

(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2014-127464
(P2014-127464A)

(43) 公開日 平成26年7月7日(2014.7.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1B 5/00 (2006.01)	HO1B 5/00 C	4J040
HO1B 1/00 (2006.01)	HO1B 1/00 C	4K018
B22F 1/02 (2006.01)	B22F 1/02 A	5E319
CO9J 9/02 (2006.01)	CO9J 9/02	5G301
CO9J 201/00 (2006.01)	CO9J 201/00	5G307

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-286252 (P2012-286252)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成24年12月27日 (2012.12.27)	(74) 代理人	100075409 弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100129757 弁理士 植木 久彦
		(74) 代理人	100115082 弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125243 弁理士 伊藤 浩彰
		(72) 発明者	松本 和明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性微粒子及びそれを用いた異方性導電材料

(57) 【要約】

【課題】 低圧で加圧接続した際にも、確実に低抵抗を実現できる導電性微粒子と、これを用いた異方性導電材料を提供する。

【解決手段】 本発明の導電性微粒子は、樹脂粒子と、該樹脂粒子の表面に形成された少なくとも一層の導電性金属層とを有する導電性微粒子であって、前記樹脂粒子の個数平均粒子径は 8 ~ 50 μm であり、前記樹脂粒子の直径が 10 % 変位したときの圧縮弾性率は 100 ~ 3000 N / mm² であり、前記樹脂粒子を直径が 10 % 変位するまで圧縮したときの回復率 (%) を A、前記樹脂粒子を直径が 20 % 変位するまで圧縮したときの回復率 (%) を B とすると、A - B の値が 35 % 以上となることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

樹脂粒子と、該樹脂粒子の表面に形成された少なくとも一層の導電性金属層とを有する導電性微粒子であって、

前記樹脂粒子の個数平均粒子径は $8 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、

前記樹脂粒子の直径が 10% 変位したときの圧縮弾性率は $100 \sim 3000 \text{N} / \text{mm}^2$ であり、

前記樹脂粒子を直径が 10% 変位するまで圧縮したときの回復率 (%) を A、前記樹脂粒子を直径が 20% 変位するまで圧縮したときの回復率 (%) を B とすると、 $A - B$ の値が 35% 以上となることを特徴とする導電性微粒子。

10

【請求項 2】

前記樹脂粒子を直径が 10% 変位するまで圧縮したときの回復率 A (%) が 35% 以上である請求項 1 に記載の導電性微粒子。

【請求項 3】

前記樹脂粒子を直径が 60% 変位するまで圧縮したときの回復率 (%) を C とすると、 $C - B$ の値が -10% 以上、10% 以下となる請求項 1 または 2 に記載の導電性微粒子。

【請求項 4】

前記樹脂粒子の直径が 10% 変位したときの圧縮弾性率が $2000 \text{N} / \text{mm}^2$ 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の導電性微粒子。

20

【請求項 5】

前記樹脂粒子が、架橋性モノマーと非架橋性モノマーを含む単量体成分から形成されており、単量体成分中の架橋性モノマー含有率が 40 質量% 以下であり、かつ前記非架橋性モノマーが、炭素数が 3 以上のシクロアルキル単位と (メタ) アクリル酸単位とから形成される (メタ) アクリレートを含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の導電性微粒子。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の導電性微粒子がバインダー樹脂に分散してなることを特徴とする異方性導電材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

30

本発明は、低圧接続に適した導電性微粒子に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、電子機器の組み立てにおいて、対向する多数の電極や配線間の電気的接続を行うために、異方性導電材料による接続方式が採用されている。異方性導電材料は、導電性微粒子をバインダー樹脂等に混合した材料であり、例えば異方性導電ペースト (ACP)、異方性導電フィルム (ACF)、異方性導電インク、異方性導電シート等がある。

【0003】

異方導電接続に用いられる導電性微粒子としては、圧縮変形性に優れるという理由から、一般に、樹脂粒子を芯材 (基材) とし該芯材の表面にニッケルなどの導電性金属層が形成されたものが使用される。そして、かかる導電性微粒子の基材としては、接続安定性に優れた異方性導電材料とするために、軟質で柔軟性が高い粒子が求められてきた。

40

【0004】

特に近年、電子部品の小型化、高密度実装化に伴い、被接続媒体である電極、電極を保持する基板やフィルムも薄膜化される傾向にあり、実装時に過度な圧力を印加すると基板等の損傷を招くという問題が生じることがあった。このため、低圧実装化に対応可能な異方性導電材料が求められており、導電性微粒子としては、過度な圧力を印加しなくても容易に変形しうよう従来よりも一層軟質な樹脂粒子を基材としたものが望まれる。

【0005】

そこで、軟質で柔軟性が高い樹脂粒子を基材として基板や配線の損傷を防ぐようにした

50

導電性微粒子が提案されている（特許文献1）。かかる導電性微粒子は、その10%K値が導電性微粒子の粒子径によって決まる一定の値以下であることを特徴とするものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-216841号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1記載の如き軟質化した樹脂粒子は、低抵抗を確保しつつ加圧接続時の圧力がある程度までは低くできるものの、実装時の圧力が低すぎると初期の接続抵抗を十分に低く抑えられない場合があった。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、低圧で加圧接続した際にも、電極に圧痕形成することができ、確実に低抵抗を実現できる導電性微粒子と、これを用いた異方性導電材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、粒子径及び10%K値が特定範囲である軟質な樹脂粒子であって、粒子直径が10%変位するまで圧縮したときの回復率A（以下「10%圧縮時回復率」と称することもある）が、粒子直径が20%変位するまで圧縮したときの回復率B（以下「20%圧縮時回復率」と称することもある）よりも十分に大きくなる樹脂粒子を基材とすれば、加圧接続時に該樹脂粒子で電極表面に圧痕を形成できるとともに、容易に変形して被接続媒体に対して大きな接触面積の確保が可能になるので、低圧で加圧接続した際にも確実に低抵抗を実現できることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

すなわち本発明に係る導電性微粒子は、樹脂粒子と、該樹脂粒子の表面に形成された少なくとも一層の導電性金属層とを有する導電性微粒子であって、前記樹脂粒子の個数平均粒子径は8~50 μm であり、前記樹脂粒子の直径が10%変位したときの圧縮弾性率は100~3000 N/mm^2 であり、前記樹脂粒子を直径が10%変位するまで圧縮したときの回復率（%）をA、前記樹脂粒子を直径が20%変位するまで圧縮したときの回復率（%）をBとしたとき、A-Bの値が35%以上となることを特徴とする。前記樹脂粒子を直径が10%変位するまで圧縮したときの回復率A（%）は、35%以上であることが好ましい。また、前記樹脂粒子を直径が60%変位するまで圧縮したときの回復率（%）をCとすると、C-Bの値は、好ましくは-10%以上、10%以下である。また好ましくは、前記樹脂粒子の直径が10%変位したときの圧縮弾性率は2000 N/mm^2 以上である。前記樹脂粒子は、架橋性モノマーと非架橋性モノマーを含む単量体成分から形成されており、単量体成分中の架橋性モノマー含有率が40質量%以下であり、かつ前記非架橋性モノマーが、炭素数が3以上のシクロアルキル単位と（メタ）アクリル酸単位とから形成される（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。

【0011】

本発明に係る異方性導電材料は、上記本発明の導電性微粒子がバインダー樹脂に分散してなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、粒子径及び10%K値を制御すると共に、粒子直径が10%変位するまで圧縮したときの回復率（%）をA、粒子直径が20%変位するまで圧縮したときの回復率（%）をBとしたとき、A-Bの値が35%以上となる様に制御された樹脂粒子を導

10

20

30

40

50

電性微粒子の基材とするので、低圧で加圧接続した際にも圧痕を形成することができると同時に大きな接触面積の確保が可能になり、確実に低抵抗を実現させることが可能になる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の導電性微粒子は、樹脂粒子からなる基材と、該基材の表面に形成された少なくとも一層の導電性金属層とから構成される。

