m}$ 。当不足 $0.001\ \mu\text{m}$ 时，很难被覆成均匀的金属层而且得不到所期待的提高耐腐蚀性以及接触电阻值的效果，当超过 $0.5\ \mu\text{m}$ 的时候，相对于其效果来讲，成本太高。更为优选的下限为 $0.01\ \mu\text{m}$ ，更为优选的上限为 $0.1\ \mu\text{m}$ 。

当上述金属表面粒子由有机化合物构成的核心粒子以及形成在其表面上的金属层构成时，作为上述的核心粒子并没有特别限定，例如可以由聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、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，聚对苯二甲酸亚烷基酯，聚砜，聚碳酸酯、聚酰胺，酚醛树脂等苯酚树脂，蜜胺甲醛树脂等三聚氰胺树脂，苯鸟粪胺甲醛树脂等苯鸟粪胺树脂，尿素甲醛树脂，环氧树脂，（不）饱和聚酯树脂，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚砜，聚苯醚，聚缩醛，聚酰亚胺，聚酰胺，聚醚醚酮，聚醚砜等构成。从比较容易得到适合的硬度的角度考

虑,其中优选使用的是由一种或者两种以上含乙烯性不饱和基的各种聚合单体聚合而得到的树脂。

上述含乙烯性不饱和基的聚合单体,可以是非交联性的单体也可以是交联性的单体。

作为上述非交联性的单体,例如有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 p -甲基苯乙烯、 p -氯代苯乙烯、氯代甲基苯乙烯等苯乙烯类单体;(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸酐等含羧基单体;(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)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸乙二醇酯、(甲基)丙烯酸三氟乙基酯、(甲基)丙烯酸五氟丙基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯类;(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、聚环氧乙烷(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含氧原子(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯腈等含腈单体;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚等乙烯基醚类;醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、氟化乙烯、氯化乙烯、丙酸乙烯酯等酸乙烯酯类;乙烯、丙烯、丁烯、甲基戊烯、异戊二烯、丁二烯等不饱和烃类等。

作为上述交联单体,有例如四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(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)丙烯酸酯等多官能团(甲基)丙烯酸酯类;三烯丙基三聚(异)氰酸酯、三烯丙基三苯六酸酯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基丙烯酰胺、二烯丙基醚等; γ -(甲基)丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基苯乙烯、乙烯基三甲氧基硅烷等含硅烷单体;邻苯二甲酸等二羧酸类;二胺类;邻苯二甲酸二烯丙酯、苯鸟粪胺、三烯丙基异氰酸酯类等。

上述核心粒子的平均粒径优选下限为 $0.5\mu\text{m}$,优选上限为 $100\mu\text{m}$ 。当不足 $0.5\mu\text{m}$ 时,在形成金属层的时候容易发生凝集,利用产生凝集的核

心粒子制得的被覆导电性微粒会引起相邻电极间的短路，当超过 $100\ \mu\text{m}$ 的时候，得到的被覆导电性微粒的金属层容易剥落，从而会使可靠性下降。下限更为优选的是 $1\ \mu\text{m}$ ，上限更为优选的是 $20\ \mu\text{m}$ 。另外上述核心粒子的平均粒径可以利用光学显微镜、电子显微镜、库尔特颗粒计数器等进行测试后对测定的粒径进行统计处理求得。

上述核心粒子的平均粒径的变动系数优选是在 10% 以下。当超过 10% 时，很难用所得到的被覆导电性微粒来任意控制相对向电极的间隔。另外上述的变动系数，是从粒径分布得到的标准偏差除以平均粒径得到的数值。

上述核心粒子的 10%K 值优选下限为 1000MPa，优选上限值为 15000MPa。当不足 1000MPa 时，得到的被覆树脂粒子的强度不是很充分，因此在压缩变形的时候会破坏粒子从而不能发挥其作为导电材料的性能，而当超过 15000MPa 的时候，会损伤电极。下限更为优选的是 2000MPa，上限更为优选的是 10000MPa。另外，可以利用微压缩试验仪（例如，岛津制作所制 PCT-200 等），将粒子在由直径为 $50\ \mu\text{m}$ 的金刚石制圆柱构成的平滑压头端面上，以压缩速度 2.6mN/秒、最大试验负荷 10g 的条件进行压缩，测定其压缩位移（mm），然后利用下式求得上述的 10%K 值。

$$K\text{ 值 (N/mm}^2\text{)} = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

F: 粒子在 10% 压缩变形时的负荷值 (N)

S: 粒子在 10% 压缩变形时的压缩位移 (mm)

R: 粒子半径 (mm)

另外，为了得到 10%K 值满足上述条件的核心粒子，核心粒子优选由使上述含乙烯性不饱和基的聚合单体进行聚合得到的树脂构成，此时作为构成组分，更优选至少含有 20 重量% 以上交联性单体。

上述核心粒子，优选的是回复率在 20% 以上。当不足 20% 的时候，得到的被覆导电性微粒在受到压缩时变形之后不会回复到原样，会引起连接不良。更为优选的是在 40% 以上。另外上述回复率所指的是粒子在承受 9.8mN 的负荷后的回复率。

作为上述的绝缘粒子，只要具有绝缘性并没有特别限定。例如除了由

绝缘树脂制得之外，还可以由二氧化硅等绝缘性无机物制得。其中优选的是由绝缘性树脂组成的粒子。作为上述绝缘性树脂并没有特别限定，例如可以使用在所述核心粒子中使用的树脂等。这些树脂可以单独使用也可以两种以上并用。

上述绝缘粒子的粒径，随着金属表面粒子的粒径以及被覆导电性微粒的用途而有所不同，但是优选的是在金属表面粒子粒径的 $1/10$ 以下。超过 $1/10$ 时，绝缘粒子的粒径过大，达不到使用金属表面粒子所期待的效果。另外在 $1/10$ 以下时，在利用异种凝集法制取本发明的被覆导电性微粒的时候，可以以高效率在金属表面粒子上吸附绝缘粒子。另外本发明的被覆导电性微粒在被用作各向异性导电材料的时候，上述绝缘粒子的粒径优选是在 $5\sim 1000\text{nm}$ 之间。当不足 5nm 的时候，相邻被覆导电性微粒间的距离比电子跳跃距离要小，容易引起漏电 (leaking)，而当超过 1000nm 的时候，热压接时必须加大所需要的压力以及热。更为优选的是在 $10\sim 500\text{nm}$ 之间。

另外在利用大的绝缘粒子时在被覆间隙可以插入小的绝缘粒子，从而可以提高被覆密度，因此也可以并用两种以上不同粒径的绝缘粒子。此时，优选的是小绝缘粒子的粒径为大绝缘粒子粒径的 $1/2$ 以下，另外小绝缘粒子的数量优选为大绝缘粒子数量的 $1/4$ 以下。

上述绝缘粒子，优选的是粒径的 CV 值在 20% 以下。超过 20% 时，得到的被覆绝缘粒子的被覆层的厚度不均匀，在电极间进行热压接的时候很难施加均匀的压力，会引起导通不良。另外上述粒径的 CV 值可以利用下式算出。

$$\text{粒径 CV 值}(\%) = \text{粒径的标准偏差} / \text{平均粒径} \times 100$$

作为上述粒径分布的测定方法，在包覆金属表面粒子之前可以利用粒度分布计等进行测定，在包覆之后可以根据 SEM 照片的图像分析等进行测定。

上述绝缘粒子，优选的是表面积的 20% 以下与金属表面粒子的表面接触。超过 20% 时，上述绝缘粒子的变形较大，得到的被覆导电性微粒被覆层的厚度不均一，另外由于绝缘粒子与金属表面粒子的结合力过强，即使在电极间压接也不能排除绝缘粒子，因而会引起导通不良。另外对下限并

