

(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2016-39152
(P2016-39152A)

(43) 公開日 平成28年3月22日(2016.3.22)

| | | |
|---------------------------------------|-------------|------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード(参考) |
| HO1B 5/00 (2006.01) | HO1B 5/00 C | 5G301 |
| HO1B 5/16 (2006.01) | HO1B 5/00 M | 5G307 |
| HO1B 1/00 (2006.01) | HO1B 5/16 | |
| HO1B 1/22 (2006.01) | HO1B 1/00 C | |
| HO1R 11/01 (2006.01) | HO1B 1/00 M | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 26 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2015-157143 (P2015-157143)
 (22) 出願日 平成27年8月7日(2015.8.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-161609 (P2014-161609)
 (32) 優先日 平成26年8月7日(2014.8.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002174
 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 110001232
 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
 (72) 発明者 笹平 昌男
 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内
 (72) 発明者 山際 仁志
 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内
 Fターム(参考) 5G301 DA10 DA42 DD01 DE01
 5G307 AA08 HA02 HB03 HC01

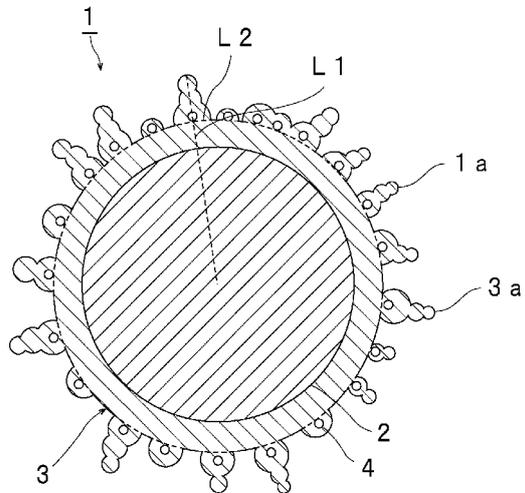
(54) 【発明の名称】 導電性粒子、導電材料及び接続構造体

(57) 【要約】

【課題】電極間を電氣的に接続した場合に、接続抵抗を低くすることができる導電性粒子を提供する。

【解決手段】本発明に係る導電性粒子は、基材粒子と、前記基材粒子の表面上に配置された導電部と、前記基材粒子の表面上に配置された芯物質とを備え、前記導電部が外表面に複数の突起を有し、前記基材粒子と前記芯物質とを被覆するように、前記導電部が前記基材粒子の表面上に配置されており、前記複数の突起の内側に前記芯物質が配置されており、前記複数の突起の平均高さの前記芯物質の平均径に対する比が、1.5以上であり、前記芯物質の平均径が1 nm以上、50 nm以下である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材粒子と、
 前記基材粒子の表面上に配置された導電部と、
 前記基材粒子の表面上に配置された芯物質とを備え、
 前記導電部が外表面に複数の突起を有し、
 前記基材粒子と前記芯物質とを被覆するように、前記導電部が前記基材粒子の表面上に配置されており、前記複数の突起の内側に前記芯物質が配置されており、
 前記複数の突起の平均高さの前記芯物質の平均径に対する比が、1.5以上であり、
 前記芯物質の平均径が1nm以上、50nm以下である、導電性粒子。

10

【請求項 2】

前記芯物質が金属を含まないか、又は、前記芯物質に含まれる主金属と、前記芯物質に接する前記導電部に含まれる主金属とが異なる、請求項 1 に記載の導電性粒子。

【請求項 3】

前記芯物質のビッカース硬度が50HV以上である、請求項 1 又は 2 に記載の導電性粒子。

【請求項 4】

前記導電部の外表面の全表面積100%中、前記突起がある部分の表面積が30%以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子。

【請求項 5】

前記芯物質に接する前記導電部の材料が、ニッケルを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子。

20

【請求項 6】

前記導電部が、第 1 の導電部と、前記第 1 の導電部の外表面上に配置された第 2 の導電部とを備え、

前記第 1 の導電部及び前記第 2 の導電部の少なくとも一方が、ニッケルを含みかつ結晶構造を有する導電部である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子。

【請求項 7】

前記ニッケルを含みかつ結晶構造を有する導電部において、X線回折における(111)面の割合が80%以上である、請求項 6 に記載の導電性粒子。

30

【請求項 8】

前記基材粒子が、樹脂粒子又は有機無機ハイブリッド粒子である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子。

【請求項 9】

前記導電部の外表面上に配置された絶縁性物質を備える、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む、導電材料。

【請求項 11】

第 1 の電極を表面に有する第 1 の接続対象部材と、
 第 2 の電極を表面に有する第 2 の接続対象部材と、
 前記第 1 の接続対象部材と前記第 2 の接続対象部材とを接続している接続部とを備え、
 前記接続部の材料が、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の導電性粒子であるか、又は前記導電性粒子とバインダー樹脂とを含む導電材料であり、
 前記第 1 の電極と前記第 2 の電極とが前記導電性粒子により電気的に接続されている、接続構造体。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、基材粒子と、該基材粒子の表面上に配置された導電部とを備え、該導電部が外表面に複数の突起を有する導電性粒子に関する。また、本発明は、上記導電性粒子を用いた導電材料及び接続構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

異方性導電ペースト及び異方性導電フィルム等の異方性導電材料が広く知られている。該異方性導電材料では、バインダー樹脂中に導電性粒子が分散されている。

【0003】

上記異方性導電材料は、各種の接続構造体を得るために、例えば、フレキシブルプリント基板とガラス基板との接続（FOG（Film on Glass））、半導体チップとフレキシブルプリント基板との接続（COF（Chip on Film））、半導体チップとガラス基板との接続（COG（Chip on Glass））、並びにフレキシブルプリント基板とガラスエポキシ基板との接続（FOB（Film on Board））等を使用されている。また、上記導電性粒子として、基材粒子と、該基材粒子の表面上に配置された導電部とを有する導電性粒子が用いられることがある。

10

【0004】

上記導電性粒子の一例として、下記の特許文献1には、基材粒子と、上記基材粒子を被覆している導電層と、上記導電層内に埋め込まれている複数の芯物質とを備える導電性粒子が開示されている。上記導電層は、外側の表面に複数の突起を有する。上記導電層の前記突起の内側に上記芯物質が配置されている。上記基材粒子と上記芯物質との間に上記導電層が配置されている。上記基材粒子の表面と上記芯物質の表面とが距離を隔てている。上記基材粒子の表面と上記芯物質の表面との間の平均距離が5nmを超える。

20

【0005】

下記の特許文献2には、基材樹脂微粒子と、上記基材樹脂微粒子の表面に形成された無機物により形成された硬質層と、上記硬質層の表面に突起を有する導電層とを備える導電性粒子が開示されている。この導電性粒子では、20で測定した粒子直径が10%変位したときの圧縮弾性率（10%K値）が3500～60000N/mm²、圧縮変形回復率が10～100%である。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0006】

【特許文献1】WO2013/094636A1

【特許文献2】特開2012-109252号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年、電子機器の消費電力を低くすることが求められている。このため、導電性粒子には、導電性粒子により電氣的に接続された電極間の接続抵抗をより一層低くすることが可能である性質が求められている。

【0008】

40

特許文献1, 2に記載の導電性粒子を用いれば、接続抵抗をある程度低くすることができる。一方で、接続抵抗の更なる低減が求められている。

【0009】

本発明の目的は、電極間を電氣的に接続した場合に、接続抵抗を低くすることができる導電性粒子を提供することである。また、本発明の目的は、上記導電性粒子を用いた導電材料及び接続構造体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の広い局面によれば、基材粒子と、前記基材粒子の表面上に配置された導電部と、前記基材粒子の表面上に配置された芯物質とを備え、前記導電部が外表面に複数の突起

50

を有し、前記基材粒子と前記芯物質とを被覆するように、前記導電部が前記基材粒子の表面上に配置されており、前記複数の突起の内側に前記芯物質が配置されており、前記複数の突起の平均高さの前記芯物質の平均径に対する比が、1.5以上であり、前記芯物質の平均径が1 nm以上、50 nm以下である、導電性粒子が提供される。

【0011】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、前記芯物質が金属を含まないか、又は、前記芯物質に含まれる主金属と、前記芯物質に接する前記導電部に含まれる主金属とが異なる。

【0012】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、前記芯物質のビッカース硬度が50HV以上である。

10

【0013】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、前記導電部の外表面の全表面積100%中、前記突起がある部分の表面積が30%以上である。

【0014】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、前記芯物質に接する前記導電部の材料が、ニッケルを含む。

【0015】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、前記導電部が、第1の導電部と、前記第1の導電部の外表面上に配置された第2の導電部とを備え、前記第1の導電部及び前記第2の導電部の少なくとも一方が、ニッケルを含みかつ結晶構造を有する導電部である。

20

【0016】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、前記ニッケルを含みかつ結晶構造を有する導電部において、X線回折における(111)面の割合が80%以上である。

【0017】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、前記基材粒子が、樹脂粒子又は有機無機ハイブリッド粒子である。

【0018】

本発明に係る導電性粒子のある特定の局面では、前記導電性粒子は、前記導電部の外表面上に配置された絶縁性物質を備える。

30

【0019】

本発明の広い局面によれば、上述した導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む、導電材料が提供される。

【0020】

本発明の広い局面によれば、第1の電極を表面に有する第1の接続対象部材と、第2の電極を表面に有する第2の接続対象部材と、前記第1の接続対象部材と前記第2の接続対象部材とを接続している接続部とを備え、前記接続部の材料が、上述した導電性粒子であるか、又は前記導電性粒子とバインダー樹脂とを含む導電材料であり、前記第1の電極と前記第2の電極とが前記導電性粒子により電氣的に接続されている、接続構造体が提供される。

