



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월20일
 (11) 등록번호 10-1950516
 (24) 등록일자 2019년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01B 1/22 (2006.01) H01B 5/16 (2006.01)
 H01R 11/01 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0098030
 (22) 출원일자 2012년09월05일
 심사청구일자 2017년08월31일
 (65) 공개번호 10-2013-0026991
 (43) 공개일자 2013년03월14일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-194176 2011년09월06일 일본(JP)
 JP-P-2012-193452 2012년09월03일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02010074063 A1*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 히타치가세이가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
 (72) 발명자
 와타나베, 마사루
 일본 3004247 이바라키켄 츠클마시 와다이 48 히다치 가세고교 가부시끼가이샤 내
 다카이, 겐지
 일본 3004247 이바라키켄 츠클마시 와다이 48 히다치 가세고교 가부시끼가이샤 내
 나가하라, 유우코
 일본 3004247 이바라키켄 츠클마시 와다이 48 히다치 가세고교 가부시끼가이샤 내
 (74) 대리인
 장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 13 항

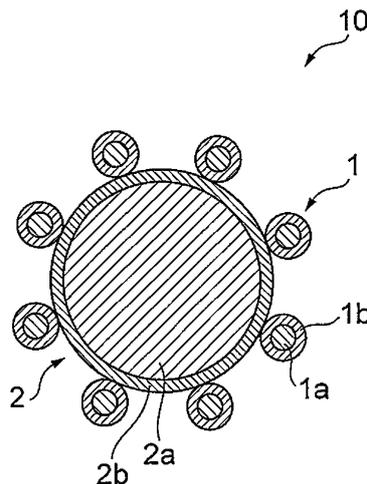
심사관 : 오지영

(54) 발명의 명칭 절연 피복용 입자, 절연 피복 도전 입자, 이방 도전 재료 및 접속 구조체

(57) 요약

본 발명은, 표면이 도전성을 갖는 금속을 포함하는 기재 입자를 피복하여 절연 피복 도전 입자를 형성하기 위한 절연 피복용 입자이며, 코어 입자 및 셀층을 갖는 코어셀 구조를 구비하고, 코어 입자가 유기 고분자를 포함하고, 셀층이 SiO_{4/2} 단위, RSiO_{3/2} 단위 및 R₂SiO_{2/2} 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단위를 갖는 실리콘계 화합물을 포함하는 절연 피복용 입자에 관한 것이다. 상기 R은, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 6 내지 24의 방향족기, 비닐기 및 γ-(메트)아크릴옥시프로필기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

JP2003026813 A

JP2005149764 A

JP2008305887 A

JP2010050086 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

표면이 도전성을 갖는 금속을 포함하는 기재 입자를 피복하여 절연 피복 도전 입자를 형성하기 위한 절연 피복용 입자이며,

코어 입자 및 셀층을 갖는 코어셀 구조를 구비하고,

상기 코어 입자가 유기 고분자를 포함하고,

상기 셀층이 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위, $\text{RSiO}_{3/2}$ 단위 및 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단위를 갖는 실리콘계 화합물을 포함하고(여기서, 상기 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 6 내지 24의 방향족기, 비닐기 및 γ -(메트)아크릴옥시프로필기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타냄),

상기 셀층이 상기 기재 입자에 대한 결합성을 갖는 관능기를 갖고,

상기 기재 입자에 대한 결합성을 갖는 관능기가 에폭시기 또는 글리시딜기인 절연 피복용 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 셀층은 에폭시기 또는 글리시딜기를 갖는 실리콘 올리고머에 의해 처리된 것인 절연 피복용 입자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 셀층의 두께가 1 내지 150 nm인 절연 피복용 입자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀층이 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위만을 갖는 실리콘계 화합물로 구성되고, 상기 셀층의 두께가 1 내지 50 nm인 절연 피복용 입자.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 입경이 10 nm 이상, 1 μm 이하이고, 입경의 변동 계수가 3.5 % 이상, 10 % 이하인 절연 피복용 입자.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 흡습률이 0.7 질량% 이상, 5 질량% 이하인 절연 피복용 입자.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 용출 암모늄 이온 농도가 15 ppm 이상, 100 ppm 이하인 절연 피복용 입자.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀층이 3급 아민 또는 술폰산 화합물을 촉매로 하는 반응에 의해 형성된 것인 절연 피복용 입자.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코어 입자의 표면이 아미노기 또는 카르복실기를 갖는, 절연 피복용 입자.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코어 입자가 쌍이온성의 관능기를 갖는, 절연 피복용 입자.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 절연 피복용 입자와, 상기 절연 피복용 입자에 의해 표면의 적어도 일부가 피복된 기재 입자를 구비하는 절연 피복 도전 입자.

청구항 12

절연성의 결합제 수지와, 상기 절연성의 결합제 수지 중에 분산된 제11항에 기재된 절연 피복 도전 입자를 구비하는 이방 도전 재료.

청구항 13

대향 배치된 한 쌍의 회로 부재와,

제12항에 기재된 이방 도전 재료의 경화물을 포함하고, 상기 한 쌍의 회로 부재간에 개재하여 각각의 회로 부재가 갖는 회로 전극끼리가 전기적으로 접속되도록 당해 회로 부재끼리를 접촉하는 접속부를 구비하는 접속 구조체.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 절연 피복용 입자, 절연 피복 도전 입자, 이방 도전 재료 및 접속 구조체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기재 입자의 표면의 일부를 수지로 피복함으로써, 기재 입자에 내열성, 내마모성, 절연성, 도전성, 발수성, 접착성, 분산성, 광택, 착색 등의 성능을 부여하는 것이 가능하다는 것이 알려져 있다. 이와 같이 피복된 입자는, 다양한 충전제 또는 개질제로서 필름, 점착제, 접착제, 도료 등에 이용되고 있다.

[0003] 피복 입자 중 하나로서, 금속 표면을 가진 도전 입자의 표면을 절연성의 수지로 피복한 절연 피복 도전 입자가 알려져 있다. 또한, 절연 피복 도전 입자를 점착제 중에 분산시켜 제작한 이방 도전 필름 및 이방 도전 점착제에 있어서는, 피복에 이용한 절연 수지에 의해 인접하는 도전 입자 간의 도통을 방지하는 것이 가능해지기 때문에, 접속 신뢰성의 향상이 기대되고 있다.

[0004] 이러한 절연 피복 도전 입자로서는, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)7-105716호 공보에는, 혼성화에 의해 도전 입자의 표면에 절연층을 형성시킨 절연 피복 도전 입자가 개시되어 있다. 또한, 예를 들면, 일본 특허 공개 제 2003-26813호 공보에는 도전 입자보다 입경이 작고, 도전 입자와 전하의 부호가 상이한 절연 피복용 입자를 이용하여, 도전 입자의 표면을 피복한 절연 피복 도전 입자가 개시되어 있다. 절연 피복용 입자로 도전 입자의 표면을 피복하는 경우, 주로 중합체 입자 또는 실리카 입자가 이용되고 있다.

[0005] 또한, 일본 특허 공개 제2005-203319호 공보에는 중공 입자에 의해 절연 피복된 입자가 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 제2005-149764호 공보에는 코어셀 입자에 의해 피복된 피복 도전 입자가 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 중합체 입자를 절연 피복용 입자로서 이용한 경우, 입자 표면에 결합성 관능기를 갖고 있는 경우에도 수지 혼련 시에 용제 중에서 입자 표면이 용해되고, 도전 입자 표면으로부터 절연 피복용 입자가 박리되기 쉽기 때문에, 절연 신뢰성이 저하되기 쉬워진다. 또한, 중합체 입자는 내열성이 낮고, 열팽창 계수가 크기 때문에, 접속 신뢰성이 열화되는 경향이 있다.
- [0007] 한편, 실리카 입자를 절연 피복용 입자로서 이용한 경우, 고탄성이 되고, 변형이 일어나기 어렵기 때문에 절연성이 양호하다. 또한, 실리카 입자는, 내용제성이 높다는 특징을 갖고 있다. 그러나, 이방 도전 필름으로서 저압 실장할 때에는, 도통성이 낮아지는 경향이 있다. 실리카 입자의 대체 재료로서 실리콘 입자가 생각되지만, 입경의 단분산성에 과제가 있기 때문에 채용되고 있지 않다.
- [0008] 또한, 일본 특허 공개 제2005-203319호 공보의 절연 피복된 입자는, 입자 중에 기포가 잔존함에 따른 도통 저해가 발생하기 쉬울 뿐만 아니라, 용제, 기타 수지에 배합되는 화합물을 흡수하기 때문에 경화 저해를 일으키는 경우가 있다.
- [0009] 또한, 일본 특허 공개 제2005-149764호 공보의 피복 도전 입자에 이용되는 절연 피복용 입자는 중합체 입자이기 때문에, 상기 중합체 입자와 마찬가지로 내용제성이 낮고, 피복 도전 입자를 이방 도전 필름으로서 실장할 때에 박리되어, 절연성이 낮아지는 경향이 있다.
- [0010] 본 발명은 상기 사정을 감안하여, 대향 배치된 회로 부재의 전극끼리 높은 신뢰성으로 도전 접속할 수 있음과 함께, 절연성을 확보하여야 할 인접하는 전극 간의 도전을 확실하게 방지할 수 있는 이방 도전 재료를 얻는 데 유용한 절연 피복용 입자 및 이것을 구비하는 절연 피복 도전 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 상기 절연 피복 도전 입자를 포함하는 이방 도전 재료 및 이것을 이용하여 회로 부재끼리 접속된 접속 구조체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- 과제의 해결 수단**
- [0011] 본 발명은, 상기 과제의 해결 수단으로서, 기재 입자를 피복하는 입자로서 유기 고분자를 함유하는 코어 입자 및 실리콘계 화합물을 함유하는 셸층을 갖는 구조를 구비하는 절연 피복용 입자가 유용하다는 것을 발견하였다.
- [0012] 즉, 본 발명은, 표면이 도전성을 갖는 금속을 포함하는 기재 입자를 피복하여 절연 피복 도전 입자를 형성하기 위한 절연 피복용 입자이며, 코어 입자 및 셸층을 갖는 코어셸 구조를 구비하고, 코어 입자가 유기 고분자를 포함하고, 셸층이 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위, $\text{RSiO}_{3/2}$ 단위 및 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단위를 갖는 실리콘계 화합물을 포함하는 절연 피복용 입자를 제공한다. 여기서, R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 6 내지 24의 방향족기, 비닐기 및 γ -(메트)아크릴옥시프로필기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. 본 명세서에서 「실리콘계 화합물」이란, 실리콘 및 실리카를 포함하는 명칭인 것으로 한다.
- [0013] 이 절연 피복용 입자는, 도전 입자의 표면 피복에 사용할 수 있다. 이에 따르면, 대향 배치된 회로 부재의 전극끼리 높은 신뢰성으로 도전 접속할 수 있음과 함께, 절연성을 확보하여야 할 인접하는 전극 간의 도전을 확실하게 방지할 수 있는 이방 도전 재료를 얻는 데 유용하다. 또한, 셸층으로서 실리카막 또는 실리콘막을 형성 시킴으로써, 내용제성 및 내열성을 부여할 수 있다.
- [0014] 셸층으로서 실리카막을 형성한 경우, 저압 실장시에도 셸층이 깨지기 때문에 도통성이 양호해진다. 또한, 실장 시에 압축되는 방향과는 다른 방향에 대해서는 외관상 탄성을 나타내기 때문에, 높은 절연성이 얻어진다. 또한, 실리카는 표면 처리가 가능하기 때문에, 후술하는 결합제 수지에 따라 입자의 분산성을 개량할 수 있다.
- [0015] 셸층으로서 실리콘막을 형성한 경우, 절연 피복용 입자가 저압축시에도 용이하게 변형되기 때문에 도통성이 양호해진다. 또한, 실리콘의 특성에 의해 절연 피복 도전 입자의 수지로의 분산성이 향상되고, 흡습성도 감소시키는 것이 가능해진다.
- [0016] 셸층은, 기재 입자에 대한 결합성을 갖는 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 셸층이 결합성 관능기를 가짐으로써, 당해 절연 피복용 입자가 기재 입자에 균일하게 공유 결합을 형성하는 것이 가능해질 뿐만 아니라, 셸층과 기재 입자의 밀착성이 향상된다.
- [0017] 여기서, 상기 「기재 입자에 대한 결합성을 갖는 관능기」가 에폭시기 또는 글리시딜기이면, 당해 절연 피복용 입자가 아미노기 등을 부여한 기재 입자에 대하여 용이하게 공유 결합을 형성하는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다.

