

明 細 書

発明の名称：導電性ペーストおよび硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、得られる硬化物の導通性と接着力とを両立した導電性ペーストおよびその硬化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（接地）用途に導電性ペーストが使用されている。近年では電子部品のアース取りには電気を通しやすいように低抵抗の導電性ペーストが望まれており、特に導通性として樹脂（導電性ペースト）自体の抵抗値（体積抵抗率）が低だけでなく、被着体と導電性ペーストとの間に生じる抵抗（接続抵抗値）も低減できる技術が望まれている。このような要請に対し、単結晶の導電性粒子を用いることで導電性ペーストの抵抗値を低くできることが知られている（例えば、特開2016-160415号公報、特開2016-065146号公報）。

発明の概要

[0003] しかし、導電性ペーストは、接続抵抗値を低減するために固形物である導電性粒子を多量に含むため、これと共に含まれる樹脂成分の割合が少なくなってしまう、接着力が低下してしまうという問題があった。

[0004] 本発明は、上記の状況に鑑みてされたものであり、得られる硬化物の導電性と接着力とのバランスに優れる導電性ペーストを提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、上記導電性ペーストを用いた硬化物を提供することにある。

[0005] 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、得られる硬化物の導通性と接着力とを両立することができる導電性ペーストを得る手法を発見し、本発明を完成するに至った。

[0006] 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、以下の導電性ペーストに関する。

[0007] [1] 下記の(A)～(C)成分を含む、導電性ペースト。

(A) 成分：エポキシ樹脂

(B) 成分：潜在性硬化剤

(C) 成分：平均粒径0.6～1.4 μm であるプレート状の結晶性金属粉；

[2] 前記(A)成分100質量部に対し、前記(C)成分を20～150質量部含有する、上記[1]に記載の導電性ペースト；

[3] 前記(C)成分の比表面積が0.1～1.8 m^2/g である、上記[1]または[2]に記載の導電性ペースト；

[4] さらに(D)成分として、前記(C)成分以外の金属粉を含む、上記[1]～[3]のいずれかに記載の導電性ペースト；

[5] 前記(A)成分100質量部に対し、前記(D)成分を50～500質量部含有する、上記[4]に記載の導電性ペースト；

[6] 前記(A)成分が、単官能エポキシ樹脂を含む、上記[1]～[5]のいずれかに記載の導電性ペースト；

[7] さらにゴム粒子を含む、上記[1]～[6]のいずれかに記載の導電性ペースト；

[8] 前記(A)～(D)成分、ならびに充填剤（好ましくはゴム粒子）、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種から実質的に構成される、上記[4]または[5]に記載の導電性ペースト；

[9] 前記(A)～(D)成分、ならびに充填剤（好ましくはゴム粒子）、保存安定剤および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種から実質的に構成される、上記[4]または[5]に記載の導電性ペースト；

[10] 前記(A)～(D)成分、充填剤（好ましくはゴム粒子）、保存安定剤および樹脂から実質的に構成される、上記[4]または[5]に記載の導電性ペースト；

〔 1 1 〕 前記（Ａ）～（Ｄ）成分、充填剤（好ましくはゴム粒子）および保存安定剤から実質的に構成される、上記〔 4 〕または〔 5 〕に記載の導電性ペースト；

〔 1 2 〕 上記〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれかに記載の導電性ペーストを硬化させてなる硬化物。

[0008] また、上記課題を解決するための本発明の他の態様は、以下の導電性ペーストに関する。

[0009] 〔 1 ' 〕 下記の（Ａ）～（Ｃ）成分を含む、導電性ペースト：

（Ａ）成分：エポキシ樹脂

（Ｂ）成分：潜在性硬化剤

（Ｃ）成分：平均粒径 0.6～1.4 μm である結晶性金属粉；

上記〔 1 ' 〕に係る導電性ペーストにおいて、好ましい形態としては、上記〔 2 〕～〔 1 2 〕の形態がある。さらに、上記〔 1 ' 〕に係る導電性ペーストにおいて、（Ｃ）成分の形状に関する説明以外の説明は、下記の各成分に関する説明が援用される。

発明を実施するための形態

[0010] 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。

[0011] 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。

[0012] 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）をそれぞれ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。

[0013] [導電性ペースト]

本発明の一態様に係る導電性ペースト（以下、単に「本発明に係る導電性ペースト」または「導電性ペースト」とも称する）は、下記の（A）～（C）成分を含む：

（A）成分：エポキシ樹脂

（B）成分：潜在性硬化剤

（C）成分：平均粒径0.6～1.4 μmであるプレート状の結晶性金属粉。

[0014] すなわち、本発明に係る導電性ペーストは、上記の（A）～（C）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ペーストは、これにより形成される硬化物の導通性および接着力の両方に優れる。このメカニズムの詳細は不明であるが、本発明に係る（C）成分として含まれる結晶性金属粉の平均粒径が0.6～1.4 μmであることにより、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。

（C）成分に相当する結晶性金属粉の平均粒径が0.6 μm未満であると、導通性が低下する（後述の比較例2）。一方、平均粒径が1.4 μmを超えると、硬化物の導通性だけでなく、接着力もまた低下する傾向にある（後述の比較例3および4）。さらに、本発明者らは、導電性ペーストが微細な金

属粉を含む場合、接着力が低下することが一般的であるにも関わらず、本発明の（Ｃ）成分のように微細な金属粉を含む導電性ペーストが、優れた接着力を有することもまた見出した。このような接着力向上のメカニズムの詳細は不明であるが、（Ｃ）成分として結晶性金属粉を用いることによって、上述のような接着力の向上効果が得られていると考えられる。

[0015] なお、上記メカニズムは推測に基づくものであり、当該メカニズムの正誤が本発明の技術的範囲に影響することはない。

[0016] 以下、導電性ペーストに含まれる各成分について説明する。

[0017] <（Ａ）成分>

本発明に係る導電性ペーストに含まれる（Ａ）成分は、エポキシ樹脂である。（Ａ）成分としては、一分子中にエポキシ基を１以上有する化合物であれば、特に限定されない。なお、後述の（シランカップリング剤）の項に記載のように、（Ａ）成分には、１以上のエポキシ基に加え、ケイ素原子を含む化合物は含まれない。硬化性に優れるという点から、（Ａ）成分は、一分子中にエポキシ基を２以上有する化合物（多官能エポキシ樹脂）を含むことが好ましい。すなわち、（Ａ）成分は、一分子中にエポキシ基を２以上有する多官能エポキシ樹脂を含むことが好ましい。かような化合物（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。

[0018] また、（Ａ）成分として用いられる化合物は固体でも液体でも良く、作業性に優れるという点から、液体であることが好ましい。なお、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°C 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、 $0.1 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であるとより好ましく、 $0.3 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であるとさらに好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であると特に好ましく、 $0.8 \sim 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であると最も好ましい。

[0019] (A) 成分として用いられる多官能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、 50 g/eq 以上 210 g/eq 未満であると好ましく、 100 g/eq 以上 210 g/eq 未満であるとより好ましく、 130 g/eq 以上 180 g/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。

[0020] (A) 成分として用いられる多官能エポキシ樹脂の具体例としては例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂；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、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；グリシジルアミン化合物；グリシジル基を4つ有するナフタレン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、または二種以上が併用されてもよいが、導通性に優れるという点から、(A) 成分は、ビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0021] ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂であれば、特に限定されない。ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、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型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD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、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、または二種以上が併用されてもよいが、導通性および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。すなわち、(A)成分として含まれるビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂を含むと好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂であるとより好ましい。

