

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6397552号
(P6397552)

(45) 発行日 平成30年9月26日(2018.9.26)

(24) 登録日 平成30年9月7日(2018.9.7)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 B	5/00	(2006.01)	HO 1 B	5/00	C
HO 1 B	1/00	(2006.01)	HO 1 B	1/00	C
HO 1 B	1/22	(2006.01)	HO 1 B	1/22	A
HO 1 R	11/01	(2006.01)	HO 1 R	11/01	5 O 1 E

請求項の数 6 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-190076 (P2017-190076)	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成29年9月29日 (2017.9.29)		株式会社日本触媒
(62) 分割の表示	特願2013-67564 (P2013-67564) の分割		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
原出願日	平成25年3月27日 (2013.3.27)	(74) 代理人	100075409
(65) 公開番号	特開2018-6355 (P2018-6355A)		弁理士 植木 久一
(43) 公開日	平成30年1月11日 (2018.1.11)	(74) 代理人	100129757
審査請求日	平成29年9月29日 (2017.9.29)		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
		(74) 代理人	100136777
			弁理士 山田 純子

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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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を有する導電性微粒子であって、前記樹脂粒子が、個数平均粒子径が7～30 μmであり、コアと、該コアを被覆するシェルとから構成されるコアシェル粒子であり、前記シェルは、シェルを構成する単量体成分の総量100質量%中のスチレン系単量体成分の含有率が50質量%以上、架橋性単量体成分の含有率が5～95質量%であり、前記コアは、コアを構成する単量体成分の総量100質量%中の(メタ)アクリル系単量体成分の含有率が50質量%以上、架橋性単量体成分の含有率が2～30質量%であることを特徴とする導電性微粒子。

【請求項2】

前記シェルの厚みが、0.1～2.5 μmである請求項1に記載の導電性微粒子。

【請求項3】

前記導電性金属層の厚みは0.30 μm以下である請求項1または2に記載の導電性微粒子。

【請求項4】

導電性金属層が、リンを7～15質量%含むNi-P合金からなるニッケル層を含むものである請求項1～3のいずれかに記載の導電性微粒子。

【請求項5】

導電性金属層の最外層がニッケル層である請求項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を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】

本発明は、軟質性に優れながら流動性に優れる重合体微粒子、該重合体微粒子を基材として含む導電性微粒子および異方性導電材料に関する。

【背景技術】

10

【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。

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、樹脂粒子を基材とし該基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。用途に応じて種々の硬度特性の導電性微粒子が要求されるが、近年、接続安定性に優れた異方性導電材料とするために、電極等の被接続媒体との接触面積を大きく確保し易い観点から、低圧縮強度で変形し易い柔軟性に優れる導電性微粒子が求められてきた。

20

【0003】

このような導電性微粒子を得るための有効な手段として、導電性微粒子の基材粒子を軟質性の高い樹脂粒子で構成する方法が提案されている（特許文献 1）。また、軟質な樹脂粒子を基材とする導電性微粒子は接触面積を大きくできる点において優れるものの、復元力を付与したり導電膜との密着性等を改善する目的から、軟質なコアの表面を異質なシェルで被覆した粒子を基材とする導電性微粒子が提案されている（特許文献 2、特許文献 3）。

【0004】

特許文献 2 に提案の導電性微粒子は柔軟性を有しながら復元率を高めることを目的としており、アクリル系樹脂からなる核と該核よりも硬質なアクリル系樹脂からなるシェルで構成された基材粒子を用いることに特徴を有する。一方、特許文献 3 では柔軟性と導電膜の密着性とを満足する電気コネクタ用球状接点として用いられる導電性微粒子が提案されている。該導電性微粒子は、基材粒子が柔軟性を有する樹脂よりなるコア部と、導電膜の密着性に優れる樹脂より成るシェル部とからなるが、実施例においてコア部は架橋ポリアクリル酸エステル系樹脂等により構成され、シェル部は非架橋のポリスチレン系樹脂により構成される。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献 1】特開平 9 - 185069 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 209714 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 349536 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところが特許文献 1 に開示されたような、軟質性の高い樹脂粒子は、流動性が低く取り扱い性に問題があるばかりでなく、粒子同士が凝集したり、合一化し易い。特許文献 1 に開示された樹脂粒子と同程度の K 値（10% 圧縮変形時の圧縮弾性率）を有する、粒子径 10 μm 程度の樹脂粒子を調製し該樹脂粒子に無電解メッキ法により金属層を形成させた

50

ところ、金属膜に大きなクレーターが生成し易いという問題が生じることを本発明者らは知見した。これは無電解メッキ液中で粒子が1次粒子の状態で分散を維持することが容易でないため、粒子同士の凝集部分を中心にメッキされない部分が生じるためではないかと考えられるが、詳細に検討したところ、軟質性の高い樹脂粒子の場合において、粒子径が7 μm ~ 30 μm の範囲の樹脂粒子に対してクレーターの生成が起こり易いことがわかった。

【0007】

特許文献2および3に提案された導電性微粒子に用いる基材粒子(樹脂粒子)においても、上記粒子径領域の場合には、流動性が十分とは言えず、またこれらの樹脂粒子を無電解メッキに供した場合、大きなクレーターの生成を十分に抑制できるものではなかった。基材粒子が軟質である導電性微粒子において、金属層に大きなクレーターが存在すると、異方導電性材料に用いた場合に接続抵抗値が高くなる原因となり得る。また異方性導電材料に用いるために分散させる際、クレーターを起点として金属層中にクラックが生成したり金属層の剥離が起こるため、接続抵抗値をさらに上昇させる要因となる。このような問題は、ICチップの実装の高密度化に伴うファインピッチ化やタッチパネル用異方導電接続における狭小化に対応する粒径領域の導電性微粒子においては特に重要な課題となる。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、所定の粒子径領域の樹脂粒子を、軟質性の高い粒子(コア)を特定の組成、架橋度の重合体で被覆した構造の樹脂粒子とすることにより、軟質性に優れながら流動性が改善されたものとなり、しかも無電解メッキによる金属膜形成後のクレーター生成が顕著に抑制されることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、柔軟性に優れながら導電性金属層のクレーター生成が抑制された導電性微粒子と、該導電性微粒子を含む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】

【0010】

本発明の導電性微粒子とは、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を有する導電性微粒子であって、前記樹脂粒子が、個数平均粒子径が7 ~ 30 μm であり、コアと、該コアを被覆するシェルとから構成されるコアシェル粒子であり、前記シェルは、シェルを構成する単量体成分の総量100質量%中のスチレン系単量体成分の含有率が50質量%以上、架橋性単量体成分の含有率が5 ~ 95質量%であり、前記コアは、コアを構成する単量体成分の総量100質量%中の(メタ)アクリル系単量体成分の含有率が50質量%以上、架橋性単量体成分の含有率が0 ~ 30質量%であることを特徴とする。

【0011】

本発明の導電性微粒子において、シェルの平均厚みは0.1 ~ 2.5 μm であることが好ましい。本発明の導電性微粒子において、導電性金属層の厚みは0.30 μm 以下であることが好ましい。本発明の導電性微粒子において、導電性金属層はリンを7 ~ 15質量%含むニッケル層であることが好ましく、導電性金属層の最外層がニッケル層であることが好ましい。

