

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5583712号
(P5583712)

(45) 発行日 平成26年9月3日 (2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日 (2014.7.25)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 B	5/00	(2006.01)	H O 1 B	5/00	C
H O 1 B	5/16	(2006.01)	H O 1 B	5/16	
H O 1 B	1/00	(2006.01)	H O 1 B	1/00	C
H O 1 B	1/22	(2006.01)	H O 1 B	1/22	A
H O 1 R	11/01	(2006.01)	H O 1 R	11/01	5 O 1 E

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2012-74826 (P2012-74826)
 (22) 出願日 平成24年3月28日 (2012.3.28)
 (65) 公開番号 特開2012-216530 (P2012-216530A)
 (43) 公開日 平成24年11月8日 (2012.11.8)
 審査請求日 平成25年9月5日 (2013.9.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-76363 (P2011-76363)
 (32) 優先日 平成23年3月30日 (2011.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 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
 (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) 【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、

前記樹脂粒子の平均粒子径が $1.0 \mu\text{m} \sim 2.5 \mu\text{m}$ 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 (10% K 値) が $6,000 \text{ N/mm}^2$ 以上、 $20,000 \text{ N/mm}^2$ 以下であり、

前記樹脂粒子の圧縮変形回復率が 40% 以上であることを特徴とする導電性微粒子。

【請求項 2】

前記樹脂粒子の直径が 30% 変位したときの圧縮弾性率 (30% K 値) が $25,000 \text{ N/mm}^2$ 以下である請求項 1 に記載の導電性微粒子。 10

【請求項 3】

前記樹脂粒子の直径が 30% 変位したときの圧縮弾性率 (30% K 値) が $15,000 \text{ N/mm}^2$ 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】

前記樹脂粒子の圧縮変形回復率が 50% 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子。

【請求項 5】

前記樹脂粒子を構成する単量体成分が、下記特定架橋性単量体 (a) および下記特定架橋性単量体 (b) の少なくとも一方を、単量体成分総量 100 質量% 中 50 質量% 以上含 20

有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子。

特定架橋性単量体 (a) : 1 分子中に 2 個のビニル基を有し、且つこの両ビニル基の炭素 - 炭素二重結合 ($C = C$) 間に、5 個以上の原子が連なってなる主鎖部を有する鎖状単位が介在している架橋性単量体。

特定架橋性単量体 (b) : 1 分子中に 1 個のビニル基と、2 個の縮合性基が結合したケイ素原子とを有し、且つこのビニル基の炭素 - 炭素二重結合 ($C = C$) とケイ素原子 (Si) との間に、5 個以上の原子が連なってなる主鎖部を有する鎖状単位が介在している架橋性単量体。

【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】

本発明は、微細な導電性微粒子に関するものであり、特に、経時的な抵抗値の上昇を抑制し、長期にわたり良好な接続信頼性を維持しうる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氣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。ここで異方性導電材料に用いられる導電性微粒子としては、金属粒子や基材とする樹脂粒子の表面を導電性金属層で被覆したものが使用されている。

【0003】

ところで、近年、電子機器の小型化、高機能化が益々進展している。それに伴い、電子機器に搭載される電子部品の小型化、高密度実装化が進んでおり、電子回路における電極や配線は一層微細化、狭小化する流れにある。そのため異方性導電材料に用いられる導電性微粒子についても、粒子径がより小さなものが要求されている。

【0004】

粒子径の小さな導電性微粒子としては、例えば、樹脂や無機化合物からなり、平均粒子径が $0.5 \sim 2.5 \mu m$ 、粒子径の CV 値が 20 % 以下である微球を基材として用いた導電性微粒子が提案されている (特許文献 1)。また、有機高分子からなる核体に、所定の厚みで金属メッキを施した導電粒子において、導電粒子の径に応じて良好な接続抵抗が得られる導電粒子の硬度が異なることが報告されており、その中で、粒子直径が $1 \sim 2 \mu m$ の導電粒子が開示されている (特許文献 2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2000 - 30526 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 323813 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来の小粒子径の導電性微粒子を電氣的接続に供した場合、接続初期には十分に低い抵抗値を示していたとしても、経時的に抵抗値が上昇してしまうことがあった。これは、粒子径が小さくなるほど接続時の環境 (温度や湿度など) の影響を受けやすくなるためと考えられる。

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、微細な導電性微粒子でありながら、電

10

20

30

40

50

氣的接続に供した際に、経時的な抵抗値の上昇を抑制し、長期にわたり良好な接続信頼性を維持しうる導電性微粒子と、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】