没有特别限定，例如绝缘粒子与金属表面粒子在利用较长链的聚合物等进行结合的时候，实质上也可以为0%。

上述绝缘粒子，优选的是具有正电荷的粒子。由于存在正电荷，除了可以利用后述的异种凝集法使与金属表面粒子结合之外，而且在上述绝缘粒子之间由于静电排斥作用，可以抑制绝缘粒子之间的凝集，从而可以形成单层被覆层。即，绝缘粒子带正电的时候，绝缘粒子可以以单层附着在金属表面粒子上。另外当该正电荷是铵基或者铈基所致时，也可以作为后述的对金属具有结合性的官能团(A)发挥作用，从而使绝缘粒子比较容易直接与金属表面粒子表面的金属形成化学键。因此，上述绝缘粒子优选的是由含铵基或者铈基的树脂构成。其中更优选由含铈基的树脂构成。

作为上述带正电荷的绝缘粒子，可以使用的有例如在制造绝缘粒子时混入带有正电荷的聚合单体的粒子、利用带有正电荷的自由基引发剂进行聚合的粒子、使用带有正电荷的分散稳定剂或者乳化剂制得的粒子等。这些方法也可以两种以上并用。其中利用带正电荷的聚合单体的方法、用自由基引发剂的方法比较合适。

作为上述带有正电荷的聚合单体，例如有N,N-二甲胺乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二甲胺丙基丙烯酰胺、N,N,N-三甲基-N-2-甲基丙烯酰氧基乙基氯铵等含铵基单体，甲基丙烯酸苯基二甲基铈基甲基硫酸盐等的含铈基单体。作为上述带有正电荷的自由基引发剂，例如有2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[2-(1-羟基-丁基)]-丙酰胺}、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)以及它们的盐等等。

在本发明之1的被覆导电性微粒中，上述金属表面粒子与绝缘粒子之间通过与金属具有结合性的官能团(A)形成化学键。通过形成化学键，与只通过范德华力或者静电引力结合时相比，其结合力更强，可以有效地防止在粘合剂树脂等中混炼的时候所发生的绝缘粒子的剥落、以及将被覆导电性微粒作为各向异性导电材料使用时由于与相邻粒子的接触而发生绝缘粒子剥落从而导致漏电的现象。另外由于该化学键只在金属表面粒子与绝缘粒子之间形成，而在绝缘粒子之间并没有形成，因而利用该绝缘粒子可以形成单层被覆层。因此如果使用的金属表面粒子以及绝缘粒子的粒

径均一致，则可以较为容易地使本发明的被覆导电性微粒的粒径均一。

作为上述的官能团(A)，只要可以与金属形成离子键、共价键、配位键，就没有特别的限定，例如可举出硅烷基、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、噁唑啉基(oxazoline)、吡咯烷酮基、磷酸基、腈基等。其中优选的是可以形成配位键的官能团，含S、N、P原子的官能团较适合使用。例如当金属是金时，优选对金可以形成配位键的含S官能团，特别优选的是硫醇基、硫醚基(sulfide group)。

对于利用该官能团(A)在金属表面粒子与绝缘粒子之间形成化学键的方法并没有特别限定，例如可以使用1)将表面上有官能团(A)的绝缘粒子导入到金属表面粒子表面上的方法，2)将有官能团(A)以及反应性官能团(B)的化合物导入到金属表面，然后通过一阶段或者多阶段反应使反应性官能团(B)与绝缘粒子进行反应而使之结合的方法等。

上述的方法1)中，对于制取在表面上有官能团(A)的绝缘粒子的方法并没有特别限定，例如可列举在制造绝缘粒子的时候混入含官能团(A)的单体的方法；在绝缘粒子的表面上通过化学键导入官能团(A)的方法；通过化学处理将绝缘粒子的表面改性为官能团(A)的方法；以及将绝缘粒子的表面利用等离子体等改性为官能团(A)的方法。

作为上述方法2)，例如可以使用使在同一分子内具有官能团(A)以及羟基、羧基、氨基、环氧基、甲硅烷基、硅烷醇基、异氰酸酯基等反应性官能团(B)的化合物与金属表面粒子进行反应，接着再与表面上有可以与反应性官能团(B)形成共价键的官能团的有机化合物粒子进行反应的方法等。作为同一分子中含有官能团(A)以及反应性官能团(B)的化合物，例如有2-氨乙基硫醇、p-氨基苯硫酚等。如果使用2-氨乙基硫醇，可通过SH基使2-氨乙基硫醇与金属表面粒子的表面结合，另一方面利用例如表面含环氧基或者羧基等的绝缘粒子与氨基进行反应，从而可以使金属表面粒子与绝缘粒子结合起来。

利用本发明之1的被覆导电性微粒进行电极间接合的时候，可以通过加热以及加压进行热压接而使金属表面粒子的金属表面露出来，从而实现导通。这里金属表面露出是指金属表面粒子的金属表面不受绝缘粒子妨碍

可以直接与电极接通的状态。另外作为上述热压接的条件，可根据各向异性导电材料中被覆导电性微粒的密度以及所连接的电子元件的种类等确定，不一定要进行限定，通常在 $120\sim 220^{\circ}\text{C}$ 的温度下，以 $9.8\times 10^4\sim 4.9\times 10^6\text{Pa}$ 的压力进行。

作为金属表面粒子的金属表面露出的形态，有如下 3 种形态。

第一种形态，通过热压接使绝缘粒子熔融，从而露出金属表面粒子的金属表面。

第二种形态，通过热压接使绝缘粒子变形，从而露出金属表面粒子的金属表面。

第三种形态，通过热压接使金属表面粒子与绝缘粒子之间发生剥离，从而露出金属表面粒子的金属表面。

其中优选的是利用第二种形态使金属表面粒子的金属表面露出从而实现导电连接。采用第一种形态的时候，熔融的绝缘粒子会渗漏，从而污染粘合剂树脂以及基板，或者连使相邻被覆导电性微粒间绝缘的被覆层也发生熔融，从而不能充分显示其绝缘性能。采用第三种形态的时候，在热压接时金属表面粒子与绝缘粒子在沿压接方向并排时由于绝缘粒子被夹在金属表面粒子与基板之间从而不能剥离，会降低连接可靠性。

对于采用哪一种形态使金属表面粒子的金属表面露出来实现导电连接，也受热压接条件等的影响，通常可以通过金属表面粒子的硬度与绝缘粒子硬度的相对关系来进行控制。这里粒子的硬度是指在热压接条件下的相对硬度，例如相比金属表面粒子当绝缘粒子的软化温度较低从而在热压接条件下只有绝缘粒子软化时，就说绝缘粒子相对柔软。

当绝缘粒子比金属表面粒子柔软时，通常会利用上述第一或者第二形态使金属表面粒子的金属表面露出来，实现导电连接。例如作为绝缘粒子所使用的是熔点比热压接温度低的粒子时，在热压接条件下绝缘粒子一方会变得柔软，由此会发生熔融流动，从而使金属表面粒子的金属表面露出来。另外，作为绝缘粒子当使用的是熔点比热压接温度高而软化温度比热压接温度低时，在热压接条件下绝缘粒子一方会变得柔软，绝缘粒子会发生变形而被破坏，从而使金属表面粒子的金属表面露出来。作为熔点比热压接温度高而软化温度比热压接温度低的粒子，例如有交联树脂；天然橡