【0012】

本発明に係る異方性導電材料は、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】

【0013】

本発明の導電性微粒子において、基材となる樹脂粒子は、個数平均粒子径が7 ~ 30 μm であり軟質性の高い樹脂粒子であるが、特定の組成、架橋度を有するコアとシェルとから構成されている為、流動性が改善されたものとなる。そのため、本発明の導電性微粒子は柔軟性に優れながら、導電性金属層におけるクレーター生成が抑制されたものとなる。そのため該導電性微粒子を含む異方性導電材料を用いると、抵抗値が低く、抵抗値のばら

10

20

30

40

50

つきの抑制された接続が可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下の説明において、特に記載がない限り、「%」は「質量%」、「部」は「質量部」をそれぞれ意味し、範囲を表す「A～B」は「A以上B以下」を意味する。

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を有する。

【0015】

1. 樹脂粒子（基材）

本発明の導電性微粒子を構成する基材である樹脂粒子は、コアと、該コアを被覆するシェルとから構成される。

1-1. コア

本発明においてコアは、コアを構成する単量体成分の総量100質量%中の（メタ）アクリル系単量体成分の含有率が50質量%以上であり、架橋性単量体成分の含有率が0～30質量%である。架橋性単量体成分の含有率が0～30質量%であることは、言い換えれば、下記式で示される架橋度が0～30%であることを意味する。なおコアを構成する単量体成分として架橋性単量体を含まない形態（架橋度0%）も本発明における樹脂粒子に含まれる。

架橋度（%）＝（架橋性単量体の含有質量／全単量体の含有質量）×100

このようなコアは、軟質性の高いものとなる。

【0016】

以下、まず前記コアを構成する単量体成分として用いることができる単量体全般について説明する。なお、コアを構成する単量体成分とは、コアを形成するための原料となる単量体成分の意味であり、同様の表現については同様の意味を有するものとする。たとえば、シェルの説明において、シェルを構成する単量体成分とは、シェルを形成するための原料となる単量体成分の意味である。

【0017】

前記コアを構成する単量体成分としては、上述した条件を満足する限り、いわゆるビニル系単量体のみを用いてもよいし、ビニル系単量体とともに、いわゆるシラン系単量体を併用してもよい。ビニル系単量体を用いれば、ビニル基が重合して有機系骨格が形成され、かかる有機系骨格は加圧接続時に優れた弾性変形を発揮しうる。一方、シラン系単量体を用いれば、シラン系単量体の加水分解縮合反応によりシロキサン結合を生じてポリシロキサン骨格が形成され、かかるポリシロキサン骨格は加圧接続時に被接続体に対して高い接触圧を発現させ得る。

【0018】

ビニル系単量体は、ビニル系架橋性単量体とビニル系非架橋性単量体とに分けられ、シラン系単量体はシラン系架橋性単量体とシラン系非架橋性単量体とに分けられる。またビニル系単量体としては、後述するように（メタ）アクリル系単量体、スチレン系単量体およびその他の単量体とに分けられる。

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、アリル基、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/又はメタクリロイル基」、「アクリレート及び/又はメタクリレート」や「アクリル及び/又はメタクリル」を各々示すものとする。

【0019】

前記ビニル系架橋性単量体とは、分子内に少なくともビニル基を含む2以上の架橋性基を有するものであり、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（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、アルコキシ基等の末端官能基等）を有する単量体（単量体（2））が挙げられる。ただ

10

20

30

40

50

し、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、当該単量体(2)が有するカルボキシ基、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。

【0020】

前記ビニル系架橋性単量体のうち前記単量体(1)の例として、例えば、(メタ)アクリル系単量体(1)、スチレン系単量体(1)およびその他の単量体(1)が挙げられる。

(メタ)アクリル系単量体(1)としては、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)アクリレート類などが挙げられる。

【0021】

スチレン系単量体(1)としては、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単量体)などが挙げられる。

【0022】

その他の単量体(1)としては、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。これら単量体(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。

【0023】

前記ビニル系架橋性単量体のうち前記単量体(2)の例としては、例えば、(メタ)アクリル系単量体(2)、スチレン系単量体(2)およびその他の単量体(2)が挙げられる。(メタ)アクリル系単量体(2)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、カルボキシメチル(メタ)アクリレート、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、カルボキシブチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート等のカルボキシ基を有する単量体；アミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノブチル(メタ)アクリレート、アミノペンチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類、メチルアミノメチル(メタ)アクリレート、エチルアミノメチル(メタ)アクリレート、メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、メチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、エチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類等のアミノ基を有する単量体；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)アクリレート類等が挙げられる。

【0024】

10

20

30

40

50

スチレン系単量体(2)としては、例えば、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。これら単量体(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。

【0025】

前記ビニル系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(単量体(3))か、若しくは前記単量体(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単量体(2)が挙げられる。前記ビニル系非架橋性単量体のうち前記単量体(3)の例としては、例えば、(メタ)アクリル系単量体(3)、スチレン系単量体(3)およびその他の単量体(3)が挙げられる。

【0026】

(メタ)アクリル系単量体(3)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、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(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)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)アクリレート類等が挙げられる。

【0027】

スチレン系単量体(3)としては、例えば、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、エチルビニルベンゼン、*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単量体等が挙げられる。これら単量体(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。

【0028】

前記シラン系架橋性単量体は、分子内に2以上の架橋性基(アルコキシ基、ビニル基等)を有するものであり、有機重合体骨格(例えば、ビニル系重合体骨格)と有機重合体骨格との架橋構造(第1の形態)を形成するもの；ポリシロキサン骨格とポリシロキサン骨格との架橋構造(第2の形態)を形成するもの；有機重合体骨格とポリシロキサン骨格との架橋構造(第3の形態)を形成するもの；に分けられる。これらのなかでは、第3の形態の架橋構造を形成し得るシラン系架橋性単量体が好ましい。

【0029】

第1の形態を形成し得るシラン系架橋性単量体としては、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。これらのシラン系架橋性単量体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】

第2の形態を形成し得るシラン系架橋性単量体としては、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。これらのシラン系架橋性単量体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】

第3の形態を形成し得るシラン系架橋性単量体としては、例えば、3-メタクリロキシ

10

20

30

40

50

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。シラン系架橋性単量体は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0032】

前記シラン系非架橋性単量体として、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。これらのシラン系非架橋性単量体は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0033】

本発明のコアを構成する単量体成分としては、(メタ)アクリル系単量体成分を必須として用いる(以下、コアを構成する(メタ)アクリル系単量体を(メタ)アクリル系単量体Aともいう)。(メタ)アクリル系単量体Aとしては、上述した(メタ)アクリル系単量体(1)~(3)のいずれも好ましく用いることができる。例示した単量体から選択することが好ましい。(メタ)アクリル系単量体Aとしては、(メタ)アクリル系単量体(3)を必須として含むことが好ましい。

20

【0034】

上記(メタ)アクリル系単量体(3)の中でも、アルキル(メタ)アクリレート類及びシクロアルキル(メタ)アクリレート類が優先的に選択され、アルキル(メタ)アクリレート類がより優先的に選択される。また、該アルキル(メタ)アクリレート類を用いる場合、アルキル(メタ)アクリレート類のアルキル基は、炭素数3~12のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数3~9のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数4~8のアルキル基である。(メタ)アクリル系単量体として上記の単量体を用いることにより、軟質性に優れたコアを得易い。