40

【発明の効果】

【0021】

本発明に係る導電性粒子は、基材粒子と、上記基材粒子の表面上に配置された導電部と、上記基材粒子の表面上に配置された芯物質とを備え、上記導電部が外表面に複数の突起を有し、上記基材粒子と上記芯物質とを被覆するように、上記導電部が上記基材粒子の表面上に配置されており、上記複数の突起の内側に上記芯物質が配置されており、上記複数の突起の平均高さの上記芯物質の平均径に対する比が、1.5以上であり、上記芯物質の平均径が1 nm以上、50 nm以下であるので、本発明に係る導電性粒子を用いて電極間を電氣的に接続した場合に、接続抵抗を低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 2 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の第 1 の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明の第 2 の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

【 図 3 】 図 3 は、本発明の第 3 の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

【 図 4 】 図 4 は、本発明の第 4 の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

【 図 5 】 図 5 は、本発明の第 1 の実施形態に係る導電性粒子を用いた接続構造体を模式的に示す断面図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の詳細を説明する。

10

【 0 0 2 4 】

(導電性粒子)

本発明に係る導電性粒子は、基材粒子と、導電部と、芯物質とを備える。上記導電部は、上記基材粒子の表面上に配置されている。上記芯物質は、上記基材粒子の表面上に配置されている。上記導電部は外表面に、複数の突起を有する。上記基材粒子と上記芯物質とを被覆するように、上記導電部が上記基材粒子の表面上に配置されている。上記導電部は、上記基材粒子と上記芯物質とを被覆している。上記複数の突起の内側に上記芯物質が配置されている。本発明に係る導電性粒子では、上記複数の突起の平均高さの上記芯物質の平均径に対する比 (突起の平均高さ / 芯物質の平均径) が、1.5 以上である。さらに、本発明に係る導電性粒子では、上記芯物質の平均径が 1 nm 以上、50 nm 以下である。

20

【 0 0 2 5 】

本発明に係る導電性粒子における上述した構成の採用により、本発明に係る導電性粒子を用いて、電極間を電氣的に接続した場合に、接続抵抗を低くすることができる。特に、導電性粒子の導電部の外表面及び電極の表面に酸化膜が形成されている場合に、突起により酸化膜が容易に突き破られ、接続抵抗が低くなる。さらに、本発明では、導電部に割れが生じ難くなり、接続信頼性を高めることができる。

【 0 0 2 6 】

突起が酸化膜をより一層突き破りやすくし、電極間の接続信頼性をより一層高める観点からは、上記比 (突起の平均高さ / 芯物質の平均径) は、好ましくは 3.0 以上、より好ましくは 5.0 以上である。上記比 (突起の平均高さ / 芯物質の平均径) は、100 以下

30

【 0 0 2 7 】

上記突起の高さは、導電性粒子の中心と突起の先端とを結ぶ線 (図 1 に示す破線 L 1) 上における、突起が無いと想定した場合の導電部の仮想線 (図 1 に示す破線 L 2) 上 (突起が無いと想定した場合の球状の導電性粒子の外表面上) から突起の先端までの距離を示す。すなわち、図 1 においては、破線 L 1 と破線 L 2 との交点から突起の先端までの距離を示す。上記突起の平均高さは、1つの導電性粒子における突起の高さの平均である。

【 0 0 2 8 】

突起が酸化膜をより一層突き破りやすくし、電極間の接続信頼性をより一層高める観点からは、上記芯物質の平均径 (平均粒子径) は、好ましくは 3 nm 以上、より好ましくは 5 nm 以上であり、好ましくは 45 nm 以下、より好ましくは 40 nm 以下である。上記芯物質の平均径が上記下限以上及び上記上限以下であると、電極間の接続抵抗が効果的に低くなる。

40

【 0 0 2 9 】

上記芯物質の「平均径 (平均粒子径) 」は、数平均径 (数平均粒子径) を示す。芯物質の平均径は、任意の芯物質 50 個を電子顕微鏡又は光学顕微鏡にて観察し、平均値を算出することにより求められる。

【 0 0 3 0 】

上記比 (突起の平均高さ / 芯物質の平均径) が上記の範囲にある突起は、例えば、導電部の形成における初期反応工程にて、基材粒子の表面上で無電解めっきを行い、その後、

50

芯物質を粒子の表面に付着させながら無電解めっきを行う中期反応工程、さらに無電解めっきを行う後期反応工程を経ることで、形成することができる。

【0031】

突起が酸化膜をより一層突き破りやすくし、電極間の接続信頼性をより一層高める観点からは、複数の突起の先端は、導電性粒子の中心から外側に向かってのびていることが好ましい。

【0032】

突起が酸化膜をより一層突き破りやすくし、電極間の接続信頼性をより一層高める観点からは、上記複数の突起が、粒子が列状に複数個連結して形成されている突起を含むことが好ましい。突起が酸化膜をより一層突き破りやすくし、電極間の接続信頼性をより一層高める観点からは、上記粒子が列状に複数個連結して形成されている突起が、外周面に屈曲部を有することが好ましい。上記粒子が列状に複数個連結して形成されている突起が、突起の長さ方向における側面に屈曲部を有することが好ましい。

10

【0033】

上記導電性粒子1個当たりの上記の突起に関しては、接続抵抗をより一層低くする観点からは、上記導電部の外表面の全表面積100%中、上記突起がある部分の表面積が30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。

【0034】

以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な実施形態を説明する。なお、参照した図面では、大きさ及び厚みなどは、図示の便宜上、実際の大きさ及び厚みから適宜変更している。特に、突起の大きさ及び形状は、模式的に記載されている。

20

【0035】

図1は、本発明の第1の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

【0036】

図1に示す導電性粒子1は、基材粒子2と、導電部3と、複数の芯物質4とを備える。導電性粒子1は、基材粒子2と、基材粒子2の表面上に配置された導電部3とを有する粒子である。導電部3は導電層である。

【0037】

導電部3は、基材粒子2の表面上に配置されている。導電部3は、基材粒子2の表面を覆っている。導電性粒子1は、基材粒子2の表面が導電部3により被覆された被覆粒子である。

30

【0038】

導電性粒子1は導電性の表面に、複数の突起1aを有する。導電部3は外表面に、複数の突起3aを有する。複数の芯物質4が、基材粒子2の表面上に配置されている。複数の芯物質4は、基材粒子2に接しないように配置されている。芯物質4は、基材粒子2に接していてもよい。複数の芯物質4は導電部3内に埋め込まれている。芯物質4は、突起1a, 3aの内側に配置されている。導電部3は、複数の芯物質4を覆っている。複数の芯物質4により導電部3の外表面が隆起されており、突起1a, 3aが形成されている。

【0039】

図2は、本発明の第2の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

40

【0040】

図2に示す導電性粒子11は、基材粒子2と、導電部12と、芯物質4と、絶縁性物質13とを備える。導電性粒子11は、基材粒子2と、基材粒子2の表面上に配置された導電部12とを有する粒子である。導電部12は導電層である。導電性粒子1と導電性粒子11とは、絶縁性物質13の有無のみが異なる。導電性粒子11は導電性の表面に、複数の突起11aを有する。導電部12は外表面に、複数の突起12aを有する。

【0041】

導電部12の外表面上に、複数の絶縁性物質13が配置されている。本実施形態では、絶縁性物質13は、絶縁性粒子である。このように、導電性粒子は、導電部の外表面上に配置された絶縁性物質を備えていてもよい。

50

【0042】

図3は、本発明の第3の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

【0043】

図3に示す導電性粒子21は、基材粒子2と、導電部22と、複数の芯物質4とを備える。

【0044】

導電部22は、第1の導電部22Aと第2の導電部22Bとを有する。第1の導電部22Aは、基材粒子2の表面上に配置されている。基材粒子2と第2の導電部22Bとの間に、第1の導電部22Aが配置されている。第2の導電部22Bは、第1の導電部22Aの外表面上に配置されている。第2の導電部22Bは、第1の導電部22Aと接している。導電性粒子21は、基材粒子2の表面が第1の導電部22A及び第2の導電部22Bにより被覆された被覆粒子である。

10

【0045】

第1の導電部22Aの外形は、球状である。第1の導電部22Aは外表面に、複数の突起を有さない。導電性粒子21は導電性の表面に、複数の突起21aを有する。導電部22は外表面に、複数の突起22aを有する。第2の導電部22Bは外表面に、複数の突起22Baを有する。

【0046】

図4は、本発明の第4の実施形態に係る導電性粒子を示す断面図である。

【0047】

図4に示す導電性粒子31は、基材粒子2と、導電部32と、複数の芯物質4とを備える。

20

【0048】

導電部32は、第1の導電部32Aと第2の導電部32Bとを有する。第1の導電部32Aは、基材粒子2の表面上に配置されている。基材粒子2と第2の導電部32Bとの間に、第1の導電部32Aが配置されている。第2の導電部32Bは、第1の導電部32Aの外表面上に配置されている。第2の導電部32Bは、第1の導電部32Aと接している。導電性粒子31は、基材粒子2の表面が第1の導電部32A及び第2の導電部32Bにより被覆された被覆粒子である。

【0049】

導電性粒子31は導電性の表面に、複数の突起31aを有する。導電部32は外表面に、複数の突起32aを有する。第1の導電部32Aは外表面に、複数の突起32Aaを有する。第2の導電部32Bは外表面に、複数の突起32Baを有する。

