

明 細 書

発明の名称：導電性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、アウトガスの発生を抑制した導電性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、スマートフォン、電子モバイル等の電気・電子部品の固定、アース取り用途に導電性樹脂組成物が使用されている。近年電子部品に使用される導電性樹脂組成物は作業性などの観点から、反応性希釈剤や溶剤を含んだものが知られている（特開2020-139020号公報／国際公開第2020/175056号に対応）。

発明の概要

[0003] しかし、導電性樹脂組成物に揮発性の高い化合物が含有すると、加熱硬化時などにそれらの成分がアウトガス（揮発ガス）として揮発し、付近の他部材に付着して、電子部品の機能の不具合につながるがあった。

[0004] 本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、アウトガスの発生を抑制した導電性樹脂組成物に関する手法を発見し、本発明を完成するに至った。

[0005] 本発明の要旨を以下に説明する。上記課題を解決するための本発明の一態様は、以下の導電性樹脂組成物に関する。

[0006] [1] 下記の（A）～（D）成分を含む、導電性樹脂組成物。

（A）成分：ビスフェノール型エポキシ樹脂

（B）成分：沸点が300℃以上のエポキシ樹脂（（A）成分を除く）

（C）成分：導電性粒子

（D）成分：エポキシ樹脂硬化剤

[2] 沸点が300℃未満のエポキシ樹脂および溶剤の含有量が、組成物全質量に対して、1.00質量%以下である、[1]に記載の導電性樹脂組

成物。

- [0007] [3] 前記 (B) 成分が、エポキシ基を 2 以上含む沸点が 300℃以上のエポキシ樹脂である、[1] または [2] に記載の導電性樹脂組成物。
- [0008] [4] 前記 (B) 成分が、グリシジルアミン型エポキシ樹脂である、[1] ～ [3] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。
- [0009] [5] 前記 (A) 成分と (B) 成分との質量比 ((A) 成分 : (B) 成分) が、99 : 1 ～ 60 : 40 である、[1] ～ [4] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。
- [0010] [6] 前記 (C) 成分が、(c-1) 成分としてプレート状導電性粒子および (c-2) 成分として (c-1) 成分以外の導電性粒子を含む、[1] ～ [5] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。
- [0011] [7] 前記 (c-1) 成分および (c-2) 成分が銀粒子である、[6] に記載の導電性樹脂組成物。
- [0012] [8] 前記 (c-1) 成分と (c-2) 成分の質量比 ((c-1) 成分 : (c-2) 成分) が、20 : 80 ～ 70 : 30 である、[6] または [7] に記載の導電性樹脂組成物。
- [0013] [9] 前記 (D) 成分が、潜在性エポキシ樹脂硬化剤である、[1] ～ [8] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。
- [0014] [10] 前記 (D) 成分が、変性脂肪族ポリアミン系潜在性エポキシ樹脂硬化剤である、[1] ～ [9] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。
- [0015] [11] 未硬化の導電性樹脂組成物を昇温温度 10℃/min で 25℃から 80℃まで昇温し、その後 80℃で 1 時間加熱した場合の質量減少量が 0.2 質量%未満である、[1] ～ [10] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。
- [0016] [12] [1] ～ [11] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物を硬化させた硬化物。
- [0017] [13] 下記の (B) ～ (D) 成分を含む、導電性樹脂組成物。
(B) 成分 : 沸点が 300℃以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂

(C) 成分：導電性粒子

(D) 成分：エポキシ樹脂硬化剤。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の詳細を次に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されず、特許請求の範囲内で種々改変することができる。また、本明細書に記載される実施の形態は、任意に組み合わせることにより、他の実施の形態とすることができる。

[0019] 本明細書の全体にわたり、単数形の表現は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むと理解されるべきである。したがって、単数形の冠詞（例えば、英語の場合は「a」、「an」、「the」等）は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むと理解されるべきである。また、本明細書において使用される用語は、特に言及しない限り、当該分野で通常用いられる意味で用いられると理解されるべきである。したがって、他に定義されない限り、本明細書中で使用される全ての専門用語および科学技術用語は、本発明の属する分野の当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。矛盾する場合、本明細書（定義を含む）が優先する。

[0020] なお、本明細書において、「X～Y」は、その前後に記載される数値（XおよびY）を下限値および上限値として含む意味で使用し、「X以上Y以下」を意味する。また、本明細書において、（メタ）アクリルとの語は、アクリルとメタクリルの両方を意味する。また、濃度、％は、特に断りのない限りそれぞれ質量濃度、質量％を表すものとし、比は特に断りのない限り質量比とする。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は、室温（20～25℃）／相対湿度40～55％RHの条件で行う。また、「Aおよび／またはB」は、A、Bの各々およびこれらの組み合わせを含むことを意味する。

[0021] [導電性樹脂組成物]

本発明の一態様に係る導電性樹脂組成物（以下、単に「本発明に係る導電性樹脂組成物」または「導電性樹脂組成物」とも称する）は、下記の（A）

～（Ｄ）成分を含む：

（Ａ）成分：ビスフェノール型エポキシ樹脂

（Ｂ）成分：沸点が３００℃以上のエポキシ樹脂（（Ａ）成分を除く）

（Ｃ）成分：導電性粒子

（Ｄ）成分：エポキシ樹脂硬化剤。

[0022] すなわち、本発明に係る導電性樹脂組成物は、上記の（Ａ）～（Ｄ）成分を含む。このような組成を有することにより、本発明に係る導電性樹脂組成物は、アウトガスの発生が少ない。これにより、電子部品の接着に用いる導電性樹脂組成物として好適である。また、本発明に係る導電性樹脂組成物は、硬化物の導通性および接着力の両方にも優れる。このメカニズムの詳細は不明であるが、本発明に係る（Ａ）成分および（Ｂ）成分として含まれる樹脂の組み合わせが、アウトガスの発生を抑制し、（Ｃ）成分により、硬化物の導通性および接着力をバランスよく向上させることができると考えられる。

[0023] [（Ａ）成分]

本発明に用いられる（Ａ）成分は、ビスフェノール型エポキシ樹脂である。（Ａ）成分がビスフェノール型のエポキシ樹脂であることにより導通性に優れる。（Ａ）成分としては、構造を限定するものではないが、沸点が３００℃以上であることで、アウトガスの発生により電子部品の汚染の懸念がないため、沸点が３００℃以上のビスフェノール型エポキシ樹脂であるのが好ましい。（Ａ）成分のビスフェノール型エポキシ樹脂の沸点は、３００℃以上であることが好ましく、３５０℃以上であることがより好ましく、４００℃以上であることがさらに好ましく、４２０℃以上であることが特に好ましく、４５０℃以上であることが最も好ましい。（Ａ）成分は、固体でも液体でも良く、特に限定されないが、硬化性に優れるという点から、エポキシ基を２以上有する化合物（ビスフェノール型多官能エポキシ樹脂）を含むことが好ましく、作業性に優れるという点から、２５℃で液体であることが好ましい。すなわち、一実施形態において、（Ａ）成分としては、エポキシ基を

2以上有するのが好ましく、かつビスフェノール型の25℃で液体のエポキシ樹脂であるのがさらに好ましい。

[0024] ビスフェノール型多官能エポキシ樹脂について、一分子中に含まれるエポキシ基の数の上限は特に制限されないが、6個以下であると好ましい。一例として、(A)成分としての化合物に含まれるエポキシ基の数は、2～6個(2～6官能エポキシ樹脂)であると好ましく、2個～3個(2～3官能エポキシ樹脂)であるとより好ましく、2個(2官能エポキシ樹脂)であると特に好ましい。なお、エポキシ基は、化合物(エポキシ樹脂)中、グリシジル基の形態で含まれていてもよい。

[0025] ここで、本明細書において、「液体」とは、25℃において流動性を有する状態(液状)であることを意味する。具体的には、「25℃で液状である」とは、25℃において、コーンプレート型回転粘度計を用いて剪断速度 10 s^{-1} にて測定された粘度が、 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であるものをいう。なお、本明細書において、成分の粘度は、コーンプレート型回転粘度計を用いて剪断速度 10 s^{-1} にて測定された粘度である。一例として、(A)成分として用いられる多官能エポキシ樹脂の25℃における粘度は、 $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であると好ましく、 $0.1\sim500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるとより好ましく、 $0.3\sim100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるとさらに好ましく、 $0.5\sim10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であると特に好ましく、 $0.8\sim5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であると最も好ましい。

[0026] (A)成分の具体例としては例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ウレタン変性ビスフェノール型エポキシ樹脂、ゴム変性ビスフェノール型エポキシ樹脂、ポリオキシアルキレン変性ビスフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよいが、導通性と作業性に優れるという点からビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂とを併用することが好ましい。

[0027] (A) 成分においてビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂とを併用する場合、その質量比（ビスフェノールA型エポキシ樹脂：ビスフェノールF型エポキシ樹脂）は、硬化性と作業性との優れるという点から、90：10～10：90が好ましく、85：15～15：85がより好ましく、80：20～20：80がさらに好ましく、75：25～25：75が特に好ましく、70：30～30：70が最も好ましい。

[0028] (A) 成分として用いられるビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ当量は、特に制限されないが、接着力のさらなる向上という観点から、50g/eq以上300g/eq以下であると好ましく、100g/eq以上250g/eq以下であるとより好ましく、130g/eq以上200g/eq以下であると特に好ましい。なお、本明細書において、エポキシ当量は、JIS K-7236：2001に準拠して測定される値である。また、当該方法によってエポキシ当量を求めることができない場合には、対象となるエポキシ樹脂（化合物）の分子量を、当該エポキシ樹脂（化合物）一分子中に含まれるエポキシ基の数で割った値として算出してもよい。