30

【0035】

コアの軟質性を適度な範囲に制御し易い点から、(メタ)アクリル系単量体(1)を含むことが好ましい。中でもジ(メタ)アクリレート類が好ましく、中でも、アルカンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートがより好ましい。アルカンジオールジ(メタ)アクリレートの中では、アルカン(鎖)が炭素数が2~8のアルカンであるアルカンジオールジ(メタ)アクリレートが好ましく、アルカン(鎖)が炭素数3~7のアルカンであるアルカンジオールジ(メタ)アクリレートがより好ましく、アルカン(鎖)が炭素数4~6のアルカンであるアルカンジオールジ(メタ)アクリレートがさらに好ましい。ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートの中では、2つの(メタ)アクリロイル基を連結するポリオキシアルキレン鎖が炭素と酸素の合計数7~13のものであるポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましく、前記ポリオキシアルキレン鎖が炭素数と酸素の合計7~10のものであるポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートがさらに好ましい。

40

【0036】

さらに、本発明のコアを構成する単量体成分として、上記(メタ)アクリル系単量体(2)を含むことも好ましい形態である。(メタ)アクリル系単量体(2)の中でも、後述する親水性基含有単量体に含まれる単量体は特に好ましい。上記の単量体を用いることにより、コアを製造しコアの表面にシェルを形成させる際にコア粒子同士が会合することを抑制

50

できる。

【0037】

本発明のコアを構成する(メタ)アクリル系単量体Aとしては、(メタ)アクリル系単量体(3)を必須とし、さらに(メタ)アクリル系単量体(1)または(メタ)アクリル系単量体(2)を併用することが好ましく、(メタ)アクリル系単量体(1)、(2)および(3)における上述した好ましい単量体のそれぞれから1種以上を選択し併用する形態が特に好ましい。

【0038】

前記(メタ)アクリル系単量体A成分の合計含有率は、コアを構成する単量体成分の総量100質量%に対して、50質量%以上であるが、60質量%以上、100質量%以下であることが好ましい。より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。また、より好ましくは99質量%以下、さらに好ましくは98質量%以下である。(メタ)アクリル系単量体Aの含有率が前記範囲であると、得られるコア、樹脂粒子及び導電性微粒子は、軟質性に優れるものとなる。

10

【0039】

本発明のコアにおいて、架橋度が0~30%である。架橋度すなわち、コアを構成する単量体成分総量に対する架橋性単量体(以下、架橋性単量体Aともいう)の含有量を調整することにより、軟質性や回復性を制御することができる。架橋度が30%を超えると、硬く成り過ぎ、導電性微粒子の低圧での変形率が小さいため、低圧で広い接続面積を確保し難くなる。

20

【0040】

架橋性単量体Aとしては、上述の(メタ)アクリル系単量体(1)が好ましく用いられる。好ましい(メタ)アクリル系単量体(1)は前述したとおりである。該単量体(1)以外でも、前記例示したビニル系架橋性単量体、シラン系架橋性単量体の範囲から任意に選択して使用することができる。

【0041】

架橋性単量体Aとしては、シラン系架橋性単量体も好ましく用いられる。シラン系架橋性単量体の中では、第3の形態に該当するシラン系架橋性単量体が好ましく、(メタ)アクリロイル基またはエポキシ基を有するものがより好ましく、(メタ)アクリロイル基を有するものがさらに好ましい。中でも、3官能の(メタ)アクリロイル基を有するシラン系架橋性単量体を用いることが特に好ましい。3官能の(メタ)アクリロイル基を有するシラン系架橋性単量体としては、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-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が挙げられる。架橋性単量体Aとして(メタ)アクリル系単量体(1)のみを用いる形態、(メタ)アクリル系単量体(1)およびシラン系架橋性単量体を併用する形態のいずれも好ましい形態の一つである。

30

【0042】

本発明のコアにおいて、架橋度は25%以下であることが好ましく、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下である。また、1%以上が好ましく、より好ましくは1.5%以上であり、さらに好ましくは2%以上である。コアの架橋度が上記の範囲であると、得られるコアは適度な軟質性を有する。

40

【0043】

なお、架橋度の計算において、ビニル系架橋性単量体における単量体(2)(スチレン系単量体(2)、(メタ)アクリル系単量体(2)、その他の単量体(2))については、単量体(2)が有するビニル基以外の官能基と反応し得る基を有する他の単量体が単量体成分に存在する場合には架橋性単量体Aとして扱い、そのような単量体が存在しない場合は架橋性単量体Aには含めないものとする。

【0044】

本発明におけるコアを構成する単量体では、さらに、親水性基含有単量体を使用するの

50

が好ましい。親水性基含有単量体（以下、親水性基含有単量体 A ともいう）を含有させることにより、コア重合中の分散性を高め、凝集や合一を抑制することが可能となり、コアの粒子径を容易に均一にできる。親水性基としては、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基又はチオール基等を有する基が挙げられ、好ましくはカルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアミノ基を有する基であり、より好ましくはヒドロキシ基またはアルコキシ基を有する基であり、さらに好ましくはヒドロキシ基を有する基であり、一層好ましくはヒドロキシアルキル基、特に好ましくはヒドロキシエチル基である。

【0045】

前記親水性基含有単量体 A としては、例えば、ビニル基と親水性基を有する単量体を挙げることができ、上述の単量体（2）の中から選ぶことが好ましい。例えば、カルボキシ基を有する単量体、ヒドロキシ基を有する単量体、アルコキシ基を有する単量体、アミノ基を有する単量体が挙げられる。親水性基含有単量体 A は、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル系単量体、アルコキシ基を有する（メタ）アクリル系単量体であることが好ましく、より好ましくはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートであり、さらに好ましくはヒドロキシエチル（メタ）アクリレートである。なお、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基等を有する単量体が、（メタ）アクリル系単量体である場合、コアを構成する（メタ）アクリル系単量体 A として扱われる。すなわち、コアを構成する単量体成分の含有率を算出するに当たり、（メタ）アクリル系単量体 A として扱われる。

10

【0046】

親水性基含有単量体 A の含有率は、コアを構成する単量体成分総量 100 質量% に対して、0.1 質量% 以上、50 質量% 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.3 質量% 以上、さらに好ましくは 0.5 質量% 以上である。また、より好ましくは 30 質量% 以下、さらに好ましくは 20 質量% 以下である。

20

【0047】

なお、カルボキシ基、アルコキシ基、アミノ基等を有する単量体は、カルボキシ基、アルコキシ基、アミノ基等の反応（結合）相手となる基が他の単量体に存在する場合、架橋性単量体 A 及び親水性基含有単量体 A の両方に分類される。この様な場合、架橋性ビニル単量体 A の割合を計算する時及び親水性基含有単量体 A の割合を計算する時のいずれの場合も、該両方の性質を有する単量体を計算対象の単量体として扱う。従って架橋性単量体 A の割合及び親水性基含有単量体 A の割合の両方を算出する時には、両方の性質を有する単量体は、重複して数えられる。従ってその合計が 100 質量% を超えることもある。

