

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-179785  
(P2007-179785A)

(43) 公開日 平成19年7月12日(2007.7.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 B 13/00 (2006.01)</b>	HO 1 B 13/00 5 O 1 Z	4 K O 2 2
<b>HO 1 B 5/00 (2006.01)</b>	HO 1 B 5/00 C	5 G 3 0 7
<b>C 2 3 C 18/16 (2006.01)</b>	C 2 3 C 18/16 A	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2005-374664 (P2005-374664)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成17年12月27日 (2005.12.27)		三洋化成工業株式会社
			京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
		(72) 発明者	古田 剛志
			京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	榎 健一郎
			京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		Fターム(参考)	4K022 AA13 AA35 AA41 BA01 BA03 BA14 CA12 CA22 DA01 DB01 DB03 DB04 DB05 DB06 DB07 5G307 AA08

(54) 【発明の名称】 導電性微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、高価な触媒を使用せずコストを低減し、かつ金属被覆層が均一で経時的安定性が著しく高い導電性微粒子の製造方法を提供することである。

【解決手段】本発明は、ポリマー微粒子(A)、金属親和性の高い官能基(b)を有する化合物(B)、金属塩(C)、25における比誘電率が20~90である溶媒(D)、及び必要により還元剤(G)を含有する混合物にマイクロ波を照射することを特徴とする導電性微粒子(E)の製造方法であり、また、金属親和性の高い官能基(b)を表面に有するポリマー微粒子(F)、金属塩(C)、25における比誘電率が20~90である溶媒(D)、及び必要により還元剤(G)を含有する混合物にマイクロ波を照射することを特徴とする導電性微粒子(E)の製造方法でもある。

【選択図】 なし。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリマー微粒子 (A)、金属親和性の高い官能基 (b) を有する化合物 (B)、金属塩 (C)、25 における比誘電率が 20 ~ 90 である溶媒 (D)、及び必要により還元剤 (G) を含有する混合物にマイクロ波を照射することを特徴とする導電性微粒子 (E) の製造方法。

## 【請求項 2】

化合物 (B)、金属塩 (C)、及び必要により還元剤 (G) を溶解させた溶媒 (D) 中にポリマー微粒子 (A) を分散させ、マイクロ波を照射する請求項 1 に記載の導電性微粒子 (E) の製造方法。

10

## 【請求項 3】

金属親和性の高い官能基 (b) を表面に有するポリマー微粒子 (F)、金属塩 (C)、25 における比誘電率が 20 ~ 90 である溶媒 (D)、及び必要により還元剤 (G) を含有する混合物にマイクロ波を照射することを特徴とする導電性微粒子 (E) の製造方法。

## 【請求項 4】

ポリマー微粒子 (F) が、表面に金属親和性の高い官能基 (b) を共有結合してなるポリマー微粒子である請求項 3 に記載の導電性微粒子 (E) の製造方法。

## 【請求項 5】

金属塩 (C)、及び必要により還元剤 (G) を溶解させた溶媒 (D) 中に、金属親和性の高い官能基 (b) を表面に有するポリマー微粒子 (F) を分散させ、マイクロ波を照射する請求項 3 又は 4 に記載の導電性微粒子 (E) の製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は導電性ペーストや異方性導電材料に用いる導電性微粒子の製造方法に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

樹脂微粒子等の非導電性粒子の表面を金属被覆させる方法としては、湿式法としては無電解めっき法、乾式法としては金属蒸着法等が挙げられ、特に無電解めっき法がよく用いられている。しかし、無電解めっき法は製造プロセスが複雑な上、高価な触媒等を用いる必要性から一般に製造コストが高い。通常下地ニッケル層を施しさらにその上に置換金めっきを施した導電性微粒子が用いられている。しかしながら、下地のニッケル層は接触抵抗が高い上、容易に酸化被膜を形成するため金被覆を均一にすることが困難であった。さらに、めっき処理工程で使用される種々の試薬由来のハロゲンイオンやアルカリ金属イオンを含有しており、高温高湿条件下や長期の連続使用等の過酷な条件下においてこれらのイオン成分が遊離溶出し、金属被覆層や相対向する電極端子等を腐食させるという問題があった。(特許文献 1)

40

## 【0003】

一方、樹脂微粒子の表面に金属蒸着法により直接金を付着させ、さらに無電解金めっきで金を被覆する方法が開示されている(特許文献 2)。しかしながら、乾式法である金属蒸着法で樹脂微粒子の表面に金をまんべんなく付着させることは困難であるため、近年の電子機器の急激な進歩に伴う更なる経時安定性の要求に対しては未だ十分満足されるものではなかった。

【特許文献 1】特開 2004 - 14409 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 171714 号公報

【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、高価な触媒を使用せずコストを低減し、かつ金属被覆層が均一で経時的安定性が著しく高い導電性微粒子の製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは、上記問題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、ポリマー微粒子(A)、金属親和性の高い官能基(b)を有する化合物(B)、金属塩(C)、25における比誘電率が20~90である溶媒(D)、及び必要により還元剤(G)を含有する混合物にマイクロ波を照射することを特徴とする導電性微粒子(E)の製造方法であり、

また、金属親和性の高い官能基(b)を表面に有するポリマー微粒子(F)、金属塩(C)、25における比誘電率が20~90である溶媒(D)、及び必要により還元剤(G)を含有する混合物にマイクロ波を照射することを特徴とする導電性微粒子(E)の製造方法でもある。

## 【発明の効果】

## 【0006】

本発明の導電性微粒子の製造方法によれば、製造コストの低減が達成でき、さらに本製造方法により得られる導電性微粒子は金属被覆層が均一で経時的安定性に優れるという特徴を有する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0007】

第1の本発明は、ポリマー微粒子(A)、金属親和性の高い官能基(b)を有する化合物(B)、金属塩(C)、25における比誘電率が20~90である溶媒(D)、及び必要により還元剤(G)を含有する混合物にマイクロ波を照射することを特徴とする導電性微粒子(E)の製造方法である。

本発明は、化合物(B)、金属塩(C)、及び必要により還元剤(G)を溶解、又は分散させた溶媒(D)中にポリマー微粒子(A)を分散させ、マイクロ波を照射する方法が好ましい。

## 【0008】

金属親和性の高い官能基(b)としては、例えばチオール基、スルフィド基、ジスルフィド基、チオカルボキシル基、チオイソシアネート基、チオシアネート基、チオアセトアミド基、チオウレア基、アミノ基、シアノ基、スルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基、水酸基、アルデヒド基等が挙げられ、この中でもチオール基及びジスルフィド基が好ましく、特にチオール基が好ましい。

本発明の製造方法において、(b)が還元性の官能基、すなわち、チオール基、アミノ基、水酸基、アルデヒド基等の場合、必ずしも還元剤(G)を使用する必要はない。また、(b)が非還元性の官能基、すなわち、スルフィド基、ジスルフィド基、チオカルボキシル基、チオイソシアネート基、チオシアネート基、チオアセトアミド基、チオウレア基、シアノ基、スルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基等の場合、還元剤(G)を使用する必要がある。

## 【0009】

ポリマー微粒子(A)、化合物(B)、金属微粒子(C)、還元剤(G)及び溶媒(D)の配合重量比率は好ましくは(0.01~30):(0.001~10):(0.005~60):(0~10):(50~200)であり、より好ましくは(0.1~20):(0.01~5):(0.06~50):(0~5):(50~200)である。

化合物(B)、金属塩(C)、及び還元剤(G)は溶媒(D)中に溶解させるのが好ましい。

溶媒(D)中に(A)、(B)、(C)、(G)を添加する順序は特に限定されないが

10

20

30

40

50

、(B)および(G)を(D)に溶解した後、(A)を分散させ、さらに(C)を加えた後にマイクロ波を照射するのが好ましい。

【0010】

マイクロ波とは、波長1メートル～0.1ミリメートル、周波数0.3～300ギガヘルツの電磁エネルギーであり、(A)、(B)、(C)、及び(D)の混合物にマイクロ波を照射する条件としては振動数2.45ギガヘルツ、波長12.2cmが好ましい。

マイクロ波照射装置としては、マルチモードおよびシングルモードのいずれのモードでも良いが、温度、圧力が制御でき、攪拌、還流等が可能である装置が好ましい。

【0011】

ポリマー微粒子(A)としては、特に限定されるものではないが、使用可能な樹脂として、例えばポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイソブチレン等のポリオレフィン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンターポリマー、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル酸誘導体(コ)ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等のポリビニル化合物、以上のビニル系樹脂；ポリアセタール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エポキシ樹脂等のエーテルポリマー；ベンゾグアナミン、尿素、チオ尿素、メラミン、アセトグアナミン、ジシアナムド、アニリン等のアミノ化合物とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサールのようなアルデヒド類とからなるアミノ樹脂；ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、含フッ素樹脂、ニトリル系樹脂などを挙げることができる。

【0012】

中でも、導電性ペースト及び異方性導電材料に使用する場合、耐熱性が要求され、特に異方性導電材料に使用する場合には、耐熱性に加えある程度の硬さ及び弾性が必要とされることから、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ビニル系樹脂等が好ましく、これらの樹脂で架橋密度を制御したものがさらに好ましい。