30

【0050】

以下、導電性粒子の他の詳細を説明する。なお、以下の説明において、「(メタ)アクリル」は「アクリル」と「メタクリル」との一方又は双方を意味し、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート」と「メタクリレート」との一方又は双方を意味する。

【0051】

[基材粒子]

上記基材粒子としては、樹脂粒子、金属粒子を除く無機粒子、有機無機ハイブリッド粒子及び金属粒子等が挙げられる。上記基材粒子は、金属粒子を除く基材粒子であることが好ましく、樹脂粒子、金属粒子を除く無機粒子又は有機無機ハイブリッド粒子であることがより好ましい。上記基材粒子は、コアシェル粒子であってもよい。

40

【0052】

上記基材粒子は、樹脂粒子又は有機無機ハイブリッド粒子であることが更に好ましく、樹脂粒子であってもよく、有機無機ハイブリッド粒子であってもよい。これらの好ましい基材粒子の使用により、電極間の電氣的な接続により一層適した導電性粒子が得られる。

【0053】

上記導電性粒子を用いて電極間を接続する際には、上記導電性粒子を電極間に配置した後、圧着することにより上記導電性粒子を圧縮させる。基材粒子が樹脂粒子又は有機無機

50

ハイブリッド粒子であると、上記圧着の際に上記導電性粒子が変形しやすく、導電性粒子と電極との接触面積が大きくなる。このため、電極間の接続抵抗がより一層低くなる。

【0054】

上記樹脂粒子を形成するための樹脂として、種々の有機物が好適に用いられる。上記樹脂粒子を形成するための樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂；ポリアルキレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、及び、エチレン性不飽和基を有する種々の重合性単量体を1種もしくは2種以上重合させて得られる重合体等が挙げられる。導電材料に適した任意の圧縮時の物性を有する樹脂粒子を設計及び合成することができ、かつ基材粒子の硬度を好適な範囲に容易に制御できるので、上記樹脂粒子を形成するための樹脂は、エチレン性不飽和基を複数有する重合性単量体を1種又は2種以上重合させた重合体であることが好ましい。

10

【0055】

上記樹脂粒子を、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得る場合には、上記エチレン性不飽和基を有する単量体としては、非架橋性の単量体と架橋性の単量体とが挙げられる。

20

【0056】

上記非架橋性の単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の酸素原子含有(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル含有単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の酸ビニルエステル類；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素；トリフルオロメチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロエチル(メタ)アクリレート、塩化ビニル、フッ化ビニル、クロルスチレン等のハロゲン含有単量体等が挙げられる。

30

【0057】

上記架橋性の単量体としては、例えば、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)テトラメチレンジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類；トリアリル(イソ)シアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、ジアリルエーテル、 α -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルスチレン、ビニルトリメトキシシラン等のシラ

40

50

ン含有単量体等が挙げられる。

【0058】

上記エチレン性不飽和基を有する重合性単量体を、公知の方法により重合させることで、上記樹脂粒子を得ることができる。この方法としては、例えば、ラジカル重合開始剤の存在下で懸濁重合する方法、並びに非架橋の種粒子を用いてラジカル重合開始剤とともに単量体を膨潤させて重合する方法等が挙げられる。

【0059】

上記基材粒子が金属粒子を除く無機粒子又は有機無機ハイブリッド粒子である場合に、上記基材粒子を形成するための無機物としては、シリカ、アルミナ、チタン酸バリウム、ジルコニア及びカーボンブラック等が挙げられる。上記有機無機ハイブリッド粒子を形成するための上記無機物は、金属ではないことが好ましい。上記シリカにより形成された粒子としては特に限定されないが、例えば、加水分解性のアルコキシシリル基を2つ以上持つケイ素化合物を加水分解して架橋重合体粒子を形成した後に、必要に応じて焼成を行うことにより得られる粒子が挙げられる。上記有機無機ハイブリッド粒子としては、例えば、架橋したアルコキシシリルポリマーとアクリル樹脂とにより形成された有機無機ハイブリッド粒子等が挙げられる。

【0060】

上記有機無機ハイブリッド粒子は、コアと、該コアの表面上に配置されたシェルとを有するコアシェル型の有機無機ハイブリッド粒子であることが好ましい。上記コアが有機コアであることが好ましい。上記シェルが無機シェルであることが好ましい。電極間の接続抵抗を効果的に低くする観点からは、上記基材粒子は、有機コアと上記有機コアの表面上に配置された無機シェルとを有する有機無機ハイブリッド粒子であることが好ましい。

【0061】

上記有機コアを形成するための材料としては、上述した樹脂粒子を形成するための樹脂等が挙げられる。

【0062】

上記無機シェルを形成するための材料としては、上述した基材粒子を形成するための無機物が挙げられる。上記無機シェルを形成するための材料は、シリカであることが好ましい。上記無機シェルは、上記コアの表面上で、金属アルコキシドをゾルゲル法によりシェル状物とした後、該シェル状物を焼結させることにより形成されていることが好ましい。上記金属アルコキシドはシランアルコキシドであることが好ましい。上記無機シェルはシランアルコキシドにより形成されていることが好ましい。

【0063】

上記基材粒子が金属粒子である場合に、該金属粒子を形成するための金属としては、銀、銅、ニッケル、ケイ素、金及びチタン等が挙げられる。但し、上記基材粒子は金属粒子ではないことが好ましい。

【0064】

上記基材粒子の粒子径は、好ましくは0.1 μm以上、より好ましくは0.5 μm以上、更に好ましくは2 μm以上であり、好ましくは5 μm以下、より好ましくは3 μm以下である。上記基材粒子の粒子径が上記下限以上及び上記上限以下であると、電極間の間隔が小さくなり、かつ導電部の厚みを厚くしても、小さい導電性粒子が得られる。

【0065】

上記基材粒子の粒子径は、基材粒子が真球状である場合には、直径を示し、基材粒子が真球状ではない場合には、最大径を示す。

【0066】

複数の導電性粒子では、上記基材粒子の粒子径は、平均粒子径として求めることができる。上記平均粒子径は、数平均粒子径を示す。例えば、導電性粒子を含有量が30重量%となるように、Kulzer社製「テクノビット4000」に添加し、分散させて、導電性粒子検査用埋め込み樹脂を作製する。検査用埋め込み樹脂中に分散した導電性粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「IM4000」

10

20

30

40

50

)を用いて、導電性粒子の断面を切り出す。そして、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて、画像倍率を25000倍に設定し、50個の導電性粒子を無作為に選択し、それぞれの導電性粒子の基材粒子を観察する。得られた導電性粒子における基材粒子の粒子径を計測し、それを算術平均して基材粒子の平均粒子径が求められる。

【0067】

[導電部]

上記導電部を形成するための金属は特に限定されない。該金属としては、例えば、金、銀、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銅、白金、亜鉛、鉄、錫、鉛、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、タリウム、ゲルマニウム、カドミウム、ケイ素、タングステン、モリブデン及びこれらの合金等が挙げられる。なかでも、電極間の接続抵抗をより一層低くすることができるので、錫を含む合金、ニッケル、パラジウム、銅又は金が好ましく、ニッケル又はパラジウムが好ましい。上記導電部の材料は、ニッケル又はニッケル合金であることが好ましい。

10

【0068】

導電部は、第1の導電部と、該第1の導電部の外表面上に配置された第2の導電部とを備えていてもよい。

【0069】

電極間の接続抵抗をより一層低くする観点からは、上記導電部は、ニッケルを含む導電部であるか、又はニッケルを含む導電部(領域)を含むことが好ましい。電極間の接続抵抗をより一層低くする観点からは、上記第1の導電部及び上記第2の導電部の少なくとも一方が、ニッケルを含む導電部であることが好ましく、上記第1の導電部及び上記第2の導電部の少なくとも一方が、ニッケルを含みかつ結晶構造を有する導電部であることがより好ましい。

20

【0070】

電極間の接続抵抗をより一層低くする観点からは、ニッケルを含みかつ結晶構造を有する導電部において、X線回折における(111)面の割合は好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。このような(111)面の割合を満足することによって、突起が折れにくくなり、かつ導電部が割れにくくなる。この結果、電極間の接続抵抗がより一層低くなる。

【0071】

ニッケルを含む導電部には、金属として、ニッケルのみを用いた場合だけでなく、ニッケルと他の金属とを用いた場合も含まれる。上記ニッケルを含む導電部は、ニッケル合金部であってもよい。

30

【0072】

ニッケルを含む導電部は、ニッケルを主金属として含むことが好ましい。上記ニッケルを含む導電部100重量%中、ニッケルの含有量(平均含有量)は50重量%以上であることが好ましい。上記ニッケルを含む導電部100重量%中、ニッケルの含有量は好ましくは65重量%以上、より好ましくは80重量%以上、更に好ましくは90重量%以上である。ニッケルの含有量の含有量が上記下限以上であると、電極間の接続抵抗がより一層低くなる。

40

【0073】

電極間の接続抵抗をより一層低くする観点からは、上記ニッケルを含む導電部はリン又はボロンを含むことが好ましく、リンを含むことがより好ましい。上記ニッケルを含む導電部はボロンを含んでいてもよい。上記ニッケルを含む導電部100重量%中、リンの含有量(平均含有量)及びボロンの含有量(平均含有量)は好ましくは0重量%を超え、より好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは2重量%以上であり、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下である。リンの含有量及びボロンの含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、接続抵抗がより一層低くなる。