[0029] (A) 成分の市販品としては、特に限定されないが、例えばJER 828、1001、801N、807（三菱ケミカル株式会社製）、エピクロン 830、835、840、840-S、850、850-S、850-LC、EXA-830CRP、EXA-830LVP、EXA-850CRP、EXA-835LV（DIC株式会社製）、アデカレジ EP4100、EP4901、EP4000（株式会社ADEKA製）、D.E.R. 331、332、354、542（ダウケミカル社製）等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。

[0030] [(B) 成分]

本発明に用いられる(B)成分は、(A)成分を除く、沸点が300℃以上のエポキシ樹脂である。すなわち、(B)成分は、ビスフェノール型エポキシ樹脂以外の沸点が300℃以上のエポキシ樹脂である。(B)成分としては、沸点が300℃以上であれば構造を限定するものではないが、沸点が

300℃以上であることで、アウトガスの発生により電子部品の汚染の懸念がない。(B)成分のエポキシ樹脂の沸点は、320℃以上であることが好ましく、350℃以上であることがより好ましく、380℃以上であることがさらに好ましく、400℃以上であることが特に好ましく、410℃以上であることが最も好ましい。また、作業性に優れるという点から、25℃で液体であることが好ましい。一例として、(B)成分として用いられるエポキシ樹脂の25℃における粘度は、0.01Pa・s以上1000Pa・s未満であると好ましく、0.1~500Pa・sであるとより好ましく、0.3~100Pa・sであるとさらに好ましく、0.4~10Pa・sであると特に好ましく、0.5~5Pa・sであると最も好ましい。

[0031] (B)成分の沸点が300℃以上のエポキシ樹脂としては、硬化性に優れるという点から、エポキシ基を2以上有する化合物を含むことが好ましく、エポキシ基を3以上有する化合物を含むことがさらに好ましく、エポキシ基を3有する化合物を含むことが最も好ましい。一実施形態によれば、(B)成分としては、硬化性に優れるという観点から、エポキシ基が、グリシジルアミノ基またはグリシジルオキシ基から選択される基であるのが好ましい。よって、一実施形態によれば、(B)成分としては、グリシジルアミノ基およびグリシジルオキシ基からなる群より選択される基を1以上（好ましくは2以上）有する、沸点が300℃以上のエポキシ樹脂（(A)成分を除く）であるのが好ましい。

[0032] (B)成分の具体例としては、例えばアルキレングリコール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールF型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよいが、硬化性に優れるという点からグリ

シジルアミン型エポキシ樹脂が好ましい。

[0033] グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えばN，N－ジグリシジル－4－グリシジルオキシアニリン、4，4’－メチレンビス（N，N－ジグリシジルアニリン）、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル－m－キシリレンジアミン、4－（2，3－エポキシプロパン－1－イルオキシ）－N，N－ビス（2，3－エポキシプロパン－1－イル）－2－メチルアニリンなどが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。

[0034] （B）成分として用いられる沸点が300℃以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量は、特に制限されないが、接着力のさらなる向上という観点から、30g／eq以上200g／eq以下であると好ましく、50g／eq以上180g／eq以下であるとより好ましく、60g／eq以上150g／eq以下であると特に好ましい。エポキシ当量は、上述の方法にて測定される値である。

[0035] （B）成分の市販品としては、特に限定されないが、例えばjER604、jER630、YX4000、YX8000、YX8034（三菱ケミカル株式会社製）、アデカレジネP－3950S、EP－3950L（株式会社ADEKA製）、スミエポキシELM－100、ELM－100H、ELM－434、ELM－434L、ELM－434VL（住友化学株式会社製）、YH－404、YH－513（日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製）、デナコールEX252（ナガセケムテックス株式会社製）などが挙げられる。

[0036] （A）成分と（B）成分の質量比（（A）成分の質量：（B）成分の質量）としては、導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができるという点から、99：1～60：40が好ましく、98：2～65：35がさらに好ましく、95：5～70：30であることがさらに好ましく、95：5～75：25であることが最も好ましい。

[0037] [（C）成分]

本発明に用いられる（Ｃ）成分は、導電性粒子である。（Ｃ）成分としては、導通性を発現すれば粒子の材質は限定されず、例えば、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫、ビスマス等の金属からなる群より選ばれる１種以上から構成される金属粒子、またはこれらを複数種組み合わせる合金粒子、あるいは上記金属を被覆層として表面を被覆してなる粒子（無機充填材や有機重合体をコアとして金属により表面が被覆された粒子）などより適宜選択することができる。これらは単独で用いられてもよく、または２種以上併用されてもよいが、導通性やコストなどの点から銀粒子および／または銀を被覆層として表面を被覆してなる粒子であることが好ましい。

[0038] （Ｃ）成分の平均粒径（ D_{50} ）は、導通性に優れるという点から、好ましくは $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であり、最も好ましくは $1.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である。ここで、（Ｃ）成分の平均粒径は、レーザー回折散乱法によって求めた粒度分布における累積体積比率 50% での粒径（ D_{50} ）である。一例として、（Ｃ）成分の平均粒径は、レーザー回折散乱式形状分布測定器によって測定されうる。

[0039] （Ｃ）成分の含有量は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との合計 100 質量部に対して $50 \sim 500$ 質量部が好ましく、 $100 \sim 450$ 質量部がより好ましく、 $150 \sim 400$ 質量部がさらに好ましく、 $180 \sim 350$ 質量部が特に好ましく、 $200 \sim 300$ 質量部が最も好ましい。（Ｃ）成分の含有量が 50 質量部以上であることで導通性に優れ、 500 質量部以下であることで作業性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。

[0040] （Ｃ）成分の形状としては、球状、プレート状、フレーク状（薄片状）、不定形、鱗片状、針状、および樹枝状などが挙げられ、結晶性であっても非結晶性であってもよい。（Ｃ）成分は、複数の形状のものを単独あるいは混合で使用してもよい。

[0041] 一実施形態において、（Ｃ）成分は、形状がプレート状のプレート状導電性粒子（（ $c-1$ ）成分）であってもよく、形状が非プレート状の導電性粒子（（ $c-2$ ）成分）であってもよい。よって、一実施形態において、（Ｃ

）成分は、（ $c-1$ ）成分：プレート状導電性粒子および（ $c-2$ ）成分：（ $c-1$ ）成分以外の導電性粒子（（ $c-1$ ）成分を除く導電性粒子）からなる群より選択される１種以上を含む。ここで、（ $c-1$ ）成分および（ $c-2$ ）成分は、それぞれ、１種でも２種以上併用されてもよい。

[0042] 一実施形態において、（ C ）成分は、（ $c-1$ ）成分としてプレート状導電性粒子および（ $c-2$ ）成分として（ $c-1$ ）成分以外の導電性粒子（（ $c-1$ ）成分を除く導電性粒子）を含むことが好ましい。上記導電性粒子を組み合わせる含むことによって、導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。

[0043] プレート状導電性粒子とは、一つの金属結晶面を大きく成長させて得られる、厚みの均一なプレート状の粒子であり、一般に、大きさ（平坦面のサイズ）がミクロンメートルオーダーあり、厚みがナノメートルオーダーであり、三角形板状、六角形板状、切頂三角形板状、四角形板状、五角形板状、六角形板状などの多角形板状を有している。好ましくは、プレート状導電性粒子としては、厚みが実質的に（おおよそまたは完全に）均一なプレート状（板状）の薄片粒子であり、表面が平滑な導電性粒子である。

[0044] プレート状導電性粒子は、公知の製造方法で製造されうる。プレート状導電性粒子の製造方法は、特に限定されない。プレート状導電性粒子の製造方法としては、例えば、特開２０１４－１９６５２７号公報（米国特許第２０１６／０００１３６２号明細書に対応）に示される製造方法などが挙げられる。

[0045] 粒子の形状および表面状態は、走査型電子顕微鏡（SEM）などの一般的な手法によって確認することができる。走査型電子顕微鏡（SEM）によって粒子を観察した際に、SEM画像において、目視にて、粒子がプレート状（板状）の形状を有し、プレート状（板状）の形状の上下の面（２つの底面）の間の距離である厚みが一粒子内で実質的に（おおよそまたは完全に）均一であり、プレート状（板状）の形状の底面が実質的に（おおよそまたは完全に）平滑であることが確認されるとき、粒子は、プレート型粒子であると

判断できる。プレート型粒子では、SEM画像を目視にて確認した際に、プレート状（板状）の形状の上下の面（2つの底面）は実質的に（およそまたは完全に）平行となる。なお、本明細書では、プレート状（板状）の形状には、底面が明らかに湾曲した板状（湾曲板状）の形状は含まれないものとする。したがって、本明細書において、プレート状導電性粒子には、湾曲板状の導電性粒子は含まないものとする。

[0046] プレート状導電性粒子の厚みのばらつきは、特に制限されない。一実施形態において、プレート状導電性粒子の厚みのばらつきは、その粉体（プレート状導電性粒子）の厚みに対して、±10%の範囲内であることが好ましく、±5%の範囲内であることがより好ましい。なお、プレート状導電性粒子の厚みのばらつきは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてプレート型銀粒子1個（1粒子）につき、厚みを3点測定し、その平均値を計算することによって判断される。

[0047] プレート状導電性粒子の表面の算術平均粗さRaは、特に制限されない。一実施形態において、プレート状導電性粒子の表面の算術平均粗さRaは、10.0nm以下であることが好ましく、8.0nm以下がより好ましく、3.5nm以下がさらに好ましい（下限0nm）。プレート状導電性粒子の表面の算術平均粗さRaは、1.0nm以上が好ましい。プレート状導電性粒子の表面の算術平均粗さの範囲の好ましい例としては、1.0nm以上10.0nm以下、1.0nm以上8.0nm以下、1.0nm以上3.5nm以下等が挙げられるが、これらに制限されない。本明細書において、プレート状導電性粒子の表面の算術平均粗さRaは、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて評価することができる。（c-1）の表面の算術平均粗さRaの測定方法の一例としては、特開2014-196527号公報（米国特許第2016/0001362号明細書に対応）の段落「0023」～「0025」に記載の方法が挙げられる。より詳細には、プレート状導電性粒子の表面の算術平均粗さRaの測定方法の一例としては、株式会社島津製作所社製の走査型プローブ顕微鏡 SPM-9600を用いて、例えば、以下の測定条

