

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6066348号  
(P6066348)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

(51) Int.Cl. F I  
H O 1 B 5/00 (2006.01) H O 1 B 5/00 C

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-503351 (P2014-503351)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成26年1月14日(2014.1.14)	(74) 代理人	100091384 弁理士 伴 俊光
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/050456	(74) 代理人	100125760 弁理士 細田 浩一
(87) 国際公開番号	W02014/112475	(72) 発明者	浅野 到 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内
(87) 国際公開日	平成26年7月24日(2014.7.24)	(72) 発明者	大野 彩乃 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 東レ株式会社 東京事業場内
審査請求日	平成28年10月3日(2016.10.3)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-8427 (P2013-8427)		
(32) 優先日	平成25年1月21日(2013.1.21)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性微粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマー微粒子と該ポリマー微粒子の表面を金属で被膜した導電層からなる導電性微粒子であり、前記ポリマー微粒子のポリマーが、ポリエステルエラストマーまたはポリアミドエラストマーであり、導電性微粒子の5%変位時の弾性率(E)が、1~100MPaの範囲にあり、導電性微粒子の粒子径分布指数が、1.0~3.0の範囲にあることを特徴とする導電性微粒子。

【請求項2】

9.8mN荷重時の導電性微粒子の変形回復率(SR)が、0.1~13%の範囲にある、請求項1に記載の導電性微粒子。

【請求項3】

導電性微粒子の体積平均粒子径が、0.1~100μmの範囲にある、請求項1または2に記載の導電性微粒子。

【請求項4】

ポリマーの曲げ弾性率が、10~1500MPaの範囲にある、請求項1~3のいずれか1項に記載の導電性微粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接続信頼性に優れた導電性微粒子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

導電性微粒子は、エレクトロニクス分野の接着材、感圧ゴムの添加剤、樹脂組成物に導電性を付与するための添加剤など、各種分野で使用されている。

## 【0003】

初期の導電性微粒子には、銀粒子や金粒子など金属のみで構成される微粒子が使用されており、これを各種用途に適用した際の共通の課題として、マトリックス樹脂に対して比重が高いため、金属粒子の沈降などが発生し、マトリックス樹脂に均質に分散させることが困難であった。

## 【0004】

このような問題を解消するために、樹脂粒子をコア材として、金属や無機化合物を被膜した導電性微粒子を利用する方法が開示されている（特許文献1、2）。

## 【0005】

一方で、導電性微粒子の用途である接着剤や感圧ゴム、樹脂組成物などでは、複雑な形状への加工、曲げや伸びに対する耐性、高低温下での使用など、従来に比べ、より厳しい使用環境下での高い耐久性が求められている。樹脂粒子をコア材とする導電性微粒子の場合、樹脂粒子の製法が限定的であることから、架橋アクリル粒子や架橋ポリスチレン粒子が使用されているが、これら樹脂粒子を用いた導電性微粒子では、より複雑な形状が求められる用途では、形状変化による応力を緩和することが困難で割れなどが生じてしまい、割れ等の欠損部分では、電気導通が確保できず、接続信頼性が低下するという問題があった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特開2006-54066号公報

【特許文献2】特開平9-185069号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

そこで本発明の課題は、柔軟性を有し、接続信頼性が高く、折り曲げ使用等での柔軟性を要求されるフレキシブル基盤などの用途に好適な導電性微粒子を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、下記本発明に到達した。

すなわち本発明に係る導電性微粒子は、

「[1] ポリマー微粒子と該ポリマー微粒子の表面を金属で被膜した導電層からなる導電性微粒子であり、前記ポリマー微粒子のポリマーが、ポリエステルエラストマーまたはポリアミドエラストマーであり、導電性微粒子の5%変位時の弾性率(E)が、1~100MPaの範囲にあり、導電性微粒子の粒子径分布指数が、1.0~3.0の範囲にあることを特徴とする導電性微粒子、

[2] 9.8mN荷重時の導電性微粒子の変形回復率(SR)が、0.1~13%の範囲にある[1]に記載の導電性微粒子、

[3] 導電性微粒子の体積平均粒子径が、0.1~100μmの範囲にある[1]または[2]に記載の導電性微粒子、

[4] ポリマーの曲げ弾性率が、10~1500MPaの範囲にある[1]~[3]のいずれか1項に記載の導電性微粒子」

である。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明に係る導電性微粒子によれば、柔軟性が高いことから、フレキシブル基盤などに

10

20

30

40

50

において曲げ変形させても、導電性微粒子の割れ等が発生せず、高い接続信頼性が得られるという効果を奏し、本発明に係る導電性微粒子特徴は、帯電防止性成形品、電子回路用のインキ、導電性接着剤、電磁波シールド性成形品、導電性塗料、導電性スプレーなどに好適に使用できる。とくに、複雑な形状への加工や折り曲げや伸びに対して、粒子が割れることなく変形可能であるため、導通を維持できる点で非常に有用である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下に、本発明について、実施の形態とともに詳細に説明する。

本発明に係る導電性微粒子は、ポリマー微粒子と該ポリマー微粒子の表面を金属で被膜した導電層からなる。この本発明の導電性微粒子は、圧縮による5%変位時の弾性率(E)が1~100MPaの範囲にあることが特徴である。