【0074】

電極間の接続抵抗をより一層低くし、かつ高温高湿下での電極間の接続信頼性をより一

50

層高めるために、上記ニッケルを含む導電部100重量%中、リンの含有量は5重量%未満であることがより好ましい。電極間の低い接続抵抗と、高温高湿下での電極間の高い接続信頼性との双方を効果的に発現させる観点からは、上記ニッケルを含む導電部100重量%中、リンの含有量は好ましくは0重量%を超え、より好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは2重量%以上である。リンの含有量が上記下限以上であると、接続抵抗がより一層低くなる。接続抵抗をより一層低くする観点からは、上記ニッケルを含む導電部100重量%中、リンの含有量は好ましくは4.9重量%以下、より好ましくは4重量%以下、更に好ましくは3重量%以下である。

【0075】

上記導電部におけるニッケル、ボロン及びリンの含有量を制御する方法としては、例えば、無電解ニッケルめっきにより導電部を形成する際に、ニッケルめっき液のpHを制御する方法、無電解ニッケルめっきにより導電部を形成する際に、ボロン含有還元剤の濃度を調整する方法、無電解ニッケルめっきにより導電部を形成する際に、リン含有還元剤の濃度を調整する方法、並びにニッケルめっき液中のニッケル濃度を調整する方法等が挙げられる。

10

【0076】

ニッケルを含む導電部は、タングステン又はモリブデンを含むことが好ましい。タングステン又はモリブデンの使用により、電極間の接続抵抗がより一層低くなる。上記ニッケルを含む導電部100重量%中、タングステンの含有量及びモリブデンの含有量は好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上であり、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。タングステンの含有量及びモリブデンの含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、電極間の接続抵抗が効果的に低くなる。

20

【0077】

無電解めっきによりニッケルを含む導電部を形成する方法では、一般的に、触媒化工程と、無電解めっき工程とが行われる。以下、無電解めっきにより、樹脂粒子の表面に、ニッケルとリンとタングステンを含む合金めっき層を形成する方法の一例を説明する。

【0078】

上記触媒化工程では、無電解めっきによりめっき層を形成するための起点となる触媒を、樹脂粒子の表面に形成させる。

【0079】

上記触媒を樹脂粒子の表面に形成させる方法としては、例えば、塩化パラジウムと塩化スズとを含む溶液に、樹脂粒子を添加した後、酸溶液又はアルカリ溶液により樹脂粒子の表面を活性化させて、樹脂粒子の表面にパラジウムを析出させる方法、並びに硫酸パラジウムとアミノピリジンとを含有する溶液に、樹脂粒子を添加した後、還元剤を含む溶液により樹脂粒子の表面を活性化させて、樹脂粒子の表面にパラジウムを析出させる方法等が挙げられる。上記還元剤として、リン含有還元剤が用いられる。また、上記還元剤として、リン含有還元剤を用いることで、リンを含む導電層を形成できる。ボロンを含む導電層を形成する場合には、上記還元剤として、ボロン含有還元剤を用いてもよい。

30

【0080】

上記無電解めっき工程では、ニッケル含有化合物、リン含有還元剤又はボロン含有還元剤、タングステン含有化合物、錯化剤、安定剤を含むニッケルめっき浴が好適に用いられる。

40

【0081】

ニッケルめっき浴中に樹脂粒子を浸漬することにより、触媒が表面に形成された樹脂粒子の表面に、ニッケルを析出させることができ、ニッケルとリンとタングステンとを含む導電層を形成できる。

【0082】

上記ニッケル含有化合物としては、硫酸ニッケル及び塩化ニッケル等が挙げられる。上記ニッケル含有化合物は、ニッケル塩であることが好ましい。

【0083】

50

上記リン含有還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム等が挙げられる。上記リン含有還元剤に加えて、ボロン含有還元剤を用いてもよい。上記ボロン含有還元剤としては、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム及び水素化ホウ素カリウム等が挙げられる。

【0084】

上記タングステン含有化合物としては、ホウ化タングステン及びタングステン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0085】

上記錯化剤の好ましい例としては、酢酸ナトリウム及びプロピオン酸ナトリウム等のモノカルボン酸系錯化剤；マロン酸二ナトリウム等のジカルボン酸系錯化剤；コハク酸二ナトリウム等のトリカルボン酸系錯化剤；乳酸、DL-リンゴ酸、ロシエル塩、クエン酸ナトリウム及びグルコン酸ナトリウム等のヒドロキシ酸系錯化剤；グリシン及びEDTA等のアミノ酸系錯化剤；エチレンジアミン等のアミン系錯化剤；マレイン酸等の有機酸系錯化剤等が挙げられる。上記錯化剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

10

【0086】

上記安定剤としては、鉛化合物、ビスマス化合物、及びタリウム化合物等が挙げられる。これらの安定剤の具体例としては、化合物を構成する金属（鉛、ビスマス、タリウム）の硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩及び塩酸塩等が挙げられる。環境への影響を考慮すると、ビスマス化合物又はタリウム化合物が好ましい。

【0087】

粒子の表面上に導電部を形成する方法は特に限定されない。導電部を形成する方法としては、例えば、無電解めっきによる方法、電気めっきによる方法、物理的蒸着による方法、並びに金属粉末もしくは金属粉末とバインダーとを含むペーストを粒子の表面にコーティングする方法等が挙げられる。なかでも、導電部の形成が簡便であるので、無電解めっきによる方法が好ましい。上記物理的蒸着による方法としては、真空蒸着、イオンプレーティング及びイオンスパッタリング等の方法が挙げられる。

20

【0088】

上記導電部の上記突起が無い部分の厚みは、好ましくは0.005 μm 以上、より好ましくは0.01 μm 以上であり、好ましくは1 μm 以下、より好ましくは0.3 μm 以下である。上記導電部の上記突起が無い部分の厚みが上記下限以上及び上記上限以下であると、十分な導電性が得られ、かつ導電性粒子が硬くなりすぎずに、電極間の接続の際に導電性粒子が充分に変形する。

30

【0089】

複数の導電性粒子では、導電部の突起が無い部分の厚みは、複数の導電性粒子における導電部の突起が無い部分の厚みの平均として求めることができる。複数の導電性粒子では、導電部の突起が無い部分の厚みは、以下のようにして測定することができる。例えば、得られた導電性粒子を含有量が30重量%となるように、Kulzer社製「テクノビット4000」に添加し、分散させて、導電性粒子検査用埋め込み樹脂を作製する。検査用埋め込み樹脂中に分散した導電性粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「IM4000」）を用いて、導電性粒子の断面を切り出す。そして、電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、画像倍率5万倍に設定し、20個の導電性粒子を無作為に選択し、それぞれの導電性粒子の導電部を観察する。得られた導電性粒子における導電部の厚みを計測し、それを算術平均して導電部の厚みが求められる。

40

【0090】

上記導電部が複数の層により形成されている場合に、最外層の導電層の上記突起が無い部分の厚みは、好ましくは0.001 μm 以上、より好ましくは0.01 μm 以上であり、好ましくは0.5 μm 以下、より好ましくは0.1 μm 以下である。上記最外層の導電層の上記突起が無い部分の厚みが上記下限以上及び上記上限以下であると、最外層の導電層による被覆が均一になり、耐腐食性が充分に高くなり、かつ電極間の接続抵抗が充分に

50

低くなる。また、上記最外層が金属である場合の金属の厚みが薄いほど、コストが低くなる。

【0091】

上記導電部の上記突起が無い部分の厚みは、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、導電性粒子の断面を観察することにより測定できる。上記導電部の上記突起が無い部分の厚みは、任意の導電部の突起が無い部分の厚み5点の平均値を1個の粒子の突起が無い部分の厚みとし、好ましくは、任意の導電性粒子10個について、これらの平均値を算出して求められる。

【0092】

[芯物質]

上記導電性粒子は、上記導電部内において、複数の上記突起を形成するように、上記導電部の表面を隆起させている複数の芯物質を備えることが好ましい。上記芯物質は、複数の突起の内側に配置されていることが好ましい。上記芯物質が上記導電部中に埋め込まれていることによって、上記導電部が外表面に複数の突起を有するようにすることが容易である。

10

【0093】

上記突起を形成する方法としては、基材粒子の表面に芯物質を付着させた後、無電解めっきにより導電部を形成する方法、基材粒子の表面に無電解めっきにより導電部を形成した後、芯物質を付着させ、更に無電解めっきにより導電部を形成する方法、並びに基材粒子の表面に無電解めっきにより導電部を形成する途中段階で芯物質を添加する方法等が挙げられる。

20

【0094】

上記基材粒子の表面上に芯物質を配置する方法としては、例えば、基材粒子の分散液中に、芯物質を添加し、基材粒子の表面に芯物質を、例えば、ファンデルワールス力により集積させ、付着させる方法、並びに基材粒子を入れた容器に、芯物質を添加し、容器の回転等による機械的な作用により基材粒子の表面に芯物質を付着させる方法等が挙げられる。なかでも、付着させる芯物質の量を制御しやすいため、分散液中の基材粒子の表面に芯物質を集積させ、付着させる方法が好ましい。

【0095】

上記芯物質の材料としては、導電性物質及び非導電性物質が挙げられる。上記導電性物質としては、例えば、金属、金属の酸化物、黒鉛等の導電性非金属及び導電性ポリマー等が挙げられる。上記導電性ポリマーとしては、ポリアセチレン等が挙げられる。上記非導電性物質としては、シリカ、アルミナ、チタン酸バリウム及びジルコニア等が挙げられる。なかでも、導電性を高めることができ、更に接続抵抗を効果的に低くすることができるので、金属が好ましい。上記芯物質は金属粒子であることが好ましい。上記芯物質の材料である金属としては、上記導電材料の材料として挙げた金属を適宜使用可能である。