【0013】

上記金属親和性の高い官能基(b)を有する化合物(B)のうち、チオール基を有する化合物としては、メルカプタン類、チオフェノール類、メルカプトアルコール類等があげられる。

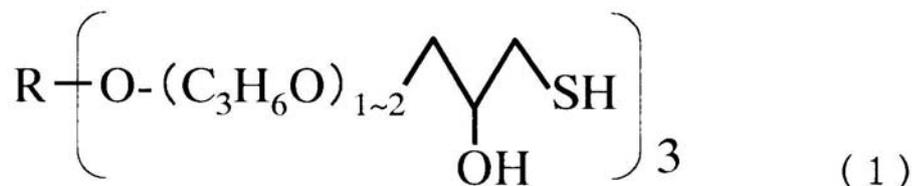
より具体的には、モノメルカプタン類；メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、n-プロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、アシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-デシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、tert-ノニルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、4-クロロベンジルメルカプタン、メチルチオグリコーレート、エチルチオグリコーレート、n-ブチルチオグリコーレート、n-オクチルチオグリコーレート、メチル(3-メルカプトプロピオネート)、エチル(3-メルカプトプロピオネート)、3-メトキシブチル(3-メルカプトプロピオネート)、n-ブチル(3-メルカプトプロピオネート)、2-エチルヘキシル(3-メルカプトプロピオネート)、n-オクチル(3-メルカプトプロピオネート)等、

ポリメルカプタン類；メタンジチオール、1,2-ジメルカプトエタン、1,2-ジメルカプトプロパン、2,2-ジメルカプトプロパン、1,3-ジメルカプトプロパン、1,2,3-トリメルカプトプロパン、1,4-ジメルカプトブタン、1,6-ジメルカプトヘキサン、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1,5-ジメルカプト-3-オキサペンタン、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メルカプトメチル-1,3-ジメル

カプトプロパン、2-メルカプトメチル-1,4-ジメルカプトブタン、2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメルカプトプロパン、1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパン、1,1,1-トリス(メルカプトメチル)プロパン、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ブタンジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1,4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、1,1-ジメルカプトシクロヘキサン、1,4-ジメルカプトシクロヘキサン、1,3-ジメルカプトシクロヘキサン、1,2-ジメルカプトシクロヘキサン、1,4-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、2,5-ビス(メルカプトメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス(2-メルカプトエチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス(メルカプトメチル)-1-チアン、2,5-ビス(2-メルカプトエチル)-1-チアン、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド、ビス(4-メルカプトフェニル)エーテル、2,2-ビス(4-メルカプトフェニル)プロパン、ビス[4-(メルカプトメチル)フェニル]スルフィド、ビス[4-(メルカプトメチル)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(メルカプトメチル)フェニル]プロパン、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3,4-チオフェジチオール、脂肪族ポリチオエーテル[例えばカップキュア3-800(ジャパンエポキシレジン社製、以下に構造を式(1)で示す)等]等、

カップキュア3-800;

【化1】



R-; 脂肪族炭化水素基

チオフェノール類; チオフェノール、1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、4,4'-チオジ(メルカプトベンゼン)、メルカプトアルコール類; 2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、2-メルカプト-1,3-プロパンジオール等を挙げることができる。さらにこれらの化合物は、分子内に、ジスルフィド、スルフィド、エーテル、スルホ、ケトン、エステル等の結合を含んでもよい。これらの内で好ましいものは、脂肪族ポリチオール(カップキュア3-800、ジャパンエポキシレジン社製)である。

【0014】

(b)がチオール基である化合物(B)の好ましいものとして、疎水部及び親水部を有し、該親水部末端にチオール基を有するものであり、好ましくは分子量が200~10,000のものが挙げられる。

親水部としてはオキシエチレン単位を有するものが好ましく、具体的にはポリオキシエチレン基、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの(ランダム、又はブロック)共重合体からなるポリオキシアルキレン基(オキシエチレン単位が30モル%以上)等が挙げられる。

10

20

30

40

50

疎水部としては、芳香環を有していてもよい炭化水素基、[例えば、フェノール基、スチレン化フェノール基、アルキルフェノール基、スチレン化アルキルフェノール基、ビスフェノール基(ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなど)から水酸基を除いた残基、直鎖及び分岐鎖の脂肪族炭化水素基]、疎水性のポリオキシアルキレン基(ポリオキシプロピレン基、ポリオキシテトラメチレン基)等が挙げられる。

【0015】

上記(B)の具体的な例としては、水酸基を有する上記疎水部にオキシエチレン単位が付加されたものであり、末端基がチオール化されたものが挙げられる。それらの中で、好ましいものとしては、スチレン化フェノール基またはスチレン化アルキルフェノール基のポリオキシエチレン付加物の末端基がチオール化されたものである。

10

末端基は以下の方法でチオール化される。

1. 5 硫化リン( $P_2S_5$ )によりヒドロキシエチル基の水酸基をチオール基とする。
2. 水酸基をエピクロルヒドリンによりグリシジルエーテル化し、さらに硫化水素と反応させチオール基を導入する。

【0016】

(b)がスルフィド基である化合物(E)としては、脂肪族スルフィド;チオビス(ジエチレングリコール)、チオビス(ヘキサエチレングリコール)、チオビス(ペンタデカグリセロール)、チオビス(イコサエチレングリコール)、チオビス(ペンタコンタエチレングリコール)、4,10-ジオキサ-7-チアトリデカン-2,12-ジオール、チオジグリセリン、チオビス(トリグリセリン、2,2-チオジブタノールビス(オクタエチレングリ

20

コールペンタグリセロール)エーテル等、

ヘテロ芳香族スルフィド;チオアニソール、2-メチルチオトルエン、4-メチルチオトルエン、2-メチルチオビフェニル、4-メチルチオビフェニル、1,2-ジ(メチルチオ)ベンゼン、1,4-ジ(メチルチオ)ベンゼン、2-メチルチオジフェニルスルフィド、4-メチルチオジフェニルスルフィド、4,4-ジ(メチルチオ)ジフェニルスルフィド、2-(ベンジル)チオアニソール、4-(ベンジル)チオアニソール、2-(メチルチオ)アニソール、4-(メチルチオ)アニソール、2-(メチルチオ)フェノール、4-(メチルチオ)フェノール、2-メチルチオアニリン、4-メチルチオアニリン、ジフェニルスルフィド、2-メチルジフェニルスルフィド、4-メチルジフェニルスルフィド、2-フェニルジフェニルスルフィド、4-フェニルジフェニルスルフィド、1,4-ジ(フェニルチオ)ベンゼン、2-メトキシジフェニルスルフィド、4-メトキシジフェニルスルフィド、2-ヒドロキシジフェニルスルフィド、4-ヒドロキシジフェニルスルフィド、2-アミノジフェニルスルフィド、4-アミノジフェニルスルフィド、2-メチルチオフラン、2-メチルチオチオフエン、2-メチルチオピロール、1-メチルチオナフタレン、2-フェニルチオフラン、2-フェニルチオチオフエン、2-フェニルチオピロール、1-フェニルチオナフタレン等が挙げられる。

30

【0017】

(b)がジスルフィド基である化合物(B)としては、前期チオール基を有する化合物の酸化により得ることができ、同一化合物または2種以上の化合物の組み合わせが考えられ、特に限定されるものではない。

40

【0018】

(b)がチオカルボキシル基である化合物(B)としては、チオ酢酸、チオ酢酸フェニルエステル、トリス(ジチオカルボキシ)ジエチレントリアミン、N1,N2-ビス(ジチオカルボキシ)ジエチレントリアミン等が挙げられる。

【0019】

(b)がチオイソシアネート基である化合物(B)としては、モノチオイソシアネート;フェニルイソチオシアネート、ベンジルイソチオシアネート等、ポリチオイソシアネート;1,6-ヘキサメチレンジイソ(チオ)シアネート、2,2,4-または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソ(チオ)シアネート、m-フェニレンジイソ(チオ)シアネート、2,4-または2,6-トルイレンジイソ(チオ)シアネート、m-キシリ

50

レンジイソ(チオ)シアネート、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$  - ジメチルキシリレンジイソ(チオ)シアネート、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$  - テトラメチルキシリレンジイソ(チオ)シアネート、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$  - ジフェニルメタンジイソ(チオ)シアネート、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$  - ジイソ(チオ)シアナト - 3, 3' - ジメチルピフェニル、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$  - ジイソ(チオ)シアナト - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、ナフチレン - 1, 5 - ジイソ(チオ)シアネート、1, 3, 5 - ベンゼントリイソ(チオ)シアネート、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$  - トリイソ(チオ)シアナトトリフェニルメタン、イソホロンジイソ(チオ)シアネート、1, 3 - ビス(イソ(チオ)シアナトメチル)シクロヘキサ、1, 3, 5 - トリ(イソ(チオ)シアナトメチル)シクロヘキサ、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$  - ジシクロヘキシルメタンジイソ(チオ)シアネート、2, 5 - ビス(イソ(チオ)シアナトメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、3, 8 - ビス(イソ(チオ)シアナトメチル)トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン等が挙げられる。