30

【0048】

本発明のコアを構成する単量体成分は、（メタ）アクリル系単量体 A、架橋性単量体 A 及び親水性基含有単量体 A 以外に、上記（メタ）アクリル系単量体 A、架橋性単量体 A 及び親水性基含有単量体 A に該当しない単量体 E（例えば、シラン系非架橋性単量体、スチレン系単量体（3）等）を含有してもよい。ただし、前記単量体 E の含有量は、できる限り少ないことが望ましく、具体的には、コアを形成する単量体成分総量 100 質量% 中、10 質量% 以下が好ましく、より好ましくは 5 質量% 以下、さらに好ましくは 1 質量% 以下、最も好ましくは含有しないのがよい。つまり、本発明におけるコアを構成する単量体成分の特に好ましい態様は、（メタ）アクリル系単量体 A、架橋性単量体 A 及び親水性基含有単量体 A のみからなる態様である。

40

【0049】

本発明において、コアの粒子径の変動係数は、10% 以下であり、好ましくは 8% 以下、より好ましくは 6% 以下、さらに好ましくは 5% 以下である。コアの変動係数を小さくすることによって、導電性微粒子にしたときの機械的特性のばらつきを抑制できる。コアの粒子径の変動係数は、下限は特に限定されないが、例えば、1% 以上が好ましく、より好ましくは 1.2% 以上であり、さらに好ましくは 1.5% 以上である。

【0050】

本発明において、コアの個数平均粒子径は、5.0 μm 以上が好ましく、29.8 μm 以下が好ましい。より好ましくは 6.0 μm 以上であり、さらに好ましくは 6.5 μm 以

50

上である。また、より好ましくは28 μm以下であり、さらに好ましくは25 μm以下である。なお、本発明でいう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により測定した個数基準の値であり、測定方法については実施例において後述する。

【0051】

1-2. シェル

本発明においてシェルは、シェルを構成する単量体成分の総量100質量%中のスチレン系単量体成分の含有率が50質量%以上であり、架橋性単量体成分の含有率が5~95質量%である。架橋性単量体成分の含有率が5~95質量%であることは、下記式で示される架橋度が5~95%であることを意味する。下記式で架橋度が5~95%である。

$$\text{架橋度 (\%)} = (\text{架橋性単量体の含有質量} / \text{全単量体の含有質量}) \times 100$$

10

このようなシェルを設けることにより、樹脂粒子は軟質性を維持しながら、流動性に優れたものとなる。シェルを構成するスチレン系単量体をスチレン系単量体B、架橋性単量体を架橋性単量体Bともいう。

【0052】

スチレン系単量体Bとしては、スチレン系単量体(1)~(3)のいずれも好ましく用いることができる。例示した単量体から選択することが好ましい。スチレン系単量体(1)~(3)の中でも、スチレン系単量体(1)またはスチレン系単量体(3)が好ましく、スチレン系単量体(1)と(3)とを併用することが好ましい。スチレン系単量体(1)の中でも、ジビニルベンゼンが好ましい。スチレン系単量体(3)としては、アルキルスチレン類が好ましく、スチレン、エチルビニルベンゼンが好ましく、スチレンが特に好ましい。

20

【0053】

前記スチレン系単量体Bの含有率は、シェルを構成する単量体成分100質量%に対して、50質量%以上、100質量%以下であることが好ましい。より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。スチレン系単量体Bの含有率が前記範囲であると、樹脂粒子の粉体での流動性に優れたものになる。

架橋性単量体Bとしては、前記例示したビニル系架橋性単量体、シラン系架橋性単量体の範囲から任意に選択して使用することができる。中でも、上述のスチレン系単量体(1)が好ましく用いられる。好ましい単量体は前述したとおりである。架橋性単量体Bとしては、シラン系架橋性単量体も好ましく用いられる。

30

【0054】

シラン系架橋性単量体の中では、第3の形態に該当するシラン系架橋性単量体が好ましく、(メタ)アクリロイル基またはエポキシ基を有するものがより好ましく、(メタ)アクリロイル基を有するものがさらに好ましい。中でも、3官能の(メタ)アクリロイル基を有するシラン系架橋性単量体を用いることが特に好ましい。3官能の(メタ)アクリロイル基を有するシラン系架橋性単量体としては、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-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が挙げられる。

【0055】

架橋性単量体Bとしては、スチレン系単量体(1)のみの形態、スチレン系単量体(1)およびシラン系架橋性単量体を併用する形態いずれも好ましい形態の一つである。

本発明のシェルにおいて、架橋度が5~95%である。架橋度が5%未満であると、流動性が低く導電性金属層をメッキ法で形成したときにクレーターが生成し易い。架橋度が95%を超えると樹脂粒子の表面層が脆くなるため導電性微粒子を圧縮変形したときに導電性金属層が断裂し易く抵抗値が増大する原因となる。架橋度は7%以上であることが好ましく、より好ましくは10%以上、さらに好ましくは20%以上である。また、90%以下が好ましく、より好ましくは70%以下であり、さらに好ましくは50%以下である。シェルの架橋度が上記の範囲であると、コア粒子が有する軟質性を十分に維持しながら流動性に優れた樹脂粒子となり易い。

40

50

【0056】

なお、架橋度の計算において、単量体(2)(スチレン系単量体(2)、(メタ)アクリル系単量体(2)、その他の単量体(2))については、単量体(2)が有するビニル基以外の官能基と反応し得る基を有する他の単量体が単量体成分に存在する場合には架橋性単量体Bとして扱い、そのような単量体が存在しない場合は架橋性単量体Bには含めないものとする。

【0057】

本発明のシェルを構成する単量体成分は、スチレン系単量体B、架橋性単量体B以外に、上記スチレン系単量体B、架橋性単量体Bに該当しない単量体F(例えば、(メタ)アクリル系単量体(3)、シラン系非架橋性単量体等)を含有してもよい。ただし、前記単量体Fの含有量は、できる限り少ないことが望ましく、具体的には、シェルを形成する単量体成分総量100質量%中、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、最も好ましくは含有しないのがよい。つまり、本発明におけるシェルを構成する単量体成分の好ましい態様は、スチレン系単量体Bおよび架橋性単量体Bのみからなる態様である。

10

【0058】

本発明において、シェルの厚みは、例えば、0.02 μ m以上が好ましく、より好ましくは0.05 μ m以上であり、さらに好ましくは0.1 μ m以上である。また、2.5 μ m以下が好ましく、より好ましくは2 μ m以下であり、さらに好ましくは1.5 μ m以下、最も好ましくは1 μ m以下である。

20

【0059】

また、本発明において、コアを構成する単量体として親水性基含有単量体を用いた場合、コアの粒子径が均一性に優れるため、シェルの厚みを均一にすることも容易であり(例えば、コアの表面をシェルで被覆した樹脂粒子の粒子径を分級等の方法によって均一にすれば、シェルの厚みも均一となる)、機械的特性が均一な導電性微粒子や樹脂粒子となり易い。

【0060】

なお、本発明でいうシェルの厚みは、コールターカウンター法を用いる方法、樹脂粒子(コアシェル粒子)の断面を切断し走査型電子顕微鏡で測定する方法を採用することが好ましい。コールターカウンター法を用いる場合、下記式によりシェル厚みを算出できる。

$$\text{シェル厚み}(\mu\text{m}) = (\text{樹脂粒子の個数平均粒子径}A(\mu\text{m}) - \text{シェル被覆を行う前のコア粒子の個数平均粒子径}B(\mu\text{m})) / 2$$