10

【0011】

ここで、本発明における弾性率(E)について説明する。

球体に対してかかる荷重と変位からその弾性率を導く関係式として、球体の変形をつかさどる理論であるヘルツの接触理論から下記の式(1)が導かれることが知られている。

【0012】

【数1】

$$\delta^3 = \frac{9 P^2}{16 E^2 R} \quad (1)$$

20

【0013】

上記式(1)において、E：球体変位時の弾性率， $\delta$ ：球体変位時のひずみ，P：球体に対してかかる荷重，R：球体の径を示している。

【0014】

上記式(1)は、弾性変形領域で有効な関係式であるが、高分子の場合はその粘弾性の特性から、特に変位の大きい領域では、弾性変形として取り扱うことができず、本式の適用は難しくなる。そこで、導電性微粒子の変形については、弾性変形をする領域で評価をすることが重要であり、ポリマー微粒子の場合、その変形量は、5%を目安にするのがよい。

30

【0015】

ポリマー微粒子の弾性率(E)が本発明で規定した範囲内であれば、接着剤や感圧ゴム用途など、マトリックス樹脂の充填材として使用する際に、粒子の割れ等による欠損が発生せず、接続信頼性が向上する。本発明では、導電性微粒子に圧縮荷重を負荷し、導電性微粒子の表面を5%変位させた時の導電性微粒子の弾性率(E)(導電性微粒子の5%変位時の弾性率(E))の上限値を、100MPaと規定したが、より接続信頼性を向上できる点から、この弾性率(E)の上限値は、80MPa以下が好ましく、60MPa以下がより好ましく、50MPa以下が特に好ましい。導電性微粒子が柔軟すぎると、過度な変形によって、導電層が割れることがあるため、弾性率(E)の下限値については、1MPaと規定したが、この下限値は、5MPa以上が好ましく、10MPa以上がより好ましく、20MPa以上がさらに好ましく、30MPa以上が特に好ましい。

40

【0016】

上記の圧縮による5%変位時の弾性率(E)とは、微小圧縮試験機(株式会社島津製作所製、MCT-210型)を用いて、圧盤上に導電性微粒子を配置し、その中から無作為に選んだ導電性微粒子の直径を測長した値をRとし、ダイヤモンド製の直径50 $\mu$ mの圧子で、圧縮速度0.29mN/秒で9.8mNまで荷重した際の、導電性微粒子の粒子径(R)に対して5%変形した際の荷重値をP<sub>5%</sub>、5%変位時のひずみを $\delta$ とし、以下の式(2)を用いて算出したものである。なお、本測定は、無作為に選択した10個の導電

50

性微粒子で実施し、その平均値を本発明における圧縮による5%変位時の弾性率(E)とする。

【0017】

【数2】

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{3}{4} \cdot P_{5\%} \cdot \delta^{-3/2} \cdot R^{-1/2} \right)}{n} \quad (2)$$

10

【0018】

尚、上記式(2)においては、E:5%変位時の弾性率(MPa)、n:測定数(=10)、 $\delta$ :粒子個々の5%変位時のひずみ(mm)、 $P_{5\%}$ :粒子個々の5%変位時の荷重値(kgf)、R:粒子個々の粒子径(mm)とする。

【0019】

本発明に係る導電性微粒子において、9.8mN荷重時の導電性微粒子の変形回復率が0.1~13%の範囲にあると、接着剤や感圧ゴム用途に適用した際に、マトリックス樹脂の折り曲げや伸びなど、より複雑な変形時にも、導電性微粒子が割れずに柔軟に変形し、導通の確保など耐久性を向上させることが可能である。さらに粒子が変形して充填するため、マトリックス樹脂中での、高充填化が可能になり、導電性の向上が可能となる。導電性微粒子がより柔軟に変形しやすくなることから、9.8mN荷重時の変形回復率の上限は、11%以下が好ましく、9%以下がより好ましく、7%以下がさらに好ましく、5%以下が最も好ましい。変形量があまりにも大きいと、粒子は柔軟に変形するものの、導電層が割れることがあるので、その下限としては0.5%以上が好ましく、1%以上がより好ましく、2%以上がさらに好ましく、3%以上が最も好ましい。

20

【0020】

尚、9.8mN荷重時の導電性微粒子の変形回復率(SR)とは、微小圧縮試験機(株式会社島津製作所製、MCT-210型)を用いて、圧盤上に導電性微粒子を設置し、無作為に選んだ導電性微粒子を測長後、ダイヤモンド製の直径50 $\mu$ mの圧子で、圧縮速度0.29mN/秒で9.8mNまで荷重した際の導電性微粒子の変形量を $L_1$ ( $\mu$ m)、その後、荷重を速度0.29mN/秒で1mNまで除荷した際の導電性微粒子の変位を $L_2$ ( $\mu$ m)とし、本測定を無作為に選択した10個の導電性微粒子で実施し、以下の式(3)を用いて算出する。