10

## 【0020】

(b) がチオアセトアミド基である化合物(B)としては、チオアセトアミド、ジメチルアミノチオアセトアミド等が挙げられる。

## 【0021】

(b) がチオウレア基である化合物(B)としては、チオカルボヒドラジド、グアニルチオウレア、ジシクロヘキシルチオウレア、ジフェニルチオウレア等が挙げられる。

## 【0022】

(b) がアミノ基である化合物(B)としては、芳香族アミン化合物；アニリン、o -、m - または p - トルイジン、o -、m - または p - フェニレンジアミン、2, 4 - または 2, 6 - トリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、N - アルキル(アルキルの炭素数 1 ~ 8)アニリン、p - アミノピリジン、これらのホルマリン縮合物等、脂肪族アミン化合物；メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、n - ブチルアミン、イソブチルアミン、シクロヘキシルアミン等のアルキルアミン(炭素数 1 ~ 8)、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ n - ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどのジアルキルアミン(炭素数 2 ~ 16)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、イミノビスプロピルアミン等の(ポリ)アルキレンポリアミン(炭素数 1 ~ 8)、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等のモノまたはジアルカノールアミン(炭素数 1 ~ 4)等が挙げられる。

20

30

## 【0023】

(b) がシアノ基である化合物(B)としては、ベンゾニトリル、アセトニトリル、アジボニトリル等が挙げられる。

## 【0024】

(b) がスルホ基である化合物(B)としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、1, 3, 5 - ベンゼンスルホン酸ナトリウム、1, 3, 6 - ナフタレンスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、プロピンスルホン酸、4, 4' - ビス[4, 6 - ジ(ベンゾチアゾリル - 2 - チオ)ピリミジン - 2 - イルアミノ]スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸ジナトリウム塩(A - 2) 4, 4' - ビス[4, 6 - ジ(ベンゾチアゾリル - 2 - アミノ)ピリミジン - 2 - イルアミノ]スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸ジナトリウム塩(A - 3) 4, 4' - ビス[4, 6 - ジ(ナフチル - 2 - オキシ)ピリミジン - 2 - イルアミノ]スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸ジナトリウム塩(A - 4) 4, 4' - ビス[4, 6 - ジ(ナフチル - 2 - オキシ)ピリミジン - 2 - イルアミノ]ピベンジル - 2, 2' - ジスルホン酸ジナトリウム塩(A - 5) 4, 4' - ビス(4, 6 - ジアニリノピリミジン - 2 - イルアミノ)スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸ジナトリウム塩等が挙げられる。

40

## 【0025】

(b) がホスホノ基である化合物(B)としては、ポリエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルリン酸エステル等が挙げられる。

## 【0026】

50

(b) がカルボキシル基である化合物 (B) としては、クエン酸三ナトリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸三リチウム、りんご酸二ナトリウム、酒石酸二ナトリウム、グリコール酸ナトリウム等が挙げられる。

## 【0027】

(b) が水酸基である化合物 (B) としては、高分子ポリオール (B1) および低分子ポリオール (B2) が挙げられる。

## 【0028】

本発明で用いられる高分子ポリオール (B-1) としては、例えば、ポリアルキレンエーテルポリオール (B1-1)、ポリエステルポリオール (B1-2)、重合体ポリオール (B1-3)、ポリブタジエンポリオール (B1-4)、ひまし油系ポリオール (B1-5)、アクリルポリオール (B1-6) およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

10

高分子ポリオール (B-1) の数平均分子量は、通常500~20,000、好ましくは500~10,000、更に好ましくは1,000~3,000である。

## 【0029】

ポリアルキレンエーテルポリオール (B1-1) としては、活性水素原子含有多官能化合物 (a) にアルキレンオキサイド (以下AOと略記) が付加した構造の化合物およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

## 【0030】

活性水素原子含有多官能化合物 (a) としては、多価アルコール (a1)、多価フェノール類 (a2)、アミン類 (a3)、ポリカルボン酸 (a4)、リン酸類 (a5)、ポリチオール (a6) などが挙げられる。

20

## 【0031】

多価アルコール (a1) としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼンなどの2価アルコール;グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 $\alpha$ -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリット、マンニット、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース、シヨ糖などの3~8価の多価アルコールなどが挙げられる。

30

## 【0032】

多価フェノール類 (a2) としては、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノンなどの多価フェノールのほかビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類などが挙げられる。

## 【0033】

アミン類 (a3) としては、アンモニア、炭素数1~20のアルキルアミン類 (ブチルアミンなど)、アニリンなどのモノアミン類;エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン;ピペラジン、N-アミノエチルピペラジンおよびその他特公昭55-21044号公報記載の複素環式ポリアミン類;ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ポリアミン;フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジフェニルエーテルジアミン、ポリフェニルメタンポリアミンなどの芳香族ポリアミン;およびモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアルカノールアミン類などが挙げられる。

40

## 【0034】

ポリカルボン酸 (a4) としてはコハク酸、アジピン酸などの脂肪族ポリカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸があげられる。

## 【0035】

リン酸類 (a5) としては燐酸、亜燐酸、ホスホン酸などが挙げられる。また

50

ポリチオール ( a 6 ) としてはグリシジル基含有化合物と硫化水素との反応で得られる多価ポリチオール化合物などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

上述した活性水素原子含有化合物 ( a ) は 2 種以上使用することもできる。

【 0 0 3 7 】

活性水素原子含有化合物 ( a ) に付加する A O としては、エチレンオキサイド ( E O ) 、プロピレンオキサイド ( P O ) 、 1 , 2 - 、 2 , 3 - もしくは 1 , 3 - ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン ( T H F ) 、スチレンオキサイド、 - オレフィンオキサイド、エピクロルヒドリンなどがあげられる。

【 0 0 3 8 】

A O は単独でも 2 種以上併用してもよく、後者の場合はブロック付加 ( チップ型、バランズ型、活性セカンダリ型など ) でもランダム付加でも両者の混合系 [ ランダム付加後にチップしたもの : 分子中に任意に分布されたエチレンオキシド鎖を 0 ~ 5 0 重量 % ( 好ましくは 5 ~ 4 0 重量 % ) 有し、 0 ~ 3 0 重量 % ( 好ましくは 5 ~ 2 5 重量 % ) の E O 鎖が分子末端にチップされたもの ] でもよい。

これらの A O のうちで好ましいものは E O 単独、 P O 単独、 T H F 単独、 P O および E O の併用、 P O および / または E O と T H F の併用 ( 併用の場合、ランダム、ブロックおよび両者の混合系 ) である。

【 0 0 3 9 】

活性水素原子含有化合物 ( a ) への A O の付加は、通常の方法で行うことができ、無触媒でまたは触媒 ( アルカリ触媒、アミン系触媒、酸性触媒 ) の存在下 ( とくに A O 付加の後半の段階で ) に常圧または加圧下に 1 段階または多段階で行なわれる。

【 0 0 4 0 】

また、ポリアルキレンエ - テルポリオール ( 1 ) は、少割合のポリイソシアネート ( 後掲のもの ) と反応させて更に高分子量化したのもでもよい ( ポリアルキレンエ - テルポリオール / ポリイソシアネートの当量比 : たとえば通常 1 . 2 ~ 1 0 / 1 、好ましくは 1 . 5 ~ 2 / 1 ) 。

【 0 0 4 1 】

ポリアルキレンエ - テルポリオール ( B 1 - 1 ) の当量 ( 水酸基当りの分子量 ) は、通常 1 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 、好ましくは 2 5 0 ~ 5 , 0 0 0 、更に好ましくは 5 0 0 ~ 1 , 5 0 0 である。また、該ポリアルキレンエ - テルポリオール ( B 1 - 1 ) の官能価は、通常 2 ~ 8 、好ましくは 2 ~ 3 、とくに好ましくは 2 である。

【 0 0 4 2 】

ポリアルキレンエ - テルポリオール ( B 1 - 1 ) の不飽和度は少ない方が好ましく、通常 0 . 1 m e q / g 以下、好ましくは 0 . 0 5 m e q / g 以下、さらに好ましくは 0 . 0 2 m e q / g 以下である。

【 0 0 4 3 】

また、該ポリアルキレンエ - テルポリオール ( B 1 - 1 ) の第 1 級水酸基含有率は通常 0 ~ 1 0 0 % 、好ましくは 3 0 ~ 1 0 0 % 、更に好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 % 、最も好ましくは 7 0 ~ 1 0 0 % である。

【 0 0 4 4 】

ポリエステルポリオール ( B 1 - 2 ) には、低分子ジオールおよび / または分子量 1 0 0 0 以下のポリアルキレンエ - テルジオールとジカルボン酸とを反応させて得られる縮合ポリエステルジオール、ラク톤の開環重合により得られるポリラクトンジオール、低分子ジオールと低級アルコール ( メタノールなど ) の炭酸ジエステルとを反応させて得られるポリカーボネートジオールなどが含まれる。

【 0 0 4 5 】

上記低分子ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、 1 , 4 - 、 1 , 3 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、 1 , 6 - ヘキサングリコール ; 環状基を有する低分子ジオール類 [ たとえ

10

20

30

40

50

ば特公昭45-1474号公報記載のもの：ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等]、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

