(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103329217 B
(45)授权公告日 2016.06.29

(21)申请号 201280006245.4
(22)申请日 2012.01.20
(30)优先权数据
2011-013403 2011.01.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.07.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/051184 2012.01.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/102199 JA 2012.08.02
(73)专利权人 株式会社日本触媒
地址 日本大阪
(72)发明人 松本和明 小林直记 佐佐木令晋
(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
代理人 王崇 刘国平
(51)Int.Cl.
H01B 5/00(2006.01)
H01B 5/16(2006.01)
H01R 11/01(2006.01)

(56)对比文件
JP 2007035575 A,2007.02.08,
JP 2007035575 A,2007.02.08,
JP 2001216841 A,2001.08.10,
JP 2006107881 A,2006.04.20,
CN 1965039 A,2007.05.16,
JP 2006040546 A,2006.02.09,
JP 2009135086 A,2009.06.18,
JP 3581618 B2,2004.10.27,
JP 2006269296 A,2006.10.05,
JP 2007035575 A,2007.02.08,
CN 1721489 A,2006.01.18,
CN 1730548 A,2006.02.08,
CN 101153212 A,2008.04.02,
JP 2007035575 A,2007.02.08,

审查员 白燕

权利要求书1页 说明书26页

(54)发明名称

导电性微粒和树脂粒子以及使用了它们的各向异性导电材料

(57)摘要

本发明提供了一种在具有微细的导电性微粒的同时，初始电阻值低，并且能维持稳定的连接状态的导电性微粒。本发明的导电性微粒的特征在于，具有由树脂粒子形成的基材以及形成于该基材表面上的至少一层的导电性金属层，所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径为1.0μm～2.5μm，所述树脂粒子的直径位移10%时的压缩弹性率(10%K值)为12000N/mm^{2}以上。

CN 103329217 B

1.一种导电性微粒，该导电性微粒具有由树脂粒子形成的基材以及形成于该基材表面上的至少一层的导电性金属层，其特征在于，所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径为1.0μm～2.5μm，所述树脂粒子的直径位移10％时的压缩弹性率10％K值为14000N/mm^{2}以上，所述树脂粒子的压缩破坏变形率为30％以上。

2.根据权利要求1所述的导电性微粒，其中，所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径为2.0μm以上，所述树脂粒子的直径位移10％时的压缩弹性率10％K值为17000N/mm^{2}以上。

3.根据权利要求1所述的导电性微粒，其中，所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径小于2.0μm，所述树脂粒子的直径位移10％时的压缩弹性率10％K值大于19600N/mm^2。

4.根据权利要求1所述的导电性微粒，其中，所述树脂粒子的直径位移30％时的压缩弹性率30％K值比所述10％K值小。

5.根据权利要求1所述的导电性微粒，其中，所述树脂粒子由含有乙烯基聚合物和聚硅氧烷骨架中至少一种的材料构成。

6.根据权利要求1所述的导电性微粒，其中，至少表面的一部分上具有绝缘性树脂层。

7.一种树脂粒子，该树脂粒子为用作导电性微粒的基材的粒子，其特征在于，个数基准的平均分散粒径为1.0μm～2.5μm，粒子的直径位移10％时的压缩弹性率10％K值为14000N/mm^{2}以上，压缩破坏变形率为30％以上。

8.根据权利要求7所述的树脂粒子，其中，个数基准的平均分散粒径为2.0μm以上，粒子的直径位移10％时的压缩弹性率10％K值为17000N/mm^{2}以上。

9.根据权利要求7所述的树脂粒子，其中，个数基准的平均分散粒径小于2.0μm，粒子的直径位移10％时的压缩弹性率10％K值大于19600N/mm^2。

10.根据权利要求7所述的树脂粒子，其中，所述树脂粒子由含有乙烯基聚合物和聚硅氧烷骨架中至少一种的材料构成。

11.根据权利要求7所述的树脂粒子，其中，粒子的直径位移30％时的压缩弹性率30％K值比所述10％K值小。

12.一种各向异性导电材料，其特征在于，该各向异性导电材料通过在粘合剂树脂中分散权利要求1～6中任意一项所述的导电性微粒而形成。

导电性微粒和树脂粒子以及使用了它们的各向异性导电材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种微细的导电性微粒，特别是涉及一种在用于电连接时可以降低短路发生的导电性微粒。

背景技术

[0002] 以往，在电子仪器组装时，为了进行相对的多个的电极和配线之间的电连接，采用利用各向异性导电材料的连接方式。各向异性材料是将导电性微粒混合在粘合剂树脂等中的材料，例如各向异性导电膏(ACP)、各向异性导电膜(ACF)、各向异性导电油墨、各向异性导电片等。这里作为用作各向异性导电材料的导电微粒，使用金属粒子或在作为基材的树脂粒子的表面覆盖了导电金属层的粒子。

[0003] 但是，近年来，伴随着电子仪器的小型化、高性能化的日益发展，电子仪器搭载的电子零件向着小型化、高密度装配化的方向发展，电路上的电极或配线趋于更加微细化、狭小化。而且，在如上所述电路的电极或配线的微细化、狭小化发展中，对于用作各向异性导电材料的导电微粒，也要求其粒径更小。

[0004] 作为粒径小的导电性微粒，例如，提出了将由树脂或无机化合物形成的，平均粒径为0.5μm～2.5μm，粒径的CV值在20%以下的微球用作基材的导电性微粒(专利文献1)。另外，在对由有机高分子材料形成的核体实施规定厚度的金属镀层的导电粒子中，有根据导电粒子的直径得到良好互连电阻的导电粒子硬度不同的报告，其中，粒子直径为1～2μm的导电粒子被公开(专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：特开2000-30526号公报

[0008] 专利文献2：专利第4154919号公报

发明内容

[0009] 但是，像以往那样仅仅导电性微粒的粒径变小时，与粒径大的情况相比，由于连接面积变小，有初始电阻值变高，或者不能维持稳定连接状态的倾向。

[0010] 本发明鉴于上述情况而完成，目的在于提供一种虽然为微细的导电性微粒，但初始电阻值低，并且能维持稳定连接状态的导电性微粒，用于所述导电性微粒的基材的树脂粒子，以及使用了这种导电粒子的各向异性导电材料。

[0011] 本发明的发明人们为了解决上述课题进行了锐意研究。其结果发现，在减小导电性微粒的粒径同时，为了稳定地确保与在粒径大时相同的电流量，相对地提高相对于粒径的连接面积比是重要的，为了实现这个，以在连接状态下使导电性金属层和被连接体(电极)之间保持充分的紧贴的方式来提高压痕形成能(具体而言，在连接时，仅在变形时刻能够形成压痕的特性)即可。而且，发现在个数基准的平均分散粒径为1.0μm以上且为2.5μm以下的范围时，如果是将粒径位移10%时的压缩弹性率(10%K值)为12000N/mm^{2}以上的树脂粒

子作为基材的导电性微粒，能够对被连接体（电极）形成充分的压痕，从而完成了本发明。

[0012] 也就是说，本发明由以下构成组成。

[0013] （1）一种导电性微粒，该导电性微粒为具有由树脂粒子形成的基材以及形成于该基材表面上的至少一层的导电性金属层的导电性微粒，其特征在于，所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径为1.0μm以上且为2.5μm以下，所述树脂粒子的直径位移10%时的压缩弹性率（10%K值）为12000N/mm^{2}以上。

[0014] （2）根据（1）所述的导电性微粒，其中，所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径为2.0μm以上，所述树脂粒子的直径位移10%时的压缩弹性率（10%K值）为17000N/mm^{2}以上。

[0015] （3）根据（1）所述的导电性微粒，其中，所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径小于2.0μm，所述树脂粒子的直径位移10%时的压缩弹性率（10%K值）大于19600N/mm^2。

[0016] （4）根据（1）～（3）中任意一项所述的导电性微粒，其中，所述树脂粒子的压缩破坏变形率为30%以上。

[0017] （5）根据（1）～（4）中任意一项所述的导电性微粒，其中，所述树脂粒子的直径位移30%时的压缩弹性率（30%K值）比所述10%K值小。

[0018] （6）根据（1）～（5）中任意一项所述的导电性微粒，其中，至少部分表面具有绝缘性树脂层。

[0019] （7）一种树脂粒子，该树脂粒子用作导电性微粒的基材，其特征在于，个数基准的平均分散粒径为1.0μm以上且为2.5μm以下，粒子的直径位移10%时的压缩弹性率（10%K值）为12000N/mm^{2}以上。

[0020] （8）根据（7）所述的树脂粒子，其中，个数基准的平均分散粒径为2.0μm以上，粒子的直径位移10%时的压缩弹性率（10%K值）为17000N/mm^{2}以上。

[0021] （9）根据（7）所述的树脂粒子，其中，个数基准的平均分散粒径小于2.0μm，粒子的直径位移10%时的压缩弹性率（10%K值）大于19600N/mm^2。

[0022] （10）根据（7）～（9）中任意一项所述的树脂粒子，其中，压缩破坏变形率为30%以上。

[0023] （11）根据（7）～（10）中任意一项所述的树脂粒子，其中，粒子的直径位移30%时的压缩弹性率（30%K值）比所述10%K值小。

[0024] （12）一种各向异性导电材料，其特征在于，该各向异性导电材料通过在粘合剂树脂中分散（1）～（6）中任意一项所述的导电性微粒而形成。

[0025] 通过本发明的导电性微粒，对于被连接体（电极）即使低压力也能够形成压痕，由此提高了导电性金属层和被连接体的紧贴性，并且可以确保大的连接面积，因此，即使小径化，也体现了十分低的初始电阻值，而且可以维持稳定的连接状态。

具体实施方式

[0026] 1.导电性微粒

[0027] 本发明的导电性微粒，具有由树脂粒子形成的基材以及形成于该基材表面上的至少一层的导电性金属层。

[0028] 本发明的目的在于改良微细的导电性微粒。从而，在本发明中，作为导电性微粒基材的树脂粒子粒径小，其个数基准的平均分散粒径为1.0μm以上、优选为1.1μm以上、更优选

为1.2μm以上、进一步优选为1.3μm以上，其个数基准的平均分散粒径为2.5μm以下、优选为2.3μm以下、更优选为2.1μm以下、进一步优先为1.9μm以下。树脂粒子(基材)的平均分散粒径在这个范围内时，可以得到微细的导电性微粒，适合用于微细化、狭小化的电极或配线的电连接。