件にて、無作為に抽出された10個の粒子のそれぞれについて、最も平坦である面における測定距離 $2\mu\text{m}$ （最も平坦な面において $2\mu\text{m}$ の距離にわたる測定が困難なときは、当該平面において可能な限り大きな距離）での算術平均粗さを測定し、この10個の算術平均粗さの平均値を算出し、算出された値をプレート状導電性粒子の表面の算術平均粗さ R_a とする方法が挙げられる。

[0048] 《測定条件》

モード：コンタクトモード

カンチレバー：オリンパス株式会社のOMCL-TR800PSA-1

解像度： 512×512 ピクセル

高さ方向分解能： 0.01nm

横方向分解能： 0.2nm 。

[0049] プレート状導電性粒子は、一つの金属結晶面を大きく成長させて得られる粒子であることが好ましい。すなわち、プレート状導電性粒子は単結晶であることが好ましい。単結晶とは、単一の原子または分子の配列の向きが同一で規則的に並んだ結晶のことをいう。単結晶であることで接続抵抗値や体積抵抗率等の硬化物の導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。プレート状導電性粒子は、単結晶のプレート状導電性粒子を含むことが好ましく、単結晶のプレート状導電性粒子であることがより好ましく、単結晶のプレート状銀粒子であることがさらに好ましい。

[0050] 導電性粒子が結晶性であるか否かは、X線回折法（XRD）や電子回折法により結晶構造の有無を解析することにより判断できる。例えば、電子線回折パターンにおいて、明確な回折スポットが得られた場合を結晶質構造と判断し、明確な回折スポットではなくリング状の連続的な回折パターンが得られた場合を非晶質構造と判断する。

[0051] （c-1）成分であるプレート状導電性粒子は、導通性を発現すれば粒子の材質は限定されず、例えば、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫、ビスマス等の金属から選ばれる1種以上からで構成される金属粒子、ま

たはこれらを複数種組み合わせる合金粒子、あるいは上記金属を被覆層として表面を被覆してなる粒子（無機充填材や有機重合体をコアとして金属により表面が被覆された粒子）などより適宜選択することができる。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよいが、導通性やコストなどの点から銀粒子および／または銀を被覆層として表面を被覆してなる粒子であることが好ましい。

[0052] (c-1) 成分は滑剤で表面処理されていてもよい。プレート状導電性粒子は、滑剤で表面処理されたプレート状導電性粒子を含むことが好ましく、滑剤で表面処理されたプレート状導電性粒子であることがより好ましく、プレート状銀粒子であることがさらに好ましい。滑剤としては、飽和脂肪酸または／および不飽和脂肪酸を使用することができる。滑剤としては、例えば、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、リノレン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、オレイン酸等が挙げられるが、分散性や保存安定性に優れるという点でステアリン酸が好ましい。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。滑剤は、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。一例としては、滑剤は、ステアリン酸を含むことが好ましく、ステアリン酸であることがより好ましい。

[0053] (c-1) 成分であるプレート状導電性粒子は、公知の製造方法で製造されるものであり、例えば特開2014-196527号公報に示される製造方法が挙げられる。

[0054] さらに(c-1) 成分は単結晶であることが好ましい。単結晶とは、単一の原子または分子の配列の向きが同一で規則的に並んだ結晶のことをいう。単結晶であることで導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。

[0055] (c-1) 成分であるプレート状導電性粒子の平均粒径は、導通性に優れるという点から、好ましくは0.1 μm 以上1,000 μm 未満である。ま

た、プレート状導電性粒子の平均粒径は、好ましくは $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であり、さらに好ましくは $0.2 \sim 18 \mu\text{m}$ の範囲であり、特に好ましくは $0.2 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲であり、最も好ましくは $0.3 \sim 15 \mu\text{m}$ である。一実施形態において、(c-1)成分の平均粒径は、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \sim 8 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、 $0.4 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$ であってもよい。ここで、(c-1)成分の平均粒径は、レーザー回折散乱法によって求めた粒度分布における累積体積比率50%での粒径(D_{50})である。一例として、(c-1)成分の平均粒径は、レーザー回折散乱式形状分布測定器によって測定される。また、理由は定かではないが、接着性に優れるという点から、粒径の異なる2種以上を併用することが好ましい。粒径の異なる2種以上を併用する場合、大きい粒径の(c-1)成分と小さい粒径の(c-1)成分との質量比(大きい粒径の(c-1)成分:小さい粒径の(c-1)成分の質量比)が90:10~30:70であることが好ましく、80:20~40:60がさらに好ましく、70:30~50:50が最も好ましい。

[0056] (c-1)成分であるプレート状導電性粒子の厚み(平均厚み T)は、特に制限されないが、導通性に優れるとの観点から、1nm以上1000nm未満であると好ましく、10~200nmであるとより好ましく、30~150nmであるとさらに好ましく、40~120nmであると特に好ましく、50~100nmであると最も好ましい。一実施形態において、(c-1)成分の厚み(平均厚み T)は、1~200nm、5~150nm、10~100nm、20~180nm、30~150nm、40~130nm、45~120nm、50~110nm、60~100nmであってもよい。(c-1)成分の厚み(平均厚み T)は、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて確認することができる。より詳細には、プレート状導電性粒子を無作為に100個抽出してそれぞれの厚みを測定し、その平均値を求めることにより得られる。プレート状導電性粒子のそれぞれの厚みは、SEM画像に基づいて

計測される。

[0057] (c-1) 成分であるプレート状導電性粒子のアスペクト比は、特に制限されないが、導通性に優れるとの観点から、1.5以上であると好ましく、1.5~100であるとより好ましく、5~100であるとさらに好ましく、10~75であると特に好ましく、10~60であると最も好ましい。(c-1) 成分のアスペクト比は、5~80、8~60であってもよい。また、理由は定かではないが接着力に優れるという点から、アスペクト比の異なる2種以上を併用することが好ましい。アスペクト比の異なる2種以上を併用する場合、アスペクト比が大きい粒子のアスペクト比は、上述のアスペクト比の範囲が好ましい。アスペクト比の異なる2種以上を併用する場合、アスペクト比が小さい粒子のアスペクト比は、1.2以上であると好ましく、1.2~50であるとより好ましく、1.3~40であるとさらに好ましく、1.4~30であると特に好ましく、1.5~20であると最も好ましい。アスペクト比の大きい粒子の(c-1)成分と、アスペクト比の小さい粒子の(c-1)成分との質量比(アスペクト比の大きい粒子の(c-1)成分:アスペクト比の小さい粒子の(c-1)成分の質量比)が90:10~30:70であることが好ましく、80:20~40:60がさらに好ましく、70:30~50:50が最も好ましい。(c-1)成分のアスペクト比は、レーザー回折散乱式形状分布測定器によって得られた平均粒径と、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて確認した厚み(平均厚みT)を、(平均粒径)/(平均厚みT)にて計算し、算出することができる。

[0058] (c-1) 成分であるプレート状導電性粒子の比表面積は好ましくは0.1~7.0 m²/gの範囲であり、より好ましくは0.3~5.0 m²/gであり、さらに好ましくは0.5~3.0 m²/gであり、特に好ましくは0.50~3.00 m²/gであり、最も好ましくは1.00~3.00 m²/gである。プレート状導電性粒子の比表面積が0.1 m²/g以上であれば導通性に優れ、7.0 m²/g以下であれば作業性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。他の一実施形態において、プレート状導電性粒子の比表面

積は、好ましくは $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $0.50\sim 7.00\text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $0.50\sim 5.00\text{ m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.50\sim 3.00\text{ m}^2/\text{g}$ であり、最も好ましくは $0.90\sim 3.00\text{ m}^2/\text{g}$ である。ここで比表面積は、BET法によって算出される値である。

- [0059] (c-1)成分であるプレート状導電性粒子としては、合成品および／または市販品が用いられてもよい。プレート状導電性粒子の市販品は、特に限定されない。(c-1)成分の市販品としては、特に限定されないが、例えばN300、M612、M13、M27、LM1（トクセン工業株式会社製）などが挙げられる。
- [0060] (c-1)成分であるプレート状導電性粒子としては、1種のプレート状導電性粒子が用いられてもよく、または2種以上のプレート状導電性粒子が併用されてもよい。
- [0061] (c-1)成分であるプレート状導電性粒子の含有量は、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して、20～300質量部が好ましく、30～200質量部がさらに好ましく、35～190質量部がさらに好ましく、40～180質量部が特に好ましく、50～150質量部が最も好ましい。一実施形態によれば、(c-1)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して、30～150質量部、50～130質量部、50～120質量部、50～100質量部であってもよい。(c-1)成分の含有量が20質量部以上であることで導通性と接着力に優れ、(c-1)成分の含有量が300質量部以下であることで作業性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。なお、(A)成分として2種以上のビスフェノール型エポキシ樹脂が用いられる場合、(A)成分の含有量は、それらの合計量を意図する。(B)成分として2種以上の沸点が300以上のエポキシ樹脂が用いられる場合、(B)成分の含有量は、それらの合計量を意図する。また、(c-1)成分として2種以上のプレート状導電性粒子が用いられる場合、(c-1)成分の含有量は、それらの合計量を意図する。

