

明 細 書

発明の名称：導電性樹脂接着剤およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、短時間での硬化において接着力と導電性とに優れた硬化物を得ることのできる導電性樹脂接着剤、およびその硬化物に関する。

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、アース取りなどの用途に、導電性樹脂接着剤が使用されてきた。近年の電子部品は小型化や軽量化の観点から、部材としてプラスチックが多く使われている。そのため、過剰な加熱によって部材が変形することから、長時間の加熱が必要な接着剤の使用は困難であった。そこで、硬化時間が短い、速硬化の導電性樹脂接着剤として、特開2015-160861号公報のカチオン重合を用いた導電性樹脂接着剤が知られている。

発明の概要

[0003] しかし、速硬化の導電性樹脂接着剤は、硬化物にムラができやすく、硬化物の接着強度が落ちるという問題、および／または硬化物の導電性が悪くなるという問題があった。そこで、本発明の目的の一つは、短時間での硬化が可能であり、硬化物の接着力と硬化物の導電性とに優れた導電性樹脂接着剤を提供することである。また、本発明の目的の他の一つは、前記導電性樹脂接着剤の硬化物を提供することである。

[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、短時間での硬化が可能であり、硬化物の接着強度と硬化物の導電性とに優れた導電性樹脂接着剤に関する手法を発見し、本発明を完成するに至った。

[0005] 本発明の要旨を次に説明する。上記目的の少なくとも1つを達成しうる、本発明の一態様は、

[1] 下記の(A)～(D)成分を含む、導電性樹脂接着剤、
(A)成分：グリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂、

(B) 成分：環状構造を有する多官能ビニルエーテル（ただし、グリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂を除く）、

(C) 成分：導電性粒子、

(D) 成分：熱カチオン重合開始剤、

に関する。

[0006] また、本発明は、好ましい実施形態の非限定的な例として、下記の[2]

～[10]の実施形態を包含する：

[2] 前記(A)成分がビスフェノール型エポキシ樹脂を含む、[1]に記載の導電性樹脂接着剤；

[3] 前記(A)成分が水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を含む、[1]または[2]に記載の導電性樹脂接着剤；

[4] 前記(B)成分が脂環構造を有する多官能ビニルエーテルである、[1]～[3]のいずれかに記載の導電性樹脂接着剤；

[5] 前記(C)成分が結晶性導電性粒子を含む、[1]～[4]のいずれかに記載の導電性樹脂接着剤；

[6] 前記(D)成分のカチオン種が第4級アンモニウムカチオンである、[1]～[5]のいずれかに記載の導電性樹脂接着剤；

[7] 前記(B)成分が、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルである、[1]～[6]のいずれかに記載の導電性樹脂接着剤；

[8] 130℃×3分で硬化させた硬化物（130℃で3分間の加熱によって硬化させた硬化物；130℃で3分間の加熱によって硬化させて得られた硬化物）の導電性が0.3Ω以下である、[1]～[7]のいずれかに記載の導電性樹脂接着剤。

[0007] 上記目的の少なくとも1つを達成しうる、本発明の他の一態様は、

[9] [1]～[8]のいずれかに記載の導電性樹脂接着剤を硬化させた硬化物（[1]～[8]のいずれかに記載の導電性樹脂接着剤を硬化させて得られた硬化物）、

に関する。

[0008] ただし、本発明は上記の〔１〕～〔９〕の態様または実施形態のみに限定されない。

発明を実施するための形態

[0009] 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。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。

[0010] なお、本明細書において、「 $X \sim Y$ 」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。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との両方を意味する。本明細書において、（メタ）アクリレートとの語は、アクリレートとメタクリレートとの両方を意味する。本明細書において、特記しない限り、操作および物性等の測定は、 25°C 、相対湿度 $55\% \text{RH}$ の条件で行う。

[0011] <導電性樹脂接着剤>

本発明の一態様は、下記の（Ａ）～（Ｄ）成分を含む、導電性樹脂接着剤に関する、

（Ａ）成分：グリシジル基を２以上有するエポキシ樹脂、

（Ｂ）成分：環状構造を有する多官能ビニルエーテル（ただし、グリシジル基を２以上有するエポキシ樹脂を除く）、

（Ｃ）成分：導電性粒子、

（Ｄ）成分：熱カチオン重合開始剤。

[0012] 本態様によれば、短時間での硬化が可能であり、硬化物における接着力および導電性に優れた導電性樹脂接着剤が提供されうる。

[0013] 一実施形態に係る導電性樹脂接着剤の状態は特に制限されない。一実施形態に係る導電性樹脂接着剤は、 25°C において、固体でも液体でもよい。被着体への塗布がより容易であり、硬化時の接着強度により優れるという点から、 25°C において液体であることが好ましい。

[0014] 本明細書において、「液体」とは、25℃、55%RHの環境下において、コーンプレート型回転粘度計を用いて剪断速度10 s⁻¹で測定された粘度が10,000 Pa・s以下であることを示す。

[0015] 以下、本態様に係る導電性樹脂接着剤を構成する各成分について説明する。

[0016] [(A)成分]

(A)成分は、グリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂である。本明細書において、グリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂とは、グリシジル基を2以上有する化合物（すなわち、一分子中にグリシジル基を2以上有する化合物）を表す。(A)成分は、グリシジル基を2以上有する化合物（一分子中にグリシジル基を2以上有する化合物）であれば、25℃において、固体でも液体でもよく、その状態は特に限定されない。液体の説明は上記と同様である。(A)成分は、作業性に優れるという点から、25℃において液体であることが好ましい。(A)成分は固体のグリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂および液体のグリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂の組み合わせであってもよい。(A)成分は、市販品および／または合成品を用いてもよい。(A)成分は、1種単独であっても2種以上併用であってもよい。

[0017] (A)成分としてのグリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂において、グリシジル基の数（すなわち、一分子中のグリシジル基の数）は2以上であれば特に制限されない。(A)成分としてのグリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂における、グリシジル基の数は、2以上6以下であることが好ましく、2以上4以下であることがより好ましく、2であることがさらに好ましい。

[0018] (A)成分としては、グリシジル基を2以上有していれば、芳香族エポキシ樹脂、複素環エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等、その種類は特に制限されない。

[0019] (A)成分としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポ

キシ樹脂（例えば、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）、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の芳香族エポキシ樹脂；水添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；グリシジルアミン化合物；などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

[0020] (A) 成分は、芳香族エポキシ樹脂および／または水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことが好ましく、ビスフェノール型エポキシおよび／または水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことがより好ましく、ビスフェノール型エポキシおよび／または水添ビスフェノール型エポキシ樹脂であることがさらに好ましい。すなわち、(A) 成分は、芳香族エポキシ樹脂および水添ビスフェノール型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂を含むことが好ましく、ビスフェノール型エポキシおよび水添ビスフェノール型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂を含むことがより好ましく、ビスフェノール型エポキシおよび水添ビスフェノール型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂であることがさらに好ましい。芳香族エポキシ樹脂、特にビスフェノール型エポキシ樹脂を含む、一実施形態に係る導電性樹脂接着剤によれば、短時間での硬化において、硬化物の導電性により優れる。水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を含む、一実施形態に係る導電性樹脂接着剤によれば、短時間での硬化において、硬化物の接着力により優れる。一実施形態において、(A) 成分は、芳香族エポキシ樹脂を含むことが好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことがより好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂のみからなることがさらに好ましく、2官能ビスフェノール型エポキシ樹脂のみからなることが特に好ましい。一実施形態において、(A) 成分は、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことが好ましく、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂のみからなることがより好ましく、2官能水添ビスフェノール型エポキシ樹脂のみからなることがさらに好ましい。一実施形態において、(A) 成分は、芳香族エポキシ樹脂および水添ビ

スフェノール型エポキシ樹脂を含むことが好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂および水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことがより好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂および水添ビスフェノール型エポキシ樹脂であることがさらに好ましく、2官能ビスフェノール型エポキシ樹脂および2官能水添ビスフェノール型エポキシ樹脂であることが特に好ましい。

[0021] 一実施形態において、(A)成分の総質量に対する芳香族エポキシ樹脂の質量の割合は、特に制限されないが、40質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。2種以上の芳香族エポキシ樹脂を組み合わせる用いる場合は、芳香族エポキシ樹脂の量はこれらの合計量を表す。

[0022] 一実施形態において、(A)成分の総質量に対するビスフェノール型エポキシ樹脂の質量の割合は、特に制限されないが、40質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。2種以上のビスフェノール型エポキシ樹脂を組み合わせる用いる場合は、ビスフェノール型エポキシ樹脂の量はこれらの合計量を表す。

[0023] 一実施形態において、(A)成分の総質量に対する水添ビスフェノール型エポキシ樹脂の質量の割合は、特に制限されないが、40質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。2種以上の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を組み合わせる用いる場合は、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂の量はこれらの合計量を表す。

