



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I665685 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：104115084

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 12 日

(51)Int. Cl. : **H01B1/22 (2006.01)****H01B5/16 (2006.01)**

(30)優先權：2014/05/12 日本

2014-098524

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

(72)發明人：王曉舫 WANG, XIAOGE (CN)；山田恭幸 YAMADA, YASUYUKI (JP)；上野山伸也 UENOYAMA, SHINYA (JP)；永井康彥 NAGAI, YASUHIKO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201337959A

TW 201400573A

TW 201413751A

WO 2013/015304A1

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：4 共 36 頁

(54)名稱

導電性粒子、導電材料及連接構造體

(57)摘要

本發明提供一種於將電極間進行電性連接之情形時，可有效地提高電極間之導通可靠性之導電性粒子。

本發明之導電性粒子包含：基材粒子、及配置於上述基材粒子之表面上之導電部，且 3mN 荷重時之壓縮彈性模數為  $5000\text{N}/\text{mm}^2$  以上且  $30000\text{N}/\text{mm}^2$  以下，壓縮速度  $0.33\text{mN}/\text{s}$  且 3mN 荷重時之反彈能(藉由式：反彈能=3mN×3mN 荷重時之位移  $\mu\text{m}$ ×3mN 荷重時之壓縮恢復率%而求出)為 0.8 以上且 1.6 以下。

## 發明摘要

※ 申請案號：104115084

※ 申請日：104年5月12日

※IPC 分類：H01B 1/22 (2006.01)  
H01B 5/16 (2006.01)

### 【發明名稱】

導電性粒子、導電材料及連接構造體

### 【中文】

本發明提供一種於將電極間進行電性連接之情形時，可有效地提高電極間之導通可靠性之導電性粒子。

本發明之導電性粒子包含：基材粒子、及配置於上述基材粒子之表面上之導電部，且3 mN荷重時之壓縮彈性模數為5000 N/mm<sup>2</sup>以上且30000 N/mm<sup>2</sup>以下，壓縮速度0.33 mN/s且3 mN荷重時之反彈能(藉由式：反彈能 = 3 mN × 3 mN荷重時之位移μm × 3 mN荷重時之壓縮恢復率%而求出)為0.8以上且1.6以下。

### 【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

## 申請專利範圍

1. 一種導電性粒子，其包含：基材粒子、及配置於上述基材粒子之表面上之導電部，且
  - 3 mN荷重時之壓縮彈性模數為 $5000\text{ N/mm}^2$ 以上且 $30000\text{ N/mm}^2$ 以下，
    - 壓縮速度 $0.33\text{ mN/s}$ 且3 mN荷重時之藉由下述式所求出之反彈能為0.8以上且1.6以下；
      - 反彈能 =  $3\text{ mN} \times 3\text{ mN}$ 荷重時之位移 $\mu\text{m} \times 3\text{ mN}$ 荷重時之壓縮恢復率%。
2. 如請求項1之導電性粒子，其中上述基材粒子為樹脂粒子、或有機無機混合粒子。
3. 如請求項1或2之導電性粒子，其中於上述導電部之外表面具有突起。
4. 如請求項1或2之導電性粒子，其包含配置於上述導電部之外表面上之絕緣性物質。
5. 一種導電材料，其包含如請求項1至4中任一項之導電性粒子與黏合劑樹脂。
6. 一種連接構造體，其包括：第1連接對象構件、第2連接對象構件、及將上述第1連接對象構件與上述第2連接對象構件連接之連接部，且上述連接部係藉由如請求項1至4中任一項之導電性粒子而形成，或藉由上述包含導電性粒子與黏合劑樹脂之導電材料而形成。