また、分子量1,000以下のポリアルキレンエ-テルジオールとしては、ポリテトラメチレンエ-テルグリコ-ル、ポリプロピレングリコ-ル、ポリエチレングリコ-ル、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0046】

また、ジカルボン酸としては脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸など)、これらのジカルボン酸のエステル形成性誘導体[酸無水物、低級アルキル(炭素数1~4)エステルなど]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられ；ラクトンとしてはε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

10

【0047】

ポリエステル化は、通常の方法、たとえば低分子ジオールおよび/または分子量1000以下のポリエ-テルジオールを、ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体[たとえば無水物(無水マレイン酸、無水フタル酸など)、低級エステル(アジピン酸ジメチル、テレフタル酸ジメチルなど)、ハライド等]と、またはその無水物およびアルキレンオキサイド(たとえばエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド)とを反応(縮合)させる、あるいは開始剤(低分子ジオールおよび/または分子量1,000以下のポリエ-テルジオール

20

)にラクトンを付加させることにより製造することができる。

【0048】

これらのポリエステルポリオール(B1-2)の具体例としては、ポリエチレンアジペ-トジオール、ポリブチレンアジペ-トジオール、ポリヘキサメチレンアジペ-トジオール、ポリネオペンチルアジペ-トジオール、ポリエチレンプロピレンアジペ-トジオール、ポリエチレンブチレンアジペ-トジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペ-トジオール、ポリジエチレンアジペ-トジオール、ポリ(ポリテトラメチレンエ-テル)アジペ-トジオール、ポリエチレンアゼレ-トジオール、ポリエチレンセバケ-トジオール、ポリブチレンアゼレ-トジオール、ポリブチレンセバケ-トジオール、ポリカプロラクトンジオールまたはトリオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどが挙げられる。

30

【0049】

重合体ポリオール(B1-3)としては、ポリオール(前記ポリアルキテンエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオール)中で、ラジカル重合性モノマー[例えば、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、塩化ビニル、これらの2種以上の混合物など]を重合させ、該重合体を微分散させたものが挙げられる。

【0050】

これらのモノマーを重合するためには通常重合開始剤が使用される。重合開始剤としては遊離基を生成して重合を開始させるタイプのもの、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)(AVN)などのアゾ化合物；ジベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、および特開昭61-76517号公報記載の上記以外の過氧化物あるいは過硫酸塩、過ホウ酸塩、過コハク酸等が使用できるが、実用的にはアゾ化合物、特にAIBN、AVNが好ましい。重合開始剤の使用量は、モノマーの全量に基づいて0.1~20質量%、好ましくは0.2~10質量%である。

40

【0051】

ポリオール中での重合反応は無溶媒でも行なうことができるが、重合体濃度が高い場合には有機溶媒の存在下に行なうのが好ましい。該有機溶媒としては例えばベンゼン、トル

50

エン、キシレン、アセトニトリル、酢酸エチル、ヘキサン、ヘプタン、ジオキサン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、イソプロピルアルコール、n - ブタノールなどが挙げられる。

また必要により、アルキルメルカプタン類を除く公知の連鎖移動剤（四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、特開昭55-31880号公報記載のエノールエテル類など）の存在下に重合を行なうことができる。

【0052】

重合はバッチ式でも連続式でも行なうことができる。重合反応は重合開始剤の分解温度以上、通常60～180、好ましくは90～160、特に好ましくは100～150で行なうことができ、大気圧下または加圧下、さらには減圧下においても行なうことができる。

10

【0053】

重合反応終了後は、得られる重合体ポリオールは何ら後処理を加えることもなくそのままポリウレタンの製造に使用できるが、反応終了後は有機溶媒、重合開始剤の分解生成物や未反応モノマー等の不純物を、慣用手段により除くのが望ましい。

【0054】

こうして得られる重合体ポリオール(B1-3)は、通常30～70%、好ましくは40～60%、更に好ましくは45～55%、最も好ましくは50～55%の重合した全モノマー、すなわち重合体がポリオールに分散した、半透明ないし不透明の白色ないしは黄褐色の分散体である。

20

【0055】

該重合体ポリオール(B1-3)の水酸基価は、通常10～300、好ましくは20～250、更に好ましくは30～200である。

【0056】

ポリブタジエンポリオール(B1-4)としては、1,2-ビニル構造を有するもの、1,2-ビニル構造と1,4-トランス構造とを有するもの、および1,4-トランス構造を有するものが挙げられる。1,2-ビニル構造と1,4-トランス構造の割合は種々にかえることができ、たとえばモル比で100:0～0:100である。またポリブタジエングリコール(4)にはホモポリマーおよびコポリマー(スチレンブタジエンコポリマー、アクリロニトリルブタジエンコポリマーなど)、ならびにこれらの水素添加物(水素添加率:たとえば20～100%)が含まれる。

30

該ポリブタジエングリコール(B1-4)の数平均分子量は通常500～10,000である。

【0057】

ひまし油系ポリオール(B1-5)としては、ひまし油および変性ひまし油(トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールで変性されたひまし油など)が挙げられる。

【0058】

本発明で用いられる低分子ポリオール(B2)としては、2～8価の多価アルコール、該多価アルコールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-、1,3-、2,3-もしくは1,4-ブチレンオキサイド、-オレフィンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリンなど)付加物(分子量500未満)、多価フェノール類のアルキレンオキサイド付加物(分子量500未満)、燐系ポリオールなどが挙げられる。

40

【0059】

上記多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、2,2-ビス(4,4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンなどの2価アルコール;グリセ

50

リン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 $\alpha$ -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリット、マンニット、ジペンタエリスリトール、グルコ-ス、フルクト-ス、ショ糖などの4～8価のアルコールなどが挙げられる。

【0060】

上記多価フェノール類としては、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノンなどの多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類などが挙げられる。

また、燐系ポリオールとしては燐酸、亜燐酸、ホスホン酸等のアルキレンオキサイド付加物（分子量500未満）が挙げられる。

10

【0061】

(b)がアルデヒド基である化合物(B)としては、アセトアルデヒド、アクリルアルデヒド、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、マレアルデヒド、フマルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、ニコチンアルデヒド、イソニコチンアルデヒド、2-フルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、プロピオールアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、メタクリルアルデヒド、パルミトアルデヒド、ステアルアルデヒド、オレアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、アジプアルデヒド、シンナムアルデヒド、グリコールアルデヒド、ラクトアルデヒド、グリセルアルデヒド、タルタルアルデヒド、シトルアルデヒド、ピルブアルデヒド、アセトアセトアルデヒド、ベンジルアルデヒド、アントラニルアルデヒド、エチレンジアミンテトラアセトアルデヒドが挙げられる。

20

【0062】

ポリマー微粒子(A)の体積平均粒子径は、特に導電性ペーストに用いる場合、導電性の観点から0.1 $\mu$ m以上が好ましく、さらに好ましくは0.5 $\mu$ m以上であり、60 $\mu$ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは20 $\mu$ m以下である。特に異方性導電材料に用いる場合には、1 $\mu$ m以上が好ましく、さらに好ましくは2 $\mu$ m以上、特に好ましくは3 $\mu$ m以上であり、60 $\mu$ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは20 $\mu$ m以下、特に好ましくは10 $\mu$ m以下である。

【0063】

金属塩(C)としては、例えば無機酸および有機酸の塩基性塩、水酸化物、アセチルアセトナト塩が挙げられる。

30

有機酸の塩基性塩としては、例えば、ハロゲン化物、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩を挙げることができる。

無機酸の塩基性塩としては、例えば、炭酸塩が挙げられる。

【0064】

金属塩(C)を構成する金属としては、貴金属、希少金属、軽金属、ベースメタルなどが挙げられる。

貴金属としては、金、銀、銅、亜鉛、鉛、マンガン、クロム、ニッケル、水銀など、軽金属としてはアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、チタンなど、ベースメタルとしては、銅、鉛、亜鉛、ニッケル、アルミなどが挙げられる。

40

金属塩(C)の具体例としては、硝酸銀、テトラクロロ金(III)酸、塩化ニッケル、塩化銀等が挙げられる。

【0065】

25における比誘電率が20～90である溶媒(D)としては、水(誘電率80)、グリセリン(誘電率43)、エチレングリコール(誘電率38)、アセトニトリル(誘電率38)、ジメチルホルムアミド(誘電率37)、エタノール(誘電率32)等が挙げられる。

【0066】

還元剤(G)としては、例えば、アミン化合物；水素化ホウ素ナトリウム等のアルカリ

50

金属水素化ホウ素塩；ヒドラジン化合物；クエン酸；酒石酸；アスコルビン酸；ギ酸；アルコール；アルデヒド；亜ニチオン酸塩；チオール化合物；スルホキシル酸塩誘導体、およびこれら二種類以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのは、アルコールおよびアミン化合物である。