胶、合成橡胶等橡胶等。

另一方面，当绝缘粒子比金属表面粒子硬的时候，通常会利用上述的第三种形态使金属表面粒子的金属表面露出来，实现导电连接。即，将被覆导电性微粒置于电极间进行热压接时，由于压接在金属表面粒子与绝缘粒子之间会产生应力，当该应力超出化学键的结合力时绝缘粒子就会脱离出金属表面粒子，从而使金属表面粒子的金属表面露出。

对于上述金属表面粒子的硬度与绝缘粒子硬度的相对关系，例如作为上述金属表面粒子，所用的是由树脂构成的核心粒子和形成在核心粒子的表面上的导电性金属层构成的粒子，且作为绝缘粒子使用的是绝缘性树脂时，可以通过下述方法来调整该相对关系：a) 选择用于金属表面粒子的核心粒子的树脂的种类以及绝缘粒子中所用树脂的种类，b) 选择金属表面粒子的核心粒子中所用树脂的交联度以及用于绝缘粒子的树脂的交联度，c) 适当选择金属表面粒子金属层的金属种类·厚度以及用于绝缘粒子的树脂的种类。

另外，若要使金属表面粒子的金属表面露出来，绝缘粒子的被覆率即由绝缘粒子被覆的部分的面积优选的是占金属表面粒子的全部表面积的5~50%。在不足5%的时候，相邻被覆导电性微粒之间的绝缘不是很充分，超过50%的时候在第一种形态中由于增加了必须熔融排除的绝缘粒子的量，所以施加的热以及压力必须要在所需水平之上，或者排除的树脂会使粘合剂树脂的性能下降，在第二种形态中，即使绝缘粒子变形而被破坏金属表面也不会充分暴露出来，而对于第三种形态，为了推开相邻绝缘粒子使热压接方向的绝缘粒子剥离，所施加的压力必须在必要水平之上，或者在金属表面粒子与电极间会夹杂着绝缘粒子，从而提高不能导通的危险性。

下面对这种金属表面粒子的硬度与绝缘粒子硬度之间的相对关系的调整进一步进行说明。例如当作为上述金属表面粒子选择的是铜、镍、铁、金等比较硬的金属；氮化铝等比较硬的金属氧化物；二氧化硅等无机粒子；在由交联单体配合量在50重量%以上的树脂构成的核心粒子上设置金属层的粒子等较硬的粒子时，通过作为上述绝缘粒子而选择下述的粒子，可以调整采用哪一种形态使金属表面粒子的金属表面露出来，以实现导电连

接。

例如作为上述的绝缘粒子，当选择交联单体的配合量不足 1 重量%、而且熔融温度在 60~220℃的树脂时，可以考虑采用第一种形态使金属表面粒子的金属表面露出来，实现导电连接。另外此时绝缘粒子的凝胶分率优选在 50%以下。作为这种绝缘粒子，有例如含约 0.5 重量%作为交联单体的二乙烯基苯或者乙二醇二甲基丙烯酸酯的甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物等。另外当熔融温度不足 60℃时，在运送以及贮藏时被覆导电性微粒之间会粘接在一起。另外当交联单体的配合量为 0%的时候，会溶解在混炼粘合剂树脂等时的有机溶剂中。

另外例如作为上述的绝缘粒子，当选择交联单体的配合量为 1~20 重量%、而且软化温度为 60~220℃的树脂时，可以考虑采用第二种形态使金属表面粒子的金属表面露出来，实现导电连接。另外此时绝缘粒子的凝胶分率优选的是在 50%以上。作为该绝缘粒子，可以使用的有例如含大约 3 重量%作为交联单体的二乙烯基苯的甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物、含大约 5 重量%的二乙烯基苯或者乙二醇二甲基丙烯酸酯的树脂等。

另外例如作为上述绝缘粒子，在选择交联单体含量在 50 重量%以上、而且不软化或者无机微粒的时候，可以考虑采用第三种形态使金属表面粒子的金属表面露出来，实现导电连接。另外此时绝缘粒子的凝胶分率优选的是在 80%以上。作为该绝缘粒子，例如有含约 80 重量%作为交联单体的二乙烯基苯或者季戊四醇四丙烯酸酯的树脂、二氧化硅、氮化铝等。

其中特别优选的是，作为核心粒子选用含 50 重量%以上交联单体的树脂且以镍/金层作为金属层的金属表面粒子，和由含有 2~5 重量%作为交联单体的二乙烯基苯或者乙二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯等多官能团（甲基）丙烯酸酯的苯乙烯共聚物树脂构成的绝缘粒子的组合，是在连接可靠性方面最为优异的例子之一，特别优选。

作为制造本发明之 1 的被覆导电性微粒的方法，只要是使上述绝缘粒子与上述金属表面粒子表面接触从而可形成化学键的方法就没有特别限定，例如优选的是至少包括在有机溶剂以及/或者水中，通过范德华力或者静电力作用在具有由导电性金属构成的表面的粒子上凝集绝缘粒子的工序 1，以及使具有由导电性金属构成的表面的粒子与绝缘粒子通过化学

键结合的工序 2 的方法。工序 1 的凝集法称为异种凝集法，若使用该方法，则可利用溶剂效应使金属表面粒子与绝缘粒子之间迅速而且确实地发生化学反应，因此不必施加必要以上的压力，另外由于整体的温度比较容易控制，绝缘粒子不易受热变形。与之相比，利用以往的采用高速搅拌机或者杂化机(hybridizer)等的干式方法导入绝缘粒子时，容易施加必要以上的压力以及摩擦热等负荷，当绝缘粒子比金属表面粒子硬时，会损伤金属表面粒子或者使金属层剥离，另外当绝缘粒子比金属表面粒子软以及绝缘粒子的玻璃化转变温度低时，会由于与金属表面粒子的冲突以及摩擦热使绝缘粒子变形，进而使接触面积变大，或使绝缘膜厚变得不均一，或使绝缘粒子层压粘结，或者因绝缘粒子发生熔融，使被覆导电性微粒之间粘结在一起，从而不能形成单粒子化。

作为上述的有机溶剂，只要不会溶解绝缘粒子就没有特别限定。

本发明之 1 的这种被覆导电性微粒的制造方法，为一种至少包括在有机溶剂以及/或者水中，通过范德华力或者静电力作用在具有由导电性金属构成的表面的粒子上凝集绝缘粒子的工序 1，以及使具有由导电性金属构成的表面的粒子与绝缘粒子通过化学键结合的工序 2 的方法，这也是本发明之一。

本发明之 1 的被覆导电性微粒中，由于金属表面粒子与绝缘粒子之间通过化学键结合，在粘合剂树脂等中混炼的时候以及与相邻粒子接触的时候，不会因为绝缘粒子与金属表面之间的结合力过弱而使绝缘粒子剥落。另外绝缘粒子可形成为单层被覆层，绝缘粒子的粒径分布小而且绝缘粒子与金属表面的接触面积一定，因此可以使被覆导电性微粒的粒径均一。

将本发明之 1 的被覆导电性微粒作为各向异性导电材料使用时，在连接时可通过热压接使金属表面粒子的金属表面露出来从而可以得到可靠的连接导通，另一方面在相邻粒子之间施加压力不会使绝缘粒子从金属表面粒子的表面上剥落下来，因此可以得到可靠的绝缘性。