圖式

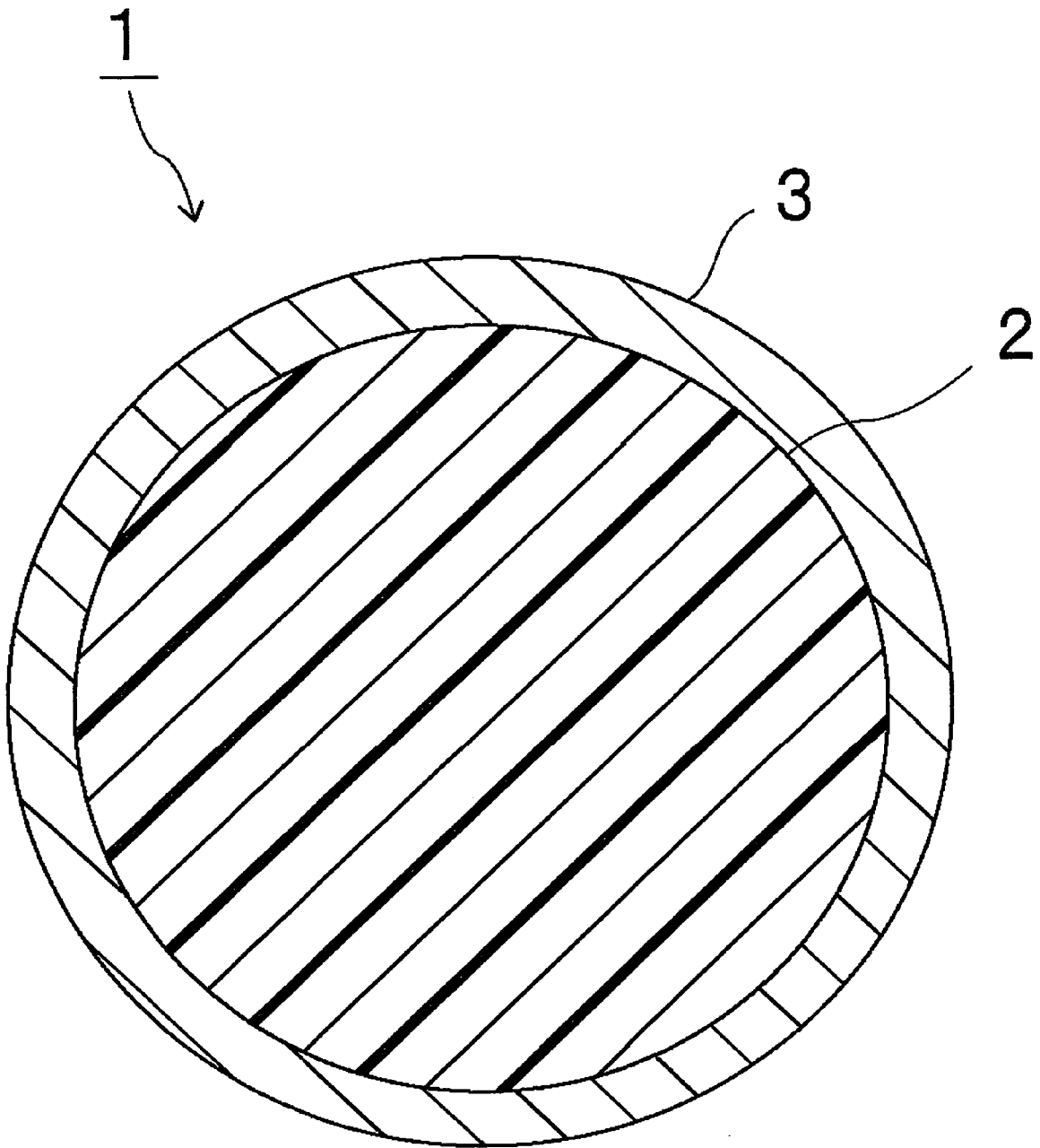


圖1

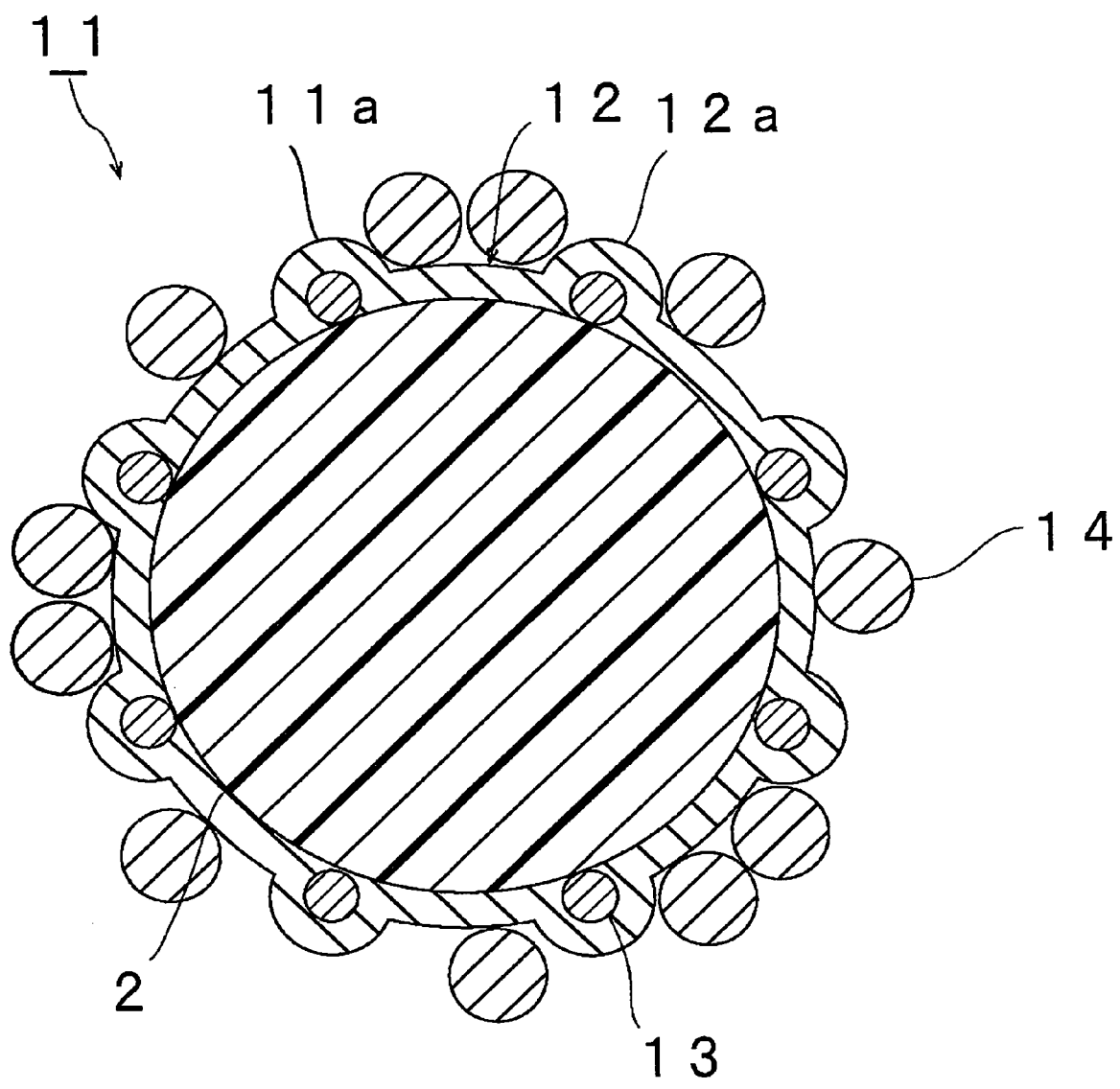


圖2

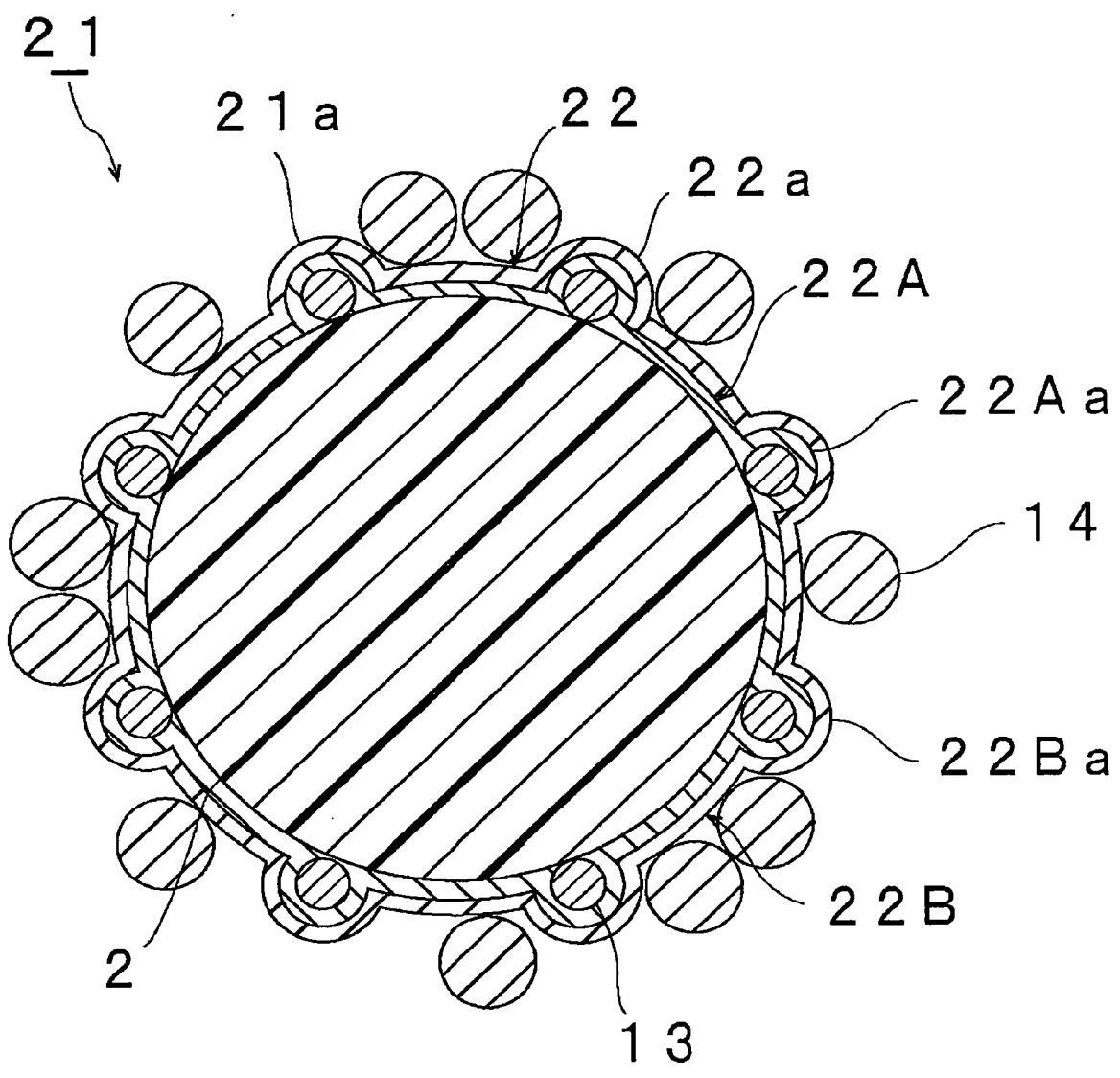


圖3

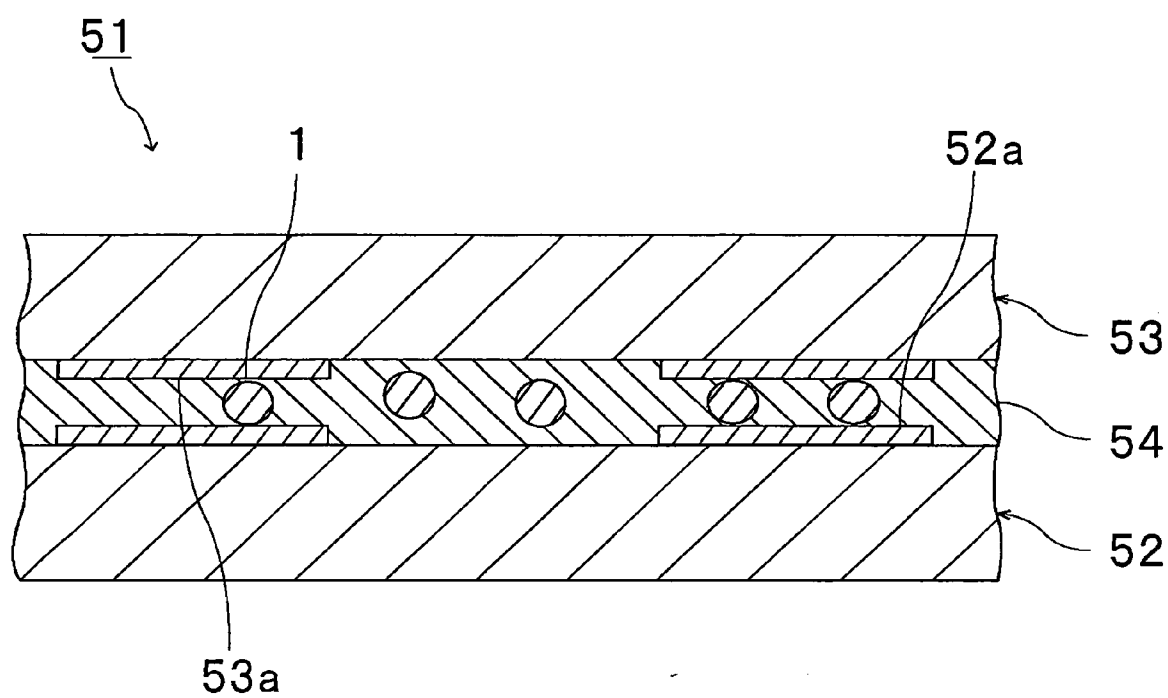


圖4



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

導電性粒子、導電材料及連接構造體

## 【技術領域】

本發明係關於一種於基材粒子之表面上配置有導電部之導電性粒子。又，本發明係關於一種使用上述導電性粒子之導電材料及連接構造體。

## 【先前技術】

眾所周知有各向異性導電糊及各向異性導電膜等各向異性導電材料。於上述各向異性導電材料中，於黏合劑樹脂中分散有複數種導電性粒子。

為了獲得各種連接構造體，上述各向異性導電材料例如用於軟性印刷基板與玻璃基板之連接(FOG(Film on Glass，覆膜玻璃))、半導體晶片與軟性印刷基板之連接(COF(Chip on Film，薄膜覆晶))、半導體晶片與玻璃基板之連接(COG(Chip on Glass，玻璃覆晶))、以及軟性印刷基板與玻璃環氧基板之連接(FOB(Film on Board，覆膜基板))等。

於藉由上述各向異性導電材料，例如將半導體晶片之電極與玻璃基板之電極進行電性連接時，於玻璃基板上，配置包含導電性粒子之各向異性導電材料。繼而，將半導體晶片積層，並進行加熱及加壓。藉此，使各向異性導電材料硬化，經由導電性粒子而將電極間電性連接而獲得連接構造體。

作為上述導電性粒子之一例，於下述專利文獻1中，揭示有具有聚合物粒子、及於聚合物粒子之表面之導電性金屬層的導電性粒子。

上述聚合物粒子之破壞點荷重為9.8 mN(1.0 gf)以下。又，於專利文獻1中，記載有上述聚合物粒子之10%K值可為7350 N/mm<sup>2</sup>(750 kgf/mm<sup>2</sup>)~49000 N/mm<sup>2</sup>(5000 kgf/mm<sup>2</sup>)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]WO2012/020799A1

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

於使用如專利文獻1中記載之先前之導電性粒子將電極間連接而獲得連接構造體之情形時，有初期之連接電阻升高，或導通可靠性降低之情況。例如，於將連接構造體於85℃及濕度85%之條件下暴露500小時之時，有電極間之連接電阻上升之情況，有導通可靠性較低之情況。

又，近年來正推進電子零件之小型化。因此，關於電子零件中之藉由導電性粒子而連接之配線，表示形成有配線之線(L)之寬度與未形成配線之空間(S)之寬度的L/S不斷減小。於形成有此種微細之配線之情形時，若使用先前之導電性粒子進行導電連接，則難以確保充分之導通可靠性。

本發明之目的在於提供一種導電性粒子，其係於將電極間進行電性連接之情形時，可有效地提高電極間之導通可靠性。

又，本發明之目的亦在於提供一種使用上述導電性粒子之導電材料及連接構造體。

[解決問題之技術手段]

根據本發明廣泛之態樣，提供一種導電性粒子，其包含：基材粒子、及配置於上述基材粒子之表面上之導電部，且3 mN荷重時之壓縮彈性模數為5000 N/mm<sup>2</sup>以上且30000 N/mm<sup>2</sup>以下，壓縮速度0.33

mN/s且3 mN荷重時之藉由下述式所求出之反彈能為0.8以上且1.6以下。

反彈能 =  $3 \text{ mN} \times 3 \text{ mN}$ 荷重時之位移 $\mu\text{m} \times 3 \text{ mN}$ 荷重時之壓縮恢復率%

於本發明之導電性粒子之某特定之態樣中，上述基材粒子係樹脂粒子、或有機無機混合粒子。

於本發明之導電性粒子之某特定之態樣中，上述導電性粒子係於上述導電部之外表面具有突起。