[0022] (A)成分としての化合物(多官能エポキシ樹脂)は、合成品または市販品のいずれを使用してもよい。ビスフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、特に限定されないが、例えばJER(登録商標)828、1001、801、806、807、YX8000、YX8034、YX4000(三菱ケミカル株式会社製)、エピクロン(登録商標)830、850、EXA-830CRP、EXA-830LVP、EXA-850CRP、EXA-835LV(DIC株式会社製)、アデカレジン(登録商標)EP4100、EP4000、EP4080、EP4085、EP4088、EPU6、EPU7N、EPR4023、EPR1309、EP4920(株式会社ADEKA製)、TEPIC(登録商標)(日産化学工業株式会社製)、KF-101、KF-1001、KF-105、X-22-163B、X-22-9002(信越化学工業株式会社製)、デナコール(登録商標)EX411、314、201、212、252(ナガセケムテックス株式会社製)、DER-331、332、334、431、542(ダウケミカル社製)、YH-434、YH-434L(新日鉄住友化学株式会社製)等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または二種以上が併用されてもよい。

- [0023] (A) 成分として、ゴム分散エポキシ樹脂を用いてもよい。ゴム分散エポキシ樹脂とは、エポキシ樹脂中にゴム粒子を分散させたエポキシ樹脂のことである。このようなゴム分散エポキシ樹脂を用いる場合、これに含まれるエポキシ樹脂は、(A) 成分に含まれるものとする。すなわち、(A) 成分は、ゴム分散エポキシ樹脂中の樹脂成分である、エポキシ樹脂を含んでいてもよく、ゴム分散エポキシ樹脂中の樹脂成分である、エポキシ樹脂であってもよい。
- [0024] (A) 成分としてゴム分散エポキシ樹脂を用いた場合、ゴム分散エポキシ樹脂に含まれるゴム粒子は、後述する充填剤として作用しうる。ゆえに、かような形態の(A) 成分を、後述する(B) ~ (C) 成分、ならびに必要なに応じて添加される(D) 成分および任意成分と混合することにより、充填剤を含む導電性ペーストを調製することができる。上記ゴム粒子は、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、ゴム弾性を示す層を少なくとも1層有する、多層構造の粒子(一例として、コアシェル粒子)であっても良い。また、事前にエポキシ樹脂内にゴム粒子を分散してから使用しても良い。この際、具体的には、エポキシ樹脂内にハイパワーホモジナイザーなどの混合攪拌装置によりゴム粒子を分散させてもよいし、エポキシ樹脂内でゴム粒子を乳化重合により合成してもよい。(A) 成分としてのエポキシ樹脂と共に分散されるゴム粒子を構成する重合体としては、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(ニトリルゴム)、SBR(スチレンブタジエンゴム)、IR(イソプレンゴム)、EPR(エチレンプロピレンゴム)等が用いられる。これらは単独で用いられてもよく、または二種以上が併用されてもよい。
- [0025] 上記ゴム分散エポキシ樹脂の市販品としては、カネエース(登録商標)MX-153、MX-136、MX-257、MX-127、MX-451(株式会社カネカ製)、アクリセット(登録商標)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

、または二種以上が併用されてもよい。

[0026] また、後述する任意成分としての保存安定剤がエポキシ樹脂に分散された形態である場合、これに含まれるエポキシ樹脂は（A）成分に含まれるものとする。

[0027] （A）成分は、作業性に優れるという点から、単官能エポキシ樹脂を含むことが好ましい。すなわち、好ましい一実施形態において、（A）成分は、上述の一分子中にエポキシ基を2以上有する化合物（多官能エポキシ樹脂）に加えて、単官能エポキシ樹脂を含む。単官能エポキシ樹脂は一分子中にエポキシ基を1つ有する化合物であれば、特に限定されない。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。単官能エポキシ樹脂は、これを添加することで、（A）成分、さらには導電性ペーストの粘度を調整し、導電性ペーストを調製しやすくし、また、これを使用する際の作業性を向上させうる。

[0028] 得られる導電性ペーストの粘度を調整し、作業性をより向上させるという観点から、（A）成分として用いられる単官能エポキシ樹脂の25℃における粘度は、1～500 mPa・sであると好ましく、3～100 mPa・sであるとより好ましく、5～50 mPa・sであると特に好ましい。

[0029] 上記と同様の観点から、（A）成分として用いられる単官能エポキシ樹脂のエポキシ当量は、100～500 g/eqであると好ましく、150～350 g/eqであるとより好ましく、200～300 g/eqであると最も好ましい。かようなエポキシ当量を有する単官能エポキシ樹脂を（A）成分として含むことにより、低粘度で作業性に優れた導電性ペーストを得ることができる。

[0030] 単官能エポキシ樹脂の例としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、フェニ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、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、メトキシ

ポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ブトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、*p*-*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*s e c*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*n*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェニルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、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、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-s e c*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*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等の脂肪族／芳香族グリシジルエーテル；ネオデカン酸グリシジルエステル、グリシジルメタクリレート等の脂肪族／芳香族グリシジルエステル；スチレンオキサイド等のグリシジル基を官能基として有する化合物等が挙げられる。なかでも、保存安定性、導通性の観点から、単官能エポキシ樹脂は、脂肪族／芳香族グリシジルエーテルおよび脂肪族／芳香族グリシジルエステルから選択される少なくとも一種を含むと好ましく、脂肪族／芳香族グリシジルエステルから選択される少なくとも一種を含むとより好ましく、脂肪族グリシジルエステルから選択される少なくとも一種を含むと特に好ましい。これらは単独で用いられてもよく、または二種以上が併用されてもよい。なかでも、保存安定性や導通性に優れる点から、ネオデカン酸グリシジルエステルを含有することが好ましい。

[0031] 単官能エポキシ樹脂は、合成品または市販品のいずれを使用してもよい。単官能エポキシ樹脂の市販品としては、日油株式会社製のエピオール（登録商標）TB、MOMENTIVE社製のCARDURA（登録商標）E10P等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0032] 一実施形態において、(A)成分は、ビスフェノール型エポキシ樹脂（好

ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂）と、脂肪族／芳香族グリシジルエーテルおよび脂肪族／芳香族グリシジレステルから選択される少なくとも一種と、を含むと好ましい。

[0033] 一実施形態において、（A）成分は、ビスフェノール型エポキシ樹脂（好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂）と、脂肪族グリシジレステルから選択される少なくとも一種と、を含むとより好ましい。

[0034] 一実施形態において、（A）成分は、ビスフェノール型エポキシ樹脂（好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂）と、ネオデカン酸グリシジレステルと、を含むと特に好ましい。

[0035] （A）成分が単官能エポキシ樹脂を含む場合、単官能エポキシ樹脂の含有量は、（A）成分全体に対して（（A）成分の総質量を100質量%として）、1～50質量%含むことが好ましく、5～40質量%がさらに好ましく、10～30質量%が最も好ましい。上記含有量が1質量%以上であると、作業性および導通性がより向上し、50質量%以下であると、保存安定性に優れた導電性ペーストを得ることができる。

[0036] また、（A）成分において、多官能エポキシ樹脂と、単官能エポキシ樹脂との質量比率（多官能エポキシ樹脂の質量：単官能エポキシ樹脂の質量）は、好ましくは95：5～50：50であり、より好ましくは90：10～60：40であり、特に好ましくは85：25～70：30である。