30

【0096】

上記芯物質の材料の具体例としては、ニッケル（ピッカース硬度50～400HV）、シリカ（二酸化珪素、ピッカース硬度850～1000HV）、酸化チタン（ピッカース硬度1200～1600HV）、ジルコニア（ピッカース硬度1700～2200）、アルミナ（ピッカース硬度2100～3800HV）、炭化タングステン（ピッカース硬度1700～4000HV）及びダイヤモンド（ピッカース硬度5000～9000HV）等が挙げられる。上記芯物質の材料は、ニッケル、シリカ、酸化チタン、ジルコニア、アルミナ、炭化タングステン又はダイヤモンドであることが好ましく、シリカ、酸化チタン、ジルコニア、アルミナ、炭化タングステン又はダイヤモンドであることがより好ましく、酸化チタン、ジルコニア、アルミナ、炭化タングステン又はダイヤモンドであることが更に好ましく、ジルコニア、アルミナ、炭化タングステン又はダイヤモンドであることが特に好ましい。上記芯物質の材料のピッカース硬度は好ましくは50以上、より好ましくは100以上、更に好ましくは500以上、特に好ましくは700以上である。

40

【0097】

50

上記芯物質の材料の具体例としては、チタン酸バリウム（モース硬度 4.5）、ニッケル（モース硬度 5）、シリカ（二酸化珪素、モース硬度 6～7）、酸化チタン（モース硬度 7）、ジルコニア（モース硬度 8～9）、アルミナ（モース硬度 9）、炭化タングステン（モース硬度 9）及びダイヤモンド（モース硬度 10）等が挙げられる。上記芯物質の材料は、ニッケル、シリカ、酸化チタン、ジルコニア、アルミナ、炭化タングステン又はダイヤモンドであることが好ましく、シリカ、酸化チタン、ジルコニア、アルミナ、炭化タングステン又はダイヤモンドであることがより好ましく、酸化チタン、ジルコニア、アルミナ、炭化タングステン又はダイヤモンドであることが更に好ましく、ジルコニア、アルミナ、炭化タングステン又はダイヤモンドであることが特に好ましい。上記芯物質の材料のモース硬度は好ましくは 5 以上、より好ましくは 6 以上、更に好ましくは 7 以上、特に好ましくは 7.5 以上である。

10

【0098】

上記芯物質が金属を含まないか、又は、上記芯物質に含まれる主金属と、上記芯物質に接する上記導電部に含まれる主金属とが異なることが好ましい。上記芯物質が金属を含むことが好ましく、上記芯物質に含まれる主金属と、上記芯物質に接する上記導電部に含まれる主金属とが異なることが好ましい。上記金属には、金属酸化物における金属及び金属の合金における金属が含まれる。上記芯物質に含まれる金属と上記導電部に含まれる金属とが異なることが好ましい。上記芯物質に含まれる材料のビッカース硬度は、上記導電部に含まれる金属又は合金等の主金属のビッカース硬度よりも高いことが好ましい。上記芯物質に含まれる金属又は合金等の主金属のビッカース硬度は、上記導電部に含まれる金属又は合金等の主金属のビッカース硬度よりも高いことが好ましい。

20

【0099】

上記芯物質の形状は特に限定されない。芯物質の形状は塊状であることが好ましい。芯物質としては、例えば、粒子状の塊、複数の微小粒子が凝集した凝集塊、及び不定形の塊等が挙げられる。

【0100】

〔絶縁性物質〕

本発明に係る導電性粒子は、上記導電部の外表面上に配置された絶縁性物質を備えることが好ましい。この場合には、導電性粒子を電極間の接続に用いると、隣接する電極間の短絡を防止できる。具体的には、複数の導電性粒子が接触したときに、複数の電極間に絶縁性物質が存在するので、上下の電極間ではなく横方向に隣り合う電極間の短絡を防止できる。なお、電極間の接続の際に、2つの電極で導電性粒子を加圧することにより、導電性粒子の導電部と電極との間の絶縁性物質を容易に排除できる。導電部が外表面に複数の突起を有するので、導電性粒子の導電部と電極との間の絶縁性物質を容易に排除できる。

30

【0101】

電極間の圧着時に上記絶縁性物質をより一層容易に排除できることから、上記絶縁性物質は、絶縁性粒子であることが好ましい。

【0102】

上記絶縁性物質の材料である絶縁性樹脂の具体例としては、ポリオレフィン類、（メタ）アクリレート重合体、（メタ）アクリレート共重合体、ブロックポリマー、熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂の架橋物、熱硬化性樹脂及び水溶性樹脂等が挙げられる。

40

【0103】

上記ポリオレフィン類としては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びエチレン-アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。上記（メタ）アクリレート重合体としては、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート及びポリブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。上記ブロックポリマーとしては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、S B 型スチレン-ブタジエンブロック共重合体、及びS B S 型スチレン-ブタジエンブロック共重合体、並びにこれらの水素添加物等が挙げられる。上記熱可塑性樹脂としては、ビニル重合体及びビニル共重合体等が挙げられる。上記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂

50

等が挙げられる。上記水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド及びメチルセルロース等が挙げられる。なかでも、水溶性樹脂が好ましく、ポリビニルアルコールがより好ましい。

【0104】

上記導電部の表面上に絶縁性物質を配置する方法としては、化学的方法、及び物理的もしくは機械的方法等が挙げられる。上記化学的方法としては、例えば、界面重合法、粒子存在下での懸濁重合法及び乳化重合法等が挙げられる。上記物理的もしくは機械的方法としては、スプレードライ、ハイブリダイゼーション、静電付着法、噴霧法、ディッピング及び真空蒸着による方法等が挙げられる。なかでも、絶縁性物質が脱離し難いことから、上記導電部の表面に、化学結合を介して上記絶縁性物質を配置する方法が好ましい。

10

【0105】

上記導電部の外表面、及び絶縁性粒子の表面はそれぞれ、反応性官能基を有する化合物によって被覆されていてもよい。導電部の外表面と絶縁性粒子の表面とは、直接化学結合していなくてもよく、反応性官能基を有する化合物によって間接的に化学結合していてもよい。導電部の外表面にカルボキシル基を導入した後、該カルボキシル基がポリエチレンイミンなどの高分子電解質を介して絶縁性粒子の表面の官能基と化学結合していても構わない。

【0106】

上記絶縁性物質の平均径（平均粒子径）は、導電性粒子の粒子径及び導電性粒子の用途等によって適宜選択できる。上記絶縁性物質の平均径（平均粒子径）は好ましくは0.005 μm以上、より好ましくは0.01 μm以上であり、好ましくは1 μm以下、より好ましくは0.5 μm以下である。絶縁性物質の平均径が上記下限以上であると、導電性粒子がバインダー樹脂中に分散されたときに、複数の導電性粒子における導電部同士が接触し難くなる。絶縁性粒子の平均径が上記上限以下であると、電極間の接続の際に、電極と導電性粒子との間の絶縁性物質を排除するために、圧力を高くしすぎる必要がなくなり、高温に加熱する必要もなくなる。

20

【0107】

上記絶縁性物質の「平均径（平均粒子径）」は、数平均径（数平均粒子径）を示す。絶縁性物質の平均径は、粒度分布測定装置等を用いて求められる。任意の芯物質20個、好ましくは50個を電子顕微鏡又は光学顕微鏡にて観察し、平均値を算出することにより求められる。導電性粒子において芯物質の平均径を測定する場合には、例えば、以下のようにして、芯物質の平均径を測定することができる。例えば、導電性粒子を含有量が30重量%となるように、Kulzer社製「テクノビット4000」に添加し、分散させて、導電性粒子検査用埋め込み樹脂を作製する。その検査用埋め込み樹脂中の分散した導電性粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「IM4000」）を用いて、導電性粒子の断面を切り出す。そして、電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、画像倍率5万倍に設定し、20個の導電性粒子を無作為に選択し、それぞれの導電性粒子の突起を観察する。得られた導電性粒子における芯物質の径を計測し、それを算術平均して芯物質の平均径とする。

30

40

【0108】

（導電材料）

本発明に係る導電材料は、上述した導電性粒子と、バインダー樹脂とを含む。上記導電性粒子は、バインダー樹脂中に分散されて用いられることが好ましく、バインダー樹脂中に分散されて導電材料として用いられることが好ましい。上記導電材料は、異方性導電材料であることが好ましい。上記導電材料は、電極間の電氣的な接続に用いられることが好ましい。上記導電材料は、回路接続材料であることが好ましい。

【0109】

上記バインダー樹脂は特に限定されない。上記バインダー樹脂として、公知の絶縁性の樹脂が用いられる。

50

【0110】

上記バインダー樹脂は、熱可塑性成分（熱可塑性化合物）又は硬化性成分を含むことが好ましく、硬化性成分を含むことがより好ましい。上記硬化性成分としては、光硬化性成分及び熱硬化性成分が挙げられる。上記光硬化性成分は、光硬化性化合物及び光重合開始剤を含むことが好ましい。上記熱硬化性成分は、熱硬化性化合物及び熱硬化剤を含むことが好ましい。上記バインダー樹脂としては、例えば、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及びエラストマー等が挙げられる。上記バインダー樹脂は1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0111】

上記ビニル樹脂としては、例えば、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂及びスチレン樹脂等が挙げられる。上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びポリアミド樹脂等が挙げられる。上記硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。なお、上記硬化性樹脂は、常温硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂又は湿気硬化型樹脂であってもよい。上記硬化性樹脂は、硬化剤と併用されてもよい。上記熱可塑性ブロック共重合体としては、例えば、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、及びスチレン-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。上記エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、及びアクリロニトリル-スチレンブロック共重合ゴム等が挙げられる。