本发明之 1 的被覆导电性微粒，可以用作各向异性导电材料，热线反射材料，电磁波屏蔽材料等。其中，较适合的是通过分散在绝缘粘合剂树脂中而用作各向异性导电材料。

本发明之 2 为将本发明之 1 的被覆导电材料分散在绝缘性粘合剂树脂

中而成的各向异性导电材料。在本说明书中，各向异性导电材料包括各向异性导电膜、向异性导电糊、各向异性导电粘合剂、各向异性导电油墨等。

对上述各向异性导电膜的制作方法并没有特别限定，例如可举出在粘合剂树脂中加入溶剂之后使本发明被覆导电性微粒悬浮于其中，再将该悬浮液在脱膜型薄膜上流延而形成被膜，将被膜中的溶剂蒸发后在辊上卷取的方法等。利用上述各向异性导电膜的导电连接中，同时拉出被膜与脱膜型薄膜，并置于要粘合被膜的电极上，然后在上面叠加对向电极，经过热压接使之连接的方法等。

上述各向异性导电糊，例如可以通过将各向异性导电粘合剂作成糊状而制作，将其加入到适当的配合器中（dispenser），在所要接合的电极上涂成所需的厚度，然后在上面叠加对向电极，通过热压接使树脂固化，从而可以完成连接。

上述各向异性导电油墨，例如，可以在各向异性导电粘合剂中加入溶剂形成适于印刷的粘度而制得，可以将其通过丝网印刷印刷在所要粘合的电极上，然后蒸发掉溶剂，在上面叠加对向电极后，可通过热压接完成连接。

作为上述各向异性导电材料的涂覆膜厚，可以从所用的本发明被覆导电性微粒的平均粒径与连接电极的规格计算得知，优选的是使连接电极间夹持被覆导电性微粒、且连接基板间被粘合层所填满。

作为上述绝缘性的粘合剂树脂，只要具有绝缘性就没有特别限定。例如可举出丙烯酸酯、乙烯-醋酸乙烯树脂、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物及其加氢物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物及其加氢物等热塑性树脂；环氧树脂、丙烯酸酯树脂、蜜胺甲醛树脂、脲醛树脂、酚醛树脂等热固性树脂；多元醇的丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、多元羧酸的不饱和酯等可利用紫外线、电子射线固化的树脂等。其中利用热以及/或者光进行固化的粘合剂比较合适。

本发明之2的各向异性导电材料中，优选的是所含有的本发明之1的被覆导电性微粒的绝缘粒子中所含的官能团可以与粘合剂树脂中的官能团形成化学键。通过使上述绝缘粒子与粘合剂树脂用化学键结合而制得的各向异性导电材料中，分散在粘合剂树脂中的本发明之1的被覆导电性微

粒具有良好的稳定性，同时热熔融的绝缘粒子不会因渗漏而污染电极以及液晶，而且该各向异性导电材料具有良好的长期连接稳定性以及可靠性。

作为这种绝缘粒子与粘合剂树脂的组合，例如绝缘粒子优选的是含羧基、环氧基、异氰酸酯基、氨基、羟基、磺酸基、硅烷基、硅烷醇基等官能团，其中更为优选的是含环氧基。与此相对，作为粘合剂树脂优选使用的是含在常温下、加热下或者光照射下可与这些官能团反应的官能团的（共）聚合物、或者含上述反应性官能团且通过聚合反应或者缩聚反应可以形成（共）聚合物或者缩聚物的单体等。这些粘合剂树脂可以单独使用，也可以两种以上并用。

作为上述（共）聚合物并没有特别限定，例如可列举聚乙烯、聚丁二烯等聚烯烃；聚乙二醇、聚丙二醇等聚醚；聚苯乙烯、聚（甲基）丙烯酸、聚（甲基）丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙烯酯、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、烯丙基树脂、呋喃树脂、聚酯、环氧树脂、硅酮树脂、聚酰亚胺、聚氨酯、氟树脂、丙烯酸-苯乙烯共聚树脂、苯乙烯-丁二烯共聚树脂、乙烯基树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯、聚缩醛、聚醚砜、聚苯醚、糖、淀粉、纤维素、多肽等。这些（共）聚合物可以单独使用，也可以两种以上混合使用。

另外作为可以形成上述（共）聚合物以及缩聚物的单体没有特别限定，例如可以举出利用热、光、电子射线、自由基聚合引发剂、聚合催化剂等进行聚合反应的乙烯类单体或者进行缩聚反应的单体等。这些单体可以单独使用也可以两种以上结合使用。

本发明之2的各向异性导电材料，除了作为必要成分的粘合剂树脂以及本发明之1的被覆导电性微粒之外，在不破坏本发明课题的实现的范围内，还可以根据需要加入一种或者两种以上例如填充剂、增量剂、柔软剂、增塑剂、聚合催化剂、固化催化剂、着色剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、抗静电剂、阻燃剂等各种添加剂。

作为将本发明之1的被覆导电性微粒分散在上述粘合剂树脂中的方法并没有特别限定，可以使用已知的分散方法，例如可以使用在粘合剂树脂中添加被覆导电性微粒之后，利用行星式混合机等进行混炼分散的方法；利用均化器等将被覆导电性微粒均一分散在有机溶剂或者水中之后，加入

到粘合剂树脂中去,利用行星式混合机等进行混炼分散的方法;利用水或者有机溶剂等稀释粘合剂树脂之后,添加被覆导电性微粒,再利用行星式混合机等进行混炼分散的方法等赋予机械剪切力进行分散的方法等。这些分散方法可以单独使用也可以两种以上结合使用。

对于上述赋予机械剪切力的方法并没有特别限定,例如可以使用行星式搅拌机(planetary stirrer)、万能搅拌机、行星式混合机(planetary mixer)、辊、螺旋桨式搅拌机、分散机等各种混合搅拌机以及使用这些搅拌机的各种搅拌方法等。另外在赋予上述机械剪切力的时候,优选的是适当选择可赋予不会破坏分散在粘合剂树脂中的本发明之1被覆导电性微粒结构的机械剪切力的方法以及条件。

作为本发明之2的各向异性导电材料的形态并没有特别限定,例如作为粘合剂树脂可以使用具有绝缘性的液体或者固体粘合剂,在该粘合剂中分散本发明的被覆粒子而形成不定形的各向异性导电粘合剂,也可以形成定形的各向异性导电膜。

本发明之3是利用本发明之1的被覆导电性微粒或者本发明之2的各向异性导电材料使IC芯片以及基板等电子元件实现导电连接的导电连接结构体。

实施例

下面利用实施例对本发明进行进一步详细的说明,但是本发明并不局限于这些实施例。

1、绝缘粒子[1]~[8]的制作

(1) 绝缘粒子[1]的制作

在装有4个可分离盖(separable cover)、搅拌桨、三向阀、冷却管、温度传感器的1000ml的分离烧瓶(separable flask)中,称取并加入蒸馏水和单体组合物,使由100mmol的甲基丙烯酸甲酯、1mmol的N,N,N-三甲基-N-2-甲基丙烯酰氧基乙基氯铵以及1mmol的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐组成的单体组合物的固体分率为5重量%,再以200rpm进行搅拌,在氮气环境中在70℃下进行聚合反应24小时。反应结束之后,冷冻干燥,