於本發明之導電性粒子之某特定之態樣中，上述導電性粒子包含配置於上述導電部之外表面上之絕緣性物質。

根據本發明之廣泛之態樣，提供一種包含上述導電性粒子與黏合劑樹脂之導電材料。

根據本發明之廣泛之態樣，提供一種連接構造體，其包括：第1連接對象構件、第2連接對象構件、及將上述第1連接對象構件與上述第2連接對象構件連接之連接部，且上述連接部係藉由上述導電性粒子而形成，或藉由上述包含導電性粒子與黏合劑樹脂之導電材料而形成。

#### [發明之效果]

於本發明之導電性粒子中，於基材粒子之表面上配置有導電部，且3 mN荷重時之壓縮彈性模數為 $5000 \text{ N/mm}^2$ 以上且 $30000 \text{ N/mm}^2$ 以下，壓縮速度 $0.33 \text{ mN/s}$ 且3 mN荷重時之反彈能為0.8以上且1.6以下，故而於使用本發明之導電性粒子將電極間進行電性連接之情形時，可有效地提高電極間之導通可靠性。

#### 【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之第1實施形態之導電性粒子之剖面圖。

圖2係表示本發明之第2實施形態之導電性粒子之剖面圖。

圖3係表示本發明之第3實施形態之導電性粒子之剖面圖。

圖4係模式性地表示使用本發明之第1實施形態之導電性粒子之連接構造體之前視剖面圖。

### 【實施方式】

以下，說明本發明之詳細內容。再者，於本說明書中，「(甲基)丙烯酸」意指「丙烯酸」與「甲基丙烯酸」之一者或兩者，「(甲基)丙烯酸酯」意指「丙烯酸酯」與「甲基丙烯酸酯」之一者或兩者。  
(導電性粒子)

本發明之導電性粒子具備基材粒子、及配置於該基材粒子之表面上之導電部。

關於本發明之導電性粒子，3 mN荷重時之壓縮彈性模數為5000 N/mm<sup>2</sup>以上且30000 N/mm<sup>2</sup>以下。關於本發明之導電性粒子，壓縮速度0.33 mN/s且3 mN荷重時之藉由下述式所求出之反彈能為0.8以上且1.6以下。

反彈能 = 3 mN × 3 mN荷重時之位移 μm × 3 mN荷重時之壓縮恢復率 %

本發明之導電性粒子為相對硬質，且顯示出較低之反彈能。本發明之導電性粒子具備先前所不具備之新性質。

於本發明中，由於具備上述構成，故而於使用本發明之導電性粒子將電極間進行電性連接之情形時，可有效地提高電極間之導通可靠性。例如，關於使用本發明之導電性粒子將電極間進行電性連接而得之連接構造體，於將連接構造體於85℃及濕度85%之條件下暴露500小時之時，可抑制電極間之連接電阻上升。

表現如上所述之效果之原因在於：於半導體晶片及玻璃基板等連接對象構件較薄之情形等時，可抑制因導電性粒子之彈回導致之電阻值之上升。

又，本發明之導電性粒子由於為相對硬質等，故而可於導電連接後於電極形成適度之壓痕。藉此，亦可降低初期之連接電阻，可進而提高導通可靠性。

就更進一步降低連接電阻，更進一步提高電極間之導通可靠性之觀點而言，上述導電性粒子之3 mN荷重時之壓縮彈性模數(K值)較佳為7000 N/mm<sup>2</sup>以上，更佳為9000 N/mm<sup>2</sup>以上，且較佳為25000 N/mm<sup>2</sup>以下，更佳為20000 N/mm<sup>2</sup>以下。

就更進一步降低連接電阻，更進一步提高電極間之導通可靠性之觀點而言，上述導電性粒子之上述反彈能較佳為0.9以上，更佳為1.0以上，且較佳為1.5以下，更佳為1.4以下。

上述導電性粒子之3 mN荷重時之位移、以及上述導電性粒子之3 mN荷重時之上述壓縮彈性模數可以如下之方式測定。

使用微小壓縮試驗機，於圓柱(直徑50 μm，金剛石製)之平滑壓頭端面，於25℃下歷時30秒負載最大試驗荷重90 mN之條件下，壓縮1個導電性粒子。測定此時之荷重值(N)及壓縮位移(mm)。可由所獲得之測定值，根據下述式求出上述壓縮彈性模數。作為上述微小壓縮試驗機，例如可使用Fischer公司製造之「Fischerscope H-100」等。

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

F：荷重值，0.003(N)