[0037] なお、（A）成分として二種以上の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。また、多官能エポキシ樹脂として二種以上が用いられる場合、多官能エポキシ樹脂の含有量は、それらの合計量を意図する。さらに、単官能エポキシ樹脂として二種以上が用いられる場合、単官能エポキシ樹脂の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0038] <（B）成分>

本発明に係る導電性ペーストに含まれる（B）成分は、潜在性硬化剤である

。ここで、潜在性硬化剤とは、上記（Ａ）成分中に分散された状態において、経時による粘度変化や物性変化が少ないなどの保存安定性が確保できる硬化剤をいう。

[0039] （Ｂ）成分は、上記のような性質を有するとともに、エポキシ樹脂（（Ａ）成分）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、熱潜在性硬化剤（熱硬化性を有する化合物）が好ましい。熱潜在性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、酸無水物などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または二種以上が併用されてもよい。（Ｂ）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一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一種であることがより好ましい。なかでも、保存安定性と硬化性とのバランスから、（Ｂ）成分としては、アダクト型潜在性硬化剤を含むことが好ましく、アダクト型潜在性硬化剤であることがより好ましい。

[0040] アダクト型潜在性硬化剤としては、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硬化剤）、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硬化剤）等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または二種以上が併用されてもよい。なかでも、保存安定性と硬化性とのバランスから、（Ｂ）成分は、尿素アダクト型潜在性硬化剤を含むと好ましく、尿素アダクト型の変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤を含むとより好ましく、尿素アダクト型の変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤であると特に好ましい。

[0041] （Ｂ）成分は、液体であっても固体であってもよいが、保存安定性の観点から、２５℃で固体であることが好ましい。なお、本明細書において、「固体」とは、２５℃において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、「固体」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、 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超えるもの、または、流動性を有しないか、もしくは流動性が極めて低く、上記粘度測定を実施できないものをいう。

[0042] さらに、(B)成分は、(A)成分等との接触面積を大きくし、反応性を良好にするため、粉体であると好ましい。粉体の平均粒径は、好ましくは0.1～30 μm であり、より好ましくは0.5～20 μm であり、特に好ましくは1～10 μm であり、最も好ましくは3～8 μm である。ここで、(B)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。

[0043] (B)成分としての潜在性硬化剤は、合成品または市販品のいずれを使用してもよい。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硬化剤としては、フジキュアー（登録商標）FXE-1000、FXR-1020、FXR-1030、FXB-1050、FXR-1081（株式会社T&K TOKA製）等が挙げられる。エポキシアミンアダクト型潜在性硬化剤としては、アミキュア（登録商標）PN-23、アミキュアPN-H、アミキュアPN-31、アミキュアPN-40、アミキュアPN-50、アミキュアPN-F、アミキュアPN-23J、アミキュアPN-31J、アミキュアPN-40J、アミキュアMY-24、アミキュアMY-25、アミキュアMY-R、アミキュアPN-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、または二種以上が併用されてもよい。

[0044] (B)成分の含有量は、(A)成分100質量部（(A)成分として二種以上の化合物が用いられる場合、その合計量を100質量部とする。以下同じ。）に対して1～100質量部が好ましく、10～50質量部がさらに好ましく、15～40質量部が最も好ましい。上記(B)成分の含有量が1質量部以上であると硬化性に優れ、100質量部以下であると保存安定性に優れた導電性ペーストを得ることができる。なお、(B)成分として二種以上

の潜在性硬化剤が用いられる場合、(B)成分の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0045] <(C)成分>

本発明に係る導電性ペーストに含まれる(C)成分は、平均粒径0.6～1.4 μm であるプレート状の結晶性金属粉(以下、単に、「結晶性金属粉」とも称する)である。ここで、「結晶性金属粉」とは、金属原子が規則正しく立体的に配列されてなる粉体(金属粉体)をいう。

[0046] (C)成分として用いられる結晶性金属粉は、導通性を発現することができるものであると好ましい。かような結晶性金属粉の材質は限定されない。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択される少なくとも一種から構成される金属粒子；上記金属から選択される二種以上を組み合わせてなる合金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、または二種以上が併用されてもよい。なかでも、導通性やコストなどの観点から、(C)成分として用いられる結晶性金属粉は、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫、ビスマスからなる群より選択される少なくとも一種の金属から構成される金属粒子を含むことが好ましく、銀粒子を含むことがより好ましく、銀粒子であることが特に好ましい。

[0047] さらに(C)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硬化物を与える導電性ペーストを得ることができる。導通性をより向上させるという観点から、(C)成分としての結晶性金属粉は、単結晶である銀粒子を含むと好ましい。

[0048] (C)成分としての結晶性金属粉の形状は、プレート状(板状)である。本明細書において、「プレート状(板状)」とは、2つの平滑面を有し、その厚み(平滑面間の距離)が実質的に(おおよそまたは完全に)均一である形状をいう。すなわち、上下の平滑面が実質的に(おおよそまたは完全に)平行である形状をいう。粉体(結晶性金属粉)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。

[0049] 上記において、「平滑面」は、一例として、当該面の算術平均粗さ R_a が 10.0 nm 以下でありうる。さらに、結晶性金属粉の表面の算術平均粗さ R_a は、 8.0 nm 以下がより好ましく、 3.5 nm 以下がさらに好ましい（下限 0 nm ）。また、結晶性金属粉の表面の算術平均粗さ R_a は、 1.0 nm 以上が好ましい。すなわち、結晶性金属粉の表面の算術平均粗さの範囲の好ましい例としては、 $1.0\sim 10.0\text{ nm}$ 、 $1.0\sim 8.0\text{ nm}$ 、 $1.0\sim 3.5\text{ nm}$ 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、結晶性金属粉の表面の算術平均粗さ R_a は、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて評価することができる。結晶性金属粉の表面の算術平均粗さ R_a の測定方法の一例としては、特開 $2014-196527$ 号公報の段落「 0023 」～「 0025 」（米国特許出願公開第 $2016/0001362$ 号明細書の段落「 0029 」～「 0036 」に対応）に記載の方法が挙げられる。より詳細には、結晶性金属粉の表面の算術平均粗さ R_a 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 $1\text{ }\mu\text{m}$ （最も平坦な面において $1\text{ }\mu\text{m}$ 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、算出された値を結晶性金属粉の表面の算術平均粗さ R_a とする方法が挙げられる。

[0050] 《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製 OMCL-TR800PSA-1

解像度： 512×512 ピクセル

高さ方向分解能： 0.01 nm

横方向分解能： 0.2 nm 。

[0051] また、上記において、「厚みが実質的に（おおよそまたは完全に）均一である」とは、厚みのばらつきが、その粉体（結晶性金属粉）の厚さに対して $\pm 10\%$ の範囲内、より好ましくは $\pm 5\%$ の範囲内であることを意味する。なお、厚みのばらつきは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて粉体（結晶性金属粉）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。また、プレート状の形態の一例としては、後述するアスペクト比（平均粒径（D50）／平均厚み（T））が、3～100である形態がある。プレート状の形態の一例としては、三角形板状、四角形板状、五角形板状、六角形板状、切頂三角形板状などの多角形板状が挙げられる。