## 【0067】

上記アルコールとしては特に限定されず、例えば、上記に例示のポリオールが挙げられる。

## 【0068】

アミン類としてはポリアミン類およびアミノアルコール類があげられる。

## 【0069】

ポリアミン類としては、

(1) 脂肪族ポリアミン類 ( $C_2 \sim C_{18}$ )：脂肪族ポリアミン、たとえば  $C_2 \sim C_6$  アルキレンジアミン〔エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど〕、ポリアルキレン ( $C_2 \sim C_6$ ) ポリアミン〔ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど〕、これらのアルキル ( $C_1 \sim C_4$ ) またはヒドロキシアルキル ( $C_2 \sim C_4$ ) 置換体〔ジアルキル ( $C_1 \sim C_3$ ) アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなど〕；脂環または複素環含有脂肪族ポリアミン、たとえば 3, 9 - ビス(3 - アミノプロピル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなど；芳香環含有脂肪族アミン類 ( $C_8 \sim C_{15}$ )、たとえばキシリレンジアミン、テトラクロル - p - キシリレンジアミンなど；

(2) 脂環式ポリアミン ( $C_4 \sim C_{15}$ )、たとえば 1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、4, 4' - メチレンジシクロヘキサンジアミン(水添メチレンジアニリン)など；

(3) 複素環式ポリアミン ( $C_4 \sim C_{15}$ ) たとえばピペラジン、N - アミノエチルピペラジン、1, 4 - ジアミノエチルピペラジンなど；

## 【0070】

(4) 芳香族ポリアミン類 ( $C_6 \sim C_{20}$ )：非置換芳香族ポリアミン、たとえば 1, 2 - , 1, 3 - および 1, 4 - フェレンジアミン、2, 4' - および 4, 4' - ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン〔ポリフェニルポリメチレンポリアミン〕、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス(3, 4 - ジアミノフェニル)スルホン、2, 6 - ジアミノピリジン、m - アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリアミン、ナフチレンジアミン；核置換アルキル基(たとえばメチル、エチル、n - および i - プロピル、ブチルなどの  $C_1 \sim C_4$  アルキル基)を有する芳香族ポリアミン、たとえば 2, 4 - および 2, 6 - トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、4, 4' - ビス(o - トルイジン)、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3 - ジメチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、1, 3 - ジエチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、1, 3 - ジメチル - 2, 6 - ジアミノベンゼン、1, 4 - ジエチル - 2, 5 - ジアミノベンゼン、1, 4 - ジイソプロピル - 2, 5 - ジアミノベンゼン、1, 4 - ジブチル - 2, 5 - ジアミノベンゼン、2, 4 - ジアミノメシチレン、1, 3, 5 - トリエチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、1, 3, 5 - トリイソプロピル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 6 - ジアミノベンゼン、2, 3 - ジメチル - 1, 4 - ジアミノナフタレン、2, 6 - ジメチル - 1, 5 - ジアミノナフタレン、2, 6 - ジイソプロピル - 1, 5 - ジアミノナフタレン、2, 6 - ジブチル - 1, 5 - ジアミノナフタレン、3, 3', 5, 5' - テトラメチルベンジジン、3, 3', 5, 5' - テトライソプロピルベンジジン、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェ

10

20

30

40

50

ニルメタン, 3, 3', 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン, 3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン, 3, 3', 5, 5' - テトラブチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン, 3, 5 - ジエチル - 3' - メチル - 2', 4 - ジアミノジフェニルメタン, 3, 5 - ジイソプロピル - 3' - メチル - 2', 4 - ジアミノジフェニルメタン, 3, 3' - ジエチル - 2, 2' - ジアミノジフェニルメタン, 4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン, 3, 3', 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン, 3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン, 3, 3', 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル, 3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン, これらの異性体の種々の割合の混合物; 核置換電子吸引基 (たとえば Cl, Br, I, F などのハロゲン; メトキシ, エトキシなどのアルコキシ基; ニトロ基など) を有する芳香族ポリアミン、たとえばメチレンビス - o - クロロアニリン, 4 - クロロ - o - フェニレンジアミン, 2 - クロル - 1, 4 - フェニレンジアミン, 3 - アミノ - 4 - クロロアニリン, 4 - ブロモ - 1, 3 - フェニレンジアミン, 2, 5 - ジクロル - 1, 4 - フェニレンジアミン, 5 - ニトロ - 1, 3 - フェニレンジアミン, 3 - ジメトキシ - 4 - アミノアニリン; 4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジブロモ - ジフェニルメタン, 3, 3' - ジクロロベンジジン, 3, 3' - ジメトキシベンジジン, ビス (4 - アミノ - 3 - クロロフェニル) オキシド, ビス (4 - アミノ - 2 - クロロフェニル) プロパン, ビス (4 - アミノ - 2 - クロロフェニル) スルホン, ビス (4 - アミノ - 3 - メトキシフェニル) デカン, ビス (4 - アミノフェニル) スルフィド, ビス (4 - アミノフェニル) テルリド, ビス (4 - アミノフェニル) セレニド, ビス (4 - アミノ - 3 - メトキシフェニル) ジスルフィド, 4, 4' - メチレンビス (2 - ヨードアニリン), 4, 4' - メチレンビス (2 - ブロモアニリン), 4, 4' - メチレンビス (2 - フルオロアニリン), 4 - アミノフェニル - 2 - クロロアニリン; 2 級アミノ基を有する芳香族ポリアミン [ 上記芳香族ポリアミンの - NH<sub>2</sub> の一部または全部が - NH - R' ( R' はアルキル基たとえばメチル, エチルなどの低級アルキル基) で置き換ったもの ] たとえば 4, 4' - ジ (メチルアミノ) ジフェニルメタン, 1 - メチル - 2 - メチルアミノ - 4 - アミノベンゼン;

## 【 0 0 7 1 】

( 5 ) ポリアミドポリアミン [ たとえばジカルボン酸 ( ダイマー酸など ) と過剰の ( 酸 1 モル当り 2 モル以上の ) ポリアミン類 ( 上記アルキレンジアミン, ポリアルキレンポリアミンなど ) との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミン ] ;

( 6 ) ポリエーテルポリアミン [ ポリエーテルポリオール ( ポリアルキレングリコールなど ) のシアノエチル化物の水素化物 ] ;

( 7 ) シアノエチル化ポリアミン [ たとえばアクリロニトリルとポリアミン類 ( 上記アルキレンジアミン, ポリアルキレンポリアミンなど ) との付加反応により得られるシアノエチル化ポリアミン, たとえばビスシアノエチルジエチレントリアミンなど ]

( 8 ) ヒドラジン類 ( ヒドラジン, モノアルキルヒドラジンなど ), ジヒドラジッド類 ( コハク酸ジヒドラジッド, アジピン酸ジヒドラジッド, イソフタル酸ジヒドラジッド, テレフタル酸ジヒドラジッドなど ), グアニジン類 ( ブチルグアニジン, 1 - シアノグアニジンなど ); およびジシアンジアミドなど; ならびにこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

これらのポリアミン類のうちで好ましいのは、ポリエーテルポリアミンである。

## 【 0 0 7 2 】

アミノアルコール類としては、アルカノールアミン類、たとえばモノ - , ジ - およびトリ - のアルカノールアミン ( モノエタノールアミン, モノイソプロパノールアミン, モノブタノールアミン, トリエタノールアミン, トリプロパノールアミンなど ); これらのアルキル ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> ) 置換体 [ N, N - ジアルキルモノアルカノールアミン ( N, N - ジメチルエタノールアミン, N, N - ジエチルエタノールアミンなど ), N - アルキルジアルカノールアミン ( N - メチルジエタノールアミン, N - ブチルジエタノールアミンなど )

〕；およびこれらのジメチル硫酸あるいはベンジルクロリドなどの4級化剤による窒素原子4級化物があげられる。

これらのうちで好ましいのは、アルカノールアミンである。

【0073】

第2の本発明は、金属親和性の高い官能基(b)を表面に有するポリマー微粒子(F)、金属塩(C)、25における比誘電率が20~90である溶媒(D)、及び必要により還元剤(G)を含有する混合物にマイクロ波を照射することを特徴とする導電性微粒子(E)の製造方法である。

金属親和性の高い官能基(b)を表面に有するポリマー微粒子(F)は、表面に金属親和性の高い官能基(b)を共有結合してなるポリマー微粒子であることが好ましい。

10

【0074】

ポリマー微粒子(F)としては、上記ポリマー微粒子(A)の表面上に金属親和性の高い官能基(b)を有する化合物(B)を吸着してなるポリマー微粒子(F1)、ポリマー微粒子(A0)の表面に金属親和性の高い官能基(d)が共有結合しているポリマー微粒子(F2)等がある。好ましいのは(F2)である。

【0075】

第2の発明において、金属親和性の高い官能基(b)、ポリマー微粒子(A)、金属親和性の高い官能基(b)を有する化合物(B)、金属塩(C)、25における比誘電率が20~90である溶媒(D)及び還元剤(G)は、上記第1の発明におけるものと同じである。

20

また、第2の発明の製造方法においても、(b)が還元性の官能基、すなわち、チオール基、アミノ基、水酸基、アルデヒド基等の場合、必ずしも還元剤(G)を使用する必要はない。また、(b)が非還元性の官能基、すなわち、スルフィド基、ジスルフィド基、チオカルボキシル基、チオイソシアネート基、チオシアネート基、チオアセトアミド基、チオウレア基、シアノ基、スルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基等の場合、還元剤(G)を使用する必要がある。