[0029] 另外，所述树脂粒子(基材)的分散粒径的个数基准的变动系数(CV值)优选为10.0%以下、更优选为8.0%以下，进一步优选为5.0%以下、更进一步优选为4.5%以下、特别优选为4%以下、最优选为3%以下。这样的分散粒径的变动系数小的树脂粒子，不仅一次粒径的大小一致，一次粒径的单一分散性也极高。因此，通过将这样的树脂粒子用作基材，能够得到粒径一致，并且能够抑制凝集的导电性微粒。

[0030] 另外，本发明中所谓的树脂粒子的个数基准的平均分散粒径及其变动系数等是通过库尔特计数器测定的值，测定方法在后述的实施例中进行说明。

[0031] 进而，在导电性微粒中，存在粗大粒子时，作为各向异性导电材料长期保管时粗大粒子沉淀，会成为导电性微粒凝集的原因。因此，所述树脂粒子优选除去粗大粒子。也就是说，所述树脂粒子，在个数基准的累积分布曲线中，优选为累计值90%时的粒径为2.6μm以下，更优选为2.2μm以下，进一步优选为2.0μm以下。累计值90%时的粒径，与平均分散粒径同样，是指在通过库尔特计数器测定的个数累计分布曲线中，个数累计值为90%的粒径。

[0032] 在本发明中，作为基材的所述树脂粒子，其直径位移10%时的压缩弹性率(10%K值)为12000N/mm^{2}以上是重要的。如果树脂粒子的10%K值在这个范围内，对于被连接体(电极)能够形成充分的压痕，由此提高了导电性金属层和被连接体的紧贴性，并且可以确保大的连接面积。树脂粒子的10K%值优选为14000N/mm^{2}以上、更优选为15000N/mm^{2}以上、进一步优选为17000N/mm^{2}以上、更进一步优选为20000N/mm^{2}以上，优选为50000N/mm^{2}以下、更优选为40000N/mm^{2}以下。

[0033] 在本发明的优选方式中，所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径为2.0μm以上且为2.5μm以下，并且所述树脂粒子的直径位移10%时的压缩弹性率(10%K值)为17000N/mm^{2}以上，或者所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径为1.0μm以上且小于2.0μm，并且所述树脂粒子的直径位移10%时的压缩弹性率(10%K值)大于19600N/mm^2(比19600N/mm^{2}大)。如果为所述的方式，可以发挥抑制各向异性导电连接状态中的电阻值随时间变化的上升，且获得优异的连接信赖性的效果。也就是说，树脂粒子的10%K值在上述12000N/mm^{2}以上的范围内时，通过良好的压痕形成能，能够不依赖于各向异性导电连接时的压力条件得到连接电阻值低的连接构造体，更进一步，为了得到高的连接信赖性，根据树脂粒子的粒径进而存在更适合的10%K值的范围。

[0034] 另外，所述树脂粒子的10%K值，可以使用公知的微小压缩试验机测定，优选为使用公知的微小压缩试验机(例如，岛津制作所制“MCT-W500”等)，在室温下以负荷负载速度2.2295mN/sec对粒子的中心方向施加负荷的压缩试验中，测定使粒子变形至压缩位移为粒子直径的10%时的压缩负荷(N)和压缩位移(mm)，优选为采用基于下式求得的值。

[0035] [数学式1]

[0036] $$E=\frac{3\times F}{2^{1/2}\times S^{3/2}\times R^{1/2}}$$

[0037] （在此，E：压缩弹性率（N/mm^2）、F：压缩负荷（N）、S：压缩位移（mm）、R：粒子的半径（mm）。）

[0038] 在本发明中作为基材的所述树脂粒子，优选为其压缩破坏变形率为30%以上。这样的树脂粒子，由于在大的压缩变形状态下具有复原力，可以进一步提高连接面积。树脂粒子的压缩破坏变形率，更优选为40%以上、进一步优选为50%以上。关于压缩破坏变形率的上限，虽然优选为没有破坏点的，但在80%以下（特别是70%以下）也可以使用。另外，压缩破坏变形率是使用公知的微小压缩试验机（例如，岛津制作所制“MCT-W500”等），在室温下以负荷负载速度2.2295mN/sec对粒子的中心方向施加负荷的压缩试验中，测定粒子达到破坏时的压缩位移，通过下式算出的值。例如，作为微小压缩试验机使用岛津制作所制“MCT-W500”时，优选在该试验机所具备的“标准表面检出”模式下进行测定。

[0039] 压缩破坏变形率（%）=[压缩位移（μm）/粒径（μm）]×100

[0040] 另外，在本发明中作为基材的所述树脂粒子，优选所述树脂粒子的直径位移30%时的压缩弹性率（30%K值）比所述10%K值小。30%K值在10%K值以上时，为了确保变形的面积需要高的压力，这种高压会割裂粒子，粒子的复原力丧失从而降低了连接稳定性。相反地，树脂粒子的30%K值比10%K值小时，在低压力下可以确保大的压缩变形。具体地，30%K值/10%K值的值优选为0.9以下、更优选为0.8以下、进一步优选为0.7以下。另外，除了在压缩初期的对电极的压入，从能够进一步改善电极压入性方面考虑，30%K值/10%K值的值优选为0.3以上，优选为0.4以上。

[0041] 由于同样的理由，树脂粒子的直径位移20%时的压缩弹性率（20%K值），优选为比所述10%K值小，20%K值/10%K值的值优选为0.8以下、进一步优选为0.7以下，优选为0.4以上、进一步优选为0.5以上。另外，树脂粒子的直径位移40%时的压缩弹性率（40%K值）也由于同样的理由，优选为2.0以下、进一步优选为1.0以下，优选为0.4以上、进一步优选为0.5以上。加热连接时，在压缩变形率为压缩至30%～50%程度的状态下进行加压连接，希望得到连接信赖性高的连接状态，因此，不仅10%K值，20%K值、30%K值、40%K值也优选在上述范围内。

[0042] 另外，在与上述10%K值同样的压缩试验中，测定使粒子变形至压缩位移为粒子直径的20%、30%或40%时的压缩负荷（N）和压缩位移（mm），基于与上述10%K值同样的式子可以求得所述树脂粒子的20%K值、30%K值和40%K值。

[0043] 所述树脂粒子（基材）含有树脂成分即可，不仅限于只由有机材料构成的粒子，也可以是由有机无机复合材料构成的粒子。通过将树脂粒子作为基材，能得到弹性变形特性优异的导电性微粒。

[0044] 构成所述树脂粒子的有机材料，可以举出例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚异丁烯、聚丁二烯等的聚烯烃；乙烯基系树脂、丙烯酸系树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂等的乙烯基聚合物；聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯；聚碳酸酯；聚酰胺；聚酰亚胺；酚醛树脂；三聚氰胺甲醛树脂；三聚氰胺苯并胍胺甲醛树脂（メラミンベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂）；尿素甲醛树脂；硅树脂等。另外，作为有机无机复合材料，可以举出含有所述有机材料和聚硅氧烷骨架的材料（例如，复合聚硅氧烷骨架和乙烯基聚合物而形成的材料等）。这样构成所述树脂粒子的材料，从广泛的材料中，以将平均粒径和10K%值控制在所述范围内的方式适宜地选择。构成这些树脂粒子的材料，既可以单独使用，也可以两种以上并用。

[0045] 作为构成所述树脂粒子的材料，优选为含有乙烯基聚合物和聚硅氧烷骨架中至少一种的材料。以含有乙烯基聚合物的材料构成的树脂粒子，具有乙烯基聚合形成的有机系骨架，加压连接时的弹性变形优异。另外，以含有聚硅氧烷骨架的材料构成的树脂粒子，在加压连接中对被连接体的接触压优异。特别是，以复合聚硅氧烷骨架和乙烯基聚合物的材料构成的树脂粒子，弹性变形性和接触压优异，得到的导电性微粒的连接信赖性更优异，因而优选。

[0046] 所述乙烯基聚合物是将含有乙烯基的单体聚合(自由基聚合)得到的聚合物，本发明中的“乙烯基”不仅是碳-碳双键，也包括如(甲基)丙烯酰氧基、烯丙基、异丙烯基、乙烯基苯基、异丙烯基苯基这样具有聚合性碳-碳双键的取代基。另外，本说明书中的“(甲基)丙烯酰基”、“(甲基)丙烯酰氧基”、“(甲基)丙烯酸酯”或“(甲基)丙烯酸”分别表示“丙烯酰基、甲基丙烯酰基中的一种或两种”、“丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基中的一种或两种”、“丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯中的一种或两种”、“丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或两种”。

[0047] 所述含有乙烯基的单体包括1分子中含有一个乙烯基的单体(1)，1分子中含有一个乙烯基和乙烯基以外的官能团(羧基、羟基等的含有质子氢基团，烷氧基等末端官能团等)的单体(2)，1分子中含有2个以上乙烯基的单体(3)。这里，单体(1)为乙烯基系非交联性单体。单体(2)在羧基、羟基、烷氧基等作为反应(键合)对象基团在其它单体存在的情况下能形成交联结构，因此作为乙烯基系交联性单体，作为反应对象的基团在其它单体不存在的情况下，作为乙烯基系非交联性单体。单体(3)为乙烯基系交联性单体。这些单体(1)～(3)即可以单独使用，也可以两种以上并用。

[0048] 作为所述单体(1)(乙烯基系非交联性单体)，可以举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯类；(甲基)丙烯酸环丙酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环辛酯、(甲基)丙烯酸环十一烷基酯、(甲基)丙烯酸环十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸-4-叔丁基环己基酯等(甲基)丙烯酸环烷基酯类；(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸甲苯基酯、(甲基)丙烯酸苯乙基酯等含有芳香环的(甲基)丙烯酸酯类；苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等烷基苯乙烯类；邻氯苯乙烯、间氯苯乙烯、对氯苯乙烯等含有卤素基的苯乙烯类等的苯乙烯系单官能团单体等。

[0049] 作为所述单体(2)(乙烯基系交联性单体或乙烯基系非交联性单体)，可以举出例如(甲基)丙烯酸等具有羧基的单体；(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丁酯等含有羟基的(甲基)丙烯酸酯类、对羟基苯乙烯等含有羟基的苯乙烯类等含有羟基的单体；(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸-2-丁氧基乙酯等含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯类、对甲氧基苯乙烯等烷氧基苯乙烯类等具有烷氧基的单体等。