【0112】

上記導電材料は、上記導電性粒子及び上記バインダー樹脂の他に、例えば、充填剤、増量剤、軟化剤、可塑剤、重合触媒、硬化触媒、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤及び難燃剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

【0113】

本発明に係る導電材料は、導電ペースト及び導電フィルム等として使用され得る。本発明に係る導電材料が、導電フィルムである場合には、導電性粒子を含む導電フィルムに、導電性粒子を含まないフィルムが積層されていてもよい。上記導電ペーストは、異方性導電ペーストであることが好ましい。上記導電フィルムは、異方性導電フィルムであることが好ましい。

【0114】

上記導電材料100重量%中、上記バインダー樹脂の含有量は好ましくは10重量%以上、より好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、特に好ましくは70重量%以上であり、好ましくは99.99重量%以下、より好ましくは99.9重量%以下である。上記バインダー樹脂の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、電極間に導電性粒子が効率的に配置され、導電材料により接続された接続対象部材の接続信頼性がより一層高くなる。

【0115】

上記導電材料100重量%中、上記導電性粒子の含有量は好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上であり、好ましくは80重量%以下、より好ましくは60重量%以下、更に好ましくは40重量%以下、特に好ましくは20重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。上記導電性粒子の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、電極間の導通信頼性がより一層高くなる。

【0116】

（接続構造体）

上記導電性粒子を用いて、又は上記導電性粒子とバインダー樹脂とを含む導電材料を用いて、接続対象部材を接続することにより、接続構造体を得ることができる。

【0117】

上記接続構造体は、第1の接続対象部材と、第2の接続対象部材と、第1,第2の接続対象部材を接続している接続部とを備え、上記接続部の材料が、上述した導電性粒子であ

10

20

30

40

50

るか、又は上述した導電性粒子とバインダー樹脂とを含む導電材料であることが好ましい。上記接続部が、上述した導電性粒子により形成されているか、又は上述した導電性粒子とバインダー樹脂とを含む導電材料により形成されている接続構造体であることが好ましい。導電性粒子が用いられた場合には、接続部自体が導電性粒子である。すなわち、第1、第2の接続対象部材が導電性粒子により接続される。

【0118】

図5は、本発明の第1の実施形態に係る導電性粒子を用いた接続構造体を模式的に示す断面図である。

【0119】

図5に示す接続構造体51は、第1の接続対象部材52と、第2の接続対象部材53と、第1、第2の接続対象部材52、53を接続している接続部54とを備える。接続部54は、導電性粒子1を含む導電材料を硬化させることにより形成されている。接続部54は、導電性粒子1とバインダー樹脂54aとを含む。なお、図5では、導電性粒子1は、図示の便宜上、略図的に示されている。導電性粒子1にかえて、導電性粒子11、21、31等を用いてもよい。

10

【0120】

第1の接続対象部材52は表面(上面)に、複数の第1の電極52aを有する。第2の接続対象部材53は表面(下面)に、複数の第2の電極53aを有する。第1の電極52aと第2の電極53aとが、1つ又は複数の導電性粒子1により電氣的に接続されている。従って、第1、第2の接続対象部材52、53が導電性粒子1により電氣的に接続されている。

20

【0121】

上記接続構造体の製造方法は特に限定されない。接続構造体の製造方法の一例としては、第1の接続対象部材と第2の接続対象部材との間に上記導電材料を配置し、積層体を得た後、該積層体を加熱及び加圧する方法等が挙げられる。上記加圧の圧力は $9.8 \times 10^4 \sim 4.9 \times 10^6$ Pa程度である。上記加熱の温度は、 $120 \sim 220$ 程度である。フレキシブルプリント基板の電極、樹脂フィルム上に配置された電極及びタッチパネルの電極を接続するための上記加圧の圧力は $9.8 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ Pa程度である。

【0122】

上記接続対象部材としては、具体的には、半導体チップ、コンデンサ及びダイオード等の電子部品、並びにプリント基板、フレキシブルプリント基板、ガラスエポキシ基板及びガラス基板等の回路基板などの電子部品等が挙げられる。上記接続対象部材は電子部品であることが好ましい。上記導電性粒子は、電子部品における電極の電氣的な接続に用いられることが好ましい。

30

【0123】

上記接続対象部材に設けられている電極としては、金電極、ニッケル電極、錫電極、アルミニウム電極、銅電極、銀電極、モリブデン電極及びタングステン電極等の金属電極が挙げられる。上記接続対象部材がフレキシブルプリント基板である場合には、上記電極は金電極、ニッケル電極、錫電極又は銅電極であることが好ましい。上記接続対象部材がガラス基板である場合には、上記電極はアルミニウム電極、銅電極、モリブデン電極又はタングステン電極であることが好ましい。なお、上記電極がアルミニウム電極である場合には、アルミニウムのみで形成された電極であってもよく、金属酸化層の表面にアルミニウム層が積層された電極であってもよい。上記金属酸化層の材料としては、3価の金属元素がドーブされた酸化インジウム及び3価の金属元素がドーブされた酸化亜鉛等が挙げられる。上記3価の金属元素としては、Sn、Al及びGa等が挙げられる。

40

【0124】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

【0125】

50

(実施例1)

(1) 導電性粒子の作製

反応前処理:

粒子径が $3.0\ \mu\text{m}$ であるジビニルベンゼン共重合体樹脂粒子(積水化学工業社製「ミクロパールSP-203」)を用意した。

【0126】

パラジウム触媒液を5重量%含むアルカリ溶液100重量部に、上記樹脂粒子10重量部を、超音波分散器を用いて分散させた後、溶液をろ過することにより、樹脂粒子を取り出した。次いで、樹脂粒子をジメチルアミンボラン1重量%溶液100重量部に添加し、樹脂粒子の表面を活性化させた。表面が活性化された樹脂粒子40重量部を十分に水洗した後、蒸留水200重量部に加え、分散させて、分散液を得た。この分散液を、硫酸ニッケル $0.09\ \text{mol/L}$ 及び硝酸タリウム $30\ \text{ppm}$ を含む溶液1Lに入れて、粒子混合液を得た。

10

【0127】

初期反応:

硫酸ニッケル $0.49\ \text{mol/L}$ 、ジメチルアミンボラン $0.067\ \text{mol/L}$ 、クエン酸 $0.025\ \text{mol/L}$ 、マロン酸 $0.16\ \text{mol/L}$ 、コハク酸 $0.22\ \text{mol/L}$ 、硝酸タリウム $25\ \text{ppm}$ 、及び硝酸ビスマス $15\ \text{ppm}$ を含むニッケルめっき液(pH7.2)1Lを用意した。pHはアンモニア水で調整した。

【0128】

得られた粒子混合液を40 にて攪拌しながら、上記ニッケルめっき液を $60\ \text{mL/分}$ で滴下し、無電解ニッケルめっきを行った。めっき終了後に粒子のみを回収し、第1の残留液を得た。続いて、芯物質を形成する工程として、第1の残留液にタングステン酸ナトリウム $0.05\ \text{mol/L}$ を入れ、続いて水素化ホウ素ナトリウム $0.10\ \text{mol/L}$ を入れ、 $15\ \text{nm}$ 程度の粒径のNi-W-B合金の芯物質を形成し、芯物質を含む第2の残留液を得た。

20

【0129】

中期反応:

硫酸ニッケル $1.17\ \text{mol/L}$ 、ジメチルアミンボラン $0.89\ \text{mol/L}$ 、クエン酸 $0.35\ \text{mol/L}$ 、タングステン酸ナトリウム $0.03\ \text{mol/L}$ 、コハク酸 $0.22\ \text{mol/L}$ 、硝酸タリウム $140\ \text{ppm}$ 、及び硝酸ビスマス $30\ \text{ppm}$ を含むニッケルめっき液(pH7.2)1Lを用意した。pHは水酸化ナトリウムで調整した。

30

【0130】

芯物質を含む第2の残留液に粒子を戻して、液の温度を40 にした後、上記ニッケルめっき液を $60\ \text{mL/分}$ で滴下し、無電解ニッケルめっきを行い、中期反応後の粒子混合液を得た。

【0131】

後期反応:

ジメチルアミンボラン $0.47\ \text{mol/L}$ を含むめっき液(pH9.0)2Lを用意した。pHはアンモニア水で調整した。

40

【0132】

中期反応後の粒子混合液を50 にし、この粒子混合液に上記めっき液を $40\ \text{mL/分}$ で滴下し、無電解ニッケルめっきを行った。このようにして、導電性粒子を得た。

【0133】

(2) 異方性導電材料の作製

得られた導電性粒子7重量部と、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂25重量部と、フルオレン型エポキシ樹脂4重量部と、フェノールノボラック型エポキシ樹脂30重量部と、SI-60L(三新化学工業社製)とを配合して、3分間脱泡攪拌することで、異方性導電ペーストを得た。

【0134】

50

(3) 接続構造体の作製

L/Sが $10\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ であるIZO電極パターン(第1の電極、電極表面の金属のビッカース硬度 100Hv)を上面に有する透明ガラス基板を用意した。また、L/Sが $10\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ であるAu電極パターン(第2の電極、電極表面の金属のビッカース硬度 50Hv)を下面に有する半導体チップを用意した。

【0135】

上記透明ガラス基板上に、得られた異方性導電ペーストを厚さ $30\mu\text{m}$ となるように塗工し、異方性導電ペースト層を形成した。次に、異方性導電ペースト層上に上記半導体チップを、電極同士が対向するように積層した。その後、異方性導電ペースト層の温度が 185 となるようにヘッドの温度を調整しながら、半導体チップの上面に加圧加熱ヘッドを載せ、 1MPa の圧力をかけて異方性導電ペースト層を 185 で完全硬化させ、接続構造体を得た。