[0052] （C）成分の平均粒径は、 $0.6 \sim 1.4 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.7 \sim 1.3 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.8 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.9 \sim 1.1 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.6 \mu\text{m}$ 以上であれば導通性に優れ、 $1.4 \mu\text{m}$ 以下であれば導通性と接着力に優れた硬化物を与える導電性ペーストを得ることができる。（C）成分に相当する結晶性金属粉の平均粒径が $0.6 \mu\text{m}$ 未満であると導電性ペーストによって得られる硬化物の導通性が低下し（後述の比較例2）、当該平均粒径が $1.4 \mu\text{m}$ を超えると、接着力が低下するだけでなく、導通性も低下する傾向にある（後述の比較例3および4）。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（D50）である。一例として、本明細書に記載された平均粒径（D50）は、株式会社堀場製作所製レーザー回折式粒度分布計（LA-950V2）によって測定されうる。

[0053] （C）成分の厚み（平均厚み、T）は特に制限されないが、硬化物の導通性および接着性をより向上させるという観点から、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ であると好ましく、 $20 \sim 150 \text{ nm}$ であるとより好ましく、 $30 \sim 120 \text{ nm}$ であると特に好ましい。（C）成分の厚み（平均厚み、T）は、結晶性金属粉を無作為に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。結晶性金属粉のそれぞれの厚みは、SEM写真に基づいて計測される。

- [0054] (C) 成分のアスペクト比(平均粒径(D50)/平均厚み(T))も特に制限されないが、硬化物の導通性および接着性をより向上させるという観点から、5~100であると好ましく、8~50であるとより好ましく、10~35であると特に好ましく、15~30であると最も好ましい。
- [0055] (C) 成分の比表面積も特に制限されないが、0.1~1.8 m²/gであると好ましく、より好ましくは0.3~1.6 m²/gであり、特に好ましくは0.5~1.5 m²/gであり、最も好ましくは0.8 m²/g以上1.1 m²/g未満である。比表面積が0.1 m²/g以上であると、導通性および接着力がさらに向上し、1.8 m²/g以下であると導通性および作業性に優れた導電性ペーストを得ることができる。ここで比表面積は、BET法によって算出される値である。
- [0056] さらに、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という観点から、一実施形態において、(C)成分は、その平均粒径(D50)が0.6~1.4 μmであり、かつ、その比表面積が、0.1~1.8 m²/gであると好ましい。一実施形態において、(C)成分は、その平均粒径(D50)が0.7~1.3 μmであり、かつ、その比表面積が、0.3~1.6 m²/gであると好ましい。一実施形態において、(C)成分は、その平均粒径(D50)が0.8~1.2 μmであり、かつ、その比表面積が、0.5~1.5 m²/gであると好ましい。一実施形態において、(C)成分は、その平均粒径(D50)が0.9~1.1 μmであり、かつ、その比表面積が、0.8 m²/g以上1.1 m²/g未満であると好ましい。
- [0057] また、(C)成分としての結晶性金属粉は、その表面が滑剤で処理(表面処理)されていてもよい。滑剤としては、飽和脂肪酸および/または不飽和脂肪酸を使用することができる。例えば、カプロン酸(ヘキサン酸)、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。なかでも、分散性や保存安定性に優れるという点で、滑剤は、飽和脂肪酸を含むことが好ましく、カプロン酸、ラウリン酸、パルミチン酸およびステアリン酸からなる群から選択される少なくとも一種を含むとより好ましく、ステアリン酸を含むと特に好ましく、ステアリン酸であると最も好ましい。これらは単独で用いられてもよく、または二種以上が併用されてもよい。

[0058] (C) 成分としての結晶性金属粉は、合成品または市販品のいずれを使用してもよい。(C) 成分は、公知の製造方法で製造することができ、例えば特開2014-196527号公報(米国特許出願公開第2016/0001362号明細書に対応)に示される製造方法が挙げられる。

[0059] (C) 成分の市販品としては、特に限定されないが、例えばLM1(トクセン工業株式会社製)などが挙げられる。

[0060] (C) 成分の含有量は、(A) 成分100質量部に対して10~500質量部であると好ましく、20~300質量部であるとより好ましく、20~200質量部であるとより好ましく、20~150質量部であるとさらに好ましく、30~100質量部であるとさらにより好ましく、50~100質量部であると特に好ましく、70~90質量部であると最も好ましい。上記(C) 成分の含有量が10質量部以上であると、硬化物の導通性および接着力がさらに向上し、500質量部以下であると、作業性に優れた導電性ペーストを得ることができる。なお、(C) 成分として二種以上の結晶性金属粉が用いられる場合、(C) 成分の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0061] <(D) 成分>

本発明に係る導電性ペーストはさらに(D) 成分として、(C) 成分以外の金属粉を含んでもよい。(D) 成分は、本発明に係る(C) 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。

[0062] (D) 成分として用いられる金属粉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択される少なくとも一種から構成される金属粒子；上記金属から選択され

るを二種以上を組み合わせてなる合金粒子；上記金属を被覆層として表面を被覆してなる粒子（上記金属から選択される少なくとも一種の金属からなる被覆層を有する粒子）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、または二種以上が併用されてもよい。

[0063] 導通性やコストなどの観点から、（D）成分は、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫、ビスマスからなる群より選択される少なくとも一種の金属から構成される金属粒子；ならびに／または、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫、ビスマスからなる群より選択される少なくとも一種の金属からなる被覆層を有する粒子を含むことが好ましく、銀粒子および／または銀を被膜した粒子（銀からなる被覆層を有する粒子）を含むことがより好ましく、銀粒子および銀を被膜した粒子（銀からなる被覆層を有する粒子）を含むとさらに好ましく、銀粒子および銀を被膜した粒子（銀からなる被覆層を有する粒子）であると特に好ましい。銀粒子と銀を被膜した粒子との質量比率（銀粒子の質量：銀を被膜した粒子の質量）は、好ましくは90：10～30：70であり、より好ましくは80：20～40：60であり、さらに好ましくは70：30～50：50であり、特に好ましくは60：40～50：50であり、最も好ましくは55：45～50：50である。

[0064] （D）成分の形状としては、球状（一例として、真球状）、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る。なかでも、比表面積を大きくして導通性を向上させるという観点から、（D）成分の金属粉の形状は、球状（特に、真球状）またはフレーク状（鱗片状）であると好ましい。一実施形態において、（D）成分としての銀粒子は、フレーク状であり、銀を被膜した粒子は、球状（好ましくは真球状）であると好ましい。

[0065] さらに（D）成分は、非結晶性であることが好ましい。すなわち、（D）成分は、非結晶性金属粉であると好ましい。ここで、「非結晶性金属粉」とは、上記「結晶性金属粉」以外の金属粉体をいう。また、（D）成分として

の金属粉は、その表面が滑剤で処理（表面処理）されていてもよい。滑剤としては、飽和脂肪酸および／または不飽和脂肪酸を使用することができる。例えば、カプロン酸（ヘキサン酸）、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。分散性や保存安定性に優れるという点で、滑剤は、飽和脂肪酸を含むことが好ましく、カプロン酸、ラウリン酸、パルミチン酸およびステアリン酸からなる群から選択される少なくとも一種を含むとより好ましく、ステアリン酸を含むと特に好ましく、ステアリン酸であると最も好ましい。これらは単独で用いられてもよく、または二種以上が併用されてもよい。

[0066] 一実施形態において、（D）成分の平均粒径は、好ましくは0.1～30 μm であり、より好ましくは0.5～10 μm であり、特に好ましくは1.5～5 μm である。また、他の一実施形態において、（D）成分の平均粒径は、好ましくは0.1 μm 以上0.6 μm 未満または1.4 μm を超え30 μm 以下であり、より好ましくは1.4 μm を超え20 μm 以下であり、さらにより好ましくは1.5～10 μm であり、特に好ましくは1.5～4 μm である。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。