30

【0021】

【数3】

$$SR = \frac{\sum_{i=1}^n (L_2 / L_1)}{n} \times 100 \quad (3)$$

40

【0022】

尚、上記式(3)においては、SR:変形回復率(%), n:測定数(=10),  $L_1$ :粒子個々の9.8mNまで荷重した際の微粒子の変形量( $\mu$ m),  $L_2$ :粒子個々の圧縮を除荷した際の変位とする。

【0023】

本発明の導電性微粒子の粒子径は、通常0.1~100 $\mu$ mである。塗料や接着剤の添加剤として使用した場合に、十分な柔軟性を付与できないことから、その下限は0.2 $\mu$

50

m以上が好ましく、0.5 μm以上がより好ましく、1 μm以上がさらに好ましく、2 μm以上が特に好ましく、5 μm以上が著しく好ましく、7 μm以上が最も好ましい。導電性微粒子が粗大であると、塗料用途などで粒子の沈降が生じ取り扱い性が悪化することから、上限は100 μm以下であり、50 μm以下が好ましく、30 μm以下がより好ましく、25 μm以下がさらに好ましく、20 μm以下が特に好ましく、15 μm以下が最も好ましい。

#### 【0024】

本発明に係る導電性微粒子の粒子径分布指数は、通常1.0～3.0である。粒子径分布指数が小さいほど、接点間距離を均一化させることができるため、基盤間の導通の信頼性が向上するので、3.0以下が好ましく、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.8以下、特に好ましくは、1.5以下、最も好ましくは1.3以下である。尚、本発明における導電性微粒子の粒子径分布指数とは、後述の式(6)により、微粒子の数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比として算出する。

10

#### 【0025】

尚、本発明でいう導電性微粒子の体積平均粒子径とは、走査型電子顕微鏡写真にて、無作為に粒子100個を観測、直径を測定し、後述の式(5)より算出する。粒子径分布指数は、後述の式(6)に従い、数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比により算出する。数平均粒子径は、走査型電子顕微鏡写真にて、無作為に粒子100個を観測、直径を測定し、後述の式(4)より算出する。尚、粒子が真円でない場合は、その長径を測定するものとする。

20

#### 【0026】

導電性微粒子の形状は真球であることが好ましいが、荷重によって楕円状に変形するため、楕円状であってもかまわない。

#### 【0027】

本発明に係る導電性微粒子は、ポリマー微粒子と該ポリマー微粒子の表面を金属で被膜した導電層からなる。導電層に使用される金属としては特に限定されず、ニッケル、金、銀、銅、白金、アルミニウム、パラジウム、コバルト、錫、インジウム、鉛、鉄などが挙げられ、導電性の点から、金、銀、銅などが特に好ましい。

#### 【0028】

上記導電層の厚みは、0.01～5 μmの範囲にあることが好ましい。導電層が厚いと、導電性微粒子の見かけの比重が増加しマトリックス樹脂中での沈降などが生じることから、より望ましくは、3 μm以下が好ましく、1 μm以下がより好ましく、0.8 μm以下が最も好ましい。導電層が薄すぎると十分な導電性を確保できないことから、より望ましくは、0.05 μm以上が好ましく、0.1 μm以上がより好ましく、0.2 μm以上がさらに好ましく、0.4 μm以上が最も好ましい。

30

#### 【0029】

本発明に係る導電性微粒子に使用されるコア材料であるポリマー微粒子の材質は、導電性微粒子の圧縮による5%変位時の弾性率(E)を1～100 MPaの範囲内とするために、熱可塑性樹脂であることが好ましい。

#### 【0030】

このような熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマーなどが挙げられ、導電性微粒子の圧縮による5%変位時の弾性率(E)を本発明の範囲に調整できることから、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン1010などの脂肪族ポリアミド、ポリアミドエラストマー、ポリエーテルエステルブロック共重合体などのポリエステルエラストマーが好ましい。さらにポリマー微粒子の原料であるポリマーの曲げ弾性率が10～1500 MPaの範囲のポリマーでありかつ熱変形温度が160 以上であると、導電性微粒子を使用した接着剤などに、高温下での接続信頼性を付与することが可能であることから、ポリアミドエラストマー、ポリエーテルエステルブロック共重合体が特に好ましい。導

40

50

電性微粒子の弾性率が高すぎると、ポリマー微粒子の割れが生じやすくなることから、ポリマーの曲げ弾性率は、1300MPa以下が好ましく、1100MPa以下がさらに好ましく、900MPa以下がより好ましい。導電性微粒子が非常に柔軟になると、変形による導電層の割れなどが生じるおそれがあることから、ポリマーの曲げ弾性率は、10MPa以上であることが望ましく、好ましくは、50MPa以上であり、100MPa以上がより好ましく、300MPa以上がさらに好ましく、500MPa以上が特に好ましい。

#### 【0031】

これらの点から、使用される熱可塑性樹脂としてはポリアミドエラストマー、ポリエーテルエステルブロック共重合体などのポリエステルエラストマーが著しく好ましい。したがって、本発明では、ポリマー微粒子のポリマーとして、ポリエステルエラストマーまたはポリアミドエラストマーを用いることとしている。また、高温時の耐久性が向上し、接続信頼性が向上することから、熱変形温度は170以上であることが好ましく、180  
 以上がより好ましく、190以上が特に好ましく、200以上が最も好ましく、この点から、使用される熱可塑性樹脂としてはポリエーテルエステルブロック共重合体が最も好ましい。上限としては特に制限はないが、熱可塑性樹脂の分解などが生じることから、300以下であることが好ましく、280以下であることがより好ましい。