[0024] 一般的なエポキシ樹脂としては、グリシジル基を有する化合物の他に、脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。本明細書において、脂環式エポキシ樹脂とは、脂環式エポキシ基を有する化合物を表し、脂環式エポキシ基とは、エポキシ環と飽和炭化水素環とが縮合した環状構造を有する官能基を表す。脂環式エポキシ基としては、特に制限されないが、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。本明細書において、脂環式エポキシ基を1

以上有し、グリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂は、(A)成分として扱う。一方、脂環式エポキシ基を有し、グリシジル基を有しないエポキシ樹脂、および脂環式エポキシ基を有し、グリシジル基を1のみ有するエポキシ樹脂は、(A)成分として扱わない。ただし、硬化物の接着力の観点から、(A)成分は、脂環式エポキシ基を有せず、グリシジル基を2以上有する化合物(脂環式エポキシ基を有せず、グリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂)のみで構成されることが好ましい。

[0025] 本明細書において、一般的にシランカップリング剤として使用される化合物は後述する任意成分として扱う。本明細書において、シランカップリング剤とは、ケイ素原子に対して加水分解性基(アルコキシ基、アリアルオキシ基等)が少なくとも1つ結合し、かつケイ素原子に対して加水分解性基以外の有機官能基が少なくとも1つ結合している化合物を指す。本明細書において、グリシジル基含有シランカップリング剤がグリシジル基を2以上有する場合であっても、当該グリシジル基含有シランカップリング剤は(A)成分としては扱わず、シランカップリング剤として扱う。本明細書において、グリシジル基含有シランカップリング剤がグリシジル基を2以上有する場合であっても、当該グリシジル基含有シランカップリング剤はグリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂としては扱わず、シランカップリング剤として扱う。(A)成分としてのグリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂は、ケイ素原子を有しない(分子内にケイ素原子を有しない)ことが好ましい。

[0026] 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、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。

[0027] 短時間での硬化において硬化物の導電性により優れるという点から、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、ビスフェノールF型エポキシ樹脂および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からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂および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からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂、2官能ビスフェノールF型エポキシ樹脂および2官能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からなる群から選択される少なくとも1種であることがさらに好ましく、2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂、2官能ビスフェノールF型エポキシ樹脂および2官能ポリオキシアルキレン変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることが特に好ましい。一実施形態において、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型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、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型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂および2官能ビスフェノールF型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることがさらに好ましく、2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂および2官能ビスフェノールF型エポキシ樹脂のみからなることが特に好ましい。一実施形態において、ビスフェノール型エポキシ樹脂は、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のみからなってもよく、2官能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のみからなってもよく、2官能ポリオキシアルキレン変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂のみからなってもよい。

[0028] 一実施形態において、ビスフェノール型エポキシ樹脂の総質量に対するビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂の合

計質量の割合は、特に制限されないが、40質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂を組み合わせて用いる場合、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の量はこれらの合計量を表す。2種以上のビスフェノールF型エポキシ樹脂を組み合わせて用いる場合、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の量はこれらの合計量を表す。

[0029] ビスフェノール型エポキシ樹脂は、市販品および／または合成品を用いてもよい。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、以下同じ） 828、1001、801、806、807、YX4000（三菱ケミカル株式会社製）；エピクロン（登録商標、以下同じ） 830、850、EXA-830CRP、EXA-830LVP、EXA-850CRP、EXA-835LV（DIC株式会社製）；アデカレジ（登録商標、以下同じ） EP-4100、EP-4000、EP-4000S、EP-4080、EP-4085、EP-4088、EPU-6、EPU-7N、EPR-4023、EPR-1309、EP-4920（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 EX411、314、201、212、252（ナガセケムテックス株式会社製）；D.E.R.-331、332、334、431、542（ダウケミカル社製）；YH-434、YH-434L（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製）；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。

[0030] 本明細書において、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂とは、ビスフェノール型エポキシ樹脂の芳香環を水素添加してなる化合物を表す。水添ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂の芳香環を水素添加してなる化合物であれば、特に制限されない。水添ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添

ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールE型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールS型エポキシ樹脂等などが挙げられる。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。短時間での硬化において、硬化物の接着力により優れるという観点から、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂は、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂および水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂を含むことがより好ましく、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂のみからなることがさらに好ましく、2官能水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂のみからなることが特に好ましい。

[0031] 一実施形態において、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂の総質量に対する水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂の質量の割合は、特に制限されないが、40質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。2種以上の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂を組み合わせる場合、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂の量はこれらの合計量を表す。

[0032] 水添ビスフェノール型エポキシ樹脂は、市販品および／または合成品を用いてもよい。水添ビスフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ST-3000（日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製）；リカレジン（登録商標）HBE-100（新日本理化株式会社製）；エポライト4000（共栄社化学株式会社製）；JER（登録商標）YX8000、YX8034（三菱ケミカル株式会社製）；等が挙げられるが、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂の市販品は、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2種以上併用されてもよい。

[0033] 一実施形態において、（A）成分の総質量に対するビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂の合計質量の割合は、特に制限されないが、40質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。

一実施形態において、（Ａ）成分の総質量に対するビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂および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の合計質量の割合は、特に制限されないが、硬化物の導電性の観点から、好ましくは５０質量％超であり、より好ましくは６０質量％以上であり、さらに好ましくは７０質量％以上であり、さらに好ましくは８０質量％以上であり、さらに好ましくは９０質量％以上であり、特に好ましくは１００質量％である。２種以上のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を組み合わせる場合は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂の量はこれらの合計量を表す。２種以上のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂を組み合わせる場合は、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂の量はこれらの合計量を表す。２種以上の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を組み合わせる場合は、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の量はこれらの合計量を表す。

[0034] 一実施形態において、（Ａ）成分の総質量に対する水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂の質量の割合は、特に制限されないが、硬化物の接着力の観点から、好ましくは４０質量％以上であり、より好ましくは５０質量％以上である。（Ａ）成分の総質量に対する水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂の質量の割合は、硬化物の接着力および硬化物の導電性の観点から、好ましくは６０質量％以上であり、より好ましくは７０質量％以上であり、さらに好ましくは８０質量％以上であり、さらに好ましくは９０質量％以上であり、特に好ましくは１００質量％である。２種以上の水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を組み合わせる場合は、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂の量はこれらの合計量を表す。

[0035] （Ａ）成分のエポキシ当量は、特に制限されないが、好ましくは５０ｇ／eq以上５００ｇ／eq以下であり、より好ましくは１００ｇ／eq以上４００ｇ／eq以下であり、さらに好ましくは１５０ｇ／eq以上３５０ｇ／eq以下である。エポキシ当量は、ＪＩＳ Ｋ ７ ２ ３ ６：２００９に準じて測定できる。

[0036] (A) 成分の 25℃における粘度は、特に制限されないが、例えば、1,000 mPa・s 以上 30,000 mPa・s 以下であってもよく、10,000 mPa・s 以上 30,000 mPa・s 以下であってもよく、1,000 mPa・s 以上 10,000 mPa・s 未満であってもよい。25℃における粘度は、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 で測定した値を表す。

[0037] (A) 成分の含有量は、特に制限されないが、導電性樹脂接着剤の総質量に対して、例えば、5 質量%以上 50 質量%以下、5 質量%以上 30 質量%以下、10 質量%以上 20 質量%以下などが挙げられる。2 種以上の (A) 成分を組み合わせる場合、(A) 成分の量はこれらの合計量を表す。

[0038] [(B) 成分]

(B) 成分は、環状構造を有する多官能ビニルエーテルである。(B) 成分は、環状構造を有し、ビニルエーテル(ビニルエーテル基)を 2 以上有する化合物(一分子内に、環状構造を有し、ビニルエーテル(ビニルエーテル基)を 2 以上有する化合物)であれば、25℃において、固体でも液体でもよく、その状態は特に限定されない。液体の説明は上記と同様である。(B) 成分は、作業性に優れるという点から、25℃において液体であることが好ましい。ビニルエーテルを 2 以上有することで、短時間での硬化において、導電性に優れた硬化物を得ることができる。(B) 成分は、1 種単独であっても 2 種以上併用であってもよい。

[0039] 本明細書において、(B) 成分である環状構造を有する多官能ビニルエーテルは、グリシジル基を 2 以上有するエポキシ樹脂を除く。本明細書において、(A) 成分であるグリシジル基を 2 以上有するエポキシ樹脂の化合物の範囲内にも含まれ、(B) 成分である環状構造を有する多官能ビニルエーテルの化合物の範囲内にも含まれる化合物は、(A) 成分として扱う。すなわち、本明細書において、グリシジル基を 2 以上有し、環状構造を有する多官能ビニルエーテルは、(A) 成分として扱う。(B) 成分としての環状構造を有する多官能ビニルエーテルは、グリシジル基を有しないことが好ましい。

。

[0040] 本明細書において、一般的にシランカップリング剤として使用される化合物は後述する任意成分として扱う。すなわち、本明細書において、ビニル基含有シランカップリング剤が環状構造を有し、ビニルエーテル基を2以上有する場合であっても、当該ビニル基含有シランカップリング剤は（B）成分としては扱わず、シランカップリング剤として扱う。（B）成分としての環状構造を有する多官能ビニルエーテルは、ケイ素を有しないことが好ましい。