【0008】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を行った。その結果、接続信頼性の高い電氣的接続を実現するためには、硬度の大きい導電性微粒子を用いて加圧することにより十分な圧痕を形成して接続信頼性を高める方法も考えられるが、小粒子径の場合、接続後に高温や高湿といった苛酷な環境に曝された場合に受ける悪影響（具体的には抵抗値の上昇といった接続信頼性の低下）を低減するためには、逆にある程度軟質で且つ反発力を発現するような粒子とする方が接続信頼性に有利に作用することを見出した。そして、粒子の直径が10%変位したときの圧縮弾性率（10%K値）と粒子の圧縮変形回復率とが特定の範囲である軟質で反発力を有する樹脂粒子を導電性微粒子の基材とすれば、接続初期の抵抗値が十分に低いことに加え、経時的な抵抗値の上昇も抑制できることを見出し、本発明を完成した。

10

【0009】

すなわち、本発明に係る導電性微粒子は、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導電性微粒子であって、前記樹脂粒子の平均粒子径が $1.0\mu\text{m} \sim 2.5\mu\text{m}$ 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（10%K値）が $6,000\text{N/mm}^2$ 以上、 $20,000\text{N/mm}^2$ 以下

20

であり、前記樹脂粒子の圧縮変形回復率が40%以上であることを特徴とする。
かかる本発明の導電性微粒子においては、前記樹脂粒子の直径が30%変位したときの圧縮弾性率（30%K値）が $25,000\text{N/mm}^2$ 以下であることが好ましく、 $15,000\text{N/mm}^2$ 以下であることがより好ましい。さらには、前記圧縮変形回復率は50%以上であることが好ましい。また本発明においては、前記樹脂粒子を構成する単量体成分が、後述する特定架橋性単量体（a）および特定架橋性単量体（b）の少なくとも一方を、単量体成分総量100質量%中50質量%以上含有することが好ましい。

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】

30

【0010】

本発明の導電性微粒子によれば、微細な導電性微粒子でありながら、電氣的接続に供した際に、経時的な抵抗値の上昇を抑制し、長期にわたり良好な接続信頼性を維持することが可能になる。これにより、微細化、狭小化された電極や配線の電氣接続を良好に行なうことができるという効果が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

1. 樹脂粒子（基材）

本発明の導電性微粒子は、基材としての樹脂粒子と、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。

40

前記樹脂粒子の平均粒子径は、個数基準の平均分散粒子径で、 $1.0\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1.2\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $1.3\mu\text{m}$ 以上であり、 $2.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2.3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.9\mu\text{m}$ 以下である。本発明は微細な導電性微粒子の改良を目的とするものであり、樹脂粒子（基材）の平均粒子径が前記範囲内であれば、微細な導電性微粒子が得られ、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。

【0012】

また前記樹脂粒子（基材）の分散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4.5%以下、特に好ましくは4.0%以下、最も好ましくは3.0%以下である。

50

0 % 以下である。このように分散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。

なお、本発明でいう樹脂粒子の個数基準の平均分散粒子径やその変動係数等は、コールターカウンター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。

【0013】

さらに、前記樹脂粒子は、粗大粒子が除去されたものであることが好ましい。粗大な基材粒子が存在していると、導電性金属層を形成した後、異方性導電材料として長期間保管した際に粗大粒子が沈降してしまい、導電性微粒子の凝集の原因となるおそれがある。すなわち、前記樹脂粒子は、個数基準の積算分布曲線において、積算値90%における粒子径が2.6 μm以下であることが好ましく、より好ましくは2.2 μm以下、さらに好ましくは2.0 μm以下である。積算値90%における粒子径とは、平均分散粒子径と同様、コールターカウンターにより測定した個数積算分布曲線において、個数積算値が90%となる粒子径を意味する。

【0014】

本発明の樹脂粒子は、その直径を10%変位させたときの圧縮弾性率(10%K値)が6,000 N/mm²以上、20,000 N/mm²以下である。樹脂粒子の10%K値が20,000 N/mm²を超えると、粒子の変形量が小さくなるため接続初期の抵抗値が高くなるが、20,000 N/mm²以下では、軟質性を保持することとなり、接続初期の抵抗値を十分に低くできるとともに、接続後の経時的な抵抗値の上昇を抑えることが可能になる。逆に、樹脂粒子の10%K値が6,000 N/mm²未満であると、接続時にバインダーの排除能が低下するため接続初期の抵抗値が高くなり、接続信頼性を損なうことになる。樹脂粒子の10%K値は、好ましくは19,000 N/mm²以下、より好ましくは18,000 N/mm²以下、さらに好ましくは15,000 N/mm²以下、一層好ましくは12,000 N/mm²以下、最も好ましくは11,000 N/mm²以下であり、好ましくは6500 N/mm²以上、より好ましくは7000 N/mm²以上、さらに好ましくは8000 N/mm²以上、一層好ましくは9,000 N/mm²以上である。

【0015】

なお、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、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2.2 mN/sec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。

【0016】

【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。)