得到表面具有胺基的平均粒径为 220nm、粒径 CV 值为 10% 的绝缘粒子[1]。

(2) 绝缘粒子[2]的制作

除了由 50mmol 苯乙烯、50mmol 的甲基丙烯酸缩水甘油酯、1mmol 的 2, 2' - 偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐组成单体组合物之外, 利用同绝缘粒子[1]相同的制造方法, 制得表面含脒基以及环氧基的平均粒径为 210nm、粒径 CV 值为 13% 的绝缘粒子[2]。

(3) 绝缘粒子[3]的制作

在装有 4 个可分离盖、搅拌桨、三向阀的 1000ml 的分离烧瓶中, 将 100mmol 的 3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷溶解在 500ml 脱水乙醇中。在氮气环境下, 将 10g 粒径约为 200nm 的二氧化硅粒子分散在该溶液中, 在室温下搅拌 12 小时。通过离心分离洗涤除去未反应的氨丙基三甲氧基硅烷, 进一步将分散介质由乙醇换为甲苯, 得到表面上有异氰酸酯基的绝缘粒子[3]的甲苯分散液(固体分率 5%)。

(4) 绝缘粒子[4]的制作

除了由 50mmol 甲基丙烯酸缩水甘油酯、50mmol 的甲基丙烯酸甲酯、3mmol 的二甲基丙烯酸乙二醇酯、1mmol 的甲基丙烯酸苯基二甲基铈基甲基硫酸盐 (methacrylic acid phenyldimethylsulfoniummethyl sulfate)、2mmol 的 2, 2' - 偶氮双{2-[N-(2-羧乙基)脒基]丙烷}组成单体组合物之外, 利用同绝缘粒子[1]相同的制造方法, 制得表面含铈基以及环氧基的平均粒径为 180nm、粒径 CV 值为 7% 的绝缘粒子[4]。

(5) 绝缘粒子[5]的制作

除了由 100mmol 甲基丙烯酸异丁酯、3mmol 的二甲基丙烯酸乙二醇酯、3mmol 的甲基丙烯酸苯基二甲基铈基甲基硫酸盐、1mmol 的 2, 2' - 偶氮双{2-[N-(2-羧乙基)脒基]丙烷}组成单体组合物之外, 利用同绝缘粒子[1]相同的制造方法, 制得表面含铈基的平均粒径为 190nm、粒径 CV 值为 11% 的绝缘粒子[5]。

(6) 绝缘粒子[6]的制作

除了由 100mmol 甲基丙烯酸叔丁酯、5mmol 的二甲基丙烯酸乙二醇酯、1mmol 的 N, N, N-三甲基-N-2-甲基丙烯酰氧基乙基氯铵以及 1mmol 的 2, 2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐组成的单体组合物之外, 利用同绝缘粒子[1]相同的制造方法, 制得表面含铵基的平均粒径为 210nm、粒径 CV 值为 13%的绝缘粒子[6]。

(7) 绝缘粒子[7]的制作

除了由 50mmol 甲基丙烯酸缩水甘油酯、50mmol 的苯乙烯、10mmol 的二甲基丙烯酸乙二醇酯、10mmol 的二乙烯基苯、1mmol 的甲基丙烯酸苯基二甲基铈基甲基硫酸盐、2mmol 的 2, 2'-偶氮双{2-[N-(2-羧乙基)脒基]丙烷}组成单体组合物之外, 利用同绝缘粒子[1]相同的制造方法, 制得表面含铈基以及环氧基且平均粒径为 190nm、粒径 CV 值为 10%的绝缘粒子[7]。

(8) 绝缘粒子[8]的制作

除了由 500mmol 的苯乙烯、2mmol 的 p-苯乙烯磺酸钠、1mmol 的过硫酸钾组成单体组合物, 并添加蒸馏水至使固体组分分率为 10 重量%之外, 利用同绝缘粒子[1]相同的制造方法, 制得表面含磺酸基且平均粒径为 120nm、粒径 CV 值为 10%的绝缘粒子[8]。

2、金属表面粒子[1]~[2]的制作

(1) 金属表面粒子[1]的制作

在平均粒径为 5 μ m 的由四羟甲基甲烷四丙烯酸酯/二乙烯基苯构成的核心粒子上, 经过脱脂、光敏处理、活化处理, 在树脂表面上生成 Pd 核, 将其作为非电解镀催化剂核。接着, 按照既定的方法浸渍在已准备好的经加温的非电解镀 Ni 浴中, 形成 Ni 镀层。接着, 在镍层的表面上进行非电解置换金镀, 得到金属表面粒子。得到的金属表面粒子的镀 Ni 厚度为 90nm, 镀金的厚度为 30nm。

(2) 金属表面粒子[2]的制作

在安装有 4 个分离盖、搅拌桨、三向阀的 2000ml 的分离烧瓶中, 将 20mmol 的 2-氨基乙基硫醇溶解在 1000ml 甲醇中, 得到反应溶液。

将 20g 的金属表面粒子[1]在氮气环境下分散在反应溶液中,

在室温下搅拌 3 小时，过滤除去未反应的 2-氨基乙基硫醇，利用甲醇洗净、干燥后，得到表面上有作为反应性官能团的氨基的金属表面粒子[2]。

3、 被覆导电性微粒的制作

(实施例 1)

在超声波照射下将绝缘粒子[1]分散在蒸馏水中，得到 10 重量 % 的绝缘粒子[1]的水分散液。

将 10g 金属表面粒子[1]分散在 500ml 的蒸馏水中，添加 4g 绝缘粒子[1]的水分散液，在室温下搅拌 6 小时。利用 $3\mu\text{m}$ 的筛网过滤器过滤之后，进一步利用甲醇洗净、干燥，得到被覆导电性微粒[1]。

利用扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察，结果可以看到被覆导电性微粒[1]中，在金属表面粒子[1]的表面上只形成了一层由绝缘粒子[1]构成的被覆层。通过画像分析算出对应于从被覆导电性微粒中心开始 $2.5\mu\text{m}$ 内的面积的绝缘粒子的被覆面积 (即绝缘粒子粒径的投影面积)，结果得到的被覆率为 30 %。另外通过透射电子显微镜 (TEM) 观察截面，可知绝缘粒子与金属表面粒子之间的结合界面为绝缘粒子圆周的 12 %，从而可推知其与金属表面粒子的界面结合面积为绝缘粒子表面积的 12 %。

将被覆导电性微粒[1]分散在叔丁醇中，按在 $10\times 10\text{mm}$ 的硅片上干燥后可得到 0.00004g (大约 24 万个) 被覆导电性微粒的量称量，干燥后盖上该 $10\times 10\text{mm}$ 的硅片，在 100N 的压力、 200°C 下加热 30 秒钟后，剥离该硅片，利用 SEM 观察被覆粒子表面的绝缘粒子的状态，结果可以看到通过绝缘粒子[1]的熔融，金属表面粒子[1]的金属表面露了出来，且粘附在硅片侧上的粒子也已熔融。

该结果如表 1 中所示。

(实施例 2)

在超声波照射下将绝缘粒子[2]分散在丙酮中，得到 10 重量 % 的绝缘粒子[2]的丙酮分散液。

将金属表面粒子[1]分散在 500ml 的丙酮中，添加 4g 绝缘粒子

[2]的丙酮分散液，在室温下搅拌 12 小时。利用 $3\mu\text{m}$ 的筛网过滤器过滤之后，进一步利用甲醇洗净、干燥，得到被覆导电性微粒[2]。

被覆导电性微粒[2]中，在金属表面粒子[1]的表面上只形成了一层由绝缘粒子[2]构成的被覆层。利用同实施例 1 同样的方法进行测定，可知其被覆率为 70%，界面结合面积为绝缘粒子表面积的 15%。另外，采用与实施例 1 同样的方法，利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态，可知通过绝缘粒子[2]的熔融，金属表面粒子[1]的金属表面露了出来，而粘附在硅片侧上的粒子也已熔融。