【0014】

1. 樹脂粒子（基材）

本発明における樹脂粒子は、樹脂粒子を直径が10%変位するまで圧縮したときの回復率(%)をA、前記樹脂粒子を直径が20%変位するまで圧縮したときの回復率(%)をBとしたとき、A-Bの値が35%以上となるものである。前記A-Bの値は、圧縮開始初期の回復率の変化の程度を表しており(以下、このA-Bの値を「圧縮初期の回復率変化値」ともいう)、この値が大きいと、加圧接続の為の圧縮開始時には樹脂粒子が高い回復率を示すために、電極表面に確実に圧痕を形成することができる一方、その後は回復率が急激に低下するために広い接触面積の確保が可能になり、その結果低圧で加圧接続した際にも確実に低抵抗を実現させることができる。前記圧縮初期の回復率変化値(A-B値)は、好ましくは35.5%以上、より好ましくは36.0%以上、さらに好ましくは36.3%以上、特に好ましくは36.5%以上である。本発明では、例えば後述する特定の単量体成分で樹脂粒子を形成することにより、10%圧縮時回復率A(%)および20%圧縮時回復率B(%)を制御し、ひいては圧縮初期の回復率変化値(A-B値)を前記範囲に制御することができる。

10

20

【0015】

前記樹脂粒子の10%圧縮時回復率A(%)は、35%以上であることが好ましく、より好ましくは38%以上、さらに好ましくは40%以上、特に好ましくは43%以上である。樹脂粒子の10%圧縮時回復率A(%)を前記範囲とすることにより、より圧痕形成し易くなり、低圧で加圧接続した際にも確実に低抵抗を実現することが容易になる。一方、10%圧縮時回復率A(%)の上限は、特に限定されないが、電極の損傷を防止する観点からは、好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下、さらに好ましくは55%以下である。

30

【0016】

前記樹脂粒子の20%圧縮時回復率B(%)は、20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは12%以下、特に好ましくは10%以下である。樹脂粒子の20%圧縮時回復率B(%)が前記範囲であると、圧縮初期の回復率変化値(A-B値)を上記した範囲に制御し易くなり、その結果、低圧で加圧接続した際の低抵抗を実現することが容易になる。一方、樹脂粒子の20%圧縮時回復率(B)の下限は、特に限定されないが、バインダー樹脂排除性の観点からは、好ましくは1%以上、より好ましくは2%以上、さらに好ましくは3%以上である。バインダー樹脂排除とは、導電性微粒子が異方性導電材料中のバインダー樹脂等を突き破ることをいう。

40

【0017】

また、本発明の樹脂粒子は、樹脂粒子の直径が60%変位するまで圧縮したときの回復率(%)をCとすると、60%圧縮時回復率(%) - 20%圧縮時回復率(%) (C-B)の値が-10%以上、10%以下であることが好ましい。この値を本明細書では圧縮中期の回復率変化値と称する事があり、該中期回復率変化値(C-B値)は、より好ましくは-7%以上、7%以下であり、さらに好ましくは-5%以上、5%以下であり、特に好ましくは-4.5%以上、4.5%以下である。圧縮中期の回復率変化値(C-B値)を前記範囲とすることにより、低圧接続時の樹脂粒子の回復性を安定させることができる結果、電極との広い接触面積をより一層安定して確保でき、低圧で加圧接続した際にも確実に低抵抗を実現することが容易になる。

【0018】

50

前記樹脂粒子の60%圧縮時回復率Cは、20%以下であることが好ましく、より好ましくは18%以下、さらに好ましくは15%以下である。樹脂粒子の60%圧縮時回復率が前記範囲であると、電極との広い接触面積を確保することが容易である。一方、樹脂粒子の60%圧縮時回復率の下限は、特に限定されないが、バインダー樹脂排除性の観点からは、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは1%以上である。

【0019】

なお本発明において前記10%圧縮時回復率A、前記20%圧縮時回復率Bおよび前記60%圧縮時回復率Cは、例えば、公知の微小圧縮試験機（例えば、島津製作所製「MCT-W500」など）を用いて、以下のようにして測定できる。すなわち、粒子の中心方向へ荷重をかけていく圧縮試験において、まず一定の荷重負荷速度で荷重をかけていき粒子の直径が10%、20%または60%変位するときの圧縮荷重（10%圧縮荷重値、20%圧縮荷重値または60%圧縮荷重値）をあらかじめ測定しておき、当該圧縮荷重値まで圧縮したときの変位量（すなわち粒子直径の10%、20%または60%）を最大変位量L1とする。そして一定の荷重負荷速度で10%圧縮荷重値、20%圧縮荷重値または60%圧縮荷重値が最大荷重となる様に粒子を圧縮した後、荷重負荷速度と同程度の荷重除荷速度で最小荷重0.049mNまで荷重を減らしていったときの最大荷重から最小荷重までの間の変位量を回復変位量L2として求める。そうして得られた最大変位量L1および回復変位量L2から下記式に基づき算出すればよい。具体的には、後述する実施例に記載のように荷重負荷速度（荷重除荷速度）を0.441N/秒程度として測定することができる。なお前記圧縮試験に供する試験粒子は、未試験の粒子に限られ、圧縮試験に一度供した粒子を用いて再度圧縮試験を行うことはない。なお、上記測定は、室温で行うことが好ましく、より具体的には、25℃の恒温雰囲気中で行うことが好ましい。

$$\text{回復率}(\%) = (L2 / L1) \times 100$$

【0020】

本発明における樹脂粒子は、粒子の直径が10%変位したときの圧縮弾性率（10%K値）が100～3000N/mm²である。樹脂粒子の10%K値が前記範囲であると、軟質でありながら、樹脂粒子の表面に導電性金属層を形成する際のメッキ加工時などに確実に球形を維持して均一な導電性金属層を形成できるので、電気的接続に供した際に低压接続でも初期抵抗値を低く抑えることができる。樹脂粒子の10%K値が100N/mm²未満であると、粒子が軟らかくなりすぎてメッキ加工時などに球形を維持しにくくなり、一方、3000N/mm²を超えると、粒子が硬くなりすぎて低压接続では接続面積が不十分となり、接続初期の抵抗値が高くなる。前記樹脂粒子の10%K値は、好ましくは2000N/mm²以上、より好ましくは2400N/mm²以上、さらに好ましくは2500N/mm²以上、最も好ましくは2600N/mm²以上であり、好ましくは2900N/mm²以下、より好ましくは2800N/mm²以下、さらに好ましくは2750N/mm²以下、最も好ましくは2700N/mm²以下である。本発明では、例えば後述する特定の単量体成分で樹脂粒子を形成することにより、10%K値を前記範囲に制御することができる。

【0021】

前記樹脂粒子の10%K値は、公知の微小圧縮試験機を用いた圧縮試験にて測定することができる。例えば、公知の微小圧縮試験機（例えば、島津製作所製「MCT-W500」など）を用い、室温で粒子の中心方向へ荷重負荷速度0.441N/秒で荷重をかける圧縮試験において、粒子の直径が10%変位するまで粒子を変形させたときの圧縮荷重（N）と圧縮変位（mm）を測定し、下記式に基づき求めることができる。なお、上記測定は、室温で行うことが好ましく、より具体的には、25℃の恒温雰囲気中で行うことが好ましい。

【0022】

【数 1】

$$E = \frac{3 \times F}{2^{1/2} \times S^{3/2} \times R^{1/2}}$$

(ここで、E：圧縮弾性率 (N/mm²)、F：圧縮荷重 (N)、S：圧縮変位 (mm)、R：粒子の半径 (mm) である。)

【0023】

本発明における樹脂粒子の個数平均粒子径は 8 ~ 50 μm である。樹脂粒子の個数平均粒子径が前記範囲内であれば、例えばタッチパネル用、LED 用などに用いる半導体実装における電極や配線の電気接続に対して、好適に使用できる。タッチパネル用としては、例えばタッチパネル引き出し回路とフレキシブルプリント配線板 (FPC) との接続が例示される。樹脂粒子の個数平均粒子径は、好ましくは 8.0 μm 以上、より好ましくは 8.5 μm 以上、さらに好ましくは 9 μm 以上、さらに好ましくは 10 μm 以上であり、好ましくは 40 μm 以下、より好ましくは 30 μm 以下、さらに好ましくは 25 μm 以下である。