[0050] 作为所述单体(3)(乙烯基系交联性单体)，可以举出例如(甲基)丙烯酸烯丙酯等(甲基)丙烯酸烯丙酯类；乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,

3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、十乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、十五乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、五十乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(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)、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯类;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等三(甲基)丙烯酸酯类;季戊四醇四(甲基)丙烯酸等四(甲基)丙烯酸酯类;双季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等六(甲基)丙烯酸酯;二乙烯基苯、二乙烯基萘、以及它们的衍生物等芳香族烃系交联剂(优选为二乙烯基苯等苯乙烯系多官能单体);N,N-二乙烯基苯胺、二乙烯基醚、二乙烯基硫醚、二乙烯基磺酸等含有杂原子的交联剂等。

[0051] 所述聚硅氧烷骨架,由硅烷系单体加水分解缩合得到,所述硅烷单体,大致分为硅烷系非交联性单体和硅烷系交联性单体。

[0052] 作为所述硅烷系非交联性单体,可以举出例如二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷等2官能性硅烷系单体;三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷等单官能性硅烷系单体等。这些硅烷系非交联性单体既可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0053] 所述硅烷系交联性单体,如果能形成交联结构,则没有特别的限定。作为由硅烷系交联性单体形成的交联结构,可以举出有机聚合物骨架(例如,乙烯基系聚合物骨架)和有机聚合物骨架交联的结构(第一形式);聚硅氧烷骨架和聚硅氧烷骨架交联的结构(第二形式);有机聚合物骨架和聚硅氧烷骨架交联的结构(第三形式)。

[0054] 作为能形成第一形式的硅烷系交联性单体,可以举出例如二甲基二乙烯基硅烷、甲基三乙烯基硅烷、四乙烯基硅烷等。作为能形成第二形式的硅烷系交联性单体,可以举出例如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷等4官能性硅烷系单体;甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷等3官能性硅烷系单体。能形成第三形式的硅烷系交联性单体,可以举出例如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基乙氧基丙基三甲氧基硅烷等具有(甲基)丙烯酰氧基的单体;乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷等具有乙烯基的单体;3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环已基)甲基三甲氧基硅烷等具有环氧基的单体;3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷等具有氨基的单体。这些硅烷系交联性单体既可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0055] 如上所述,所述树脂粒子优选为由含有乙烯基聚合物和聚硅氧烷骨架中的至少一种的材料而构成。也就是说,优选为聚合含有形成乙烯基聚合物的乙烯基系交联性单体或乙烯基系非交联性单体,或者形成聚硅氧烷骨架的硅烷系交联性单体或硅烷系非交联性单体的单体成分而得到的树脂粒子。其中,特别是,在将10%K值控制在12000N/mm^{2}以上中,树脂粒子优选为由含有交联的乙烯基聚合物和交联的聚硅氧烷骨架中的至少一种的材料而构成,并且优选树脂粒子满足以下的条件。

[0056] 也就是说,为了所述树脂粒子的10%K值为12000N/mm^{2}以上,例如,首先作为用于形成树脂粒子的单体成分,使用乙烯基系交联性单体和硅烷系交联性单体中的至少一种(以

下，统称为“交联性单体”），其合计含量相对于单体成分总量含有20质量%以上（优选为30质量%以上，进一步优选为50质量%以上）（条件A）。然后，在满足条件A的同时，硅烷系交联性单体和硅烷系非交联性单体的合计在所有单体成分中不足95质量%（条件B），或者硅烷系交联性单体和硅烷系非交联性单体的合计在全单体成分中为95质量%以上，并在200℃以上的温度下加热得到的粒子（条件C）。也就是说，通过满足所述条件A和所述条件B，或者满足所述条件A和所述条件C，可以获得具有12000N/mm^{2}以上的10%K值的树脂粒子。具体而言，满足所述条件A时，由乙烯基系交联性单体和硅烷系交联性单体中的至少一种形成具有一定交联的树脂粒子。然后，在所述条件B中，树脂粒子的交联以乙烯基系交联性单体为主体进行，在所述条件C中，以硅烷系交联性单体的交联为主体。

[0057] 但是，虽然硅烷系交联性单体，通过缩合反应形成硅氧烷键，构成交联结构，但在聚合后的阶段存在缩合反应进行不充分的情况。因此，在大量使硅烷系交联性单体的情况下，优选对聚合后的树脂粒子实施煅烧（高温下的加热处理）。但是，根据聚合后的树脂粒子的加热过程的程度存在10%K值大幅降低的情况。从而，在所述条件C的情况下，需要对聚合后树脂粒子的加热进行限制。

[0058] 所述条件C规定的加热，以合成树脂粒子之后对粒子进行的所有的加热处理为对象，不仅是所述煅烧（以促进来自硅烷系单体的缩合反应（形成硅氧烷键）为目的而进行的加热等），例如，在合成树脂粒子之后的干燥时的加热等也是对象。

[0059] 另外，进行所述条件C规定的加热时，加热温度在规定范围内的同时，加热氛围优选为氮气等不活泼气体氛围。

[0060] 另一方面，对于满足所述条件A且满足所述条件B的树脂粒子，对聚合后的树脂粒子的加热条件没有限制，但是优选为加热时在热分解温度以下的温度范围内进行。另外，对于该情况下的加热处理时的氛围，优选为氮气等不活泼气体氛围。

[0061] 满足所述条件A和所述条件B，或者满足所述条件A和所述条件C的单体成分，为含有乙烯基系交联性单体和硅烷系交联性单体中的至少一种的单体成分，但为了更可靠地将树脂粒子的10K%值控制在12000N/mm^{2}以上，下面对更优选的乙烯基系交联性单体、硅烷系交联性单体进行说明。

[0062] 作为所述乙烯基系交联性单体，在更可靠地控制10%K值上，优选为所述单体（3）。其中，更优选为1分子中含有2个以上的（甲基）丙烯酰基的单体（也就是说，1分子中含有2个以上的丙烯酰基的单体或1分子中含有2个以上的甲基丙烯酰基的单体）、苯乙烯系多官能单体中的一种或两种。

[0063] 作为所述1分子中含有2个以上的（甲基）丙烯酰基的单体，从容易获得10%K值高的树脂粒子的方面考虑，优选为1分子中含有2个（甲基）丙烯酰基的单体（二（甲基）丙烯酸酯类）。在二（甲基）丙烯酸酯类中，根据同样的理由，更优选为烷基二醇二（甲基）丙烯酸酯，聚亚烷基乙二醇二（甲基）丙烯酸酯，特别是由于被导电性金属层覆盖后的粒子强度降低少，优选为烷基二醇二（甲基）丙烯酸酯。进而在二（甲基）丙烯酸酯类中，特别优选具有在2个（甲基）丙烯酰基的碳-碳双键（C=C）之间成串地存在的原子数为6个～14个的分子结构的二（甲基）丙烯酸酯。另外，这里作为碳-碳双键之间成串地存在的原子数，碳-碳双键（C=C）自身的碳原子不计算在内，在连接（甲基）丙烯酰基之间的原子链存在多个的情况下，为最短的原子链中的原子数。

[0064] 作为所述苯乙烯系多官能单体，从容易获得10%K值高的树脂粒子，被导电性金属层覆盖后的粒子强度降低少的方面考虑，优选为1分子中含有两个乙烯基的单体（含2官能乙烯基单体），其中优选为二乙烯基苯。

[0065] 用于形成树脂粒子的单体成分占有的乙烯基系交联性单体的含量优选为10质量%以上，更优选为30质量%以上，进一步优选为50质量%以上。如果乙烯基系交联性单体的含量在这个范围内，10%K值可以更可靠地控制在12000N/mm^{2}以上。

[0066] 作为所述硅烷系交联性单体，在更可靠地控制10K值上，优选为能够形成所述第三形式的交联结构的硅烷系交联性单体，容易得到硬度高的粒子。使用所述硅烷系交联性单体时，树脂粒子优选为具有通过加水分解和缩合含有硅烷系交联性单体的硅烷系单体而形成的聚硅氧烷骨架的粒子，至少通过加水分解和缩合能够形成所述第三形式的交联结构的硅烷系交联性单体而形成的聚硅氧烷骨架，具有含有可以自由基聚合的碳-碳双键（例如，乙烯基、（甲基）丙烯酰基）的聚合性聚硅氧烷由来的骨架。

[0067] 作为能够形成所述第三形式的交联结构的硅烷系交联性单体，优选为具有（甲基）丙烯酰基的硅烷系交联性单体、具有乙烯基的硅烷系交联性单体、或具有环氧基的硅烷系交联性单体，更优选为具有（甲基）丙烯酰基的硅烷系交联性单体、具有乙烯基的硅烷系交联性单体，进一步优选为具有（甲基）丙烯酰基的硅烷系交联性单体。在具有（甲基）丙烯酰基的硅烷系交联性单体中，特别优选为3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷，在具有乙烯基的硅烷系交联性单体中，特别优选为乙烯基三甲氧基硅烷。

[0068] 满足所述条件A和所述条件B，或者所述条件A和所述条件C的单体成分含有乙烯基系交联性单体和硅烷系交联性单体中的至少一种，也可以含有乙烯基系非交联性单体和硅烷系非交联性单体中的至少一种。特别是，在含有乙烯基系非交联性单体时，回复特性（复原性）和破坏强度等压缩变形特性容易控制，因此被优选。

[0069] 作为所述乙烯基系非交联性单体，优选为所述单量体（1），更优选为（甲基）丙烯酸烷基酯类、（甲基）丙烯酸环烷基酯类、含有芳香环的（甲基）丙烯酸酯类、苯乙烯系单官能单体。其中，从在控制回复特性（复原性）和破坏强度的同时，容易获得10%K值高的树脂粒子方面考虑，优选为具有碳原子数为4以下的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯类、具有碳原子数为6以下的环烷基的（甲基）丙烯酸环烷基酯类、苯乙烯系单官能单体，特别是在作为10%K值高的树脂粒子中，优选为苯乙烯系单官能单体。

[0070] 作为苯乙烯系单官能单体，从容易获得10%K值高的树脂粒子方面考虑，优选为苯乙烯。在具有碳原子数为4以下的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯类中，优选为丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯。在具有碳原子数为6以下的环烷基的（甲基）丙烯酸环烷基酯类中，优选为丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯。