- [0018] 또한, 셀층은, 에폭시기 또는 글리시딜기를 갖는 실리콘 올리고머에 의해 처리된 것이 바람직하다. 에폭시기 또는 글리시딜기를 갖는 실리콘 올리고머를 이용하여 셀층을 표면 처리함으로써, 기재 입자로의 흡착 용이성 및 밀착성을 향상시키는 것이 가능하다. 이러한 표면 처리는, 셀층이 표면 관능기를 갖고 있지 않은 경우에 있어서 특히 바람직하다.
- [0019] 또한, 셀층의 두께는 1 내지 150 nm인 것이 바람직하다. 이 경우, 본 발명의 절연 피복용 입자로 피복한 절연 피복 도전 입자를 이용하여 접속한 회로 간의 도통 저항이 보다 양호해진다.
- [0020] 또한, 본 발명의 절연 피복용 입자는, 셀층이 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위만을 갖는 실리콘계 화합물로 구성되고, 셀층의 두께를 1 내지 50 nm로 할 수 있다. 이 경우, 코어 입자의 특성을 살릴 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 절연 피복용 입자는 평균 입경이 1 μm 이하이고, 입경의 변동 계수(C.V.)가 10 % 이하인 것이 바람직하다. 평균 입경이 1 μm 이하이면, 본 발명의 절연 피복용 입자로 피복한 절연 피복 도전 입자를 이용하여 제조한 이방 도전 재료의 압착시에 도통성과 절연성을 양립하는 것이 가능해진다. 또한, 도전 입자의 입경의 변동 계수(C.V.)를 10 % 이하로 함으로써, 절연 특성의 재현성을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0022] 또한, 본 발명의 절연 피복용 입자는, 흡습률이 5 질량% 이하인 것이 바람직하다. 이에 따라, 이온 마이그레이션 등에 의한 쇼트 발생을 억제하는 것이 가능해진다.
- [0023] 또한, 본 발명의 절연 피복용 입자는, 용출 암모늄 이온 농도가 100 ppm 이하인 것이 바람직하다. 이에 따라, 본 발명의 절연 피복용 입자로 피복한 절연 피복 도전 입자를 이용하여 제조한 이방 도전 재료에 경화 저해가 발생하는 것을 억제하는 것이 가능해진다.
- [0024] 또한, 셀층은, 3급 아민 또는 술폰산 화합물을 촉매로 하는 반응에 의해 형성된 것이 바람직하다.
- [0025] 또한, 코어 입자의 표면이 아미노기 또는 카르복실기를 갖는 것이 바람직하다. 이에 따르면, 셀층의 형성시에 가수분해한 실라놀기가 수소 결합함으로써 코어 입자 표면에 셀층을 형성하기 쉬워진다.
- [0026] 또한, 코어 입자는, 쌍이온성의 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이에 따르면, 상대 이온의 용출을 방지하는 것이 가능해진다.
- [0027] 본 발명은, 또한 상기 절연 피복용 입자와, 절연 피복용 입자에 의해 표면의 적어도 일부가 피복된 기재 입자를 구비하는 절연 피복 도전 입자를 제공한다. 또한, 본 발명은, 절연성의 결합제 수지와, 절연성의 결합제 수지 중에 분산된 상기 절연 피복 도전 입자를 구비하는 이방 도전 재료를 제공한다. 이러한 절연 피복 도전 입자 또는 이방 도전 재료에 따르면, 대향 배치된 회로 부재의 전극끼리를 높은 신뢰성으로 도전 접속할 수 있음과 함께, 절연성을 확보하여야 할 인접하는 전극 간의 도전을 충분히 방지할 수 있다.
- [0028] 본 발명은, 또한 대향 배치된 한 쌍의 회로 부재와, 상기 이방 도전 재료의 경화물을 포함하고, 한 쌍의 회로 부재간에 개재하여 각각의 회로 부재가 갖는 회로 전극끼리가 전기적으로 접속되도록 당해 회로 부재끼리를 접촉하는 접속부를 구비하는 접속 구조체를 제공한다. 이 접속 구조체는, 접속부가 본 발명의 이방 도전 재료의 경화물을 포함하기 때문에, 회로 부재의 전극끼리를 높은 신뢰성으로 도전 접속할 수 있음과 함께, 절연성을 확보하여야 할 인접하는 전극 간의 도전을 충분히 방지할 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따르면, 대향 배치된 회로 부재의 전극끼리를 높은 신뢰성으로 도전 접속할 수 있음과 함께, 절연성을 확보하여야 할 인접하는 전극 간의 도전을 확실하게 방지할 수 있는 이방 도전 재료를 얻는 데 유용한 절연 피복용 입자 및 이것을 구비하는 절연 피복 도전 입자를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 상기 절연 피복 도전 입자를 포함하는 이방 도전 재료 및 이것을 이용하여 회로 부재끼리가 접속된 접속 구조체를 제공할 수 있다. 즉, 본 발명에 따르면, 기판 간의 도통 저항, 절연 신뢰성 및 접속 신뢰성이 양호해지는 도전 접속을 행할 수 있음과 함께, 인접하는 입자 간에서의 누설을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은, 절연 피복 도전 입자의 한 실시 형태를 모식적으로 도시하는 단면도이다. 도 2는, 이방 도전 재료의 한 실시 형태를 모식적으로 도시하는 단면도이다. 도 3은, 회로 전극끼리가 접속된 접속 구조체의 일례를 모식적으로 도시하는 단면도이다. 도 4는, 접속 구조체의 제조 방법의 일례를 모식적으로 도시하는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대하여 상세히 설명한다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 실시 형태의 절연 피복용 입자 (1)은, 기재 입자 (2)의 표면을 피복하여 절연 피복 도전 입자 (10)을 구성하는 것이다. 이하, 각각의 구성에 대하여 설명한다.
- [0032] <절연 피복용 입자>
- [0033] [코어셀 구조]
- [0034] 도 1에 도시된 바와 같이, 절연 피복용 입자 (1)은, 코어 입자 (1a)와, 코어 입자 (1a)의 표면에 형성된 셀층 (1b)로 구성된 코어셀 구조를 구비한다. 코어 입자 (1a) 및 셀층 (1b)의 재료로서는, 코어 입자 (1a)는 유기 고분자를 포함하고, 셀층 (1b)는 실리콘계 화합물을 포함한다. 상기 코어 입자 (1a) 및 셀층 (1b)를 구성하는 재료의 종류를 적절하게 선택함으로써 절연 피복용 입자 (1)의 열적 특성을 조정할 수 있기 때문에, 입자가 변형되기 쉬워지고, 기관 간의 압착을 행할 때에 도통성이 양호해진다. 또한, 상기 코어 입자 (1a) 및 셀층 (1b)의 재료는, 필요에 따라 열 특성, 광학 특성, 역학 특성 등에 기초하여 다른 조합을 적절하게 선택할 수 있다.
- [0035] [코어 입자]
- [0036] 코어 입자는 유기 고분자를 포함하는 절연성 입자이다. 유기 고분자로서는 절연성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 후술하는 기재 입자에 이용되는 수지를 이용할 수도 있다.
- [0037] 코어 입자의 제조에 있어서 사용 가능한 중합성 단량체로서는, 하기와 같은 비가교성 단량체 및 가교성 단량체를 들 수 있다.
- [0038] 비가교성 단량체로서 구체적으로는, i) 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, o-에틸스티렌, m-에틸스티렌, p-에틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, p-n-부틸스티렌, p-t-부틸스티렌, p-n-헥실스티렌, p-n-옥틸스티렌, p-n-노닐스티렌, p-n-데실스티렌, p-n-도데실스티렌, p-메톡시스티렌, p-페닐스티렌, p-클로로스티렌, 3,4-디클로로스티렌 등의 스티렌류, (ii) 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산헥실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 n-옥틸, 아크릴산도데실, 아크릴산라우릴, 아크릴산스테아릴, 아크릴산 2-클로로에틸, 아크릴산페닐, α-클로로아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산헥실, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 n-옥틸, 메타크릴산도데실, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산스테아릴 등의 (메트)아크릴산에스테르류, (iii) 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 벤조산비닐, 부티르산비닐 등의 비닐에스테르류, (iv) N-비닐피롤, N-비닐카르바졸, N-비닐인돌, N-비닐피롤리돈 등의 N-비닐 화합물, (v) 불화비닐, 불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 아크릴산트리플루오로에틸, 아크릴산테트라플루오로프로필 등의 불화 알킬기 함유 (메트)아크릴산에스테르류, 및 (vi) 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔류를 들 수 있다.
- [0039] 가교성 단량체의 구체예로서, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디비닐나프탈렌 등의 디비닐 화합물; (폴리)에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)테트라메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜계 디(메트)아크릴레이트; 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,8-옥탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 1,12-도데칸디올디(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜탄디올디(메트)아크릴레이트, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올디(메트)아크릴레이트, 부틸에틸프로판디올디(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,7-옥탄디올디(메트)아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄디올디(메트)아크릴레이트 등의 알칸디올계 디(메트)아크릴레이트; 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화시클로헥산디메탄올디(메트)아크릴레이트, 에톡시화비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 트리스클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 프로폭시화에톡시화비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 1,1,1-트리스히드록시메틸에탄디(메트)아크릴레이트, 1,1,1-트리스히드록시메틸에탄트리(메트)아크릴레이트, 1,1,1-트리스히드록시메틸프로판트리아크릴레이트, 디알릴프탈레이트 및 그의 이성체, 및 트리알릴이소시아누레이트 및 그의 유도체를 들 수 있다.
- [0040] 또한, 실릴기를 갖는 단량체도 가교성 단량체로서 사용할 수 있으며, 구체적으로는 γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, γ-메타크릴옥시

프로필메틸디에톡시실란, γ -아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필비스(트리메톡시)메틸실란, 11-메타크릴옥시운데카메틸렌트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 4-비닐테트라메틸렌트리메톡시실란, 8-비닐옥타메틸렌트리메톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필비닐에테르, 비닐트리아세톡시실란, p-트리메톡시실릴스티렌, p-트리에톡시실릴스티렌, p-트리메톡시실릴- α -메틸스티렌, p-트리에톡시실릴- α -메틸스티렌, γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 및 N- β (N-비닐벤질아미노에틸- γ -아미노프로필)트리메톡시실란·염산염을 들 수 있다.

[0041] 상기 단량체는, 1종 또는 2종 이상 혼합 사용될 수도 있다.

[0042] 코어 입자의 제조 방법은, 종래 공지된 방법을 사용할 수 있어 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 유화 중합법, 전상 유화 중합, 소프 프리 유화 중합법, 마이크로 서스펜션 중합법, 미니 에멀션 중합법, 분산 중합법 등의 공지된 방법을 사용할 수 있다. 이 중에서도, 입경의 제어가 용이하고 공업 생산에도 적합하다는 점에서, 유화 중합법 또는 소프 프리 유화 중합법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 코어 입자는 시판되어 있는 것을 이용할 수도 있다.

[0043] 코어 입자의 제조에 있어서, 반응 용액 중에서의 중합성 단량체의 함유량은 전체 반응 용액 중 1 내지 50 질량%로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 30 질량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 20 질량%, 가장 바람직하게는 3 내지 15 질량%이다. 가교 구상 중합체 미립자를 제조하는 경우에는, 종래법과 마찬가지로 반응계 중의 단량체량을 많게 하여도 입자의 응집물이 극단적으로 증대되지 않지만, 원료 단량체의 함유량이 50 질량% 이하이면, 입자를 단분산화한 상태에서 고수율로 얻는 것이 용이해진다. 한편, 원료 단량체의 함유량이 1 질량% 이상이면, 반응이 완결될 때까지 장시간을 요하지 않아, 공업적 관점에서 실용적이다.

[0044] 중합시의 반응 온도는 사용하는 용매의 종류에 따라서도 변화되는 것이며, 일률적으로는 규정할 수 없지만, 통상 10 내지 200 °C 정도이고, 바람직하게는 30 내지 130 °C, 보다 바람직하게는 40 내지 90 °C이다. 또한, 반응 시간은, 목적으로 하는 반응이 거의 완결되는 데 필요한 시간이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 단량체종 및 그의 배합량, 관능기의 종류, 용액의 점도 및 농도, 목적으로 하는 입경 등에 따라 크게 좌우된다. 예를 들면, 반응 온도가 40 내지 90 °C인 경우의 반응 시간은 1 내지 72시간이 바람직하고, 2 내지 24시간이 보다 바람직하다.

[0045] 코어 입자는 표면에 카르복실기, 아미노기 또는 둘다를 가짐으로써, 그의 주위에 셀층을 형성하기 쉬워진다. 이것은, 정전 상호 작용 및 수소 결합에 의해 코어 입자에 가수분해된 실리콘 화합물이 흡착되기 쉬워지기 때문이다. 이 점에서, 쌍이온성의 관능기를 갖는 것이 특히 바람직하다. 코어 입자에 대하여 이들의 관능기를 도입하기 위해서는, 카르복실기 또는 아미노기를 함유하는 단량체 또는 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 입자의 분산성을 개선하기 위해서는 술폰산기를 함유하는 관능기를 도입하는 것이 바람직하다.

[0046] 상기 카르복실기를 갖는 단량체로서, 구체적으로는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 신남산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산 등의 불포화 카르복실산, 이타콘산모노부틸 등의 이타콘산모노 C1 내지 8알킬에스테르; 말레산모노부틸 등의 말레산모노 C1 내지 8알킬에스테르, 비닐벤조산 등의 비닐기 함유 방향족 카르복실산 등의 각종 카르복실기 함유 단량체 및 이들의 염을 들 수 있다. 또한, 이들 화합물은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있으며, 중화에 의해 Na 등의 상대 이온을 가질 수도 있다.

[0047] 상기 아미노기를 갖는 단량체로서, 구체적으로는 아크릴산아미노에틸, 아크릴산-N-프로필아미노에틸, (메트)아크릴산-N-에틸아미노프로필, (메트)아크릴산-N-페닐아미노에틸, (메트)아크릴산-N-시클로헥실아미노에틸 등의 아미노기 함유 (메트)아크릴산알킬에스테르 유도체, 알릴아민, N-메틸알릴아민 등의 알릴아민계 유도체, p-아미노스티렌 등의 아미노기 함유 스티렌 유도체, 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진 등의 트리아진 유도체, 메타크릴산디메틸아미노에틸의 1,3-프로판술포 부가물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 1급 또는 2급 아미노기를 갖는 화합물이 바람직하다. 또한, 이들 화합물은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0048] 또한, 4급 암모늄염을 사용할 수도 있다. 제4급 암모늄(염)기를 갖는 단량체로서, 구체적으로는 C1 내지 12알킬클로라이드, 디알킬황산, 디알킬카르보네이트, 벤질클로라이드 등의 4급화제에 의해 3급 아민을 4급화한 것을 들 수 있다. 구체예로서는, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄클로라이드, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄브로마이드, (메트)아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄클로라이드, (메트)아크릴로일옥시에틸디메틸벤질암모늄클로라이드, (메트)아크릴로일옥시에틸메틸모르폴리도암모늄클로라이드 등의 알킬(메트)아크릴레이트계 제4급 암모늄염, (메트)아크릴로일아미노에틸트리메틸암모늄클로라이드, (메트)아크릴로일아미노에틸트리메틸암모늄브로마이드, (메트)아크릴로일아미노에틸트리에틸암모늄클로라이드, (메트)아크릴로일아미노에틸디

메틸벤질암모늄클로라이드 등의 알킬(메트)아크릴아미드계 제4급 암모늄염, 디메틸디알릴암모늄메틸술페이트, 트리메틸비닐페닐암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄(메트)아크릴레이트, 트리메틸벤질암모늄(메트)아크릴레이트, 2-(메타크릴로일옥시)에틸트리메틸암모늄디메틸포스페이트 등을 들 수 있다.