【0076】

上記ポリマー微粒子(F1)の製造方法としては、化合物(B)を溶解した水又は有機溶剤にポリマー微粒子(A)を加えて十分に攪拌し分散させた後、濾過・水洗し、乾燥させる。該(E)の量は、ポリマー微粒子(A)の比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 当たり $0.3\sim 100\text{ mg}$ の範囲で調整することで均一な吸着層を形成できる。

30

【0077】

金属親和性の高い官能基(b)がポリマー微粒子(A)の表面と共有結合してなるポリマー微粒子(F2)としては様々なものが考えられるが、特に(b)がチオール基、ジスルフィド基、及びカルボキシル基の一例として以下のものがあげられる。

(1)(b)がチオール基

表面にチオール基を有するエポキシ樹脂粒子、ビニル系樹脂微粒子、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、含フッ素樹脂、ニトリル系樹脂等。

(2)(b)がジスルフィド基

表面にジスルフィド基を有するエポキシ樹脂粒子、ビニル系樹脂微粒子、ポリウレタン、

40

(3)(b)がカルボキシル基

表面にカルボキシル基を有するエポキシ樹脂粒子、ビニル系樹脂微粒子、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、含フッ素樹脂、ニトリル系樹脂等。

これらの中でチオール基を有するエポキシ樹脂粒子、ポリウレタン樹脂粒子、およびポリエステル樹脂粒子が好ましい。

【0078】

上記(F2)は、例えば、以下の2つの方法により製造できる。

(1)ポリマー微粒子の製造時に該(b)を有する化合物を共重合する。

(2)反応性基を表面に有するポリマー微粒子と、該(b)及び該反応性基と反応しうる

50

官能基を有する化合物とを反応させる。

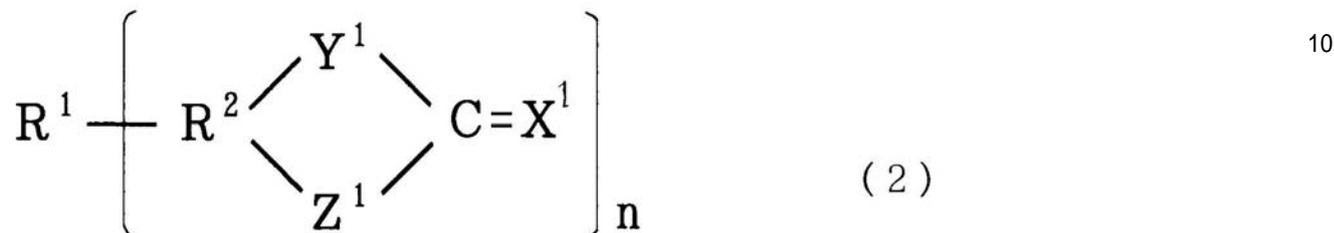
(3) ポリマー微粒子の製造時に該(b)を生成する化合物(g)を反応させる。

【0079】

上記ポリマー微粒子の製造法(3)で用いられる化合物(g)として、例えば、分子中に下記一般式(2)で表されるヘテロ環含有化合物(g1)が挙げられる。

【0080】

【化2】



10

【0081】

R<sup>1</sup>はエーテル基含有化合物の残基である。

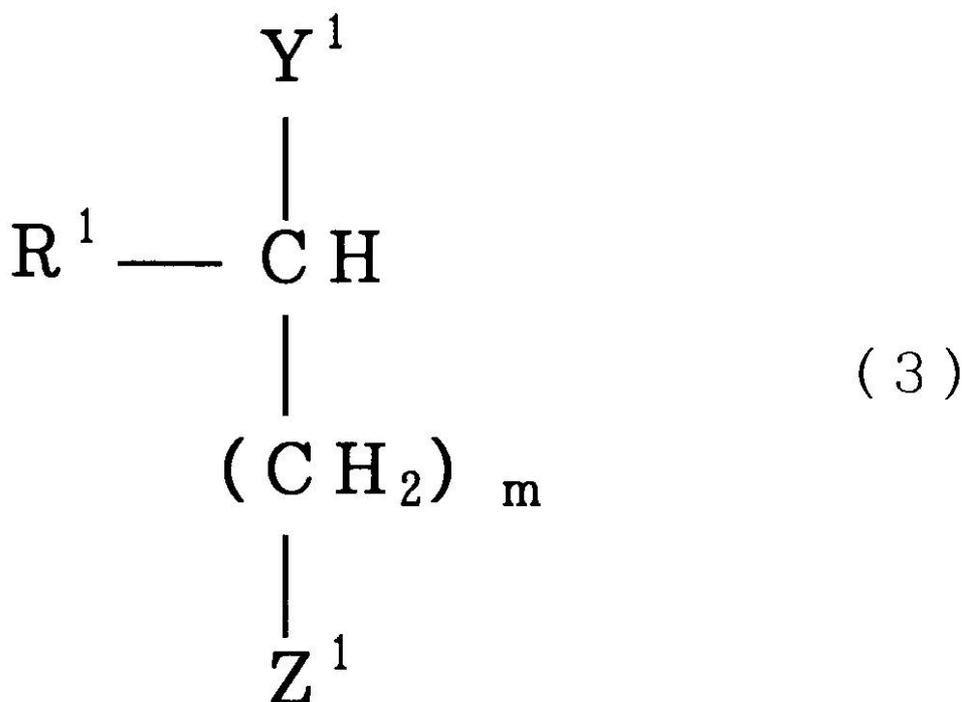
式中、nは2~10、好ましくは2~4の整数、X<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>及びZ<sup>1</sup>は、それぞれ酸素又は硫黄原子である。好ましくはX<sup>1</sup>が硫黄原子(S)で、Y<sup>1</sup>及びZ<sup>1</sup>の一方が硫黄原子(S)で他方が酸素原子(O)である。

20

R<sup>2</sup>は炭素数2~10の炭化水素基であり、一般式(3)で示される3価の炭化水素基：

【0082】

【化3】



30

40

(mは1~9の整数)、ただし、Y<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>はR<sup>2</sup>との結合相手を示し一般式(3)には含まれないものとする。

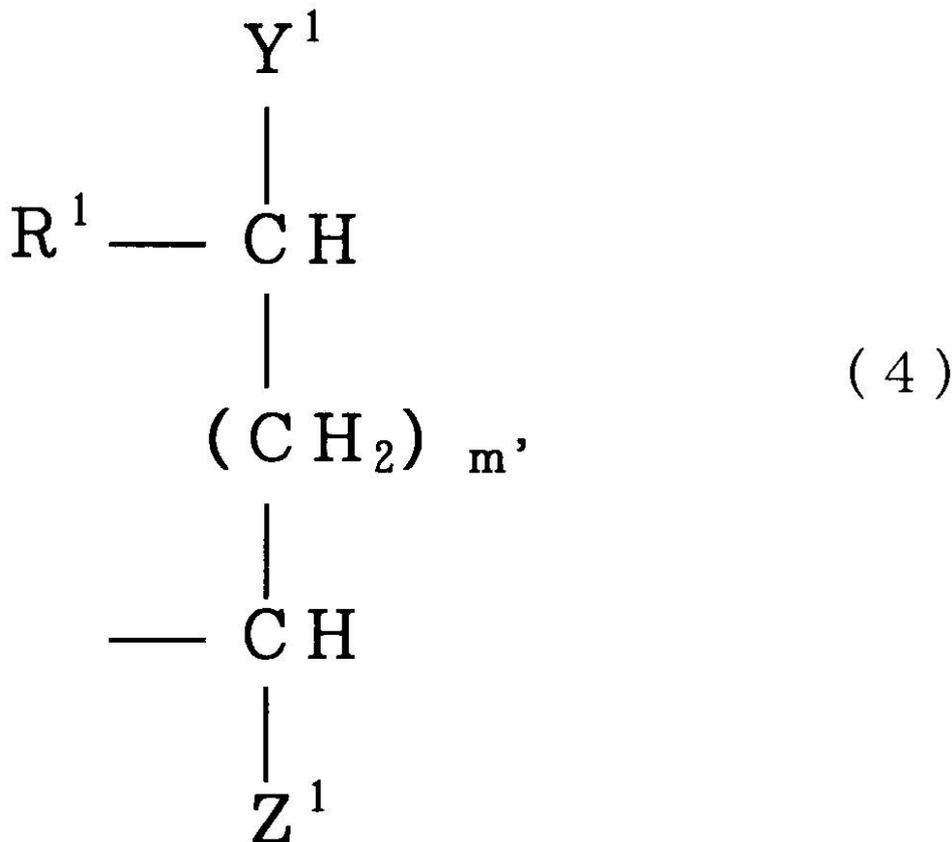
【0083】

50

又は、一般式(4)で示される4価の炭化水素基である。

【0084】

【化4】



10

20

( $m'$ は0~8の整数)ただし、 $Y^1$ 、 $Z^1$ 、 $R^1$ は $R^2$ との結合相手を示し一般式(3)には含まれないものとする。

30

【0085】

上記3価の炭化水素基としては、例えば $>CHCH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられ、上記4価の炭化水素基としては、例えば $>CHCH<$ 、 $>CHCH_2CH<$ 、 $>CHCH_2CH_2CH<$ 、 $>CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH<$ 等が挙げられる。好ましくは、3価の炭化水素基であり、特に好ましくは $>CHCH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2-$ である。