[0071] 例如作为所述单体（1）含有苯乙烯系单官能单体的情况下，作为所述单体（3）优选为含有1分子中含有2个以上的（甲基）丙烯酰基的单体或苯乙烯系多官能单体的形式。

[0072] 在将上述那样的树脂粒子的10%K值控制在12000N/mm以上方面，优选的单体成分大致分为（i）具有乙烯基系交联性单体但不具有硅烷系交联性单体的形式，（ii）具有硅烷系交联性单体但不具有乙烯基系交联性单体的形式，（iii）具有乙烯基系交联性单体和硅烷系交联性单体的形式。在各形式中特别优选的单体的组合如下所述。

[0073] 形式(i)(具有乙烯基系交联性单体但不具有硅烷系交联性单体的形式)的情况;2个(甲基)丙烯酰基的碳-碳双键(C=C)之间成串地存在的原子数(但是,碳-碳双键(C=C)自身的碳原子不计算在内,在连接(甲基)丙烯酰基之间的原子链存在多个时,计算最短的原子链中的原子数)为6个～14个的二(甲基)丙烯酸酯和单官能苯乙烯单体的组合。

[0074] 形式(ii)(具有硅烷系交联性单体但不具有乙烯基系交联性单体的形式)的情况;分子内具有(甲基)丙烯酰基或具有乙烯基的硅烷系交联性单体之间的组合(例如,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷的组合)。

[0075] 形式(iii)(具有乙烯基系交联性单体和硅烷系交联性单体的形式)的情况;具有(甲基)丙烯酰基的硅烷系交联性单体和苯乙烯系多官能单体和2个(甲基)丙烯酰基的碳-碳双键(C=C)之间成串地存在的原子数为6个～14个的二(甲基)丙烯酸酯的组合,或者具有(甲基)丙烯酰基的硅烷系交联性单体和苯乙烯系多官能单体和苯乙烯系单官能单体的组合。

[0076] 所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径为2.0μm以上且为2.5μm以下时,为了树脂粒子的10%K值为17000N/mm以上,在上述用于使10%K值为12000N/mm以上的条件(同时满足条件A和条件B,或同时满足条件A和条件C)的基础上,满足下述条件x和下述条件a,或者满足下述条件x和下述条件b1。但是,选择条件A和条件C的组合作为用于使10%K值为12000N/mm以上的条件时,满足条件x和条件a。

[0077] 条件x:用于形成树脂粒子的单体成分中,相对于单体成分总量,硅烷系交联性单体的含量为50质量%以上,或者相对于单体成分总量该硅烷系交联性单体的含量小于50质量%时,单体成分中的乙烯基系交联性单体的含量相对于单体成分总量为35质量%以上。

[0078] 条件a:用于形成树脂粒子的单体成分中,相对于单体成分总量,乙烯基乙基苯的含量为1质量%以下。

[0079] 条件b1:用于形成树脂粒子的单体成分中,相对于单体成分总量,乙烯基乙基苯的含量大于1质量%时,在用于形成树脂粒子的单体成分中,乙烯基系交联性单体的含量相对于单体成分总量为80质量%以上,并且在200℃以上加热树脂粒子。

[0080] 所述树脂粒子的粒径比较大时(也就是说,个数基准的平均分散粒径为2.0μm以上时),由于为了进一步提高10%K值,需要更高的交联度。满足上述条件x时,利用50质量%以上的硅烷系交联性单体,或者35质量%以上的乙烯基系交联性单体,能够进一步提高交联度。此外,控制单体成分中对交联不起作用的乙烯基乙基苯的含量为1质量%以下(上述条件a),如果乙烯基乙基苯的含量大于1质量%,为了弥补这个,乙烯基系交联性单体的含量为80质量%以上,并且通过规定的加热促进交联(上述条件b1)。由此,确保更高的交联。

[0081] 另一方面,所述树脂粒子的个数基准的平均分散粒径为1.0μm以上且小于2.0μm时,为了使树脂粒子的10%K值比19600N/mm大,在用于使上述10%K值为12000N/mm以上的条件(同时满足条件A和条件B,或者同时满足条件A和条件C)的基础上,满足上述条件a,或者满足下述条件b2。但是,选择条件A和条件C的组合作为用于使10%K值为12000N/mm以上的条件时,满足条件a。

[0082] 条件b2:用于形成树脂粒子的单体成分中,相对于单体成分总量,乙烯基乙基苯的含量大于1质量%时,用于形成树脂粒子的单体成分中,乙烯基系交联性单体的含量相对于单体成分总量为35质量%以上,并且在200℃以上加热树脂粒子。

[0083] 所述树脂粒子的粒径较小时(就是说,个数基准的平均分散粒径小于2.0μm时),与粒径较大时相比,即使比较低的交联度也可以提高10K%值,也就是说,为了进一步提高10%K值所需要的交联度,具有粒径变小变低的倾向。从而,树脂粒子的个数基准的平均分散粒径小于2.0μm时,上述条件x不必要,并且,通过乙烯基系交联性单体的含量为35质量%以上(上述条件b2),在乙烯基乙基苯的含量大于1质量%时也能确保更高的交联。

[0084] 另外,为了使所述树脂粒子的压缩破坏变形率和20%～40%K值在上述范围内,例如,作为用于形成树脂粒子的单体成分,含有乙烯基系交联性单体,该乙烯基系交联性单体中使50质量%以上(更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%)为1分子中具有两个乙烯基的单体(含有2官能乙烯基的单体)即可。更进一步,含有2官能乙烯基的单体在交联性单体(乙烯基系交联性单体和硅烷系交联性单体的总量)中为40质量%以上(更优选为50质量%以上、进一步优选为60质量%以上),也对使压缩破坏变形率和20%～40%K值在上述范围内有效。

[0085] 作为所述树脂粒子的制造方法没有特别限制,可以举出乳化聚合法、悬浮聚合、分散聚合、种子聚合、溶胶凝胶种子聚合法等,为了使所述树脂粒子的粒径在上述规定范围内,例如,优选通过种子聚合法合成树脂粒子后,采用分级方法等。树脂粒子的合成通过采用种子聚合法,能得到粒度分散小的树脂粒子。更进一步,通过分级合成后的树脂粒子除去粗粒子,可以将平均粒径调整到所期望范围内。

[0086] 所述种子聚合法包括种子粒子调制工序、吸收工序、聚合工序。另外,例如,合成仅由有机材料构成的粒子时,由所述乙烯基系单体调制种子粒子即可;合成由具有有机材料和聚硅氧烷骨架的材料构成的粒子时,由所述硅烷系单体调制种子粒子(聚硅氧烷粒子)即可。

[0087] 由所述乙烯基系单体调制种子粒子的方法,可以采用以往使用的方法、例如,可以举出无皂乳化聚合、分散聚合等。这种情况下,作为形成种子粒子的单体成分,优选使用苯乙烯等苯乙烯系单官能单体。

[0088] 作为由所述硅烷系单体调制种子粒子(聚硅氧烷粒子)的方法,可以举出在含水溶剂中加水分解后并缩聚的方法。作为所述硅烷系单体,可以使用上述硅烷系交联性单体,硅烷系非交联性单体。另外,复合聚硅氧烷骨架和乙烯基聚合物时,作为硅烷系单体,使用具有自由基聚合性基团的硅烷系交联性单体,调制聚合性聚硅氧烷粒子(含有具有自由基聚合性基团的聚硅氧烷骨架的粒子)即可。加水分解和缩聚可以采用一起、分别、连续等任意方法。在加水分解、缩聚时,作为催化剂可以优选使用氨、尿素、乙醇胺、羟化四甲铵、碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物等碱性催化剂。

[0089] 所述含水溶剂中,可以含有水、催化剂以外的有机溶剂。作为有机溶剂,可以举出例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇等醇类;丙酮、甲基乙基酮等酮类;乙酸乙酯等酯类;异辛烷、环己烷等(环)链烷烃类;苯、甲苯等芳香族烃类等。这些可以单独使用也可以两种以上并用。

[0090] 另外,加水分解缩合中,还可以并用阴离子性、阳离子性、非离子性的表面活性剂、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等高分子分散剂。这些可以单独使用也可以两种以上并用。加水分解缩合可以通过混合作为原料的硅烷系单体和含有催化剂、水以及有机溶剂的溶剂后,温度在0℃以上且在100℃以下,优选在0℃以上且在70℃以下,搅拌30分钟以上、100小时以

下来进行。

[0091] 在所述吸收工序中，在种子粒子上吸收单体成分。吸收方法只要在种子粒子存在下，存在单体成分的状态下进行就没有特别的限定。因此，可以是在种子粒子分散的溶剂中添加单体成分；也可以是在含有单体成分的溶剂中加入种子粒子。其中，优选为如前者那样的向预先分散了种子粒子的溶剂中添加单体成分。特别是由于加水分解、缩合工序得到的种子粒子不需从反应液（种子粒子分散液）中取出，向此反应液中添加单体成分的方法的工序不复杂，生产率优异，因而被优选。

[0092] 在所述吸收工序中，单体成分添加的时机没有特别的限定，可以一起加入，也可以分批加入，可以以任何速度注入。另外，在加入单体成分时，无论是只添加单体成分还是添加单体成分的溶液都可以，但优选为将单体成分预先用乳化剂在水或水性介质中乳化分散的乳化液混合到种子粒子中，这是由于种子粒子的吸收能够更有效地进行。

[0093] 所述乳化剂没有特别的限定，优选为可以使种子粒子、吸收单体后的种子粒子的分散状态稳定的表面活性剂，例如，阴离子性表面活性剂、聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯烷基苯基醚、聚氧化乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化乙烯烷基胺、脂肪酸甘油酯、氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物等非离子性表面活性剂。这些乳化剂可以单独使用，也可以两种以上并用。

[0094] 另外，用乳化剂乳化分散单体成分时，优选使用相对于单体成分的质量为0.3倍以上且为10倍以下的水或水溶性有机溶剂。作为所述水溶性有机溶剂，可以举出例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇等醇类；丙酮、甲基乙基酮等酮类；乙酸乙酯等酯类。

[0095] 吸收工序优选为在0℃以上且在60℃以下的温度范围内，搅拌进行5分钟以上720分钟以下。根据使用的种子粒子、单体的种类，适当设定这些条件即可，这些条件既可以只采用1种，或者也可以组合采用两种以上。在吸收工序中，关于单体成分是否被种子粒子吸收的判断，例如，可以在添加单体成分之前以及吸收结束之后，通过显微镜观察粒子，确认由于单体成分的吸收导致的粒径变大的现象而容易地进行判断。