10

【0024】

前記樹脂粒子の粒子径の個数基準の変動係数 (CV 値) は、10.0% 以下であることが好ましく、より好ましくは 8.0% 以下、さらに好ましくは 5.0% 以下、一層好ましくは 4.0% 以下、特に好ましくは 3.0% 以下である。このように粒子径の変動係数が小さい樹脂粒子は、単に一次粒子径の大きさが揃っているだけでなく、一次粒子径の単一分散性が極めて高い。そのため、このような樹脂粒子を基材として用いることにより、粒子径が揃っており、かつ凝集が抑制された導電性微粒子が得られる。前記樹脂粒子の CV 値の下限は、通常 0.5% 以上である。

20

なお、本発明でいう樹脂粒子の個数平均粒子径や粒子径の変動係数は、コールターカウンター法により測定した値であり、測定方法については実施例において後述する。

【0025】

前記樹脂粒子 (基材) の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、球状、回転楕円体状、金平糖状、薄板状、針状、まゆ状等のいずれでも良いが、球状が好ましく、特に真球状が好ましい。

30

【0026】

本発明において樹脂粒子は、架橋性モノマーと非架橋性モノマーとを含む単量体成分から形成されることが好ましい。樹脂粒子は、通常、該単量体成分の重合反応および/または縮合反応により形成される。

樹脂粒子を構成する前記架橋性モノマーとしては、架橋可能なものであればよく、具体的には、ビニル基を少なくとも含むビニル系架橋性単量体、少なくともケイ素原子を含むとともに加水分解性基 (アルコキシ基 (アルコキシシリル基) 等の加水分解可能な基の他、ヒドロキシ基 (シラノール基) も含む) および/またはビニル基を含むシラン系架橋性単量体等が挙げられる。ビニル基を有する単量体を用いれば、ビニル基が重合した骨格 (ビニル重合体骨格ともいう) が形成され、かかる骨格が加圧接続時の優れた弾性変形に寄与する。一方、加水分解性基を有するシラン系単量体を用いれば、加水分解縮合反応により生じるシロキサン結合によりポリシロキサン骨格が形成され、かかる骨格が加圧接続時の被接続体に対する高い接触圧に寄与する。

40

【0027】

なお、本発明において「ビニル基」とは、炭素-炭素二重結合のみならず、(メタ)アクリロイル基、アシル基、イソプロペニル基、ビニルフェニル基、イソプロペニルフェニル基のような重合性炭素-炭素二重結合を有する置換基も含むものとする。また、本明細書において「(メタ)アクリロイル基」、「(メタ)アクリレート」や「(メタ)アクリル」は、「アクリロイル基及び/又はメタアクリロイル基」、「アクリレート及び/又はメタアクリレート」や「アクリル及び/又はメタアクリル」を各々示すものとする。

50

【0028】

前記ビニル系架橋性単量体としては、具体的には、1分子中に2個以上のビニル基を有する単量体（ビニル系単量体（1））、または、1分子中に1個のビニル基とビニル基以外の官能基（カルボキシ基、ヒドロキシ基等のプロトン性水素含有基、アルコキシ基等の末端官能基等）を有する単量体（ビニル系単量体（2））が挙げられる。ただし、ビニル系単量体（2）の場合、ビニル系架橋性単量体として架橋構造を形成させるには、当該ビニル系単量体（2）が有するカルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基等の反応（結合）相手となる基が他の単量体に存在することが必要となる。

【0029】

前記ビニル系架橋性単量体のうち前記ビニル系単量体（1）の例としては、例えば、アリル（メタ）アクリレート等のアリル（メタ）アクリレート類；エチレングリコールジ（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、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールジ（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、デカエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタデカエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタコンタヘクタエチレングリコールジ（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グリコールジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート類；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等のトリ（メタ）アクリレート類；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等のテトラ（メタ）アクリレート類；ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のヘキサ（メタ）アクリレート類；ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族炭化水素系架橋剤（好ましくはジビニルベンゼン等のスチレン系多官能モノマー）；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン酸等のヘテロ原子含有架橋剤；等が挙げられる。ビニル系単量体（1）は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0030】

前記ビニル系架橋性単量体のうち前記ビニル系単量体（2）の例としては、例えば、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート類、p-ヒドロキシスチレン等のヒドロキシ基含有スチレン類等のヒドロキシ基を有する単量体；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-プトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシ基含有（メタ）アクリレート類、p-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類等のアルコキシ基を有する単量体；等が挙げられる。ビニル系単量体（2）は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

前記シラン系架橋性単量体としては、具体的には、1分子中にビニル基を2個以上有する単量体（シラン系単量体（1））、1分子中に加水分解性基（アルコキシ基（アルコキシシリル基）等の加水分解可能な基の他、ヒドロキシ基（シラノール基）も含む）を3個以上有する単量体（シラン系単量体（2））、1分子中に加水分解性基（アルコキシ基（アルコキシシリル基）等の加水分解可能な基の他、ヒドロキシ基（シラノール基）も含む）およびビニル系架橋性単量体と結合可能な基（ビニル基、上記ビニル系単量体（2）が有するカルボキシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基等の反応（結合）相手となる基）を合わせて3個以上有する単量体（シラン系単量体（3））が挙げられる。これらのなかでは、シラン系単量体（3）が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

前記シラン系架橋性単量体のうち前記シラン系単量体(1)の例としては、例えば、ジメチルジビニルシラン、メチルトリビニルシラン、テトラビニルシラン等が挙げられる。シラン系単量体(1)は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 3 】

前記シラン系架橋性単量体のうち前記シラン系単量体(2)の例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等の4官能性シラン系単量体；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等の3官能性シラン系単量体等が挙げられる。シラン系単量体(2)は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。シラン系単量体(2)は単独または他のシラン系単量体との(部分)加水分解および/または縮合物の形態で用いることもできる。

10

【 0 0 3 4 】

前記シラン系架橋性単量体のうち前記シラン系単量体(3)の例としては、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシエトキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリロイル基を有するもの；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン等のビニル基を有するもの；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するもの；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基を有するもの；が挙げられる。シラン系単量体(3)は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。シラン系単量体(3)は単独または他のシラン系単量体との(部分)加水分解および/または縮合物の形態で用いることもできる。

20

【 0 0 3 5 】

樹脂粒子を構成する前記非架橋性モノマーは、前記架橋性モノマーのいずれかと結合可能なものであれば特に限定されないが、例えば、ビニル基を含有する非架橋性単量体、ケイ素含有基を含有する非架橋性単量体が含まれる。前記ビニル基を含有する非架橋性単量体としては、1分子中に1個のビニル基を有する単量体(ビニル系単量体(3))か、もしくは前記ビニル系単量体(2)が有するビニル基以外の官能基と反応する基を有する他の単量体が単量体成分に存在しない場合のビニル系単量体(2)が挙げられる。また前記ケイ素含有基を含有する非架橋性単量体は、より詳細には、1分子中に1個または2個の加水分解性基(アルコキシ基(アルコキシシリル基)等の加水分解可能な基の他、ヒドロキシ基(シラノール基)も含む)を有する一方、他の結合性基(ビニル基など)は有さない単量体(シラン系単量体(4))である。

30

【 0 0 3 6 】

前記ビニル系非架橋性単量体のうち前記ビニル系単量体(3)の例としては、例えば、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、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；シクロプロピル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、シクロウンデシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、4-t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート類；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ

40

50

）アクリレート、トリル（メタ）アクリレート、フェネチル（メタ）アクリレート等の芳香環含有（メタ）アクリレート類；スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン等のアルキルスチレン類、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン等のハロゲン基含有スチレン類等のスチレン系単官能モノマー；等が挙げられる。ビニル系単量体（3）は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0037】