【0017】

そして本発明の樹脂粒子は、圧縮変形回復率が40%以上であることが重要である。これにより、反発性を保持することとなり、接続初期の抵抗値を十分に低くできるとともに、接続後の経時的な抵抗値の上昇を効率よく抑制することが可能になる。圧縮変形回復率は、好ましくは45%以上、より好ましくは50%以上である。また圧縮変形回復率が余りに高すぎると、経時的に電極ギャップが開く虞があるため、圧縮変形回復率は90%以下が好ましく、80%以下がより好ましく、75%以下がさらに好ましく、70%以下が最も好ましい。

【0018】

なお本発明において圧縮変形回復率は、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最大荷重まで圧縮したときの変位量を最大変位量 L_1 として求め、次いで、上記荷重負荷速度と同程度の除荷重負荷速度で最小荷重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 L_2 として求め、下記式に基づき算出される値である。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（除荷重負荷速度）を 0.45 mN/sec 程度とし、最大荷重を 2.5 mN 程度、最小荷重を 0.050 mN 程度として測定することができる。

$$\text{圧縮変形回復率}(\%) = (L_2 / L_1) \times 100$$

10

【0019】

本発明の樹脂粒子は、その直径を30%変位させたときの圧縮弾性率（30%K値）が $25,000\text{ N/mm}^2$ 以下であることが、接続後に被接続体（電極）との接触面積を高めるうえで好ましい。より好ましくは $20,000\text{ N/mm}^2$ 以下、さらに好ましくは $15,000\text{ N/mm}^2$ 以下、一層好ましくは $13,000\text{ N/mm}^2$ 以下、特に好ましくは $10,000\text{ N/mm}^2$ 以下である。また、接続時にバインダーの排除能を高めるうえでは、前記30%K値は $4,000\text{ N/mm}^2$ 以上が好ましく、より好ましくは $6,000\text{ N/mm}^2$ 以上、さらに好ましくは $7,000\text{ N/mm}^2$ 以上である。

【0020】

以下、前記樹脂粒子の構成成分について説明する。まず前記樹脂粒子は、例えばビニル重合体のような有機材料のみから構成される粒子であってもよいし、例えばビニル重合体とポリシロキサン骨格とを含む材料（複合化材料など）のような有機無機複合材料で構成される粒子であってもよい。例えば、ビニル重合体を含む材料で構成された樹脂粒子は、ビニル基が重合して形成された有機系骨格を有し、加圧接続時の弾性変形に優れる。一方、ポリシロキサン骨格を含む材料で構成された樹脂粒子は、加圧接続時において被接続体に対する接触圧に優れる。そのため、ポリシロキサン骨格とビニル重合体を複合化した材料で構成された樹脂粒子は、弾性変形性及び接触圧に優れ、得られる導電性微粒子の接続信頼性がより優れたものとなる。

20

【0021】

前記樹脂粒子を構成する単量体成分としては、有機系骨格を形成するにはビニル系単量体を用い、ポリシロキサン骨格を形成するにはシラン系単量体を用いればよい。ここで、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。

30

【0022】

前記ビニル系架橋性単量体とは、ビニル基を有し架橋構造を形成しうるものであり、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分子中に一個のビニル基とビニル基以外の官能基（カルボキシル基、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（単量体（2））が挙げられる。ただし、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）相手となる基が他の単量体に存在することが必要となる。

40

【0023】

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。

【0024】

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、アリル（メタ

50

）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-ブチレンジ（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、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。これらの中でも、10% K 値が所定範囲の本発明の導電性微粒子とするためには、1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート類（多官能（メタ）アクリレート）やスチレン系多官能モノマーが好ましく、多官能（メタ）アクリレートがより好ましい。前記多官能（メタ）アクリレートの中でも、1分子中に2個以上のアクリロイル基を有するアクリレート類が好ましく、さらにその中でも、1分子中に2個のアクリロイル基を有するジアクリレートが好ましい。前記スチレン系多官能モノマーの中では、ジビニルベンゼンのように1分子中に2個のビニル基を有する単量体が好ましい。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。

【0025】

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-ブトキシエチル（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。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。

【0026】

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、もしくは前記単量体（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、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；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、 α -メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、エチルビニルベンゼ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。これらの中でも、スチレン系単官能モノマーを用いることが好ましく、スチレンがより好ましい。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。

【0027】

前記ビニル重合体としては、構成成分として、前記ビニル系架橋性単量体（1）を含む態様が好ましく、中でも前記ビニル系非架橋性単量体（3）と前記ビニル系架橋性単量体（1）とを含む態様が好ましい。具体的には、構成成分として、1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する単量体を含む態様が好ましく、さらに、1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する単量体とスチレン系多官能モノマーとを含む態様、並びに、スチレン系単官能モノマーと1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する単量体とを含む態様が好ましい。