[0049] 또한, 쌍이온성 단량체로서, 술포베타인 또는 카르보베타인기를 갖는 아크릴레이트를 사용할 수 있으며, 구체적으로는 술포베타인메타(아)크릴레이트, 술포베타인아크릴아미드, 술포베타인비닐 화합물, 술포베타인에폭시드, 카르복시베타인아크릴레이트, 카르복시베타인아크릴아미드, 카르복시베타인비닐 화합물, 카르복시베타인에폭시드 등을 들 수 있다.

[0050] 술포산기를 함유하는 관능기를 도입하기 위한 술포산기 함유 단량체를 사용할 수 있다. 예를 들면, 에틸렌술포산, 비닐술포산, (메트)알릴술포산 등의 알켄술포산, 스티렌술포산, α-메틸스티렌술포산 등의 방향족 술포산, C1 내지 10알킬(메트)알릴술포숙신산에스테르, 술포프로필(메트)아크릴레이트 등의 술포 C2 내지 6알킬(메트)아크릴레이트, 메틸비닐술포네이트, 2-히드록시-3-(메트)아크릴옥시프로필술포산, 2-(메트)아크릴로일아미노-2,2-디메틸에탄술포산, 3-(메트)아크릴로일옥시에탄술포산, 3-(메트)아크릴로일옥시-2-히드록시프로판술포산, 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판술포산, 3-(메트)아크릴아미드-2-히드록시프로판술포산 등의 술포산기 함유 불포화 에스테르 및 이들의 염을 들 수 있다.

[0051] 이들 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 단량체는 단분산성을 향상시키는 점에서도 0.1 mol% 내지 5 mol%로 사용하는 것이 바람직하고, 0.1 mol% 내지 2.5 mol%로 사용하는 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 1 몰%로 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0052] 그 이외에, 이하와 같은 개시제도 사용할 수 있다. 예를 들면 2'-아조비스{2-[N-(2-카르복시에틸)아미디노프로판, 2,2'-아조비스{2-(페닐아미디노)프로판}디히드로클로라이드(VA-545, 와코 준야꾸 제조), 2,2'-아조비스{2-[N-(4-클로로페닐)아미디노]프로판}디히드로클로라이드(VA-546, 와코 준야꾸 제조), 2,2'-아조비스{2-[N-(4-히드록시페닐)아미디노]프로판}디히드로클로라이드(VA-548, 와코 준야꾸 제조), 2,2'-아조비스{2-(N-벤질아미디노)프로판}디히드로클로라이드(VA-552, 와코 준야꾸 제조), 2,2'-아조비스{2-(N-알릴아미디노)프로판}디히드로클로라이드(VA-553, 와코 준야꾸 제조), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드(V-50, 와코 준야꾸 제조), 2,2'-아조비스{2-[N-(4-히드록시에틸)아미디노]프로판}디히드로클로라이드(VA-558, 와코 준야꾸 제조), 2,2-아조비스{2-(5-메틸-2-이미다졸린-2-일)프로판}디히드로클로라이드(VA-041, 와코 준야꾸 제조), 2,2-아조비스{2-(2-이미다졸린-2-일)프로판}디히드로클로라이드(VA-044, 와코 준야꾸 제조), 2,2-아조비스{2-(4,5,6,7-테트라히드로-1H-1,3-디아제핀-2-일)프로판}디히드로클로라이드(VA-054, 와코 준야꾸 제조), 2,2-아조비스{2-(3,4,5,6-테트라히드로피리미딘-2-일)프로판}디히드로클로라이드(VA-058, 와코 준야꾸 제조), 2,2-아조비스{2-(5-히드록시-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘-2-일)프로판}디히드로클로라이드(VA-059, 와코 준야꾸 제조), 2,2-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}디히드로클로라이드(VA-060, 와코 준야꾸 제조), 2,2-아조비스{2-(2-이미다졸린-2-일)프로판}(VA-061, 와코 준야꾸 제조), 2,2'-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘](VA-057, 와코 준야꾸 제조), 퍼옥소이황산칼륨(와코 준야꾸 제조) 및 퍼옥소이황산암모늄(와코 준야꾸 제조)을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 입자 활성 수소기 또는 친수성 관능기를 갖는 중합성 단량체를 사용하지 않는 경우에는, 상기 개시제 중에서 활성 수소기 또는 친수성 관능기를 갖는 화합물을 사용하는 것이 입자의 분산성을 향상시키는 데에 있어서 바람직하다. 라디칼 중합 개시제를 이용하는 경우, 그의 배합량은 통상 중합성 단량체에 대하여 0.01 내지 1 mol%이다. 코어 입자를 종래의 라디칼 중합법으로 제작함으로써, 최종적으로 얻어지는 절연 피복용 입자의 단분산성을 향상시킬 수 있다. 고분자 분산제 또는 계면활성제를 코어 입자에 흡착시킴으로써 아미노기 또는 카르복실기를 부여할 수도 있다.

[0053] 코어 입자의 분산성을 향상시키기 위해 유화제를 병용할 수 있다. 본 실시 형태에서는, 음이온계 유화제 또는 비이온계 유화제가 바람직하게 사용된다. 음이온계 유화제의 구체예로서는, 예를 들면 알킬벤젠술포산나트륨, 라우릴술포산나트륨, 올레산칼륨 등을 들 수 있지만, 특히 도데실벤젠술포산나트륨이 바람직하게 이용된다. 비이온계 유화제의 구체예로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르 등을 들 수 있다.

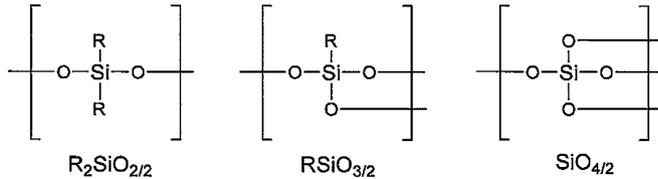
[0054] 코어 입자의 유리 전이 온도(Tg)는 이용하는 중합성 단량체를 선택함으로써, 또한, Tg가 상이한 2종 이상의 중합성 단량체를 공중합시킴으로써 임의로 조정 가능하다. 예를 들면, Tg 또는 연화점 온도가 단독으로 60 ℃ 이하가 되는 중합성 단량체로서는, 이소부틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, Tg가 60 ℃ 이상인 스티렌, 메타크릴산메틸 등과, Tg가 60 ℃ 미만인 부틸아크릴레이트, 도데실메타크릴레이트 등

을 적당한 비율로 공중합시킴으로써 Tg를 60 °C 이하로 할 수 있다. 또한, Tg가 80 °C 이상인 수지로서는, 예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌, 메틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 코어 입자의 용제로의 용출을 방지하기 위해, 비가교성 단량체에 대한 가교성 단량체의 양은 5 mol% 미만인 것이 바람직하다.

[0055] [셀층]

[0056] 셀층은 실리콘계 화합물을 포함하고, SiO_{4/2} 단위, RSiO_{3/2} 단위 및 R₂SiO_{2/2} 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단위를 갖는다. 복수의 R은 각각 동일하거나 상이할 수도 있다.

[0057] SiO_{4/2} 단위, RSiO_{3/2} 단위 및 R₂SiO_{2/2} 단위는, 하기 화학식으로 표시할 수 있다.



[0058]

[0059] 실리콘계 화합물 중의 SiO_{4/2} 단위의 원료로서는, 예를 들면 사염화규소, 테트라알콕시실란, 물 유리 및 금속 규 산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 테트라알콕시실란의 구체예로서는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란 및 이들의 축합물을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 적절하게 사용할 수 있다.

[0060]

실리콘계 화합물 중의 RSiO_{3/2} 단위 중의 R은, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 6 내지 24의 방향족기, 비닐기 및 γ-(메트)아크릴옥시프로필기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다. 기재에 따라서는, R에 소량의 비닐기, γ-(메트)아크릴옥시프로필기 또는 SH기를 갖는 유기기와, 다량의 알킬기 또는 방향족기를 선택하는 경우도 있을 수 있다. RSiO_{3/2} 단위의 원료로서는, 예를 들면 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리프로폭시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리프로폭시실란, γ-머캅토프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 적절하게 사용할 수 있다.

[0061]

실리콘계 화합물 중의 R₂SiO_{2/2} 단위(R은, RSiO_{3/2} 단위 중의 R과 동일한 군으로부터 선택될 수 있음)의 원료로서는, 예를 들면 디메틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 에틸페닐디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 에틸페닐디에톡시실란 등, 헥사메틸시클로트리실록산(D3), 옥타메틸시클로테트라실록산(D4), 데카메틸시클로펜타실록산(D5), 도데카메틸시클로헥사실록산(D6), 트리메틸트리페닐시클로트리실록산 등의 환상 화합물 이외에, 직쇄상 또는 분지상의 오르가노실록산, γ-머캅토프로필메틸디메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 적절하게 사용할 수 있다.

[0062]

본 실시 형태에 있어서, 입자에 유연성을 갖게 하고자 하는 경우 등에 R₂SiO_{2/2} 단위를 소량 혼입할 수 있다. 절연 피복용 입자에서의 실리콘계 화합물 중의 R₂SiO_{2/2} 단위의 비율은, 실리콘계 화합물의 총량을 기준으로서 50 몰% 이하인 것이 바람직하고, 10 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다. R₂SiO_{2/2} 단위의 비율이 50 몰% 이하이면 최종 입자가 지나치게 유연해지지 않고, 형상 유지성이 향상된다. 또한, 실리콘계 화합물 중의 R₂SiO_{2/2} 단위의 비율의 하한값은 0 몰%이다.

[0063]

실리콘계 화합물로서는, 본 실시 형태의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 R₃SiO_{1/2} 단위를 소량 사용할 수 있다. 실리콘계 화합물 중의 R₃SiO_{1/2} 단위의 비율은 50 몰% 이하인 것이 바람직하고, 1 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다. R₃SiO_{1/2} 단위의 비율이 5 몰% 이하이면 최종 실리콘계 미립자의 내열성이 보다 우수하다. 또한, 실리콘계 화합물 중의 R₃SiO_{1/2} 단위의 비율의 하한값은 0 몰%이다.

[0064] [절연 피복용 입자의 제조 방법]

[0065] 절연 피복용 입자는, 예를 들면 셀층이 실리콘인 경우, 코어 입자와 셀 형성 촉매를 포함하는 용매에 대하여 $SiO_{4/2}$ 단위의 원료, $RSiO_{3/2}$ 단위의 원료 및 $R_2SiO_{2/2}$ 단위의 원료와, 물과의 혼합물을 라인 믹서 또는 균질기로 유화한 유화액을 일괄 또는 연속적으로 추가함으로써, 실리콘으로 피복된 절연 피복용 입자를 얻을 수 있다. 시간적으로는 길어지지만 라텍스상 입자의 안정성 및 입경 분포를 중시하는 경우에는, 연속 추가를 채용하는 것이 바람직하다. 유화액을 추가하기 전에 산 촉매를 첨가하여, 즉시 가수분해와 축합 반응이 진행되는 조건으로 연속 추가를 행하면, 절연 피복용 입자는 시간에 따라 크게 성장하고, 통상의 시드 중합과 같이 좁은 입경 분포를 나타내는 것을 얻을 수 있다. 또한, 30분 내지 1시간의 비교적 짧은 시간의 연속 추가를 행하면, 비교적 양호한 생산성과 좁은 입경 분포를 양립할 수도 있다.

[0066] 셀층이 실리카인 절연 피복용 입자는, 예를 들면, 코어 입자와 셀 형성 촉매를 포함하는 용매에 대하여 $SiO_{4/2}$ 단위의 원료와 물/알코올 또는 알코올의 균일액을 일괄 또는 연속적으로 추가함으로써 제조할 수 있다.

[0067] 또한, 본 실시 형태의 절연 피복용 입자를 후술하는 바와 같이 이방 도전 재료로서 이용하는 경우에는, 상기 절연 피복용 입자의 입경의 바람직한 하한은 10 nm, 상한은 1 μm 이고, 보다 바람직한 하한은 30 nm, 상한은 500 nm이다. 입경이 5 nm 이상이면, 인접하는 피복 도전 입자 간의 거리가 전자의 호핑 거리보다 커지고, 누설이 발생하기 어려워지며, 1000 nm 이하이면 압착할 때에 필요한 압력 및 열을 감소시킬 수 있다.

[0068] 또한, 큰 절연 피복용 입자에 의해 피복된 간극에 작은 입자가 들어가, 피복 밀도를 향상시킬 수 있기 때문에, 입경이 상이한 2종 이상의 절연 피복용 입자를 병용할 수도 있다. 이 때, 작은 절연 피복용 입자의 입경은 큰 입자의 입경의 1/2 이하인 것이 바람직하고, 작은 입자의 수는 큰 입자의 수의 1/4 이하인 것이 바람직하다.