[0096] 聚合工序中，使种子粒子吸收的单体成分进行聚合反应。在此，种子粒子为聚合性聚硅氧烷时，被吸收的单体成分与具有聚合性聚硅氧烷骨架的自由基聚合性基团聚合，聚硅氧烷骨架和乙烯基聚合体进行复合化。聚合方法没有特别的限定，例如可以举出使用自由基聚合引发剂的方法，作为所述自由基聚合引发剂，没有特别的限定，例如可以使用过氧化物系引发剂、偶氮系引发剂等。这些自由基聚合引发剂可以单独使用，也可以两种以上并用。

[0097] 进行自由基聚合时的反应温度优选为40℃以上、进一步优选为50℃以上，优选为100℃以下、进一步优选为80℃以下。反应温度过低时，有聚合度不能充分提高复合粒子的机械特性变得不充分的倾向，另一方面，反应温度过高时，有聚合中粒子间的凝集变得容易发生的倾向。另外，进行自由基聚合时的反应时间，可以根据使用的聚合引发剂的种类进行适当变更，一般，优选为5分钟以上、进一步优选为10分钟以上，优选为600分钟以下、进一步优选为300分钟以下。反应时间过短时，有聚合度不能充分提高的情况，反应时间过长时，有粒子间的凝集变得容易发生的倾向。

[0098] 合成后的树脂粒子的个数基准的平均分散粒径优选为1.1μm以上、更优选为1.2μm

以上、进一步优选为1.3μm以上，优选为3.0μm以下、更优选为2.8μm以下、进一步优选为2.7μm以下。另外，分散粒径的个数基准的变动系数优选为10%以下、更优选为9%以下、进一步优选为7%以下。

[0099] 上述那样地合成的树脂粒子，根据要求，优选为以成为规定的粒径的方式进行分级。分级方法没有特别的限定，可以举出例如通过电刻筛(電成ふるい)等的筛分；使用薄膜过滤器、百褶过滤器、陶瓷膜过滤器等过滤器的过滤；使用通过质量差和流体阻力差的相互作用分级的公知的装置(以粒子的下落速度等的重力差为原理的重力分级机、以通过自由涡或半自由涡的离心力和空气阻力的均衡为原理的(半)自由涡离心分级、以通过由回转的分级桨(转子)形成的旋转流生成的离心力和空气由来的阻力的均衡为原理的带有旋转桨的离心分级)的分级等。其中，从分级精度和生产率方面来考虑，优选使用电刻筛的分级。

[0100] 使用电刻筛的分级时，优选为使将树脂粒子分散在液态介质中的分散体通过电刻筛。作为所述液态介质，可以举出例如水；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇类；己烷、辛烷等烃类；苯、甲苯、二甲苯等芳香烃类。这些可以单独使用也可以两种以上并用。其中，优选为醇类、烃类，更优选为甲醇、己烷。另外，为了提高树脂粒子的分散性，也可以在液态介质中添加各种分散剂。

[0101] 所述液态介质的使用量，相对于树脂粒子100质量份，优选为100质量份以上，更优选为200质量份以上，进一步优选为500质量份以上，优选为10000质量份以下，更优选为5000质量份以下、进一步优选为2000质量份以下。树脂粒子分散在液体介质中的方法没有特别的限定，可以举出例如用超声波照射进行分散方法；通过如一般搅拌装置、高速搅拌装置、胶体磨或匀浆器这样的剪切分散装置等进行分散方法。

[0102] 通过电刻筛时的分散体温度没有特别的限定，可以根据使用的液态介质进行适当调整，通常为0℃以上100℃以下。另外，分散体的液温当然在液态介质的沸点以下。电刻筛的筛孔尺寸可以根据所希望的平均粒径、变动系数进行变更。通过由电刻筛进行分级的方法，可以除去粗大粒子，可以使树脂粒子粒径的变动系数变小。

[0103] 合成后，根据需要，被分级的树脂粒子通常进行干燥，根据情况附加进行上述煅烧(加热处理)。干燥或煅烧等的加热处理可以以公知方法进行即可，如上所述，用于形成树脂粒子的单体成分中的硅烷系交联性单体和硅烷系非交联性单体的含有比例大于规定的量时，在这样的加热处理中将温度限制在小于200℃是重要的。

[0104] 如上所述地得到的树脂粒子(基材)的形状没有特别的限定，例如可以是球状、旋转椭圆体状、金平糖状、薄板状、针状、眉毛状等中的任何一种，优选为球状，特别地优选为正球状。

[0105] 本发明的导电性微粒具有在基材(树脂粒子)表面形成的至少一层的导电性金属层。作为构成导电性金属层的金属，没有特别的限定，可以举出例如金、银、铜、铂、铁、铅、铝、铬、钯、镍、铑、钌、锑、铋、锗、锡、钴、铟已经镍-磷、镍-硼等金属或金属化合物，以及他们的合金。其中，优选为金、镍、钯、银、铜、锡，因为他们是导电性优异的导电性微粒。另外，从成本方面考虑，优选为镍、镍合金(Ni-Au、Ni-Pd、Ni-Pd-Au、Ni-Ag)；铜、铜合金(Cu与选自由Fe、Co、Ni、Zn、Sn、In、Ga、Tl、Zr、W、Mo、Rh、Ru、Ir、Ag、Au、Bi、Al、Mn、Mg，P、B组成的组中的至少1种金属元素的合金，优选为与Ag、Ni、Sn、Zn的合金)；银、银合金(Ag与选自由Fe、Co、Ni、Zn、Sn、In、Ga、Tl、Zr、W、Mo、Rh、Ru、Ir、Au、Bi、Al、Mn、Mg，P、B组成的组中的至少1种金属元素

的合金，优选为Ag-Ni、Ag-Sn、Ag-Zn）；锡、锡合金（例如Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Cu-Ag、Sn-Zn、Sn-Sb、Sn-Bi-Ag、Sn-Bi-In、Sn-Au、Sn-Pb等）等。

[0106] 导电性金属层，在上述金属或合金中，特别优选为镍或镍合金构成的导电性金属层，进一步优选为镍合金构成的导电性金属层。作为本发明基材的树脂粒子，通过对硬度的设计提高压痕形成能得到所期待的效果，着眼于使这个效果更容易体现，期望导电性微粒表面的导电性金属层具有可以跟随基材的适度的硬度。以镍或镍合金构成的金属层时，则具有更适合体现本发明的效果的硬度。根据这种观点，作为构成导电性金属层的镍合金，特别优选以磷（P）和硼（B）中至少一种作为合金成分的Ni合金（Ni-P合金、Ni-B合金、Ni-P-B合金），进一步优选为含有磷（P）的合金。由于含有磷（P）或硼（B），镍合金变软，导电性金属层变得更容易跟随基材。

[0107] 构成导电性金属层的镍合金含有磷（P）或硼（B）时，磷（P）和硼（B）的合计含量，相对于合金中的Ni、P、B的合计100质量%，优选为4质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为6质量%以上。磷（P）单独的含量，相对于合金中的Ni、P、B的合计100质量%，优选为4质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为6质量%以上。硼（B）单独的含量，相对于合金中的Ni、P、B的合计100质量%，优选为4质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为6质量%以上。磷（P）或硼（B）的含量越多，镍合金越软，本发明的效果越容易发挥。但是，如果镍合金中的磷（P）或硼（B）的含量过多，导电性金属层的电气电阻值有变高的情况。从而，镍合金中的磷（P）和硼（B）的合计含量，在合金中的Ni、P、B的合计质量为100质量%时，优选为15质量%以下，由于同样的理由，镍合金中P的含量优选为15质量%以下，镍合金中B的含量优选为10质量%以下.另外，镍合金中的P含量和B含量，可以通过调整形成导电性金属层时所使用的无电解镍电镀液的P浓度、B浓度、pH等进行控制。

[0108] 另外，构成导电性金属层的镍合金也可以含有磷（P）或硼（B）以外的其它的金属成分。作为其它的金属成分，从不破坏镍合金的效果方面考虑，优选为Au、Pd等难氧化性金属。

[0109] 另外，导电性金属层可以是单层也可以是多层，多层的情况下，可以优选地举出，例如镍（镍合金）-金、镍（镍合金）-钯、镍（镍合金）-钯-金、镍（镍合金）-银等的组合。

[0110] 所述导电性金属层的厚度，优选为0.01μm以上、更优选为0.03μm以上、进一步优选为0.05μm以上，优选为0.20μm以下、更优选为0.18μm以下、进一步优选为0.15μm以下，更进一步优选为0.12μm以下，特别优选为0.080μm以下。在作为基材的树脂粒子为微细粒径的本发明的导电性微粒中，如果导电性金属层的厚度在上述范围内，导电性微粒作为各向异性导电材料使用时，可以维持稳定的电连接。

[0111] 导电性金属层的形成方法没有特别的限定，例如通过无电解电镀法、电解电镀法等向基材表面实施电镀的方法；在基材表面通过真空蒸镀、离子喷镀、离子溅镀等的物理蒸镀方法形成导电性金属层的方法等。其中特别是从不需要大型装置容易地形成导电性金属层方面考虑，优选为无电解电镀法。

[0112] 另外，所述导电性金属层至少覆盖树脂粒子表面的一部分即可，优选为导电性金属层的表面不存在实质性的破损或没有形成导电性金属层的面。这里，所谓“实质性破损或没有形成导电性金属层的面”是指用电子显微镜（倍率1000倍）观察任意10000个导电性微粒表面时，肉眼观察不到导电性金属层的破损以及树脂粒子表面的暴露。

[0113] 所述导电性金属层优选为平滑没有突起部分的金属层。具体地，从导电性金属层

表面开始的高度为0.05μm以上的突起部分的数目，优选为每个导电性微粒小于10个、更优选为小于5个、特别优选为小于2个。这里所谓突起部分，由与导电性金属层同样的金属或合金构成，是指该导电性金属层和构成突起部分的金属或合金一体形成的部分。以与导电性金属层相同的金属或者合金一体形成的突起部分存在时，该突起部分作为龟裂的起点损坏金属层，从而电连接时的电阻值会变高。另外，所述导电性金属层优选为，异常析出的金属微粒不附着，或者即使附着，其附着数也少。具体地，优选为每个导电性微粒的金属微粒的附着数小于2个。