【0028】

前記ポリシロキサン骨格は、シラン系単量体を加水分解し縮合反応によりシロキサン結合を生じさせることで形成され、特にシラン系単量体としてシラン系架橋性単量体を用いると、架橋構造を形成し得る。シラン系架橋性単量体により形成される架橋構造としては、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を架橋するもの（第一の形態）；ポリシロキサン骨格とポリシロキサン骨格とを架橋するもの（第二の形態）；有機重合体骨格とポリシロキサン骨格とを架橋するもの（第三の形態）；が挙げられる。

【0029】

第一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。第二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。第三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。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】

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。

特に前記ポリシロキサン骨格は、ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合（例えば、（

メタ)アクリロイル基等のビニル基)を有する重合性ポリシロキサン由来の骨格であることが好ましい。つまり、ポリシロキサン骨格は、構成成分として、少なくとも前記第三の形態の架橋構造を形成し得るシラン系架橋性単量体(好ましくは(メタ)アクリロイル基を有するもの、より好ましくは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メチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン)を加水分解及び縮合することにより形成されたポリシロキサン骨格であることが好ましい。

【0031】

さらに前記樹脂粒子は、上述した有機材料、有機無機複合材料のほかに、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン系のビニル重合体; ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル; ポリカーボネート; ポリアミド; ポリイミド; フェノールホルムアルデヒド樹脂; メラミンホルムアルデヒド樹脂; メラミンベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂; 尿素ホルムアルデヒド樹脂; シリコン樹脂等で構成されていてもよい。

【0032】

本発明において前記樹脂粒子の10%K値および圧縮変形回復率が上述した範囲となるよう制御するには、例えば、前記樹脂粒子を構成する単量体成分が、下記特定架橋性単量体(a)および下記特定架橋性単量体(b)の少なくとも一方(以下、特定架橋性単量体(a)と特定架橋性単量体(b)を纏めて単に「特定架橋性単量体」と称することもある)を、より好ましくは下記特定架橋性単量体(b)を、単量体成分総量100質量%中50質量%以上含有するように(詳しくは、特定架橋性単量体(a)と特定架橋性単量体(b)を両方含有する場合には、それらの合計含有量が50質量%以上となるように)、単量体成分を調整すればよい。

特定架橋性単量体(a): 1分子中に2個のビニル基を有し、且つこの両ビニル基の炭素-炭素二重結合($C=C$)間に、5個以上の原子が連なってなる主鎖部を有する鎖状単位が介在している架橋性単量体。

特定架橋性単量体(b): 1分子中に1個のビニル基と、2個の縮合性基が結合したケイ素原子とを有し、且つこのビニル基の炭素-炭素二重結合($C=C$)とケイ素原子(Si)との間に、5個以上の原子が連なってなる主鎖部を有する鎖状単位が介在している架橋性単量体。

ここで、5個以上の原子が連なってなる主鎖部には、他の分岐鎖が結合していてもよく(換言すれば、環は形成されない)、好ましくは、主鎖部は炭素原子および/または酸素原子が連なって構成されたものである。上記特定架橋性単量体において、連なって主鎖部を構成する原子の数は5個以上であり、好ましくは10個以上であり、その上限は30個が好ましく、20個がより好ましい。なお、連なって主鎖部を構成する原子の数には、炭素-炭素二重結合($C=C$)自身の炭素原子およびケイ素原子自身はカウントしないものとする。

【0033】

特定架橋性単量体(a)に該当しないビニル系架橋性単量体(例えばジビニルベンゼン等のスチレン系多官能モノマー)や、特定架橋性単量体(b)に該当しないシラン系架橋性単量体(例えば1個のビニル基とともに3個の縮合性基を有するシラン系架橋性単量体)であると、形成される架橋構造は、剛直なベンゼンや3次元ポリシロキサンユニットを有し、架橋点間の距離が比較的短い、ランダムに枝分かれした剛性の高い網目状構造となる。そのため、添加量に比例して粒子の反発力(上述した圧縮変形回復率)を高めることができるが、その反面、硬度が著しく上昇することになり本発明で目指す軟質性(上述した10%K値等)を達成しにくくなる。

【0034】

これに対し、特定架橋性単量体(a)や特定架橋性単量体(b)のように架橋点間に所定の鎖状単位が介在している場合、特定架橋性単量体以外の架橋性単量体(以下「非特定架橋性単量体」と称することもある)と同様、ビニル基や縮合性基によりランダムに枝分

かれした網目状構造が形成され、粒子の反発力が高まる反面、軟質性が損なわれる（硬度が上昇する）ことにはなるが、架橋点間距離が一定以上の長さになるので、非特定架橋性単量体を用いた場合ほど網目状構造が緻密にはならず、その結果、硬度上昇を抑制しやすくなる。