该结果如表 1 中所示。

（实施例 3）

在超声波照射下将绝缘粒子[3]分散在甲苯中，得到 10 重量%的绝缘粒子[3]的甲苯分散液。

将金属表面粒子[2]分散在 500ml 的甲苯中，添加 4g 绝缘粒子[3]的甲苯分散液，在室温下搅拌 4 小时。利用 $3\mu\text{m}$ 的筛网过滤器过滤之后，进一步利用丙酮洗净、干燥，得到被覆导电性微粒[3]。

被覆导电性微粒[3]中，在金属表面粒子[2]的表面上只形成了一层由绝缘粒子[3]构成的被覆层。利用同实施例 1 同样的方法进行测定，可知其被覆率为 40%，界面结合面积为绝缘粒子表面积的 5%。另外，采用与实施例 1 同样的方法，利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态，可知通过绝缘粒子[3]的剥离，金属表面粒子[2]的金属表面露了出来，另外在被覆导电性微粒的周围也可以偶尔看到剥离的绝缘粒子[3]。

该结果如表 1 中所示。

（实施例 4）

在超声波照射下将绝缘粒子[4]分散在丙酮中，得到 10 重量%的绝缘粒子[4]的丙酮分散液。

将金属表面粒子[2]分散在 500ml 的丙酮中，添加 1g 绝缘粒子[4]的丙酮分散液，在室温下搅拌 1 小时。利用 $3\mu\text{m}$ 的筛网过滤器过滤之后，进一步利用甲醇洗净、干燥，得到被覆导电性微粒[4]。

被覆导电性微粒[4]中,在金属表面粒子[2]的表面上只形成了一层由绝缘粒子[4]构成的被覆层。利用同实施例 1 同样的方法进行测定,可知其被覆率为 8%,界面结合面积为绝缘粒子表面积的 12%。另外,采用与实施例 1 同样的方法,利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态,可知通过绝缘粒子[4]的变形,金属表面粒子[2]的金属表面露了出来,另外粘附在硅片侧上的绝缘粒子[4]也已变形。但是,没有辨认出熔融的绝缘粒子[4]或者剥离的绝缘粒子[4]。

该结果如表 1 中所示。

(实施例 5)

利用同实施例 4 同样的方法,制得 10 重量%的绝缘粒子[4]的丙酮分散液。

将金属表面粒子[2]分散在 500ml 的丙酮中,添加 3g 绝缘粒子[4]的丙酮分散液,在室温下搅拌 3 小时。利用 3 μ m 的筛网过滤器过滤之后,进一步利用甲醇洗净、干燥,得到被覆导电性微粒[5]。

被覆导电性微粒[5]中,在金属表面粒子[2]的表面上只形成了一层由绝缘粒子[4]构成的被覆层。利用同实施例 1 同样的方法进行测定,可知其被覆率为 20%,界面结合面积为绝缘粒子表面积的 12%。另外,采用与实施例 1 同样的方法,利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态,结果可知通过绝缘粒子[4]的变形,金属表面粒子[2]的金属表面露了出来,另外粘附在硅片侧上的绝缘粒子[4]也已变形。但是,没有辨认出熔融的绝缘粒子[4]或者剥离的绝缘粒子[4]。

该结果如表 1 中所示。

(实施例 6)

利用同实施例 4 同样的方法,制得 10 重量%的绝缘粒子[4]的丙酮分散液。

将金属表面粒子[2]分散在 500ml 的丙酮中,添加 4g 绝缘粒子[4]的丙酮分散液,在室温下搅拌 6 小时。利用 3 μ m 的筛网过滤器过滤之后,进一步利用甲醇洗净、干燥,得到被覆导电性微粒[6]。

被覆导电性微粒[6]中,在金属表面粒子[2]的表面上只形成了一层由绝缘粒子[4]构成的被覆层。利用同实施例 1 同样的方法进行测定,可知其被覆率为 40%,界面结合面积为绝缘粒子表面积的 12%。另外,采用与实施例 1 同样的方法,利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态,结果可知通过绝缘粒子[4]的变形,金属表面粒子[2]的金属表面露了出来,另外粘附在硅片侧上的绝缘粒子[4]也已变形。但是,没有辨认出熔融的绝缘粒子[4]或者剥离的绝缘粒子[4]。

该结果如表 1 中所示。

(实施例 7)

在超声波照射下将绝缘粒子[5]分散在丙酮中,制得 10 重量%的绝缘粒子[5]的丙酮分散液。

将金属表面粒子[1]分散在 500ml 的丙酮中,添加 4g 绝缘粒子[5]的丙酮分散液,在室温下搅拌 6 小时。利用 3 μ m 的筛网过滤器过滤之后,进一步利用甲醇洗净、干燥,得到被覆导电性微粒[7]。

被覆导电性微粒[7]中,在金属表面粒子[1]的表面上只形成了一层由绝缘粒子[5]构成的被覆层。利用同实施例 1 同样的方法进行测定,可知其被覆率为 30%,界面结合面积为绝缘粒子表面积的 12%。另外,采用与实施例 1 同样的方法,利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态,结果可知通过绝缘粒子[5]的变形,金属表面粒子[1]的金属表面露了出来,另外粘附在硅片侧上的绝缘粒子[5]也已变形。但是,没有辨认出熔融的绝缘粒子[5]或者剥离的绝缘粒子[5]。

该结果如表 1 中所示。

(实施例 8)

在超声波照射下将绝缘粒子[6]分散在丙酮中,制得 10 重量%的绝缘粒子[6]的丙酮分散液。

将金属表面粒子[1]分散在 500ml 的丙酮中,添加 4g 绝缘粒子[6]的丙酮分散液,在室温下搅拌 6 小时。利用 3 μ m 的筛网过滤器过滤之后,进一步利用甲醇洗净、干燥,得到被覆导电性微粒[8]。

该被覆导电性微粒[8]中,在金属表面粒子[1]的表面上只形成了一层由绝缘粒子[6]构成的被覆层。利用同实施例 1 同样的方法进行测定,可知其被覆率为 30%,界面结合面积为绝缘粒子表面积的 10%。另外,采用与实施例 1 同样的方法,利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态,结果可知通过绝缘粒子[6]的变形,金属表面粒子[1]的金属表面露了出来,另外粘附在硅片侧上的绝缘粒子[6]也已变形。但是,没有辨认出熔融的绝缘粒子[6]或者剥离的绝缘粒子[6]。

该结果如表 1 中所示。

(实施例 9)

在超声波照射下将绝缘粒子[7]分散在丙酮中,制得 10 重量%的绝缘粒子[7]的丙酮分散液。

将金属表面粒子[2]分散在 500ml 的丙酮中,添加 4g 绝缘粒子[7]的丙酮分散液,在室温下搅拌 5 小时。利用 3 μ m 的筛网过滤器过滤之后,进一步利用甲醇洗净、干燥,得到被覆导电性微粒[9]。

被覆导电性微粒[9]中,在金属表面粒子[2]的表面上只形成了一层由绝缘粒子[7]构成的被覆层。利用同实施例 1 同样的方法进行测定,可知其被覆率为 35%,界面结合面积为绝缘粒子表面积的 8%。另外,采用与实施例 1 同样的方法,利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态,结果可知通过绝缘粒子[7]的变形,金属表面粒子[2]的金属表面露了出来,另外粘附在硅片侧上的绝缘粒子[7]也已变形。但是,没有辨认出熔融的绝缘粒子[7]或者剥离的绝缘粒子[7]。