前記シラン系非架橋性単量体（シラン系単量体（4））としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジアルキルシラン等の2官能性シラン系単量体；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のトリアルキルシラン等の1官能性シラン系単量体等が挙げられる。シラン系単量体（4）は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。シラン系単量体（4）は単独または他のシラン系単量体との（部分）加水分解および/または縮合物の形態で用いることもできる。

10

【0038】

本発明における樹脂粒子を形成する単量体成分は以上の様な架橋性モノマーおよび非架橋性モノマーから構成されるが、10%K値を100~3000N/mm²に制御するとともに、圧縮初期の回復率変化値（A-B値）が35%以上となる様に制御するためには、単量体成分中の全架橋性モノマーの含有率（本明細書では該含有率を「架橋度」と称することもある）が40質量%以下であることが好ましい。さらには、非架橋性モノマーとして特定非架橋性モノマーAを含むことが好ましい。

20

【0039】

前記架橋度は、より好ましくは35質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以下である。また前記架橋度は、樹脂粒子の耐溶剤性を良好にする観点から、1.0質量%以上が好ましく、より好ましくは2.0質量%以上、さらに好ましくは4.0質量%以上である。

【0040】

前記特定非架橋性モノマーAは、炭素数が3以上（好ましくは炭素数3~12、特に4~8）のシクロアルキル単位と（メタ）アクリル酸単位とから形成される（メタ）アクリレートであり、例えば、上述したビニル系単量体のうち、シクロアルキル（メタ）アクリレート類が挙げられる。

30

これらの中でも、樹脂粒子の特性（10%K値、圧縮初期の回復率変化値（A-B値））をより制御し易い点で、シクロプロピル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロオクチル（メタ）アクリレート、シクロウンデシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、4-*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等の炭素数3~12のシクロアルキル単位と（メタ）アクリル酸単位とから形成されるシクロアルキル（メタ）アクリレート類が好ましく、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロオクチル（メタ）アクリレート等の炭素数4~8のシクロアルキル単位と（メタ）アクリル酸単位とから形成されるシクロアルキル（メタ）アクリレート類がより好ましく、シクロヘキシル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

40

【0041】

前記特定非架橋性モノマーAの含有量は、特に制限されないが、全非架橋性モノマー中、30質量%以上が好ましく、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、最も好ましくは100質量%である。

【0042】

2. 導電性微粒子

本発明の導電性微粒子は、前記樹脂粒子（基材）の表面に少なくとも一層の導電性金属層が形成されている。導電性金属層を構成する金属としては特に限定されないが、例えば、金、銀、銅、白金、鉄、鉛、アルミニウム、クロム、パラジウム、ニッケル、ロジウム

50

、ルテニウム、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、スズ、コバルト、インジウム及びニッケル-リン、ニッケル-ホウ素等の金属や金属化合物、及び、これらの合金等が挙げられる。これらの中でも、金、ニッケル、パラジウム、銀、銅、錫が導電性に優れた導電性微粒子となることから好ましい。また、安価な点で、ニッケル、ニッケル合金(Ni-Au、Ni-Pd、Ni-Pd-Au、Ni-Ag、Ni-P、Ni-B、Ni-Zn、Ni-Sn、Ni-W、Ni-Co、Ni-Ti)；銅、銅合金(CuとFe、Co、Ni、Zn、Sn、In、Ga、Tl、Zr、W、Mo、Rh、Ru、Ir、Ag、Au、Bi、Al、Mn、Mg、P、Bからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素との合金、好ましくはAg、Ni、Sn、Znとの合金)；銀、銀合金(AgとFe、Co、Ni、Zn、Sn、In、Ga、Tl、Zr、W、Mo、Rh、Ru、Ir、Au、Bi、Al、Mn、Mg、P、Bからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素との合金、好ましくはAg-Ni、Ag-Sn、Ag-Zn)；錫、錫合金(たとえばSn-Ag、Sn-Cu、Sn-Cu-Ag、Sn-Zn、Sn-Sb、Sn-Bi-Ag、Sn-Bi-In、Sn-Au、Sn-Pb等)等が好ましい。中でもニッケル、ニッケル合金が好ましい。また、導電性金属層は、単層でもよいし複層であってもよく、複層の場合には、例えば、ニッケル-金、ニッケル-パラジウム、ニッケル-パラジウム-金、ニッケル-銀等の組合せが好ましく挙げられる。

10

【0043】

前記導電性金属層の厚さは、0.010 μ m以上が好ましく、より好ましくは0.030 μ m以上、さらに好ましくは0.050 μ m以上であり、0.30 μ m以下が好ましく、より好ましくは0.25 μ m以下、さらに好ましくは0.20 μ m以下、特に好ましくは、0.15 μ m以下である。導電性金属層の厚さが上記範囲内であれば、導電性微粒子を異方性導電材料として用いる際に、安定した電氣的接続が維持できる。導電性金属層の厚さは、例えば実施例で後述する方法で測定することができる。

20

【0044】

なお、前記導電性金属層は、樹脂粒子表面の少なくとも一部を被覆していればよいが、導電性金属層の表面には、実質的な割れや、導電性金属層が形成されていない面が存在しないことが好ましい。ここで、「実質的な割れや、導電性金属層が形成されていない面」とは、電子顕微鏡(倍率1000倍)を用いて任意の10000個の導電性微粒子の表面を観察したときに、導電性金属層の割れ、および、樹脂粒子表面の露出が、実質的に目視で観察されないことを意味する。

30

【0045】

本発明の導電性微粒子の個数平均粒子径は、8.0 μ m以上が好ましく、より好ましくは8.5 μ m以上、さらに好ましくは9.0 μ m以上、さらに好ましくは10.0 μ m以上、51.0 μ m以下が好ましく、より好ましくは41.0 μ m以下、さらに好ましくは31.0 μ m以下、さらに好ましくは26.0 μ m以下である。個数平均粒子径がこの範囲内であれば、例えばタッチパネル用、LED用などに用いる半導体実装における電極や配線の電気接続に対して、好適に使用できる。タッチパネル用としては、例えばタッチパネル引き出し回路とフレキシブルプリント配線板(FPC)との接続が例示される。

なお、導電性微粒子の個数平均粒子径としては、フロー式粒子像解析装置(シスメックス社製「FPIA(登録商標)-3000」)を用いて求めた、3000個の粒子の個数基準の平均粒子径を採用することが好ましい。

40

【0046】

本発明の導電性微粒子は、表面の少なくとも一部に絶縁性樹脂層を有することもできる。つまり、前記導電性金属層の表面にさらに絶縁性樹脂層を設けた態様であってもよい。このように表面の導電性金属層にさらに絶縁性樹脂層が積層されていると、高密度回路の形成時や端子接続時などに生じやすい横導通を防ぐことができる。

前記絶縁性樹脂層としては、導電性微粒子の粒子間における絶縁性が確保でき、一定の圧力及び/又は加熱により容易にその絶縁性樹脂層が崩壊あるいは剥離するものであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンなどのポリオレフィン類；ポリメチル(メタ)ア

50

クリレートなどの(メタ)アクリレート重合体および共重合体;ポリスチレン;等の熱可塑性樹脂やその架橋物;エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂(メラミン樹脂等)等の熱硬化性樹脂;ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂およびこれらの混合物;等が挙げられる。但し、基材粒子(樹脂粒子)に比べて絶縁性樹脂層が余りにも硬過ぎる場合には、絶縁性樹脂層の破壊よりも先に基材粒子自体が破壊してしまうおそれがある。したがって、絶縁性樹脂層には、未架橋または比較的架橋度の低い樹脂を用いることが好ましい。

【0047】

前記絶縁性樹脂層は、単層であっても、複数の層からなるものであってもよい。例えば、単一又は複数の皮膜状の層が形成されていてもよいし、絶縁性を有する粒状、球状、塊状、鱗片状その他の形状の粒子を導電性金属層の表面に付着させた層であってもよいし、さらには、導電性金属層の表面を化学修飾することにより形成された層であってもよく、または、これらが組み合わされたものであってもよい。絶縁性樹脂層の厚さは0.01~1.0 μmが好ましく、より好ましくは0.02 μm以上0.5 μm以下、さらに好ましくは0.03 μm以上0.4 μm以下である。絶縁性樹脂層の厚さが前記範囲内であれば、導電性粒子による導通特性を良好に維持しつつ、粒子間の電気絶縁性が良好となる。