【0035】

さらに、特定架橋性単量体（b）のように1個のビニル基と2個の縮合性基とを有するシラン系架橋性単量体であると、ビニル基部位と縮合性基部位においてそれぞれ選択的に架橋が進行し、それぞれの部位で直線状の主鎖が形成されるため、規則的な梯子状の架橋構造が形成される。このような規則的な梯子状の架橋構造であれば、より確実に硬度上昇を抑制しつつ、高い反発力を発現させることが可能になる。特に、架橋を逐次的に行うと（例えば、粒子作製時に、まずシロキサン結合とビニル結合のうち的一方により第一の主鎖を形成し、その後、シロキサン結合とビニル結合のうちの他方により第二の主鎖を形成すると）、より厳密な規則構造が形成されやすくなり、上述した圧縮変形回復率をより一層高めることができる。このように特定架橋性単量体（b）を用いると、回復率だけでなく、30%K値あるいは10%K値において好適な範囲の樹脂粒子が得られ易い。

【0036】

前記特定架橋性単量体（a）としては、上述したビニル系架橋性単量体のうち前記単量体（1）として例示したジ（メタ）アクリレート類が好ましく、その中でも、アルカンジオールジ（メタ）アクリレート（例えば、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-ブチレンジ（メタ）アクリレート等）や、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート（例えば、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、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）が好ましく、特にアルカンジオールジ（メタ）アクリレートが好ましい。

前記特定架橋性単量体（b）としては、上述したシラン系架橋性単量体のうち前記第三の形態を形成し得るシラン系架橋性単量体として例示した3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランや3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランの如き、3-メタクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシランが好ましく挙げられる。

【0037】

前記樹脂粒子の10%K値および圧縮変形回復率を上述した範囲に制御するためには、前記特定架橋性単量体（a）および/または（b）の合計含有量は、樹脂粒子を構成する単量体成分の総量（100質量%）に対して50質量%以上とすればよいが、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは75質量%以上である。ただし、前記特定架橋性単量体（a）および/または（b）の合計量があまりに多すぎると、他の架橋性単量体の割合が減って10%K値が小さくなりすぎる虞があるので、前記特定架橋性単量体（a）および/または（b）の合計量は、樹脂粒子を構成する単量体成分の総量（100質量%）に対して95質量%以下が好ましく、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは85質量%以下である。

【0038】

さらに、前記樹脂粒子の10%K値および圧縮変形回復率を上述した範囲により確実に制御するためには、前記樹脂粒子を構成する単量体成分を上述したように選択するとともに、樹脂粒子を焼成（加熱処理）しておくことが好ましい。特に、前記単量体成分としてシラン系架橋単量体である特定架橋性単量体（b）を用いる場合には、得られた樹脂粒子に焼成を施すことにより、圧縮変形回復率をより高めることが可能になる。

焼成を施す際の条件は、適宜設定すればよいが、例えば、焼成温度は200 以上が好

10

20

30

40

50

ましく、250 以上がより好ましく、280 以上がさらに好ましく、500 以下が好ましく、450 以下がより好ましく、400 以下がさらに好ましい。焼成時の加熱雰囲気は、窒素などの不活性ガス雰囲気が好ましい。

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。

【0039】

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。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、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、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、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。

【0040】

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、0.20 μm 以下が好ましく、より好ましくは0.18 μm 以下、さらに好ましくは0.15 μm 以下、一層好ましくは、0.12 μm 以下、特に好ましくは0.080 μm 以下である。基材とする樹脂粒子が微細な粒子径である本発明の導電性微粒子においては、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。

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。

【0041】

本発明の導電性微粒子の個数平均粒子径は、1.1 μm 以上が好ましく、より好ましくは1.2 μm 以上、さらに好ましくは1.3 μm 以上、特に好ましくは1.4 μm 以上であり、2.8 μm 以下が好ましく、より好ましくは2.6 μm 以下、さらに好ましくは2.4 μm 以下、さらに好ましくは2.3 μm 以下、特に好ましくは2.2 μm 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気接続に対して、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。

【0042】

本発明の導電性微粒子は、その直径が10%変位したときの圧縮弾性率（導電性微粒子の10%K値）が30,000N/mm²以下であることが好ましく、より好ましくは25,000N/mm²以下、より好ましくは20,000N/mm²以下、さらに好ましくは18,000N/mm²以下、最も好ましくは15,000N/mm²以下である。また導電性微粒子の10%K値は、好ましくは6,000N/mm²以上であり、より好ましくは7,000N/mm²以上であり、さらに好ましくは8,000N/mm²以上である。導電性微粒子の10%K値がこの範囲であれば、粒子がある程度の軟質性を保持することとなり、接続初期の抵抗値を十分に低くできるとともに、接続後の経時的な抵抗値の上昇を抑えることが可能になる。なお、導電性微粒子の10%K値は、樹脂粒子の10%K値と同様にして測定することができる。