10

【0136】

(実施例2)

初期反応において、第1の残留液に入れる水素化ホウ素ナトリウムの濃度を、 0.10mol/L から 0.03mol/L に変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

【0137】

(実施例3)

初期反応において、第1の残留液に入れる水素化ホウ素ナトリウムの濃度を、 0.10mol/L から 0.20mol/L に変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

20

【0138】

(実施例4)

初期反応において、第1の残留液に入れる水素化ホウ素ナトリウムの濃度を、 0.10mol/L から 0.45mol/L に変更し、後期反応で滴下するめっき液量を 2L から 1L に変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

【0139】

(実施例5)

初期反応において、第1の残留液に入れる水素化ホウ素ナトリウム 0.10mol/L を、ヒドラジン 0.55mol/L に変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

30

【0140】

(実施例6)

初期反応において、第1の残留液に入れる水素化ホウ素ナトリウム 0.10mol/L を、次亜リン酸ナトリウム 0.45mol/L に変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

【0141】

(実施例7)

初期反応において、第1の残留液に入れる水素化ホウ素ナトリウム 0.10mol/L を、ジメチルアミンボラン 0.34mol/L に変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

40

【0142】

(実施例8)

初期反応で芯物質を形成する工程において、第1の残留液に水素化ホウ素ナトリウムを入れず、タングステンカーバイドの微粒子(平均粒子径 35nm)を用いて上記粒子の表面にタングステンカーバイドの微粒子を芯物質として付着させた後に、初期反応、中期反応、後期反応を通じて導電層を形成して、導電部の外表面に突起部を形成したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

50

【 0 1 4 3 】

(実施例 9)

初期反応で芯物質を形成する工程において、第1の残留液に水素化ホウ素ナトリウムを入れず、アルミナの微粒子（平均粒子径40nm）を用いて上記粒子の表面にアルミナの微粒子を芯物質として付着させた後に、初期反応、中期反応、後期反応を通じて導電層を形成して、導電部の外表面に突起部を形成したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

【 0 1 4 4 】

(実施例 10)

初期反応で芯物質を形成する工程において、芯物質を形成する際に、第1の残留液に水素化ホウ素ナトリウムを入れず、ニッケルの微粒子（平均粒子径25nm）を用いて上記粒子の表面にニッケルの微粒子を芯物質として付着させた後に、初期反応、中期反応、後期反応を通じて導電層を形成して、導電部の外表面に突起部を形成したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

10

【 0 1 4 5 】

(実施例 11)

ジビニルベンゼンとPTMGA（共栄社化学社製）とを重量比率3：7で重合して作製した樹脂粒子（粒子径が3.0μm、基材粒子B）を用意した。得られた基材粒子Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

20

【 0 1 4 6 】

(実施例 12)

粒子径が2.5μmであるジビニルベンゼン共重合体樹脂粒子（積水化学工業社製「ミクロパールSP-2025」）の表面を、ゾルゲル反応による縮合反応を用いてシリカシェル（厚み250nm）により被覆したコアシェル型の有機無機ハイブリッド粒子（粒子径が3.0μm、基材粒子C）を得た。得られた基材粒子Cを用いたこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

【 0 1 4 7 】

(実施例 13)

攪拌機及び温度計が取り付けられた500mLの反応容器内に、0.13重量%のアンモニア水溶液300gを入れた。次に、反応容器内のアンモニア水溶液中に、メチルトリメトキシシラン4.1gと、ビニルトリメトキシシラン19.2gと、シリコーンアルコキシオリゴマー（信越化学工業社製「X-41-1053」）0.7gとの混合物をゆっくりと添加した。攪拌しながら、加水分解及び縮合反応を進行させた後、25重量%アンモニア水溶液2.4mLを添加した後、アンモニア水溶液中から粒子を単離して、得られた粒子を酸素分圧 $10^{-1.7}$ atm、350℃で2時間焼成して、有機無機ハイブリッド粒子（粒子径が3.0μm、基材粒子D）を得た。得られた基材粒子Dを用いたこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

30

【 0 1 4 8 】

(実施例 14)

基材粒子Aと粒子径のみが異なり、粒子径が2.5μmである基材粒子Eを用意した。基材粒子Eを用いたこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

40

【 0 1 4 9 】

(実施例 15)

基材粒子Aと粒子径のみが異なり、粒子径が10.0μmである基材粒子Fを用意した。基材粒子Fを用いたこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

【 0 1 5 0 】

(実施例 16)

50

4 ッ口セパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管及び温度プローブが取り付けられた1000 mLのセパラブルフラスコに、メタクリル酸メチル100 mmolと、N,N,N-トリメチル-N-2-メタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド1 mmolと、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩1 mmolとを含むモノマー組成物を固形分率が5重量%となるようにイオン交換水に秤取した後、200 rpmで攪拌し、窒素雰囲気下70℃で24時間重合を行った。反応終了後、凍結乾燥して、表面にアンモニウム基を有し、平均粒子径220 nm及びCV値10%の絶縁性粒子を得た。

【0151】

絶縁性粒子を超音波照射下でイオン交換水に分散させ、絶縁性粒子の10重量%水分散液を得た。

10

【0152】

実施例1で得られた導電性粒子10 gをイオン交換水500 mLに分散させ、絶縁性粒子の水分散液4 gを添加し、室温で6時間攪拌した。3 µmのメッシュフィルターでろ過した後、更にメタノールで洗浄し、乾燥し、絶縁性粒子が付着した導電性粒子を得た。

【0153】

走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、導電性粒子の表面に絶縁性粒子による被覆層が1層のみ形成されていた。画像解析により導電性粒子の中心より2.5 µmの面積に対する絶縁性粒子の被覆面積(即ち絶縁性粒子の粒子径の投影面積)を算出したところ、被覆率は30%であった。

20

【0154】

上記の変更をしたこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。このようにして、樹脂粒子の表面にニッケル-ボロン導電層(厚み0.1 µm)を配置して、表面が突起本体を有する導電層である粒子を得た。

【0155】

(比較例1)

粒子径が3.0 µmであるジビニルベンゼン共重合体樹脂粒子(積水化学工業社製「ミクロパールSP-203」)を用意した。その基材粒子10重量部に5%水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ脱脂、酸中和、二塩化スズ溶液におけるセンシタイジングを行った。その後、二塩化パラジウム溶液におけるアクチベィチングの無電解めっき前処理を施し、ろ過洗浄後、粒子表面にパラジウムを付着させた基材粒子を得た。得られた基材粒子を脱イオン水300 mLで攪拌により3分間分散させた後、その水溶液にニッケルの微粒子(三井金属社製ニッケルスラリー、平均粒子径200 nm)を用いて上記基材粒子の表面にニッケルの微粒子を芯物質として付着させた基材粒子を得た。更に得られた基材粒子に純水1200 mLを加え、めっき安定剤4 mLを添加した後、この水溶液に硫酸ニッケル2.90 mol/L、次亜リン酸ナトリウム1.41 mol/L、クエン酸ナトリウム0.39 mol/L及びめっき安定剤6 mLの混合溶液120 mLを一定速度で定量ポンプを通して添加した。その後、pHが安定するまで攪拌し、水素の発泡が停止するのを確認し、無電解めっき初期反応を行った。

30

【0156】

次いで、更に硫酸ニッケル2.90 mol/L、次亜リン酸ナトリウム1.41 mol/L、クエン酸ナトリウム0.39 mol/L、及びめっき安定剤35 mLの混合溶液650 mLを一定速度で定量ポンプを通して添加した。その後、pHが安定するまで攪拌し、水素の発泡が停止するのを確認し、無電解めっき後期反応を行った。以上のようにニッケルめっきされた導電性粒子を得た以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

40

【0157】

(比較例2)

初期反応で芯物質を形成する工程において、第1の残留液に水素化ホウ素ナトリウムを入れず、アルミナ(Al₂O₃)粒子スラリー(平均粒子径100 nm)を用いて上記粒

50

子の表面にニッケルの微粒子を芯物質として付着させて懸濁液を得た後に、めっき反応を行った。ニッケルめっき液として、硫酸ニッケル 0.25 mol/L 、次亜リン酸ナトリウム 0.25 mol/L 、クエン酸ナトリウム 0.15 mol/L 及びモリブデン酸ナトリウム 0.01 mol/L を含むニッケルめっき液(pH 8.0)を用意した。

【0158】

得られた懸濁液を60にて攪拌しながら、上記ニッケルめっき液を懸濁液に徐々に滴下し、無電解ニッケルめっきを行い、厚み90nmの第2の導電層(ニッケル-モリブデン-リン層(Ni-Mo-P層))を形成して、導電性粒子を得たこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

【0159】

(比較例3)

初期反応において、第1の残留液に入れる水素化ホウ素ナトリウムの濃度を、 0.10 mol/L から 0.002 mol/L に変更したこと以外は実施例1と同様にして、導電性粒子、異方性導電ペースト及び接続構造体を得た。

【0160】

(評価)

(1) 芯物質の平均径A

得られた導電性粒子を含有量が30重量%となるように、Kulzer社製「テクノビット4000」に添加し、分散させて、導電性粒子検査用埋め込み樹脂を作製した。その検査用埋め込み樹脂中の分散した導電性粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置(日立ハイテクノロジーズ社製「IM4000」)を用いて、導電性粒子の断面を切り出した。

【0161】

導電性粒子の断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、画像倍率を25000倍に設定して観察した。10個の突起部を無作為に選択し、それぞれの導電性粒子の突起を観察した。芯物質の平均径Aを求めた。