[0069] [결합성을 갖는 관능기]

[0070] 본 실시 형태의 피복 도전 입자에 있어서, 셀층은, 기재 입자에 대한 결합성을 갖는 관능기를 통해 상기 기재 입자의 표면을 부분적으로 피복하고 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 절연 피복용 입자는 상기 기재 입자에 화학 결합되게 되어, 반데르발스력 또는 정전기력에만 의한 결합에 비해 결합력이 강하고, 절연 피복용 입자로 피복한 도전 입자(절연 피복 도전 입자)가 이방 도전 재료에 이용되는 경우, 결합제 수지 등에 혼련할 때에 절연 피복용 입자가 박리되거나, 인접하는 절연 피복 도전 입자와의 접촉에 의해 절연 피복용 입자가 박리되어 누설이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 이 화학 결합은 기재 입자와 절연 피복용 입자와의 사이에만 형성되고, 절연 피복용 입자끼리가 결합하지 않기 때문에, 기재 입자는 단층의 절연 피복용 입자로 피복되게 된다. 이로부터, 기재 입자 및 절연 피복용 입자로서 입경이 가지런한 것을 이용하면, 용이하게 절연 피복 도전 입자의 입경을 균일한 것으로 할 수 있다.

[0071] 상기 관능기로서는 공유 결합 가능한 기이면 특별히 한정되지 않으며, 실라놀기, 카르복실기, 아미노기, 암모늄기, 수산기, 카르보닐기, 티올기, 술폰산기, 술포늄기, 에폭시기, 글리시딜기 등을 들 수 있고, 에폭시기 또는 글리시딜기를 갖는 것이 반응성의 속도의 관점에서 바람직하다. 상기 관능기는, 셀 형성시에 상기 관능기를 갖는 실란 화합물을 혼합하여 두거나, 또는 계면활성제 또는 고분자 분산제로 셀층의 표면을 처리함으로써 부여할 수 있다. 또한, 도전 입자로의 흡착성을 향상시키는 관점에서, 상기 관능기를 갖는 실란 화합물을 올리고머화한 것(실리콘 올리고머)으로 셀층의 표면을 처리하는 것이 바람직하다.

[0072] [셀 형성 촉매]

[0073] 셀 형성 촉매란, 실리콘 알콕시드의 졸겔 반응에 이용하는 촉매를 말하며, 산 또는 알칼리가 이용된다. 산 촉매는, 예를 들면 지방족 술폰산, 지방족 치환 벤젠술폰산, 지방족 치환 나프탈렌술폰산 등의 술폰산류, 및 황산, 염산, 질산 등의 무기산류를 들 수 있다. 이 중에서는, 오르가노실록산의 유화 안정성이 우수하다는 관점에서 지방족 치환 벤젠술폰산이 바람직하고, n-도데실벤젠술폰산이 특히 바람직하다. 알칼리 촉매로서는, 구체적으로 메틸아민, 에테르아민, 에틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, N,N-디이소프로필에틸아민, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 퀴누클리딘, 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 에틸렌디아민, 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), 헥사메틸렌디아민, 아닐린, 카테콜아민, 페네틸아민, 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌(프로톤 스폰지), 아미노산, 아만타딘, 스페르미딘, 스페르민 등을 들 수 있다. 특히 3급 아미노기를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 트리에틸아민을 사용하는 것이 바람직하다.

[0074] [평균 입경, 입경의 변동 계수(C.V.) 및 셀층의 두께]

- [0075] 절연 피복용 입자의 평균 입경은, 주사형 전자 현미경(SEM)으로 입경을 100개 관찰한 평균값이다. 절연 피복용 입자의 평균 입경은, 기재 입자의 입경 및 목적으로 하는 절연 피복 도전 입자의 용도에 따라라도 상이하지만, 1 μm 이하인 것이 바람직하다. 그에 따라, 기재 입자의 물성이 절연 피복용 입자의 물성에 의해 지배되기 어렵고, 기재 입자를 이용하는 효과가 얻어지기 쉬워진다. 보다 바람직하게는, 절연 피복용 입자의 입경의 하한은 10 nm, 상한은 1 μm 이다.
- [0076] 입경의 변동 계수(C.V.)는 이하의 수학적 식 1을 이용하여 산출된다.
- [0077] <수학적 식 1>
- [0078] $C.V.=\{(\text{입경의 표준 편차})/(\text{평균 입경})\} \times 100(\%)$
- [0079] C.V.는 10 % 이하인 것이 특성의 향상에 바람직하고, 보다 바람직하게는 7% 이하, 가장 바람직하게는 5 % 이하이다. C.V.가 10 % 이하이면, 얻어지는 절연 피복 도전 입자의 크기가 균일해지고, 절연 피복 도전 입자가 이방 도전 재료에 이용되는 경우, 기관 간에서 압착할 때에 균일하게 압력이 가해지기 쉬워져, 도전 접촉을 향상시킬 수 있다.
- [0080] 절연 피복용 입자에서 코어 입자의 입경 및 셀층의 두께로서는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 셀층의 두께가 코어 입자의 입경의 1/100 이상, 보다 바람직하게는 1/50 이상이다. 또한, 셀층이 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위만으로 구성되는 경우, 셀층의 두께는 1 내지 50 nm인 것이 바람직하다. 50 nm 이하이면, 절연 피복용 입자의 물성이 셀층의 물성에 지배되기 어렵고, 절연 피복용 입자가 변형되기 쉬워지고, 기재 입자 표면이 노출되기 쉬워지기 때문에, 기관 간의 도전 접촉을 행하는 경우에 전극 간의 도통 불량을 일으키기 어려워진다.
- [0081] [용출 암모늄 이온 농도]
- [0082] 절연 피복용 입자로부터 암모늄 이온이 용출되는 경우, 절연 피복 도전 입자를 이용하여 제작한 이방 도전 재료 중의 경화제가 실패되어, 경화 저해가 발생하는 경우가 있다. 따라서, 절연 피복용 입자로부터 용출되는 암모늄 이온의 농도는 150 ppm 이하인 것이 바람직하고, 100 ppm 이하인 것이 보다 바람직하다. 용출 암모늄 이온 농도는, 예를 들면 건조 후의 절연 피복용 입자 0.5 g을 이온 교환수 25 g에 분산시키고, 내압 용기 중 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 방치한 후, 이온 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다.
- [0083] [흡습률]
- [0084] 절연 피복용 입자의 흡습률은, 5 질량% 이하인 것이 바람직하다. 흡습률이 5 질량% 이하이면, 이온 마이그레이션 등에 의한 쇼트 발생을 억제하는 것이 가능해진다. 흡습률은, 예를 들면 중량을 측정된 절연 피복용 입자를 고온 고습도 시험조(온도 60 $^{\circ}\text{C}$, 습도 90 %)에 18시간 동안 방치한 후, 재차 입자 중량을 측정함으로써 산출할 수 있다.
- [0085] <기재 입자>
- [0086] 기재 입자는, 그의 표면이 도전성을 갖는 금속을 포함하고, 도전 입자로서 기능하는 것이다. 이 경우, 도 1에 도시된 바와 같이, 기재 입자 (2)는 후술하는 무기 화합물 또는 유기 화합물을 포함하는 구상 코어재 입자 (2a)의 표면에 도전성을 갖는 금속의 층 (2b)가 형성된 것일 수도 있고, 도전성을 갖는 금속만을 포함하는 금속 입자일 수도 있다. 이 중에서도, 유기 화합물을 포함하는 구상 코어재 입자의 표면에 도전성의 금속층이 형성된 것은, 기관 간을 도전 접촉할 때의 압착시에 변형하여 접촉 면적을 늘릴 수 있기 때문에, 접촉 안정성의 면에서 바람직하다.
- [0087] 상기 도전성을 갖는 금속으로서 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 금, 은, 구리, 백금, 아연, 철, 주석, 납, 알루미늄, 팔라듐, 코발트, 인듐, 니켈, 크롬, 티탄, 안티몬, 비스무트, 게르마늄, 카드뮴 등의 금속, 및 ITO, 맨납 등의 금속 화합물을 포함하는 것을 들 수 있다.
- [0088] 상기 도전성을 갖는 금속을 포함하는 금속층이 유기 화합물을 포함하는 구상 코어재 입자의 표면에 형성되어 있는 경우, 상기 금속층은 단층 구조일 수도 있고, 복수의 층을 포함하는 적층 구조일 수도 있다. 적층 구조를 포함하는 경우에는, 최외층은 금, 팔라듐 또는 니켈을 포함하는 것이 바람직하다. 최외층은 팔라듐 또는 금을 포함하는 것으로 함으로써, 내식성이 높고 접촉 저항도 작기 때문에, 얻어지는 피복 입자는 더욱 우수해진다.
- [0089] 상기 유기 화합물을 포함하는 구상 코어재 입자의 표면에 도전성의 금속층을 형성하는 방법으로서 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 물리적인 금속 증착법, 화학적인 무전해 도금법 등의 공지된 방법을 들 수 있지만,

공정의 간편함으로부터 무전해 도금법이 바람직하다. 무전해 도금법으로 형성할 수 있는 금속층으로서, 예를 들면 금, 은, 구리, 백금, 팔라듐, 니켈, 로듐, 루테튬, 코발트, 주석 및 이들의 합금을 들 수 있지만, 본 실시 형태의 기재 입자로서는 균일한 피복을 고 밀도로 형성할 수 있기 때문에 금속층의 일부 또는 전부가 무전해 니켈 도금에 의해 형성된 것인 것이 바람직하다.

[0090] 상기 금속층의 최외층에 금속층을 형성하는 방법으로서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 무전해 도금, 치환 도금, 전기 도금, 스퍼터링 등의 기지된 방법을 들 수 있다.

[0091] 상기 금속층의 두께로서는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 0.005 μm , 바람직한 상한은 2 μm 이다. 금속층의 두께가 0.005 μm 미만이면, 도전층으로서의 충분한 효과가 얻어지지 않는 경우가 있으며, 2 μm 를 초과하면, 얻어지는 절연 피복 도전 입자의 비중이 지나치게 높아지거나, 유기 화합물을 포함하는 구상 코어재 입자의 경도가 이미 충분히 변형할 수 있는 경도가 아니게 되는 경우가 있다. 금속층의 두께의 보다 바람직한 하한은 0.01 μm , 보다 바람직한 상한은 1 μm 이다.

[0092] 또한, 상기 금속층의 최외층을 금 또는 팔라듐층으로 하는 경우에는, 금 또는 팔라듐층의 두께의 바람직한 하한은 0.001 μm , 바람직한 상한은 0.5 μm 이다. 금 또는 팔라듐층의 두께가 0.001 μm 미만이면, 균일하게 금속층을 피복하는 것이 곤란해져 내식성이나 접촉 저항값의 향상 효과를 기대할 수 없는 경우가 있으며, 0.5 μm 를 초과하면 그의 효과치는 고가가 된다. 금 또는 팔라듐층의 두께의 보다 바람직한 하한은 0.01 μm , 보다 바람직한 상한은 0.3 μm 이다.

[0093] 상기 기재 입자가 구상 코어재 입자의 표면에 상기 도전성을 갖는 금속의 층이 형성되어 있는 경우, 상기 구상 코어재 입자로서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 균일한 조성을 포함하는 입자, 복수의 원료가 층상으로 구성된 다층구조의 입자 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 기재 입자에 기계적 특성, 전기적 특성 등의 다양한 특성을 부여하고자 하는 경우에는, 다층 구조의 입자가 바람직하다.

[0094] 상기 구상 코어재 입자를 구성하는 재료로서는 특별히 한정되지 않으며, 공지된 실리카 등의 무기 화합물, 유기 화합물 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 절연 피복 도전 입자가 이방 도전 재료에 이용되는 경우, 기관 간을 도전 접속할 때의 압착시에 변형되어 기재 입자 표면과 전극의 접촉 면적을 늘릴 수 있으며, 접속 안정성이 우수하기 때문에 유기 화합물이 바람직하다.

[0095] 상기 유기 화합물로서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부타디엔 등의 폴리올레핀, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트 등의 아크릴 수지, 폴리알킬렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지, 페놀포름알데히드 수지 등의 페놀 수지, 멜라민 포름알데히드 수지 등의 멜라민 수지, 벤조구아나민포름알데히드 수지 등의 벤조구아나민 수지, 요소포름알데히드 수지, 에폭시 수지, (불)포화 폴리에스테르 수지, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리아세탈, 폴리술폰, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰 등을 포함하는 것을 들 수 있다. 이 중에서도, 에틸렌성 불포화기를 갖는 다양한 중합성 단량체를 1종 또는 2종 이상 중합시켜 이루어지는 수지를 이용하여 이루어지는 것은, 바람직한 경도를 얻기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0096] 비가교성 단량체로서 구체적으로는, i) 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, a-메틸스티렌, o-에틸스티렌, m-에틸스티렌, p-에틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, p-n-부틸스티렌, p-t-부틸스티렌, p-n-헥실스티렌, p-n-옥틸스티렌, p-n-노닐스티렌, p-n-데실스티렌, p-n-도데실스티렌, p-메톡시스티렌, p-페닐스티렌, p-클로로스티렌, 3,4-디클로로스티렌 등의 스티렌류, (ii) 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산헥실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 n-옥틸, 아크릴산도데실, 아크릴산라우릴, 아크릴산스테아릴, 아크릴산 2-클로로에틸, 아크릴산페닐, a-클로로아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산헥실, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 n-옥틸, 메타크릴산도데실, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산스테아릴 등의 (메트)아크릴산에스테르류, (iii) 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 벤조산비닐, 부티르산비닐 등의 비닐에스테르류, (iv) N-비닐피롤, N-비닐카르바졸, N-비닐인돌, N-비닐피롤리돈 등의 N-비닐 화합물, (v) 불화비닐, 불화비닐리텐, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 아크릴산테트라플루오로에틸, 아크릴산테트라플루오로프로필 등의 불화알킬기 함유 (메트)아크릴산에스테르류, 및 (vi) 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔류를 들 수 있다.