[0041] （B）成分としての環状構造を有する多官能ビニルエーテルにおいて、ビニルエーテルの数（一分子中のビニルエーテル基の数）は2以上であれば特に制限されない。（B）成分としての環状構造を有する多官能ビニルエーテルにおけるビニルエーテルの数は、2以上6以下であることが好ましく、2以上4以下であることがより好ましく、2であることがさらに好ましい。

[0042] （B）成分の環状構造としては、脂環構造、芳香環構造、複素環構造などが挙げられる。環状構造としては、短時間での硬化における、硬化物の接着力および硬化物の導電性の観点から、脂環構造または芳香環構造であることが好ましく、脂環構造がより好ましい。脂環とは芳香環以外の飽和または不飽和の炭素環を示す。脂環構造はシクロアルカン環であることが好ましく、炭素数が3～8であるシクロアルカン環であることがより好ましく、シクロヘキサン環であることがさらに好ましい。（B）成分は、（A）成分との相溶性の関係からも、25℃において液状（液体）であることが好ましい。

[0043] 一実施形態において、（B）成分は、脂環構造、芳香環構造および複素環構造からなる群から選択される少なくとも1種の構造を有する多官能ビニルエーテルであることが好ましく、脂環構造および芳香環構造からなる群から選択される少なくとも1種の構造を有する多官能ビニルエーテルであることがより好ましく、脂環構造を有する多官能ビニルエーテルであることがさらに好ましく、環状構造として脂環構造のみを有する多官能ビニルエーテルであることがさらに好ましく、環状構造としてシクロアルカン環のみを有する

多官能ビニルエーテルであることがさらに好ましく、環状構造として炭素数が3～8であるシクロアルカン環のみを有する多官能ビニルエーテルであることがさらに好ましく、環状構造としてシクロヘキサン環のみを有する多官能ビニルエーテルであることが特に好ましい。

[0044] 硬化物の導電性の観点から、一実施形態に係る導電性樹脂接着剤は、単官能ビニルエーテルを含まないことが好ましい。

[0045] (B)成分の具体例としては、特に限定されないが、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ビスフェノール型ジビニルエーテルなどが挙げられる。ビスフェノール型ジビニルエーテルは、特に制限されないが、例えば、ビスフェノールA型ジビニルエーテル、ビスフェノールF型ジビニルエーテルなどが挙げられる。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。(B)成分は、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルおよびビスフェノール型ジビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ビスフェノールA型ジビニルエーテルおよびビスフェノールF型ジビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むことがさらに好ましく、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルを含むことがさらに好ましく、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルであることが特に好ましい。

[0046] (B)成分は市販品および／または合成品を用いてもよい。(B)成分の市販品としては、特に制限されないが、例えば、CHDVE（日本カーバイド工業株式会社製）などが挙げられる。

[0047] (B)成分の含有量は、特に制限されないが、(A)成分100質量部に対して、10～150質量部が好ましく、15～100質量部がより好ましく、20～60質量部がさらに好ましい。(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して10質量部以上であることで、短時間での硬化における硬化性と硬化物の導電性により優れた、導電性樹脂接着剤を得ることができる。(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して150

質量部以下であることで、短時間での硬化における硬化物の接着力により優れた、導電性樹脂接着剤を得ることができる。2種以上の（A）成分を組み合わせる場合、（A）成分の量はこれらの合計量を表す。2種以上の（B）成分を組み合わせる場合、（B）成分の量はこれらの合計量を表す。

[0048] 〔（C）成分〕

（C）成分は、導電性粒子である。（C）成分は、導電性を発現するものであれば、粒子の材質および粒子の形状は特に限定されない。（C）成分は、合成品および／または市販品を用いてもよい。（C）成分は、1種単独であっても2種以上併用であってもよい。

[0049] （C）成分としては、特に制限されないが、例えば、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫、ビスマス等から選ばれる1種の金属から構成される金属粒子、これらの金属を複数種組み合わせてなる合金粒子、またはこれらの金属の1種以上を被覆層として粒子の表面を被覆してなる粒子などが挙げられる。（C）成分は、例えば、これらの粒子より適宜選択することができる。これらの粒子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。硬化物の導電性および／またはコストなどの点から、（C）成分としては、銀粒子または銀を被覆層として表面（すなわち、被覆対象の粒子の表面）を被覆してなる粒子が好ましく、銀粒子が特に好ましい。（C）成分は、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫およびビスマス金属からなる群から選択される1種の金属から構成される金属粒子、これらの金属を複数種組み合わせてなる合金粒子、ならびにこれらの金属の1種以上を被覆層として被覆対象の粒子の表面を被覆してなる粒子からなる群から選択される少なくとも1種の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、錫およびビスマス金属からなる群から選択される1種の金属から構成される金属粒子、ならびにこれらの金属の1種以上を被覆層として被覆対象の粒子の表面を被覆してなる粒子からなる群から選択される少なくとも1種の粒子を含むことがより好ましく、銀粒子および銀を被覆層と

して被覆対象の粒子の表面を被覆してなる粒子からなる群から選択される少なくとも1種の粒子を含むことがさらに好ましく、銀粒子および銀を被覆層として被覆対象の粒子の表面を被覆してなる粒子からなる群から選択される少なくとも1種の粒子であることがさらに好ましく、銀粒子であることが特に好ましい。

[0050] (C)成分の形状としては、特に制限されないが、例えば、球状、不定形、フレーク状、フィラメント状（針状）および樹枝状などが挙げられる。フレーク状の形状としては、後述するようなプレート状（板状）の形状であることが好ましい。これらの形状の粒子は、単独で、または2以上を混合して、使用してもよい。一実施形態において、(C)成分は、球状粒子、不定形粒子、フレーク状粒子（例えば、プレート状粒子など）、フィラメント状粒子および樹枝状粒子からなる群から選択される少なくとも1種の形状の粒子を含むことが好ましく、フレーク状粒子を含むことがより好ましく、プレート状粒子を含むことがさらに好ましく、プレート状粒子であることが特に好ましい。

[0051] (C)成分は、表面処理されていてもよい。例えば、(C)成分は、滑剤で表面処理されていてもよい。よって、(C)成分としての導電性粒子は、滑剤で表面処理された導電性粒子であってもよい。滑剤としては、特に制限されないが、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。飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸としては、特に制限されないが、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、マロン酸、ヘキサノ酸等が挙げられる。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。しかしながら、短時間での硬化において硬化物の接着力および／または硬化物の導電性により優れるという点で、(C)成分としては、未処理のもの（すなわち、滑剤で表面処理されていない導電性粒子）が好ましい。一実施形態において、(C)成分は、滑剤で表面処理されていない

導電性粒子を含むことが好ましく、滑剤で表面処理されていない導電性粒子であることがより好ましい。一実施形態において、(C)成分は、表面処理されていない導電性粒子を含むことが好ましく、表面処理されていない導電性粒子であることがより好ましい。一実施形態において、(C)成分は、表面処理されていない銀粒子を含むことが好ましく、表面処理されていない銀粒子であることがより好ましい。(C)成分としては、例えば、滑剤で表面処理された粒子、滑剤で表面処理されていない粒子または表面処理されていない粒子が単独で用いられてもよく、例えば、滑剤で表面処理された粒子、滑剤で表面処理されていない粒子および表面処理されていない粒子からなる群から選択される2種以上の粒子が併用されてもよい。

[0052] (C)成分は、結晶性導電性粒子を含むことが好ましく、結晶性導電性粒子であることがより好ましい。結晶性導電性粒子の製造方法は、特に制限されない。結晶性導電性粒子は公知の製造方法で製造されてもよく、結晶性導電性粒子の製造方法としては、例えば、特開2014-196527号公報(米国特許出願公開第2016/001362号明細書に対応)に示されるような、一般的に還元法と呼ばれる、1つの結晶を成長させることで導電性粒子を製造する製造方法などが挙げられる。結晶性導電性粒子の形状としては、特に限定されないが、前述の導電性粒子の形状で説明した通り、球状、不定形、フレーク状、フィラメント状(針状)および樹枝状などが挙げられる。

[0053] 本明細書において、フレーク状の形状は、扁平状の形状を表し、鱗片状の形状、および以下で説明するようなプレート状(板状)の形状などの形状を包含するものとして扱う。本明細書において、フレーク全体(フレーク状の形状の全体)の厚みが略同一な多角形板状の形状であり、表面がおおよそ平滑な形状を、プレート状(板状)とも称する。結晶性導電性粒子は、フレーク全体(フレーク状の形状の全体)の厚みが略同一な多角形板状の形状を有し、表面がおおよそ平滑な粒子であることが好ましい。すなわち、結晶性導電性粒子は、プレート状(板状)粒子であることが好ましい。多角形板状の