30

【0061】

本発明の樹脂粒子の個数平均粒子径は7 μ m以上、30 μ m以下である。該個数平均粒子径は、8.0 μ m以上が好ましく、より好ましくは9.0 μ m以上である。また、29 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは28 μ m以下であり、さらに好ましくは26 μ m以下であり、より一層好ましくは24 μ m以下である。

本発明の樹脂粒子の個数平均粒子径が上記範囲であれば、樹脂粒子を本発明の構成とすること(コアとシェルの組成、架橋度を上述した範囲に制御すること)により、異方導電接続に用いた場合に、本発明の導電性微粒子の特徴である、柔軟性に優れながらクレーター等の欠陥を有しないという優れた特性を顕著に発揮することができる。

40

【0062】

本発明の樹脂粒子の粒子径のCV値(変動係数)は、乾燥後で10%以下であることが好ましく、より好ましくは9%以下であり、さらに好ましくは8%以下である。本発明の樹脂粒子のCV値の下限は特に限定されないが、例えば、1%以上であることが好ましく、1.5%以上であることがより好ましく、2%以上であることがより好ましい。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。

【0063】

前記樹脂粒子は、10%変位したときの圧縮弾性率(10%K値)が1500N/mm

50

2^2 以上 6000 N/mm^2 以下であることが好ましい。樹脂粒子の 10% K値は、より好ましくは 1800 N/mm^2 以上、さらに好ましくは 2000 N/mm^2 以上、一層好ましくは 2500 N/mm^2 以上であり、より好ましくは 3500 N/mm^2 以下である。

樹脂粒子の 10% K値が前記範囲であると、導電性微粒子を電氣的接続に供した際に、低圧でも高い圧縮率(変形量)を示し、しかも接続状態で適度に復元力を有するために、接続状態において、電極等の被接続媒体との接触面積が大きく、しかも密着性にも優れた状態が得られ易い。その結果、初期抵抗値を低く抑えることができる。例えば、樹脂粒子の 10% K値が 1500 N/mm^2 未満であると、粒子が軟らかくなりすぎて接続状態での復元力が低くなり接続抵抗値が高くなる虞がある。一方、 6000 N/mm^2 を超えると、粒子が硬くなりすぎて低圧接続では接続面積が不充分となり、接続初期の抵抗値が高くなる虞がある。本発明では、上述した構成のコアシェル構造、組成の樹脂粒子とすることにより、 10% K値を前記範囲に制御することができる。

【0064】

また、本発明の樹脂粒子は、圧縮変位をx軸、圧縮弾性率(K値)をy軸としてプロットした場合に、圧縮変位が 40% より大きいところに圧縮弾性率(K値)の極小値があることが好ましい。樹脂粒子は、軟質性に優れるほど、圧縮変位の大きいところで圧縮弾性率(K値)の極小値をもつ。

【0065】

前記樹脂粒子の 10% K値および各変位における圧縮弾性率は、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、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 19.37 mN/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。

【0066】

【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/mm^2)、F:圧縮荷重(N)、S:圧縮変位(mm)、R:粒子の半径(mm)である。)

【0067】

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。

【0068】

2. 導電性微粒子

本発明の導電性微粒子は、前記基材(樹脂粒子)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。

【0069】

2-1. 導電性金属層

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、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、

10

20

30

40

50

Ni - Pd - Au、Ni - Ag、Ni - P、Ni - B、Ni - Zn、Ni - Sn、Ni - W、Ni - Co、Ni - W、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。

10

【0070】

導電性金属層としては、導電性及び接続信頼性の観点から、少なくともニッケル層を有することが好ましい。ニッケル層は単層であっても結晶構造や合金組成の異なる複数の層が積層されたものであってもよい。さらに接続信頼性の観点から最外層がニッケル層であることが好ましい。さらに製造コストの観点からニッケル層のみからなることが好ましい。

【0071】

一方、高い導電性を要求される場合は、最外層は金、パラジウムまたは銀で構成される金属層であることが好ましく、基材表面にニッケル層を有し、さらに金、パラジウムまたは銀で構成される金属層が積層された形態が特に好ましい。該積層形態において、金やパラジウムなどの他の導電性金属層を構成する上記金属元素が、ニッケル元素と混在した金属層 (合金状態の層を含む) を形成している形態も導電性金属層の好ましい形態の一つである。たとえば、ニッケル層を形成した後に、金の置換メッキを施した場合には、ニッケル層を構成するニッケル原子の少なくとも一部が金に置換されるために、上記のような導電性金属層となる。

20

【0072】

前記ニッケル層は、基材粒子に直接形成してもよいし、下地として他の導電性金属層を基材粒子表面に形成し、その上にニッケル層を形成してもよいが、基材粒子に直接形成することが好ましい。

【0073】

ニッケル層とは、ニッケル又はニッケル合金から構成される層を意味する。ニッケル合金を使用する場合、ニッケル合金中のニッケル含有率は50質量%以上が好ましく、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。ニッケル層を構成するニッケル合金としては、上述したニッケル合金の中でも、導電性微粒子の分散性と導電性の双方に優れる観点から Ni - P 合金、Ni - B 合金が好ましい。

30

【0074】

前記 Ni - P 合金中の P (リン) 濃度は、18質量%以下が好ましく、より好ましくは15質量%以下である。P濃度が低いほど、ニッケル層の電気抵抗値が低くなる。一方、P濃度が低すぎる場合、磁性による凝集が生じて、導電性微粒子を1次粒子に分散しにくくなる傾向がある。そのため、P濃度は3質量%以上が好ましく、より好ましくは5質量%以上である。本発明の導電性微粒子は軟質性の高い樹脂粒子を用いるために柔軟性に優れるが、低圧での圧縮変形性に特に優れる点からP濃度が7質量%以上であることが好ましい。なお、P濃度は、ニッケル合金中の Ni と P との合計質量に対する P 質量の比 ($P / (P + Ni)$) である。ニッケル合金中の P 濃度など導電性金属層の組成は、たとえば、導電性微粒子を王水でメッキ膜を溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置で分析することにより測定することができる。

40

【0075】

前記導電性金属層の厚さは、0.010 μm 以上が好ましく、より好ましくは0.030 μm 以上、さらに好ましくは0.050 μm 以上であり、0.30 μm 以下が好ましく、より好ましくは0.20 μm 以下、さらに好ましくは0.15 μm 以下、一層好ましく

50

は、 $0.12\ \mu\text{m}$ 以下、特に $0.10\ \mu\text{m}$ 以下である。本発明の導電性微粒子は軟質性の高い樹脂粒子を用いるために柔軟性に優れるが、導電性金属層の厚さが上記範囲内であれば、低圧での圧縮変形性に特に優れるとともに初期抵抗値の低く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。