10

【0043】

本発明の導電性微粒子は、圧縮変形回復率が40%以上であることが好ましく、より好ましくは45%以上、より好ましくは50%以上である。これにより、粒子が反発性を保持することとなり、接続初期の抵抗値を十分に低くできるとともに、接続後の経時的な抵抗値の上昇を効率よく抑制することが可能になる。また導電性微粒子の圧縮変形回復率は、余りに高すぎると経時的に電極ギャップが開く虞があるため、90%以下が好ましく、80%以下がより好ましく、75%以下がさらに好ましく、70%以下が最も好ましい。なお、導電性微粒子の圧縮変形回復率は、樹脂粒子の圧縮変形回復率と同様にして測定することができる。

20

【0044】

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。

30

【0045】

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0.01μm～1μmが好ましく、より好ましくは0.02μm以上、0.5μm以下、さらに好ましくは0.03μm以上、0.4μm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。

40

【0046】

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、特に制限はなく、乳化重合、懸濁重合、分散重合、シー

50

ド重合、ゾルゲルシード重合法等が挙げられるが、樹脂粒子の粒子径を上述した所定の範囲にするには、例えば、シード重合法により樹脂粒子を合成した後、分級する方法等が好ましく採用される。樹脂粒子の合成にシード重合法を採用することにより、粒度分布の小さい樹脂粒子が得られる。さらに、合成後の樹脂粒子を分級し粗粒子を除去することにより、平均粒子径を所望の範囲に調整することができる。

【 0 0 4 7 】

前記シード重合法は、シード粒子調製工程、シード粒子に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。

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モノマー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、ラジカル重合性基を有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。

【 0 0 4 8 】

前記吸収工程においてシード粒子に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単量体成分を加えてもよいし、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。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。

【 0 0 4 9 】

前記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 1 0 倍以下である。

吸収工程において、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。

【 0 0 5 0 】

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 4 0 以上が好ましく、より好まし

10

20

30

40

50

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、なお、シード粒子が重合性ポリシロキサン粒子である場合、該重合工程において、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。

10

【0051】

合成後の樹脂粒子の個数基準の平均分散粒子径は1.1 μm 以上が好ましく、より好ましくは1.2 μm 以上、さらに好ましくは1.3 μm 以上であり、3.0 μm 以下が好ましく、より好ましくは2.8 μm 以下、さらに好ましくは2.7 μm 以下である。また、分散粒子径の個数基準の変動係数は10%以下が好ましく、より好ましくは9%以下、さらに好ましくは7%以下である。

【0052】

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。

20

【0053】

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。特に単量体成分としてシラン系架橋単量体（もしくは特定架橋性単量体（b））を用いた場合には、上述したように、重合後の樹脂粒子に施すことが推奨される。乾燥や焼成の加熱条件は、上述した範囲で適宜設定すればよく、特に限定されない。

30

以上のようにして樹脂粒子は、平均粒子径（個数基準の平均分散粒子径）1.0 μm 以上、2.5 μm 以下の範囲、好ましくは、前述した基材粒子としての好ましい平均粒子径の範囲を満足するよう調製される。

【0054】

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。

40

【0055】

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材同士や電極端子間に設けることにより、良好な電氣的接

50

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。

【0056】

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。

【0057】

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。

【0058】

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挟持され、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】

【0059】

以下に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、下記実施例によって限定されるものではなく、前・後記の趣旨に適合しうる範囲で適宜変更して実施することも可能であり、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。

【0060】

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0.005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、個数基準の平均分散粒子径を求めた。また樹脂粒子については、平均分散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。

粒子の変動係数（%）＝100×（粒子径の標準偏差／平均分散粒子径）

【0061】

< 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「FPIA（登録商標）-3000」）を

10

20

30

40

50

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0.05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（「エマルゲン（登録商標）430」花王株式会社製）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。

$$\text{導電性金属層膜厚}(\mu\text{m}) = (Y - X) / 2$$

【0062】

<樹脂粒子の10%K値および30%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50 μm 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（2.2mN/秒）で荷重をかけた。そして、圧縮変位が粒子径の10%になったときの荷重値（mN）とそのときの変位量（ μm ）、および圧縮変位が粒子径の30%となったときの荷重（mN）とそのときの変位量（ μm ）を測定した。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。そして、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。

【0063】

【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。）

【0064】

<樹脂粒子の圧縮変形回復率>

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50 μm 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（0.4462mN/秒）で最大荷重（2.452mN）まで圧縮し、そのときの変位量（ μm ）を測定し、これを最大変位量 L_1 とした。次いで、一定の除負荷速度（0.4462mN/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 L_2 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。

$$\text{圧縮変形回復率}(\%) = (L_2 / L_1) \times 100$$

【0065】

2. 導電性微粒子の製造

2-1. 基材粒子（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1700部と、25%アンモニア水24部、メタノール700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40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分散粒子径は1.20 μm であった。

【0066】

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4.0部をイオン交換水160部に溶解した溶液に、単量体成分（吸収モノマー）として3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン160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」）2.0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。