该结果如表 1 中所示。

(比较例 1)

在超声波照射下将绝缘粒子[8]分散在蒸馏水中,制得 10 重量%的绝缘粒子[8]的水分散液。

将金属表面粒子[1]分散在 500ml 的蒸馏水中,添加 4g 绝缘粒子[5]的水分散液,在室温下搅拌 6 小时。利用 3 μ m 的筛网过滤器过滤之后,进一步利用甲醇洗净、干燥,得到被覆导电性微粒[10]。

被覆导电性微粒[10]中，在金属表面粒子[1]的表面上形成了绝缘粒子[8]的凝集块。利用同实施例 1 同样的方法进行测定，可知其被覆率为 50%，界面结合面积为绝缘粒子表面积的 12%。另外，采用与实施例 1 同样的方法，利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态，结果可以发现虽然被覆导电性微粒[10]上的绝缘粒子[8]已熔融，但是还可以偶尔看到金属表面粒子[1]的金属表面并没有露出来的被覆导电性微粒，另外也可以偶见粘附在硅片上的粒子也没有充分熔融的微粒。这可能是因为在被覆导电性微粒[10]中，绝缘粒子[8]形成多层结构，熔融排除较为困难，而且各绝缘粒子[8]并没有受到均一的压力所致。

该结果如表 1 中所示。

（比较例 2）

将 1g 氟化亚乙烯基树脂以及 10g 金属表面粒子[1]导入到杂化系统中，在 90℃下处理 3 分钟，得到被覆导电性微粒[11]。

在被覆导电性微粒[11]中，在金属表面粒子[1]的表面上形成有由氟化亚乙烯基树脂构成的树脂层，利用同实施例 1 同样的方法进行测定，可知其被覆率为 60%。另外，采用与实施例 1 同样的方法，利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态，结果可知被覆导电性微粒[11]上的氟化亚乙烯基树脂完全熔融，金属表面粒子[1]的金属表面露了出来。

该结果如表 1 所示。

（比较例 3）

将 1g 在制作绝缘粒子[3]时使用的二氧化硅粒子以及 10g 金属表面粒子[1]投入到球磨机中去，混合 20 分钟，通过静电引力吸附得到被覆导电性微粒[12]。

在被覆导电性微粒[12]中，在金属表面粒子[1]的表面上只形成有一层二氧化硅粒子层。利用同实施例 1 同样的方法进行测定，可知其被覆率为 30%，界面结合面积为绝缘粒子表面积的 5%。另外，采用与实施例 1 同样的方法，利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态，结果可以发现由于二氧化硅粒子的剥离，金属表面粒

子[1]的金属表面露了出来,另外在被覆导电性微粒的周围也可以偶见剥离的二氧化硅粒子。

该结果如表1中所示。

(比较例4)

利用同实施例4同样的方法,制得10重量%的绝缘粒子[4]的丙酮分散液。

将金属表面粒子[2]分散在500ml的丙酮中,添加6g绝缘粒子[4]的丙酮分散液,在室温下搅拌12小时。利用 $3\mu\text{m}$ 的筛网过滤器过滤之后,进一步利用甲醇洗净、干燥,得到被覆导电性微粒[13]。

该被覆导电性微粒[13]中,在金属表面粒子[2]的表面上只形成了一层由绝缘粒子[4]构成的被覆层。利用同实施例1同样的方法进行测定,可知其被覆率为60%,界面结合面积为绝缘粒子表面积的12%。另外,采用与实施例1同样的方法,利用SEM观察其在硅片间热压接之后的状态,结果可知虽然绝缘粒子[4]发生了变形,但是还可以偶见金属表面粒子[2]的金属表面并没有露出来的被覆导电性微粒。这可能是由于绝缘粒子的高被覆密度或者多层被覆,使金属表面很难露出来的缘故。

该结果如表1中所示。

(比较例5)

将1g绝缘粒子[4]以及10g金属表面粒子[1]投入到球磨机中去,混合20分钟,通过静电引力吸附得到被覆导电性微粒[14]。

在被覆导电性微粒[14]中,在金属表面粒子[1]的表面上形成有1~3层由绝缘粒子[4]形成的被覆层,利用同实施例1同样的方法进行测定,可知其被覆率为30%,界面结合面积为绝缘粒子表面积的8%。另外,采用与实施例1同样的方法,利用SEM观察其在硅片间热压接之后的状态,结果可以发现虽然一部分绝缘粒子[4]发生了变形,但多数已剥离,金属表面粒子[1]的金属表面露了出来,另外在被覆导电性微粒的周围也可以偶见剥离的绝缘粒子。

该结果如表1中所示。

(比较例 6)

将 1g 绝缘粒子[4]以及 10g 金属表面粒子[2]导入到杂化系统中, 在 120℃下处理 3 分钟, 得到被覆导电性微粒[15]。

在被覆导电性微粒[15]中, 被覆在金属表面粒子[2]的表面上绝缘粒子[4]在受热以及冲击下会发生变形, 另外被覆层为多层。利用同实施例 1 同样的方法进行测定, 可知其被覆率为 70%, 界面结合面积为绝缘粒子表面积的 40%。另外, 采用与实施例 1 同样的方法, 利用 SEM 观察其在硅片间热压接之后的状态, 结果虽然绝缘粒子[4]发生了变形, 但是还可以偶见金属表面粒子[2]的金属表面并没有露出来的被覆导电性微粒。这可能是由于绝缘粒子的高被覆密度或者多层被覆, 使金属表面很难露出来的缘故。

该结果如表 1 所示。

表 1

	金属表面粒子	绝缘粒子	被覆率 (%)	结合面积 (%)	被覆状态	热压接时绝缘粒子的状态
实施例 1	1	1	30	12	单层	熔融
实施例 2	1	2	70	15	单层	熔融
实施例 3	2	3	40	5	单层	剥离
实施例 4	2	8	8	12	单层	变形
实施例 5	2	4	20	12	单层	变形
实施例 6	2	4	40	12	单层	变形
实施例 7	1	5	30	12	单层	变形
实施例 8	1	6	30	10	单层	变形
实施例 9	2	7	35	8	单层	变形
比较例 1	1	8	50	12	多层	熔融 (一部分剥离)
比较例 2	1	氟化亚乙烯树脂	60	—	—	熔融
比较例 3	1	二氧化硅粒子	30	5	单层	剥离
比较例 4	2	4	60	12	单层	变形
比较例 5	1	4	30	8	多层	一部分变形、剥离
比较例 6	2	4	70	40	多层	变形

4、 各向异性导电材料的制作

(实施例 10)

将 100 份作为粘合剂树脂的环氧树脂 (油化 Shell Epoxy 社制, “Epicoat 828”) 以及 100 份的三一二甲胺基乙基苯酚、甲苯, 利用行星式搅拌机充分混合分散, 在脱模型薄膜上涂覆成一定的厚度, 以