[0097] 가교성 단량체의 구체예로서, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디비닐나프탈렌 등의 디비닐 화합물; (폴리)에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)테트라메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜계 디(메트)아크릴레이트; 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,8-옥탄디올

디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 1,12-도데칸디올디(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜탄디올디(메트)아크릴레이트, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올디(메트)아크릴레이트, 부틸에틸프로판디올디(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,7-옥탄디올디(메트)아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄디올디(메트)아크릴레이트 등의 알칸디올계 디(메트)아크릴레이트; 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화시클로헥산디메탄올디(메트)아크릴레이트, 에톡시화비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 트리스클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 프로폭시화에톡시화비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 1,1,1-트리스히드록시메틸에탄디(메트)아크릴레이트, 1,1,1-트리스히드록시메틸에탄트리(메트)아크릴레이트, 1,1,1-트리스히드록시메틸프로판트리아크릴레이트, 디알릴프탈레이트 및 그의 이성체, 및 트리알릴이소시아누레이트 및 그의 유도체를 들 수 있다.

[0098] 상기 단량체 및 다른 중합성 단량체는, 1종 또는 2종 이상 혼합 사용될 수도 있다. 이러한 구상 코어재 입자의 제조 방법으로서, 종래 공지된 방법을 사용할 수 있어 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 에멀전 중합법, 전상 유화 중합, 현탁 중합법, 분산 중합법, 시드 중합법, 소프 프리 석출 중합법 등을 들 수 있다. 이 중에서도 입경의 제어성이 우수한 시드 중합법이 바람직하다. 또한, 상기 구상 코어재 입자는, 시판되어 있는 것을 이용할 수도 있다.

[0099] <절연 피복 도전 입자>

[0100] 본 실시 형태의 절연 피복 도전 입자는, 상기 기재 입자의 표면이 상기 절연 피복용 입자로 피복되어 이루어지는 것이다. 여기서, 절연 피복용 입자는, 그의 표면적의 20 % 이하가 상기 기재 입자의 표면과 접촉되어 있는 것이 바람직하다. 접촉하는 표면적이 20 % 이하이면 상기 절연 피복용 입자의 변형이 작아, 얻어지는 피복 도전 입자의 크기가 보다 균일해지며, 또한 셀층이 파괴되기 어려워 코어 셀 구조를 유지하기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 하한에 대해서는 특별히 한정되지 않으며, 절연 피복용 입자와 기재 입자가 예를 들면 쇠 길이가 긴 중합체에 의해 연결되어 있는 경우에는, 실질적으로 0 %일 수도 있다.

[0101] 본 실시 형태의 절연 피복 도전 입자는, 상기 기재 입자의 표면적의 5 % 이상이 상기 절연 피복용 입자에 의해 피복되어 있는 것이 바람직하다. 피복된 표면적이 5 % 이상이면, 절연 피복 도전 입자의 절연성을 확보하기 어려워진다. 또한, 절연 피복 도전 입자가 이방 도전 재료에 이용되는 경우, 절연 피복용 입자의 피복률의 바람직한 하한은 5 %이고, 바람직한 상한은 60 %이다. 피복률이 5 % 이상이면, 인접 입자 간에서 기재 입자의 금속 표면이 접촉하여 가로 방향의 누설이 발생하는 것을 효율적으로 방지할 수 있고, 60 % 이하이면, 충분한 도통성을 확보하기 쉬워진다. 또한, 상기 기재 입자 표면의 절연 피복용 입자에 의한 피복률은, 절연 피복용 입자의 첨가량(농도), 기재 입자 표면에 도입하는 관능기의 양(밀도), 반응 용매의 종류 등에 따라 제어 가능하다.

[0102] 상기 기재 입자 표면의 절연 피복용 입자에 의한 피복률은 하기 수학적 식 2에 의해 산출되는 값이다.

[0103] <수학적 식 2>

[0104]
$$\text{피복률(\%)} = \{(\text{기재 입자 표면의 절연 피복용 입자로 덮여 있는 부분의 면적}) / (\text{기재 입자의 전체 표면적})\} \times 100$$

[0105] 절연 피복 도전 입자는, 건식의 혼성화 또는 습식의 헤테로 응집에 의해 제작할 수 있다. 피복률 및 입자간 거리 제어의 관점에서, 습식의 헤테로 응집을 이용하는 것이 바람직하다. 습식의 헤테로 응집을 이용하는 방법으로서, 입자끼리의 공유 결합 또는 정전 인력을 사용하는 방법이 이용된다. 절연 피복용 입자의 탈락 방지를 위해, 공유 결합을 이용하는 것이 바람직하다. 피복률은, 도전 입자와 절연 피복용 입자의 비율을 적절하게 조정함으로써 조절할 수 있다. 또한, 공유 결합의 형성이 느린 경우, 용매를 가열함으로써 공유 결합의 형성을 촉진시키는 것이 가능하다.

[0106] 구체적으로는, 글리시딜기 또는 에폭시기를 도입한 절연 피복용 입자(이하, 경우에 따라 「자입자」라고도 함)와, 아미노기를 부여한 도전 입자를 혼합함으로써 화학 결합을 형성하여, 절연 피복 도전 입자를 제작하는 것이 가능해진다.

[0107] 금 또는 팔라듐을 포함하는 금속층을 갖는 도전 입자에 아미노기를 도입하는 방법으로서, 이하와 같은 방법이 있다. 금 또는 팔라듐에 대하여 배위 결합을 형성하는 머캡토기, 술폰피드기 또는 디술폰피드기와, 수산기, 카르복실기, 알콕시기 또는 알콕시카르보닐기를 갖는 화합물을 이용하여 금속층 표면을 처리함으로써, 표면에 수산기, 카르복실기, 알콕시기 및 알콕시카르보닐기로부터 선택되는 관능기를 도입할 수 있다. 이용되는 화합물로서는, 예를 들면 머캡토아세트산, 2-머캡토에탄올, 머캡토아세트산메틸, 머캡토숙신산, 티오글리세린 및 시스테인을

들 수 있다.

[0108] 금속층 표면을 상기 화합물로 처리하는 방법으로서는 특별히 한정되지 않지만, 메탄올 또는 에탄올 등의 유기 용매 중에 머캅토아세트산 등의 화합물을 10 내지 100 mmol/L 정도의 농도로 분산시키고, 그 중에 금속 표면을 갖는 도전 입자를 분산시키는 방법이 있다.

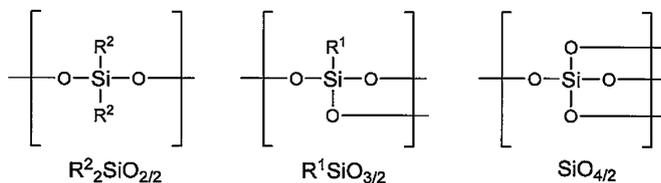
[0109] 수산기, 카르복실기, 알콕시기 및 알콕시카르보닐기와 같은 관능기를 표면에 갖는 입자의 표면 전위(제타 전위)는, pH가 중성 영역일 때 통상 마이너스이다. 한편, 수산기를 갖는 무기 산화물 입자의 표면 전위도 통상 마이너스이다. 표면 전위가 마이너스인 입자의 표면을 표면 전위가 마이너스인 입자로 충분히 피복하는 것은 어려운 경우가 많지만, 이들 사이에 고분자 전해질층을 설치함으로써, 효율적으로 절연 피복용 입자를 도전 입자에 부착시킬 수 있다. 또한, 고분자 전해질층을 설치함으로써 도전 입자의 표면에 절연 피복용 입자를 결합 없이 균일하게 피복할 수 있기 때문에, 회로 전극 간격이 협피치어도 절연성이 확보되고, 전기적으로 접속하는 전극간에서는 접속 저항이 낮아진다는 효과가 더욱 현저히 발휘된다.

[0110] 고분자 전해질층을 형성하는 고분자 전해질로서는, 수용액 중에서 전리되고, 하전을 갖는 관능기를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 고분자를 사용할 수 있으며, 그 중에서도 폴리 양이온이 바람직하다. 폴리 양이온으로서, 일반적으로 폴리아민 등과같이 플러스 하전을 띌 수 있는 관능기를 갖는 것, 예를 들면 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리아릴아민염산염(PAH), 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드(PDDA), 폴리비닐피리딘(PVP), 폴리리신, 폴리아크릴아미드 및 이들을 적어도 1종 이상을 포함하는 공중합체를 사용할 수 있다. 이 중에서도 폴리에틸렌이민은 전하 밀도가 높고, 결합력이 강하다.

[0111] [절연 피복 도전 입자의 실리콘 올리고머 처리]

[0112] 절연 피복용 입자가 그의 표면에 실라놀기를 갖는 경우, 실란 커플링제 또는 실란 커플링제를 올리고머화한 실리콘 올리고머에 의해 처리함으로써, 후술하는 절연 피복 도전 입자의 절연 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 입자 표면으로의 반응의 용이함으로부터, 상기 실란 커플링제를 실리콘 올리고머화하여 사용하는 것이 바람직하다. 실리콘 올리고머는, 축합 반응에 의해 미리 3차원 가교되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 실리콘 올리고머는 소수성기와, 실리카 등의 무기 재료와 반응하는 관능기를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0113] 실리콘 올리고머는, 일반적으로 하기 각 화학식으로 표시되는 구조를 갖는 실록산 단위로 구성된다.



[0114] 식 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 소수성기를 나타낸다. R^1 및 R^2 는 메틸기 및 에틸기와 같은 탄소수 1 또는 2의 알킬기, 페닐기 등의 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 또는 비닐기인 것이 바람직하다. R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 메틸기 또는 페닐기인 것이 보다 바람직하다. 또한, R^1 및 R^2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0115] 실리콘 올리고머의 중합도는 통상 3 이상이고, 바람직하게는 5 이상, 보다 바람직하게는 6 이상, 더욱 바람직하게는 10 이상이다. 또한, 실리콘 올리고머의 중합도는 통상 90 이하이고, 바람직하게는 80 이하, 보다 바람직하게는 70 이하, 더욱 바람직하게는 50 이하이다. 중합도가 커지면, 표면 처리시에 처리 불균일이 발생하기 어려워져, 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 중합도가 작으면 충분한 두께로 실리콘 올리고머가 부착되기 쉬워지는 경향이 있다.

[0116] 실리콘 올리고머의 중합도는, 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 구해지는 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량에 기초하여 이하의 수학적 식 3에 의해 산출된다.

[0117] <수학적 식 3>

[0118] 중합도=중량 평균 분자량/실록산 단위의 분자량

[0119] 또한, 실리콘 올리고머 중에 복수종의 실록산 단위가 포함되는 경우, 이들의 평균값에 의해 중합도가 계산된다.

[0120] 3차원 가교된 실리콘 올리고머는, 일반적으로 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 로 표시되는 3 관능성의 실록산 단위 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 로 표시되는

4 관능성의 실록산 단위 중 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 실리콘 올리고머는, $R^2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 2 관능성의 실록산 단위 및 $SiO_{4/2}$ 로 표시되는 4 관능성의 실록산 단위를 포함하고 있을 수도 있고, $R^2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 2 관능성의 실록산 단위 및 $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 3 관능성의 실록산 단위를 포함하고 있을 수도 있다.

[0122] 실록산 올리고머는, 전체 실록산 단위를 기준으로서 4 관능성의 실록산 단위를 15 몰% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 20 내지 60 몰% 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0123] 실리콘 올리고머는, 예를 들면 원하는 실록산 단위에 대응하는 클로로 또는 알콕시실란을 물의 존재하에 산 촉매를 이용하여 축합시키는 방법에 의해 합성할 수 있다. 축합 반응은, 실리콘 올리고머를 서브 마이크론 중합체 입자에 부착시키기 전에 젤상이 되지 않을 정도로 행한다. 그를 위해서는, 반응 온도, 반응 시간, 올리고머의 조성비, 촉매의 종류 및 양을 변경하여 조정한다. 촉매로서는, 아세트산, 염산, 말레산, 인산 등이 바람직하게 이용된다.

[0124] 실리콘 올리고머는 서브 마이크론 중합체 입자에 부착됨과 함께, 그의 일부가 도전 입자에도 부착되어 있는 경우가 많다. 절연 피복 도전 입자 전체에서의 실리콘 올리고머의 부착량은, 서브 마이크론 중합체 입자의 질량을 기준으로서 바람직하게는 0.01 내지 10 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 5.00 질량%이다. 이 부착량이 0.01 질량% 이상이면 계면 접촉성 향상의 효과를 얻기 쉬운 경향이 있으며, 10 질량% 이하이면 내열성의 저하를 방지할 수 있다.

[0125] 이러한 절연 피복 도전 입자는, 반도체 소자 등의 소형 전기 부품을 기판에 전기적으로 접속하거나, 기판끼리를 전기적으로 접속하기 위한 소위 이방 도전 재료로서 사용할 수 있다.

[0126] <이방 도전 재료>

[0127] 절연 피복 도전 입자를 절연성의 결합제 수지 중에 분산시킴으로써, 접촉제 조성물을 제조할 수 있다. 또한, 이 접촉제 조성물은, 이방 도전 재료(회로 접속 재료)로서 사용할 수 있다. 이방 도전 재료는, 필름상으로 성형하여 이방 도전 필름으로서 사용할 수도 있다. 도 2에 도시하는 이방 도전 필름 (50)은, 절연성의 결합제 수지 (20)에 절연 피복 도전 입자 (10)을 분산시킨 접촉제 조성물을 필름상으로 성형한 것이다.