【0086】

ポリマー微粒子(F2)の好ましい例として、上記(g1)と、求核性基を分子中に2個以上有する化合物(g2)との反応生成物、重合物が挙げられる。

40

化合物(g2)としては、ポリオール(g2-1)、ポリアミノ化合物(g2-2)及びその前駆体(g2-3)並びにポリチオール(g2-4)からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。なお、これらの化合物中の求核性基からプロトンが解離して生成したイオンも本発明の範囲内である。これらのうち、好ましいのはポリアミノ化合物(g2-2)又はその前駆体(g2-3)である。

化合物(g2)の求核性基としては、Swain-Scottの求核性パラメーター $n_{CH_3}$ (J. Am. Chem. Soc., 90巻, 17号, 319頁, 1968年)が0~1.2の範囲のものであれば特に限定されず、例えば、水酸基、1, 2, 3級アミノ基、チオール基、スルフィド基、ホスフィン基、アルシン基、有機セレン基、ヒドロキサイド基、フェノキサイド基、ハロゲン陰イオン(例えばクロライドアニオン)、カルボン酸イオ

50

ン（例えば酢酸アニオン）等が挙げられる。

【0087】

ポリマー微粒子（A）及びポリマー微粒子（F）の体積平均粒子径は、特に導電性ペーストに用いる場合、導電性の観点から $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、 $60\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。特に異方性導電材料に用いる場合には、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上であり、 $60\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。ただし、ポリマー微粒子（A）及び（F）の体積平均粒子径は実質同じであるとみなせる。

【0088】

導電性微粒子（E）の製造方法として、金属塩（C）、及び還元剤（G）を溶解させた溶媒（D）中に、金属親和性の高い官能基（b）を表面に有するポリマー微粒子（F）を分散させ、マイクロ波を照射する方法が好ましい。

【0089】

ポリマー微粒子（F）、金属塩（C）、還元剤（G）及び溶媒（D）の配合比率（重量％）は好ましくは $(0.01\sim 30) : (0.005\sim 60) : (0\sim 10) : (50\sim 200)$ であり、より好ましくは $(0.1\sim 20) : (0.06\sim 50) : (0\sim 5) : (50\sim 200)$ である。

溶媒（D）中に（F）、（C）、及び（G）を添加する順序は特に限定されないが、必要により（G）を（D）に溶解した後、（F）を分散させ、さらに（C）を加えた後にマイクロ波を照射するのが好ましい。

【0090】

（F）、（C）、（D）、及び（G）の混合物にマイクロ波を照射する条件としては上記第1の発明の方法と同じである。

【0091】

導電性微粒子（E）における被覆金属層の平均被覆膜厚は、好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ であり、比重の観点から、より好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ である。

【0092】

本発明の製造方法で得られる導電性微粒子（E）をバインダー（H）に分散させて導電性ペースト及び異方性導電材料を製造することが出来る。導電性ペーストは各種電子部品の接続や回路形成用材料に使用される。異方性導電材料は液晶ディスプレイ等における電極接続材料に使用される。

【0093】

バインダー（H）としては、公知の熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂が使用でき、また熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂を組み合わせ使用することができる。

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂等が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、アクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂が挙げられる。

ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

アクリレート系樹脂としては、例えば、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート及びポリブチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

ポリスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、SB型スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレネブロック共重合体及びこれらの水添加物等のブロックポリマー等が挙げられる。

これらの中で、導電性金属（J）との密着性の観点から、熱硬化性樹脂が好ましく、エポキシ樹脂が特に好ましい。

（H）のゲルパーミエーションクロマトグラフ法（GPC）[測定条件：温度 $40$ 、テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレン換算]によるMw（重量平均分子量）は、通常1

10

20

30

40

50

、 000 ~ 200万、好ましくは3、000 ~ 100万である。

【0094】

導電性微粒子(E)の使用量は、導電性ペーストにおいてはバインダー(H)の重量に基づいて、50 ~ 150重量%、導電性の観点から、好ましくは80 ~ 120重量%であり、異方性導電材料においてはバインダー(H)の重量に基づいて、5 ~ 100重量%、好ましくは20 ~ 60重量%である。

【0095】

本発明の製造方法で得られる導電性微粒子(E)を導電性ペーストや異方性導電材料に使用すれば、製造コストを低減でき、金属被覆層が均一で経時的安定性に優れるという特徴を有する。

【0096】

実施例

実施例

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されない。以下において、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

【0097】

体積平均粒子径、比重及び金属層平均被覆膜厚は以下の方法で測定を行った。

<体積平均粒子径>

体積平均粒子径は、1 μm未満の場合、動的光散乱粒子径測定装置(大塚電子製DLS-7000)を用いて測定を行った。一方、1 μm以上の場合、レーザー回折式粒度分布測定装置(堀場製作所製LA-920)を用いて測定を行った。

<比重>

比重の測定は、JIS Z 8807-1976「固体比重測定方法」の2. 比重びんによる測定方法(液体; 蒸留水又はメタノール)に準拠して測定した。

<金属層平均被覆膜厚>

導電性微粒子 0.5 gを精秤し、30%硝酸水溶液 10 mlに溶かした後、溶解液を濾紙で濾過しながら正確に200 mlにメスアップし、弱酸性下Cu-PANを指示薬として0.01 M EDTA標準液にて金属含有率Wを測定し、下記式にて金属層厚を算出した。

$$\text{金属層厚}(\mu\text{m}) = (\rho \times W_M \times D) / \{6 \times \rho_M \times (100 - W_M)\}$$

$\rho$ : 樹脂微粒子の比重  $\rho_M$ : 金属の比重  $W_M$ : 金属含有率(%)  $D$ : 樹脂微粒子の数平均粒子径(μm)

【0098】

実施例1; <導電性微粒子(E-1)の製造>

ポリマー微粒子(A-1)として、ε-カプロラクタムとε-ラウロラクタムの開環重合により得られるポリアミド微粒子(ナイロン612)を用いた。具体的には、MW-330(シントーファイン(株)社製、体積平均粒子径7.7 μm)を分級等の処理を施すこ

となくそのまま使用した。

該微粒子1.0部を、カップキュア3-800(ジャパンエポキシレジン社製)0.1部、硝酸銀0.03部を添加したエチレングリコール100部に投入し、室温で20分間スターラー攪拌を続けた後、マイクロ波反応装置(四国計測工業製)中で発振出力2.45 GHz、60 Wにて30分間攪拌することで、導電性微粒子(E-1)を得た(金属層厚: 0.06 μm、比重: 1.4、体積平均粒子径7.8 μm)。該導電性微粒子(E-1)を電子顕微鏡(SEM)を用いて観察したところ欠損等のない均一かつ緻密な銀被覆層が形成されていることが確認できた。

【0099】

実施例2; <導電性微粒子(E-2)の製造>

液温が60 °Cに保たれた、ポリマー微粒子(A-1)1.0部が分散した3重量%硝酸銀水溶液100部に、マイクロ波を発振出力2.45 GHzで照射し、攪拌しながらジメ

10

20

30

40

50

チルエタノールアミン 0.5 部を、40 分間滴下することで、導電性微粒子 (E - 2) を得た (銀層厚: 0.09  $\mu\text{m}$ 、比重: 1.4、体積平均粒子径 7.8  $\mu\text{m}$ )。該導電性微粒子 (E - 2) を電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察したところ欠損等のない均一かつ緻密な銀被覆層が形成されていることが確認できた。

#### 【0100】

実施例 3 ; < 導電性微粒子 (E - 3) の製造 >

(1) ヘテロ環含有化合物 (b0 - 1) の製造

反応容器に二硫化炭素 180 部と臭化リチウム 5 部、テトラヒドロフラン (THF) 240 部を仕込んで攪拌溶解した後、174 部のエチレングリコールジグリシジルエーテルを 20 以下に保ちながら滴下した後、40 で 5 時間熟成した。減圧下で、THF 及び過剰の二硫化炭素を留去した後、ろ過して、粘度 25  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、ヘテロ環基当量 163 の淡黄色液体のヘテロ環化合物 (b0 - 1) を得た。

10

(2) ポリマー微粒子 (F - 1) の製造

ヘテロ環化合物 (b0 - 1) 326 部、メタキシリレンジアミン 136 部の混合液を油相として、この油相をポリビニルアルコール (日本合成化学工業社製、GH - 20) の 3% 水溶液 800 部に投入し、ホモキサナーを用いて 10000  $\text{rpm}$  の条件で攪拌することで乳化した。これを攪拌棒および温度計をセットした反応容器に入れ、攪拌しながら窒素気流下にて 40 で 10 時間反応を行った。得られた懸濁液を濾過・水洗後分級操作を行い、表面に金属親和性の高い官能基チオール基を共有結合してなるポリマー微粒子 (F - 1) を得た (体積平均粒子径 8.6  $\mu\text{m}$ )。