#### 【0032】

尚、本発明でいう曲げ弾性率とは、ASTM-D790-98に基づいて測定された値をいう。このときの測定には、ポリマーを90で3時間以上熱風乾燥したペレットを、  
 射出成形機（日精樹脂工業製、NEX-1000）を用いて、シリンダー温度240、  
 金型温度50の成形条件で得られる、127×12.7×6.4mmの曲げ試験片をサンプルとして使用する。

#### 【0033】

また、本発明でいう熱変形温度とはポリマーのガラス転移点、または融点を示し、ガラス転移点と融点を併せ持つポリマーについては、融点を示す。ガラス転移点とは、示差走査熱量測定器（例えば、セイコーインスツル株式会社製、ロボットDSC RDC220）を用いて、窒素ガス雰囲気下、30から10/分の昇温速度の条件で測定したガラス転移点のことを言う。融点とは、示差走査熱量測定器（例えば、セイコーインスツル株式会社製、ロボットDSC RDC220）を用いて、昇温速度10/分で測定した融点のことを言う。

#### 【0034】

また、本発明におけるポリエーテルエステルブロック共重合体とは、ポリエステル単位とポリエーテル単位を含むブロック共重合体である。ポリエステル単位とは、主鎖あるいは側鎖にエステル結合を有するものであればよく、特に限定されないが、酸成分とグリコール成分から重縮合して得ることができる。

#### 【0035】

ポリエステル単位を構成する酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,5-ジメチルテレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビスフェノキシエタン-p,p'-ジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸、1,3-シクロペンタレンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸など、およびそれらのエステル形成性誘導体など、また、スルホン酸基およびその塩基を含む酸成分として、例えば、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、スルホ-p-キシリレングリコール、2-スルホ-1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンなどの金属塩などを用いることができ、これらは1種もしくは2種以上を用いて共重合される。

#### 【0036】

ポリエステル単位を構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレ

10

20

30

40

50

ングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2,4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、4,4'-チオジフェノール、ビスフェノールA、4,4'-メチレンジフェノール、4,4'-(2-ノルボルニリデン)ジフェノール、シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、およびシクロヘキサン-1,4-ジオールなどを用いることができ、これらは1種もしくは2種以上を用いて共重合される。

10

## 【0037】

本発明におけるポリエステル単位としては、芳香族ジカルボン酸のグリコール重縮合物が曲げ弾性率と熱変形温度の点で好ましく、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が最も好ましい。

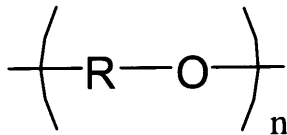
## 【0038】

本発明におけるポリエーテル単位は、下記一般式(化1)で表される。

20

## 【0039】

## 【化1】



## 【0040】

上記化1において、Rは、2価の脂肪族の基を示し、具体的には、直鎖飽和炭化水素基、分岐飽和炭化水素基、直鎖不飽和炭化水素基、分岐不飽和炭化水素基が挙げられる。nは、繰り返し単位数であり、正数を示す。上記直鎖飽和炭化水素基、分岐飽和炭化水素基、直鎖不飽和炭化水素基、分岐不飽和炭化水素基としては熱変形温度に優れるという観点から、炭素数1~20であることが好ましく、特に炭素数1~10であることが好ましい。

30

## 【0041】

ポリエーテル単位的具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリプロピレングリコールのエチレンオキシド付加物、およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などが挙げられる。熱変形温度を向上させる点から、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどRの炭素数が1~10であることが特に好ましい。

40

## 【0042】

ポリエーテル単位の含有量としては、ポリエーテルエステルブロック共重合体中90質量%以下であり、樹脂の曲げ弾性率を向上させる点から好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。下限値は、2質量%以上であり、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上、最も好ましくは20質量%以上である。

## 【0043】

本発明におけるポリエーテルエステルブロック重合体微粒子の重量平均分子量としては、特に制限はないが、通常1,000~100,000であり、好ましくは、2,000~

50

60,000であり、より好ましくは、3,000~40,000である。尚、重量平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、標準ポリスチレンで換算した重量平均分子量を指す。

#### 【0044】

本発明におけるポリマー微粒子の粒子径は、導電層を被膜した際に、導電性微粒子の体積平均粒子径が0.1~100 $\mu$ mの範囲となれば特に限定されず、通常0.1~100 $\mu$ m未満の範囲である。導電性微粒子として塗料や接着剤の添加剤として使用した場合に、十分な接続信頼性を確保できないことから、ポリマー微粒子の体積平均粒子径の下限は、0.2 $\mu$ m以上が好ましく、0.5 $\mu$ m以上がより好ましく、1 $\mu$ m超がさらに好ましく、2 $\mu$ m以上が特に好ましく、5 $\mu$ m以上が著しく好ましく、7 $\mu$ m以上が最も好ましい。導電性微粒子が粗大であると、塗料用途などで粒子の沈降が生じ取り扱い性が悪化することから、ポリマー微粒子の体積平均粒子径の上限は、望ましくは100 $\mu$ m未満であり、50 $\mu$ m以下が好ましく、30 $\mu$ m以下がより好ましく、25 $\mu$ m以下がさらに好ましく、20 $\mu$ m以下が特に好ましく、15 $\mu$ m以下が最も好ましい。