形状の例としては、特に制限されないが、例えば、三角形板状の形状、四角形板状の形状、五角形板状の形状、六角形板状の形状などが挙げられる。

- [0054] 一実施形態において、結晶性導電性粒子は、フレーク状の結晶性導電性粒子を含むことが好ましく、プレート状の結晶性導電性粒子を含むことがより好ましく、プレート状の結晶性導電性粒子であることがさらに好ましい。結晶性導電性粒子としては、短時間での硬化において、硬化物の導電性により優れる点から、結晶性銀粒子であることが好ましい。一実施形態において、(C)成分は、結晶性銀粒子を含むことが好ましく、結晶性銀粒子であることがより好ましく、フレーク状の結晶性銀粒子であることがさらに好ましく、プレート状の結晶性銀粒子であることがさらに好ましく、表面処理されていない、プレート状の結晶性銀粒子であることが特に好ましい。(C)成分としての導電性粒子が結晶性粒子であることは、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)による形状の観察などから判断できる。

- [0055] 結晶性導電性粒子は市販品および／または合成品を使用してもよい。結晶性導電性粒子の市販品としては、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。

- [0056] (C)成分としては、結晶性導電性粒子と結晶性ではない導電性粒子とを併用してもよい。結晶性導電性粒子と結晶性ではない導電性粒子とを併用する場合、結晶性導電性粒子と結晶性ではない導電性粒子との重量比率(質量比率)としては、結晶性導電性粒子：結晶性ではない導電性粒子＝10：90～90：10であることが好ましく、結晶性導電性粒子：結晶性ではない導電性粒子＝10：90～75：25がより好ましく、結晶性導電性粒子：結晶性ではない導電性粒子＝15：85～50：50であることがさらに好ましい。上記範囲であることで、短時間での硬化における硬化物の導電性により優れた、導電性樹脂接着剤を得ることができる。2種以上の結晶性導電性粒子を組み合わせる場合、結晶性導電性粒子の量はこれらの合計量を表す。2種以上の結晶性ではない導電性粒子を組み合わせる場合、

結晶性ではない導電性粒子の量はこれらの合計量を表す。

- [0057] 結晶性ではない導電性粒子の形状としては、特に限定されないが、前述の導電性粒子の形状で説明した通り、球状、不定形、フレーク状（例えば、鱗片状など）、フィラメント状（針状）および樹枝状などが挙げられる。これらの形状の結晶性ではない導電性粒子は、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。導電性により優れるという点から、結晶性ではない導電性粒子は、フレーク状または球状の、結晶性ではない導電性粒子を含むことが好ましい。結晶性ではない導電性粒子の例としては、特に制限されないが、粉碎工程にて得られるフレーク状の導電性粒子、有機粒子または無機粒子の表面が導電性金属で被膜された導電性粒子などが挙げられる。結晶性ではない導電性粒子は、短時間での硬化において、硬化物の導電性により優れる点から、銀粒子または銀を被覆層として被覆対象の粒子の表面を被膜してなる粒子であることが好ましい。

- [0058] (C) 成分の平均粒径は、特に制限されないが、好ましくは0.01～100 μm の範囲であり、より好ましくは0.1～50 μm の範囲であり、さらに好ましくは0.1～30 μm であり、特に好ましくは0.3～10 μm 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(D50)である。(C) 成分として2種以上の導電性粒子を含む場合、上記の平均粒径は、個々の導電性粒子の平均粒径を表す。結晶性導電性粒子の平均粒径は、導電性により優れるという点から、好ましくは0.01～100 μm の範囲であり、より好ましくは0.1～50 μm の範囲であり、さらに好ましくは0.01～30 μm の範囲であり、さらに好ましくは0.1～20 μm の範囲であり、特に好ましくは0.3～10 μm である。ここで、結晶性導電性粒子の平均粒径は、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。(C) 成分として2種以上の結晶性導電性粒子を含む場合、上記の平均粒径は、個々の結晶性導電性粒子の平均粒径を表す。結晶性ではない導電性粒子の平均粒径は、好ましくは0.1～50

μm の範囲であり、より好ましくは $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であり、さらに好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $1 \sim 15 \mu\text{m}$ である。結晶性ではない導電性粒子の平均粒径は、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。(C)成分として2種以上の結晶性ではない導電性粒子を含む場合、上記の平均粒径は、個々の結晶性ではない導電性粒子の平均粒径を表す。

[0059] (C)成分の含有量は、特に制限されないが、(A)成分100質量部に対して、200～1000質量部が好ましく、300～800質量部がより好ましく、350～700質量部がさらに好ましい。(C)成分の含有量が(A)成分100質量部に対して200質量部以上であることで、短時間での硬化における硬化物の導電性により優れた、導電性樹脂接着剤を得ることができる。(C)成分の含有量が(A)成分100質量部に対して1000質量部以下であることで、作業性に優れた導電性樹脂接着剤を得ることができる。2種以上の(A)成分を組み合わせる場合、(A)成分の量はこれらの合計量を表す。2種以上の(C)成分を組み合わせる場合、(C)成分の量はこれらの合計量を表す。

[0060] (C)成分の含有量は、特に制限されないが、導電性樹脂接着剤全体に対して、40～95質量%であることが好ましく、50～90質量%であることがより好ましく、60～85質量%であることがさらに好ましい。上記範囲であることで、作業性に優れ、短時間での硬化における硬化物の導電性により優れた、導電性樹脂接着剤を得ることができる。2種以上の(C)成分を組み合わせる場合、(C)成分の量はこれらの合計量を表す。

[0061] [(D)成分]

(D)成分は、熱カチオン重合開始剤である。熱カチオン重合開始剤とは、加熱によりカチオン種を発生する化合物である。(D)成分は、1種単独であっても2種以上併用であってもよい。

[0062] (D)成分としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサフルオロアンチモネートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤

、ヘキサフルオロフォスフェートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤、三フッ化ホウ素誘導体等が挙げられる。これらの中でも、異種材の接着時に反りが少なく、硬化物の接着力により優れる導電性樹脂接着剤が得られるという観点から、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤、三フッ化ホウ素誘導体が好ましく、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤がより好ましい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。（D）成分は、ヘキサフルオロアンチモネートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤、ヘキサフルオロフォスフェートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤および三フッ化ホウ素誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の熱カチオン重合開始剤を含むことが好ましく、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤および三フッ化ホウ素誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の熱カチオン重合開始剤を含むことがより好ましく、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤を含むことがさらに好ましく、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤であることが特に好ましい。カチオンとしては、特に制限されないが、例えば、4級アンモニウムカチオン、硫黄原子に結合している3つの基のうち少なくとも1つが炭素数1～8のアルキル基であるスルホニウムイオン等が挙げられ、好ましくは4級アンモニウムカチオンである。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。（D）成分としての熱カチオン重合開始剤に含まれるカチオン（本明細書において、（D）成分

のカチオン種とも称する。)は、4級アンモニウムカチオンおよび硫黄原子に結合している3つの基のうち少なくとも1つが炭素数1～8のアルキル基であるスルホニウムイオンからなる群から選択される少なくとも1種のカチオンを含むことが好ましく、4級アンモニウムカチオンを含むことがより好ましく、4級アンモニウムカチオンであることがさらに好ましい。

[0063] テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤の好ましい例としては、異種材の接着時に反りが少なく、短時間での硬化において硬化物の接着力により優れる導電性樹脂接着剤が得られるという観点から、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオンと、4級アンモニウムカチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤が挙げられる。三フッ化ホウ素誘導体としては、特に制限されないが、例えば、三フッ化ホウ素モノメチルアミン、三フッ化ホウ素モノエチルアミン(三フッ化ホウ素モノエチルアミン)、三フッ化ホウ素モノプロピルアミン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。(D)成分は、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオンと、4級アンモニウムカチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤、三フッ化ホウ素モノメチルアミン、三フッ化ホウ素モノエチルアミン(三フッ化ホウ素モノエチルアミン)および三フッ化ホウ素モノプロピルアミンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオンと、4級アンモニウムカチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤を含むことがより好ましく、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオンと、4級アンモニウムカチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤であることがさらに好ましい。

[0064] (D)成分は、市販品および／または合成品を用いてもよい。ヘキサフルオロアンチモネートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤の市販品としては、特に制限されないが、例えば、三新化学工業株式会社製のS I-60L、S I-80L、S I-100L等が挙げられる。

また、ヘキサフルオロフォスフェートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤の市販品としては、特に制限されないが、例えば、三新化学工業株式会社製のS I - 1 1 0 L、S I - 1 8 0 L、S I - B 2 A、S I - B 3 A等が挙げられる。そして、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンと、カチオンとからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤の市販品としては、特に制限されないが、例えば、King Industries社製のK - P U R E（登録商標）C X C - 1 8 2 1等が挙げられる。さらに、三フッ化ホウ素誘導体の市販品としては、特に制限されないが、例えば、ステラケミファ株式会社製の三フッ化ホウ素モノエチルアミン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0065] (D) 成分の含有量は、特に制限されないが、(A) 成分100質量部に対して、1～30質量部が好ましく、5～25質量部がより好ましく、10～20質量部がさらに好ましい。(D) 成分の含有量が(A) 成分100質量部に対して1質量部以上であることで、短時間での硬化性により優れる。

