

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、低温硬化が可能で有り、接着力と導電性に優れた硬化物を得られる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。近年では電子部品の小型化に伴い、導電性樹脂組成物が塗布される量も減ってきており、少量の樹脂でも性能を発揮できるように、より優れた接着力や導電性を求められている。また、近年の電子部品はプラスチックを使用されていることが多いため80℃程度といった低温での硬化が求められている。低温で硬化する導電性樹脂組成物としては、例えば特開2000-230112号公報や特開2017-214548号公報に開示された様なものが挙げられる。

発明の概要

[0003] しかし、80℃程度のような低温で硬化させる場合、反応に必要な熱エネルギーが不足することで硬化が不十分となり、硬化物の接着力や導電性が悪くなってしまうことがあった。

[0004] 本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、低温硬化が可能であり、接着力と導電性に優れた硬化物を得られる導電性樹脂組成物の提供を目的とする。また、本発明は、上記導電性樹脂組成物を硬化させた硬化物を提供する。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、低温硬化での接着力と導電性に優れ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] 本発明の要旨を次に説明する。

[1] 下記の(A)～(C)成分を含み、(C)成分が(C-1)および(C-2)を含む、導電性樹脂組成物。

(A) 成分：エポキシ樹脂

(B) 成分：導電性粒子

(C) 成分：ポリアミン系潜在性硬化剤

(C-1)：軟化点が50～129℃であるポリアミン系潜在性硬化剤

(C-2)：軟化点が130～180℃であるポリアミン系潜在性硬化剤

[2] (A) 成分が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組成物。

[3] (A) 成分が (A-1) 1 分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂と、(A-2) 1 分子中にエポキシ基を1個有するエポキシ樹脂を含む、[1] ～ [3] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[4] (B) 成分が (B-1) 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組成物。

[5] (B) 成分が (B-1) 結晶性導電性粒子および (B-2) 非結晶性導電性粒子を含む、[4] に記載の導電性樹脂組成物。

[6] (C) 成分が脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤である、[1] ～ [5] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[7] (C) 成分がアダクト変性ポリアミン系潜在性硬化剤である、[1] ～ [6] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[8] (C) 成分が (C-1) と (C-2) のみを含む、[1] ～ [7] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[9] (C-1) と (C-2) の質量比が10：90～90：10である、[1] ～ [8] のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[10] [1] ～ [9] 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。

発明を実施するための形態

[0006] 以下、本発明を詳細に説明する。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、「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。

[0007] 本発は、下記の(A)～(C)成分を含み、(C)成分が(C-1)および(C-2)を含む、導電性樹脂組成物である：

(A) 成分：エポキシ樹脂

(B) 成分：導電性粒子

(C) 成分：ポリアミン系潜在性硬化剤

(C-1)：軟化点が50～129℃であるポリアミン系潜在性硬化剤

(C-2)：軟化点が130～180℃であるポリアミン系潜在性硬化剤

かような構成を有する本発明にかかる導電性樹脂組成物は、低温硬化時に、接着力と導電性に優れた硬化物を得られる。

[0008] <(A) 成分>

本発明に用いられる(A)成分は、エポキシ樹脂である。

[0009] (A)成分としては、1分子中にエポキシ基を1個以上有するエポキシ樹脂であれば、固体でも液体でも良く、特に限定されないが、硬化性と作業性に優れるという点で、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂を含むことが好ましく、液体であることが特に好ましい。1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂のエポキシ基の数の上限は例えば4個以下、あるいは、3個以下である。(A)成分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、水素化ビスフェノール型エポキシ樹脂、1,2-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,3-ブタンジオールジ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、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、2,3-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,5-ペンタンジオールジ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、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルなどの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；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等の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2種以上併用されてもよいが、導通性に優れるという点からビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことが好ましく、エポキシ基を2個以上有するビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。また後述するシランカップリング剤は（A）成分としては扱わず、任意成分として扱う。

[0010] 前記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、特に限定されないが、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型エポキシ樹脂を併用することが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂の質量比が25：75～75：25、あるいは、35：65～65：35であることが特に好ましい。ビスフェノールA型エポキシ樹脂の質量は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の質量と同じでも、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の質量より多くても少なくてもよい。

[0011] 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JER828、1001、801、806、807、YX4000、YX8000、YX8034（三菱ケミカル株式会社製）、エピクロン830、850、EX