【0076】

前記導電性金属層は、クレーターを有していないことが好ましい。クレーターとは、樹脂粒子が導電性金属層で被覆されていない部分をいう。クレーターの存在は、たとえば、導電性微粒子を電子顕微鏡で観察し確認することができるが、本発明において、問題とするクレーターとは、導電性微粒子の表面を走査型電子顕微鏡により倍率1000倍で観察したときに、その存在が目視で確認できるものをいう。本発明の導電性微粒子において、クレーターを有する導電性微粒子の割合が少ないほど好ましい。具体的には、走査型電子顕微鏡（倍率1000倍）を用いて任意の1000個の導電性微粒子の表面を観察したときに、クレーターの存在が確認された導電性微粒子が10個以下であることが好ましい。

10

【0077】

前記ニッケル層の厚さは特に限定されるものではないが、上記導電性金属層の厚みと同様の理由から、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。より好ましくは、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.07\ \mu\text{m}$ 以上である。上限側は、 $0.20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.15\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.12\ \mu\text{m}$ 以下、一層好ましくは、 $0.10\ \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲のニッケル層の厚さが好ましい理由は、導電性金属層の好ましい厚さにおける理由と同様である。

20

【0078】

2-2. 導電性微粒子

本発明の導電性微粒子の個数平均粒子径は、 $7.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $8.1\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $9.1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $30.6\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $28.6\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $26.6\ \mu\text{m}$ 以下、より一層好ましくは $24.6\ \mu\text{m}$ 以下である。個数平均粒子径がこの範囲内であれば、微細化、狭小化された電極や配線の電氣接続に対して、好適に使用できる。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。

30

【0079】

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、基材粒子に比べて絶縁性樹脂層が硬過ぎる場合には、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。

40

【0080】

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、

50

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 μm ~ 1 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。

【0081】

3. 製造方法

まず基材であ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、コアを形成し、次いで該コアを被覆する様にシェルを形成する。

10

【0082】

3-1. コアの製造方法

コアの製造方法としては、上述のコア単量体成分を重合するものであれば、特に制限はなく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、第1のシード重合法、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。コアの粒子径の制御が容易であり粒度分布の小さいコアが得られやすいという点では、例えば、第1のシード重合法によりコアを合成する方法等が好ましく採用される。なお、本発明において、コアは、非常に柔軟性に優れるため、高温（例えば、50以上）や応力のかかる環境下で容易に合一するため、分級操作は、極めてマイルドな条件（例えば、低温や応力のかかりにくい条件）で行わざるを得ず、また、分級により得られる所望の粒子径のコアの収率は極端に低くなる。

20

【0083】

前記第1のシード重合法は、シード粒子調製工程、シード粒子にコア単量体成分を吸収させる吸収工程、シード粒子に吸収させたコア単量体成分を重合反応させる重合工程を経てコアを得る方法である。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。

【0084】

前記シード粒子調製工程において、有機材料のみから構成される樹脂粒子を合成する場合には、前記ビニル系単量体を用いて、ソープフリー乳化重合、分散重合等の方法でシード粒子を調製すればよい。この場合、前記ビニル系単量体としてスチレン等のスチレン系単官能単量体を用いることが好ましい。他方、有機材料とポリシロキサン骨格を有する材料から構成される粒子を合成する場合には、前記シラン系単量体を用いて、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）中で加水分解して縮重合させる方法でシード粒子（ポリシロキサン粒子）を調製すればよい。この場合、前記シラン系単量体として、上記架橋性単量体に相当するシラン系架橋性単量体を用いて重合性ポリシロキサン粒子とすることが好ましい。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シド、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。

30

40

【0085】

前記吸収工程においてシード粒子にコア単量体成分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コア単量体成分を加えてもよいし、コア単量体成分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。コア単量体成分は、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。吸収させるコア単量体

50

成分として少なくとも上述した非架橋性ビニル単量体 A を用いることが好ましい。

【 0 0 8 6 】

前記コア単量体成分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、シード粒子が単量体成分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、単量体成分の質量に対して 0.3 倍以上 10 倍以下である。吸収工程において、コア単量体成分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、単量体成分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、単量体成分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く、より好ましくは 2.0 倍以上、30 倍以下であり、さらに好ましくは 3.0 倍以上、20 倍以下である。

吸収倍率 = (吸収させるコア単量体成分の総質量) / (シード粒子の質量)

【 0 0 8 7 】

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、過氧化物系開始剤、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複合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。このような重合工程において、シード粒子が重合性ポリシロキサン粒子である場合、吸収させた単量体成分と重合性ポリシロキサン骨格が有するラジカル重合性基とが重合し、ポリシロキサン骨格とビニル重合体とが複合化する。

【 0 0 8 8 】

3 - 2 . シェルの形成方法

コアに該コアを被覆する様にシェルを形成することにより、コアシェル粒子である樹脂粒子が得られる。シェルの形成方法としては、上述の単量体成分を重合するものであれば特に制限なく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、第 2 のシード重合法、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。シェル膜厚の制御が容易であり膜厚が均一で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シェルを形成する方法等が好ましく採用される。

【 0 0 8 9 】

前記第 2 のシード重合法は、コア表面にシェル単量体成分を被覆させる被覆工程、コア表面でシェル単量体成分を重合反応させる重合工程を経てコアシェル粒子を得る方法である。

【 0 0 9 0 】

前記被覆工程において、コア表面にシェル単量体成分を被覆させる方法としては、特に制限はなく、例えば、予めコアを溶媒中に分散させたコア分散液にシェル単量体成分を加えてもよいし、シェル単量体成分を含む溶媒中にコアを加えてもよいが、特に、前者の手法において、コアの重合により得られた反応液をそのままコア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。シェル単量体成分は、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、コア表面に効率よくシェル単量体成

10

20

30

40

50

分を被覆させるうえでは、乳化剤を用いて予め水又は水性媒体に乳化、分散させて乳化液としておき添加することが好ましい。コア表面に被覆させるシェル単量体成分として少なくとも上述した非架橋性ビニル単量体Bを用いることが好ましい。水性媒体としては、上記第1のシード重合法で用いられる水性媒体と同様のものを用いることができ、シェル単量体成分を乳化剤で乳化分散させる際には、乳化剤として、上記第1のシード重合法で用いられる乳化剤と同様のものを用いることができる。

【0091】

被覆工程において、シェル単量体成分がコア表面に分散されたかどうかの判断については、反応液が乳濁液であり、沈澱等が発生しない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、下記式で示される被覆倍率は、特に限定されるものではないが、0.01倍以上、1.0倍以下であることが好ましく、より好ましくは0.03倍以上、0.8倍以下であり、さらに好ましくは0.05倍以上、0.30倍以下である。

被覆倍率 = (被覆させるシェル単量体成分の総質量) / (コアの総質量)

【0092】

合成後、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40 ~ 250 の範囲である。以上のようにして樹脂粒子は、個数平均粒子径や粒子径の変動係数等について上述した範囲を満足するよう調製される。

【0093】

3 - 3 . 導電性金属層の形成方法

次に、以上の様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。

【0094】

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。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。

【0095】

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単量体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。

【0096】

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

10

20

30

40

50

、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。

【0097】

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。

10

【実施例】

【0098】

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包含される。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。

【0099】

1. 物性測定方法

各種物性の測定は以下の方法で行った。

20

<シード粒子、コアおよび樹脂粒子の個数平均粒子径・変動係数(CV値)>

樹脂粒子及びコアの場合には、樹脂粒子又はコア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、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て、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。また樹脂粒子及びコアについては、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)