(D) 成分の含有量が(A) 成分100質量部に対して30質量部以下であることで、短時間での硬化における硬化物の導電性により優れた、導電性樹脂接着剤を得ることができる。2種以上の(A) 成分を組み合わせる場合、(A) 成分の量はこれらの合計量を表す。2種以上の(D) 成分を組み合わせる場合、(D) 成分の量はこれらの合計量を表す。

[0066] [任意成分]

本態様に係る導電性樹脂接着剤には、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。すなわち、本態様に係る導電性樹脂接着剤は、上記の各成分に加えて任意成分を含有してもよく、上記の各成分に加えて任意成分を含有しなくてもよい。任意成分としての添加剤としては、特に制限されないが、例えば、単官能反応性希釈剤、シランカップリング剤、可塑剤、充填剤（ただし、導電性粒子を除く）、保存安定剤、粘着付与剤、金属錯体、有機顔料、

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、ラジカル重合性化合物（ただし、環状構造を有する多官能ビニルエーテルおよびシランカップリング剤のいずれも除く）などを挙げることができる。

[0067] （単官能反応性希釈剤）

本態様に係る導電性樹脂接着剤は、単官能反応性希釈剤をさらに含有してもよく、単官能反応性希釈剤をさらに含有しなくてもよい。単官能反応性希釈剤は、グリシジル基を1つ有するエポキシ樹脂である。すなわち、単官能反応性希釈剤は、グリシジル基を1つ有する化合物である。単官能反応性希釈剤は、グリシジル基の数が1つのみである点で、（A）成分とは異なる。

[0068] 本明細書において、グリシジル基を1つ有する化合物であって、（B）成分にも含まれる化合物は（B）成分として扱う。すなわち、本明細書において、グリシジル基を1つ有し、環状構造を有する多官能ビニルエーテルは、（B）成分として扱う。

[0069] 本明細書において、グリシジル基含有シランカップリング剤がグリシジル基を1つ有する場合であっても、当該グリシジル基含有シランカップリング剤は単官能反応性希釈剤としては扱わず、シランカップリング剤として扱う。

[0070] 一実施形態に係る導電性樹脂接着剤が単官能反応性希釈剤を含有することで、作業性に優れた導電性樹脂接着剤を得ることができるものの、アウトガスの発生が生じ易くなることから、一実施形態に係る導電性樹脂接着剤は、単官能反応性希釈剤を実質的に含まないことが好ましく、単官能反応性希釈剤を含まないことがより好ましい。反応性希釈剤の含有量は、特に制限されないが、例えば、導電性樹脂接着剤全体に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは1質量%以下であり、さらに好ましくは0.1質量%以下であり、特に好ましくは0質量%である。本明細書において、導電性樹脂接着剤が反応性希釈剤を実質的に含まないとは、反応性希釈剤の含有量が導電性樹脂接着剤全体に対して0.1質量%以下であることをいう。本明細書において、導電性樹脂接着剤が反応性希釈剤を含まないとは、反応性

希釈剤の含有量が導電性樹脂接着剤全体に対して0質量%であることをいう。2種以上の単官能反応性希釈剤を組み合わせる場合、単官能反応性希釈剤の量はこれらの合計量を表す。

[0071] 単官能反応性希釈剤は、特に限定されないが、例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、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、ステアシ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-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-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等の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のグリシジルエステル；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種以上が併用されてもよい。

[0072] (シランカップリング剤)

本態様に係る導電性樹脂接着剤は、シランカップリング剤をさらに含有してもよく、シランカップリング剤をさらに含有しなくてもよい。シランカップリング剤としては、特に制限されないが、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（アクリロイル基および／またはメタクリロイ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。これらの中でも、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。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。

[0073] 本明細書において、グリシジル基含有シランカップリング剤は、（A）成分および単官能反応性希釈剤としては扱わず、シランカップリング剤として扱う。よって、本明細書において、グリシジル基含有シランカップリング剤がグリシジル基を1つ有する場合であっても、当該グリシジル基含有シランカップリング剤は単官能反応性希釈剤としては扱わず、シランカップリング剤として扱う。また、本明細書において、グリシジル基含有シランカップリング剤がグリシジル基を2以上有する場合であっても、当該グリシジル基含有シランカップリング剤は（A）成分としては扱わず、シランカップリング剤として扱う。本明細書において、グリシジル基含有シランカップリング剤がグリシジル基を2以上有する場合であっても、当該グリシジル基含有シランカップリング剤はグリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂としては扱わず、シランカップリング剤として扱う。

[0074] 本明細書において、ビニル基含有シランカップリング剤は（B）成分としては扱わず、シランカップリング剤として扱う。すなわち、本明細書において、ビニル基含有シランカップリング剤が環状構造を有し、ビニルエーテル基を2以上有する場合であっても、当該ビニル基含有シランカップリング剤は（B）成分としては扱わず、シランカップリング剤として扱う。

[0075] 本明細書において、ラジカル重合性官能基を有するシランカップリング剤は、後述するラジカル重合性化合物としては扱わず、シランカップリング剤

として扱う。

- [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KBM-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）；DOWSIL Z-6610、DOWSIL Z-6044、DOWSIL Z-6825、DOWSIL Z-6033、DOWSIL Z-6062（ダウ・東レ株式会社製）；などが挙げられる。

- [0077] （充填剤）

本態様に係る導電性樹脂接着剤は、充填剤をさらに含有してもよく、充填剤をさらに含有しなくてもよい。本明細書において、充填剤とは、導電性粒子を除いた充填剤（すなわち、導電性粒子以外の充填剤）を表す。充填剤としては、特に制限されないが、例えば、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。充填剤の添加による硬化物の導通性への影響がより少ないという点から、充填剤としては、ゴム粒子が好ましい。

- [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よいし、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よい。理由は不明だが、樹脂抵抗（体積抵抗率とも呼ぶ）に優れるという点で、ゴム粒子としては、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よい。ゴム粒子を構成するゴムとしては、特に制限されないが、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。

[0079] 本明細書において、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粒子である。好ましい粉末粒子の製造方法においては、まず、コア部分を、重合性モノマーを重合させることにより製造する。コア部分の形成に用いられる重合性モノマーの例としては、特に制限されないが、例えば、*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、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。また、コア部分の形成に用いられる重合性モノマーの例としては、例えば、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ヌレート；などが挙げられる。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（シェルの形成に用いられる重合性モノマー）としては、特に制限されないが、例えば、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1種または異なる2種以上を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

例としては、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のアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0080] コアシェル粒子は上述の製造方法により合成してもよいが、市販のものを使用してもよい。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（株式会社クレハ製）；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、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。

[0081] コアシェル粒子としては、少量添加で効果がある点から、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／またはポリメタクリル酸エステル（共）重合体などから構成される、（メタ）アクリル系コアシェル粒子が好ましい。本明細書において、「（共）重合体」とは、共重合体および単独重合体を含む総称を表す。

[0082] 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、エポキシ樹脂内で乳化重合により合成されたゴム粒子などが挙げられる。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。ゴム粒子を分散させるエポキシ樹脂がグリシジル基を2以上有するエ

ポキシ樹脂であれば、当該エポキシ樹脂は、前記（A）成分として扱う。ゴム粒子を分散させるエポキシ樹脂がグリシジル基を1つ有するエポキシ樹脂であれば、当該エポキシ樹脂は、前記単官能反応性希釈剤として扱う。ただし、ゴム粒子を分散させるエポキシ樹脂がシランカップリング剤である場合には、当該エポキシ樹脂は、シランカップリング剤として扱う。

[0083] ゴム分散エポキシ樹脂の市販品としては、特に制限されないが、例えば、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2種以上併用されてもよい。

[0084] ゴム粒子の粒径は、特に制限されないが、0.01～10 μm が好ましく、0.05～5 μm が特に好ましい。ゴム粒子の0.01 μm 以上であることで、粘度の上昇を抑えることができる。ゴム粒子の10 μm 以下であることで、硬化物の導通性に優れた導電性樹脂接着剤を得ることができる。

[0085] ゴム粒子の含有量は、特に制限されないが、（A）成分100質量部に対して0.01～20質量部が好ましく、0.05～10質量部がより好ましい。ゴム粒子の含有量が（A）成分100質量部に対して0.01質量部以上であることで、硬化物の導通性により優れた導電性樹脂接着剤を得ることができる。ゴム粒子の含有量が（A）成分100質量部に対して20質量部以下であることで、作業性に優れた導電性樹脂接着剤を得ることができる。2種以上の（A）成分を組み合わせる場合、（A）成分の量はこれらの合計量を表す。2種以上のゴム粒子を組み合わせる場合、ゴム粒子の量はこれらの合計量を表す。

[0086] （保存安定剤）

本態様に係る導電性樹脂接着剤は、保存安定剤をさらに含有してもよく、保存安定剤をさらに含有しなくてもよい。保存安定剤は、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。保存安定剤としては、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。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ン等が挙げられる。ホウ酸エステル化合物の市販品としては、特に制限されないが、例えば、「キュアダクト（登録商標）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、例えば、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、アルキルリン酸エステルは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よい。保存安定性を考慮すると、保存安定剤は、燐酸、ホウ酸トリブチル、トリメトキシボロキシンおよび／または *p*-トルエンスルホン酸メチルであることが好ましい。