A-830CRP、EXA-830LVP、EXA-850CRP、EXA-835LV（DIC株式会社製）、アデカレジネP-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（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）、DER-331、332、334、431、542（ダウケミカル社製）、YH-434、YH-434L、ST-3000（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製）、リカレジネ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）、キュアダクトL-07N（四国化成工業株式会社製）のエポキシ樹脂成分等が挙げられる。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。

[0012] 前記（A）成分は、（A-1）1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂と、（A-2）1分子中にエポキシ基を1個有するエポキシ樹脂を併用することが好ましい。理由は明確ではないが、（A-1）と（A-2）を併用することで粘度を調整できるだけでなく、接続抵抗値を低くできるため、低粘度で導電性のよい導電性樹脂組成物を得ることができる。（A-2）として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-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、ネオデカン酸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種以上併用されてもよい。また、保存安定性や導電性に優位である点から、*p*-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテルおよび／またはネオデカン酸グリシジルエステルが好ましい。また、加熱時のアウトガスの発生を抑制できる点から（A-2）の沸点が290℃以上であることが好ましい。（A-2）の沸点は、450℃以下、400℃以下、350℃以下、あるいは、300℃以下でありうる。（A-2）の沸点は、290℃以上450℃以下でありうる。

[0013] （A-2）の市販品としては、ED-509S（株式会社ADEKA製）、エピオール（登録商標）TB（日油株式会社製）、CARDURA E10P（MOMENTIVE社製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0014] （A-1）と、（A-2）を併用する場合、それぞれの質量比が99：1～50：50であることが好ましく、95：5～60：40がさらに好ましく、90：10～70：30が最も好ましい。99：1～50：50の範囲であることで保存安定性と導電性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。

[0015] <（B）成分>

本発明に用いられる（B）成分は、導電性粒子である。（B）成分は導電性を発現すれば粒子の材質、粒子の形状は限定されない。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てなる合金粒子、あるいは前記金属を被覆層として表面を被覆してなる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、導電性やコストなどの点から銀粒子または銀を被覆

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。(B)成分の形状としては、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。これらは単独あるいは混合で使用してもよい。また(B)成分は滑剤で表面処理されていてもよい。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。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、ヘキサン酸等が挙げられるが、低温での硬化における接着力や導電性に優れるという点で未処理、ステアリン酸、オレイン酸処理されたものが好ましい。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。

[0016] 前記(B)成分は、(B-1)結晶性導電性粒子を含むことが好ましい。結晶性導電性粒子と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が挙げられる。結晶性導電性粒子は、フレーク全体の厚みが略同一で三角形板状などの多角形板状のフレーク状の薄片粒子であり、表面がおおよそ平滑な粒子である。低温での硬化における導電性に優れる点から、銀粒子であることが好ましい。

[0017] 前記(B-1)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。

[0018] 前記(B)成分は、(B-1)結晶性導電性粒子と(B-2)非結晶性導電性粒子を併用することが好ましい。(B-1)と(B-2)を併用する場合の重量比率としては、10:90~90:10であることが好ましく、10:90~75:25がさらに好ましく、15:85~50:50であることが最も好ましい。10:90~90:10の範囲であることで低温での硬化における導電性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。(B-

1) と (B-2) を併用する場合の重量比率としては、20 : 80 ~ 45 : 55、あるいは、25 : 75 ~ 45 : 55であってもよい。

[0019] 前記 (B-2) の形状は、特に限定されないが前述の通り、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。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、導電性に優れるという点からフレーク状および／または球状の導電性粒子を含むことが好ましい。一例として非結晶性導電性粒子とは、粉碎工程にて得られるフレーク状の導電性粒子や、有機または無機粒子の表面を導電性金属で被膜した導電性粒子のことを指す。(B-2) は低温での硬化における導電性に優れる点から、銀粒子または銀を被膜した粒子であることが好ましい。

[0020] 前記 (B) 成分の平均粒径は、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、最も好ましくは0.3 ~ 10 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。

[0021] 前記 (B-1) の平均粒径は、導電性に優れるという点から好ましくは0.01 ~ 30 μm の範囲であり、より好ましくは0.1 ~ 20 μm の範囲であり、最も好ましくは0.3 ~ 10 μm である。ここで、(B-1) 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。

[0022] 前記 (B-1) の厚み（平均厚み、T）は、特に制限されないが、硬化物の導通性により優れるとの観点から、1 nm以上1000 nm未満であると好ましく、10 ~ 200 nmであるとより好ましく、30 ~ 150 nmであるとさらに好ましく、60 ~ 100 nmであると特に好ましい。(B-1) の厚みは、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて確認することができる。より詳細には、プレート型銀粒子を無作為に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。