[0128] <접속 구조체>

[0129] 도 3에 도시하는 접속 구조체 (100)은, 서로 대향하는 제1 회로 부재 (30) 및 제2 회로 부재 (40)을 구비하고 있으며, 제1 회로 부재 (30)과 제2 회로 부재 (40) 사이에는 이들을 접속하는 접속부 (50a)가 설치되어 있다.

[0130] 제1 회로 부재 (30)은, 회로 기판(제1 회로 기판) (31)과, 회로 기판 (31)의 주면 (31a) 위에 형성되는 회로 전극(제1 회로 전극) (32)를 구비한다. 제2 회로 부재 (40)은, 회로 기판(제2 회로 기판) (41)과, 회로 기판 (41)의 주면 (41a) 위에 형성되는 회로 전극(제2 회로 전극) (42)를 구비한다.

[0131] 회로 부재의 구체예로서는, IC칩(반도체칩), 저항체칩, 콘덴서칩, 드라이버 IC 등의 칩 부품 및 리지드형의 패키지 기판을 들 수 있다. 이들 회로 부재는 회로 전극을 구비하고 있으며, 다수의 회로 전극을 구비하고 있는 것이 일반적이다. 상기 회로 부재가 접속되는 다른 하나의 회로 부재로서는, 금속 배선을 갖는 플렉시블 테이프 기판, 플렉시블 인쇄 배선판, 인듐 주석 산화물(ITO)이 증착된 유리 기판 등의 배선 기판을 들 수 있다. 이방 도전 필름 (50)을 이용함으로써, 이들 회로 부재끼리를 효율적이면서도 높은 접속 신뢰성으로 접속할 수 있다. 따라서, 이방 도전 필름 (50)은, 미세한 접속 단자(회로 전극)를 다수 구비하는 칩 부품의 배선 기판 위로의 COG 실장 및 COF 실장에 바람직하다.

[0132] 접속부 (50a)는 회로 접속 재료에 포함되는 절연성의 결합제 수지의 경화물 (20a)와, 이에 분산되어 있는 절연 피복 도전 입자 (10)을 구비한다. 또한, 접속 구조체 (100)에 있어서는, 대향하는 회로 전극 (32)와 회로 전극 (42)가 절연 피복 도전 입자 (10)을 통해 전기적으로 접속되어 있다. 보다 구체적으로는, 도 3에 도시하는 바와 같이, 절연 피복 도전 입자 (10)에 있어서는 절연 피복용 입자 (1)이 압축에 의해 변형되어, 회로 전극 (32) 및 (42)의 쌍방에 직접 접촉하고 있다. 한편, 도시 가로 방향에서, 기재 입자 (2) 사이에 절연 피복용 입자 (1)이 개재됨으로써 절연성이 유지된다. 따라서, 이방 도전 필름 (50)을 이용하면, 10 μm 레벨의 협피치에서의 절연 신뢰성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0133] 절연성의 결합제 수지 (20)로서는 열 반응성 수지와 경화제의 혼합물이 이용되고, 구체적으로는 에폭시 수지

와 잠재성 경화제의 혼합물이 바람직하다.

- [0134] 에폭시 수지로서는, 에피클로로히드린과 비스페놀 A, F, AD 등으로부터 유도되는 비스페놀형 에폭시 수지, 에피클로로히드린과 페놀노볼락 또는 크레졸노볼락으로부터 유도되는 에폭시노볼락 수지, 나프탈렌환을 포함한 골격을 갖는 나프탈렌계 에폭시 수지, 글리시딜아민, 글리시딜에테르, 비페닐, 지환식 등의 1 분자 내에 2개 이상의 글리시딜기를 갖는 각종 에폭시 화합물 등을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용하는 것이 가능하다.
- [0135] 이들 에폭시 수지는, 불순물 이온(Na^+ , Cl^- 등), 가수분해성 염소 등을 300 ppm 이하로 감소시킨 고순도품을 이용하는 것이 바람직하다. 이에 따라 일렉트로 마이그레이션을 방지하기 쉬워진다.
- [0136] 잠재성 경화제로서는, 이미다졸계, 히드라지드계, 3불화 붕소-아민 착체, 술포늄염, 아민이미드, 폴리아민의 염, 디시안디아미드 등을 들 수 있다. 그 이외에, 접착제에는 라디칼 반응성 수지와 유기 과산화물의 혼합물, 또는 자외선 등의 에너지선 경화성 수지가 이용된다.
- [0137] 절연성의 결합제 수지 (20)에는, 접착 후의 응력을 감소시키기 위해 또는 접착성을 향상시키기 위해 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 실리콘 고무 등을 혼합할 수 있다.
- [0138] 접착제 조성물을 필름상으로 하기 위해서는, 당해 조성물에 필름 형성성을 갖는 페녹시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지 등의 열가소성 수지를 배합하는 것이 효과적이다. 이들 필름 형성성 고분자는, 반응성 수지의 경화시의 응력 완화에도 효과가 있다. 특히, 필름 형성성 고분자가 수산기 등의 관능기를 갖는 경우, 접착성이 향상되기 때문에 바람직하다. 필름의 형성은, 에폭시 수지, 아크릴 고무, 잠재성 경화제 및 필름 형성성 고분자를 포함하는 접착 조성물을 유기 용제에 용해 또는 분산시킴으로써 액상화하여, 박리성 기재(세퍼레이터 필름) 위에 도포하고, 경화제의 활성 온도 이하에서 용제를 제거함으로써 행해진다. 이 때 이용하는 유기 용제로서는, 재료의 용해성을 향상시키는 점에서 방향족 탄화수소계와 산소 함유계의 혼합 용제가 바람직하다.
- [0139] 이방 도전 필름 (50)의 두께는, 절연 피복 도전 입자의 입경 및 접착제 조성물의 특성을 고려하여 상대적으로 결정되지만, 1 내지 100 μm 인 것이 바람직하다. 두께가 1 μm 미만이면 충분한 접착성이 얻어지지 않고, 100 μm 를 초과하면 도전성을 얻기 위해 다량의 절연 피복 도전 입자를 필요로 하기 때문에 현실적이지 않다. 이러한 이유로부터, 두께는 3 내지 50 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0140] <접속 구조체의 제조 방법>
- [0141] 도 4는, 이방 도전 재료를 이용하여 상기 접속 구조체를 제조하는 공정을 개략 단면도에 의해 도시하는 공정도이다. 본 실시 형태에서는, 이방 도전 재료를 열 경화시켜 접속 구조체를 제조한다.
- [0142] 우선, 상술한 제1 회로 부재 (30)과, 이방 도전 필름 (50)을 준비한다. 이방 도전 필름 (50)은, 상기한 바와 같이 절연 피복 도전 입자 (10)을 함유하는 접착제 조성물을 포함한다.
- [0143] 이어서, 이방 도전 필름 (50)을 제1 회로 부재 (30)의 회로 전극 (32)가 형성되어 있는 면 위에 올려놓는다. 또한, 이방 도전 필름 (50)을 도 4(a)의 화살표 A 및 B 방향으로 가압하고, 이방 도전 필름 (50)을 제1 회로 부재 (30)에 임시 접속한다(도 4(b)).
- [0144] 이 때의 압력은 회로 부재에 손상을 주지 않는 범위이면 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로는 0.1 내지 30.0 MPa로 하는 것이 바람직하다. 또한, 가열하면서 가압할 수도 있으며, 가열 온도는 이방 도전 필름 (50)이 실질적으로 경화되지 않는 온도로 한다. 가열 온도는 일반적으로 50 내지 190 $^{\circ}\text{C}$ 로 하는 것이 바람직하다. 이들 가열 및 가압은 0.5 내지 120초간의 범위에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0145] 이어서, 도 4(c)에 도시한 바와 같이 제2 회로 부재 (40)을, 제2 회로 전극 (42)를 제1 회로 부재 (30)의 측을 향하도록 하여 이방 도전 필름 (50) 위에 올려놓는다. 또한, 이방 도전 필름 (50)을 가열하면서, 도 4(c)의 화살표 A 및 B 방향으로 전체를 가압한다.
- [0146] 이 때의 가열 온도는, 이방 도전 필름 (50)을 경화할 수 있는 온도로 한다. 가열 온도는 60 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 70 내지 190 $^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하고, 80 내지 160 $^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하다. 가열 온도가 60 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면 경화 속도가 느려지는 경향이 있으며, 200 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 원하지 않는 부반응이 진행되기 쉬운 경향이 있다. 가열 시간은 0.1 내지 180초가 바람직하고, 0.5 내지 180초가 보다 바람직하고, 1 내지 180초가 더욱 바람직하다.
- [0147] 이방 도전 필름 (50)의 경화에 의해 접속부 (50a)가 형성되어, 도 3에 도시한 바와 같은 접속 구조체 (100)이 얻어진다. 접속의 조건은, 사용하는 용도, 접착제 조성물 및 회로 부재에 따라 적절하게 선택된다. 또한, 이

방 도전 필름 (50)에 있어서의 절연성의 결합제 수치 (20)으로서 광에 의해 경화되는 것을 사용한 경우에는, 이 방 도전 필름 (50)에 대하여 활성 광선 또는 에너지선을 적절하게 조사할 수 있다. 활성 광선으로서는, 자외선, 가시광, 적외선 등을 들 수 있다. 에너지선으로서는, 전자선, X선, γ 선, 마이크로파 등을 들 수 있다.

[0148] 이상, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대하여 설명했지만, 본 발명은 상기 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[0149] [실시에]

[0150] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명의 내용을 보다 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0151] <절연 피복용 입자의 제작>

[0152] (코어 입자 1의 제작)

[0153] 500 ml 플라스크에 하기의 화합물을 일괄적으로 투입하고, 질소로 1시간 동안 용존 산소를 치환한 후, 온도 70 °C의 수욕에서 약 6시간 동안 가열 교반을 행하여 코어 입자 1을 얻었다.

[0154] 스티렌 40.4 g(388 mmol)

[0155] 디비닐벤젠 1.6 g(12 mmol)

[0156] 2,2'-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘](VA-057)

[0157] 1.4 g(4 mmol)

[0158] 메타크릴산디메틸아미노에틸의 1,3-프로판술포 부가물(DMAEMAPS)

[0159] 0.6 g(2 mmol)

[0160] 물 400 g

[0161] 코어 입자 1을 SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 262 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 4.1 %였다.

[0162] (코어 입자 2 내지 4의 제작)

[0163] 표 1에 기재된 재료를 사용한 것 이외에는 상기 코어 입자 1의 제작 절차와 동일하게 하여, 코어 입자 2 내지 4를 제작하였다. 표 1 중, 「KBE-503」은 γ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란(신에쓰 가가꾸 고교사 제조, 상품명)을 나타낸다.

표 1

				코어 입자 1	코어 입자 2	코어 입자 3	코어 입자 4
중합성 단량체	비가교성	-	스티렌 (mmol)	388	388	200	388
		-	아크릴산부틸 (mmol)	-	-	260	-
		아미노기 함유	DMAEMAPS (mmol)	2	2	2	1
		술포기 함유	p-스티렌술포산 Na (mmol)	-	2	-	-
	가교성	-	디비닐벤젠 (mmol)	12	12	12	-
		실릴기 함유	KBE-503 (mmol)	-	-	-	12
중합 개시제	카르복실기, 아미노기 함유	VA-057 (mmol)	4	4	4	4	
용매	물 (g)		400	400	400	400	
입경 (nm)				262	102	225	360
C. V. (%)				4.1	3	5.2	4.8

[0164]

[0165] (절연 피복용 입자 1의 제작)

[0166] 500 ml 플라스크에 하기의 화합물을 일괄적으로 투입하고, 온도 35 °C의 수욕에서 교반하면서, 하기 셀 원료 분산액 1을 1시간에 걸쳐서 적하하고, 적하 후 6시간 동안 가열 교반을 계속하여, 절연 피복용 입자의 분산액을

얻었다.