10

【0048】

本発明の導電性微粒子は、その表面が平滑であっても凹凸状であっても良いが、バインダー樹脂を効果的に排除して電極との接続を行える点で複数の突起を有することが好ましい。突起を有することで、本発明の導電性微粒子を電極間の接続に用いた際に、初期抵抗値の低い接続が得られ易く、また接続信頼性を一層高めることができる。

20

【0049】

本発明の導電性微粒子の表面に突起を形成させる方法としては、(1)基材粒子合成における重合工程において、高分子の相分離現象を利用して表面に突起の形成された基材粒子を得た後、無電解メッキにより導電性金属層を形成させる方法;(2)基材粒子表面に、金属粒子、金属酸化物粒子等の無機粒子或いは有機重合体からなる有機粒子を付着させた後、無電解メッキにより導電性金属層を形成させる方法;(3)基材粒子表面に無電解メッキを行った後、金属粒子、金属酸化物粒子等の無機粒子或いは有機重合体からなる有機粒子を付着させ、さらに無電解メッキを行う方法;(4)無電解メッキ反応時におけるメッキ浴の自己分解を利用して、基材粒子表面に突起の核となる金属を析出させ、さらに無電解メッキを行うことにより、突起部を含む導電性金属層が連続皮膜となった導電性金属層を形成する方法;等が挙げられる。

30

【0050】

前記突起の高さは20 nm~1000 nmであることが好ましく、より好ましくは30 nm~800 nm、さらに好ましくは40 nm~600 nm、特に好ましくは50 nm~500 nmである。突起の高さが前記範囲であると、接続信頼性が一層向上する。なお、突起の高さは、任意の導電性微粒子10個を電子顕微鏡で観察して求める。具体的には、観察される導電性微粒子の周縁部の突起について、その突起高さを測定し、その測定値を算術平均することにより求められる。

前記突起の数は特に限定されないが、高い接続信頼性を確保する点から導電性微粒子の表面を電子顕微鏡で観察したときの任意の導電性微粒子1個の正投影面において、少なくとも1個以上の突起を有することが好ましく、より好ましくは5個以上、さらに好ましくは10個以上である。

40

【0051】

3. 製造方法

まず基材とする前記樹脂粒子の製造方法について説明する。

樹脂粒子の製造方法としては、上述の単量体成分を重合するものであれば、特に制限はなく、乳化重合、懸濁重合、分散重合、シード重合、ゾルゲルシード重合法等の従来公知の方法を採用できる。樹脂粒子の粒子径の制御が容易であり粒度分布の小さい樹脂粒子が得られやすいという点では、例えば、シード重合法により樹脂粒子を合成した後、分級す

50

る方法等が好ましく採用される。

【0052】

前記シード重合法は、単量体成分の一部（シード粒子形成モノマー）からシード粒子を調製するシード粒子調製工程、シード粒子に単量体成分の残部（吸収モノマー）を吸収させる吸収工程、シード粒子に吸収させた単量体成分を重合反応させる重合工程を経て樹脂粒子を得る方法である。各工程における手法や条件等は、公知のシード重合法の手法を適宜採用すればよく特に制限されないが、例えば以下の手法等が好ましく採用される。

【0053】

前記シード粒子調製工程において、ビニル系架橋性単量体またはビニル系非架橋性単量体をシード形成モノマーとして用いる場合には、ソープフリー乳化重合、分散重合等の方法で前記モノマーを重合させることにより、シード粒子を調製すればよい。この場合、シード形成モノマーとしてスチレン等のスチレン系単官能モノマーを用いることが好ましい。また、加水分解性基を有するシラン系架橋性単量体またはシラン系非架橋性単量体をシード形成モノマーとして用いる場合には、水を含む溶媒（例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、（シクロ）パラフィン類、芳香族炭化水素類等の有機溶剤と水との混合溶媒）中で加水分解して前記モノマーを縮重合させることにより、シード粒子（ポリシロキサン粒子）を調製すればよい。加水分解し、縮重合させるにあたっては、触媒として、アンモニア、尿素、エタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等の塩基性触媒を好ましく用いることができ、さらに必要に応じて、アニオン性、カチオン性、非イオン性の界面活性剤や、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の高分子分散剤を併用することができる。

【0054】

前記吸収工程においてシード粒子に単量体成分の残部（吸収モノマー）を吸収させる方法としては、特に制限はなく、例えば、予めシード粒子を溶媒中に分散させたシード粒子分散液に吸収モノマーを加えてもよいし、吸収モノマーを含む溶媒中にシード粒子を加えてもよいが、特に、前者の手法において、重合または加水分解、縮合により得られた反応液をそのままシード粒子分散液とすることが、工程の簡略化、生産性の観点から好ましい。吸収モノマーは、それ単独で添加してもよいし、溶媒に溶解させた溶液として添加してもよいが、シード粒子に効率よく吸収させるうえでは、乳化剤を用いて予め水又は水性媒体（例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類等の水溶性有機溶剤またはこれらと水との混合溶媒）に乳化、分散させて乳化液としておき添加することが好ましい。

【0055】

前記吸収モノマーを乳化剤で乳化分散させる際には、乳化剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン性界面活性剤が、シード粒子が吸収モノマーを吸収した後のシード粒子の分散状態を安定化させることもできる点で好ましく用いられる。また、乳化分散の際に用いる水又は水性媒体の量は、通常、吸収モノマーの質量に対して0.3倍以上10倍以下である。

【0056】

吸収工程において、吸収モノマーがシード粒子に吸収されたかどうかの判断については、例えば、吸収モノマーを加える前及び吸収段階終了後に、顕微鏡により粒子を観察し、吸収モノマーの吸収により粒子径が大きくなっていることを確認することで容易に判断できる。なお、本発明における樹脂粒子を得るためには、下記式で示される吸収倍率は、特に限定されるものではないが、1.0倍以上、50倍以下であることが好ましい。

吸収倍率 = (吸収させる吸収モノマーの総質量) / (シード粒子の質量)

【0057】

前記重合工程において採用する重合方法は、特に限定されず、例えば、ラジカル重合開始剤（例えば、過酸化物系開始剤、アゾ系開始剤等）を用いる方法など公知の方法を用い

10

20

30

40

50

ることができる。ラジカル重合を行う際の反応温度は40以上が好ましく、より好ましくは50以上であり、100以下が好ましく、より好ましくは80以下である。反応温度が低すぎると、重合度が十分に上がらず得られる粒子の機械的特性が不十分となる傾向があり、一方、反応温度が高すぎると、重合中に粒子間の凝集が起こりやすくなる傾向がある。なお、ラジカル重合を行う際の反応時間は、用いる重合開始剤の種類に応じて適宜変更すればよいが、通常、5分以上が好ましく、より好ましくは10分以上であり、600分以下が好ましく、より好ましくは300分以下である。反応時間が短すぎると、重合度が十分に上がらない場合があり、反応時間が長すぎると、粒子間で凝集が起こり易くなる傾向がある。

【0058】

上記のようにして合成した樹脂粒子は、所定の粒子径となるように分級に供することが好ましい。分級方法は特に限定されず、例えば、電成ふるい等によるふるい分け；メンブランフィルター、プリーツフィルター、セラミック膜フィルター等のフィルターを使用した濾過；質量差及び流体抵抗差の相互作用によって分級する公知の装置（粒子の落下速度等の重力差が原理である重力分級機、自由渦又は半自由渦による遠心力と空気抗力の釣り合いを原理とする（半）自由渦遠心分級、回転する分級羽根（ローター）によってつくられる回転流によって生じる遠心力と空気による抗力の釣り合いを原理とする回転羽根付き遠心分級）を用いた分級；等が挙げられる。これらの中でも、分級精度と生産性の観点から電成ふるいを用いた分級が好ましい。