S：將導電性粒子以3 mN壓縮時之壓縮位移(mm)

R：導電性粒子之半徑(mm)

上述壓縮彈性模數係將導電性粒子之硬度普遍且定量地表示。藉由使用上述壓縮彈性模數，可將導電性粒子之硬度定量且單一化地表示。

用以求出上述反彈能之上述壓縮恢復率可以如下之方式測定。

於試樣台上散佈導電性粒子。針對所散佈之1個導電性粒子，使

用微小壓縮試驗機，於圓柱(直徑100 μm，金剛石製)之平滑壓頭端面，於25°C下，於導電性粒子之中心方向對導電性粒子賦予3 mN負載(反轉荷重值)。其後，進行卸載直至原點用荷重值(0.40 mN)。可測定其間之荷重-壓縮位移，並由下述式求出壓縮恢復率。再者，負載速度係設為0.33 mN/秒。作為上述微小壓縮試驗機，例如可使用Fischer公司製造之「Fischerscope H-100」等。

$$\text{壓縮恢復率(\%)} = [(L1 - L2)/L1] \times 100$$

L1：賦予負載時之自原點用荷重值至反轉荷重值之壓縮位移

L2：解除負載時之自反轉荷重值至原點用荷重值之卸載位移

如本發明之導電性粒子般為相對硬質且顯示出較低之反彈能之粒子可藉由適當調整基材粒子之聚合條件及導電部之硬度而獲得。

關於基材粒子，例如於上述基材粒子為下述除金屬以外之無機粒子或有機無機混合粒子之情形時，藉由調整縮合反應條件、焙燒時之氧分壓、焙燒溫度、焙燒時間，可於縮合反應時抑制自由基聚合反應，並且於焙燒步驟中進行自由基聚合反應，結果為，可容易地獲得能夠獲得為相對硬質且顯示出較低之反彈能之導電性粒子之基材粒子。

關於導電部，藉由適當調整作為導電部之材料之金屬種、導電部之厚度，可使上述導電粒子之物性與上述基材粒子之物性相輔相成，而獲得所需之反彈能物性。

作為上述金屬種，作為較佳之例，可列舉包含鎳之材料，除鎳以外，可列舉：鎳磷合金、鎳硼合金、鎳與硼及鎢之合金、以及該等之組合。

以下，一面參照圖式，一面具體地說明本發明。再者，本發明不僅限定於以下之實施形態，可於不損害本發明之特徵之程度下，以下之實施形態亦可適當變更、改良等。

圖1係表示本發明之第1實施形態之導電性粒子之剖面圖。

圖1所示之導電性粒子1具有基材粒子2、及導電部3。導電部3配置於基材粒子2之表面上。於第1實施形態中，導電部3係接觸於基材粒子2之表面。導電性粒子1係基材粒子2之表面被導電部3被覆之被覆粒子。於導電性粒子1中，導電部3係單層之導電部(導電層)。

導電性粒子1與下述導電性粒子11、21不同，其不具有芯物質。導電性粒子1於導電性之表面不具有突起，於導電部3之外表面不具有突起。導電性粒子1為球狀。

如此，本發明之導電性粒子可於導電性之表面不具有突起，亦可於導電部之外表面不具有突起，亦可為球狀。又，導電性粒子1與下述導電性粒子11、21不同，其不具有絕緣性物質。但是，導電性粒子1亦可具有配置於導電部3之外表面上之絕緣性物質。

圖2係表示本發明之第2實施形態之導電性粒子之剖面圖。

圖2所示之導電性粒子11具有基材粒子2、導電部12、複數種芯物質13、及複數種絕緣性物質14。導電部12係以與基材粒子2接觸之方式配置於基材粒子2之表面上。於導電性粒子11中，導電部12為單層之導電部(導電層)。

導電性粒子11於導電性之表面具有複數個突起11a。導電性粒子11係導電部12於外表面具有複數個突起12a。複數種芯物質13配置於基材粒子2之表面上。複數種芯物質13被嵌入至導電部12內。芯物質13配置於突起11a、12a之內側。導電部12被覆複數種芯物質13。因複數種芯物質13而使導電部12之外表面隆起，形成突起11a、12a。

導電性粒子11具有配置於導電部12之外表面上之絕緣性物質14。導電部12之外表面之至少一部分區域被絕緣性物質14被覆。絕緣性物質14係由具有絕緣性之材料形成，為絕緣性粒子。如此，本發明之導電性粒子亦可具有配置於導電部之外表面上之絕緣性物質。但是，本

發明之導電性粒子亦可不必具有絕緣性物質。

圖3係表示本發明之第3實施形態之導電性粒子之剖面圖。

圖3所示之導電性粒子21具有基材粒子2、導電部22、複數種芯物質13、及複數種絕緣性物質14。導電部22係其整體於基材粒子2側具有第1導電部22A、及位於與基材粒子2側為相反側之第2導電部22B。

於導電性粒子11與導電性粒子21中，僅導電部不同。即，於導電性粒子11中，形成1層構造之導電部，相對於此，於導電性粒子21中，形成兩層構造之第1導電部22A及第2導電部22B。第1導電部22A與第2導電部22B分別形成為另外之導電部。

第1導電部22A配置於基材粒子2之表面上。於基材粒子2與第2導電部22B之間，配置有第1導電部22A。第1導電部22A與基材粒子2接觸。因此，於基材粒子2之表面上配置有第1導電部22A，於第1導電部22A之表面上配置有第2導電部22B。導電性粒子21係於導電性之表面具有複數個突起21a。導電性粒子21係導電部22於外表面具有複數個突起22a。第1導電部22A係於外表面具有突起22Aa。第2導電部22B係於外表面具有複數個突起22Ba。於導電性粒子21中，導電部22為兩層導電部(導電層)。

以下，對導電性粒子之其他詳細內容進行說明。

#### [基材粒子]

作為上述基材粒子，可列舉：樹脂粒子、除金屬粒子以外無機粒子、有機無機混合粒子及金屬粒子等。上述基材粒子亦可為具備核芯、及配置於該核芯之表面上之外殼之芯殼粒子。上述核芯亦可為有機核芯。上述外殼亦可為無機外殼。其中，較佳為除金屬粒子以外之基材粒子，更佳為樹脂粒子、除金屬粒子以外之無機粒子或有機無機混合粒子。就本發明之效果更優異之方面而言，尤佳為樹脂粒子或有



機無機混合粒子。

上述基材粒子較佳為由樹脂形成之樹脂粒子。於使用上述導電性粒子將電極間連接時，藉由將上述導電性粒子配置於電極間之後進行壓接，而使上述導電性粒子壓縮。若上述基材粒子為樹脂粒子，則於上述壓接時上述導電性粒子容易變形，導電性粒子與電極之接觸面積增大。因此，電極間之導通可靠性提高。

作為用以形成上述樹脂粒子之樹脂，可較佳地使用各種有機物。作為用以形成上述樹脂粒子之樹脂，例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚異丁烯、聚丁二烯等聚烯烴樹脂；聚甲基丙烯酸甲酯及聚丙烯酸甲酯等丙烯酸系樹脂；聚對苯二甲酸烷二酯、聚碳酸酯、聚醯胺、苯酚甲醛樹脂、三聚氰胺甲醛樹脂、苯胍吡甲醛樹脂、脲甲醛樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、苯胍吡樹脂、脲樹脂、環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、飽和聚酯樹脂；聚砜、聚苯醚、聚縮醛、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醚酮、聚醚砜、及使具有乙烯性不飽和基之各種聚合性單體之一種或兩種以上進行聚合而獲得之聚合物等。由於可將基材粒子之硬度容易地控制為較佳之範圍，故而用以形成上述樹脂粒子之樹脂較佳為使一種或兩種以上之具有複數個乙烯性不飽和基之聚合性單體進行聚合而成之聚合物。

於使具有乙烯性不飽和基之單體聚合而獲得上述樹脂粒子之情形時，作為上述具有乙烯性不飽和基之單體，可列舉非交聯性之單體與交聯性之單體。

作為上述非交聯性之單體，例如可列舉：苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等苯乙烯系單體；(甲基)丙烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐等含羧基單體；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂

酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苜酯等(甲基)丙烯酸烷基酯類；(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸聚氧乙烯酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等含氧原子之(甲基)丙烯酸酯類；(甲基)丙烯腈等含腈單體；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丙基乙烯醚等乙烯醚類；乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等酸乙烯酯類；乙烯、丙烯、異戊二烯、丁二烯等不飽和烴；(甲基)丙烯酸三氟甲酯、(甲基)丙烯酸五氟乙酯、氯乙烯、氟乙烯、氯苯乙烯等含鹵素之單體等。