[0067] （D）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。

[0068] （D）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して50～500質量部であると好ましく、100～400質量部であるとより好ましく、130～300質量部であるとさらに好ましく、150～200質量部であると特に好ましく、150～180質量部であると最も好ましい。また、他の実施形態において、（D）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して135～200質量部であると特に好ましく、140～180質量部であると最も好ましい。上記（D）成分の含有量が50質量部以上であると導通性

がより向上し、500質量部以下であると作業性に優れた導電性ペーストを得ることができる。なお、(D)成分として二種以上の金属粉が用いられる場合、(D)成分の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0069] (C)成分と(D)成分との質量比率((C)成分の質量:(D)成分の質量)としては、導通性に優れた硬化物を与える導電性ペーストを得ることができるという点から、5:95~80:20であることが好ましく、10:90~60:40であることがより好ましく、15:85~50:50であることがさらに好ましく、20:80~45:55であることが特に好ましく、30:70~40:60であることが最も好ましい。

[0070] (C)成分と(D)成分との合計含有量は、導電性ペースト全体に対して(導電性ペーストの総質量を100質量%として)40~90質量%であると好ましく、50~80質量%であるとさらに好ましく、55~75質量%であると特に好ましい。上記(C)成分と(D)成分との合計含有量が40質量%以上であると、硬化物の導通性がより向上し、90質量%以下であると、作業性に優れた導電性ペーストを得ることができる。

[0071] (D)成分の含有量は、(A)~(C)成分の合計を100質量部としたとき、これ((A)~(C)成分の合計100質量部)に対して40~300質量部であると好ましく、45~200質量部であるとよりさらに好ましく、50~150質量部であるとさらに好ましく、60~100質量部であると特に好ましく、70~90質量部であると最も好ましい。(A)~(C)成分の合計100質量部に対する(D)成分の含有量が40質量部以上であると硬化物の導通性がより向上し、300質量部以下であると作業性に優れた導電性ペーストを得ることができる。

[0072] <有機溶剤>

本発明に係る導電性ペーストは、有機溶剤を実質的に含まないことが好ましく、含まないこと(含有量:0質量%)がより好ましい。ここで、「有機溶剤を実質的に含まない」とは、有機溶剤の添加量(配合量)が導電性ペーストの総質量に対して0.1質量%未満であることを表す。導電性ペースト

が溶剤を含む場合、有機溶剤が（B）成分を溶解することによる保存安定性の低化や、有機溶剤の分離が起こり、これらが物性に対して影響を与える可能性がある。有機溶剤を含む場合、当該有機溶剤の含有量は、導電性ペースト全体に対して（導電性ペーストの総質量を100質量%として）1質量%以下が好ましく、より好ましくは0.5質量%以下であり、最も好ましくは0.1質量%以下である（下限：0質量%）。上記有機溶剤の含有量が1質量%以下であれば保存安定性の悪化や分離を効果的に抑制することができる。

[0073] 有機溶剤としては、例えば、トルエンおよ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炭化水素系有機溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、およびエチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素系有機溶剤；アセトンおよびメチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤；メタノールおよびエタノール等のアルコール系有機溶剤；酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤；ならびに、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、およびプロピレングリコールター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。一実施形態において、本発明に係る導電性ペーストは、上記に挙げられた有機溶剤を実質的に含まないことが好ましく、含まないこと（含有量：0質量%）がより好ましい。

[0074] <任意成分>

本発明に係る導電性ペーストには、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の各成分に加えて、任意成分として必要に応じて各種添加剤を加えることができる。かような添加剤としては、例えば、シランカップリング剤、可塑剤、充填剤（（C）、（D）成分を除く）、保存安定剤、粘着付与剤、金属錯体（好ましくは有機金属錯体）、樹脂（（A）成分を除く）、有機または無機顔料、防錆剤、消泡剤、分散剤、界面活性剤、粘弾性調整剤、増粘剤を挙げることができる。なかでも、任意成分としては、シランカップリング剤、充填剤、保存安定剤、金属錯体（好ましくは有機金属錯体）および樹脂が

らなる群より選択される少なくとも一種を含むと好ましく、充填剤、保存安定剤、金属錯体（好ましくは有機金属錯体）および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を含むとより好ましく、充填剤、保存安定剤、金属錯体（好ましくは有機金属錯体）および樹脂からなる群より選択される少なくとも二種を含むとさらに好ましく、充填剤、保存安定剤および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を含むとさらに好ましく、充填剤および保存安定剤を含むと特に好ましく、充填剤、保存安定剤および樹脂を含むと最も好ましい。

[0075] （シランカップリング剤）

本発明に係る導電性ペーストは、シランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、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メチルジエトキシシラン等のグリシジル基含有シランカップリング剤；ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリル基含有シランカップリング剤；N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、およびこれらのオリゴマー等が挙げられるが、密着性に優れるという点でグリシジル基含有シランカップリング剤が好ましい。なお、グリシジル基含有シランカップリング剤（すなわち、エポキシ基およびケイ素原子を含む化合物）は本発明の（A）成分に含まれず、シランカップリング剤（すなわち、任意成分の一つ）として扱う。これらは単独で用いられてもよく、または二種以上が併用されてもよい。

[0076] シランカップリング剤の市販品としては、特に限定されないが、例えばK

BM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-403、KBE-403、KBM-502、KBE-502、KBM-503、KBE-503、KBM-5103、KBM-1403、KBM-602、KBM-603、KBM-903、KBE-903（信越化学工業株式会社製）、Z-6610、Z-6044、Z-6825、Z-6033、Z-6062（東レ・ダウコーニング株式会社製）などが挙げられる。

[0077] （充填剤）

本発明に係る導電性ペーストは、（C）成分、（D）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、硬化物の導通性の低下を効果的に抑制できる観点から、充填剤を用いる場合、当該充填剤としてはゴム粒子が好ましい。すなわち、本発明に係る導電性ペーストは、上記（A）～（C）成分および必要に応じて添加される（D）成分に加え、さらに、ゴム粒子を含むと好ましい。

[0078] 本明細書において、「ゴム粒子」とは、ゴム弾性を示す層を含む粒子をいう。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、ゴム弾性を示す層を少なくとも1層有する、多層構造の粒子であるコアシェル粒子であっても良い。理由は不明であるが、樹脂抵抗（体積抵抗率とも称する）に優れるという観点から、充填剤としてのゴム粒子は、コアシェル粒子であると好ましい。また、事前にエポキシ樹脂（（A）成分としてのエポキシ樹脂）内に分散されたゴム粒子を使用しても良い。ここで、ゴム粒子をエポキシ樹脂内に分散させる方法としては、上記＜（A）成分＞の項における説明と同様である。充填剤としてのゴム粒子を構成する重合体としては、例えば、ブタジエンゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、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、または二種以上が併用されてもよい。充填剤としてのゴム粒子は、上記で挙げた重合体からなる群より選択され

る少なくとも一種の重合体を含むゴム粒子であることが好ましい。一例として、充填剤としてのゴム粒子は、アクリルゴムを含むゴム粒子を含むことが好ましく、アクリルゴムを含むゴム粒子であることがより好ましい。アクリルゴムを含むゴム粒子は、特に限定されない。アクリルゴムを含むゴム粒子としては、例えば、コアシェル構造を有し、かつ、アクリルゴムを含むゴム粒子等が挙げられる。なお、本明細書において、「アクリルゴム」とは、アクリル酸エステル（アクリレート）および／またはメタクリル酸エステル（メタクリレート）に由来する構成単位を有する（共）重合体を意図し、好ましくは、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの（共）重合体である。