- [0167] 5 질량% 코어 입자 1 수용액 100 g
- [0168] 에탄올 100 g
- [0169] 트리에틸아민 2 g
- [0170] [셀 원료 분산액 1]
- [0171] 테트라에톡시실란 12.5 g
- [0172] 에탄올 300 g
- [0173] 얻어진 절연 피복용 입자의 분산액을 원심 분리하고, 메탄올로의 재분산을 수회 반복하였다. 그 후, 절연 피복용 입자를 SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 300 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 4.2 %였다. 또한, 얻어진 절연 피복용 입자 1 g을 고온 고습도 시험조(온도 60 ℃, 습도 90 %)에 18시간 동안 방치한 후, 재차 입자 중량을 측정함으로써 흡습률을 산출하였다. 흡습률은 1.5 질량%였다. 또한, 얻어진 입자를 건조 후, 0.5 g를 이온 교환수 25 g에 분산시키고, 내압 용기 중 100 ℃에서 12시간 방치 후, 이온 크로마토그래피에 의해 용출 암모늄 이온 농도를 측정하 바, 15 ppm였다.
- [0174] 이어서, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 60 g, 메탄올 3 g, 물 14 g, 염산(전량의 1 질량%)을 혼합하고, 60 ℃에서 4시간 동안 교반함으로써 글리시딜기를 갖는 실리콘 올리고머 1을 합성하였다. 이 실리콘 올리고머 1을 상기 절연 피복용 입자의 분산액에 입자 중량과 동량 첨가하여 2시간 동안 교반을 행하고, 표면이 실리콘 올리고머 처리된 절연 피복용 입자 1을 얻었다. 그 후, 원심 분리를 3회 행하고, 입자의 세정 후, 메탄올에 분산시켰다.
- [0175] (절연 피복용 입자 2의 제작)
- [0176] 절연 피복용 입자 1의 합성에 있어서 셀 원료 분산액의 테트라에톡시실란의 양을 2배로 한 것 이외에는, 동일하게 하여 절연 피복용 입자의 분산액을 제작하였다. SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 325 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 4.0 %였다. 흡습률을 산출한 바, 2.0 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정하 바, 31 ppm였다.
- [0177] 또한, 실리콘 올리고머 1을 상기 절연 피복용 입자의 분산액에 입자 중량과 동량 첨가하여 2시간 동안 교반을 행하고, 표면이 실리콘 올리고머 처리된 절연 피복용 입자 2를 얻었다. 그 후, 원심 분리를 3회 행하고, 입자의 세정 후, 메탄올에 분산시켰다.
- [0178] (절연 피복용 입자 3의 제작)
- [0179] 절연 피복용 입자 1의 합성에 있어서 셀 원료 분산액의 테트라에톡시실란의 양을 3배로 한 것 이외에는, 동일하게 하여 절연 피복용 입자의 분산액을 제작하였다. SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 363 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 4.4 %였다. 흡습률을 산출한 바, 3.0 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정하 바, 19 ppm였다.
- [0180] 또한, 실리콘 올리고머 1을 상기 절연 피복용 입자의 분산액에 입자 중량과 동량 첨가하여 2시간 동안 교반을 행하고, 표면이 실리콘 올리고머 처리된 절연 피복용 입자 3을 얻었다. 그 후, 원심 분리를 3회 행하고, 입자의 세정 후, 메탄올에 분산시켰다.
- [0181] (절연 피복용 입자 4의 제작)
- [0182] 500 ml 플라스크에 하기의 화합물을 일괄적으로 투입하고, 온도 80 ℃의 수욕에서 교반하면서, 하기 셀 원료 분산액 2를 1시간에 걸쳐서 적하하고, 적하 후 5시간 동안 가열 교반을 계속하고, 20시간 동안 정치한 후, 절연 피복용 입자의 분산액을 얻었다.
- [0183] 2.5 질량% 코어 입자 1 수용액 200 g
- [0184] 도데실벤젠술포산 Na 2 g
- [0185] 도데실벤젠술포산 2 g
- [0186] [셀 원료 분산액 2]

[0187]	메틸트리메톡시실란	15.0 g
[0188]	물	20.0 g
[0189]	도데실벤젠술포산 Na	0.1 g
[0190]	<p>얻어진 입자 분산액을 원심 분리하고, 메탄올로의 재분산을 수회 반복한 후, SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 312 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 4.5 %였다. 실시예 1과 동일하게 하여 흡습률을 산출한 바, 1.2 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정할 바, 21 ppm였다.</p>	
[0191]	<p>또한, 실리콘 올리고머 1을 상기 절연 피복용 입자의 분산액에 입자 중량과 동량 첨가하여 2시간 동안 교반을 행하고, 표면이 실리콘 올리고머 처리된 절연 피복용 입자 4를 얻었다. 그 후, 원심 분리를 3회 행하고, 입자의 세정 후, 메탄올에 분산시켰다.</p>	
[0192]	(절연 피복용 입자 5의 제작)	
[0193]	<p>500 ml 플라스크에 하기의 화합물을 일괄적으로 투입하고, 온도 80 °C의 수욕에서 교반하면서, 하기 셀 원료 분산액 3을 1시간에 걸쳐서 적하하고, 적하 후 5시간 동안 가열 교반을 계속하고, 20시간 동안 정지한 후, 절연 피복용 입자의 분산액을 얻었다.</p>	
[0194]	2.5 질량% 코어 입자 1 수용액	200 g
[0195]	도데실벤젠술포산 Na	2 g
[0196]	도데실벤젠술포산	2 g
[0197]	[셀 원료 분산액 3]	
[0198]	메틸트리메톡시실란	7.3 g
[0199]	디메틸디메톡시실란	6.4 g
[0200]	테트라메톡시실란	1.3 g
[0201]	도데실벤젠술포산 Na	0.1 g
[0202]	물	20 g
[0203]	<p>얻어진 입자 분산액을 원심 분리하고, 메탄올로의 재분산을 수회 반복한 후, SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 315 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 5 %였다. 흡습률을 산출한 바, 0.7 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정할 바, 30 ppm였다.</p>	
[0204]	<p>또한, 실리콘 올리고머 1을 상기 절연 피복용 입자의 분산액에 입자 중량과 동량 첨가하여 2시간 동안 교반을 행하고, 표면이 실리콘 올리고머 처리된 절연 피복용 입자 5를 얻었다. 그 후, 원심 분리를 3회 행하고, 입자의 세정 후, 메탄올에 분산시켰다.</p>	
[0205]	(절연 피복용 입자 6의 제작)	
[0206]	<p>절연 피복용 입자 4의 합성에 있어서 셀 원료 분산액 2의 2배량을 2시간에 걸쳐서 첨가한 것 이외에는, 동일하게 하여 절연 피복용 입자의 분산액을 제작하였다. SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 365 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 4.8 %였다. 흡습률을 산출한 바, 1.0 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정할 바, 40 ppm였다.</p>	
[0207]	<p>또한, 실리콘 올리고머 1을 상기 절연 피복용 입자의 분산액에 입자 중량과 동량 첨가하여 2시간 동안 교반을 행하고, 표면이 실리콘 올리고머 처리된 절연 피복용 입자 6을 얻었다. 그 후, 원심 분리를 3회 행하고, 입자의 세정 후, 메탄올에 분산시켰다.</p>	
[0208]	(절연 피복용 입자 7의 제작)	
[0209]	<p>절연 피복용 입자 4의 합성에 있어서 코어 입자 1 대신에 코어 입자 2를 이용한 것, 및 셀 원료 분산액 2의 3배량을 3시간에 걸쳐서 첨가한 것 이외에는, 동일하게 하여 절연 피복용 입자의 분산액을 제작하였다. SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 316 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 3.5 %였다. 흡습률을 산출한 바, 1.2 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정할 바, 20 ppm였다.</p>	

- [0210] 또한, 실리콘 올리고머 1을 상기 절연 피복용 입자의 분산액에 입자 중량과 동량 첨가하여 2시간 동안 교반을 행하고, 표면이 실리콘 올리고머 처리된 절연 피복용 입자 7을 얻었다. 그 후, 원심 분리를 3회 행하고, 입자의 세정 후, 메탄올에 분산시켰다.
- [0211] (절연 피복용 입자 8의 제작)
- [0212] 절연 피복용 입자 1의 합성에 있어서 코어 입자 2를 사용한 것 이외에는, 동일하게 하여 절연 피복용 입자의 분산액을 제작하였다. SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 152 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 4.8 %였다. 흡습률을 산출한 바, 1.0 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정할 바, 18 ppm였다.
- [0213] 또한, 실리콘 올리고머 1을 상기 절연 피복용 입자의 분산액에 입자 중량과 동량 첨가하여 2시간 동안 교반을 행하고, 표면이 실리콘 올리고머 처리된 절연 피복용 입자 8을 얻었다. 그 후, 원심 분리를 3회 행하고, 입자의 세정 후, 메탄올에 분산시켰다.
- [0214] (절연 피복용 입자 9의 제작)
- [0215] 절연 피복용 입자 1의 합성에 있어서 코어 입자 1 대신에 코어 입자 4를 사용한 것 이외에는, 동일하게 하여 절연 피복용 입자의 분산액을 제작하였다. SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 405 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 5.0 %였다. 흡습률을 산출한 바, 1.2 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정할 바, 22 ppm였다.
- [0216] 또한, 실리콘 올리고머 1을 상기 절연 피복용 입자의 분산액에 입자 중량과 동량 첨가하여 2시간 동안 교반을 행하고, 표면이 실리콘 올리고머 처리된 절연 피복용 입자 9를 얻었다. 그 후, 원심 분리를 3회 행하고, 입자의 세정 후, 메탄올에 분산시켰다.
- [0217] (절연 피복용 입자 10의 제작)
- [0218] 코어 입자 1을 절연 피복용 입자 10으로 하였다. 흡습률을 산출한 바, 0.5 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정할 바, 30 ppm였다.
- [0219] (절연 피복용 입자 11의 제작)
- [0220] 코어 입자 3을 제작한 후, 하기 화합물의 혼합물을 상기에서 얻어진 코어 입자 3의 분산액에 1시간에 걸쳐서 적하하고, 4시간 동안 중합을 더 행하여 절연 피복용 입자 11을 제작하였다.
- [0221] 스티렌 40.4 g
- [0222] 디비닐벤젠 1.6 g
- [0223] VA-057 1.4 g
- [0224] DMAEMAPS 0.6 g
- [0225] 입자를 SEM에 의해 관찰한 바, 평균 입경은 320 nm, 입경의 변동 계수(C.V.)는 6 %였다. 흡습률을 산출한 바, 1.0 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정할 바, 40 ppm였다.
- [0226] (절연 피복용 입자 12의 제작)
- [0227] 콜로이드 실리카 분산액(농도 20 질량%, 후소 가가꾸 고교사 제조, 상품명 쿼트론 PL-13, 평균 입경 130 nm)을 절연 피복용 입자 12로 하였다. 흡습률을 산출한 바, 4.0 질량%였다. 용출 암모늄 이온 농도를 측정할 바, 12 ppm였다.
- [0228] (셀층의 두께의 측정)
- [0229] 상기 절연 피복용 입자 1 내지 12에 대하여, 셀 형성 전후의 평균 입경으로부터 셀층의 두께를 산출하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

입자	입자 조성	평균 입경 (nm)	입경 C. V. (%)	셀 두께 (nm)	흡수율 (중량%)	용출 안모늄 이온 농도 (ppm)
절연 피복용 입자 1 (실시에 1a)	중합체/실리카	300	4.2	19	1.5	15
절연 피복용 입자 2 (실시에 2a)	중합체/실리카	325	4.0	31	2.0	31
절연 피복용 입자 3 (실시에 3a)	중합체/실리카	363	4.4	49	3.0	19
절연 피복용 입자 4 (실시에 4a)	중합체/실리콘	312	4.5	25	1.2	21
절연 피복용 입자 5 (실시에 5a)	중합체/실리콘	315	5.0	27	0.7	30
절연 피복용 입자 6 (실시에 6a)	중합체/실리콘	365	4.8	52	1.0	40
절연 피복용 입자 7 (실시에 7a)	중합체/실리콘	316	3.5	107	1.2	20
절연 피복용 입자 8 (실시에 8a)	중합체/실리카	152	4.8	16	1.0	18
절연 피복용 입자 9 (실시에 9a)	중합체/실리카	405	5.0	23	1.2	22
절연 피복용 입자 10 (비교예 1a)	중합체/(없음)	262	4.1	0	0.5	30
절연 피복용 입자 11 (비교예 2a)	중합체/중합체	320	6.0	48	1.0	40
절연 피복용 입자 12 (비교예 3a)	실리카/(없음)	130	-	-	4.0	12

[0230]

[0231]

<도전 입자의 절연 피복과 이방 도전 필름의 실장 시험>

[0232]

(도전 입자)

[0233]

평균 입경 3.0 μm의 가교 폴리스티렌 입자의 표면에 두께 0.2 μm의 니켈층을 무전해 도금으로 형성하고, 그 니켈의 외측에 두께 0.04 μm의 팔라듐층을 더 형성시켜, 도전 입자를 얻었다.

[0234]

(도전 입자의 절연 피복)

[0235]

머캅토아세트산 8 mmol을 메탄올 200 mL에 용해시켜 반응액을 제조하였다. 이 반응액에 도전 입자를 10 g 첨가하고, 실온에서 2시간 동안 쓰리윈 모터와 직경 45 mm의 교반 날개를 이용하여 교반하여, 도전 입자의 표면을 머캅토아세트산으로 처리하였다. φ(공경) 3 μm의 멤브레인 필터(밀리포어사 제조)를 이용한 여과에 의해 처리 후의 도전 입자를 추출하고, 추출된 도전 입자를 메탄올로 세정하여 표면에 카르복실기를 갖는 도전 입자 1 g을 얻었다.

[0236]

분자량 70000의 30 % 폴리에틸렌이민 수용액(와코 준야꾸사 제조)을 초순수로 희석하여, 0.3 질량% 폴리에틸렌이민 수용액을 얻었다. 이 폴리에틸렌이민 수용액에 상기에서 얻은 표면에 카르복실기를 갖는 도전 입자 1 g을 첨가하고, 실온에서 15분간 교반하였다. 이어서 φ 3 μm의 멤브레인 필터(밀리포어사 제조)를 이용한 여과에 의해 도전 입자를 추출하고, 추출된 도전 입자를 초순수 200 g에 넣어 실온에서 5분간 교반하였다. 그 후, φ 3 μm의 멤브레인 필터(밀리포어사 제조)를 이용한 여과에 의해 도전 입자를 추출하고, 멤브레인 필터 위의 도전 입자를 200 g의 초순수로 2회 세정하여, 흡착되지 않은 폴리에틸렌이민을 제거하였다. 이상의 조작에 의해, 표면에 폴리에틸렌이민이 흡착된 도전 입자를 얻었다.

[0237]

이어서, 폴리에틸렌이민으로 처리한 도전 입자를 이소프로필알코올에 침지하고, 절연 피복용 입자 1 내지 12의 분산액을 각각 적하함으로써, 미립자 피복률이 30 %인 절연 피복 도전 입자를 제작하였다. 피복률은 적하량으로 조정하였다.