また、シェルの膜厚は下記式に従ってシェル厚みを算出した。

シェル厚み(μm) = (樹脂粒子の個数平均粒子径A(μm) - シェル被覆を行う前のコア粒子の個数平均粒子径B(μm)) / 2

【0100】

<導電性金属層の膜厚>

フロー式粒子像解析装置(シスメックス社製「FP1A(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なった。そして、下記式に従って導電性金属層の膜厚を算出した。

40

導電性金属層膜厚(μm) = (Y - X) / 2

【0101】

<樹脂粒子の10%K値>

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、「標準表面検出」モードで、粒子の中心方向へ一定の負荷速度(19.37mN/秒)で荷重をかけ、圧縮変位が粒子径の10%

50

になったときの荷重値 (mN) とそのときの変位量 (μm) を測定した。得られた荷重値 (mN) を圧縮荷重 (N) に換算し、得られた変位量 (μm) を圧縮変位 (mm) に換算し、樹脂粒子の個数平均粒子径 (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 10% K 値を算出した。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、平均した値を各樹脂粒子の 10% K 値とした。

【0102】

【数2】

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

10

(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。)

【0103】

<樹脂粒子の流動性評価>

目開き 1.18 mm のふるいに樹脂粒子 100 g を乗せ、1 分間振とうさせた後、ふるいを通じた樹脂粒子の重量を測定し、下記式によりパス率を求めた。

パス率 (%) = (ふるいを通じた樹脂粒子重量 (g) / 100 (g)) × 100

【0104】

20

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 1000 部と、25% アンモニア水 3 部、メタノール 600 部を入れ、攪拌下、滴下口から 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、「KBM503」) 100 部を添加して、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ポリシロキサン粒子 (重合性ポリシロキサン粒子) の乳濁液を調製した。反応開始から 2 時間後、得られたポリシロキサン粒子の乳濁液をサンプリングし、粒子径を測定したところ、個数平均粒子径は 6.06 μm であった。

30

【0105】

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 50 部をイオン交換水 2000 部で溶解した溶液に、n-ブチルメタクリレート 850 部、メチルメタクリレート 850 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 150 部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート 150 部、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」) 42 部を溶解した溶液を加え、乳化分散させて単量体成分の乳化液を調製した。さらに、ポリビニルアルコールの 10% 水溶液 840 部、イオン交換水 2000 部を加え、窒素雰囲気下で反応液を 65℃ まで昇温させて 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、40℃ で 12 時間真空乾燥させてコア粒子を得た。

40

【0106】

メタノール 1500 部、イオン交換水 3000 部、25% アンモニア水 4 部、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の 20% 水溶液 50 部を混合した溶液にコア粒子 200 部を分散させた後、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 7.0 部を加え、2 時間攪拌してコア粒子分散液を調整した。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の 20% 水溶液 0.9 部をイオン交換水 100 部で溶解した溶液に、スチレン 30.8 部、DVB960 (新日鐵化学社製「DVB960」) 4.2 部、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロ

50

ニトリル) (和光純薬工業社製、「V-65」) 0.4部を溶解した溶液を加え、乳化分散させた単量体成分の乳化液をコア粒子分散液に加え1時間攪拌した後、窒素雰囲気下で反応液を65℃まで昇温させて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、40℃で12時間真空乾燥させて樹脂粒子(1)を得た。

【0107】

製造例2

製造例1において、コア粒子径、シェル膜厚等を表1に示される条件とした以外は製造例1と同様にしてコア粒子を合成し、さらにシェルを形成させることによって樹脂粒子(2)を得た。

【0108】

製造例3

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1000部と、25%アンモニア水3部、メタノール600部を入れ、攪拌下、滴下口から3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製、「KBM503」)100部を添加して、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ポリシロキサン粒子(重合性ポリシロキサン粒子)の乳濁液を調製した。反応開始から2時間後、得られたポリシロキサン粒子の乳濁液をサンプリングし、粒子径を測定したところ、個数平均粒子径は6.06μmであった。

【0109】

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47部をイオン交換水2000部で溶解した溶液に、n-ブチルメタクリレート798部、メチルメタクリレート798部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート141部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート141部、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」)42部を溶解した溶液を加え、乳化分散させてコア用単量体成分の乳化液を調製した。

【0110】

さらに、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3部をイオン交換水100部で溶解した溶液に、スチレン108.6部、DVB960(新日鐵化学社製「DVB960」)14.9部を加え、乳化分散させてシェル用単量体成分の乳化液を調製した。得られたコア用乳化液を、重合性ポリシロキサン粒子の乳濁液中に添加して、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、重合性ポリシロキサン粒子が単量体を吸収して肥大化していることが確認された。

【0111】

次いで、ポリビニルアルコールの10%水溶液840部、イオン交換水2000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30分保持した後、シェル用乳化液を加え、さらに65℃で1時間30分保持し、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、40℃で12時間真空乾燥させて樹脂粒子(3)を得た。

【0112】

製造例4~8および製造例10~12

製造例3において表1に示される組成、コア粒子径、シェル膜厚等の条件で、コア粒子の合成とコア表面へのシェルの形成によって、樹脂粒子(4)~(8)、(10)~(12)をそれぞれ得た。

【0113】

製造例9、13および14

製造例3において、表1に示される組成、粒子径等の条件でコア粒子を合成し、シェル

10

20

30

40

50

形成を行わなかったこと以外は、製造例 3 と同様にして、樹脂粒子 (9)、(1 3)、(1 4) をそれぞれ得た。

【 0 1 1 4 】

樹脂粒子 (1) ~ (1 4) のコアの架橋度、コアの (メタ) アクリル系単量体比率、シェルの架橋度、シェルのスチレン系単量体比率、各樹脂粒子 (1) ~ (1 4) におけるコア、樹脂粒子の個数平均粒子径、シェルの膜厚、樹脂粒子の 1 0 % K 値、破壊点荷重値、流動性評価のパス率の測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 5 】