使干燥后得到的厚度为 $10\ \mu\text{m}$ ，蒸发掉甲苯，得到不含被覆导电性微粒的粘结性膜。

另外，在 100 份作为粘合剂树脂的环氧树脂（油化 Shell Epoxy 社制，“Epicoat 828”）以及 100 份的三一二甲胺基乙基苯酚、甲苯中添加被覆导电性微粒[1]，利用行星式搅拌机充分混合分散后，得到粘合剂树脂分散体，在脱模型薄膜上涂覆一定厚度，使干燥后的厚度达 $7\ \mu\text{m}$ ，蒸发甲苯，得到含有被覆导电性微粒[1]的粘结性膜。另外被覆导电性微粒[1]的添加量被设定为在各向异性导电膜[1]中的含量达 20 万个/ cm^2 。

常温下将不含有被覆导电性微粒的粘结性膜层压在得到的含被覆导电性微粒[1]的粘结性膜上，得到具有两层构造的 $17\ \mu\text{m}$ 厚的各向异性导电膜[1]。

另外，将一部分含被覆导电性微粒[1]的粘合剂树脂分散体在甲苯中洗净，取出被覆导电性微粒[1]后，利用 SEM 观察，结果并没有辨认出绝缘粒子从被覆导电性微粒上剥离。

（实施例 11~18、比较例 7~12）

除了分别利用在实施例 2~9 以及比较例 1~6 中得到的被覆导电性微粒[2]~[15]之外，采用同实施例 10 同样的方法，得到各向异性导电膜[2]~[15]。各向异性导电膜的厚度全部为 $17\ \mu\text{m}$ ，被覆导电性微粒的含量全部为 20 万个/ cm^2 。

另外，将一部分含被覆导电性微粒的粘合剂树脂分散体在甲苯中洗净，取出被覆导电性微粒后，利用 SEM 观察，结果并没有辨认出绝缘粒子从被覆导电性微粒上剥离。但是，在被覆导电性微粒[10]中，可能是由于所层压的绝缘粒子的剥离，几乎变为单层被覆，但被覆率却从 50% 增加到 70%。这可能是由于剥离的绝缘粒子再次附着的缘故。另外在被覆导电性微粒[12]以及[14]中，被覆率分别从 30% 将到不足 5%，这可能是由于在分散中剥落的缘故。

对由实施例 10~18 以及比较例 7~12 中得到的各向异性导电膜[1]~[15]，利用下述的方法评价其绝缘/导通性、以及密合性。结果如表 2 所示。

（相邻电极间的绝缘性试验）

将切成 $4 \times 18\text{mm}$ 大小的各向异性导电膜贴在具有如图 1 中所示梳形图案（线条数为 400 条，重叠部分的长度为 2mm ，线宽 $20\ \mu\text{m}$ ，线间隔为 $20\ \mu\text{m}$ ，线高 $18\ \mu\text{m}$ ）的硅片基板上，利用 $2 \times 12.5\text{mm}$ 厚 1mm 的平板玻璃夹持，在下述条件 1 以及条件 2 下进行热压接，然后测定电极间的电阻值，求得在 $10^8\ \Omega$ 以上的比例。本试验在 $n=20$ 下进行。

条件 1：20N 的压力下，在 150°C 加热 30 分钟

条件 2：200N 的压力下，在 200°C 加热 30 秒钟

（上下导通试验）

将各向异性导电膜切成 $5 \times 5\text{mm}$ 之后，贴在具有 ITO 电极（宽 $100\ \mu\text{m}$ ，高 $0.2\ \mu\text{m}$ ，长 2cm ）的玻璃基底（宽 1cm ，长 2.5cm ）的大致中央部位上，然后按两电极互成 90° 度角的位置重叠放置具有相同的 ITO 电极的玻璃基底，并贴在一起。将玻璃基底的接合部在条件 1 以及条件 2 下热压接之后，利用 4 端子法测定电阻值，求得在 $5\ \Omega$ 以下的比例。本试验在 $n=20$ 下进行。

条件 1：20N 的压力下，在 150°C 加热 30 分钟

条件 2：200N 的压力下，在 200°C 加热 30 秒钟

另外，对各向异性导电膜[2]、[6]、[8]以及[11]，将利用条件 1 进行热压接之后的玻璃基盘，进一步在 $55^\circ\text{C} \times 6\text{小时} - 120^\circ\text{C} \times 6\text{小时}$ 的循环下放置 300 小时，利用四端子法测定电阻值，求得在 $5\ \Omega$ 以下的比例，作为 300 小时后的导通性。

（评价密合性）

对于各向异性导电膜[2]、[6]、[8]以及[11]，在条件 1 下进行上下导通试验，进一步在 $55^\circ\text{C} \times 6\text{小时} - 120^\circ\text{C} \times 6\text{小时}$ 的循环下放置 300 小时，然后利用 SEM 观察其截面，看其在导电性微粒—绝缘粒子间以及绝缘粒子—粘合剂树脂之间有无界面剥离现象。

表 2

	被覆导电性微粒	在粘合剂树脂中分散时 是否有剥落	绝缘性试验		导通试验			密合性评价	
			20N 150℃ 30 分钟	200N 200℃ 30 秒钟	20N 150℃ 30 分钟	200N 200℃ 30 秒钟	300 小 时后	金属表面粒子—绝 缘粒子之间	绝缘粒子—粘合剂 树脂之间
实施例 10	1	无	95%	90%	100%	100%	—	—	—
实施例 11	2	无	100%	95%	85%	90%	90%	无界面剥离	无界面剥离
实施例 12	3	无	100%	100%	90%	100%	—	—	—
实施例 13	4	无	90%	85%	100%	100%	—	—	—
实施例 14	5	无	100%	95%	100%	100%	—	—	—
实施例 15	6	无	100%	100%	100%	100%	100%	无界面剥离	无界面剥离
实施例 16	7	无	100%	100%	100%	100%	—	—	—
实施例 17	8	无	100%	100%	100%	100%	100%	有极少的界面剥离	稍有界面剥离
实施例 18	9	无	100%	100%	90%	100%	—	—	—
比较例 7	10	有 (被覆密度增加)	100%	100%	70%	80%	—	—	—
比较例 8	11	无	60%	60%	100%	100%	50%	可以偶见界面剥离	界面几乎全部剥离
比较例 9	12	有 (被覆密度下降)	10%	5%	100%	100%	—	—	—
比较例 10	13	无	100%	100%	50%	80%	—	—	—
比较例 11	14	有 (被覆密度下降)	30%	10%	100%	100%	—	—	—
比较例 12	15	无	100%	100%	40%	60%	—	—	—

工业上的利用可能性

利用本发明可以提供具有良好连接可靠性的被覆导电性微粒、被覆导电性微粒的制造方法、各向异性导电材料以及导电连接结构体。

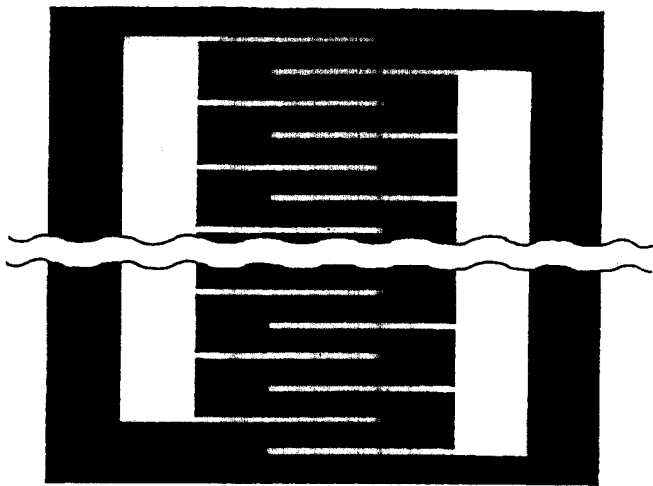


图 1