10

#### 【0045】

本発明におけるポリマー微粒子の粒子径分布指数は、導電性微粒子の粒子径分布指数となるため、1.0~3.0の範囲であることが好ましい。導電性微粒子の粒子径分布指数が小さいほど、接点間距離を均一化することができるため、基盤間の導通の信頼性が向上するので、3.0以下が好ましく、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.8

20

以下、特に好ましくは、1.5以下、最も好ましくは1.3以下である。このポリマー微粒子の粒子径分布指数は、後述の導電性微粒子の粒子径分布指数の算出方法に準じて、後述の式(4)、(5)、(6)に従い、数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比により算出する。尚、平均粒子径は、粒子が真円でない場合は、その長径を測定するものとする。

#### 【0046】

本発明の導電性微粒子の製造方法としては、例えば、無電解メッキ法、金属粉末をバインダーとともにポリマー微粒子にコーティングする方法、イオンスパッタリング、真空蒸着などが挙げられ、導電層の欠損を生じず、均質な導電層を形成しやすいことから、無電解メッキ法が好ましく用いられる。

30

#### 【0047】

無電解メッキ法では、所望の導電性金属の塩、還元剤、錯化剤および各種添加剤などを含んだ無電解メッキ液にポリマー微粒子またはポリマー微粒子の水性スラリーを添加し、無電解めっき処理を行う。

#### 【0048】

導電性金属塩としては、導電性金属層として先に例示した金属の塩化物、硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩などが挙げられる。例えば、導電性金属層として、ニッケル層を形成したい場合であれば、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル等のニッケル塩等が挙げられる。導電層が形成しやすいことから塩としては、金塩、銀塩、銅塩が好ましく、中でも銀塩が好ましい。銀塩の種類としては、例えば、酸化銀、塩化銀、硫酸銀、炭酸銀、硝酸銀、酢酸銀等が使用できるが、溶解性や経済性の面で硝酸銀が最も好ましい。

40

#### 【0049】

還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、ボランジメチルアミン錯体、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ヒドラジン、グリオキサール、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸、グルコース、ヒドロキノン、蟻酸等が用いられるが、導電層の欠陥を生じ難くさせ、更に短時間で銀に還元することが出来るため、グルコース、グリオキサール、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸が好ましい。

#### 【0050】

無電解メッキ法における好ましい無電解メッキ液のpHは4~14である。ここで、本発明におけるポリマー微粒子の内、特にポリアミドエラストマーやポリエーテルエステル

50

共重合体に導電層を無電解メッキする場合は、pHによって、得られる導電性微粒子の導電層の状態が変化する。特に強アルカリ条件であると、時間の経過に従い、ポリマー微粒子表面に欠損が生じ、均質な導電層が形成できにくいため、無電解メッキ液のpHが4～12の範囲が好ましく、pH4～10の範囲がより好ましく、pH4～8の範囲が特に好ましい。本範囲のpH条件下で無電解メッキ反応を行うことで、導電層の欠損が生じない、導電性微粒子を製造することが可能である。

#### 【0051】

ポリマー微粒子の製造方法としては、公知の方法で製造することが可能である。具体的には、有機溶媒にポリマーを溶解し、水中に加えO/Wのエマルジョンを形成後、有機溶媒を減圧乾燥し除去することで微粒子を製造する液中乾燥法、国際公開2012/043509号に記載された、有機溶媒にポリマー(A)とポリマー(A)とは異なるポリマー(B)を溶解させエマルジョンを形成後、ポリマー(A)の貧溶媒である水を接触させ、微粒子を製造する方法が挙げられる。特に、粒子径分布指数が1.0～3.0のポリマー微粒子の製造が可能なることから、国際公開2012/043509号に記載された、有機溶媒にポリマー(A)とポリマー(A)とは異なるポリマー(B)を溶解させ、100以上の温度でエマルジョンを形成後、ポリマーの貧溶媒である水を接触させ、微粒子を製造する方法が好ましい。

#### 【0052】

さらに、本発明の接続信頼性のある導電性微粒子の原料に使用できる、柔軟なポリマー微粒子を製造できることから、上記製法のポリマー(A)としては、曲げ弾性率が100～1500MPaの範囲であり、ポリマー(A)とは異なるポリマー(B)としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ヒドロキシプロピルセルロースのいずれか1種であり、有機溶媒としては、非プロトン性極性溶媒を用い、エマルジョンを形成後、ポリマー(A)の貧溶媒である水を接触させ、微粒子を製造する方法であることが好ましい。