【表1】

No.	コア単量体成分組成 (質量部)	シェル単量体成分組成 (質量部)	※1 シェル /コア 質量比	コアの 粒子径 (μm)	樹脂粒子 の 粒子径 (μm)	シェル 膜厚 (μm)	コア 架橋度 (%)	※2 (メタ)ア クリル系 /コア (%)	シェル 架橋度 (%)	※3 スチレン 系/シェ ル (%)	10%K値 (N/mm^2)	破壊点 荷重値 (gf)	流動性 (%)
製造例1	MPTMS/nBMA/MMA/1.6HXA/HEMA 10/85/85/15/15	500/St/DVB 10/44/6	0.21	18.3	19.2	0.45	11.9	100.0	26.3	83.3	3198	50以上	100
製造例2	MPTMS/nBMA/MMA/1.6HXA/HEMA 10/85/85/15/15	500/St/DVB 10/44/6	0.18	9.6	9.9	0.18	11.9	100.0	26.3	83.3	5684	50以上	100
製造例3	MPTMS/nBMA/MMA/1.6HXA/HEMA 10/79.8/79.8/14.1/14.1	St/DVB 88/12	0.06	20.1	20.6	0.25	12.2	100.0	11.5	100.0	3000	50以上	52
製造例4	MPTMS/nBMA/MMA/1.6HXA/HEMA 10/79.8/79.8/14.1/14.1	St/DVB 88/12	0.15	19.5	20.8	0.62	12.2	100.0	11.5	100.0	3034	50以上	61
製造例5	MPTMS/nBMA/MMA/1.6HXA/HEMA 10/85/85/15/15	St/DVB 88/12	0.23	19.8	21.6	0.90	11.9	100.0	11.5	100.0	2969	50以上	65
製造例6	MPTMS/nBMA/MMA/1.6HXA/HEMA 10/85/85/15/15	St/DVB 88/12	0.95	17.0	21.1	2.07	11.9	100.0	11.5	100.0	3328	50以上	100
製造例7	MPTMS/nBMA/St/1.6HXA/HEMA 10/60/80/45/15	St/DVB 88/12	0.15	19.4	20.5	0.53	26.2	61.9	11.5	100.0	3234	50以上	61
製造例8	MPTMS/nBMA/St/1.6HXA/HEMA 10/60/80/45/15	St/DVB 50/50	0.15	19.4	20.5	0.57	26.2	61.9	48.0	100.0	3293	50以上	76
製造例9	MPTMS/nBMA/MMA/1.6HXA/HEMA 10/85/85/15/15	-	0.00	20.0	20.0	0.00	11.9	100.0	-	-	2880	50以上	41
製造例10	MPTMS/nBMA/MMA/1.6HXA/HEMA 10/85/85/15/15	St 100	0.06	19.5	20.7	0.57	11.9	100.0	0.0	100.0	2636	50以上	1
製造例11	MPTMS/nBMA/MMA/1.6HXA/HEMA 10/85/85/15/15	DVB 100	0.06	19.5	20.8	0.61	11.9	100.0	96.0	100.0	2744	32	100
製造例12	MPTMS/nBMA/St/1.6HXA/HEMA 10/60/80/45/15	nBMA/St/DVB 60/20/20	0.15	19.4	20.3	0.48	26.2	61.9	19.2	40.0	3214	50以上	23
製造例13	MPTMS/nBMA/St/1.6HXA/HEMA 10/60/80/45/15	-	0.00	20.1	20.1	0.00	26.2	61.9	-	-	3626	50以上	32
製造例14	MPTMS/nBMA/St/1.6HXA/HEMA 10/20/120/45/15	-	0.00	20.1	20.1	0.00	26.2	42.9	-	-	3812	50以上	71

※1 シェルを構成する単量体総量 / (コアを構成する単量体総量) (質量比)

※2 コアを構成する単量体総量100質量%に対する(メタ)アクリル系単量体の含有比率(%)

※3 シェルを構成する単量体総量100質量%に対するスチレン系単量体の含有比率(%)

表1中、コアおよびシェルを構成する単量体成分を略号で示したが、各略号に対応する化合物名は、以下のとおりである。

MPTMS：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

nBMA：n-ブチルメタクリレート

MMA：メチルメタクリレート

1.6HXA：1,6-ヘキサンジオールジアクリレート

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

St：スチレン

【0117】

2-2.導電性微粒子の作製

10

(導電性金属層の形成)

実施例1

樹脂粒子(1)に水酸化ナトリウムによるエッチング処理を行った後、二塩化スズ溶液によるセンシタイジングを行った。さらに二塩化パラジウム溶液によるアクチベータリングを行い、パラジウム核を形成させた。次いで、パラジウム核を形成させた触媒化樹脂粒子10部をイオン交換水500部に添加し、超音波処理を10分間行い、粒子を十分分散させて微粒子懸濁液を得た。別途、硫酸ニッケル六水和物濃度が50g/L、次亜リン酸ナトリウム一水和物濃度が60g/L、クエン酸ナトリウム濃度が40g/Lであり、水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.5に調整した無電解ニッケルメッキ液を調製した。前記微粒子懸濁液を70で攪拌しながら、該無電解ニッケルメッキ液50部を徐々に添加して、膜厚が0.1μmになるまで基材粒子の無電解ニッケルめっきを行った。その後、イオン交換水で洗浄後、アルコール置換を行って真空乾燥を行い、導電性微粒子(1)を得た。王水で導電性微粒子(1)のメッキ膜を溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP、島津製作所社製：「ICPE-9000」)で分析した結果、ニッケルメッキ層におけるリン含有率は11.3%であった。

20

【0118】

実施例2~8、比較例1~5、参考例1

実施例1において基材として表2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(2)~(8)、(c1)~(c5)、(r1)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及びリン含有率は表2に示すとおりであった。

30

【0119】

実施例9

基材として樹脂粒子(5)を用い、メッキ液を硫酸ニッケル六水和物濃度が50g/L、次亜リン酸ナトリウム一水和物濃度が30g/L、クエン酸ナトリウム濃度が40g/Lであり、水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.0に調整した無電解ニッケルメッキ液を使用したこと以外は、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及びリン含有率は表2に示すとおりであった。

【0120】

<メッキ性の評価>

40

得られた導電性微粒子を走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、「FE-SEM S-4800」)により、倍率：1000倍で1000個観察し、クレーター(メッキ被覆できていない部分)が目視で確認された導電性微粒子の個数をカウントし、クレーターが目視で確認された導電性微粒子の個数が10個以下の場合を「○」、10個を超える場合を「×」と評価した。

【0121】

<異方性導電材料の評価>

実施例および比較例で得られた導電性微粒子を用い、下記の方法に従い、異方性導電材料(異方性導電ペースト)の調製および接続構造体の作製を行い、初期抵抗値を評価した。評価結果を表2に示す。

50

【 0 1 2 2 】

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、2MPa、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。

【 0 1 2 3 】

得ら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「○」、5以上10以下の場合を「△」、10を超える場合を「×」と評価した。

【 0 1 2 4 】

【表2】

表2

	樹脂粒子 No.	導電粒子 No.	導電性微粒子の評価			
			メッキ性	導電性金属層 の膜厚 (μ m)	導電性金属層 における P含有率 (%)	初期抵抗値
実施例1	(1)	(1)	○	0.1	11.8	◎
実施例2	(2)	(2)	○	0.1	11.8	◎
実施例3	(3)	(3)	○	0.1	11.8	◎
実施例4	(4)	(4)	○	0.1	11.8	◎
実施例5	(5)	(5)	○	0.1	11.8	◎
実施例6	(6)	(6)	○	0.1	11.8	◎
実施例7	(7)	(7)	○	0.1	11.8	◎
実施例8	(8)	(8)	○	0.1	11.8	◎
実施例9	(5)	(9)	○	0.1	5.5	○
比較例1	(9)	(c1)	×	0.1	11.8	×
比較例2	(10)	(c2)	×	0.1	11.8	×
比較例3	(11)	(c3)	○	0.1	11.8	×
比較例4	(12)	(c4)	×	0.1	11.8	×
比較例5	(13)	(c5)	×	0.1	11.8	×
参考例1	(14)	(r1)	○	0.1	11.8	◎

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 5 】

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などに有用である。

フロントページの続き

- (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
- (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

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開平06-349536(JP,A)
特開平11-209714(JP,A)
特開2002-033022(JP,A)
特表2008-521963(JP,A)
特開2012-036335(JP,A)
特開2012-136590(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- H01B 1/22、5/00
H01R 11/01