作為上述交聯性之單體，例如可列舉：四羥甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、四羥甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羥甲基甲烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(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、三(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)四亞甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯類；(異)氰尿酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、二乙烯基苯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基丙烯醯胺、二烯丙醚、 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、三甲氧基矽烷基苯乙烯、乙烯基三甲氧基矽烷等含矽烷單體等。

藉由使上述具有乙烯性不飽和基之聚合性單體藉由公知之方法進行聚合，可獲得上述樹脂粒子。作為該方法，例如可列舉：於自由基聚合起始劑之存在下進行懸浮聚合之方法；以及使用非交聯之種粒子，使單體與自由基聚合起始劑一起膨潤並聚合之方法等。

於上述基材粒子為除金屬以外之無機粒子或有機無機混合粒子之情形時，作為用以形成基材粒子之無機物，可列舉二氧化矽及碳黑等。作為藉由上述二氧化矽所形成之粒子，並無特別限定，例如可列

舉：藉由將具有兩個以上水解性之烷氧基矽烷基之矽化合物水解而形成交聯聚合物粒子後，視需要進行焙燒而獲得之粒子。作為上述有機無機混合粒子，例如可列舉：由所交聯之烷氧基矽烷基聚合物與丙烯酸系樹脂所形成之有機無機混合粒子等。

於上述基材粒子為金屬粒子之情形時，作為該金屬粒子之材料之金屬，可列舉：銀、銅、鎳、矽、金及鈦等。但是，上述基材粒子較佳為不為金屬粒子，較佳為不為銅粒子。

上述基材粒子之粒徑較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $2\ \mu\text{m}$ 以上，且較佳為 $1000\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $500\ \mu\text{m}$ 以下，更進一步較佳為 $300\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $50\ \mu\text{m}$ 以下，更進一步較佳為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $3\ \mu\text{m}$ 以下。若上述基材粒子之粒徑為上述下限以上，則導電性粒子與電極之接觸面積增大，故而電極間之導通可靠性更進一步提高，經由導電性粒子所連接之電極間之連接電阻更進一步降低。進而，於基材粒子之表面藉由無電鍍敷形成導電部時難以凝集，而不易形成所凝集之導電性粒子。若上述基材粒子之粒徑為上述上限以下，則導電性粒子容易被充分地壓縮，電極間之連接電阻更進一步降低，進而，電極間之間隔縮小。

關於上述基材粒子之粒徑，於基材粒子為真球狀之情形時，表示直徑，於基材粒子不為真球狀之情形時，表示最大直徑。

上述基材粒子之粒徑尤佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上且 $5\ \mu\text{m}$ 以下。若上述基材粒子之粒徑為 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 之範圍內，則電極間之間隔縮小，並且即便增加導電部之厚度，亦可獲得較小之導電性粒子。

#### [導電部]

用以形成上述導電部之金屬並無特別限定。作為該金屬，例如可列舉：金、銀、鈮、鈦、鎳、鐵、鋁、銅、鉑、鋅、鐵、錫、鉛、

鋁、鈷、銦、鎳、鉻、鈦、銻、鉍、鉈、鎳、鎳、矽及該等之合金等。又，作為上述金屬，可列舉：摻錫氧化銦(ITO)及焊料等。其中，由於可更進一步降低電極間之連接電阻，故而較佳為包含錫之合金、鎳、鈮、銅或金，較佳為鎳或鈮。

如導電性粒子1、11般，上述導電部亦可由1個層形成。如導電性粒子21般，導電部亦可由複數層形成。即，導電部亦可具有兩層以上之積層構造。於導電部由複數層形成之情形時，最外層較佳為金屬、鎳層、鈮層、銅層或包含錫與銀之合金層，更佳為金屬。於最外層為該等之較佳之導電層之情形時，電極間之連接電阻更進一步降低。又，於最外層為金屬之情形時，耐腐蝕性更進一步提高。

於上述基材粒子之表面上形成導電部之方法並無特別限定。作為形成導電部之方法，例如可列舉：基於無電鍍敷之方法、基於電鍍之方法、基於物理蒸鍍之方法、以及將金屬粉末或包含金屬粉末與黏合劑之糊塗佈於基材粒子之表面之方法等。其中，由於導電部之形成較為簡便，故而較佳為基於無電鍍敷之方法。作為上述基於物理蒸鍍之方法，可列舉：真空蒸鍍、離子鍍覆及離子濺鍍等方法。

上述導電性粒子之粒徑較佳為0.5  $\mu\text{m}$ 以上，更佳為1  $\mu\text{m}$ 以上，且較佳為520  $\mu\text{m}$ 以下，更佳為500  $\mu\text{m}$ 以下，更進一步較佳為100  $\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為50  $\mu\text{m}$ 以下，尤佳為20  $\mu\text{m}$ 以下。若導電性粒子之粒徑為上述下限以上及上述上限以下，則於使用導電性粒子將電極間連接之情形時，導電性粒子與電極之接觸面積充分增大，並且不易形成在形成導電部時所凝集之導電性粒子。又，經由導電性粒子所連接之電極間之間隔變得過大，並且導電部難以自基材粒子之表面剝離。又，若導電性粒子之粒徑為上述下限以上及上述上限以下，則可將導電性粒子較佳地用於導電材料之用途。

關於上述導電性粒子之粒徑，於導電性粒子為真球狀之情形時

意指直徑，於導電性粒子為真球狀以外之形狀之情形時意指最大直徑。

上述導電部之厚度(導電部整體之厚度)較佳為0.005  $\mu\text{m}$ 以上，更佳為0.01  $\mu\text{m}$ 以上，且較佳為10  $\mu\text{m}$ 以下，更佳為1  $\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為0.5  $\mu\text{m}$ 以下，尤佳為0.3  $\mu\text{m}$ 以下。關於上述導電部之厚度，於導電部為多層之情形時，為導電層整體之厚度。若導電部之厚度為上述下限以上及上述上限以下，則可獲得充分之導電性，且不使導電性粒子變得過硬，而於電極間之連接時導電性粒子充分變形。

於上述導電部由複數層形成之情形時，最外層之導電層之厚度較佳為0.001  $\mu\text{m}$ 以上，更佳為0.01  $\mu\text{m}$ 以上，且較佳為0.5  $\mu\text{m}$ 以下，更佳為0.1  $\mu\text{m}$ 以下。若上述最外層之導電層之厚度為上述下限以上及上述上限以下，則藉由最外層之導電層之被覆變得均勻，耐腐蝕性充分提高，並且電極間之連接電阻更進一步降低。又，於上述最外層為金屬層之情形時，金屬層之厚度越薄，成本越低。

上述導電部之厚度例如可藉由使用穿透式電子顯微鏡(TEM)，觀察導電性粒子之剖面而測定。

就有效地提高導電性之觀點而言，上述導電性粒子較佳為具有包含鎳之導電部。於包含鎳之導電部100重量%中，鎳之含量較佳為50重量%以上，更佳為65重量%以上，更進一步較佳為70重量%以上，進而較佳為75重量%以上，更進一步較佳為80重量%以上，尤佳為85重量%以上，最佳為90重量%以上。於上述包含鎳之導電部100重量%中，鎳之含量較佳為100重量%(總量)以下，可為99重量%以下，亦可為95重量%以下。若鎳之含量為上述下限以上，則電極間之連接電阻更進一步降低。又，於在電極或導電部之表面之氧化被膜較少之情形時，有鎳之含量越多，電極間之連接電阻越低之傾向。

上述導電部所含之金屬之含量之測定方法可使用既知之各種分

析法，並無特別限定。作為該測定方法，可列舉吸光分析法或光譜分析法等。於上述吸光分析法中，可使用火焰吸光光度計及電加熱爐吸光光度計等。作為上述光譜分析法，可列舉電漿發射分析法及電漿離子源質譜法等。

於側定上述導電部所含之金屬之平均含量時，較佳為使用ICP(inductively coupled plasma，交感耦合電漿)發光分析裝置。作為ICP發光分析裝置之市售品，可列舉HORIBA公司製造之ICP發光分析裝置等。

上述導電部除含鎳以外，亦可包含磷或硼。又，上述導電部亦可包含鎳以外之金屬。於上述導電部中，於包含複數種金屬之情形時，複數種金屬亦可合金化。

於包含鎳與磷或硼之導電部100重量%中，磷或硼之含量較佳為0.1重量%以上，更佳為1重量%以上，較佳為10重量%以下，更佳為5重量%以下。若磷或硼之含量為上述下限及上述上限以下，則導電部之電阻更進一步降低，上述導電部有助於連接電阻之降低。