[0238]

이어서, φ 3 μm의 멤브레인 필터(밀리포어사 제조)를 이용한 여과에 의해 도전 입자를 추출하고, 추출된 도전 입자를 초순수 200 g에 넣어 실온에서 5분간 교반하였다. 그 후, φ 3 μm의 멤브레인 필터(밀리포어사 제조)를 이용한 여과에 의해 도전 입자를 추출하고, 멤브레인 필터 위의 도전 입자를 200 g의 초순수로 2회 세정하여, 절연 피복용 입자가 흡착되지 않은 도전 입자를 제거하였다. 이어서, 80 °C에서 30분, 120 °C에서 1시간의 순으로 가열하여 절연 피복 도전 입자를 건조하였다.

[0239]

이어서, 절연 피복 도전 입자 10 g을, 실리콘 올리고머 2(신에쓰 가가꾸 고교사 제조, 상품명: KR-212)를 입자 중량과 동량 용해한 처리액 100 g에 넣고, 상온 1시간의 조건으로 쓰리윈 모터를 이용하여 교반하였다. 그 후, 여과에 의해 입자를 추출하고, 추출된 절연 피복 도전 입자를 메탄올로 세정한 후 건조함으로써, 표면에 실리콘 올리고머 2가 부착된 절연 피복 도전 입자 1 내지 12를 얻었다.

[0240]

(절연 피복용 입자의 내용제성 시험)

- [0241] 얻어진 절연 피복 도전 입자를 톨루엔/아세트산에틸(혼합비: 50 질량부/50 질량부) 용액에 침지하고, 5분간 초음파 조사(24 kHz) 한 후, SEM에 의해 절연 피복 도전 입자를 확인하고, 절연 피복용 입자가 박리되어 있는지의 여부를 확인하였다. 절연 피복용 입자의 흡착량에 변화가 없는 경우를 A, 절연 피복용 입자가 부분적으로 박리된 경우를 C로 하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0242] (이방 도전 필름의 제작 및 이것을 이용한 회로 접속)
- [0243] 페녹시 수지(유니온 카바이드사 제조, 상품명: PKHC) 100 g과, 아크릴 고무(부틸아크릴레이트 40 질량부, 에틸아크릴레이트 30 질량부, 아크릴로니트릴 30 질량부, 글리시딜메타크릴레이트 3 질량부의 공중합체, 중량 평균 분자량: 85만) 75 g을 톨루엔/아세트산에틸(혼합비: 50 질량부/50 질량부) 400 g에 용해하여, 30 질량% 용액을 얻었다. 이 용액에, 마이크로 캡슐형 잠재성 경화제를 함유하는 액상 에폭시 수지(에폭시 당량 185, 아사히 가세이 에폭시 가부시끼가이샤 제조, 상품명: 노바큐어 HX-3941) 300 g을 첨가하고, 교반하여 접착제 용액을 준비하였다.
- [0244] 이 접착제 용액에, 표면에 실리콘 올리고머가 부착된 상기 절연 피복 도전 입자를 분산시켰다. 그의 농도는 접착제 용액의 양을 기준으로서 9 부피%로 하였다. 얻어진 분산액을 세퍼레이터(실리콘 처리한 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 두께 40 μm)에 롤 코터를 이용하여 도포하고, 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분의 가열에 의해 건조하여, 두께 25 μm 의 이방 도전 필름을 세퍼레이터상으로 형성시켰다.
- [0245] 이어서, 제작한 이방 도전 필름을 이용하여, 금 범프(면적: 30 $\mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$, 스페이스 12 μm , 높이: 15 μm , 범프 수 362) 부착 칩(1.7 mm \times 1.7 mm, 두께: 0.5 μm)과 ITO 회로 부착 유리 기관(두께: 0.7 mm)의 접속을 이하에 나타내는 i) 내지 iii)의 절차에 따라 행하여, 접속 구조체 샘플(실시에 1 내지 9 및 비교예 1 내지 3)을 제작하였다.
- [0246] i) 이방 도전 접착 필름(2 mm \times 19 mm)을 ITO 회로 부착 유리 기관에 80 $^{\circ}\text{C}$, 0.98 MPa(10 kgf/cm²)의 압력으로 첩부하였다.
- [0247] ii) 세퍼레이터를 박리하고, 칩의 범프와 ITO 회로 부착 유리 기관의 위치 정렬을 행하였다.
- [0248] iii) 190 $^{\circ}\text{C}$, 40 MPa(저압 실장 조건), 10초의 조건으로 칩 상측으로부터 가열 및 가압을 행하여, 본 접속을 행하였다.
- [0249] (절연 저항 시험 및 도통 저항 시험)
- [0250] 제작한 접속 구조체 샘플에 대하여 절연 저항 시험 및 도통 저항 시험을 행하였다. 이방 도전 필름은 칩 전극 간의 절연 저항이 높고, 칩 전극/유리 전극 간의 도통 저항이 낮은 것이 중요하다. 10 샘플의 칩 전극 간의 절연 저항을 측정하였다. 절연 저항은 초기값과, 기온 60 $^{\circ}\text{C}$, 습도 90 %, 20 V 인가의 조건으로 1000시간 동안 방치하는 신뢰성 시험(마이그레이션 시험) 후의 값을 측정하였다. 또한, 신뢰성 시험 후의 절연 저항이 10⁹ Ω 이상인 것을 양품으로 한 경우의 수율을 산출하였다.
- [0251] 칩 전극/유리 전극 간의 도통 저항에 대해서는 14 샘플의 평균값을 측정하였다. 도통 저항은 초기값과 기온 85 $^{\circ}\text{C}$, 습도 85 %의 조건으로 1000시간 동안 방치하는 신뢰성 시험(흡습 내열 시험) 후의 값을 측정하였다. 측정 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0252] 표 3에 있어서의 절연 저항 시험 및 도통 저항 시험 결과의 통합을 표 4에 나타낸다. 도통 저항 평가로서 신뢰성 시험 전의 도통 저항이 1 Ω 이하인 경우를 A, 1 Ω 초과 5 Ω 이하인 경우를 B, 5 Ω 초과인 경우를 C로 하였다. 절연 신뢰성의 평가로서 신뢰성 시험 전의 수율이 100 % 이하 80 % 이상인 경우를 A, 80 % 미만 50 % 이상인 경우를 B, 50 % 미만을 C로 하였다. 또한, 접속 신뢰성의 평가로서 신뢰성 시험 후의 도통 저항이 0 Ω 이상 50 Ω 미만인 경우를 A, 50 Ω 이상 100 Ω 미만인 경우를 B, 100 Ω 이상인 경우를 C로 하였다.

표 3

	도전 입자의 절연 피복에 이용한 절연 피복용 입자와 그의 평균 입경	칩 전극간(12μm)절연 저항(Ω)*1				칩 전극/유리 전극간 도통 저항 평균(Ω)*2		내용제성
		신뢰성 시험 전		신뢰성 시험 후		신뢰성 시험 전	신뢰성 시험 후	
		최소값	수율	최소값	수율			
실시예 1	절연 피복용 입자1 (300 nm)	5.0×10 ¹²	100	4.5×10 ⁹	100	0.32	9	A
실시예 2	절연 피복용 입자2 (325 nm)	6.0×10 ¹²	100	5.4×10 ⁹	100	0.62	13	A
실시예 3	절연 피복용 입자3 (363 nm)	4.3×10 ¹²	100	6.3×10 ⁹	100	0.91	15	A
실시예 4	절연 피복용 입자4 (312 nm)	2.1×10 ¹²	100	5.8×10 ⁹	100	0.40	8	A
실시예 5	절연 피복용 입자5 (315 nm)	5.3×10 ¹²	100	7.3×10 ⁹	100	0.50	7	A
실시예 6	절연 피복용 입자6 (365 nm)	7.4×10 ¹²	100	3.8×10 ⁹	100	0.43	9	A
실시예 7	절연 피복용 입자7 (316 nm)	3.2×10 ¹²	100	6.5×10 ⁹	100	0.54	8	A
실시예 8	절연 피복용 입자8 (152 nm)	3.2×10 ¹²	100	6.5×10 ⁹	100	0.20	8	A
실시예 9	절연 피복용 입자9 (405 nm)	4.5×10 ¹²	100	6.3×10 ⁹	100	1.30	6	A
비교예 1	절연 피복용 입자10 (262 nm)	<10 ⁹	60	<10 ⁹	50	0.45	170	C
비교예 2	절연 피복용 입자11 (320 nm)	<10 ⁹	50	<10 ⁹	40	1.00	60	C
비교예 3	절연 피복용 입자12 (130 nm)	4.1×10 ¹¹	100	4.8×10 ⁹	100	5.00	51	A

*1 목표는 >10⁹Ω. 수율은 10 샘플에서 산출하고, 10⁹Ω 이상을 양품으로 카운트하였음.

*2 14 샘플 중의 평균값임.

[0253]

표 4

	도통 저항	절연 신뢰성	접속 신뢰성
실시예 1	A	A	A
실시예 2	A	A	A
실시예 3	A	A	A
실시예 4	A	A	A
실시예 5	A	A	A
실시예 6	A	A	A
실시예 7	A	A	A
실시예 8	A	A	A
실시예 9	B	A	A
비교예 1	A	B	C
비교예 2	A	B	B
비교예 3	B	A	B

[0254]

[0255] 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 9의 접속 구조체 샘플은 신뢰성 시험 전후 모두 양호한 도통 저항, 절연 신뢰성 및 접속 신뢰성을 나타내었다. 이것은, 코어 입자에 실리콘계 화합물로 셀층을 형성함으로써, 입자에 내열성 및 내용제성을 부여할 수 있었기 때문인 것으로 추정된다. 또한, 실시예 1 내지 9는 신뢰성 시험 후에도 수율 100 %를 유지하였다.

[0256] 절연 피복용 입자로서 코어셀 구조를 갖지 않는 중합체 입자 또는 코어도 셀도 동일한 중합체를 포함하는 입자를 이용한 경우, 초기 도통 저항은 양호하지만, 절연 신뢰성 및 접속 신뢰성이 악화된 결과가 되었다(비교예 1 및 2). 이것은 중합체 입자의 내용제성이 악화되기 때문에, 수지 혼련 중에 절연 피복용 입자가 박리되어, 절연 신뢰성이 낮은 결과가 된 것으로 추정된다. 또한, 중합체 입자의 내열성이 낮고, 열팽창 계수가 높기 때문에, 접속 신뢰성에 영향을 준 것으로 추정된다. 또한, 절연 피복용 입자로서 실리카 입자를 이용한 경우, 도통 저항이 높은 결과가 되었다(비교예 3). 이것은 입자의 탄성률이 높기 때문에 입자의 변형이 곤란해져, 도통이 곤란해진 것으로 추정된다.

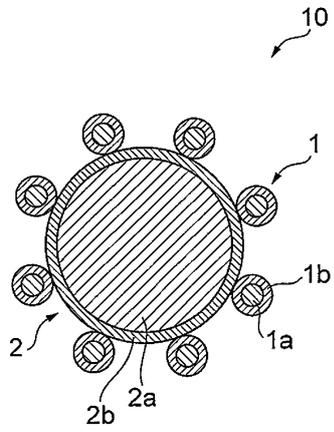
부호의 설명

[0257] 1...절연 피복용 입자, 1a...코어 입자, 1b...셀층, 2...기재 입자, 2a...구상 코어제 입자, 2b...금속의 층, 10...절연 피복 도전 입자, 20...절연성의 결합체 수지, 20a...절연성의 결합체 수지의 경화물, 30...제1 회로 부재, 31...회로 기관(제1 회로 기관), 31a...제1 회로 기관의 주면, 32...회로 전극(제1 회로 전극), 40...제2 회로 부재, 41...회로 기관(제2 회로 기관), 41a...제2 회로 기관의 주면, 42...회로 전극(제2 회로 전극), 50...이방 도전 필름,

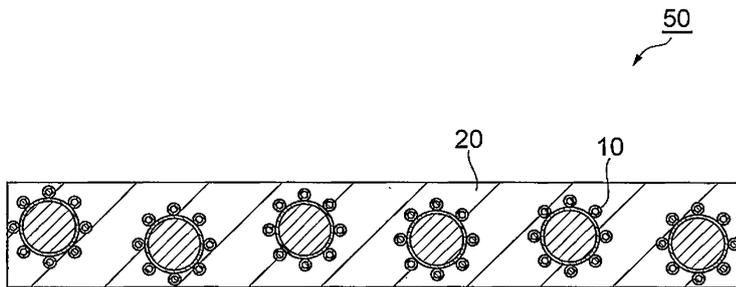
50a...접속부, 100...접속 구조체.

도면

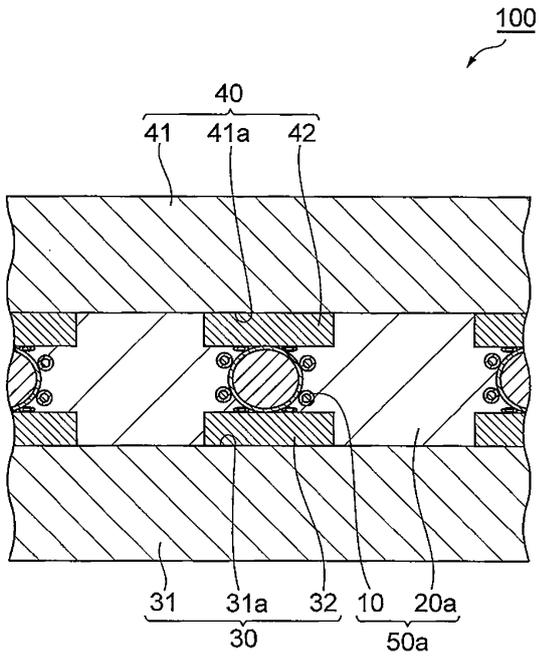
도면1



도면2



도면3



도면4