- [0062] (c-2)成分は(c-1)成分以外の導電性粒子である。すなわち、(c-2)成分は、プレート状導電性粒子以外の導電性粒子(以下、単に「(c-2)成分の導電性粒子」とも称する)であり、(c-1)成分に含まれない導電性粒子である。(c-2)の導電性粒子は、導電性を発現する粒子であれば、粒子の材質、粒子の形状は特に限定されない。(c-2)成分の導電性粒子は、(c-1)成分と組み合わせられることで、さらに導通性を向上させることができる。
- [0063] (c-2)成分の導電性粒子は、例えば、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫、ビスマス等からなる群より選ばれる1種から構成される金属粒子；これらの金属からなる群より選択される複数種を組み合わせる合金粒子；上記金属を被覆層として表面を被覆してなる粒子(無機充填材や有機重合体をコアとして金属により表面が被覆された粒子)などから、適宜選択することができる。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。導電性やコストなどの点から、(c-2)は、金属粒子を含むことが好ましく、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫およびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む金属粒子を含むことがより好ましく、銀粒子を含むことがさらに好ましい。一例としては、導電性やコストなどの点から、(c-2)は、金属粒子であることが好ましく、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫およびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む金属粒子であることがより好ましく、銀粒子および／または銀を被覆層として表面を被覆してなる粒子であることがさらに好ましい。
- [0064] (c-2)成分の形状は、特に限定されない。(c-2)成分の形状としては、球状、不定形、フレーク状(鱗片状)、フィラメント状(針状)、および樹枝状などが挙げられ、これらは非結晶性であることが好ましく、フレーク状であることが好ましい。これらは単独あるいは混合で使用してもよい。ここで、本明細書において、フレーク状の粒子とは、プレート状粒子以外の薄片粒子(プレート状粒子を除く薄片粒子)を表す。(c-2)成分は、

フレーク状の粒子を含むことが好ましく、フレーク状の銀粒子を含むことがより好ましく、フレーク状の銀粒子であることがさらに好ましい。ただし、
(c-2)成分が銀粒子を含む場合、当該銀粒子は、プレート状銀粒子ではない。また、(c-2)成分が銀粒子であるか否かに関わらず、(c-2)成分は、プレート状粒子以外の形状の導電性粒子であることが好ましい。

[0065] 前述のように、粒子の形状および表面状態は、走査型電子顕微鏡 (SEM) などの一般的な手法によって確認することができる。(c-2)成分が厚みが均一なプレート状 (板状) の薄片粒子であるか否かは、前述の (c-1) 成分の形状の判断と同様に、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって粒子を観察することで判断することができる。(c-2)成分の表面が平滑であるか否かは、前述の (c-1) 成分の表面状態の判断と同様に、SEM画像によって粒子を観察することで判断することができる。

[0066] (c-2)成分の厚みのばらつきは、特に制限されない。(c-2)成分がフレーク状導電性粒子を含む場合、当該フレーク状導電性粒子の厚みのばらつきは、その粉体 (当該フレーク状導電性粒子) の厚みに対して $\pm 10\%$ 超であることが好ましい。他の一実施形態において、(c-2)成分はフレーク状導電性粒子であり、当該フレーク状導電性粒子の厚みのばらつきは、その粉体 (当該フレーク状導電性粒子) の厚みに対して $\pm 10\%$ 超であることが好ましい。さらなる他の一実施形態において、(c-2)成分の厚みのばらつきは、その粉体 (プレート状導電性粒子以外の導電性粒子) の厚みに対して $\pm 10\%$ 超であることなどが挙げられる。なお、(c-2)成分の厚みのばらつきは、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて粉体 (プレート状導電性粒子以外の導電性粒子) 1個 (1粒子) につき、厚みを3点測定し、その平均値を計算することによって判断される。

[0067] 一実施形態において、(c-1)成分の厚みのばらつきは、その粉体 (プレート状導電性粒子) の厚みに対して $\pm 10\%$ の範囲内 (好ましくは、 $\pm 5\%$ の範囲内など) であり、(c-2)成分がフレーク状導電性粒子を含む場合、当該フレーク状導電性粒子の厚みのばらつきは、その粉体 (当該フレー

ク状導電性粒子)の厚みに対して±10%超であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0068] 他の一実施形態において、(c-1)成分の厚みのばらつきは、その粉体(プレート状導電性粒子)の厚みに対して±10%の範囲内(好ましくは、±5%の範囲内など)であり、(c-2)成分はフレーク状導電性粒子であり、当該フレーク状導電性粒子の厚みのばらつきは、その粉体(当該フレーク状導電性粒子)の厚みに対して±10%超であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0069] さらに他の一実施形態において、(c-1)成分の厚みのばらつきは、その粉体(プレート状導電性粒子)の厚みに対して±10%の範囲内(好ましくは、±5%の範囲内など)であり、(c-2)成分の厚みのばらつきは、その粉体(プレート状導電性粒子以外の導電性粒子)の厚みに対して±10%超であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0070] (c-2)成分の表面の算術平均粗さ R_a は、特に制限されない。一実施形態において、(c-2)成分がフレーク状導電性粒子を含む場合、当該フレーク状導電性粒子の表面の算術平均粗さは10.0nm超であることが好ましい。(c-2)成分がフレーク状導電性粒子を含む場合、当該フレーク状導電性粒子の表面の算術平均粗さは20 μ m以下であることが好ましい。他の一実施形態において、(c-2)成分は表面の算術平均粗さが10.0nm超であるフレーク状導電性粒子であることがより好ましい。(c-2)成分は表面の算術平均粗さは20 μ m以下であるフレーク状導電性粒子であることが好ましい。さらに他の一実施形態において、(c-2)成分の表面の算術平均粗さは10.0nm超であることがより好ましい。(c-2)成分の表面の算術平均粗さは20 μ m以下であることが好ましい。(c-2)成分の表面の算術平均粗さ R_a は、(c-1)成分の表面の算術平均粗さと同様の方法で評価することができる。

[0071] 一実施形態において、(c-1)成分の表面の算術平均粗さ R_a は10.0nm以下(好ましくは、8.0nm以下、3.5nm以下、1.0nm以

上10.0nm以下、1.0nm以上8.0nm以下、1.0nm以上3.5nm以下など）であり、（c-2）成分がフレーク状導電性粒子を含む場合、当該フレーク状導電性粒子の表面の算術平均粗さRaは10.0nm超（好ましくは、10.0nm超20μm以下など）であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0072] 他の一実施形態において、（c-1）成分の表面の算術平均粗さRaは、10.0nm以下（好ましくは、8.0nm以下、3.5nm以下、1.0nm以上10.0nm以下、1.0nm以上8.0nm以下、1.0nm以上3.5nm以下など）であり、（c-2）成分は表面の算術平均粗さRaが10.0nm超（好ましくは、10.0nm超20μm以下など）であるフレーク状導電性粒子であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0073] さらに他の一実施形態において、（c-1）成分の表面の算術平均粗さRaは10.0nm以下（好ましくは、8.0nm以下、3.5nm以下、1.0nm以上10.0nm以下、1.0nm以上8.0nm以下、1.0nm以上3.5nm以下など）であり、（c-2）成分の表面の算術平均粗さRaは10.0nm超（好ましくは、10.0nm超20μm以下など）であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0074] （c-2）成分は滑剤で表面処理されていてもよい。（c-2）は、滑剤で表面処理された導電性粒子を含むことが好ましく、滑剤で表面処理された導電性粒子であることがより好ましい。滑剤は、特に限定されない。滑剤としては、例えば、飽和脂肪酸または／および不飽和脂肪酸を使用することができる。滑剤としては、飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。滑剤としては、例えば、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、リノレン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、オレイン酸等が挙げられるが、分散性や保存安定性に優れるという点でステアリン酸が好ましい。こ

れらは単独で用いられてもよく、または2種以上が併用されてもよい。滑剤は、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ステアリン酸を含むことがより好ましい。一例としては、滑剤は、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、ステアリン酸であることがより好ましい。

[0075] 例えば、導電性樹脂組成物において、(c-1)成分および(c-2)成分が、ステアリン酸により表面処理された導電性粒子(好ましくは銀粒子)であることが好ましい一例として挙げられる。

[0076] (c-2)成分は、非結晶性であることが好ましい。(c-2)成分が非結晶性であることにより、(c-1)成分と組み合わせた場合に一層優れた導電性が発揮できる。

[0077] 一実施形態において、(c-1)成分が結晶性の導電性粒子であり、(c-2)成分が非結晶性の導電性粒子である。より好ましくは、(c-1)成分が結晶性の銀粒子であり、(c-2)成分が非結晶性の銀粒子である。

[0078] (c-2)成分の平均粒径は、導通性に優れるという点から、好ましくは $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 未満である。(c-2)成分の平均粒径が $30 \mu\text{m}$ 以下であれば、硬化物の導通性により優れる導電性樹脂組成物を得ることができる。ここで、(c-2)成分の平均粒径は、レーザー回折散乱法によって求めた粒度分布における累積体積比率50%での粒径(D50)である。

[0079] 例えば、導電性樹脂組成物において、(c-1)成分および(c-2)成分の平均粒径がそれぞれ $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい一例として挙げられる。

[0080] (c-2)成分の比表面積は、特に制限されない。一実施形態において、(c-2)成分の比表面積は、好ましくは $0.01 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.1 \sim 5.0 \text{m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $0.2 \sim 3.0 \text{m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.20 \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{m}^2/\text{g}$ 未満

である。(c-2)成分の比表面積が $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば硬化物の導通性に優れる導電性樹脂組成物を得ることができる。(c-2)成分の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば作業性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。他の一実施形態において、(c-2)成分の比表面積は、好ましくは $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、より好ましくは $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、さらに好ましくは $0.20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。ここで比表面積は、BET法によって算出される値である。

[0081] 一実施形態において、(c-1)成分の比表面積は $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば、 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.50\sim7.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.50\sim5.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.50\sim3.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.90\sim3.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.00\sim3.00\text{ m}^2/\text{g}$ など）であり、(c-2)成分の比表面積は、(c-2)成分がフレーク状銀粒子である場合には $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満（例えば、 $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、 $0.20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満など）であり、(c-2)成分がフレーク状銀粒子以外の粒子である場合には $0.01\sim10.00\text{ m}^2/\text{g}$ （例えば、 $0.01\sim10.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.10\sim5.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.20\sim3.00\text{ m}^2/\text{g}$ など）であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0082] 他の一実施形態において、(c-1)成分の比表面積は $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば、 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.50\sim7.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.50\sim5.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.50\sim3.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.90\sim3.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.00\sim3.00\text{ m}^2/\text{g}$ など）であり、(c-2)成分はフレーク状銀粒子であり、かつ、(c-2)成分の比表面積は、 $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満（例えば、 $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、 $0.20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満など）であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0083] さらに他の一実施形態において、(c-1)成分の比表面積は $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば、 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.50\sim7.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、