[0087] （ラジカル重合性化合物）

本態様に係る導電性樹脂接着剤は、ラジカル重合性化合物をさらに含有してもよく、ラジカル重合性化合物をさらに含有しなくてもよい。本明細書において、ラジカル重合性化合物は、グリシジル基を有する化合物、環状構造を有する多官能ビニルエーテルおよびシランカップリング剤のいずれも除く。すなわち、本明細書において、ラジカル重合性化合物とは、グリシジル基を有する化合物ではなく、環状構造を有する多官能ビニルエーテルではなく、シランカップリング剤ではない、ラジカル重合性を有する化合物を表す。本明細書において、ラジカル重合性官能基を有するシランカップリング剤は、前述のシランカップリング剤として扱い、ラジカル重合性化合物として扱わない。本明細書において、環状構造を有する多官能ビニルエーテルは、前述の（B）成分として扱い、ラジカル重合性化合物として扱わない。理由は定かではないが、導電性樹脂接着剤がラジカル重合性化合物を含有することで、導電性樹脂接着剤の硬化性および／または硬化物の柔軟性が向上する。ラジカル重合性化合物としては、特に限定されないが、例えば、単官能（メ

タ) アクリルモノマー、多官能(メタ)アクリルモノマー、(メタ)アクリルオリゴマー、環化重合性モノマー等が挙げられる。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。

[0088] [有機溶剤]

本態様に係る導電性樹脂接着剤は、有機溶剤をさらに含有してもよく、有機溶剤をさらに含有しなくてもよい。本明細書において、有機溶剤とは、前記(A)～前記(D)成分および上記で挙げた任意成分以外の成分である、一般的に有機溶剤として使用される化合物を表す。すなわち、本明細書において、前記(A)～前記(D)成分および上記で挙げた任意成分がそれぞれ液状化合物であったとしても、これらの液状化合物は、有機溶剤とは異なる物質として扱う。一実施形態に係る導電性樹脂接着剤は、有機溶剤を実質的に含まないことが好ましく、有機溶剤を含まないことがより好ましい。本明細書において、導電性樹脂接着剤が有機溶剤を実質的に含まないとは、導電性樹脂接着剤全体に対して1質量%以下であることをいう。本明細書において、導電性樹脂接着剤が有機溶剤を含まないとは、導電性樹脂接着剤全体に対して0質量%であることをいう。有機溶剤の含有量は、特に制限されないが、導電性樹脂接着剤全体に対して、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以下であり、さらに好ましくは0.1質量%以下であり、特に好ましくは0質量%である。導電性樹脂接着剤が有機溶剤を含むとき、導電性樹脂接着剤の組成によっては、有機溶剤が前記(D)成分を溶解することによる保存安定性の悪化および／または導電性樹脂接着剤からの有機溶剤の分離が起こり、物性への影響が見られる場合がある。一方、有機溶剤の含有量が導電性樹脂接着剤全体に対して1質量%以下であれば、保存安定性が向上する、および／または導電性樹脂接着剤からの分離がより生じ難くなるとの傾向がある。一実施形態において、有機溶剤の含有量は、導電性樹脂接着剤全体に対して1質量%超であってもよい。2種以上の有機溶剤を組み合わせる場合、有機溶剤の量はこれらの合計量を表す。

[0089] 有機溶剤としては、特に制限されないが、例えば、トルエン、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、エチルシクロヘキサン等の脂環族系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤；メタノール、エタノール等のアルコール系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤；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、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。

[0090] [導電性樹脂接着剤の製造方法]

本態様に係る導電性樹脂接着剤の製造方法は、特に制限されず、前記（A）～前記（D）成分を混合することを含む方法などが挙げられる。一実施形態において、導電性樹脂接着剤の製造方法は、前記（A）～前記（D）成分を混合することを含み、前記単官能反応性希釈剤を添加することを含まず、前記有機溶剤を添加することを含まない方法であることが好ましい。一実施形態において、導電性樹脂接着剤の製造方法は、前記（A）～前記（D）成分を混合することを含み、前記（A）～前記（D）成分以外の成分を添加することを含まない方法であることがより好ましい。必要に応じて、前記（A）～前記（D）成分と、前記任意成分および前記有機溶剤からなる群から選択される少なくとも一方の成分とをさらに混合することを含んでいてもよい。

[0091] 各成分の混合順序、混合方法および混合条件は、それぞれ、特に制限されない。混合順序としては、前記（A）～前記（C）成分を混合することを経て混合物を得た後、得られた混合物と、前記（D）成分とを混合することが好ましい。よって、一実施形態において、導電性樹脂接着剤の製造方法は、前記（A）～前記（C）成分を混合して混合物を得ること、および得られた混合物と、前記（D）成分とを混合することを含む方法であることが好ましい。一実施形態において、導電性樹脂接着剤の製造方法は、前記（A）～前記（C）成分を混合して混合物を得ること、および得られた混合物と、前記（D）成分とを混合することを含み、前記単官能反応性希釈剤を添加するこ

とを含まず、前記有機溶剤を添加することを含まない方法であることが好ましい。一実施形態において、導電性樹脂接着剤の製造方法は、前記（Ａ）～前記（Ｃ）成分を混合して混合物を得ること、および得られた混合物と、前記（Ｄ）成分とを混合することを含み、前記（Ａ）～前記（Ｄ）成分以外の成分を添加することを含まない方法であることがさらに好ましい。

[0092] 〔導電性樹脂接着剤の硬化方法および導電性樹脂接着剤の硬化物〕

本態様に係る導電性樹脂接着剤を硬化することで、硬化物を得ることができる。一実施形態に係る導電性樹脂接着剤は、短時間の加熱（１０分未満）により硬化することができる。導電性樹脂接着剤の硬化条件のうち、加熱温度（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、好ましくは１００～１８０℃の温度であり、より好ましくは１３０～１５０℃の温度である。導電性樹脂接着剤の硬化条件のうち、加熱硬化時間としては、特に限定されないが、例えば、導電性樹脂接着剤を用いる硬化物またはこれを含む製造物の製造方法における、生産効率の観点から、１秒～１０分が好ましく、１秒～５分がより好ましく、３秒～３分がさらに好ましい。また、上記硬化条件による加熱工程の後に、低温（１００℃未満）での追加の加熱工程をさらに設けてもよい。追加の加熱工程を設けることで、接着力および／または導電性により優れる硬化物を得ることができる。追加の加熱工程の温度条件（加熱温度、加熱硬化温度）は、特に制限されないが、好ましくは４５～１００℃未満の温度であり、より好ましくは５０～９５℃の温度である。追加の加熱工程の加熱硬化時間としては、特に限定されないが、４５～１００℃未満の加熱硬化温度の場合には、１０分～３時間が好ましく、３０分～２時間がより好ましい。本態様に係る導電性樹脂接着剤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。よって、本発明の他の一態様は、上記態様に係る導電性樹脂接着剤を硬化させた硬化物（上記態様に係る導電性樹脂接着剤を硬化させて得られた硬化物）に関するとも言える。当該態様に係る硬化物を形成するための、上記態様に係る導電性樹脂接着剤の詳細は、上記で説明した通りであ

る。

[0093] 一実施形態において、導電性樹脂接着剤を 130°C で3分間の加熱によって硬化させた硬化物（導電性樹脂接着剤を $130^{\circ}\text{C}\times 3$ 分で硬化させた硬化物）の導電性については、抵抗値が小さいほど好ましい。一実施形態において、導電性樹脂接着剤を $130^{\circ}\text{C}\times 3$ 分で硬化させた硬化物の導電性（抵抗値）は、好ましくは $1.0\ \Omega$ 以下であり、より好ましくは $0.5\ \Omega$ 以下であり、さらに好ましくは $0.3\ \Omega$ 以下であり、特に好ましくは $0.2\ \Omega$ 以下である（下限 $0\ \Omega$ ）。よって、一実施形態に係る導電性樹脂接着剤は、 130°C で3分間の加熱によって硬化させることによって、好ましくは導電性が $0.3\ \Omega$ 以下である硬化物を得ることができ、より好ましくは導電性が $1.0\ \Omega$ 以下である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは導電性が $0.5\ \Omega$ 以下である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは導電性が $0.3\ \Omega$ 以下である硬化物を得ることができ、特に好ましくは導電性が $0.2\ \Omega$ 以下である硬化物を得ることができる。なお、導電性の下限は $0\ \Omega$ である。