[0023] 前記（Ｂ－２）の平均粒径は、好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 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 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。それぞれの平均粒径は、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。

[0024] 前記（Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分 100 質量部に対して $50 \sim 500$ 質量部が好ましく、 $100 \sim 400$ 質量部がさらに好ましく $150 \sim 350$ 質量部が最も好ましい。 50 質量部以上であることで低接続抵抗値や低体積抵抗率などの導電性に優れ、 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。

[0025] （Ｂ）成分は、導電性樹脂接着剤全体に対して $40 \sim 95$ 質量％含有するのが好ましく、 $50 \sim 90$ 質量％がさらに好ましく、 $60 \sim 85$ 質量％が最も好ましい。上記範囲であることで作業性と低温での硬化における導電性に優れた導電性樹脂接着剤を得ることができる。

[0026] <（Ｃ）成分>

本発明に用いられる（Ｃ）成分は、（Ｃ－１）軟化点が $50 \sim 129^\circ\text{C}$ であるポリアミン系潜在性硬化剤と（Ｃ－２）軟化点が $130 \sim 180^\circ\text{C}$ であるポリアミン系潜在性硬化剤が含有する潜在性硬化剤である。本発明に係る導電性樹脂組成物に含まれる硬化剤は、（Ｃ）成分以外の硬化剤を含んでもよいが、導電性と接着力の観点から、前記（Ｃ－１）と（Ｃ－２）の合計量が硬化剤中の 50 質量％以上であることが好ましく、 80 質量％以上がより好ましく、（Ｃ－１）および（Ｃ－２）のみ含有することが最も好ましい。なお、本発明における軟化点とは、 JIS K 7234:1986 の軟化点測定方法に準拠した測定方法で測定した値である。

[0027] 潜在性硬化剤としては、アダクト変性潜在性硬化剤が挙げられる。アダクト変性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を反応させた反応生成物（尿素アダクト変性潜在性硬化剤）またはアミン化合物と、エポキシ化合物の反応生成

物（エポキシアミンアダクト変性潜在性硬化剤）等が挙げられる。またポリアミン構造としては、脂肪族ポリアミンや芳香族ポリアミンが挙げられるが、硬化性の観点から脂肪族ポリアミンが好ましい。つまりアダクト変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤が好ましい。

[0028] 前記（C）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固体が好ましく、分散性の観点からさらに好ましくは粉体である。粉体の平均粒径は、好ましくは0.1～30 μm の範囲であり、より好ましくは0.5～20 μm の範囲であり、最も好ましくは1～10 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。

[0029] 前記（C-1）は軟化点が50～129℃であるポリアミン系潜在性硬化剤である。前記粉体の（C-1）は低温硬化性に優れることから軟化点が125℃以下であることが好ましく、保存性に優れることから軟化点が50℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましい。つまり（C-1）の軟化点は50～125℃が好ましく、80～125℃がさらに好ましい。

[0030] 前記（C-2）は軟化点が130～180℃であるポリアミン系潜在性硬化剤である。前記粉体の（C-2）は導電性に優れることから軟化点が130℃以上であることが好ましく、低温硬化性に優れることから軟化点が180℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。つまり（C-2）の軟化点は130～180℃が好ましく、130～150℃がさらに好ましい。

[0031] 前記（C）成分の市販品としては、特に限定されないが、例えば（C-1）としては、フジキュアーFXE-1000、FXR-1020、FXR-1081、1061（株式会社T&K TOKA製）等が挙げられる。（C-2）としては、フジキュアーFXE-1030（株式会社T&K TOKA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。

[0032] 前記 (C) 成分の含有量、つまり (C-1) と (C-2) の合計量は、(A) 成分 100 質量部に対して 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。1 質量部以上であることで低温硬化性に優れ、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が得られる。

[0033] 前記 (C-1) と (C-2) の重量比率としては 10:90~90:10 が好ましく、15:85~85:15 がさらに好ましく、20:80~80:20 がさらに好ましく、20:80~60:40 がさらに好ましく、20:80~50:50 が最も好ましい。重量比率が 10:90~90:10 であることで導電性と接着性に優れた硬化物を得ることができる。

[0034] <その他の成分>

本発明の導電性樹脂組成物は、有機溶剤を実質的に含まないことが好ましい。導電性樹脂組成物に有機溶剤を含んだ場合、有機溶剤が (C) 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。有機溶剤を実質的に含まないとは、導電性樹脂組成物の配合物として意図的に含有しないということであり、具体的には導電性樹脂組成物全体に対して有機溶剤の含有量が 1 質量%以下であり、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%以下である。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。