[0114] 本发明的导电性微粒的个数平均粒径优选为1.1μm以上、更优选为1.2μm以上、进一步优选为1.3μm以上、特别优选为1.4μm以上，优选为2.8μm以下、更优选为2.6μm以下、进一步优选为2.4μm以下、特别优选为2.2μm以下。个数平均粒径在这个范围内时，对于微细化、狭小化的电极或配线的电连接可以适宜地使用。

[0115] 另外，作为导电性微粒的个数平均粒径，使用流动式粒子像解析装置(シスメックス社制“FPIA(注册商标)-3000”)求得，优选采用3000个粒子的个数基准的平均粒径。

[0116] 本发明的导电性微粒，其直径位移10%时的压缩弹性率(10%K值)优选为12000N/mm^2以上、200000N/mm^2以下。更优选为14000N/mm^2以上、进一步优选为15000N/mm^2以上、更进一步优选为17000N/mm^2以上、更优选为20000N/mm^2以上，更优选为150000N/mm^2以下、进一步优选为100000N/mm^2以下、最优选为75000N/mm^2以下。如果导电性微粒的10%K值在这个范围内，对于被连接体(电极)能够形成充分的压痕，因此提高了导电性金属层和被连接体的紧贴性，并且可以确保大的连接面积。另外，导电性微粒的10%K值可以用与树脂粒子的10%K值同样的方法测定。

[0117] 本发明的导电性微粒可以在表面的至少一部分上具有绝缘性树脂层的。也就是说，可以为在所述导电性金属层的表面进一步设置绝缘性树脂层的样态。这样进一步向表面的导电性金属层层压绝缘性树脂层，可以防止高密度电路形成时或端子连接时等容易产生的横导通(横導通)。

[0118] 作为所述绝缘性树脂层，能够确保导电性微粒的粒子间的绝缘性，只要通过一定的压力和/或加热容易地崩溃或剥离该绝缘性树脂层的结构，则没有特别的限定，可以举出例如聚乙烯等聚烯烃，聚(甲基)丙烯酸甲脂等(甲基)丙烯酸脂聚合物和共聚物，聚苯乙烯等热塑性树脂及其交联物；环氧树脂，酚醛树脂，胺树脂(三聚氰胺树脂等)等的热固性树脂；聚乙烯醇等水溶性树脂及其混合物等。但是，与基材粒子相比绝缘性树脂层过硬时，比起绝缘性树脂层的破坏恐怕基材粒子自身先破坏。从而，绝缘性树脂层优选为使用未交联或交联度比较低的树脂。

[0119] 所述绝缘性树脂层可以为单层，也可以由多层形成。例如，可以由单一或多个的皮膜状的层形成，也可以是具有绝缘性的粒状、球状、块状、鳞片状其它形状的粒子附着于导电性金属层表面的层，也可以是通过化学修饰导电性金属层表面形成的层，或者是这些的组合。绝缘性树脂层的厚度优选为0.01μm以上、1μm以下，更优选为0.02μm以上、0.5μm以下，进一步优选为0.03μm以上、0.4μm以下。绝缘性树脂层的厚度在所述范围内时，将导电性粒子的导通特性良好地维持的同时，粒子间的电绝缘性良好。

[0120] 2.各向异性导电材料

[0121] 本发明的各向异性导电材料由上述本发明的导电性微粒在粘合剂树脂中分散而

形成。各向异性导电材料的形式没有特别的限定，可以举出例如各向异性导电膜、各向异性导电膏、各向异性导电粘合剂、各向异性导电油墨等各种方式。这些各向异性导电材料通过设置于相对的基材之间或电极端子之间，能够形成良好的电连接。另外，使用本发明的导电性微粒的各向异性导电材料也含有用于液晶显示元件的导通材料（导通垫片及其组合物）。

[0122] 作为所述粘合剂树脂，只要是绝缘性树脂则没有特别的限定，例如可以举出丙烯酸树脂、乙烯-醋酸乙烯酯树脂、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物等热塑性树脂；通过与具有缩水甘油基的单体或低聚物以及异氰酸盐等固化剂的反应而固化的固化性树脂组合物；通过光、热固化的固化性树脂组合物等。

[0123] 另外，本发明的各向异性导电材料，通过将本发明的导电性微粒子分散于所述粘合剂树脂中，并形成期望的形态来得到，例如，分别使用粘合剂树脂和导电性微粒，通过导电性微粒和粘合剂树脂一同存在于将要连接的基材之间或电极端子之间进行连接。

[0124] 在本发明的各向异性导电材料中，导电性微粒的含量，可以根据用途适当决定，例如，相对各向异性导电材料的总量，优选为1体积%以上、更优选为2体积%以上、进一步优选为5体积%以上，优选为50体积%以下、更优选为30体积%以下、进一步优选为20体积%以下。如果导电性微粒的含量太少，有难以获得充分的电导通的情况，另一方面，如果导电性微粒的含量太多，导电性微粒之间相互接触，有难以发挥作为各向异性导电材料的功能的情况。

[0125] 关于在本发明的各向异性导电材料中，对于薄膜膜厚、膏、粘合剂的覆盖膜厚、印刷膜厚等，从使用的本发明的导电性微粒的粒径以及要连接的电极的规格考虑，优选在要连接的电极之间挟持导电性微粒，并且形成要连接的电极的接合基板之间的空隙以粘合剂树脂充分填满的方式进行适当地设定。

[0126] 实施例

[0127] 以下举出实施例来更具体地说明本发明，但本发明并不限定于下述实施例，可在适合于前·后述的宗旨的范围内进行适宜变更并实施，这些都包含在本发明的技术范围内。另外，下述中，如果没有特别说明，“份”表示“质量份”，“%”表示“质量%”。

[0128] 1.物性测定方法

[0129] 各种物性的测定方法以下列方法实施。

[0130] <种子粒子和树脂粒子的平均分散粒径>

[0131] 在树脂粒子0.005份中加入作为乳化剂的聚氧化乙烯烷基醚硫酸酯铵盐（第一工业制药株式会社制“ハイテノール（注册商标）N-08”）的1%水溶液20份，以超声波分散10分钟后，用粒度分散测定装置（ベックマンコールター社制“コールターマルチサイザーIII型”）测定30000个粒子的粒径（μm），求出个数基准的平均分散粒径。

[0132] <导电性微粒的个数平均粒径>

[0133] 在导电性微粒0.05份中加入作为乳化剂的聚氧化乙烯油烯基醚（“エマルゲン430”花王株式会社制）的1.4%水溶液17.5份，以超声波分散10分钟后，使用流动式粒子像解析装置（シスメックス社制“FPIA（注册商标）-3000”），测定3000个粒子的粒径（μm），求出个数平均粒径。

[0134] <导电性金属层的膜厚>

[0135] 使用流动式粒子像解析装置（シスメックス社制“FPIA（注册商标）-3000”），测定3000个基材粒子（树脂粒子）的个数平均粒径X和3000个导电性微粒的个数平均粒径Y（μm）。

然后，通过下式算出导电性金属层的膜厚。

[0136] 导电性金属层膜厚(μm)=(Y-X)/2

[0137] <导电性金属层的磷(P)含量>

[0138] 用王水溶解导电性微粒的导电性金属层(电镀膜)，以诱导结合等离子发光分光分析装置(ICP)(岛津制作所社制“ICPE-9000”)进行分析，通过得到的定量结果求出每克导电性金属层含有的Ni质量和P质量，基于下式算出P含量(%)。另外，以下的实施例中形成的导电性金属层，均不含硼(B)。

[0139] P含量(质量%)=P质量×100/(Ni质量+P质量)

[0140] <树脂粒子的10%～40%K值和压缩破坏变形率>

[0141] 使用微小压缩试验机(岛津制作所社制“MCT-W500”)，在室温(25℃)下，对于散布于样品台(材质：SKS材平板)上的1个粒子，使用直径50μm的圆形平板压头，以“标准表面检出”模式，对于粒子的中心方向以一定的负荷速度(2.2295mN/秒)施加荷重。接着，测定压缩位移为粒径的10%、20%、30%及40%时的荷重，以及粒子通过变形破坏时的位移量(μm)。由得到的压缩负荷、粒子的压缩位移以及粒径算出K值。另外，测定对于各样品，将对10个不同的粒子进行，将平均值作为测定值。

[0142] 2.导电性微粒的制造

[0143] 2-1.基材粒子(树脂粒子)的制备

[0144] (制备例1)

[0145] 在具有冷凝管、温度计、滴液口的四口烧瓶中加入离子交换水1800份，25%的氨水24份、甲醇600份，在搅拌下，从滴液口添加作为聚合性硅烷化合物(单体成分)的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)40份，进行3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的水解、缩合反应，调制具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷粒子(种子粒子)的乳浊液。该聚硅氧烷粒子的个数基准的平均分散粒径为0.94μm。

[0146] 接着，在将作为乳化剂的聚氧化乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯铵盐(第一工业制药社制：“ハイテノール(注册商标)NF-08”)的20%水溶液3份溶解到离子交换水120份中的溶液中，加入溶解了作为吸收单体(单体成分)的苯乙烯(St)60份以及1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯(HXDMA)60份和2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(和光纯药工业社制：“V-65”)1.6份的溶液，进行乳化分散调制吸收单体的乳化液。乳化分散开始2小时后，将得到的乳化液添加到聚硅氧烷粒子(种子粒子)的乳浊液中，进行进一步的搅拌。乳化液添加1小时后，取样混合液以显微镜进行观察时，确认聚硅氧烷粒子吸收吸收单体而肥大化。

[0147] 接着，加入聚氧化乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯铵盐的20%水溶液8份，在氮气氛围下将反应液升温至65℃，并在65℃保持2小时，进行单体成分的自由基聚合。固液分离自由基聚合后的乳浊液，用离子交换水、甲醇洗涤滤饼后，在氮气氛围下，在120℃下干燥2小时，得到树脂粒子(1)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0148] 制备例2

[0149] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表1所示地进行变更，并且对干燥后得到的树脂粒子进一步在氮气氛围下在280℃下实施1小时加热处理以外，与制备例1同样地制备树脂粒子(2)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及