#### 【0053】

ポリマー微粒子の柔軟性が増すと、導電性微粒子の接続信頼性の向上になることから、ポリマー(A)の曲げ弾性率は、1300MPa以下が好ましく、1100MPa以下がより好ましく、900MPa以下がさらに好ましい。ポリマー微粒子が柔軟すぎると、導電性微粒子の変形による導電層の割れなどが生じることから、ポリマー(A)の曲げ弾性率は、10MPa以上であることが望ましく、好ましくは、50MPa以上であり、100MPa以上がより好ましく、300MPa以上がさらに好ましく、500MPa以上が特に好ましい。

#### 【0054】

このような曲げ弾性率の範囲のポリマー(A)としては、ポリアミドエラストマーやポリエーテルエステルブロック共重合体が好ましく、導電性微粒子に耐熱性も付与できる点から、ポリエーテルエステルブロック共重合体が特に好ましい。

#### 【0055】

また、粒子径分布が狭いポリマー微粒子や、細かい粒子径のポリマー微粒子が製造可能なことから、ポリマー(B)としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールが好ましく、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

#### 【0056】

有機溶媒としては、工業的に使用できる点から、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネートなどであり、特に好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、最も好ましくは、N-メチル-2-ピロリドンである。これらの溶媒は、複数種用いても単独で用いてもかまわない。

#### 【0057】

本発明に係る導電性微粒子は、柔軟性が高いことから、フレキシブル基盤などにおいて曲げ変形させても、導電性微粒子の割れ等が発生せず、接続信頼性が高いという特徴があ

10

20

30

40

50

るため、帯電防止性成形品、電子回路用のインキ、導電性接着剤、電磁波シールド性成形品、導電性塗料、導電性スペーサーなどに好適である。さらには、複雑な形態への加工や折り曲げや伸びに対して、粒子が割れることなく変形可能であるため、導通を維持できる点で非常に有用である。

【実施例】

【0058】

次に、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。実施例中、用いる測定は下記の通りである。

【0059】

(1) ポリマー及びポリマー微粒子の重量平均分子量の測定 10

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法を用い、ポリスチレンによる校正曲線と対比させて分子量を算出した。

装置：株式会社島津製作所製 LC-10Aシリーズ

カラム：昭和電工株式会社製 HFIP-806M×2

移動相：ヘキサフルオロイソプロパノール

流速：0.5 ml/min

検出：示差屈折率計

カラム温度：25

【0060】

(2) 数平均粒子径、体積平均粒子径、粒子径分布指数の算出法 20

微粒子の体積平均粒子径とは、走査型電子顕微鏡写真にて、無作為に粒子100個を観測、直径を測定し、以下の式(5)より算出する。粒子径分布指数は、以下の式(6)に従い、数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比により算出する。数平均粒子径は、走査型電子顕微鏡写真にて、無作為に粒子100個を観測、直径を測定し、以下の式(4)より算出する。尚、粒子が真円でない場合は、その長径を測定するものとする。

【0061】

【数4】

$$Dn = \sum_{i=1}^n Ri / n \quad (4) \quad 30$$

【0062】

【数5】

$$Dv = \sum_{i=1}^n Ri^4 / \sum_{i=1}^n Ri^3 \quad (5)$$

【0063】

【数6】

$$PDI = Dv / Dn \quad (6)$$

【0064】

尚、上記各式においては、Ri：粒子個々の粒子径、n：測定数100、Dn：数平均粒子径、Dv：体積平均粒子径、PDI：粒子径分布指数とする。

【0065】

(3) 熱変形温度の測定

セイコーインスツル株式会社製ロボットDSC RDC220を使用し、窒素ガス雰囲気 50

気下、10 /分の昇温速度で加熱し、ガラス転移点と融点を測定した。

【0066】

(4) 導電性微粒子の5%変位時の圧縮弾性率(E)の測定

導電性微粒子の5%変位時の圧縮弾性率(E)は、微小圧縮試験機(株式会社島津製作所製、MCT-210型)を用いて、下記の方法で測定を行った。

微小圧縮試験機の圧盤上に導電性微粒子を配置し、その中から無作為に選んだ導電性微粒子の粒子径(R)を測長し、ダイヤモンド製の直径50μmの圧子で、圧縮速度0.29mN/秒で9.8mNまで荷重し、導電性微粒子の粒子径(R)に対して5%変形した際の荷重値(P<sub>5%</sub>)、5%変位時のひずみ(δ)から、下記の式(2)を用いて算出した。本測定は、無作為に選択した10個の導電性微粒子で実施し、それぞれの5%変位時

10

【0067】

【数7】

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{3}{4} \cdot P_{5\%} \cdot \delta^{-3/2} \cdot R^{-1/2} \right)}{n} \quad (2)$$

20

【0068】

尚、E:5%変位時の弾性率(MPa)、n:測定数(=10)、δ:粒子個々の5%変位時のひずみ(mm)、P<sub>5%</sub>:粒子個々の5%変位時の荷重値(kgf)、R:粒子個々の粒子径(mm)とする。

【0069】

(5) 荷重後の変形回復率(SR)