[0035] 前記有機溶剤としては、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、フッ素系溶剤等が挙げられる。

[0036] 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ても加えなくてもよい。添加剤としては、例えば、保存安定剤、ゴム粒子、シランカップリング剤、可塑剤、充填材（ただし、（B）成分を除く）、粘着付与剤、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、有機金属錯体を挙げることができる。本発明の導電性樹脂組成物は、例えば、保存安定剤および可塑剤以外の添加剤を加えなくてもよい。

[0037] 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。保存安定剤としては、例えば、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、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。保存安定剤としては、市販品および／または合成品が用いられてもよい。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（登録商標）L-07N」（四国化成工業株式会社製）の保存安定剤成分等が挙げられる。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、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、ホウ酸エステル化合物、トリメトキシボロキシ、p-トールエンスルホン酸メチルであることが好ましい。また保存安定剤は、エポキシ樹脂や可塑剤中に分散されたものを用いてもよい。なお、保存安定剤の添加の際に、保存安定剤と、エポキシ樹脂とを含む混合物を添加する場合、当該エポキシ樹脂はビスフェノール型エポキシ樹脂であることが好ましく、可塑剤としてはフェノール樹脂等があげられる。フェノール樹脂の市販品としては、例えば、キュアダ

クトL-07N（四国化成工業株式会社製）の可塑剤成分等が挙げられる。

[0038] 前記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、0.02～7質量部がさらに好ましく、0.05～5質量部がさらに好ましい。0.01質量部以上であることで優れた保存安定性を、10質量部以下であることで硬化を阻害することがない。前記可塑剤の含有量は、（A）成分100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、0.02～7質量部がさらに好ましく、0.05～5質量部がさらに好ましい。

[0039] 本発明の導電性樹脂組成物は、充填材（ただし、（B）成分を除く）を含有してもよい。充填材としてはアルミナ粉、炭酸カルシウム粉、タルク粉、シリカ粉、ヒュームドシリカ粉といった無機充填材や、ゴム粒子の様な有機充填材でもよい。理由は定かではないが、導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる点からゴム粒子を含有することが好ましい。

[0040] 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。

[0041] 前記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。

[0042] 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。

[0043] ゴム粒子の粒径は0.01~10 μ mが好ましく、0.05~5 μ mが特に好ましい。上記範囲であることで、粘度の上昇を抑え、導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。

[0044] ゴム粒子の含有量は、(A)成分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、導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。

[0045] 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)成分として扱う。

[0046] 前記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。

[0047] 本発明の導電性樹脂組成物は、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。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。

[0048] 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）、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。

[0049] <硬化方法および硬化物>

本発明の導電性樹脂組成物を硬化させることで得られる硬化物も発明の一態様である。また、本発明の導電性樹脂組成物は、熱に弱いプラスチック部材が用いられる用途で使用のため低温での硬化が可能である。硬化温度条件は、特に限定されないが、加熱硬化として低温である、25～100℃が好ましく、より好ましくは50～95℃であり、最も好ましくは70～90℃である。硬化時間は特に限定されないが、10～180分が好ましく、より好ましくは30～120分であり、最も好ましくは40～100分である。

[0050] <用途>

本発明の導電性樹脂組成物は、低温での硬化が可能であるため、熱に弱い

プラスチック等を使用している部材に好適に使用できる。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。また、プラスチックとしてはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタン、ABS、フェノール樹脂、CFRP（炭素繊維強化プラスチック）、GFRP（ガラス繊維強化プラスチック）、6,6-ナイロン、PPS、PBTなどが挙げられる。

[0051] また、本発明の導電性樹脂組成物は、最表面がニッケルである被着体を使用する事が好ましい。上記構成を有する本発明の導電性樹脂組成物では、明確な理由は分かっていないが、最表面が酸化皮膜を形成するニッケルである被着体であっても、接続抵抗値を低くすると共に、保存安定性に優れており、更に優れた取扱性を奏することができるためである。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（電線、プリント回路（基）板等）が挙げられる。

[0052] [実施例]

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。

[0053] <実施例1～7および比較例1～5>

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。

[0054] (A) 成分：エポキシ樹脂

(A-1)：1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂

・エピクロン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 質量比50：50 DIC株式会社製）

・キュアダクトL-07N（エポキシ樹脂（2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂：91質量%）、フェノール樹脂（フェノールノボラック樹脂：4質量%）、ホウ酸エステル化合物（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%）の混合物、四国化成工業株式会社製）のエポキシ樹脂成分