[0079] コアシェル粒子とは、粒子のコア（核）の部分とシェル（壁）の部分と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コアシェル粒子（粉末粒子）の製造方法としては、以下の通りである：まず、コア部分を形成する重合性モノマーを重合する。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、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-ブトキシエチル（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、シアン化ビニリデンなどのシアン化ビニル化合物；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などが挙げられる。さらに、重合性モノマーの例として、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る。重合性モノマーは一種または異なる二種以上を選択し使用できる。次に、上記に例示される重合性モノマーを用いて得られた重合体粒子をコアとし、さらに、コアの組成とは異なるよう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、上述のコアを得るための重合性モノマーと同様のものが挙げられ、これら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（（メタ）アクリロイルオキシ基に結合するアルキル基）の炭素数が1～4の（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0080] コアシェル粒子は、例えば上述の方法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（ダウ・ケミカル日本株式会社製）、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（登録商標、以下同じ）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、およびスタフィロイド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（登録商標）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、または二種以上が併用されてもよい。少量

添加で効果が得られやすいという観点から、充填剤としてのゴム粒子は、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体およびポリメタクリル酸エステル系重合体からなる群より選択される少なくとも一種を含む（メタ）アクリル系コアシェル粒子を含むと好ましく、ポリメタクリル酸エステル系重合体を含む（メタ）アクリル系コアシェル粒子を含むとより好ましく、ポリメタクリル酸エステル系重合体を含む（メタ）アクリル系コアシェル粒子であると特に好ましい。

[0081] ゴム粒子の平均粒径は $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ が特に好ましい。 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることで、導電性ペーストの粘度の上昇を抑えることができ、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることで導通性に優れた硬化物を与える導電性ペーストを得ることができる。ここで、ゴム粒子の平均粒径は、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。

[0082] ゴム粒子の含有量は、（A）成分100質量部に対して $0.01 \sim 20$ 質量部が好ましく、 $0.05 \sim 10$ 質量部がさらに好ましく、 $0.08 \sim 3$ 質量部が特に好ましい。上記ゴム粒子の含有量が 0.01 質量部以上あると、硬化物の導通性がより向上し、 20 質量部以下であると作業性に優れる導電性ペーストを得ることができる。なお、二種以上のゴム粒子が用いられる場合、ゴム粒子の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0083] （保存安定剤）

本発明に係る導電性ペーストは、保存安定剤を含有してもよい。保存安定剤としては、導電性ペーストの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、ホウ酸エステル化合物、燐酸、アルキルリン酸エステル、p-トールエンスルホン酸、p-トールエンスルホン酸メチル等を配合してもよい。ホウ酸エステル化合物としては例えば、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリ-n-プロピル、ホウ酸トリイソプロピル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリ-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シ

、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-ジオン等が挙げられる。また、ホウ酸エステル化合物の市販品としては、例えば、「キュアダクトレ-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、保存安定剤は、燐酸、ホウ酸エステル化合物（一例として、ホウ酸トリブチル、トリメトキシボロキシン）およびp-tert-ブチルフェノール酸メチルからなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、ホウ酸エステル化合物を含むことがより好ましい。なお、保存安定剤は、エポキシ樹脂やフェノール樹脂中に分散されたものを用いてもよい。このように、エポキシ樹脂中に分散された保存安定剤を用いる場合、当該エポキシ樹脂は、（A）成分に含まれるものとする。

[0084] 保存安定剤の含有量は、（A）成分100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、0.03～5質量部がさらに好ましく、0.05～1質量部が特に好ましい。上記保存安定剤の含有量が0.01質量部以上であると、保存安定剤の効果が十分に得られ、10質量部以下であると作業性に優れた導電性ペーストを得ることができる。なお、二種以上の保存安定剤が用いられる場合、保存安定剤の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0085] （金属錯体）

本発明に係る導電性ペーストは、金属錯体を含有してもよい。金属錯体としては、有機金属錯体が好ましい。明確な理由は分かっていないが、本発明に係る導電性ペーストが有機金属錯体を含むことにより、最表面にニッケルを含む被着体に対する接続抵抗値が低下する。有機金属錯体に含まれる金属（中心金属）としては、二価または三価の金属であると好ましく、かような金属として具体的には、亜鉛、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、スズ、銅などが挙げられる。上記二価または三価の金属を有する有機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であっても、接続抵抗を

より低くすると共に、保存安定性および取扱性により優れた導電性ペーストを得ることができる。

[0086] また、有機金属錯体の配位子は、特に制限されないが、アルコキシ基および／またはカルボキシレート基（ $-\text{COO}$ ）および／またはアミノ基を有する有機配位子を含むと好ましい。具体的には、上記有機配位子としては、アセテート、アセチルアセテート（アセチルアセトナート； acac ）、ヘキサノエート、オレエート、ラウレート、フタロシアニナート（フタロシアニン骨格）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記有機配位子を有する有機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であっても、接続抵抗をより低くすると共に、保存安定性および取扱性により優れた導電性ペーストを得ることができる。

[0087] 有機金属錯体の具体例としては、オレイン酸銅（二価）、亜鉛アセチルアセテート（亜鉛アセチルアセトナート）（二価）、アルミニウムアセチルアセテート（アルミニウムアセチルアセトナート）（三価）、コバルトアセチルアセテート（コバルトアセチルアセトナート）（二価）、ニッケルアセテート（二価）、ニッケルアセチルアセテート（ニッケルアセチルアセトナート）（二価）、鉄フタロシアニン（二価）、ジブチルスズジラウレート（二価）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いられてもよく、または二種以上が併用されてもよい。

[0088] 有機金属錯体は、合成品または市販品のいずれを使用してもよい。市販されている有機金属錯体としては、日本化学産業株式会社製のナーセム亜鉛（亜鉛アセチルアセトナート（二価））、ナーセムアルミニウム（アルミニウムアセチルアセトナート（三価））、ナーセム第二コバルト（コバルトアセチルアセトナート（二価））、ナーセムニッケル（ニッケルアセチルアセトナート（二価））等が挙げられる。また共同薬品株式会社製のKS-1260（ジブチルスズジラウレート（二価））等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いられてもよく、または二種以上が併用されてもよい。

[0089] 導電性ペーストが金属錯体（有機金属錯体）を含む場合、金属錯体（有機金属錯体）の含有量は、導電性ペーストの総質量を100質量%として、0.001～5質量%であることが好ましく、0.01～3質量%であることがさらに好ましく、0.03～1質量%であることが特に好ましい。上記金属錯体（有機金属錯体）の含有量が0.001質量%以上であると接続抵抗値がより低減され、上記金属錯体（有機金属錯体）の含有量が5質量%以下であると良好な保存安定性を維持しやすくなる。なお、二種以上の金属錯体（有機金属錯体）が用いられる場合、金属錯体（有機金属錯体）の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0090] （樹脂）

本発明に係る導電性ペーストは、任意成分としての樹脂（ただし、（A）成分を除く）を含有してもよい。かような樹脂としては、例えば、フェノール樹脂（好ましくは、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂）、ユリア（尿素）樹脂、メラミン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられるが、これらに制限されない。樹脂は単独でも複数を混合して使用しても良い。なかでも、硬化性に優れる導電性ペーストを得るという観点から、任意成分として含まれる樹脂は、熱硬化性樹脂が好ましく、フェノール樹脂がより好ましく、ノボラック型フェノール樹脂が特に好ましい。本発明に係る導電性ペーストが任意成分としてフェノール樹脂（好ましくは、ノボラック型フェノール樹脂）を含む場合には、保存安定性が向上する。また、任意成分としての保存安定剤がフェノール樹脂に分散された形態である場合、これに含まれるフェノール樹脂（好ましくは、ノボラック型フェノール樹脂）は、任意成分としての樹脂に含まれるものとする。