【0162】

(2) 突起及び導電部の状態

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、画像倍率を25000倍に設定し、10個の導電性粒子を無作為に選択し、それぞれの導電性粒子の突起を観察した。突起の平均高さBを求めた。また、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、突起が無い部分の導電部の平均厚みを計測した。

【0163】

(3) 導電部の面格子の評価

X線回折装置(理学電機社製「RINT2500VHF」)を用いて、回折角に依存する装置固有の回折線の面積強度比を算出した。結晶構造を有する導電部の回折線全体の回折ピーク強度に占める(111)方位の回折ピーク強度の割合(X線回折における(111)面の割合)を求めた。

【0164】

(4) 接続抵抗

接続抵抗の測定:

得られた接続構造体における対向する電極間の接続抵抗を4端子法により測定した。また、接続抵抗を下記の評価基準で評価した。

【0165】

[接続抵抗の評価基準]

: 接続抵抗が 2.0 以下

: 接続抵抗が 2.0 を超え、 3.0 以下

: 接続抵抗が 3.0 を超え、 5.0 以下

: 接続抵抗が 5.0 を超え、 10 以下

x: 接続抵抗が 10 を超える

10

20

30

40

50

【 0 1 6 6 】

結果を下記の表 1 に示す。

【 0 1 6 7 】

【表 1】

| | 基材粒子の種類 | 絶縁性粒子の有無 | 基材粒子の粒子径 | 芯物質の平均径A | 突起の平均高さB | 突起が無い部分の導電部の平均厚み | 比(突起の平均高さB/芯物質の平均径A) | 芯物質のピツカース硬度 | (111)面の割合(%) | 接続抵抗 |
|-------|---------|----------|----------|----------|----------|------------------|----------------------|-------------|--------------|------|
| | | | μm | nm | nm | nm | | HV | % | |
| 実施例1 | A | 無 | 3.0 | 15 | 155 | 132 | 10.3 | 850 | 80 | ○○○ |
| 実施例2 | A | 無 | 3.0 | 4 | 301 | 122 | 75.3 | 850 | 80 | ○○○ |
| 実施例3 | A | 無 | 3.0 | 25 | 152 | 130 | 6.1 | 850 | 92 | ○○○ |
| 実施例4 | A | 無 | 3.0 | 45 | 90 | 100 | 2.0 | 850 | 85 | ○ |
| 実施例5 | A | 無 | 3.0 | 15 | 178 | 132 | 11.9 | 70 | 86 | ○ |
| 実施例6 | A | 無 | 3.0 | 16 | 161 | 140 | 10.1 | 600 | 88 | ○○ |
| 実施例7 | A | 無 | 3.0 | 15 | 158 | 140 | 10.5 | 750 | 81 | ○○○ |
| 実施例8 | A | 無 | 3.0 | 35 | 180 | 135 | 5.1 | 1700 | 86 | ○○○ |
| 実施例9 | A | 無 | 3.0 | 40 | 162 | 147 | 4.1 | 2100 | 84 | ○○○ |
| 実施例10 | A | 無 | 3.0 | 25 | 145 | 139 | 5.8 | 100 | 89 | ○ |
| 実施例11 | B | 無 | 3.0 | 15 | 155 | 132 | 10.3 | 850 | 80 | ○○○ |
| 実施例12 | C | 無 | 3.0 | 15 | 155 | 132 | 10.3 | 850 | 80 | ○○○ |
| 実施例13 | D | 無 | 3.0 | 15 | 155 | 132 | 10.3 | 850 | 80 | ○○○ |
| 実施例14 | E | 無 | 2.5 | 15 | 155 | 132 | 10.3 | 850 | 80 | ○○○ |
| 実施例15 | F | 無 | 10.0 | 15 | 155 | 132 | 10.3 | 850 | 80 | ○○○ |
| 実施例16 | A | 有 | 3.0 | 15 | 155 | 132 | 10.3 | 850 | 80 | ○○○ |
| 比較例1 | A | 無 | 3.0 | 200 | 254 | 95 | 1.3 | 125 | 84 | △ |
| 比較例2 | A | 無 | 3.0 | 58 | 168 | 135 | 2.9 | 125 | 88 | △ |
| 比較例3 | A | 無 | 3.0 | 0.9 | 1.3 | 0.6 | 1.4 | 100 | 87 | × |

【 0 1 6 8 】

10

20

30

40

50

なお、実施例 1 ~ 16 の導電性粒子では、複数の粒子が列状に複数個連結して形成されている突起を含んでいた。また、粒子が列状に複数個連結して形成されている突起は、外周面に屈曲部を有していた。また、実施例 1 ~ 16 では、導電部の外表面の全表面積 100% 中、突起がある部分の表面積が 30% 以上であった。

【符号の説明】

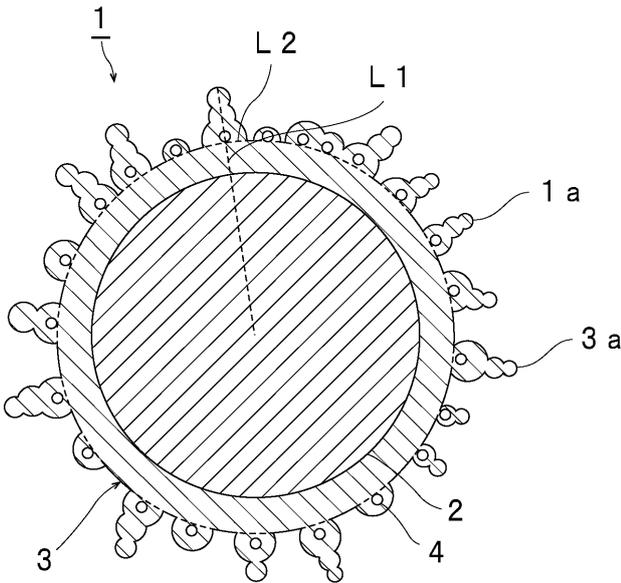
【0169】

- 1, 11, 21, 31 ... 導電性粒子
- 1a, 11a, 21a, 31a ... 突起
- 2 ... 基材粒子
- 3, 12, 22, 32 ... 導電部
- 3a, 12a, 22a, 32a ... 突起
- 4 ... 芯物質
- 13 ... 絶縁性物質
- 22A, 32A ... 第 1 の導電部
- 32Aa ... 突起
- 22B, 32B ... 第 2 の導電部
- 22Ba, 32Ba ... 突起
- 51 ... 接続構造体
- 52 ... 第 1 の接続対象部材
- 52a ... 第 1 の電極
- 53 ... 第 2 の接続対象部材
- 53a ... 第 2 の電極
- 54 ... 接続部
- 54a ... バインダー樹脂

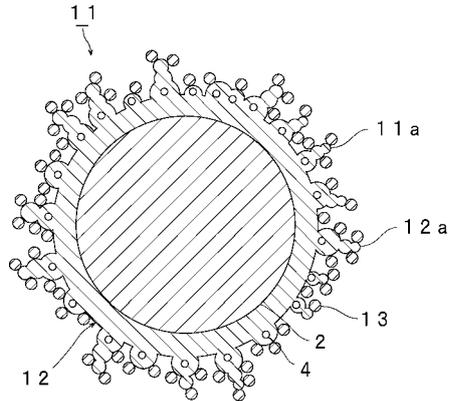
10

20

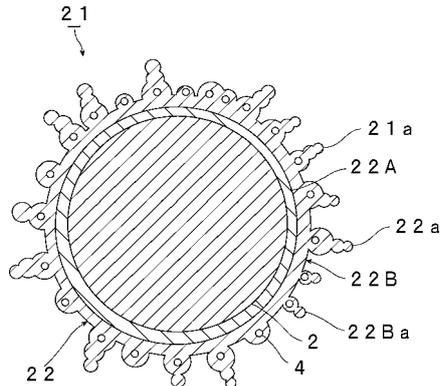
【図 1】



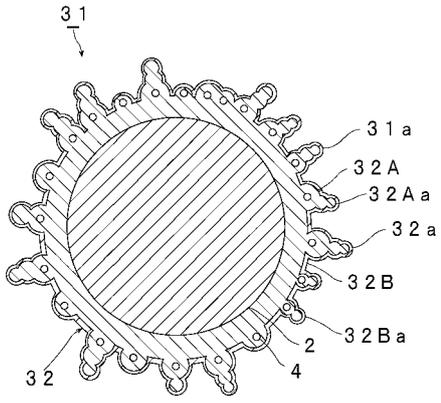
【図 2】



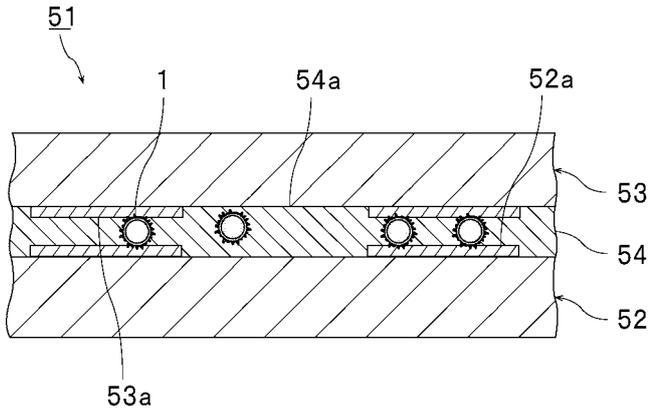
【図 3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

| | | |
|---------|-------|---------|
| H 0 1 B | 1/22 | A |
| H 0 1 R | 11/01 | 5 0 1 A |
| H 0 1 R | 11/01 | 5 0 1 E |