20

(3) 導電性微粒子 (E - 3) の製造

ポリマー微粒子 (F - 1) 1.8 部を、硝酸銀 0.03 部を添加したエチレングリコール 100 部に投入し、室温で 20 分間スターラー攪拌を続けた後、発振出力 2.45  $\text{GHz}$  でマイクロ波を照射し、60 にて 30 分間攪拌することで、導電性微粒子 (E - 3) を得た (銀層厚: 0.06  $\mu\text{m}$ 、比重: 2.6、体積平均粒子径 9.2  $\mu\text{m}$ )。該導電性微粒子 (E - 3) を電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察したところ欠損等のない均一かつ緻密な銀被覆層が形成されていることが確認できた。

#### 【0101】

実施例 4 ; < 導電性微粒子 (E - 4) の製造 >

(1) ポリマー微粒子 (F - 2) の製造

ジビニルベンゼン 80 部、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート 20 部、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート 20、過酸化ベンゾイル 2 部の混合液を油相として、この油相をポリビニルアルコール (日本合成化学工業社製、GH - 20) の 3% 水溶液 800 部に投入し、ホモキサナーを用いて 10000  $\text{rpm}$  の条件で攪拌することで造粒した。これを攪拌棒および温度計をセットした反応容器に入れ、攪拌しながら窒素気流下にて 80 まで昇温し 15 時間反応を行った。得られた懸濁液を濾過・水洗後分級操作を行い、表面に金属親和性の高い官能基水酸基を共有結合してなるポリマー微粒子 (F - 2) を得た (体積平均粒子径 5.2  $\mu\text{m}$ )。

30

(2) 導電性微粒子 (E - 4) の製造

液温が 60 に保たれた、ポリマー微粒子 (F - 2) 2.5 部が分散した 5.5 重量% 硝酸銀水溶液 100 部に、マイクロ波を発振出力 2.45  $\text{GHz}$  で照射し、攪拌しながらジメチルエタノールアミン 0.7 部を、40 分間滴下することで、導電性微粒子 (E - 4) を得た (銀層厚: 0.07  $\mu\text{m}$ 、比重: 2.0、体積平均粒子径 5.2  $\mu\text{m}$ )。該導電性微粒子 (E - 4) を電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察したところ欠損等のない均一かつ緻密な銀被覆層が形成されていることが確認できた。

40

#### 【0102】

実施例 5 ; < 導電性微粒子 (E - 5) の製造 >

ポリマー微粒子 (F - 2) 2.5 部、およびテトラクロロ金 (III) 酸 3.3 部が分散したエチレングリコール 100 部に、液温を 60 に保ちながらマイクロ波を発振出力 2.45  $\text{GHz}$  で照射し、ジメチルエタノールアミンの 20 重量% 水溶液 3.5 部を、4

50

0 分間滴下することで、導電性微粒子 ( E - 5 ) を得た ( 金属厚 : 0 . 0 9  $\mu\text{m}$ 、比重 : 2 . 7、体積平均粒子径 5 . 2  $\mu\text{m}$  )。該導電性微粒子 ( E - 5 ) を電子顕微鏡 ( SEM ) を用いて観察したところ欠損等のない均一かつ緻密な金被覆層が形成されていることが確認できた。

【 0 1 0 3 】

比較例 1 ; < 導電性微粒子 ( E ' - 1 ) の製造 >

ポリマー微粒子 ( A - 1 ) 1 0 g を粉末メッキ用プレディップ液 ( 奥野製薬社製 ) に分散させ、30 で30分間攪拌することによりエッチングを行った。水洗後、硫酸パラジウムを1重量%含有するPd触媒化液100mlに添加し、30 で30分間攪拌させてパラジウムイオンを粒子に吸着させた。この粒子を濾過、水洗した後、0 . 5 重量%のジメチルアミンボラン液 ( pH 6 . 0 に調整 ) に添加し、Pdを活性化させたポリマー微粒子を得た。

10

得られたPd活性化樹脂微粒子に蒸留水500mlを加え、超音波処理機を用いて十分に分散させることにより微粒子懸濁液を得た。この懸濁液を50 で攪拌しながら、硫酸銀50g/L、次亜リン酸ナトリウム40g/L、クエン酸50g/Lからなる無電解メッキ液 ( pH は 7 . 5 に調整 ) を徐々に添加し無電解銀メッキを行った。金属被覆層がおおよそ0 . 0 5  $\mu\text{m}$  になった時点で無電解メッキ液の添加をやめ、アルコール置換した後、真空乾燥させることにより、銀被覆導電エポキシ樹脂微粒子 ( E ' - 1 ) を得た ( Agメッキ層厚 : 0 . 1 0  $\mu\text{m}$ 、比重 : 1 . 5 5、体積平均粒子径 7 . 9 0  $\mu\text{m}$  )。この銀被覆導電エポキシ樹脂微粒子 ( E ' - 1 ) を電子顕微鏡 ( SEM ) を用いて観察したところめっき欠損等のない均一な金属被覆層が形成されていることが確認できた。

20

【 0 1 0 4 】

比較例 2 ; < 導電性微粒子 ( E ' - 2 ) の製造 >

ポリマー微粒子 ( A - 1 ) 1 部とイオン交換水 1 0 0 部に分散させた懸濁液を超音波処理により攪拌させながら、室温で金微粒子 ( C - 1 ) の 0 . 6 6 % 水溶液 1 0 0 部を投入し3分間攪拌を続けることで、導電性微粒子 ( E ' - 2 ) を得た ( 比重 : 1 . 0 8、体積平均粒子径 5 . 2 1  $\mu\text{m}$  )。該導電性微粒子 ( E ' - 2 ) を電子顕微鏡 ( SEM ) を用いて観察したところ金微粒子 ( E ' - 2 ) のポリマー微粒子 ( A - 1 ) 表面への付着が見られず、金被覆層が形成されていなかった。

30

【 0 1 0 5 】

上記で得られた導電性微粒子 ( E - 1 ~ E - 4、E ' - 1 ~ E ' - 2 ) について、下記に示す方法により、導電性 ( 接触抵抗 )、導電性被覆層の密着性 ( 導電性破壊比率 )、高温高湿負荷後の導電性等 ( 負荷後の接触抵抗 )、溶出イオン量の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

【 表 1 】

	導電性 微粒子	接触抵抗値 ( $\Omega$ / 個 )		導電性破壊 比率 (%)	溶出イオン量 ( $\mu\text{g} / \text{g}$ )	
		初期値	負荷後		塩素イオン	Na <sup>+</sup> イオン
実施例1	E-1	1.6	1.7	0	0	0
実施例2	E-2	1.7	1.9	0	0	0
実施例3	E-3	1.6	1.7	0	0	0
実施例4	E-4	1.6	1.9	0	0	0
実施例5	E-5	1.8	1.9	0	0	0
比較例1	E'-1	2.5	50	48	43	68
比較例2	E'-2	—	—	—	—	—

40

【 0 1 0 7 】

< 接触抵抗 >

微小圧縮電気抵抗測定器 ( P C T - 2 0 0 改、島津製作所社製 ) を用いて試料を圧縮し

50

、粒子径の20%圧縮された時点での接触抵抗値を測定した。これを接触抵抗初期値とする。この測定を粒子20個に対して実施し、その平均値を求めた。

【0108】

<導電性破壊比率>

また、引き続き平均粒子径の50%まで徐々に圧縮していくと、その過程において突然抵抗値が10以上に増大する粒子が認められた。これらの粒子を電子顕微鏡(SEM)により観察すると、導電被覆層の剥離、破壊が発生しており、これらの粒子の発生比率を導電性破壊比率として求めた。この導電性破壊比率が低いほど導電性被覆層の密着性高いことを示す。

<負荷後の接触抵抗>

導電性微粒子を85%、相対湿度95%の雰囲気下で20日間放置したのち、上記測定と同様にして接触抵抗値を求めた。これを負荷後の接触抵抗値とする。負荷後の接触抵抗値と初期接触抵抗値の差が小さいほど、経時安定性に優れた導電性微粒子であることを示す。

<溶出イオン量>

導電性微粒子1gを精秤し、よく洗浄した石英管内に量りとり蒸留水(比抵抗18M)10mlを加えた後、ガスパーナーにて石英管を溶融密封した。120Vの電気オーブンに入れ24時間加熱した後、石英管を開封して得られた抽出液を0.1μmのメンブランフィルターで濾過し、この溶液中のハロゲンイオン(塩素イオン)をイオンクロマトグラフィーにて、金属イオン(ナトリウムイオン)をフレイムレス原子吸光光度法にて測定した。塩素イオンは金微粒子(B-1)製造時の塩化金酸及び無電解メッキ工程の触媒液、ナトリウムイオンは無電解メッキ工程の次亜リン酸ナトリウムに由来するものである。これらの溶出イオン量が少ないほど経時的安定性に優れた導電性微粒子であると言える。

【産業上の利用可能性】

【0109】

本発明の製造方法で得られる導電性微粒子は、低減されたコストで製造でき、金属被覆層が均一で経時的安定性に優れるという特徴を有する。これらの特徴から、各種電子部品の接続や回路形成用材料、液晶ディスプレイ等における電極接続材料に使用される導電性ペースト及び異方性導電材料に用いる導電性微粒子として有用である。

10

20

30