#### [芯物質]

上述導電性粒子較佳為於導電性之表面具有突起。上述導電性粒子較佳為於上述導電部之外表面具有突起。上述突起較佳為複數個。於藉由上述導電性粒子連接之電極之表面形成有氧化被膜之情況居多。進而，於上述導電性粒子之導電部之表面形成有氧化被膜之情況居多。藉由使用上述具有突起之導電性粒子，而於電極間配置導電性粒子後進行壓接，藉此，藉由突起而有效地排除氧化被膜。因此，可使電極與導電性粒子更確實地接觸，可降低電極間之連接電阻。進而，於上述導電性粒子於表面具有絕緣性物質之情形時，或將導電性粒子分散於黏合劑樹脂中而用作導電材料之情形時，藉由導電性粒子之突起，可有效地排除導電性粒子與電極之間之樹脂。因此，電極間

之導通可靠性更進一步提高。

藉由將上述芯物質嵌入至上述導電部中，而容易使上述導電部於外表面具有複數個突起。但是，為了於導電性粒子之導電性之表面及導電部之表面形成突起，亦可不必使用芯物質。

作為形成上述突起之方法，可列舉：於使芯物質附著於基材粒子之表面後，藉由無電鍍敷而形成導電部之方法；於基材粒子之表面藉由無電鍍敷而形成導電部後，附著芯物質，進而藉由無電鍍敷而形成導電部之方法；以及於基材粒子之表面藉由無電鍍敷而形成導電部之中途階段添加芯物質之方法等。

作為上述芯物質之材料，可列舉導電性物質及非導電性物質。作為上述導電性物質，例如可列舉：金屬、金屬之氧化物、石墨等導電性非金屬及導電性聚合物等。作為上述導電性聚合物，可列舉聚乙炔等。作為上述非導電性物質，可列舉：二氧化矽、氧化鋁、鈦酸鋇及氧化鋇等。其中，由於可提高導電性，可更有效地降低連接電阻，故而較佳為金屬。上述芯物質較佳為金屬粒子。作為上述芯物質之材料之金屬，可適宜地使用作為上述導電材料之材料所列舉之金屬。

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

上述芯物質之平均直徑(平均粒徑)較佳為 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上，且較佳為 $0.9\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下。若上述芯物質之平均直徑為上述下限以上及上述上限以下，則有效地降低電極間之連接電阻。

上述芯物質之「平均直徑(平均粒徑)」表示數量平均直徑(數量平均粒徑)。芯物質之平均直徑係藉由將50個任意之芯物質利用電子顯微鏡或光學顯微鏡進行觀察，算出平均值而求出。

每個上述導電性粒子之上述突起之個數較佳為3個以上，更佳為5個以上。上述突起之個數之上限並無特別限定。上述突起之個數之上限可考慮導電性粒子之粒徑等而適當選擇。

複數個上述突起之平均高度較佳為0.001  $\mu\text{m}$ 以上，更佳為0.05  $\mu\text{m}$ 以上，且較佳為0.9  $\mu\text{m}$ 以下，更佳為0.2  $\mu\text{m}$ 以下。若上述突起之平均高度為上述下限以上及上述上限以下，則有效地降低電極間之連接電阻。

#### [絕緣性物質]

上述導電性粒子較佳為具備配置於上述導電部之外表面上之絕緣性物質。於該情形時，若將導電性粒子用於電極間之連接，則可更進一步防止鄰接之電極間之短路。具體而言，於複數個導電性粒子接觸時，於複數個電極間存在絕緣性物質，故而可防止橫方向上鄰接之電極間而非上下之電極間之短路。再者，於電極間之連接時，藉由利用2個電極對導電性粒子進行加壓，可容易地排除導電性粒子之導電部與電極之間之絕緣性物質。於上述導電性粒子於導電部之外表面具有複數個突起之情形時，可更容易地排除導電性粒子之導電部與電極之間之絕緣性物質。

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

作為上述絕緣性物質之材料之絕緣性樹脂之具體例，可列舉：聚烯烴類、(甲基)丙烯酸酯聚合物、(甲基)丙烯酸酯共聚物、嵌段聚合物、熱塑性樹脂、熱塑性樹脂之交聯物、熱硬化性樹脂及水溶性樹脂等。

上述絕緣性物質之平均直徑(平均粒徑)可根據導電性粒子之粒徑及導電性粒子之用途等而適當選擇。上述絕緣性物質之平均直徑(平均粒徑)較佳為0.005  $\mu\text{m}$ 以上，更佳為0.01  $\mu\text{m}$ 以上，且較佳為1  $\mu\text{m}$ 以



下，更佳為0.5  $\mu\text{m}$ 以下。若上述絕緣性物質之平均直徑為上述下限以上，則於將導電性粒子分散於黏合劑樹脂中時，複數個導電性粒子中之導電部彼此變得難以接觸。若上述絕緣性粒子之平均直徑為上述上限以下，則為了於電極間之連接時將電極與導電性粒子之間之絕緣性物質排除，而無需過度提高壓力，亦無需加熱為高溫。

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

#### (導電材料)

本發明之導電材料包含上述導電性粒子、及黏合劑樹脂。上述導電性粒子較佳為分散於黏合劑樹脂中，並作為導電材料使用。上述導電材料較佳為各向異性導電材料。上述導電性粒子及上述導電材料較佳為分別用於電極間之電性連接。上述導電材料較佳為電路連接材料。

上述黏合劑樹脂並無特別限定。作為上述黏合劑樹脂，可使用公知之絕緣性樹脂。

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

作為上述乙烯基樹脂，例如可列舉乙酸乙烯酯樹脂、丙烯酸系樹脂及苯乙烯樹脂等。作為上述熱塑性樹脂，例如可列舉：聚烯烴樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及聚醯胺樹脂等。作為上述硬化性樹脂，例如可列舉：環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、聚醯亞胺樹脂及不飽和聚酯樹脂等。再者，上述硬化性樹脂亦可為常溫硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂或濕氣硬化型樹脂。上述硬化性樹脂亦可與硬化劑併用。作為上述熱塑性嵌段共聚物，例如可列舉：苯乙烯-丁

二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物之氫化物、及苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物之氫化物等。作為上述彈性體，例如可列舉苯乙烯-丁二烯共聚物、及丙烯腈-苯乙烯嵌段共聚物等。

上述導電材料及上述黏合劑樹脂較佳為包含熱塑性成分或熱硬化性成分。上述導電材料及上述黏合劑樹脂可包含熱塑性成分，亦可包含熱硬化性成分。上述導電材料及上述黏合劑樹脂較佳為包含熱硬化性成分。上述熱硬化性成分較佳為包含可藉由加熱而硬化之硬化性化合物與熱硬化劑。上述可藉由加熱而硬化之硬化性化合物與上述熱硬化劑係以適宜之調配比使用以使上述黏合劑樹脂硬化。

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

上述導電材料可作為導電糊及導電膜等使用。於上述導電材料為導電膜之情形時，亦可於包含導電性粒子之導電膜積層不含導電性粒子之膜。上述導電糊較佳為各向異性導電糊。上述導電膜較佳為各向異性導電膜。

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

上述導電材料100重量%中，上述導電性粒子之含量較佳為0.01重量%以上，更佳為0.1重量%以上，且較佳為40重量%以下，更佳為

20重量%以下，進而較佳為10重量%以下。若上述導電性粒子之含量為上述下限以上及上述上限以下，則電極間之導通可靠性更進一步提高。

#### (連接構造體)

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

上述連接構造體具備第1連接對象構件、第2連接對象構件、及將第1、第2連接對象構件連接之連接部，較佳為該連接部由本發明之導電性粒子形成，或為由包含該導電性粒子與黏合劑樹脂之導電材料形成之連接構造體。於使用導電性粒子之情形時，連接部本身為導電性粒子。即，第1、第2連接對象構件係由導電性粒子連接。

於圖4中，模式性地以前視剖面圖表示使用本發明之第1實施形態之導電性粒子之連接構造體。

圖4所示之連接構造體51具備第1連接對象構件52、第2連接對象構件53、及將第1、第2連接對象構件52、53連接之連接部54。連接部54係藉由使包含導電性粒子1之導電材料硬化而形成。再者，於圖4中，為了便於圖示，以簡略圖表示導電性粒子1。除導電性粒子1以外，亦可使用導電性粒子11、21等。

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

上述連接構造體之製造方法並無特別限定。作為上述連接構造體之製造方法之一例，可列舉如下方法等：於上述第1連接對象構件與上述第2連接對象構件之間配置上述導電材料而獲得積層體，然後對該積層體進行加熱及加壓。上述加壓之壓力為 $9.8 \times 10^4 \sim 4.9 \times 10^6$  Pa