合成後、必要に応じて分級された樹脂粒子は、通常、乾燥され、場合によっては焼成に付される。乾燥温度は特に限定されないが、通常50～250の範囲である。

【0059】

次に、以上のようにして得られた樹脂粒子（基材）に導電性金属層を形成し、必要に応じてさらに絶縁性樹脂層を形成することにより、導電性微粒子が得られる。

導電性金属層の形成方法および絶縁性樹脂層の形成方法は特に限定されないが、例えば導電性金属層は、基材表面に無電解メッキ法、電解メッキ法等によってメッキを施す方法；基材表面に真空蒸着、イオンプレーティング、イオンスパッタリング等の物理的蒸着方法により導電性金属層を形成する方法；等により形成できる。これらの中でも特に無電解メッキ法が、大掛かりな装置を必要とせず容易に導電性金属層を形成できる点で好ましい。

【0060】

4. 異方性導電材料

本発明の異方性導電材料は、上記本発明の導電性微粒子がバインダー樹脂に分散してなるものである。かかる異方性導電材料は、低圧での加圧接続に供した際にも、接続信頼性を損なうことなく初期抵抗を十分に下げることができる。

異方性導電材料の形態は特に限定されず、例えば、異方性導電フィルム、異方性導電ペースト、異方性導電接着剤、異方性導電インクなど様々な形態が挙げられる。これらの異方性導電材料を相対向する基板同士や電極端子間に設けることにより、良好な電氣的接続が可能になる。なお、本発明の導電性微粒子を用いた異方性導電材料には、液晶表示素子用導通材料（導通スペーサーおよびその組成物）も含まれる。異方性導電材料の好適な用途としてはタッチパネルの入力用、LED用などが挙げられ、特にタッチパネルの実装用に好適に用いられる。

【0061】

前記バインダー樹脂としては、絶縁性の樹脂であれば特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体などの熱可塑性樹脂；グリシジル基を有するモノマーやオリゴマーおよびイソシアネートなどの硬化剤との反応により硬化する硬化性樹脂組成物；光や熱により硬化する硬化性樹脂組成物；等が挙げられる。

なお、本発明の異方性導電材料は、前記バインダー樹脂中に本発明の導電性微粒子を分散させ、所望の形態とすることで得られるが、例えば、バインダー樹脂と導電性微粒子と

10

20

30

40

50

を別々に使用し、接続しようとする基材間や電極端子間に導電性微粒子をバインダー樹脂とともに存在させることによって接続してもかまわない。

【0062】

本発明の異方性導電材料において、導電性微粒子の含有量は、用途に応じて適宜決定すればよいが、例えば、異方性導電材料の全量に対して1体積%以上が好ましく、より好ましくは2体積%以上、さらに好ましくは5体積%以上であり、50体積%以下が好ましく、より好ましくは30体積%以下、さらに好ましくは20体積%以下である。導電性微粒子の含有量が少なすぎると、十分な電氣的導通が得られ難い場合があり、一方、導電性微粒子の含有量が多すぎると、導電性微粒子同士が接触してしまい、異方性導電材料としての機能が発揮され難い場合がある。

10

【0063】

本発明の異方性導電材料におけるフィルム膜厚、ペーストや接着剤の塗工膜厚、印刷膜厚等については、使用する本発明の導電性微粒子の粒子径と、接続すべき電極の仕様とを考慮し、接続すべき電極間に導電性微粒子が狭持され、且つ接続すべき電極が形成された接合基板同士の空隙がバインダー樹脂層により十分に満たされるように、適宜設定することが好ましい。

【実施例】

【0064】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。なお、以下においては、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味する。

20

【0065】

1. 物性測定方法

各種物性の測定は以下の方法で行った。

<シード粒子および樹脂粒子の個数平均粒子径・変動係数(CV値)>

樹脂粒子の場合には、樹脂粒子0.1部に、乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩(第一工業製薬株式会社製「ハイテノール(登録商標)N-08」)の1%水溶液20部を加え、超音波で10分間分散させた分散液を測定試料とした。シード粒子の場合には、加水分解、縮合反応で得られた分散液をポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩(第一工業製薬株式会社製「ハイテノール(登録商標)N-08」)の1%水溶液により希釈したものを測定試料とした。これら測定試料を用い、粒度分布測定装置(ベックマンコールター社製「コールターマルチサイザーIII型」)により30000個の粒子の粒子径(μm)を測定し、個数平均粒子径を求めた。また樹脂粒子については、個数平均粒子径とともに個数基準での粒子径の標準偏差をも求め、下記式に従って粒子径の変動係数(CV値)を算出した。

30

粒子の変動係数(%) = 100 × (粒子径の標準偏差 / 個数平均粒子径)

【0066】

<導電性金属層の膜厚>

40

フロー式粒子像解析装置(シスメックス社製「FPIA(登録商標)-3000」)を用いて、基材粒子(樹脂粒子)3000個の個数平均粒子径X(μm)および導電性微粒子3000個の個数平均粒子径Y(μm)を測定した。なお、測定は、粒子0.25部に、乳化剤であるポリオキシエチレンオレイルエーテル(花王株式会社製「エマルゲン(登録商標)430」)の1.4%水溶液17.5部を加え、超音波で10分間分散させた後に行った。そして、下記式に従って導電性金属層の膜厚を算出した。

導電性金属層膜厚(μm) = (Y - X) / 2

【0067】

<樹脂粒子の10%K値、10%圧縮荷重値、20%圧縮荷重値および60%圧縮荷重値>

50

微小圧縮試験機（島津製作所社製「MCT-W500」）を用いて、室温（25）において、試料台（材質：SKS材平板）上に散布した粒子1個について、直径50μmの円形平板圧子（材質：ダイヤモンド）を用いて、「軟質表面検出」モードで、粒子の中心方向へ一定の負荷速度（0.441N/秒（0.045kgf/秒））で荷重をかけ、圧縮変位が粒子径の10%になったときの荷重値（10%圧縮荷重値）（mN）とそのときの変位量（μm）を測定した。他方、同様にして、圧縮変位が粒子径の20%または60%になったときの荷重値（各圧縮率の時の圧縮荷重値）（mN）も測定した。なお、測定は各試料について、異なる10個の粒子に対して行い、平均した値を測定値とした。10%K値は、得られた10%圧縮荷重値（mN）を圧縮荷重（N）に換算し、そのとき得られた変位量（μm）を圧縮変位（mm）に換算し、樹脂粒子の平均粒子径（μm）から粒子の半径（mm）を算出し、これらを用いて下記式に基づき算出した。なお上記測定は、25の恒温雰囲気下で行った。

【0068】

【数2】

$$E = \frac{3 \times F}{2^{1/2} \times S^{3/2} \times R^{1/2}}$$

（ここで、E：圧縮弾性率（N/mm²）、F：圧縮荷重（N）、S：圧縮変位（mm）、R：粒子の半径（mm）である。）

【0069】

<樹脂粒子の回復率（10%圧縮時、20%圧縮時、60%圧縮時）>

微小圧縮試験機（島津製作所社製「MCT-W500」）を用いて、室温（25）において、試料台（材質：SKS材平板）上に散布した粒子1個について、直径50μmの円形平板圧子（材質：ダイヤモンド）を用い、「軟質表面検出」モードで、粒子の中心方向へ一定の負荷速度（0.441N/秒（0.045kgf/秒））で上記で求めた10%圧縮荷重値、20%圧縮荷重値または60%圧縮荷重値が最大荷重となる様に圧縮し、そのときの変位量（μm）を測定し、これを最大変位量L1とした。次いで、一定の除荷速度（0.441N/秒（0.045kgf/秒））で最小荷重（0.049mN）まで荷重を減らしていったときの最大荷重から最小荷重までの間の変位量（μm）を測定し、これを回復変位量L2とした。回復率は、最大変位量L1および回復変位量L2から下記式に基づき算出した。算出された値がマイナスの値になることがあるが、そのような場合には「0.0」とみなすこととした。なお、測定は各試料について、異なる10個の粒子に対して行い、平均した値を測定値とした。また、10%圧縮時、20%圧縮時、60%圧縮時の回復率は圧縮率ごとに行い、圧縮試験に供する粒子には全て未試験の粒子を用いた。上記測定は25の恒温雰囲気下で行った。

$$\text{回復率}(\%) = (L2 / L1) \times 100$$

【0070】

2. 導電性微粒子の製造

2-1. 基材（樹脂粒子）の作製

（製造例1）

冷却管、温度計、滴下口を備えた四つ口フラスコに、イオン交換水1003.1部と、25%アンモニア水15.4部を入れ、攪拌下、滴下口から、単量体成分（シード形成モノマー）として3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（以下「MPTMS」と称することもある）100.0部、及びメタノール173.9部を添加し、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの加水分解、縮合反応を行って、メタクリロイル基を有する重合性ポリシロキサン粒子（シード粒子）の分散液を調製した。このポリシロキサン粒子の個数基準の平均粒子径は4.30μmであった。