0.50~5.00 m²/g、0.50~3.00 m²/g、0.90~3.00 m²/g、1.00~3.00 m²/g など) であり、(c-2) 成分の比表面積は、0.01 m²/g 以上 0.50 m²/g 未満 (例えば、0.10 m²/g 以上 0.50 m²/g 未満、0.20 m²/g 以上 0.50 m²/g 未満など) であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0084] (c-2) 成分としては、合成品および/または市販品が用いられてもよい。(c-2) 成分の市販品は、特に限定されない。(c-2) 成分の市販品としては、例えば、シルベスト (登録商標) TC-770 (株式会社徳力本店製) などが挙げられる。

[0085] (c-2) 成分としては、1 種の導電性粒子が用いられてもよく、または 2 種以上の導電性粒子が併用されてもよい。

[0086] (c-2) 成分の含有量は、(A) 成分と (B) 成分との合計 100 質量部に対して、50~500 質量部が好ましく、80~400 質量部がより好ましく、100~300 質量部がさらに好ましく、150~250 質量部が最も好ましい。(c-2) 成分の含有量が 50 質量部以上であることで導通性に優れ、(c-2) 成分の含有量が 500 質量部以下であることで作業性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。(c-2) 成分として 2 種以上の導電性粒子が用いられる場合、(c-2) 成分の含有量は、それらの合計量を意味する。

[0087] (c-1) 成分と (c-2) 成分との質量比としては、導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができるという点から、(c-1) 成分 : (c-2) 成分 = 10 : 90~90 : 10 であることが好ましく、(c-1) 成分 : (c-2) 成分 = 15 : 85~85 : 15 がより好ましく、(c-1) 成分 : (c-2) 成分 = 20 : 80~70 : 30 がさらに好ましく、(c-1) 成分 : (c-2) 成分 = 22 : 78~60 : 40 が特に好ましく、(c-1) 成分 : (c-2) 成分 = 25 : 75~50 : 50 であることが最も好ましい。(c-1) 成分と (c-2) 成分との質量比が上記範囲であることで接続抵抗値や体積抵抗率等の硬化物の導通性に優れた導電性樹脂組成物を得

ることができる。

[0088] (c-1)成分と(c-2)成分との合計含有量は、導電性樹脂組成物の全質量(100質量%)に対して、35~95質量%であるのが好ましく、40~90質量%であるのがより好ましく、45~85質量%がさらに好ましく、50~80質量%が特に好ましく、55~75質量%が最も好ましい。導電性樹脂組成物の全質量に対する(c-1)成分と(c-2)成分との合計含有量が35質量%以上であることで導通性に優れ、導電性樹脂組成物の全質量に対する(c-1)成分と(c-2)成分との合計含有量が95質量%以下であることで作業性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。

[0089] (c-1)成分と(c-2)成分との合計含有量は、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して、50~700質量部が好ましく、80~600質量部がより好ましく、100~500質量部がさらに好ましく、150~400質量部が特に好ましく、200~300質量部が最も好ましい。(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対する(c-1)成分と(c-2)成分との合計含有量が50質量部以上であることで導通性に優れ、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対する(c-1)成分と(c-2)成分との合計含有量が700質量部以下であることで作業性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。

[0090] [(D)成分]

本発明に用いられる(D)成分は、エポキシ樹脂硬化剤である。(D)成分はエポキシ樹脂を硬化させるものであれば、特に限定されないが、保存安定性や硬化性のバランスから潜在性エポキシ樹脂硬化剤が好ましい。潜在性エポキシ樹脂硬化剤としては例えば、イミダゾール化合物、アダクト型潜在性エポキシ樹脂硬化剤(アミン化合物とエポキシ化合物、イソシアネート化合物、または尿素化合物とを反応させた反応生成物)、ジシアンジアミド、ヒドラジド化合物、三フッ化ホウ素-アミン錯体、チオール化合物、酸無水物などが挙げられるが、保存安定性と硬化性のバランスからアダクト型潜在

性エポキシ樹脂硬化剤が好ましい。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。(D)成分は、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0091] アダクト型潜在性エポキシ樹脂硬化剤としては、特に限定されず、例えば、アミン化合物とイソシアネート化合物または尿素化合物とを反応させた反応生成物(尿素アダクト型潜在性エポキシ樹脂硬化剤)またはアミン化合物とエポキシ化合物との反応生成物(エポキシアミンアダクト型潜在性エポキシ樹脂硬化剤)等が挙げられるが、保存安定性と硬化性のバランスから尿素アダクト型潜在性エポキシ樹脂硬化剤が好ましく、さらに好ましくは変性脂肪族ポリアミン系潜在性エポキシ樹脂硬化剤である。アダクト型潜在性硬化剤は単独で用いられてもよく、または2種以上が併用されてもよい。尿素アダクト型潜在性硬化剤およびエポキシアミンアダクト型潜在性硬化剤は、それぞれ単独で用いられてもよく、または2種以上が併用されてもよい。

[0092] (D)成分は、液体でも固体でもかまわないが、保存安定性の観点から25℃で固体であることが好ましく、さらに好ましくは粉体である。なお、本明細書において、「固体」とは、25℃において実質的に流動性を有しない状態であることを意味する。具体的には、「25℃で実質的に流動性を有しない状態である」とは、25℃において、コーンプレート型回転粘度計を用いて剪断速度 10 s^{-1} にて測定された粘度が、 $1,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 超であるか、または、流動性が極めて低く、または流動性を有さず、25℃において、コーンプレート型回転粘度計を用いて剪断速度 10 s^{-1} で粘度を測定することができない状態をいう。

[0093] (D)成分が粉体であるとき、粉体の平均粒径は、特に制限されないが、粉体の平均粒径は、好ましくは $0.1\sim30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは $0.5\sim20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であり、最も好ましくは $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ である。粉体の平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、導電性樹脂組成物の粘度がより上がり難い。粉体の平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、(E)成分と、前記

(A) 成分との接触面積が増えることで、硬化性により優れる。ここで、(D) 成分の平均粒径は、レーザー回折散乱法によって求めた粒度分布における累積体積比率 50%での粒径 (D50) である。

[0094] (D) 成分としては、合成品および／または市販品が用いられてもよい。

(D) 成分の市販品としては、特に限定されないが、例えば尿素アダクト型潜在性エポキシ樹脂硬化剤としては、フジキュア F X E - 1 0 0 0、F X R - 1 0 2 0、F X R - 1 0 3 0、F X B - 1 0 5 0、F X R - 1 0 8 1 (株式会社 T & K T O K A 製) 等が挙げられる。エポキシアミンアダクト型潜在性エポキシ樹脂硬化剤としては、アミキュア P N - 2 3、アミキュア P N - H、アミキュア P N - 3 1、アミキュア P N - 4 0、アミキュア P N - 5 0、アミキュア P N - F、アミキュア P N - 2 3 J、アミキュア P N - 3 1 J、アミキュア P N - 4 0 J、アミキュア M Y - 2 4、アミキュア M Y - 2 5、アミキュア M Y - R、アミキュア P N - R (味の素ファインテクノ株式会社製) 等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または 2 種以上併用されてもよい。

[0095] (D) 成分の含有量は、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、1 ~ 100 質量部が好ましく、5 ~ 80 質量部がより好ましく、10 ~ 50 質量部がさらに好ましく、12 ~ 45 質量部が特に好ましく、15 ~ 40 質量部が最も好ましい。(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対する (D) 成分の含有量が 1 質量部以上であることで硬化性に優れ、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対する (D) 成分の含有量が 100 質量部以下であることで保存安定性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。(D) 成分として 2 種以上のエポキシ硬化剤が用いられる場合、(D) 成分の含有量は、それらの合計量を意味する。

[0096] [沸点が 300℃未満のエポキシ樹脂]

本発明の導電性樹脂組成物は、沸点が 300℃未満のエポキシ樹脂の含有比率が、導電性樹脂組成物全体に対して 1.00 質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.10 質量%以下であり、含まないことが最も

好ましい。導電性樹脂組成物に含有する沸点が300℃未満のエポキシ樹脂が1質量%を超えた場合、加熱硬化時に反応しなかった成分がアウトガスとして発生し電子部品その他部分を汚染する懸念がある。1.00質量%以下であれば加熱硬化時にアウトガスを発生する懸念がない。

[0097] 沸点が300℃未満のエポキシ樹脂は、例えば反応性希釈剤が挙げられ、具体的には1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールグリシジルエーテル、ブタンジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ネオデカン酸グリシジルエステル等が挙げられる。

[0098] [有機溶剤]

本発明の導電性樹脂組成物は、有機溶剤の含有比率が導電性樹脂組成物全体に対して1.00質量%以下であることが好ましい。導電性樹脂組成物に含有する有機溶剤が1.00質量%を超える場合、有機溶剤が(D)成分を溶解することによる保存安定性の悪化や、加熱硬化時にアウトガスが発生し電子部品その他部分を汚染する懸念がある。有機溶剤は導電性樹脂組成物全体に対して1.00質量%以下が好ましく、より好ましくは0.10質量%以下であり、最も好ましくは含まないことである。1.00質量%以下であれば保存安定性の悪化や、加熱硬化時にアウトガスを発生する懸念がない。