左右。上述加熱之溫度為120~220°C左右。

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

作為設置於上述連接對象構件之電極，可列舉：金電極、鎳電極、錫電極、鋁電極、銅電極、銀電極、鉬電極及鎢電極等金屬電極。於上述連接對象構件為軟性印刷基板之情形時，上述電極較佳為金電極、鎳電極、錫電極或銅電極。於上述連接對象構件為玻璃基板之情形時，上述電極較佳為鋁電極、銅電極、鉬電極或鎢電極。再者，於上述電極為鋁電極之情形時，可為僅由鋁形成之電極，亦可為於金屬氧化物層之表面積層有鋁層之電極。作為上述金屬氧化物層之材料，可列舉：摻雜有3價金屬元素之氧化銦及摻雜有3價金屬元素之氧化鋅等。作為上述3價金屬元素，可列舉：Sn、Al及Ga等。

以下，列舉實施例及比較例，具體地說明本發明。本發明並不僅限定於以下之實施例。

#### (實施例1)

於安裝有攪拌機及溫度計之500 mL之反應容器內，加入0.13重量%之氨水溶液300 g。繼而，向反應容器內之氨水溶液中，緩緩添加甲基三甲氧基矽烷3.8 g與乙烯基三甲氧基矽烷10.8 g及聚矽氧烷氧基低聚物A(信越化學工業公司製造之「X-41-1053」，具有甲氧基、乙氧基、環氧基、及直接鍵結於矽原子之烷基，重量平均分子量：約1600)0.4 g之混合物。一面攪拌，一面進行水解及縮合反應後，添加25重量%氨水溶液1.6 mL後，自氨水溶液中將粒子單離，將所獲得之粒子於氧分壓 $10^{-10}$  atm、450°C(焙燒溫度)下焙燒2小時(焙燒時間)，

獲得有機無機混合粒子(基材粒子)。所獲得之有機無機混合粒子之粒徑為3.00  $\mu\text{m}$ 。

使用所獲得之有機無機混合粒子，藉由無電鍍敷法，於有機無機混合粒子之表面形成鎳層。鎳層之厚度為0.10  $\mu\text{m}$ 。

(實施例2~5)

將實施例1之導電性粒子之製作方法之條件變更為表2之條件，製作有機無機混合粒子，設為下述表1中記載之物性值，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得實施例2~5之導電性粒子。

(實施例6)

準備與實施例1相同之基材粒子。藉由於包含鈀觸媒液5重量%之鹼性溶液100重量份中，使用超音波分散器將上述基材粒子10重量份分散後，將溶液過濾而將基材粒子取出。繼而，將基材粒子添加於二甲胺硼烷1重量%之溶液100重量份中，使基材粒子之表面活化。將表面經活化之基材粒子充分水洗後，添加蒸餾水500重量份，使之分散，藉此獲得懸浮液。繼而，將金屬鎳粒子漿料(平均粒徑100 nm)1 g 歷時3分鐘添加至上述分散液中，獲得附著有芯物質之基材粒子。將附著有芯物質之基材粒子添加至蒸餾水500重量份中使之分散，藉此獲得懸浮液。將基材粒子變更為附著有上述芯物質之基材粒子，設為下述表1中記載之物性值，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得導電性粒子。

(實施例7)

向安裝有可分離式蓋、攪拌片、三向旋塞、冷卻管及溫度探針之1000 mL之四口可分離式燒瓶中，將包含甲基丙烯酸甲酯100 mmol、氯化N,N,N-三甲基-N-2-甲基丙烯醯氧基乙基銨1 mmol、及2,2'-偶氮雙(2-咪基丙烷)二鹽酸鹽1 mmol之單體組合物以固形物成分率成為5重量%之方式稱取於離子交換水後，以200 rpm攪拌，於氮氣

環境下、70°C下進行24小時聚合。反應結束後，進行冷凍乾燥，獲得表面具有銨基，平均粒徑220 nm及CV值10%之絕緣性粒子。

於超音波照射下使絕緣性粒子分散於離子交換水中，獲得絕緣性粒子之10重量%水分散液。

使實施例6中獲得之導電性粒子10 g分散於離子交換水500 mL中，添加絕緣性粒子之水分散液4 g，於室溫下攪拌6小時。利用0.3 μm之篩網過濾器過濾後，進而利用甲醇進行洗淨、乾燥，獲得附著有絕緣性粒子之導電性粒子。

藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)進行觀察，結果於導電性粒子之表面僅形成1層由絕緣性粒子形成之被覆層。藉由圖像解析算出相對於距離導電性粒子中心2.5 μm之面積之絕緣性粒子之被覆面積(即，絕緣性粒子之粒徑之投影面積)，結果被覆率為40%。

(實施例8)

將有機無機混合粒子之粒徑變更為2.25 μm，設為下述表1中記載之物性值，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得導電性粒子。

(實施例9)

於有機無機混合粒子之製作時，將甲基三甲氧基矽烷變更為苯基三甲氧基矽烷，設為下述表1中記載之物性值，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得導電性粒子。

(實施例10)

於製作有機無機混合粒子時，將聚矽氧烷氧基低聚物A變更為有機取代基為甲基/丙烯醯基且烷氧基為甲氧基之聚矽氧烷氧基低聚物B(信越化學工業公司製造，「KR-513」)，設為下述表1中記載之物性值，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得導電性粒子。

(比較例1)

於具備冷卻管、溫度計、滴加口之四口燒瓶中，加入離子交換

水804重量份、25%氨水1.2重量份、及甲醇336.6重量份，於攪拌下，自滴加口添加3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業公司製造之「KBM503」)80重量份及甲醇59.4重量份之混合液，進行3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷之水解、縮合反應，製備具有甲基丙烯醯基之聚矽氧烷粒子(聚合性聚矽氧烷粒子)之乳濁液。自反應開始2小時後，取樣所獲得之聚矽氧烷粒子之乳濁液，測定粒徑，結果粒徑為2.25  $\mu\text{m}$ 。

繼而，於將作為乳化劑之聚氧乙烯苯乙烯化苯醯硫酸酯銨鹽(第一工業製藥公司製造之「Hytenol(註冊商標)NF-08」)之20%水溶液2重量份利用離子交換水80重量份溶解而成之溶液中，添加溶解有三聚氰酸三烯丙酯(TAC)56重量份、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腓)(和光純藥工業公司製造之「V-65」)1.6重量份之溶液，進行乳化分散而製備單體成分之乳化液。

將所獲得之乳化液添加至聚合性聚矽氧烷粒子之乳濁液中，進而進行攪拌。自添加乳化液1小時後，取樣混合液並利用顯微鏡進行觀察，結果確認出聚合性聚矽氧烷粒子吸收單體而肥大化。

繼而，添加聚氧乙烯苯乙烯化苯醯硫酸酯銨鹽之20%水溶液8重量份、離子交換水20.6重量份，於氮氣環境下將反應液升溫至65 $^{\circ}\text{C}$ ，於65 $^{\circ}\text{C}$ 下保持2小時，進行單體成分之自由基聚合。將自由基聚合後之乳濁液進行固液分離，將所獲得之濾餅利用離子交換水、甲醇進行洗淨，然後於120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空乾燥2小時而獲得作為聚合物粒子之基材粒子。所獲得之基材粒子之粒徑為3.00  $\mu\text{m}$ 。

使用上述基材粒子，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得導電性粒子。

(比較例2)

向具備冷卻管、溫度計、滴加口之四口燒瓶中，加入離子交換

水680重量份、25%氨水1.2重量份、及甲醇520重量份，保持為25°C。向其中滴加作為交聯性矽烷系單體之乙烯基三甲氧基矽烷(信越化學工業公司製造之「KBM1003」)60重量份，將內溫於25°C下保持15分鐘後，添加聚氧乙烯苯乙烯化苯醚硫酸酯銨鹽(第一工業製藥公司製造之「Hytenol NF-08」)之20%水溶液32重量份，進而攪拌15分鐘，而進行乙烯基三甲氧基矽烷之水解、縮合反應，製作具有乙烯基之聚矽氧烷粒子(聚合性聚矽氧烷粒子)之乳濁液。取樣所獲得之聚矽氧烷粒子之乳濁液，測定粒徑，結果粒徑為2.25  $\mu\text{m}$ 。