【0071】

次いで、乳化剤としてポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸エステルア

10

20

30

40

50

ンモニウム塩（第一工業製薬社製「ハイテノール（登録商標）NF-08」）の20%水溶液12.5部をイオン交換水500部に溶解した溶液に、単量体成分（吸収モノマー）としてシクロヘキシルメタクリレート（以下「CHMA」と称することもある）800.0部と1,6-ヘキサジオールジメタクリレート（以下「1.6HX」と称することもある）200.0部と、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社製「V-65」）12.0部とを溶解した溶液を加え、乳化分散させて単量体成分（吸収モノマー）の乳化液を調製した。乳化分散の開始から2時間後、得られた乳化液を、ポリシロキサン粒子（シード粒子）の分散液中に添加して、さらに攪拌を行った。乳化液の添加から1時間後、混合液をサンプリングして顕微鏡で観察を行ったところ、ポリシロキサン粒子が吸収モノマーを吸収して肥大化していることが確認された。

10

【0072】

次いで、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩（第一工業製薬社製「ハイテノール（登録商標）NF-08」）の20%水溶液25.0部を加え、窒素雰囲気下で反応液を65℃まで昇温させて、65℃で2時間保持し、単量体成分のラジカル重合を行った。ラジカル重合後の乳濁液を固液分離し、得られたケーキをイオン交換水、メタノールで洗浄した後、窒素雰囲気下80℃で4時間乾燥し、樹脂粒子（1）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表3に示すとおりであった。

【0073】

（比較製造例1）

吸収モノマーの種類と使用量をジビニルベンゼン（新日鐵化学社製「DVB960」：ジビニルベンゼン96%、ビニル系非架橋性単量体（エチルビニルベンゼン等）4%含有品）（以下「DVB」と称することもある）500.0部に変更し、窒素雰囲気下80℃で4時間乾燥する代わりに窒素雰囲気下280℃で焼成したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（c1）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表1に示すとおりであった。

20

【0074】

（比較製造例2）

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が4.94μmのシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量をジビニルベンゼン（新日鐵化学社製「DVB960」：ジビニルベンゼン96%、ビニル系非架橋性単量体（エチルビニルベンゼン等）4%含有品；DVB）375.0部とスチレン（以下「St」と称することもある）125.0部に変更するとともに、窒素雰囲気下80℃で4時間乾燥する代わりに窒素雰囲気下280℃で焼成したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（c2）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表1に示すとおりであった。

30

【0075】

（比較製造例3）

吸収モノマーの種類と使用量をジビニルベンゼン（新日鐵化学社製「DVB960」：ジビニルベンゼン96%、ビニル系非架橋性単量体（エチルビニルベンゼン等）4%含有品；DVB）250.0部とスチレン（St）250.0部に変更するとともに、窒素雰囲気下80℃で4時間乾燥する代わりに窒素雰囲気下280℃で焼成したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（c3）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表1に示すとおりであった。

40

【0076】

（製造例2）

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が3.24μmのシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量をシクロヘキシルメタクリレート（CHMA）2000.0部に変更するとともに、窒素雰囲気下80℃で4時間乾燥する代わりに窒素雰囲気下40℃で12時間乾燥したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（2）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表3に示すとおりであった。

50

【 0 0 7 7 】

(比較製造例 4)

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が 3.24 μm のシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量をメチルメタクリレート（以下「MMA」と称することもある）2000.0部に変更したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（c4）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表2に示すとおりであった。

【 0 0 7 8 】

(比較製造例 5)

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が 4.57 μm のシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量をメチルメタクリレート（MMA）750.0部に変更したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（c5）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表2に示すとおりであった。

10

【 0 0 7 9 】

(比較製造例 6)

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が 3.24 μm のシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量を t - ブチルメタクリレート（以下「tBMA」と称することもある）2000.0部に変更するとともに、窒素雰囲気下 80 で4時間乾燥する代わりに窒素雰囲気下 40 で12時間乾燥したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（c6）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表2に示すとおりであった。

20

【 0 0 8 0 】

(比較製造例 7)

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が 4.95 μm のシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量をスチレン（St）600.0部に変更したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（c7）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表2に示すとおりであった。

【 0 0 8 1 】

(比較製造例 8)

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が 4.76 μm のシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量をエチルメタクリレート（以下「EMA」と称することもある）2000.0部に変更するとともに、窒素雰囲気下 80 で4時間乾燥する代わりに窒素雰囲気下 40 で12時間乾燥したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（c8）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表2に示すとおりであった。

30

【 0 0 8 2 】

(比較製造例 9)

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が 4.41 μm のシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量をスチレン（St）1000.0部に変更したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（c9）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表2に示すとおりであった。

40

【 0 0 8 3 】

(比較製造例 10)

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が 4.76 μm のシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量を n - ブチルメタクリレート（以下「nBMA」と称することもある）900.0部と1,6 - ヘキサンジオールジメタクリレート（1.6HX）100.0部に変更するとともに、窒素雰囲気下 80 で4時間乾燥する代わりに窒素雰囲気下 40 で12時間乾燥したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（c10）を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表2に示すとおりであった。

50

【0084】

(比較製造例11)

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が4.76 μ mのシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量をn-ブチルメタクリレート(nBMA)900.0部と1,9-ノナンジオールジアクリレート(以下「1.9NDA」と称することもある)100.0部に変更するとともに、窒素雰囲気下80で4時間乾燥する代わりに窒素雰囲気下40で12時間乾燥したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子(c11)を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表2に示すとおりであった。

【0085】

(比較製造例12)

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が4.76 μ mのシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量をn-ブチルメタクリレート(nBMA)900.0部と1,6-ヘキサジオールジアクリレート(以下「1.6HXA」と称することもある)100.0部に変更するとともに、窒素雰囲気下80で4時間乾燥する代わりに窒素雰囲気下40で12時間乾燥したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子(c12)を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表2に示すとおりであった。

【0086】

(製造例3)

イオン交換水、メタノール、アンモニア水の量を適宜変更し、個数基準の平均粒子径が5.38 μ mのシード粒子を作製した後、吸収モノマーの種類と使用量をシクロヘキシルメタクリレート(CHMA)500.0部とメチルメタクリレート(MMA)500.0部に変更するとともに、窒素雰囲気下80で4時間乾燥する代わりに窒素雰囲気下40で12時間乾燥したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子(3)を得た。得られた樹脂粒子の各物性は表3に示すとおりであった。

【0087】

2-2.導電性微粒子の作製(導電性金属層の形成)

(実施例1)