压缩破坏变形率如表1所示。

[0150] 制备例3

[0151] 除了在调制聚硅氧烷粒子乳浊液时，离子交换水的使用量和甲醇的使用量分别变更为1750份和650份以外，与制备例2同样地制备树脂粒子(3)。此时聚硅氧烷粒子乳浊液中的聚硅氧烷粒子的个数基准的平均分散粒径为1.17μm。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0152] 制备例4

[0153] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表1所示地进行变更以外，与制备例1同样地制备树脂粒子(4)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0154] 制备例5

[0155] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表1所示地进行变更，并且干燥时在氮气氛围下在80℃下进行12小时真空干燥以外，与制备例1同样地制备树脂粒子(5)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0156] 制备例6

[0157] 除了聚合性硅烷化合物以及吸收单体的种类和使用量(质量份)如表1所示地进行变更，并且干燥后得到的树脂粒子进一步在氮气氛围下在320℃下实施1小时加热处理以外，与制备例1同样地制备树脂粒子(6)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0158] 制备例7

[0159] 除了不实施加热处理以外，与制备例6同样地制备树脂粒子(7)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0160] 制备例8

[0161] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表1所示地进行变更，并且对干燥后得到的树脂粒子进一步在氮气氛围下在280℃下实施1小时加热处理以外，与制备例1同样地制备树脂粒子(8)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0162] 制备例9

[0163] 除了在调制聚硅氧烷粒子乳浊液时，离子交换水的使用量和甲醇的使用量分别变更为2100份和300份以外，与制备例8同样地制备树脂粒子(9)。此时聚硅氧烷粒子乳浊液中的聚硅氧烷粒子的个数基准的平均分散粒径为0.83μm。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0164] 制备例10

[0165] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表1所示地进行变更，并且对干燥后得到的树脂粒子进一步在氮气氛围下在280℃下实施1小时加热处理以外，用与制备例1同样地制备树脂粒子(10)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0166] 制备例11

[0167] 除了不实施加热处理以外，与制备例10同样地制备树脂粒子(11)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0168] 制备例12

[0169] 除了在调制聚硅氧烷粒子乳浊液时，离子交换水的使用量和甲醇的使用量分别变更为2100份和300份以外，与制备例10同样地制备树脂粒子(12)。此时聚硅氧烷粒子乳浊液中的聚硅氧烷粒子的个数基准的平均分散粒径为0.83μm。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表1所示。

[0170] 制备例13

[0171] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表2所示地进行变更以外，与制备例1同样地制备树脂粒子(13)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表2所示。

[0172] 制备例14

[0173] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表2所示地进行变更以外，与制备例1同样地制备树脂粒子(14)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表2所示。

[0174] 制备例15

[0175] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表2所示地进行变更，并且对干燥后得到的树脂粒子进一步在氮气氛围下在230℃下实施1小时加热处理以外，与制备例1同样地制备树脂粒子(15)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表2所示。

[0176] 制备例16

[0177] 除了不实施加热处理以外，与制备例15同样地制备树脂粒子(16)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表2所示。

[0178] 制备例17

[0179] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表2所示地进行变更，并且对干燥后得到的树脂粒子进一步在氮气氛围下在230℃下实施1小时加热处理以外，与制备例1同样地制备树脂粒子(17)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表2所示。

[0180] 制备例18

[0181] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表2所示地进行变更，并且对干燥后得到的树脂粒子进一步在氮气氛围下在300℃下实施1小时加热处理以外，用与制备例1同样地制备树脂粒子(18)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表2所示。

[0182] 制备例19

[0183] 除了不实施加热处理以外，与制备例18同样地制备树脂粒子(19)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表2所示。

[0184] 制备例20

[0185] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表2所示地进行变更，并且对干燥后得到的树脂粒子进一步在氮气氛围下在230℃下实施1小时加热处理以外，与制备例1同样地

制备树脂粒子(20)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表2所示。

[0186] 制备例21

[0187] 除了吸收单体的种类和使用量(质量份)如表2所示地进行变更,并且对干燥后得到的树脂粒子进一步在氮气氛围下在230℃下实施1小时加热处理以外,用与制备例1同样地制备树脂粒子(21)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表2所示。

[0188] 制备例22

[0189] 除了在调制聚硅氧烷粒子乳浊液时,离子交换水的使用量和甲醇的使用量分别变更为1600份和800份,吸收单体的种类和使用量(质量份)如表2所示地进行变更以外,与制备例1同样地制备树脂粒子(22)。此时聚硅氧烷粒子乳浊液中的聚硅氧烷粒子的个数基准的平均分散粒径为1.43μm。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表2所示。

[0190] 制备例23

[0191] 在将作为乳化剂的聚氧化乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯铵盐(第一工业制药社制:“ハイテノール(注册商标)NF-08”)的20%水溶液10份溶解到离子交换水300份中的溶液中,加入由1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯50份以及苯乙烯50份构成的单体成分与2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(和光纯药工业社制:“V-65”)2.0份的混合溶液,进行乳化分散调制吸收单体的乳化液。将得到的乳化液加入具有冷凝管、温度计、滴液口的四口烧瓶中,加入离子交换水500份稀释后,在氮气氛围下将反应液升温至65℃,并在65℃保持2小时,进行单体成分的自由基聚合。固液分离自由基聚合后的乳浊液,用离子交换水、甲醇洗涤滤饼后,反复进行湿式分级,在120℃下真空中干燥2小时,制备了树脂粒子(23)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表3所示。

[0192] 制备例24

[0193] 除了单体成分变更为1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯100份以外,与制备例23同样地制备树脂粒子(24)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表3所示。

[0194] 制备例25

[0195] 除了单体成分变更为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯75份和二乙烯基苯(新日铁化学社制“DVB960”:含有二乙烯基苯96%、乙烯基乙基苯4%的产品)25份以外,与制备例23同样地制备树脂粒子(25)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表3所示。

[0196] 制备例26

[0197] 除了单体成分变更为乙二醇二甲基丙烯酸酯40份、苯乙烯40和甲基丙烯酸叔丁酯20份以外,与制备例23同样地制备树脂粒子(26)。得到的树脂粒子的平均分散粒径、10%K值、20%K值、30%K值、40%K值以及压缩破坏变形率如表3所示。

[0198] 2-2.导电性微粒的制备(导电性金属层的形成)

[0199] 对作为基材的树脂粒子(1)实施氢氧化钠蚀刻处理后,通过与二氯化锡溶液接触进行光敏处理,接着通过浸渍在二氯化钯溶液中进行活化处理的方法(光敏处理-活化处理

法)，形成钯核。接着，将形成钯核的树脂粒子2份添加入离子交换水400份中，进行超声波分散处理后，将得到的树脂粒子悬浊液在70℃的水浴中加热。在这种加热悬浊液的状态下，通过加入另外加热至70℃的无电解电镀液(日本カニゼン(株)至“シューマーS680”)600份，产生无电解镍电镀反应。确认了氢气生成结束后，进行固液分离，以离子交换水、甲醇的顺序进行洗涤，在100℃下真空干燥2小时，得到实施了镍镀层的粒子。接着，将得到的镍镀层粒子加入含有氰化亚金钾(シアンカ金カリウム)的置换金电镀液中，通过进一步在镍层表面实施金镀层，得到导电性微粒。得到的导电性微粒中的导电性金属层的膜厚如表4所示。

[0200] 实施例2～20以及比较例1～2

[0201] 除了作为基材使用表4或表5所示树脂粒子以外，用与实施例1同样地制备导电性微粒。得到的导电性微粒中的导电性金属层的膜厚如表4或表5所示。

[0202] 实施例21

[0203] 除了作为基材使用树脂粒子(23)，作为无电解电镀液使用硫酸镍六水合物浓度为50g/L、次磷酸钠一水合物浓度为20g/L、柠檬酸钠浓度为50g/L，以氢氧化钠水溶液调整pH至7.5的无电解镍电镀液以外，与实施例1同样地制备导电性微粒。得到的导电性微粒中的导电性金属层的膜厚以及磷含量如表6所示。

[0204] 实施例22

[0205] 除了作为基材使用树脂粒子(24)以外，与实施例21同样地制备导电性微粒。得到的导电性微粒中的导电性金属层的膜厚以及磷含量如表6所示。

[0206] 实施例23

[0207] 除了作为基材使用树脂粒子(25)以外，与实施例21同样地制备导电性微粒。得到的导电性微粒中的导电性金属层的膜厚以及磷含量如表6所示。

[0208] 实施例24

[0209] 除了作为基材使用树脂粒子(26)以外，与实施例21同样地制备导电性微粒。得到的导电性微粒中的导电性金属层的膜厚以及磷含量如表6所示。

[0210] 实施例25

[0211] 除了作为基材使用树脂粒子(26)，无电解电镀液的pH值变更(以氢氧化钠水溶液调整)为11.0以外，与实施例21同样的地制备导电性微粒。得到的导电性微粒中的导电性金属层的膜厚以及磷含量如表6所示。

[0212] 3.各向异性导电材料的制备和评价

[0213] 使用各实施例以及比较例中得到的导电性微粒，以下述方法制备各向异性导电材料(各向异性导电膜)，其性能以下述方法进行评价。

[0214] 也就是说，在导电性微粒1份中加入作为粘合剂树脂的环氧树脂(三菱化学制“JER828”)100份、固化剂(三新化学社制“サンエイド(注册商标)SI-150”)2份和甲苯100份，进一步加入Φ1mm的氧化锆珠50份，使用不锈钢制的2枚搅拌桨以300rpm进行10分钟搅拌分散。然后，通过用刮棒涂布机在实施了剥离处理的PET膜上涂布得到的膏状组合物，并干燥，从而得到各向异性导电膜。

[0215] 将得到的各向异性导电膜夹在具有电阻测定用线的全面铝蒸镀玻璃基板和在20μm螺距内形成了铜电路图案的聚酰亚胺膜基板之间，通过在两种压力(高压：7MPa、低压：2MPa)下，在185℃压接，制备连接构造体(高压连接构造体和低温连接构造体)。

[0216] 然后，对得到的连接构造体测定电极间的初始电阻值A，初始电阻值A小于3Ω时以“◎”评价，3Ω以上且小于5Ω时以“○”评价，大于5Ω时以“×”评价。另外，用金属显微镜(倍率：1000倍)观察接触低压(2MPa)压接后的各向异性导电膜的侧的电极表面，观察到压痕的以“○”评价，不能确认压痕的以“×”评价。