【0067】

10

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の20%水溶液9.6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120℃で2時間真空乾燥し、乾燥して得られた樹脂粒子にさらに窒素雰囲気下300℃で1時間加熱処理（焼成）を施し、樹脂粒子（1）を得た。得られた樹脂粒子の平均粒子径、CV値、10%K値、30%K値および圧縮変形回復率は表1に示すとおりであった。

【0068】

（製造例2）

ポリシロキサン粒子（シード粒子）の分散液を調製するにあたり、イオン交換水の使用量を1800部に、メタノールの使用量を600部に、吸収モノマーの種類と使用量を3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン168部、および1,6-ヘキサジオールジアクリレート32部に変更するとともに、乾燥を窒素雰囲気下120℃で2時間真空乾燥することにより行い、乾燥して得られた樹脂粒子にさらに窒素雰囲気下230℃で1時間加熱処理（焼成）を施したこと以外は、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平均粒子径、CV値、10%K値、30%K値および圧縮変形回復率は表1に示すとおりであった。

20

【0069】

（製造例3）

加熱処理（焼成）を施さなかったこと以外は、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平均粒子径、CV値、10%K値、30%K値および圧縮変形回復率は表1に示すとおりであった。

30

【0070】

（製造例4）

吸収モノマーの種類と使用量を3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン100部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート50部、およびジビニルベンゼン（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）50部に変更したこと以外は、製造例2と同様にして、樹脂粒子（4）を得た。得られた樹脂粒子の平均粒子径、CV値、10%K値、30%K値および圧縮変形回復率は表1に示すとおりであった。

40

【0071】

（製造例5）

ポリシロキサン粒子（シード粒子）の分散液を調製するにあたり、イオン交換水の使用量を1800部に、メタノールの使用量を600部に、吸収モノマーの種類と使用量をスチレン240部に変更するとともに、乾燥を窒素雰囲気下80℃で12時間真空乾燥することにより行い、かつ乾燥後に焼成を施さなかったこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子（5）を得た。得られた樹脂粒子の平均粒子径、CV値、10%K値、30%K値および圧縮変形回復率は表1に示すとおりであった。

【0072】

（製造例6）

50

ポリシロキサン粒子(シード粒子)の分散液を調製するにあたり、イオン交換水の使用量を1600部に、メタノールの使用量を800部に、吸収モノマーの種類と使用量をスチレン40部、および1,6-ヘキサンジオールジアクリレート40部に変更するとともに、乾燥を窒素雰囲気下120で2時間真空乾燥することにより行い、かつ乾燥後に焼成を施さなかったこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子(6)を得た。得られた樹脂粒子の平均粒子径、CV値、10%K値、30%K値および圧縮変形回復率は表1に示すとおりであった。

【0073】

(製造例7)

吸収モノマーの種類と使用量をスチレン97部、および1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート23部に変更するとともに、乾燥を窒素雰囲気下120で2時間真空乾燥することにより行い、かつ乾燥後に焼成を施さなかったこと以外は、製造例2と同様にして、樹脂粒子(7)を得た。得られた樹脂粒子の平均粒子径、CV値、10%K値、30%K値および圧縮変形回復率は表1に示すとおりであった。

【0074】

(製造例8)

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)200部に変更するとともに、乾燥を窒素雰囲気下120で2時間真空乾燥することにより行い、乾燥して得られた樹脂粒子にさらに窒素雰囲気下280で1時間加熱処理(焼成)を施したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂粒子(8)を得た。得られた樹脂粒子の平均粒子径、CV値、10%K値、30%K値および圧縮変形回復率は表1に示すとおりであった。

【0075】

(製造例9)

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200部、エタノール685部、ポリビニルピロリドン(和光純薬工業株式会社製「PVP K-30」)12部、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)2.1部、およびスチレン100部を入れて攪拌し、窒素雰囲気下で70まで昇温させて、70で6時間保持することにより、単量体成分のラジカル重合を行った後、室温まで冷却し、ポリスチレン粒子(シード粒子)の懸濁液を調製した。このポリスチレン粒子の個数基準の平均分散粒子径は、1.29μmであった。

【0076】

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25部をイオン交換水500部で希釈した溶液に、単量体成分(吸収モノマー)として1,9-ノナンジオールジメタクリレート500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」)6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。得られた乳化液を上記ポリスチレン粒子(シード粒子)の懸濁液中に添加して、さらに攪拌を行った。乳化液の添加から3時間後、得られた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、ポリスチレ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。

【0077】

次いで、混合液にポリビニルアルコール(クラレ社製「ポバール(登録商標)205」)の10%水溶液120部とイオン交換水500部とを加え、窒素雰囲気下で65まで昇温させて、65で2時間保持することにより、単量体成分のラジカル重合を行った。ラジカル重合後の反応液(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時間真空乾燥し、樹脂粒子(9)を得た。得られた樹脂粒子の平均粒子径、CV値、10%K値、30%K値および圧縮変形回復率は表1に示すとおりであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