[0099] 有機溶剤は、25℃で液状である。なお、「25℃で液状である」とは、前述のように、25℃において、コーンプレート型回転粘度計を用いて剪断速度10s⁻¹にて測定された粘度が、1,000Pa・s以下であることを表す。導電性樹脂組成物に溶剤を含む場合、有機溶剤が(E)成分を溶解

することによる保存安定性の悪化や、有機溶剤の分離が起こり、物性への影響が見られる。本明細書において、「導電性樹脂組成物は、有機溶剤を含まない」とは、導電性樹脂組成物の配合物として有機溶剤を意図的に含有しないことを表し、具体的には、有機溶剤の含有量が、導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して1質量%以下であることを表す。これより、本態様に係る導電性樹脂組成物において、有機溶剤の含有量は、導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して0質量%であるか、または0質量%超1質量%以下となる。有機溶剤の含有量は、導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して、好ましくは0.5質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以下であり、さらに好ましくは0.01質量%以下である（下限：0質量%）。導電性樹脂組成物が有機溶剤を全く含まないこと、すなわち、有機溶剤の含有量が、導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して0質量%であることが特に好ましい。有機溶剤の含有量が導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して1質量%以下であれば保存安定性の悪化や分離が起こることがない。

[0100] 有機溶剤としては、例えば、トルエン及びキシレン等の芳香族系有機溶剤；*n*-ヘキサン等の脂肪族系有機溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、及びエチルシクロヘキサン等の脂環族系有機溶剤；アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤；メタノール及びエタノール等のアルコール系有機溶剤；酢酸エチル及び酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤；並びに、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、及びプロピレングリコール-*t*-ブチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル系有機溶剤等が挙げられる。有機溶剤は2種以上が併用されている場合は、その含有量は合計量とする。一例として、有機溶剤は、芳香族系有機溶剤、脂肪族系有機溶剤、脂環族系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、エステル系有機溶剤およびプロピレングリコールエーテル系有機溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤

を含む場合があり、芳香族系有機溶剤、脂肪族系有機溶剤、脂環族系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、エステル系有機溶剤およびプロピレングリコールエーテル系有機溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤である場合がある。

[0101] 本発明の導電性樹脂組成物は、沸点が300℃未満のエポキシ樹脂と有機溶剤との合計含有量が、導電性樹脂組成物全体に対して、1.00質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.10質量%以下であり、最も好ましくは含まないことである。

[0102] [任意成分]

本発明の導電性樹脂組成物には、上記の各成分に加えて、任意成分として本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて各種添加剤を加えることができる。添加剤としては、例えば、シランカップリング剤、可塑剤、充填剤（（C）成分を除く）、保存安定剤、粘着付与剤、金属錯体、有機または無機顔料、防錆剤、消泡剤、分散剤、界面活性剤、粘弾性調製剤、増粘剤を挙げることができる。

[0103] 本発明の導電性樹脂組成物は、（C）成分を除いたその他充填剤を含有してもよい。充填剤としてはガラス、シリカ、タルク、マイカ、セラミックス、炭酸カルシウム、カーボン粉、カオリンクレー、乾燥粘土鉱物、乾燥珪藻土、ゴム粒子などが挙げられるが、導通性を悪化させないという点からゴム粒子が好ましい。

[0104] 本発明でいうゴム粒子とは、ゴム弾性を示す層を含む粒子である。ゴム粒子は、ゴム弾性を示す1層のみからなる粒子であっても良いし、ゴム弾性を示す多層構造の粒子であるコアシェル粒子であっても良いが、体積抵抗率に優れるという点でコアシェル粒子が好ましい。また事前にエポキシ樹脂内に分散されたゴム粒子を使用しても良い。例えば、ブタジエンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、ブチルゴム、オレフィンゴム、スチレンゴム、NBR、SBR、IR、EPR等が用いられる。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。

[0105] コアシェル粒子とは粒子のコア（核）の部分とシェル（壁）の部分が異なる性質の重合体からなる微粒子である。本発明で使用される好ましい粉末粒子の製造においては、まず、コア部分として重合性モノマーを重合させることにより製造させる。この重合性モノマーの例として n -プロピル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、 n -デシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート系モノマー、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、シアン化ビニリデン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルフマレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、モノブチルマレエート、ブトキシエチルメタクリレートなどが挙げられさらに、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールトリ（メタ）アクリレート、オリゴエチレンジ（メタ）アクリレート、オリゴエチレントリ（メタ）アクリレートなどの反応性基を2個以上有する架橋性モノマー、ジビニルベンゼンなどの芳香族ジビニルモノマー、トリメリット酸トリアリル、トリアリルイソシアネレートなどが挙げられ、これらは1種または異なる2種以上を選択し使用できる。次に、このようにして得られた重合体粒子をコアとし、さらに、重合性モノマーを重合させて、室温以上の融点を有する重合体からなるシェルを形成させる第2回目の重合を行う。この際用いられる重合性モノマーとしては、前記のコアを得るための重合性モノマーと同じものから選択し使用することができる。シェル材として使用される重合性モノマーの好ましい例は、エチル（メタ）アクリレート、 n -ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、などのアルキル基の炭素数が1～4の（メタ）アクリレートが挙げられる。

- [0106] コアシェル粒子は上述により合成しても良いが、市販のものを使用しても良い。コアシェル粒子の市販品としては、特に限定されないが、例えば、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体からなるパラロイド EXL-2655（呉羽化学工業社製）、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体からなるスタフィロイド AC-3355、スタフィロイド AC3364、スタフィロイド TR-2105、スタフィロイド TR-2102、スタフィロイド TR-2122、スタフィロイド IM-101、スタフィロイド IM-203、スタフィロイド IM-301、スタフィロイド IM-401、及びスタフィロイド IM-406、アクリル酸エステル・アクリロニトリル・スチレン共重合体からなるスタフィロイド IM-601、ポリメタクリル酸エステル系重合体からなるゼフィアック F-351G（アイカ工業株式会社製）、パラロイド EXL-2314、EXL-2611、EXL-3387（ダウ・ケミカル日本株式会社製）等を使用することが出来る。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。
- [0107] ゴム粒子の粒径は0.01～10 μm が好ましく、0.05～5 μm が特に好ましい。0.01 μm 以上であることで粘度の上昇を抑え、10 μm 以下であることで導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。
- [0108] ゴム粒子の含有量は、（A）成分と（B）成分の合計100質量部に対して0.01～20質量部が好ましく、0.03～10質量部がさらに好ましく、0.05～5質量部が最も好ましい。上記範囲であることで、接続抵抗値や体積抵抗率等の導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。
- [0109] 事前にエポキシ樹脂内に分散されたゴム粒子としては、具体的には、エポキシ樹脂内にハイパーやホモジナイザーなどの混合攪拌装置により分散されたゴム粒子や、エポキシ樹脂内で乳化重合により合成されたゴム粒子が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。ゴム粒子を分散させるエポキシ樹脂は前記（A）成分または（B）成分として扱う。
- [0110] ゴム分散エポキシ樹脂の市販品としては、カネエース MX-153、MX

－１３６、MX－２５７、MX－１２７、MX－４５１（株式会社カネカ製）、アクリセットBPF－３０７、BPA－３２８（株式会社日本触媒製）等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または２種以上併用されてもよい。

[0111] 本発明の導電性樹脂組成物は、保存安定剤を含有してもよい。保存安定剤としては、保存安定性を向上させるものであれば特に限定されないが、ハウ酸エステル化合物、燐酸、アルキルリン酸エステル、p－トルエンスルホン酸、p－トルエンスルホン酸メチル等を配合してもよい。ハウ酸エステル化合物としては例えば、ハウ酸トリメチル、ハウ酸トリエチル、ハウ酸トリ－n－プロピル、ハウ酸トリイソプロピル、ハウ酸トリブチル、ハウ酸トリヘキシル、ハウ酸トリ－n－オクチル、トリス（２－エチルヘキシロキシ）ボラン、トリフェニルボレート、トリメトキシボロキシ、１，３，２－ジオキサボロラン－４，５－ジオン等が挙げられる。また、ハウ酸エステル化合物の市販品としては、例えば、「キュアダクトL－０７N」（四国化成工業株式会社製）等が挙げられる。アルキルリン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリブチルなどを使用することができるが、これらに限定されるものではない。保存安定剤は単独でも複数を混合して使用しても良い。保存安定性を考慮すると、燐酸、ハウ酸トリブチル、トリメトキシボロキシ、p－トルエンスルホン酸メチル、１，３，２－ジオキサボロラン－４，５－ジオンであることが好ましい。

[0112] 本発明の導電性樹脂組成物は、金属錯体を含有してもよい。明確な理由は分かっていないが、金属錯体を添加することで最表面がニッケルである被着体に対する導通性が向上する。金属錯体に含まれる金属としては亜鉛、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、スズ、銅などが挙げられ、有機配位子としては、アセテート、アセチルアセテート、ヘキサノエイト、フタロシアノエートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0113] 金属錯体としては、オレイン酸銅（二価）、亜鉛アセチルアセテート（二価）、アルミニウムアセチルアセテート（二価）、コバルトアセチルアセテ

ート（二価）、ニッケルアセテート、ニッケルアセチルアセテート（二価）、鉄フタロシアニン（二価）、ジブチルスズジラウレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0114] 金属錯体の具体例としては、日本化学産業株式会社製のアセチルアセトン金属錯体シリーズとしてナーセムZn、ナーセムAL、ナーセムCo、ナーセムNiなどが、オクチル酸金属石鹼シリーズとして、共同薬品株式会社製のKS-1260などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0115] 本発明の導電性樹脂組成物は、（A）成分と（B）成分との合計100質量部に対して金属錯体が0.01～20質量部含むことが好ましく、さらに好ましくは、0.5～15質量部である。金属錯体が0.01質量部以上含まれると接続抵抗が低減され、金属錯体が20質量部以下であると保存安定性を維持することができる。