。

- [0091] 任意成分としての樹脂の含有量は、(A)成分100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、0.03～5質量部がさらに好ましく、0.05～1質量部が特に好ましい。なお、二種以上の樹脂が用いられる場合、樹脂の含有量は、それらの合計量を意図する。
- [0092] 好ましい一実施形態において、本発明に係る導電性ペーストは、上記(A)～(C)成分、ならびに(D)成分、シランカップリング剤、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂((A)成分を除く、以下同じ)からなる群より選択される少なくとも一種から実質的に構成される。好ましい一実施形態において、本発明に係る導電性ペーストは、上記(A)～(D)成分、ならびにシランカップリング剤、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種から実質的に構成される。好ましい一実施形態において、本発明に係る導電性ペーストは、上記(A)～(D)成分、ならびに充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種から実質的に構成される。好ましい一実施形態において、本発明に係る導電性ペーストは、上記(A)～(D)成分、ならびに充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも二種から実質的に構成される。好ましい一実施形態において、本発明に係る導電性ペーストは、上記(A)～(D)成分、ならびに充填剤、保存安定剤および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種から実質的に構成される。好ましい一実施形態において、本発明に係る導電性ペーストは、上記(A)～(D)成分、充填剤および保存安定剤から実質的に構成される。好ましい一実施形態において、本発明に係る導電性ペーストは、上記(A)～(D)成分、充填剤、保存安定剤および樹脂から実質的に構成される。
- [0093] 上記形態において、「導電性ペーストが、Xから実質的に構成される」とは、Xの合計含有量が、導電性ペーストの総質量を100質量%として(導電性ペーストに対して)、99質量%を超える(上限:100質量%)ことを意味する。好ましくは、導電性ペーストは、Xから構成される(上記合計

含有量＝１００質量％）。例えば、「本発明に係る導電性ペーストは、上記（Ａ）～（Ｃ）成分、ならびに（Ｄ）成分、シランカップリング剤、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種から実質的に構成される」とは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、シランカップリング剤、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂の合計含有量（合計添加量）が、導電性ペーストの総質量を１００質量％として（導電性ペーストに対して）、９９質量％を超える（上限：１００質量％）ことを意味し、導電性ペーストが、（Ａ）～（Ｃ）成分と、（Ｄ）成分、シランカップリング剤、充填剤、保存安定剤および金属錯体からなる群より選択される少なくとも一種とから構成される（上記合計含有量＝１００質量％）ことが好ましい。また、「本発明に係る導電性ペーストは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、ならびにシランカップリング剤、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種から実質的に構成される」とは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、シランカップリング剤、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂の合計含有量（合計添加量）が、導電性ペーストの総質量を１００質量％として（導電性ペーストに対して）、９９質量％を超える（上限：１００質量％）ことを意味し、導電性ペーストが、（Ａ）～（Ｄ）成分と、シランカップリング剤、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種とから構成される（上記合計含有量＝１００質量％）ことが好ましい。また、「本発明に係る導電性ペーストは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、ならびに充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種から実質的に構成される」とは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂の合計含有量（合計添加量）が、導電性ペーストの総質量を１００質量％として（導電性ペーストに対して）、９９質量％を超える（上限：１００質量％）ことを意味し、導電性ペーストが、（Ａ）～（Ｄ）成分と、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種とから構成される（上記合計含有量＝１００質量％）ことが好ましい。また、「本発

明に係る導電性ペーストは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、ならびに充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも二種から実質的に構成される」とは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂の合計含有量（合計添加量）が、導電性ペーストの総質量を１００質量％として（導電性ペーストに対して）、９９質量％を超える（上限：１００質量％）ことを意味し、導電性ペーストが、（Ａ）～（Ｄ）成分と、充填剤、保存安定剤、金属錯体および樹脂からなる群より選択される少なくとも二種とから構成される（上記合計含有量＝１００質量％）ことが好ましい。また、「本発明に係る導電性ペーストは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、ならびに充填剤、保存安定剤および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種から実質的に構成される」とは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、充填剤、保存安定剤および樹脂の合計含有量（合計添加量）が、導電性ペーストの総質量を１００質量％として（導電性ペーストに対して）、９９質量％を超える（上限：１００質量％）ことを意味し、導電性ペーストが、（Ａ）～（Ｄ）成分と、充填剤、保存安定剤および樹脂からなる群より選択される少なくとも一種とから構成される（上記合計含有量＝１００質量％）ことが好ましい。また、「本発明に係る導電性ペーストは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、充填剤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、充填剤および保存安定剤の合計含有量（合計添加量）が、導電性ペーストの総質量を１００質量％として（導電性ペーストに対して）、９９質量％を超える（上限：１００質量％）ことを意味し、導電性ペーストが、（Ａ）～（Ｄ）成分、充填剤および保存安定剤から構成される（上記合計含有量＝１００質量％）ことが好ましい。また、「本発明に係る導電性ペーストは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、充填剤、保存安定剤および樹脂から実質的に構成される」とは、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、充填剤、保存安定剤および樹脂の合計含有量（合計添加量）が、導電性ペーストの総質量を１００質量％として（導電性ペーストに対して）、９９質量％を超える（上限：１００質量％）ことを意味し、導電性ペーストが、（Ａ）～（Ｄ）成分、充

填剤、保存安定剤および樹脂から構成される（上記合計含有量＝１００質量％）ことが好ましい。

[0094] 〔硬化方法および硬化物〕

本発明に係る導電性ペーストは、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、本発明の他の態様は、上記導電性ペーストを硬化させてなる硬化物（導電性ペーストの硬化物）を提供しうる。

[0095] 硬化物の製造方法（導電性ペーストの硬化方法）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、本発明に係る導電性ペーストを塗布した後、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、本発明に係る導電性ペーストは、液体（液状）であると好ましい。一例として、導電性ペーストの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、０．５～５０Pa・sであると特に好ましく、１～２０Pa・sであると最も好ましい。なお、本明細書において、導電性ペーストの粘度は、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１０s⁻¹にて測定された粘度である。

[0096] 導電性ペーストを塗布する際、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、導電性ペーストを十分に硬化できる条件であれば特に制限されない。一例として、本発明に係る導電性ペースト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、被着体である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、本導電性ペースト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。

[0097] 〔被着体〕

本発明に係る導電性ペーストおよびこれを用いて得られる硬化物は、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。本発明に係る導電性ペーストおよび硬化物は、導通性と接着性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に対して好適に使用することができる。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の（電線、プリント回路（基）板等）が挙げられる。

実施例

[0098] 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、操作・試験は25℃、55%RHの環境下で実施した。なお、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。

[0099] [実施例1～3および比較例1～4]

導電性ペーストを調製するために下記成分を準備した。以下、導電性ペーストを単に「組成物」とも称する。なお、以下に示す各成分の粘度は、コーンプレート型回転粘度計を用いて、25℃、55%RHの環境下において、剪断速度10 s⁻¹にて測定した値を示す。

[0100] (A) 成分：エポキシ樹脂

・エピクロン（登録商標）EXA-835LV（2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂と2官能ビスフェノールF型エポキシ樹脂との混合物 混合質量比率50：50 エポキシ当量：165 g/eq 粘度（25℃）：2000 mPa・s（2 Pa・s） DIC株式会社製）