(製造例 1 0)

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 - 0 8」）の20%水溶液10部をイオン交換水300部で溶解した溶液に、単量体成分として1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート80部およびメチルメタクリレート20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 - 6 5」）2.0部とを溶解した溶液を加え、乳化分散させて単量体成分の乳化液を調製した。得られた乳化液を、冷却管、温度計、滴下口を備えた四つ口フラスコに入れ、イオン交換水500部を加えて希釈し、窒素雰囲気下で65℃まで昇温させて、65℃で2時間保持することにより、単量体成分のラジカル重合を行った。ラジカル重合後の反応液（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、湿式分級を繰り返し、120℃で2時間真空乾燥して、樹脂粒子（10）を得た。得られた樹脂粒子の平均粒子径、CV値、10%K値、30%K値および圧縮変形回復率は表1に示すとおりであった。

10

【 0 0 7 9 】

2 - 2 . 導電性微粒子の作製（導電性金属層の形成）

(実施例 1)

基材とする樹脂粒子（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タリングする方法（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℃に加温した無電解めっき液（日本カニゼン（株）製「シューマーS680」）600部を加えることにより、無電解ニッケルめっき反応を生じさせた。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、ニッケルめっきを施した粒子を得た。次いで、得られたニッケルめっき粒子を、シアン化金カリウムを含有する置換金めっき液に加え、ニッケル層表面にさらに金めっきを施すことにより、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表1に示すとおりであった。

20

30

【 0 0 8 0 】

(実施例 2 ~ 6、比較例 1 ~ 4)

基材として表1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表1に示すとおりであった。

【 0 0 8 1 】

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（異方性導電フィルム）を作製し、その性能を下記の方法で評価した。

すなわち、導電性微粒子1部に、バインダー樹脂としてのエポキシ樹脂（三菱化学製「JER828」）100部と、硬化剤（三新化学社製「サンエイド（登録商標）SI - 150」）2部と、トルエン100部とを加え、さらにφ1mmのジルコニアビーズ50部を加えて、ステンレス鋼製の2枚攪拌羽根を用いて300rpmで10分間攪拌して分散させた。そして、得られたペースト状組成物をバーコーターにて剥離処理を施したPETフィルム上に塗布し乾燥させることにより異方性導電フィルムを得た。

40

【 0 0 8 2 】

得られた異方性導電フィルムを、抵抗測定用の線を有した全面アルミ蒸着ガラス基板と20μmピッチに銅パターンを形成したポリイミドフィルム基板との間に挟みこみ、1MPa、190℃の圧着条件で熱圧着した。そして、電極間の初期抵抗値Aを測定し、初期抵抗値Aが3Ω以下の場合を接続抵抗が「」、3Ωを超え5Ω以下の場合を接続抵抗が

50

「○」、5 Ωを超える場合を接続抵抗が「×」、と評価した。

また、得られた異方性導電フィルムを85℃、85%RHの雰囲気下に500時間放置した後、上記初期抵抗値Aと同様に抵抗値Bを測定し、下記式に基づき算出した抵抗値上昇率(%)が0.5%以下の場合を「優」、0.5%を超え1%以下の場合を「良」、1%を超え3%以下の場合を「可」、3%を超える場合を「不可」、と評価した。

$$\text{抵抗値上昇率}(\%) = [(B - A) / A] \times 100$$

【0083】

【表 1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 5	実施例 6
樹脂粒子	樹脂粒子 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	特定架橋性単量体比率(質量%)	80.0	83.3	80.0	62.5	0.0	33.3	14.4	0.0	83.3	80.0
	平均粒子径(μm)	2.15	2.03	2.11	2.07	1.87	2.29	1.70	1.77	2.31	2.50
	CV値(%)	4.8	5.1	5.0	4.7	5.8	4.7	6.4	9.8	4.8	4.9
	K値 (N/mm^2)	10891	19699	18111	18437	5215	14395	27463	23929	18934	16473
	30%K値	8803	14293	12067	13483	3590	13462	21740	14652	19414	21905
	圧縮変形回復率(%)	54.5	56.0	42.7	59.8	3.1	39.0	27.7	64.3	42.5	47.3
	導電性金属層膜厚(μm)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
評価	初期抵抗値	◎	○	○	○	×	◎	×	×	○	○
	抵抗値上昇率	優	良	可	良	不可	不可	不可	不可	可	可

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明の導電性微粒子は、例えば、異方性導電フィルム、異方性導電ペースト、異方性

10

20

30

40

50

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。

フロントページの続き

- (72)発明者 小林 直記
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 佐々木 令晋
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 高木 康晴

- (56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 0 3 5 5 7 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 B 5 / 0 0 - 5 / 1 6

H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 / 2 4