9.8mN荷重時の導電性微粒子の変形回復率(SR)とは、微小圧縮試験機(株式会社島津製作所製、MCT-210型)を用いて、圧盤上に導電性微粒子を設置し、無作為に選んだ導電性微粒子を測長後、ダイヤモンド製の直径50μmの圧子で、圧縮速度0.29mN/秒で9.8mNまで荷重した際の導電性微粒子の変形量をL<sub>1</sub>(μm)、その後、荷重を速度0.29mN/秒で1mNまで除荷した際の導電性微粒子の変位をL<sub>2</sub>(μm)とし、本測定を無作為に選択した10個の導電性微粒子で実施し、以下の式(3)を用いて算出する。

30

【0070】

【数8】

$$SR = \frac{\sum_{i=1}^n (L_2 / L_1)}{n} \times 100 \quad (3)$$

40

【0071】

尚、SR:変形回復率(%), n:測定数(=10), L<sub>1</sub>:粒子個々の9.8mNまで荷重した際の微粒子の変形量(μm), L<sub>2</sub>:粒子個々の圧縮を除荷した際の変位とする。

【0072】

(6) 耐屈曲性試験と接続信頼性の評価

ITOフィルム(10×70×0.2mm)上に、導電性接着剤を塗工し、その上に銅

50

箔（ $10 \times 70 \times 0.2$  mm）を設置し、導電性接着剤層を $0.1$  mmの厚さとなるよう調整し、 $180$ 、 $30$ 分の条件下で硬化させる。得られたフィルムを繰り返し屈曲させ（角度 $180^\circ$ での屈曲を1回とカウント）、 $10$ 、 $50$ 、 $100$ 回目の屈曲時に、屈曲部を挟み込むようにITOフィルム側と銅箔側のそれぞれに、デジタルマルチメータ（エーディーシー社製）の電極を取り付け、その電気抵抗を測定し、導通を評価した。屈曲回数に対する導通結果から、総合的な評価を以下のように行った。

A： 「屈曲 $100$ 回目で、導通が確保」

B： 「屈曲 $50$ 回目で、導通が確保、 $100$ 回で導通がなかったもの」

C： 「屈曲 $10$ 回目で、導通が確保、 $50$ 回で導通がなかったもの」

D： 「屈曲 $10$ 回目で、既に導通が失われる」

10

尚、A、Bを接続信頼性があると判断し、C、Dは接続信頼性がないと判断した。

#### 【0073】

[製造例1]：ポリエーテルエステルブロック共重合体

テレフタル酸 $42.7$ 部、 $1,4$ -ブタンジオール $37.3$ 部および重量平均分子量約 $3000$ のポリテトラメチレングリコール $20.0$ 部を、チタンテトラブトキシド $0.01$ 部とモノ- $n$ -ブチル-モノヒドロキシスズオキサイド $0.005$ 部をヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、 $190 \sim 225$  で $3$ 時間加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行った。反応混合物にテトラ- $n$ -ブチルチタネート $0.06$ 部を追添加し、“イルガノックス” $1098$ （チバ・ジャパン(株)製ヒンダードフェノール系酸化防止剤） $0.02$ 部を添加した後、 $245$  に昇温し、次いで $50$ 分かけて系内の圧力を $30$  Paの減圧とし、その条件下で $2$ 時間 $50$ 分重合を行わせて、ポリエーテルエステルブロック共重合体を得た。融点は、 $224$  であり、重量平均分子量は、 $27,000$ 、曲げ弾性率は、 $1100$  MPaであった。

20

#### 【0074】

[製造例2]：ポリマー微粒子の製造

$1000$  mlの耐圧ガラスオートクレーブ（耐圧硝子工業(株)製、ハイパーグlasta-TEM-V $1000$  N）の中に、製造例1で作成したポリエーテルエステルブロック共重合体（重量平均分子量： $27,000$ ） $33.25$  g、N-メチル-2-ピロリドン $299.25$  g、ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製、PVA-1500、重量平均分子量 $29,000$ ；メタノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を $0.05$  質量%に低減したもの） $17.5$  gを加え、窒素置換を行った後、 $180$  に加熱し、ポリマーが溶解するまで $4$ 時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として $350$  gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、 $2.92$  g/分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、イオン交換水 $700$  gを加えてリスラー洗浄し、濾別したものを、 $80$  で $10$ 時間真空乾燥させ、白色固体 $28.3$  gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、体積平均粒子径は、 $14.7$   $\mu$ m、粒子径分布指数は、 $1.23$ のポリエーテルエステルブロック共重合体微粒子であった。

30

#### 【0075】

[製造例3]：ポリマー微粒子の製造

製造例1で作成したポリエーテルエステルブロック共重合体（重量平均分子量  $27,000$ ） $35.00$  g、N-メチル-2-ピロリドン $300.00$  g、ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製 PVA-1500、重量平均分子量 $29,000$ ；メタノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を $0.05$  質量%に低減したもの） $15.0$  gに変更した以外は、製造例2と同様にした。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、体積平均粒子径は、 $18.5$   $\mu$ m、粒子径分布指数は、 $1.27$ のポリエーテルエステルブロック共重合体微粒子であった。