・CARDURA（登録商標）E10P（ネオデカン酸グリシジルエステル（単官能エポキシ樹脂） エポキシ当量：240 g/eq 粘度（25℃）：7 mPa・s 単官能エポキシ樹脂 MOMENTIVE社製）

(B) 成分：潜在性硬化剤

・フジキュアー（登録商標）FXR-1081（変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤（尿素アダクト型である変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤

） 平均粒径：5 μm 株式会社T&K TOKA製）

（C）成分：平均粒径0.6～1.4 μm である結晶性金属粉

・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）：1.0 μm 平均厚み（T）：60 nm アスペクト比（D50/T）：16.7 比表面積：1.0 m^2/g トクセン工業株式会社製）

（C）'成分：（C）成分以外の結晶性金属粉

・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）：0.4 μm 平均厚み（T）：40 nm アスペクト比（D50/T）：10 比表面積：2.4 m^2/g トクセン工業株式会社製）

・M13（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）：2.0 μm 平均厚み（T）：50 nm アスペクト比（D50/T）：40 比表面積：1.1 m^2/g トクセン工業株式会社製）

・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）：4.5 μm 平均厚み（T）：80 nm アスペクト比（D50/T）：56.3 比表面積：1.0 m^2/g トクセン工業株式会社製）

（D）成分：（C）成分以外の金属粉

・シルベストTC-770（フレーク状銀粒子（非結晶性） ステアリン酸表面処理 平均粒径（D50）：3.5 μm 株式会社徳力本店製）

・銀コート粉 汎用タイプ（コア剤：アクリル樹脂（20質量%） 被膜：銀（80質量%） 真球状 平均粒径（D50）：2 μm 三菱マテリアル株式会社）

任意成分

・ゼフィアックF-351G（充填剤 ポリメタクリル酸エステル系コアシェル粒子 平均粒径：0.3 μm アイカ工業株式会社製）

・キュアダクト（登録商標）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）。

[0101] 実施例１～３および比較例１～４に係る組成物の製造方法は次の通りである。（Ａ）成分、（Ｃ）成分（または（Ｃ）’成分）、（Ｄ）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、（Ｂ）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、導電性ペーストを得た。得られた導電性ペーストは、いずれも２５℃で液状であった。詳細な調製量（各成分の添加量）は表１に従い、数値の単位は全て質量部である。なお、各成分について、空欄は、その成分を添加しなかったこと（添加量：０質量部）を意味する。

[0102] <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、当該マスキングテープ上にスキージを用いて組成物を塗布した。スキージを用いて塗布する際、組成物には泡が混入しないように注意した。次に、マスキングテープを剥がして熱風乾燥炉により８０℃×６０分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、隣合う組成物の硬化物（１０ｍｍ間隔で離れた位置に形成された２つの硬化物）にデュアルディスプレイマルチメータの針状電極をそれぞれ触れさせて抵抗値を測定し、得られた抵抗値を「導通性（Ω）」として表１に記載した。このような測定により、硬化物（導電性ペースト）自体の抵抗値（体積抵抗率）と、硬化物（導電性ペースト）と無電解ニッケルメッキ板との間に生じる抵抗値（接続抵抗値）と、ニッケルメッキ板自体の抵抗値（体積抵抗率）とが複合的に測定される。「導通性（Ω）」の値は０．３０Ω以下であることが好

ましく、 $0.20\ \Omega$ 以下であることがより好ましい（下限： $0.01\ \Omega$ ）。

[0103] <接着力測定>

厚さ 1.6 mm ×幅 25 mm ×長さ 100 mm の無電解ニッケルメッキ板上に、幅 5 mm ×厚さ $50\ \mu\text{m}$ になる様にマスキングテープを貼り付け、当該マスキングテープを貼り付けたニッケルメッキ板上にスキージを用いて組成物を塗布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。 $2\ \phi\times 1\text{ mm}$ のセラミック製チップを、塗膜から 1 cm 上から塗膜上に垂直に落下させてテストピースを作製した（ $n=5$ ）。当該テストピースを熱風乾燥炉により $80^\circ\text{C}\times 60$ 分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 $50\text{ mm}/\text{分}$ 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、「接着強度（MPa）」を計算し、下記の評価基準から判断を行った。被着体が脱落しないためには、 20 MPa 以上であることが好ましく、 25 MPa 以上であることがより好ましい（上限： 50 MPa ）。

[0104]

[表1]

[表1]	原料		実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
			1	2	3	1	2	3	4
(A)成分	エピクロンEXA-835LV		80	80	80	80	80	80	80
	CARDURA E10P		20	20	20	20	20	20	20
	キュアダクトL-07N (ビスフェノールA型エポキシ樹脂)		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	フジキュア-FXR-1081		20	20	20	20	20	20	20
	LM1(D50:1.0μm)		40	60	80				
(B)成分	N300(D50:0.4μm)						40		
	M13(D50:2.0μm)							40	
	M27(D50:4.5μm)								40
(D)成分	シルベストTC-770 (D50:3.5μm)		120	100	80	160	120	120	120
	銀コート粉 汎用タイプ (D50:2μm)		70	70	70	70	70	70	70
任意成分	ゼファイアックF-351G		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	キュアダクトL-07N (ホウ酸エステル化合物)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	キュアダクトL-07N (フェノールノボラック樹脂)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	導通性(Ω)		0.25	0.15	0.15	2.5	0.45	0.35	0.40
接着力(MPa)			22	25	26	18	23	22	20

[0105] 実施例 1 ～ 3 はそれぞれ (A) ～ (C) 成分を含む組成物であるが、いずれも導通性と接着力に優れることが確認された。一方で比較例 1 は (C) 成分を含まない組成物であるが、導通性および接着力に劣っている結果であった。比較例 2 ～ 4 は (C) 成分の代わりに特性の異なる (C)' 成分を含む組成物であるが、接着力は優れているものの、導通性に劣る結果となった。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明の導電性ペーストおよびその硬化物は、導通性および接着力に優れるため、近年の小型化された電気・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。これらの特性から、本発明は様々な電気・電子部品などの組み立てに使用することができ、広い用途に展開される可能性がある。

[0107] 本出願は、2022年4月15日に出願された日本特許出願番号第2022-067363号に基づいており、その開示内容は参照され、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）～（Ｃ）成分を含む、導電性ペースト。
- （Ａ）成分：エポキシ樹脂
- （Ｂ）成分：潜在性硬化剤
- （Ｃ）成分：平均粒径 $0.6 \sim 1.4 \mu\text{m}$ であるプレート状の結晶性金属粉
- [請求項2] 前記（Ａ）成分 100 質量部に対し、前記（Ｃ）成分を $20 \sim 300$ 質量部を含有する、請求項１に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記（Ｃ）成分の比表面積が $0.1 \sim 1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項１または２に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] さらに（Ｄ）成分として、前記（Ｃ）成分以外の金属粉を含む、請求項１または２に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記（Ａ）成分 100 質量部に対し、前記（Ｄ）成分を $50 \sim 500$ 質量部含有する、請求項４に記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 前記（Ａ）成分が、単官能エポキシ樹脂を含む、請求項１または２に記載の導電性ペースト。
- [請求項7] さらにゴム粒子を含む、請求項１または２に記載の導電性ペースト。
- [請求項8] 請求項１または２に記載の導電性ペーストを硬化させてなる硬化物。