[0116] 一実施形態に係る導電性樹脂組成物は、上記（A）～（D）成分と、保存安定剤、シランカップリング剤、充填材（好ましくはゴム粒子）および金属錯体からなる群より選択される少なくとも1種とから実質的に構成される。好ましい一実施形態に係る導電性樹脂組成物は、上記（A）～（D）成分および保存安定剤から実質的に構成される。上記形態において、「導電性樹脂組成物が、Xから実質的に構成される」とは、Xの合計含有量が、導電性樹脂組成物の総質量を100質量%として（導電性樹脂組成物全体に対して）、99質量%を超える（上限：100質量%）ことを意味する。例えば、「本発明に係る導電性樹脂組成物は、上記（A）～（D）成分と、保存安定剤、シランカップリング剤、充填材（好ましくはゴム粒子）および金属錯体からなる群より選択される少なくとも1種とから実質的に構成される」とは、上記（A）～（D）成分、保存安定剤、シランカップリング剤、充填材（好ましくはゴム粒子）および金属錯体の合計含有量（合計添加量）が、導電性樹脂組成物の総質量を100質量%として（導電性樹脂組成物全体に対して）、99質量%を超える（上限：100質量%）ことを意味する。例えば、「本発明に係る導電性樹脂組成物は、上記（A）～（D）成分および保存安

定剤から実質的に構成される」とは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分および保存安定剤の合計含有量（合計添加量）が、導電性樹脂組成物の総質量を１００質量％として（導電性樹脂組成物全体に対して）、９９質量％を超える（上限：１００質量％）ことを意味する。

[0117] 本態様に係る導電性樹脂組成物は、アウトガスの発生が少ない。例えば、後述する実施例のアウトガス試験において、導電性樹脂組成物を加熱した場合の質量減少量が０．２質量％未満である。具体的には、上記態様に係る導電性樹脂組成物は、未硬化の導電性樹脂組成物を昇温温度１０℃／minで２５℃から８０℃まで昇温し、その後８０℃で１時間加熱した場合の質量減少量が、好ましくは０．２質量％未満であり、より好ましくは０．２０質量％未満であり、さらに好ましくは、０．１５質量％以下であり、特に好ましくは０．１５質量％未満である。また、上記態様に係る導電性樹脂組成物は、未硬化の導電性樹脂組成物を昇温温度１０℃／minで２５℃から８０℃まで昇温し、その後８０℃で２時間加熱した場合の質量減少量が、好ましくは０．２質量％未満であり、より好ましくは０．２０質量％未満であり、さらに好ましくは、０．１５質量％以下であり、特に好ましくは０．１５質量％未満である。

[0118] <硬化物>

上記態様に係る導電性樹脂組成物は、加熱することにより硬化することができ、低温（１００℃未満）であっても硬化することができる。したがって、本発明の他の一態様は、上記態様に係る導電性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物（導電性樹脂組成物の硬化物）に関する。

[0119] 本発明の導電性樹脂組成物は、低温（１００℃未満）により硬化することができる。本発明の導電性樹脂組成物の硬化方法の加熱条件のうち、加熱硬化温度は、特に限定されないが、例えば、被着体の部材へのダメージが少ないという観点から、４５～１００℃の温度が好ましく、より好ましくは、５０～９５℃である。加熱硬化時間は、特に限定されないが、４５～１００℃の加熱硬化温度の場合には、本発明の導電性樹脂組成物を用いる製造方法の

生産効率の観点から、10分～3時間が好ましく、30分～2時間がさらに好ましい。本発明の導電性樹脂組成物を硬化させて得られた硬化物もまた本発明の実施形態の一部である。

[0120] 硬化物の製造方法（導電性樹脂組成物の硬化方法）は、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。一例として、被着体上に、上記態様に係る導電性樹脂組成物を塗布した後、加熱して硬化させる方法が挙げられる。ゆえに、塗布時の作業性を良好にするために、導電性樹脂組成物は、液体（液状）であると好ましい。一例として、導電性樹脂組成物の25℃における粘度は、0.01 Pa・s以上100 Pa・s未満であると好ましく、0.1～50 Pa・sであるとより好ましく、0.5～50 Pa・sであるとさらに好ましく、1～20 Pa・sであると特に好ましく、1～10 Pa・sであるとさらに特に好ましい。

[0121] 導電性樹脂組成物を塗布する際、塗布膜の厚さは特に制限されず、被着体の接着が可能な範囲で適宜調整される。また、加熱条件（硬化条件）は、導電性樹脂組成物を十分に硬化できる条件であれば特に制限されない。導電性樹脂組成物の硬化方法の加熱条件のうち、加熱硬化温度は、特に限定されないが、例えば、被着体への熱の影響を低減できるとの観点から、45～100℃の温度が好ましく、50～95℃の温度がより好ましい。加熱硬化時間は、特に限定されないが、45～100℃の加熱硬化温度の場合には、被着体への熱の影響を低減できるとの観点から、10分～3時間が好ましく、30分～2時間がより好ましい。

[0122] <被着体>

本発明の導電性樹脂組成物は、導通性が必要とされる電子部品等に使用することができるが、導通性と接着力に優れるという点から、導通性に劣るニッケルを最表面とする被着体を使用することができる。すなわち、上記の本発明の一態様に係る導電性樹脂組成物および上記の本発明の他の一態様に係る硬化物は、最表面がニッケルである被着体に対して使用することが好ましい。ここで、最表面がニッケルである被着体としては、特に制限されるもの

ではなく、主にニッケルメッキを施したものであり、例えば、SPCC（冷延鋼板）、ステンレス、銅製の部材に対して、電解メッキや無電解メッキを施したもの（電線、プリント回路（基）板等）が挙げられる。上記構成を有する導電性樹脂組成物では、明確な理由は分かっていないが、最表面がニッケルである被着体であっても、硬化物の接続抵抗値を低くすると共に、保存安定性に優れており、さらに優れた取扱性を奏することができるためである。

[0123] <他の実施形態>

本発明の導電性樹脂組成物は、適度な導通性が必要とされる場合においても好適に使用することができる。この場合、本発明の他の実施形態によれば、下記の（B）～（D）成分：

（B）成分：沸点が300℃以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂

（C）成分：導電性粒子

（D）成分：エポキシ樹脂硬化剤

を含む、導電性樹脂組成物も提供されうる。当該実施形態に係る導電性樹脂組成物は、例えば、後述の実施例の方法に従って測定される導通性が10Ω以下である。当該実施形態に係る導電性樹脂組成物は、アウトガスの発生を低減しつつ、導通性と接着力とに優れる。

実施例

[0124] 次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また、特に指定がない限り、試験は25℃、55%RHの環境下で実施した。

[0125] [実施例1～10および比較例1～3、参考例1～3]

導電性樹脂組成物を調製するために下記成分を準備した。以下、導電性樹脂組成物を単に組成物とも呼ぶ。

（A）成分：ビスフェノール型エポキシ樹脂

・エピクロンEXA-835LV（沸点470℃以上（ビスフェノールA型エポキシ樹脂（沸点：487℃）とビスフェノールF型エポキシ樹脂（沸

点：474℃)との混合物 混合質量比率50：50) エポキシ当量：165g/eq 粘度(25℃)：2000mPa・s(2Pa・s) D I C株式会社製)

(B)成分：沸点が300℃以上のエポキシ樹脂((A)成分を除く)

・アデカレジンEP-3950S(N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン 3官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂 沸点：420℃ エポキシ当量：95g/eq 粘度(25℃)：650mPa・s(0.65Pa・s) 株式会社ADEKA製)

(B')成分：沸点が300℃未満のエポキシ樹脂

・CARDURA E10P(ネオデカン酸グリシジルエステル 反応性希釈剤 沸点：278℃ MOMENTIVE社製)

・アデカグリシロールED-509S(4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル 反応性希釈剤 沸点：294℃ 株式会社ADEKA製)

(C)成分：導電性粒子

(c-1)：プレート状導電性粒子

・M27(単結晶 銀粒子 プレート状 ステアリン酸表面処理 平均粒径(D50)：4.5μm 平均厚み(T)：80nm アスペクト比(D50/T)：56 比表面積：1.0m²/g トクセン工業株式会社製)

・LM1(単結晶 銀粒子 プレート状 ステアリン酸表面処理 平均粒径(D50)：1.0μm 平均厚み(T)：60nm アスペクト比(D50/T)：1.6 比表面積：1.0m²/g トクセン工業株式会社製)

・N300(単結晶 銀粒子 プレート状 ステアリン酸表面処理 平均粒径(D50)：0.4μm 平均厚み(T)：50nm アスペクト比(D50/T)：8 比表面積：2.4m²/g トクセン工業株式会社製)

(c-2)：(c-1)以外の導電性粒子

・シルベストTC-770(フレーク状銀粒子(銀粒子：非結晶性) ステアリン酸表面処理 平均粒径(D50)：3.5μm 比表面積：0.4

5 m²/g 株式会社徳力本店製)

(D) 成分：エポキシ樹脂硬化剤

・フジキュアーFXR-1081 (変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤
(尿素アダクト型潜在性硬化剤) 平均粒径(D50): 5 μm 株式会社
T&K TOKA製)

任意成分

・キュアダクトL-07N (保存安定剤 エポキシフェノール-ホウ酸
エステル配合物 (2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂: 91質量%、フ
ェノールノボラック樹脂: 4質量%、2, 2' - (カルボニルビスオキシ)
ビス (1, 3, 2-ジオキサボロラン-4, 5-ジオン: 5質量%を含む)
四国化成工業株式会社製)。

[0126] なお、(c-2) として使用する上記のシルベスト (登録商標) TC-7
70 (株式会社徳力本店製) は、薄片状の形状を有する。しかしながら、シ
ルベスト (登録商標) TC-770 (株式会社徳力本店製) は、厚みが一粒
子内で大きく異なり、薄片状の形状の上下の面は明らかに平行ではなく、粒
子の表面に顕著な凹凸および/または顕著な段差が確認される。よって、シ
ルベスト (登録商標) TC-770 (株式会社徳力本店製) はプレート型銀
粒子ではなく、フレーク状銀粒子である。