（A-2）：1分子中にエポキシ基を1個有するエポキシ樹脂

・ED-509S（p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル
沸点：294℃ 株式会社ADEKA製）

・CARDURA E10P（ネオデカン酸グリシジルエステル 沸点：278℃ HEXION社製）

（B）成分：導電性粒子

（B-1）：結晶性導電性粒子

・M27（結晶性銀粒子 フレーク状 ステアリン酸表面処理 平均粒径：4.5μm 平均厚みT：80nm トクセン工業株式会社製）

（B-2）：非結晶性導電性粒子

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

（C）成分：ポリアミン系潜在性硬化剤

（C-1）：軟化点が50～129℃であるポリアミン系潜在性硬化剤

・フジキュアーFXR-1081（アダクト変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤 平均粒径：5μm 軟化点：121℃ 株式会社T&K TOKA製）

・フジキュアー1061（アダクト変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤 平均粒径：5μm 軟化点：98℃ 株式会社T&K TOKA製）

・フジキュアーFXR-1020（アダクト変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤 平均粒径：5μm 軟化点：124℃ 株式会社T&K TOKA製）

（C-2）：軟化点が130～180℃であるポリアミン系潜在性硬化剤

・フジキュアーFXR-1030（アダクト変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤 平均粒径：5 μ m 軟化点：140℃ 株式会社T&K TOKA製）

（C'）成分：（C）成分以外の潜在性硬化剤

・フジキュアーFXR-1121（イミダゾール系潜在性硬化剤 平均粒径：5 μ m 軟化点：133℃ 株式会社T&K TOKA製）

任意成分

・キュアダクトL-07N（エポキシ樹脂（2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂：91質量%）、フェノール樹脂（フェノールノボラック樹脂：4質量%）、ホウ酸エステル化合物（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%）の混合物、四国化成工業株式会社製）の保存安定剤成分

・キュアダクトL-07N（エポキシ樹脂（2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂：91質量%）、フェノール樹脂（フェノールノボラック樹脂：4質量%）、ホウ酸エステル化合物（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%）の混合物、四国化成工業株式会社製）の可塑剤成分

実施例1～7及び比較例1～5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、（C）成分および（C'）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。

[0055] <導電性>

幅10mmで厚さ100 μ m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、マスキングテープを剥がして、組成物上に $2\phi \times 1\text{ mm}$ の金メッキされた銅チップを乗せた。その後熱風乾燥炉により $80^{\circ}\text{C} \times 60\text{分}$ または 90分 加熱して組成物を硬化させたものをテストピースとした。テストピースの温度が室温まで下がった後、隣同士の組成物上にある金メッキ銅チップ（ 10 mm 間隔で離れた位置に存在する2つ）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して、得られた抵抗値を「接続抵抗値（ Ω ）」とした。導電性の安定化には、接続抵抗値は、 3.0Ω 以下であることが好ましく、 2.5Ω 以下であることがより好ましく、 2.0Ω 以下であることが特に好ましい（下限： 0Ω ）。

[0056] <接着力>

厚さ $1.6\text{ mm} \times$ 幅 $25\text{ mm} \times$ 長さ 100 mm の無電解ニッケルメッキ板上に、幅 $5\text{ mm} \times$ 厚さ $50\mu\text{ m}$ 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 $2\phi \times 1\text{ mm}$ 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 $80^{\circ}\text{C} \times 60\text{分}$ または 90分 加熱して組成物を硬化させたものをテストピースとした。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 mm/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、「接着力（ MPa ）」を計算し、下記の評価基準から判断を行う。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い。

[0057] 実施例および比較例の組成物の構成を下記表1に示す。なお、下記表1中の空欄は、その成分を含んでいないことを表す。

[0058]

[表1]