[0217] 更进一步，将得到的低压连接构造体在85℃，85%RH的氛围下放置500小时后，与上述初始电阻值A同样地测定电阻值B，基于下式求出电阻值上升率(%)。电阻值上升率(%)为1%以下时以“◎”评价，大于1%且小于3%时以“○”评价，大于3%时以“×”评价。

[0218] 电阻值上升率(%)=[(B-A)/A]×100

[0219] 另外，在表1、表2、表3中，使用下述简称。

[0220] MPTMS：3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越シリコーン社制“KBM503”)

[0221] VTMS：乙烯基三甲氧基硅烷(信越シリコーン社制“KBM1003”)

[0222] St：苯乙烯

[0223] HXDMA：1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯

[0224] DVB：二乙烯基苯(新日铁化学社制“DVB960”：含有二乙烯基苯96%、乙烯基乙基苯4%的产品；也就是说，作为表中DVB的使用量而记载的数值是实际上使用的“DVB960”的量，作为组成记载的数值是基于实质含有的二乙烯基苯算出的值)

[0225] TMP-3EO-A：三羟甲基丙烷EO改性(3摩尔)三丙烯酸酯

[0226] TMP-6EO-A：三羟甲基丙烷EO改性(6摩尔)三丙烯酸酯

[0227] HXDA：1,6-己二醇二丙烯酸酯

[0228] MPMDMS：3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(信越シリコーン社制“KBM502”)

[0229] 1,9-ND：1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯

[0230] TMP-A：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0231] EGDMA：乙二醇二甲基丙烯酸酯

[0232] tBMA：甲基丙烯酸叔丁酯

[0233] 表1

[0234]

	树脂粒子 No.	树脂粒子的调制						树脂粒子的物性							
		使用量		组成			加热处理（℃）	平均分散粒径（μm）	（A）10% K值（N/mm²）	（B）20% K值（N/mm²）	（C）30% K值（N/mm²）	（D）40% K值（N/mm²）	B/A	C/A	D/A	压缩破坏变形率（%）
		聚合性乳化剂化合物（质量份）	吸收单体（质量份）	乙烯基系交联性单体（质量%）	硅烷系交联性单体（质量%）	硅烷系非交联性单体（质量%）										
制备例1	（1）	MPTMS=40	St=60 HXDMA=60	37.5	25.0	0.0	无	1.71	28027	20166	20953	-	0.72	0.75	-	37.6
制备例2	（2）	MPTMS=40	DVB=28	39.5	58.8	0.0	280	1.69	25925	17570	17242	15068	0.68	0.67	0.58	41.2
制备例3	（3）	MPTMS=40	DVB=28	39.5	58.8	0.0	280	1.46	33964	22738	20326	-	0.67	0.60	-	37.6
制备例4	（4）	MPTMS=40	St=97.2 HXDMA=23	14.4	25.0	0.0	无	1.70	27464	20067	21740	-	0.73	0.79	-	36.7
制备例5	（5）	MPTMS=40	St=240	0.0	14.3	0.0	无	1.87	5216	4610	3590	3099	0.88	0.69	0.59	无破坏点
制备例6	（6）	MPTMS=28.5 VTMS=41.5	DVB=17.5	19.2	80.0	0.0	320	1.67	24018	15666	15290	15477	0.65	0.64	0.64	47.8
制备例7	（7）	MPTMS=28.5 VTMS=41.5	DVB=17.5	19.2	80.0	0.0	无	1.67	27181	16957	13422	-	0.62	0.49	-	33.2
制备例8	（8）	MPTMS=40	DVB=100 St=100	40.0	16.7	0.0	280	2.11	15365	9463	9941	11254	0.62	0.65	0.73	45.6
制备例9	（9）	MPTMS=40	DVB=100 St=100	40.0	16.7	0.0	280	1.77	23593	15394	15047	-	0.65	0.64	-	38.8
制备例10	（10）	MPTMS=40	DVB=200	80.0	16.7	0.0	280	2.13	18148	11419	11359	12722	0.63	0.63	0.70	52.4
制备例11	（11）	MPTMS=40	DVB=200	80.0	16.7	0.0	无	2.13	15654	9824	9856	11437	0.63	0.63	0.73	48.9
制备例12	（12）	MPTMS=40	DVB=200	80.0	16.7	0.0	280	1.77	23929	15216	14652	14443	0.64	0.61	0.60	45.4

[0235] 表2

[0236]

	树脂粒子No.	树脂粒子的调制						树脂粒子的特性						
		使用量		组成			加热处理（℃）	平均分散粒径（μm）	（A）10% K值（N/mm²）	（B）20% K值（N/mm²）	（C）30% K值（N/mm²）	（D）40% K值（N/mm²）	B/A	C/A	D/A	压缩破坏变形率（%）
		聚合性硅烷化合物（质量份）	吸收单体（质量份）	乙烯基系交联性单体（质量%）	硅烷系交联性单体（质量%）	溶剂系非交联性单体（质量%）										
制备例13	（13）	MPTMS=40	St=100 TMP3EOA=100	41.7	16.7	0.0	无	2.12	17273	12520	16263	21968	0.72	0.94	1.27	44.5
制备例14	（14）	MPTMS=40	St=100 HXDA=50 TMP6EOA=50	41.7	16.7	0.0	无	2.08	18834	14596	18798	23842	0.77	1.00	1.37	43.5
制备例15	（15）	MPTMS=40	DVB=80 St=20 HXDA=100	73.7	16.7	0.0	230	2.15	16176	10723	11830	13901	0.66	0.73	0.86	47.7
制备例16	（16）	MPTMS=40	DVB=80 St=20 HXDA=100	73.7	16.7	0.0	无	2.21	15848	11189	12693	15483	0.71	0.80	0.98	52.8
制备例17	（17）	MPTMS=40	MPMDMS=168 HXDA=32	13.3	86.7	0.0	230	2.03	19699	14410	14293	-	0.73	0.73	-	52.3
制备例18	（18）	MPTMS=40	MPMDMS=160	0.0	100.0	0.0	300	2.15	10892	7702	8804	11403	0.71	0.81	1.05	51.5
制备例19	（19）	MPTMS=40	MPMDMS=160	0.0	100.0	0.0	无	2.11	18111	12645	12067	-	0.70	0.67	-	32.8
制备例20	（20）	MPTMS=40	DVB=100 HXDA=100	81.7	16.7	0.0	230	2.08	17701	12059	12962	14625	0.68	0.73	0.83	45.5
制备例21	（21）	MPTMS=40	MPMDMS=100 DVB=50 HXDA=50	49.8	58.3	0.0	230	2.07	18437	12807	13483	-	0.69	0.73	-	38.9
制备例22	（22）	MPTMS=40	St=40 HXDA=40	33.3	33.3	0.0	无	2.29	14395	11096	13462	17017	0.77	0.94	1.18	44.2

[0237] 表3

[0238]

	树脂粒子No.	树脂粒子的调制					树脂粒子的物性							
		使用量	组成				平均分散粒径（μm）	（A）10% K值（N/mm²）	（B）20% K值（N/mm²）	（C）30% K值（N/mm²）	（D）40% K值（N/mm²）	B/A	C/A	D/A	压缩破坏变形率（%）
		单体成分（质量份）	乙烯基系交联性单体（质量%）	硅烷系交联性单体（质量%）	硅烷系非交联性单体（质量%）	加热处理（℃）									
制备例23	（23）	1,9-ND/St=50/50	50.0	0.0	0.0	无	1.54	41946	36452	43003	-	0.87	1.03	-	32.1
制备例24	（24）	1,9-ND=100	100.0	0.0	0.0	无	1.54	34890	25225	26405	32635	0.72	0.76	0.94	46.0
制备例25	（25）	TMP-A/DVB=75/25	99.0	0.0	0.0	无	1.54	36319	25549	29126	26244	0.70	0.80	0.72	43.5
制备例26	（26）	EGDMA/St/BMA=40/40/20	40.0	0.0	0.0	无	1.93	19967	13590	15467	-	0.68	0.77	-	37.6

[0239] 表4

[0240]

	作为基材的树脂粒子No.	导电性金属层膜厚（μm）	导电性微粒的评价			
			压痕	初始电阻值		电阻值上升率
				高压	低压	
实施例 1	(1)	0.10	○	◎	◎	◎
实施例 2	(2)	0.11	○	◎	◎	◎
实施例 3	(3)	0.10	○	◎	◎	◎
实施例 4	(4)	0.09	○	◎	◎	◎
比较例 1	(5)	0.12	×	×	×	×
实施例 5	(6)	0.11	○	◎	◎	◎
实施例 6	(7)	0.10	○	◎	◎	◎
实施例 7	(8)	0.09	○	◎	◎	○
实施例 8	(9)	0.11	○	◎	◎	◎
实施例 9	(10)	0.12	○	◎	◎	◎
实施例 10	(11)	0.11	○	◎	◎	○
实施例 11	(12)	0.10	○	◎	◎	◎

[0241] 表5

[0242]

	作为基材的树脂粒子No.	导电性金属层膜厚（μm）	评价			
			压痕	初始电阻值		电阻值上升率
				高压	低压	
实施例 12	(13)	0.09	○	◎	○	◎
实施例 13	(14)	0.12	○	◎	○	◎
实施例 14	(15)	0.11	○	◎	◎	○
实施例 15	(16)	0.10	○	◎	◎	○
实施例 16	(17)	0.11	○	◎	◎	◎
比较例 2	(18)	0.10	×	×	×	×
实施例 17	(19)	0.10	○	◎	◎	◎
实施例 18	(20)	0.12	○	◎	◎	◎
实施例 19	(21)	0.10	○	◎	◎	◎
实施例 20	(22)	0.10	○	◎	○	○

[0243] 表6

[0244]

	作为基材的树脂粒子No.	导电性金属层		评价			
		膜厚（μm）	磷含量（质量%）	压痕	初始电阻值		电阻值上升率
					高压	低压	
实施例 21	(23)	0.10	8.4	○	◎	◎	◎
实施例 22	(24)	0.10	8.4	○	◎	◎	◎
实施例 23	(25)	0.10	8.4	○	◎	◎	◎
实施例 24	(26)	0.10	8.4	○	◎	◎	◎
实施例 25	(26)	0.10	3.1	○	○	○	◎

[0245] 产业上的可利用性

[0246] 本发明的导电性微粒，适合用作例如各向异性导电膜、各向异性导电膏、各向异性

导电粘合剂、各向异性导电油墨等的各向异性导电材料。