[0127] 実施例1~12および比較例1~3、参考例1に係る組成物の製造方法は
次の通りである。(A) 成分、(B) 成分 (または (B') 成分)、(C)
成分、および任意成分を秤量して、プラネタリーミキサーにより30分撹拌
した。次いで、(D) 成分を秤量して添加した後、プラネタリーミキサーを
用いてさらに30分真空脱泡しながら撹拌し、導電性樹脂組成物を得た。得
られた導電性樹脂組成物は、いずれも25℃で液状であった。詳細な調製量
は表1、2に従い、数値は全て質量部で表記する。

[0128] <アウトガス試験>

各組成物20mgを秤量し、セイコーインスツルメンツ社製の熱減量測定
装置TG/DTA220にて、未硬化状態の各組成物を昇温温度10℃/m

i nで25℃から80℃まで昇温し、その後80℃にて2時間連続測定を行い、1時間後と2時間後との質量減少量を測定した。本測定の質量減少量をアウトガス発生量と見なす。質量減少量は、好ましくは0.2質量%未満、より好ましくは0.20質量%未満であれば、電子部品の汚染がないため好ましい。

[0129] <導通性測定>

幅10mmで厚さ100μmのマスキングテープに、長さ方向に沿って10mm間隔で直径5mm×5個の穴を開けた。幅25mm×長さ100mm×厚さ1.6mmの無電解ニッケルメッキ板に当該マスキングテープを貼り付けて、組成物をスキージした。スキージする際、組成物には泡が混入しないように注意する。次に、マスキングテープを剥がして熱風乾燥炉により80℃×1時間加熱して組成物を硬化させた。テストピースの温度が室温まで下がった後、隣同士の組成物の硬化物にデュアルディスプレイマルチメータの針状電極を触れさせて抵抗を測定する。これにより樹脂自体の抵抗値（体積抵抗率）と、導電性樹脂組成物と無電解ニッケルメッキ板との間に生じる抵抗（接続抵抗値）を測定し、合計したものを「導通性（Ω）」とした。導通性は、5.00Ω以下であれば実用上許容され、1.00Ω以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.50Ω以下であり、最も好ましくは0.30Ω以下である（下限0Ω）。

[0130] <チップ接着力測定>

厚さ1.6mm×幅25mm×長さ100mmの無電解ニッケルメッキ板上に、幅5mm×厚さ50μmになる様にマスキングテープを貼り付け、組成物をスキージして均一な塗膜を形成した後、マスキングテープを剥がした。塗膜上に2φ×1mmのセラミック製チップを塗膜から1cm上から垂直に落下させてテストピースを作成した（n=5）。当該テストピースを熱風乾燥炉により80℃×1時間加熱して組成物を硬化させた。テストピースの温度が室温まで下がった後、ニッケルメッキ板を固定した状態で、接触子付きのデジタルフォースゲージを50mm/分で移動させて、テストピースの

長辺に対して垂直方向に接触子でチップを押して「最大強度（N）」を測定した。接着面積から換算して、「チップ接着力（MPa）」を計算した。被着体が脱落しないためには、10MPa以上であることが好ましく、15MPa以上がさらに好ましく、20MPa以上が最も好ましい。また、表中の「－」は未測定を表す。

[0131]

[表1]

	原料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
(A) 成分	IPKONEXA-835LV	95	90	85	80	70	90	90	90
(B) 成分	アデカレジネP-3950S	5	10	15	20	30	10	10	10
(B') 成分	CARDURA E10P								
	アデカグリシロールED-509S								
(C) 成分：(c-1)	M27	60	60	60	60	60	100	60	60
	LM1							40	
	N300								40
(C) 成分：(c-2)	シルベストTC-770	180	180	180	180	180	180	180	180
(D) 成分	フジキア-FXR-1081	23	23	23	23	23	23	23	23
任意成分	キアダクトL-07N	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
合計		365.3	365.3	365.3	365.3	365.3	405.3	405.3	405.3
導電性樹脂組成物全体に対する (C) 成分の含有比率 (質量%)		66	66	66	66	66	69	69	69
アウトガス試験 質量減少量 (質量%)	80℃×1 時間	0.13	0.12	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12	0.13
	80℃×2 時間	0.14	0.12	0.12	0.10	0.11	0.13	0.13	0.13
導通性 (Ω)	80℃×1 時間	0.22	0.13	0.30	0.50	0.67	0.07	0.07	0.10
チップ接着 (MPa)	80℃×1 時間	22	22	22	20	19	23	25	20

[0132] [表2]

	原料	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	参考例 1
(A) 成分	エピクロンEXA-835LV	90	90	50	30	100	80	80	
(B) 成分	アデカレジンEP-3950S	10	10	50	70				100
(B') 成分	CARDURA E10P						20		
	アデカグリシロールED-509S							20	
(C) 成分：(c-1)	M27		280	60	60	60	60	60	60
	LM1								
	N300								
(C) 成分：(c-2)	シルベストTC-770	280		180	180	180	180	180	180
(D) 成分	フジキュアーFXR-1081	23	23	23	23	23	23	23	23
任意成分	キュアダクトL-07N	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
合計		405.3	405.3	365.3	365.3	365.3	365.3	365.3	365.3
導電性樹脂組成物全体に対する (C) 成分の含有比率 (質量%)									
アウトガス試験 質量減少量 (質量%)	80℃×1 時間	69	69	66	66	66	66	66	66
		0.14	0.10	0.11	0.09	0.21	0.26	0.53	0.09
	80℃×2 時間	0.14	0.12	0.11	0.12	0.21	0.27	0.56	0.10
導通性 (Ω)	80℃×1 時間	0.72	0.28	33	2.6	0.26	0.11	0.10	8.1
チップ接着 (MPa)	80℃×1 時間	12	27	27	22	20	28	-	27

[0133] 実施例 1～5、11、12は(A)～(D)成分を含み、(A)成分と(B)成分との質量比が異なる組成物であるが、導通性と接着力とに優れ、アウトガス試験においても質量減少が低く抑えられていることが確認された。また実施例6は(C)成分の含有量が多い組成物であるが、導通性に優れることがわかる。さらに実施例7、8は(c-1)を粒径の異なるプレート状導電性粒子を組み合わせた組成物であるが、いずれも導通性と接着力とに優れ、アウトガス試験においても質量減少が低く抑えられていることが確認された。実施例9、10は(c-1)または(c-2)をそれぞれ単独で含む組成物であるが、いずれも導通性と接着力に優れ、アウトガス試験においても質量減少が低く抑えられていることが確認された。

[0134] 一方で比較例1は(B)成分の含有しない組成物であるが、アウトガス試験において質量減少が多く、アウトガスの発生量が多いことが確認された。また、比較例2および3は、(B)成分の代わりに(B')成分として沸点の低いエポキシ樹脂を含む組成物であるが、導通性は優れているものの、アウトガス試験においては質量減少が多く、アウトガスの発生量が多いことが確認された。

[0135] また参考例1は、(A)成分を含有量しない組成物であるが、アウトガス試験において質量減少がとて低く抑えられていることが確認された。

産業上の利用可能性

[0136] 本発明の導電性樹脂組成物は、導通性に優れ、アウトガス発生量を抑えられるため、電気・電子部品向けの導通・接着用途に有用であり、特にニッケルなどの導通性が悪くなりやすい金属に対する抵抗値を低くすることができる。また、アウトガスの発生が抑えられることにより、汚染が懸念されるレンズ周りの電子部品に好適に使用することができる。

[0137] 本出願は、2022年6月30日に出願された日本特許出願番号2022-105366号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として組み入れられている。

請求の範囲

- [請求項1] 下記の（Ａ）～（Ｄ）成分を含む、導電性樹脂組成物。
- （Ａ）成分：ビスフェノール型エポキシ樹脂
- （Ｂ）成分：沸点が３００℃以上のエポキシ樹脂（（Ａ）成分を除く）
- （Ｃ）成分：導電性粒子
- （Ｄ）成分：エポキシ樹脂硬化剤
- [請求項2] 沸点が３００℃未満のエポキシ樹脂および溶剤の含有量が、組成物全質量に対して、１．００質量％以下である、請求項１に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記（Ｂ）成分が、エポキシ基を２以上含む沸点が３００℃以上のエポキシ樹脂である、請求項１または２に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記（Ｂ）成分が、グリシジルアミン型エポキシ樹脂である、請求項１または２に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分との質量比（（Ａ）成分：（Ｂ）成分）が、９９：１～６０：４０である、請求項１または２に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記（Ｃ）成分が、（ｃ－１）成分としてプレート状導電性粒子および（ｃ－２）成分として（ｃ－１）成分以外の導電性粒子を含む、請求項１または２に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記（ｃ－１）成分および（ｃ－２）成分が銀粒子である、請求項６に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記（ｃ－１）成分と（ｃ－２）成分との質量比（（ｃ－１）成分：（ｃ－２）成分）が、２０：８０～７０：３０である、請求項７に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記（Ｄ）成分が、潜在性エポキシ樹脂硬化剤である、請求項１または２のいずれか１項に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項10] 前記（Ｄ）成分が、変性脂肪族ポリアミン系潜在性エポキシ樹脂硬

化剤である、請求項 1 または 2 に記載の導電性樹脂組成物。

[請求項11] 未硬化の導電性樹脂組成物を昇温温度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 25°C から 80°C まで昇温し、その後 80°C で 1 時間加熱した場合の質量減少量が 0.2 質量%未満である、請求項 1 または 2 に記載の導電性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項 1 または 2 に記載の導電性樹脂組成物を硬化させた硬化物。

[請求項13] 下記の (B) ～ (D) 成分を含む、導電性樹脂組成物。

(B) 成分：沸点が 300°C 以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂

(C) 成分：導電性粒子

(D) 成分：エポキシ樹脂硬化剤