樹脂粒子(1)を基材とし、該基材に水酸化ナトリウムによるエッチング処理を施した後、二塩化スズ溶液に接触させることによりセンシタイジングし、次いで二塩化パラジウム溶液に浸漬させることによりアクチベーションする方法(センシタイジング-アクチベーション法)によって、パラジウム核を形成させた。次に、パラジウム核を形成させた樹脂粒子2部をイオン交換水400部に添加し、超音波分散処理を行った後、得られた樹脂粒子懸濁液を70の温浴で加温した。このように懸濁液を加温した状態で、別途70に加温した無電解メッキ液(日本カニゼン(株)製「シューマー(登録商標)S680」)300部を加えることにより、無電解ニッケルメッキ反応を生じさせた。水素ガスの発生が終了したことを確認した後、固液分離を行い、イオン交換水、メタノールの順で洗浄し、100で2時間真空乾燥して、ニッケルメッキを施した粒子を得た。次いで、得られたニッケルメッキ粒子を、シアン化金カリウムを含有する置換金メッキ液に加え、ニッケル層表面にさらに金メッキを施すことにより、導電性微粒子を得た。得られた導電性微粒子における導電性金属層の膜厚は0.12 μ mであった。

【0088】

(実施例2、3、比較例1~12)

基材として表1~3に示す樹脂粒子を用いたこと以外は、実施例1と同様にして導電性微粒子を作製した。得られた導電性微粒子における導電性金属層の膜厚はいずれの例でも0.12 μ mであった。

【0089】

3.異方性導電材料の作製と評価

実施例および比較例で得られた導電性微粒子を用い、下記の方法で異方性導電材料(異

10

20

30

40

50

方性導電ペースト)を作製し、圧痕形成の有無および初期抵抗値を下記の方法で評価した。評価結果は表1に示す。

すなわち、自転公転式攪拌機を用いて、導電性微粒子2.0部に、バインダー樹脂としてエポキシ樹脂(三井化学社製「ストラクトボンド(登録商標)XN-5A」)100部を添加して10分間攪拌して分散させ、導電性ペーストを得た。

得られた異方性導電ペーストを、100 μ mピッチにITO電極が配線されたガラス基板と100 μ mピッチにアルミパターンを形成したガラス基板との間に挟みこみ、4MPa、150の圧着条件で熱圧着するとともに、バインダー樹脂を硬化させることによって接続構造体を得た。

【0090】

そして、得られた接続構造体において、アルミ電極が配線されたガラス基板側の電極表面を金属顕微鏡(倍率:1000倍)で観察し、圧痕の有無を評価した。圧痕が確認されたものを、圧痕が確認されなかったものを \times と評価した。

【0091】

また、圧痕が確認された接続構造体の電極間の初期抵抗値を測定し、初期抵抗値が5以下の場合を「 \square 」、5を超える場合を「 \times 」と評価した。

【0092】

【表 1】

No.	単量体成分組成 (質量部)	架橋度 (%)	粒子径 (μm)	CV値 (%)	10%K値 (N/mm^2)	回復率(%)			A-B	B-C	評価	
						10%圧縮時 A	20%圧縮時 B	60%圧縮時 C			圧痕	初期 抵抗
比較例1	MPTMS/DVB=10/50	96.7	9.0	2.2	4964	91.0	93.7	破壊	-2.7	-	○	×
比較例2	MPTMS/DVB/St=10/37.5/12.5	76.7	10.0	2.9	3936	86.9	87.2	破壊	-0.3	-	○	×
比較例3	MPTMS/DVB/SE=10/25/25	56.7	9.0	2.9	3433	68.1	64.7	破壊	3.4	-	○	×

10

20

30

40

【0093】

表1の比較例1～3は、樹脂粒子自体の10%K値を大きくすることで(すなわち樹脂

50

粒子自体を硬くすることで)、電極表面に圧痕を形成する様にした例である。しかし、樹脂粒子自体を硬くしてしまうと、たとえ圧痕を形成しても初期抵抗を低くすることができない。

【 0 0 9 4 】

【表 2】

	樹脂粒子											評価
	No.	単量体成分組成 (質量部)	架橋度 (%)	粒子径 (μm)	CV値 (%)	10%K値 (N/mm^2)	回復率(%)			A-B	B-C	
							10%圧縮時 A	20%圧縮時 B	60%圧縮時 C			
比較例4	(c4)	MPTMS/MMA=10/200	4.8	11.6	3.7	2893	42.1	8.5	7.1	33.6	-1.4	X
比較例5	(c5)	MPTMS/MMA=10/75	11.8	10.1	3.3	2881	36.9	9.2	8.7	27.7	-0.5	X
比較例6	(c6)	MPTMS/tBMA=10/200	4.8	9.1	3.3	2802	34.4	0.0	2.4	34.4	2.4	X
比較例7	(c7)	MPTMS/St=10/60	14.3	10.0	2.6	2668	33.4	9.4	5.2	24.0	-4.2	X
比較例8	(c8)	MPTMS/EMA=10/200	4.8	12.4	3.9	1793	32.0	5.1	5.3	26.9	0.2	X
比較例9	(c9)	MPTMS/St=10/100	9.1	9.9	2.6	2571	28.8	0.0	3.4	28.8	3.4	X
比較例10	(c10)	MPTMS/nBMA/1.6HX=10/90/10	18.2	10.7	3.2	1119	14.8	0.0	14.2	14.8	14.2	X
比較例11	(c11)	MPTMS/nBMA/1.9NDA=10/90/10	18.2	11.6	3.5	785	3.1	0.0	14.2	3.1	14.2	X
比較例12	(c12)	MPTMS/nBMA/1.6HXA=10/90/10	18.2	10.7	2.6	816	1.2	0.0	14.9	1.2	14.9	X

【0095】

表2の比較例4～12は、いずれも樹脂粒子自体の10%K値を小さくした例である。

10

20

30

40

50

樹脂粒子を軟らかくした比較例 4 ~ 12 では、電極表面に圧痕が形成できなかった。

【 0 0 9 6 】

【 表 3 】

No.	単量体成分組成 (質量部)	架橋度 (%)	粒子径 (μm)	CV値 (%)	10%K値 (N/mm^2)	回復率 (%)			A-B	B-C	評価	
						10%圧縮時 A	20%圧縮時 B	60%圧縮時 C			圧痕	初期 抵抗
実施例1	MPTMS/CHMA/1.6HX=10/80/20	27.3	10.4	3.2	2606	45.9	9.3	13.4	36.6	4.1	○	○
実施例2	MPTMS/CHMA=10/200	4.8	9.4	3.4	2640	43.5	3.1	2.0	40.4	-1.1	○	○
実施例3	MPTMS/CHMA/MMA=10/50/50	9.1	13.2	2.9	2199	44.8	9.6	7.6	35.2	-2.0	○	○

10

20

30

40

【 0 0 9 7 】

表 3 の実施例 1 ~ 3 は、いずれも樹脂粒子自体の 10 % K 値を小さくしながらも、圧縮開始初期の回復率変化 (A - B 値) を大きくした例である。この様な樹脂粒子だと、圧縮

50

初期の回復率を大きくできるために電極表面に圧痕を形成できる。そしてさらに圧縮を進めた時の回復率は小さくできかつ樹脂粒子自体が軟質であるため、低圧でも樹脂粒子の変形量を確保して接続面積を広げることができる。その結果、実際に低圧接続時の初期抵抗を測定してみると、該初期抵抗を小さくすることができていた。

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明の導電性微粒子は、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電フィルム、異方性導電接着剤、異方性導電インク等の異方性導電材料に好適に用いられる。特に、本発明の導電性微粒子は、例えばタッチパネル実装用の異方性導電ペースト、異方性導電フィルムなどに有用である。

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 5 K 3/32 (2006.01)	H 0 5 K	3/32				B
H 0 1 B 1/22 (2006.01)	H 0 1 B	1/22				A
H 0 1 B 5/16 (2006.01)	H 0 1 B	5/16				

(72)発明者 大久保 洋平

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4J040 EC001 JB02 JB10 KA03 KA32 LA03 LA06 MA02 MA05 MB05
 NA19
 4K018 BC22 KA33
 5E319 AA03 AC01 AC04 BB16 CC12 GG01 GG20
 5G301 DA03 DA04 DA05 DA06 DA07 DA10 DA11 DA12 DA29 DA45
 DA55 DA57 DD01 DD02 DD03 DE01
 5G307 AA02 HA02 HB03 HC01