繼而，於將作為乳化劑之聚氧乙烯苯乙烯化苯醚硫酸酯銨鹽(第一工業製藥公司製造之「Hytenol NF-08」)之20%水溶液1.0重量份利用離子交換水42重量份溶解而成之溶液中，添加溶解有DVB960(新日鐵住金化學公司製造，二乙烯基苯含量96重量%)24重量份、及作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(和光純藥工業公司製造之「V-65」)1.0重量份之溶液，利用TK均質攪拌機(特殊機化工業公司製造)以8000 rpm進行5分鐘乳化分散，製備單體乳液。將該單體乳液添加於聚矽氧烷粒子之乳濁液中，進而進行攪拌。自添加單體乳液起經過1小時後，取樣反應液並利用顯微鏡進行觀察，結果確認出特定聚矽氧烷粒子吸收單體組合物而肥大化。

繼而，藉由將反應液於氮氣環境下升溫至65°C，於65°C下保持2小時而進行自由基聚合。將反應液冷卻後，將所獲得之乳濁液固液分離，將所獲得之濾餅利用離子交換水、繼而利用甲醇進行洗淨後，於120°C下乾燥2小時，進而於氮氣環境下、350°C下實施3小時加熱處理，藉此獲得作為聚合物粒子之基材粒子。所獲得之基材粒子之粒徑為3.00  $\mu\text{m}$ 。

(評價)

(1)3 mN荷重時之壓縮彈性模數(K值)、3 mN荷重時之位移、及壓縮恢



復率

利用上述方法，於23℃下對導電性粒子之3 mN荷重時之壓縮彈性模數(K值)、導電性粒子之3 mN荷重時之位移、及導電性粒子之壓縮恢復率進行測定。由導電性粒子之3 mN荷重時之位移與導電性粒子之壓縮恢復率算出反彈能。

## (2)壓痕之狀態

連接構造體之製作：

調配作為熱硬化性化合物之環氧化合物(Nagase chemteX公司製造之「EP-3300P」)10重量份、作為熱硬化性化合物之環氧化合物(DIC公司製造之「EPICLON HP-4032D」)10重量份、作為熱硬化性化合物之化合物(四日市合成公司製造之「Epogosey PT」、聚四甲基二醇二縮水甘油醚)15重量份、作為硬化劑之熱陽離子產生劑(三新化學公司製造，San-Aid，「SI-60」)5重量份、及作為填料之二氧化矽(平均粒徑0.25 μm)20重量份，進而以使調配物100重量%中之含量成為10重量%之方式添加所獲得之導電性粒子後，使用行星式攪拌機於2000 rpm下攪拌5分鐘，藉此獲得各向異性導電糊。

準備於上表面具有L/S為20 μm/20 μm之Al-Ti 4%電極圖案(Al-Ti 4%電極厚度1 μm)之玻璃基板。又，準備於下表面具有L/S為20 μm/20 μm之金電極圖案(金電極厚度20 μm)之半導體晶片。

於上述玻璃基板之上表面，以使剛製作後之各向異性導電糊成為厚度20 μm之方式塗敷，形成各向異性導電材料層。繼而，於各向異性導電材料層之上表面將上述半導體晶片以電極彼此相對向之方式積層。其後，一面以使各向異性導電材料層之溫度成為170℃之方式調整頭部之溫度，一面於半導體晶片之上表面載置加壓加熱頭，施加2.5 MPa之壓力，使各向異性導電材料層於170℃下硬化，獲得連接構造體。

使用微分干涉顯微鏡，自所獲得之連接構造體之玻璃基板側，觀察設置於玻璃基板之電極，觀察有無形成導電性粒子所接觸之電極之壓痕。將壓痕之狀態根據下述之基準判定。

[壓痕之狀態之判定基準]

○○○：於可靠性試驗實施前(初期)，50個凸塊中，粒子壓痕未鮮明顯現之部位為0處。可靠性試驗實施後，50個凸塊中，粒子壓痕未鮮明顯現之部位為0處

○○：於可靠性試驗實施前(初期)，50個凸塊中，粒子壓痕未鮮明顯現之部位為0處。可靠性試驗實施後，50個凸塊中，粒子壓痕未鮮明顯現之部位未達5處

○：於可靠性試驗實施前(初期)，50個凸塊中，粒子壓痕未鮮明顯現之部位為0處。可靠性試驗實施後，50個凸塊中，粒子壓痕未鮮明顯現之部位為個5處以上且10處以下

△：於可靠性試驗實施前(初期)，50個凸塊中，粒子壓痕未鮮明顯現之部位為1處以上且未達5處

×：於可靠性試驗實施前(初期)，50個凸塊中，粒子壓痕未鮮明顯現之部位為5處以上

再者，上述所謂可靠性試驗，係指將上述連接構造體於氣溫85℃及濕度85%之條件下暴露500小時。

(3)初期之連接電阻A

連接電阻之測定：

藉由四端子法，對上述(2)有無壓痕形成之評價中獲得之連接構造體之相對向之電極間之連接電阻A進行測定。又，將初期之連接電阻A根據下述基準進行判定。

[初期之連接電阻A之評價基準]

○○○：連接電阻A為2.0 Ω以下

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

(4)於85°C及濕度85%之條件下暴露500小時後之連接電阻(長期可靠性)

將上述(2)有無壓痕形成之評價中獲得之連接構造體於85°C及濕度85%之條件下放置500小時。關於放置後之連接構造體，藉由四端子法測定連接構造體之相對向之電極間之連接電阻B。又，將於85°C及濕度85%之條件下暴露500小時後之連接電阻根據下述基準進行判定。

[於85°C及濕度85%之條件下暴露500小時後之連接電阻之評價基準]

- ：連接電阻B未達連接電阻A之1倍
- ：連接電阻B為連接電阻A之1倍以上且未達1.5倍
- ：連接電阻B為連接電阻A之1.5倍以上且未達2倍
- △：連接電阻B為連接電阻A之2倍以上且未達5倍
- ×：連接電阻B為連接電阻A之5倍以上

將結果示於下述之表1、表2。

[表1]

	基材粒子之粒徑(μm)	3 mN荷重時之K值(N/mm <sup>2</sup> )	3 mN荷重時之位移(μm)	壓縮恢復率	反彈能	壓痕之狀態	初期連接電阻A	連接電阻(長期可靠性)
實施例1	3.00	13000	0.53	81.9%	1.30	○○○	○○○	○○○
實施例2	3.00	30000	0.28	95.0%	0.80	○○○	○○○	○○
實施例3	3.00	7500	0.67	79.6%	1.60	○○○	○○	○○
實施例4	3.00	20000	0.48	69.4%	1.00	○○○	○○○	○○○
實施例5	3.00	13500	0.56	83.0%	1.40	○○○	○○○	○○○
實施例6	3.00	13000	0.53	81.9%	1.30	○○○	○○○	○○○
實施例7	3.00	13000	0.53	81.9%	1.30	○○○	○○○	○○○

實施例8	2.25	15000	0.50	79.0%	1.30	○○○	○○○	○○○
實施例9	3.00	12500	0.51	84.0%	1.29	○○○	○○○	○○○
實施例10	3.00	13000	0.50	83.6%	1.25	○○○	○○○	○○○
比較例1	3.00	14000	0.38	65.0%	0.74	○○	○○	×
比較例2	3.00	7000	0.64	88.5%	1.70	○	△	×

[表2]

	甲基三甲 氧基矽烷 之調配量 (g)	苯基三 甲氧基 矽烷 (g)	乙烯基三甲 氧基矽烷之 調配量 (g)	聚矽氧烷 氧基低聚 物A (g)	聚矽氧烷 氧基低聚 物B (g)	氧分壓	焙燒 溫度 (°C)	焙燒時 間 (小時)
實施例1	3.8	-	10.8	0.4	-	10 <sup>-10</sup> atm	450	2
實施例2	14.0	-	0.0	0.4	-	10 <sup>-5</sup> atm	480	2
實施例3	0.0	-	14.0	0.4	-	10 <sup>-10</sup> atm	400	2
實施例4	6.8	-	7.8	0.4	-	10 <sup>-10</sup> atm	450	2
實施例5	1.8	-	12.8	0.4	-	10 <sup>-10</sup> atm	450	2
實施例9	-	3.8	10.8	0.4	-	10 <sup>-10</sup> atm	450	2
實施例10	3.8	-	10.8	-	0.4	10 <sup>-10</sup> atm	450	2

## 【符號說明】

- 1 導電性粒子
- 2 基材粒子
- 3 導電部
- 11 導電性粒子
- 11a 突起
- 12 導電部
- 12a 突起
- 13 芯物質
- 14 絕緣性物質
- 21 導電性粒子
- 21a 突起
- 22 導電部

22a	突起
22A	第1導電部
22Aa	突起
22B	第2導電部
22Ba	突起
51	連接構造體
52	第1連接對象構件
52a	第1電極
53	第2連接對象構件
53a	第2電極
54	連接部