[0094] 一実施形態において、 130°C で3分間加熱した後、 80°C で60分間の加熱をすることで硬化させた硬化物（導電性樹脂接着剤を $130^{\circ}\text{C}\times 3$ 分+ $80^{\circ}\text{C}\times 60$ 分で硬化させた硬化物）の導電性については、抵抗値が小さいほど好ましい。一実施形態において、導電性樹脂接着剤を $130^{\circ}\text{C}\times 3$ 分+ $80^{\circ}\text{C}\times 60$ 分で硬化させた硬化物の導電性（抵抗値）は、好ましくは $1.0\ \Omega$ 以下であり、より好ましくは $0.5\ \Omega$ 以下であり、さらに好ましくは $0.3\ \Omega$ 以下であり、さらに好ましくは $0.2\ \Omega$ 以下であり、特に好ましくは $0.1\ \Omega$ 以下である（下限 $0\ \Omega$ ）。よって、一実施形態において、導電性樹脂接着剤を $130^{\circ}\text{C}\times 3$ 分+ $80^{\circ}\text{C}\times 60$ 分で硬化させることによって、好ましくは導電性が $1.0\ \Omega$ 以下である硬化物を得ることができ、より好ましくは導電性が $0.5\ \Omega$ 以下である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは導電性が $0.3\ \Omega$ 以下である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは導電性が $0.2\ \Omega$ 以下である硬化物を得ることができ、特に好ましくは導電性が $0.1\ \Omega$ 以下である硬化物を得ることができる。なお、導電性の下限は

0 Ωである。

[0095] 本明細書において、導電性樹脂接着剤の硬化物の抵抗値は、以下の方法によって測定および算出される値である。まず、無電解ニッケルメッキ版と、当該無電解ニッケルメッキ版の表面上に所定の間隔で配置された5つの硬化物とを含むテストピースについて、隣接する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接触させて、隣同士の硬化物の組み合わせ4点の抵抗値をそれぞれ測定する。そして、これらの抵抗値の平均値を硬化物の抵抗値（導電性樹脂接着剤の硬化物の抵抗値）とする。なお、導電性樹脂接着剤の導電性の測定方法の詳細は実施例に記載する。

[0096] 一実施形態において、導電性樹脂接着剤を130℃で3分間の加熱によって硬化させた硬化物（導電性樹脂接着剤を130℃×3分で硬化させた硬化物）の接着強度は、値が大きいほど好ましい。一実施形態において、導電性樹脂接着剤を130℃×3分で硬化させた硬化物の接着強度は、好ましくは10MPa以上であり、より好ましくは12MPa以上であり、さらに好ましくは14MPa以上であり、さらに好ましくは18MPa以上であり、さらに好ましくは19MPa超であり、さらに好ましくは24MPa以上であり、特に好ましくは28MPa以上である。よって、一実施形態において、導電性樹脂接着剤を130℃×3分で硬化させることによって、好ましくは接着強度が10MPa以上である硬化物を得ることができ、より好ましくは接着強度が12MPa以上である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは接着強度が14MPa以上である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは接着強度が18MPa以上である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは接着強度が19MPa超である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは接着強度が24MPa以上である硬化物を得ることができ、特に好ましくは接着強度が28MPa以上である硬化物を得ることができる。

[0097] 一実施形態において、130℃で3分間加熱した後、80℃で60分加熱することで硬化させた硬化物（導電性樹脂接着剤を130℃×3分+80℃×60分で硬化させた硬化物）の接着強度は、値が大きいほど好ましい。一

実施形態において、導電性樹脂接着剤を $130^{\circ}\text{C} \times 3\text{分} + 80^{\circ}\text{C} \times 60\text{分}$ で硬化させた硬化物の接着強度は、好ましくは 10MPa 以上であり、より好ましくは 12MPa 以上であり、さらに好ましくは 14MPa 以上であり、さらに好ましくは 18MPa 以上であり、さらに好ましくは 19MPa 超であり、さらに好ましくは 24MPa 以上であり、特に好ましくは 28MPa 以上である。よって、一実施形態において、導電性樹脂接着剤を $130^{\circ}\text{C} \times 3\text{分} + 80^{\circ}\text{C} \times 60\text{分}$ で硬化させることによって、好ましくは接着強度が 10MPa 以上である硬化物を得ることができ、より好ましくは接着強度が 12MPa 以上である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは接着強度が 14MPa 以上である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは接着強度が 18MPa 以上である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは接着強度が 19MPa 超である硬化物を得ることができ、さらに好ましくは接着強度が 24MPa 以上である硬化物を得ることができ、特に好ましくは接着強度が 28MPa 以上である硬化物を得ることができる。

[0098] 導電性樹脂接着剤の硬化物の接着強度は、以下の方法によって測定および算出される値である。まず、無電解ニッケルメッキ版と、セラミックスチップ（材質：アルミナ、 2ϕ （直径 2mm ） $\times 1\text{mm}$ ）とを、硬化物によって接着してなるテストピースにおける、無電解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、最大強度を測定する。そして、接着面積から換算して、最大強度の値から接着強度を計算する。上記の方法で測定された5個のテストピースの接着強度の平均値を硬化物の接着強度（導電性樹脂接着剤の硬化物の接着強度）とする。なお、導電性樹脂接着剤の接着強度の測定方法の詳細は実施例に記載する。

[0099] <導電性樹脂接着剤およびその硬化物の用途>

上記態様に係る導電性樹脂接着剤の用途は、特に制限されない。上記態様に係る導電性樹脂接着剤は、短時間の加熱によって硬化が可能であるため、熱に弱い部材（例えば、プラスチック等）を使用している部材に使用できる

。よって、好ましい一実施形態に係る導電性樹脂接着剤は、特に制限されないが、長時間熱をかけることのできない熱に弱い部材（例えば、プラスチック等）と、当該熱に弱い部材または当該熱に弱い部材以外の部材とを接着する用途にも使用可能である。熱に弱い部材（例えば、プラスチック等）を使用している部材の例としては、特に制限されないが、具体的には、液晶画像表示素子、有機EL素子、太陽電池素子、カメラモジュール、フレキシブルプリント基板、ウェアラブル、電池パックなどが挙げられる。

[0100] 上記態様に係る導電性樹脂接着剤は、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。これらの中でも、硬化物の導通性および硬化物の接着性に優れるという点から、一実施形態に係る導電性樹脂接着剤は、導通性に劣るニッケルを最表面とする被着体を含む電子部品に使用することが好ましい。導通性に劣るニッケルを最表面とする被着体を含む電子部品において、一実施形態に係る導電性樹脂接着剤を硬化した硬化物によって被着される、少なくとも1つの被着体が、導通性に劣るニッケルを最表面とする被着体を含むことが好ましい。導通性に劣るニッケルを最表面とする被着体を含む電子部品において、一実施形態に係る導電性樹脂接着剤を硬化した硬化物によって、ニッケルを最表面とする被着体と、セラミックス製チップとが接着されることがより好ましい。最表面がニッケルである被着体（ニッケルを最表面とする被着体）としては、特に制限されず、ニッケル単体からなる被着体であってもよいが、主にニッケルメッキを施したもの（ニッケルメッキを施してなる被着体）が挙げられる。ニッケルメッキを施してなる被着体としては、特に制限されないが、例えば、SPCC（冷間圧延鋼板）、ステンレス製の部材または銅製の部材に対して、電解メッキを施したもの（例えば、電解ニッケルメッキ板など）；SPCC（冷間圧延鋼板）、ステンレス製の部材または銅製の部材に対して、無電解メッキを施したもの（例えば、無電解ニッケルメッキ版など）；などが挙げられる。ニッケルメッキを施してなる被着体の具体例としては、例えば、電線、プリント回路（基）板等が挙げられる。

[0101] 上記態様に係る硬化物の用途は、特に制限されないが、その例としては、上記の導電性樹脂接着剤の用途と同様の用途が挙げられる。

[0102] 本発明の実施形態を詳細に説明したが、これは説明的かつ例示的なものであって限定的ではなく、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲によって解釈されるべきであることは明らかである。

実施例

[0103] 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、以下では、特に指定がない限り、試験は、温度 25℃、相対湿度 55%RH の環境下で実施した。

[0104] [実施例 1～4 および比較例 1～3]

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

[0105] ≪(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 型エポキシ樹脂の混合物、混合質量比率 50：50、DIC 株式会社製）

・アデカレジ（登録商標）EP-4000（2 官能ポリオキシアルキレン変性ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、株式会社 ADEKA 製）

・JER（登録商標）YX8000（2 官能水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、三菱ケミカル株式会社製）

≪(B) 成分：環状構造を有する多官能ビニルエーテル≫

・CHDVE（シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、日本カーバイド工業株式会社製）

≪(B') 成分：(B) 成分以外のビニルエーテル≫

・DEGDVE（ジエチレングリコールジビニルエーテル、日本カーバイド工業株式会社製）

・CHVE（シクロヘキシルビニルエーテル、日本カーバイド工業株式会社製）

《（Ｃ）成分：導電性粒子》

・ M 2 7（結晶性銀粒子、プレート状、表面処理なし、平均粒径：4.5 μm 、比表面積：1.0 m^2/g 、トクセン工業株式会社製）

《（Ｄ）成分：熱カチオン重合開始剤》

・ K-PURE（登録商標）CXC-1821（テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンと、4級アンモニウムカチオンとからなる塩、King Industries社製）