			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
(A) 成分	(A-1)	エポクロン EXA-835LV	80	80	80	80	80	80	80
		キュアダクト L-07Nのエポキシ樹脂成分	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	
	(A-2)	ED-509S	20	20	20	20	20		20
		CARDURA E10P						20	
(B) 成分	(B-1)	M27	60	60	60	60	60	60	60
	(B-2)	シルベスト TC-770	180	180	180	180	180	180	180
(C) 成分	(C-1)	フジキュアー FXR-1081	18.75	12.5	6.25			6.25	6.25
		フジキュア-1061				6.25			
		フジキュアー FXR-1020					6.25		
	(C-2)	フジキュアー FXR-1030	6.25	12.5	18.75	18.75	18.75	18.75	18.75
(C') 成分	フジキュアー FXR-1121								
任意成分	キュアダクト L-07Nの保存安定剤成分		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	キュアダクト L-07Nの可塑剤成分		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
合計			367	367	367	367	367	367	365
接線抵抗値(80℃×60分) [Ω]			1.7	0.40	0.16	0.28	0.16	0.12	0.16
接線抵抗値(80℃×90分) [Ω]			2.2	0.38	0.18	0.26	0.17	0.11	0.18
接着力(80℃×60分) [MPa]			24.8	26.8	24.4	25.8	20.5	24.5	24.4
接着力(80℃×90分) [MPa]			28.9	25.1	24.4	25.6	21.0	25.0	24.4

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(A) 成分	(A-1)	エポクロンEKA-835LV	80	80	80	80	80
		キュアダクトL-07Nのエポキシ樹脂成分	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82
	(A-2)	ED-509S	20	20	20	20	20
(B) 成分	CARDURA E10P						
	(B-1)	M27	60	60	60	60	60
	(B-2)	シルベストTC-770	180	180	180	180	180
(C) 成分	(C-1)	フジキュアーF XR-1081	25		6.25	6.25	
		フジキュアー1061				18.75	
		フジキュアーF XR-1020					
(C') 成分	(C-2)	フジキュアーF XR-1030		25			6.25
		フジキュアーF XR-1121			18.75		18.75
	任意成分	キュアダクトL-07Nの保存安定剤成分	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
キュアダクトL-07Nの可塑剤成分		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
合計			367	367	367	367	367
接線抵抗値(80℃×60分) [Ω]			9.3	0.13	5.5	500	27.0
接線抵抗値(80℃×90分) [Ω]			7.0	0.12	4.0	300	5.0
接着力(80℃×60分) [MPa]			28.9	16.2	9.3	24.3	5.2
接着力(80℃×90分) [MPa]			33.8	12.0	11.2	24.5	8.5

[0059] 実施例1～実施例7は、80℃といった低温での硬化においても導電性と接着性に優れた硬化物が得られることが確認された。特に実施例1～3から、(C)成分における(C-2)の割合が大きくなることで硬化物の導電性に優れることが確認された。それに比べて比較例1、4は(C-2)を含まない組成物であるが、硬化物の導電性に劣ることがわかる。また比較例2は(C-1)を含まない組成物であるが、硬化物の接着性に劣っている。また比較例3、5は(C-1)または(C-2)を(C')成分に置き換えたものであるが、いずれも導電性と接着性に劣っていることが確認された。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明の導電性ペーストは、導通性と接着性に優れるため、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。

[0061] 本出願は、2023年10月23日に出願された日本特許出願番号第2023-181725号に基づいており、その開示内容は、その全体が参照により本明細書に組みこまれる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記の（Ａ）～（Ｃ）成分を含み、（Ｃ）成分が（Ｃ－１）および（Ｃ－２）を含む、導電性樹脂組成物。
- （Ａ）成分：エポキシ樹脂
- （Ｂ）成分：導電性粒子
- （Ｃ）成分：ポリアミン系潜在性硬化剤
- （Ｃ－１）：軟化点が５０～１２９℃であるポリアミン系潜在性硬化剤
- （Ｃ－２）：軟化点が１３０～１８０℃であるポリアミン系潜在性硬化剤
- [請求項2] （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組成物。
- [請求項3] （Ａ）成分が（Ａ－１）１分子中にエポキシ基を２個以上有するエポキシ樹脂と、（Ａ－２）１分子中にエポキシ基を１個有するエポキシ樹脂とを含む、請求項１に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項4] （Ｂ）成分が（Ｂ－１）結晶性導電性粒子を含む、請求項１に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項5] （Ｂ）成分が（Ｂ－１）結晶性導電性粒子および（Ｂ－２）非結晶性導電性粒子を含む、請求項４に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項6] （Ｃ）成分が脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤である、請求項１に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項7] （Ｃ）成分がアダクト変性ポリアミン系潜在性硬化剤である、請求項１に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項8] （Ｃ）成分が（Ｃ－１）と（Ｃ－２）のみを含む、請求項１に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項9] （Ｃ－１）と（Ｃ－２）との質量比が１０：９０～９０：１０である、請求項１に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項１に記載の導電性樹脂組成物を硬化させた硬化物。