40

#### 【0076】

[実施例1]：導電性微粒子の製造

pHを $5$ に調整した水 $160$  gに製造例2で作成したポリマー微粒子 $40$  gを加え、硝

50

酸銀アンモニア溶液 88 mL (硝酸銀 7.7 g を水に添加してアンモニア水を加え、88 mL として調整したものを)、30 分間の時間をかけてゆっくりと添加しながら置換反応処理を行った後に、グルコースを 5.0 g 加え還元反応処理を 30 分間行い、銀メッキの導電性微粒子を得た。導電性微粒子を分離、イオン交換水で洗浄し、80 °C で真空乾燥することで導電性微粒子を得た。導電性微粒子の体積平均粒子径は、10.5  $\mu\text{m}$ 、粒子径分布指数は、1.77 であり、導電性微粒子の 5% 変位時の圧縮弾性率 (E) は、33 MPa、荷重後の変形回復率 (SR) は、1.2% であった。

【0077】

[実施例 2] : 導電性微粒子の製造

製造例 3 で作製したポリエーテルエステルブロック共重合体微粒子を使用した以外は、実施例 1 と同様に銀メッキ処理を行った。導電性微粒子の体積平均粒子径は、19.5  $\mu\text{m}$ 、粒子径分布指数は、1.31 であり、導電性微粒子の 5% 変位時の圧縮弾性率 (E) は、33 MPa、荷重後の変形回復率 (SR) は、31% であった。

10

【0078】

[比較例 1]

日本化学工業株式会社製のブライト 20 GNR EH の体積平均粒子径は、4.6  $\mu\text{m}$  であり、粒子径分布指数は、1.01、5% 変位時の圧縮弾性率 (E) は、189 MPa であった。

【0079】

[比較例 2]

製造例 1 で作製したポリエーテルエステルブロック共重合体を凍結粉碎処理した。その後、製造例 3 の方法に従い、銀メッキ処理を行った。導電性微粒子の体積平均粒子径は、60  $\mu\text{m}$  であり、粒子径分布指数は、5.2 であり、導電性微粒子の 5% 変位時の圧縮弾性率 (E) は、40 MPa であった。

20

【0080】

【表 1】

	導電性微粒子			ポリマーの性質			
	E(MPa)	SR(%)	Dv( $\mu$ m)	粒子径分布指数	ポリマー	曲げ弾性率(MPa)	熱変形温度( $^{\circ}$ C)
実施例1	33	1.2	10.5	1.77	ポリエーテルエステル共重合体	1100	224
実施例2	33	31	19.5	1.31	ポリエーテルエステル共重合体	1100	224
比較例1	189		4.6	1.01	架橋アクリル	3000	-
比較例2	40		60	5.2	ポリエーテルエステル共重合体	1100	224

10

20

30

40

## 【0081】

[製造例4]: 導電性接着剤の調整方法

ビスフェノール型エポキシ樹脂(三菱化学株式会社製「JER 1004」)100g、硬化剤4,4'-ジアミノジフェニルスルホン30g、実施例1で作製した導電性微粒子10gの混合物を自転・公転ミキサー「あわとり練太郎ARE-310」(株式会社シンキー製)を用いて2,000rpm/minで3分間攪拌し、導電性接着剤を調整した

50

。

【0082】

[実施例3]

製造例4で作製した導電性接着剤を用い、耐屈曲性試験と接続信頼性試験を行ったところ、屈曲100回目でも導通が確保されており、高い接続信頼性があるA判定とした。

【0083】

[実施例4]

実施例2で作製した導電性微粒子を用い、製造例4の方法に従い導電性接着剤を作製し、耐屈曲性試験と接続信頼性試験を行ったところ、屈曲50回目では導通が確保されていたが、屈曲60回目で、フィルムに割れが発生し、屈曲100回目では、導通が失われていた。したがって、十分な接続信頼性があるB判定とした。

10

【0084】

[比較例3]

比較例1で作製した導電性微粒子を用い、製造例4の方法に従い導電性接着剤を作製し、耐屈曲性試験と接続信頼性試験を行ったところ、屈曲3回目でフィルムに割れが発生し、屈曲10回目では、導通が失われており、接続信頼性が低いD判定とした。

【0085】

[比較例4]

比較例2の導電性微粒子を使用した以外は、製造例4に従い導電性接着剤の作製を試みたが、導電性微粒子が凝集し、エポキシ樹脂中に導電性微粒子を分散させることができず、塗工ができなかった。

20

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明の導電性微粒子は、柔軟性が高いことから、フレキシブル基盤などにおいて曲げ変形させても、導電性微粒子の割れ等が発生せず、接続信頼性が高いという特徴があるため、帯電防止性成形品、電子回路用のインキ、導電性接着剤、電磁波シールド性成形品、導電性塗料、導電性スペーサーなどに好適である。さらには、複雑な形態への加工や折り曲げや伸びに対して、粒子が割れることなく変形可能であるため、導通を維持できる点で非常に有用である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 竹崎 宏

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 特開2004-164874(JP,A)

特開2008-251452(JP,A)

特開2006-12709(JP,A)

特開2003-45230(JP,A)

国際公開第2010/013668(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 5/00

H01B 1/00