《任意成分》

・ CARDURA E10P（単官能反応性希釈剤、ネオデカン酸グリシジルエステル、MOMENTIVE社製）。

[0106] 実施例1～4および比較例1～3に係る組成物の製造方法は次の通りとした。（Ａ）成分、（Ｂ）成分（または（Ｂ'）成分）および（Ｃ）成分を秤量し、必要に応じて任意成分をさらに秤量して、これらの成分をプラネタリーミキサーにより30分攪拌した。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攪拌し、導電性樹脂接着剤を得た。得られた導電性樹脂接着剤は、いずれも25℃で液状であった。詳細な調製量は表1に従った。表1の各成分の量および合計量の数値は全て質量部で表記する。

[0107] ＜導電性測定＞

幅10mmで厚さ100 μm 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前記の穴を開けたマスキングテープを貼り付けた。前記の穴を開けたマスキングテープが貼り付けられた無電解ニッケルメッキ板上に、組成物を、スキージを用いて塗布した。組成物を、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、前記の穴を開けたマスキングテープを剥がしてテストピースを得た。130℃に設定したホットプレートにテストピースを静置して3分間放置した後、ホットプレートからテストピースを取り外した。テストピース

の温度が25℃に下がった後、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（株式会社KENWOOD製 DL-2050）の針状電極を触れさせて抵抗を測定した。隣同士の硬化物の組み合わせ4点の抵抗をそれぞれ測定し、得られた抵抗値の平均値を「導通性 130℃×3分（Ω）」とした。

[0108] さらに、上記で130℃で3分間の加熱を行った後のテストピースを、熱風乾燥炉にて、80℃で60分間、加熱した。熱風乾燥炉からテストピースを取り出し、テストピースの温度が25℃に下がった後、上記試験方法と同様に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（株式会社KENWOOD製 DL-2050）の針状電極を触れさせて抵抗を測定した。隣同士の硬化物の組み合わせ4点の抵抗をそれぞれ測定し、得られた抵抗値の平均値を「導通性 130℃×3分+80℃×60分（Ω）」とした。

[0109] 本評価において、「導通性 130℃×3分（Ω）」および「導通性 130℃×3分+80℃×60分（Ω）」のいずれについても、導通性（抵抗値）は、1.0Ω以下であることが好ましく、0.5Ω以下であることがより好ましく、0.3Ω以下であることがさらに好ましいと評価した。また、試験結果の「絶縁」はデュアルディスプレイマルチメータの測定限界を超えてしまう抵抗値を示したことを表す。

[0110] <接着強度測定>

厚さ1.6mm×幅25mm×長さ100mmの無電解ニッケルメッキ板上に、組成物を塗布する箇所が幅5mm×厚さ50μmになる様にマスキングテープを貼り付け、組成物をスキージを用いて塗布し、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（直径2mm）×1mmのセラミック製チップ（材質：アルミナ）を2φの面が接着面となるように、塗膜から1cm上から垂直に落下させてテストピースを作製した（n=5：すなわち、5個のテストピースを作製した。）。130℃に設定したホットプレートにテストピースを静置して3分間放置した後、ホットプレート

からテストピースを取り外した。テストピースの温度が 25°C に下がった後、無電解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（ニデックドライブテクノロジー株式会社製 FGP-20）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、 $n=5$ の平均値を計算し、「接着強度 $130^{\circ}\text{C}\times 3\text{分}(\text{MPa})$ 」を計算した（すなわち、接着面積から換算して、「最大強度（N）」から各テストピースの接着強度を計算し、5個のテストピースにおける接着強度の平均値を計算して、「接着強度 $130^{\circ}\text{C}\times 3\text{分}(\text{MPa})$ 」とした）。

[0111] また、別途、上記と同様に 130°C で3分間の加熱を行うことで組成物を硬化させたテストピースを作製し、作製されたテストピースを、熱風乾燥炉にて、 80°C で60分間、加熱した。熱風乾燥炉からテストピースを取り出し、テストピースの温度が 25°C に下がった後、上記試験方法と同様に、無電解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（ニデックドライブテクノロジー株式会社製 FGP-20）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、 $n=5$ の平均値を計算し、「接着強度 $130^{\circ}\text{C}\times 3\text{分}+80^{\circ}\text{C}\times 60\text{分}(\text{MPa})$ 」とした（すなわち、接着面積から換算して、「最大強度（N）」から各テストピースの接着強度を計算し、5個のテストピースにおける接着強度の平均値を計算して、「接着強度 $130^{\circ}\text{C}\times 3\text{分}+80^{\circ}\text{C}\times 60\text{分}(\text{MPa})$ 」とした）。

[0112] 本評価において、被着体が脱落しないためには、「接着強度 $130^{\circ}\text{C}\times 3\text{分}(\text{MPa})$ 」および「接着強度 $130^{\circ}\text{C}\times 3\text{分}+80^{\circ}\text{C}\times 60\text{分}(\text{MPa})$ 」のいずれも 10 MPa 以上であることが好ましい。

[0113] 導電性測定および接着強度測定の結果を表1に示す。なお、表1中の空欄は、その成分を含んでいないことを表す。

[0114]

[表1]

(表 1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
(A)成分	EXA-835LV	70			35	70	70	70
	EP-4000		70					
	YX8000			70	35			
(B)成分	CHDVE	30	30	30	30			
(B')成分	DEGDVE					30		
	CHVE						30	
(C)成分	M27	350	350	350	350	350	350	350
(D)成分	CXC-1821	10	10	10	10	10	10	10
任意成分	E10P							30
合計		460	460	460	460	460	460	460
導電性 130℃×3分 (Ω)		0.2	0.2	0.2	0.2	3.0	30.0	絶縁
導電性 130℃×3分+80℃×60分 (Ω)		0.1	0.1	0.2	0.2	2.0	15.0	絶縁
接着強度 130℃×3分 (MPa)		13	15	30	20	4	4	0
接着強度 130℃×3分+80℃×60分 (MPa)		19	20	29	25	12	15	2

[0115] 実施例1～4は、それぞれ（A）～（D）成分を含む組成物であり、（A）成分の構造の異なる組成物であるが、いずれも硬化物の導通性および硬化物の接着力に優れることが確認された。特に、（A）成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂のみを含む実施例1、2は、それぞれ硬化物の導電性に優れることが確認された。また、（A）成分として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂）のみを含む実施例3は硬化物の接着強度に優れることが確認された。実施例4は（A）成分にビスフェノール型エポキシ樹脂と水添ビスフェノール型エポキシ樹脂とを含む組成物であるが、硬化物の導電性および硬化物の接着強度のバランスの良い硬化物が得られた。いずれも130℃で3分間の加熱といった短時間の硬化であっても、得られた硬化物は十分な導電性を示し、得られた硬化物の接着強度も十分であることを示している。

[0116] 一方で、比較例1および2は、（B）成分の代わりに（B'）成分として、それぞれDEGDVEおよびCHVEを含む組成物であるが、硬化物の導電性に劣り、硬化物の接着強度に劣ることが確認された。比較例3は、（B）成分および（B'）を含まず、これらの代わりに任意成分であるE10Pを含む組成物であるが、硬化性に劣り、硬化物の導通性に劣り、硬化物の接着強度に劣る結果であった。

産業上の利用可能性

- [0117] 本発明の一態様に係る導電性樹脂接着剤は、短時間での硬化において、硬化物の導通性および硬化物の接着強度に優れる。このため、本発明の一態様に係る導電性樹脂接着剤および本発明の他の一態様に係る硬化物は、近年の小型化された電気・電子部品向けの導通および接着の用途に有用であり、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硬化物の抵抗値を低くすることができる。これらの特性から、本発明の一態様に係る導電性樹脂接着剤および本発明の他の一態様に係る硬化物は、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。
- [0118] 本出願は、2023年6月16日に出願された日本特許出願番号第2023-98857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）～（Ｄ）成分を含む、導電性樹脂接着剤、
（Ａ）成分：グリシジル基を２以上有するエポキシ樹脂、
（Ｂ）成分：環状構造を有する多官能ビニルエーテル（ただし、グリシジル基を２以上有するエポキシ樹脂を除く）、
（Ｃ）成分：導電性粒子、
（Ｄ）成分：熱カチオン重合開始剤。
- [請求項2] 前記（Ａ）成分がビスフェノール型エポキシ樹脂を含む、請求項１に記載の導電性樹脂接着剤。
- [請求項3] 前記（Ａ）成分が水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を含む、請求項１または２に記載の導電性樹脂接着剤。
- [請求項4] 前記（Ｂ）成分が脂環構造を有する多官能ビニルエーテルである、請求項１または２に記載の導電性樹脂接着剤。
- [請求項5] 前記（Ｃ）成分が結晶性導電性粒子を含む、請求項１または２に記載の導電性樹脂接着剤。
- [請求項6] 前記（Ｄ）成分のカチオン種が第４級アンモニウムカチオンである、請求項１または２に記載の導電性樹脂接着剤。
- [請求項7] 前記（Ｂ）成分が、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルである、請求項１または２に記載の導電性樹脂接着剤。
- [請求項8] １３０℃で３分間の加熱によって硬化させた硬化物の導電性が０．３Ω以下である、請求項１または２に記載の導電性樹脂接着剤。
- [請求項9] 請求項１または２に記載の導電性樹脂接着剤を硬化させた硬化物。