

明 細 書

発明の名称：導電性樹脂組成物およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、保存安定性と、硬化物の低接続抵抗値とを両立した導電性樹脂組成物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、アース取り用途などに導電性樹脂組成物が使用されている。近年では低粘度の導電性樹脂組成物を電子部品の隙間に流し込むことで固定する手法などが知られており、特開2020-139020号公報には電子部品の隙間に流し込みやすいように溶剤を使用する導電性樹脂組成物が記載されている。また、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樹脂が望まれており、特開2016-065146号公報にはプレート型銀粒子を使用することで低温硬化での導通性に優れる導電性樹脂組成物を得られることが記載されている。

発明の概要

[0003] しかし、80℃などの低温で硬化する樹脂組成物は溶剤を含有すると硬化剤を溶解してしまい、保存安定性が悪くなってしまう懸念があった。また導通性においても、ニッケルなどの金属では表面に不動態が形成されており、接続抵抗値が高くなるため、導通性が悪くなる傾向があった。

[0004] 本発明は、上記の状況に鑑みてされたものであり、優れた保存安定性と、硬化物の低接続抵抗値とを両立した導電性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、当該導電性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物を提供することを他の目的とする。

[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、保存安定性と、硬化物の低接続抵抗値とを両立した導電性樹脂組成物に関する手法を発見し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明の要旨を次に説明する。上記課題を解決するための本発明の一態様は、以下の導電性樹脂組成物に関する。

[1] 下記の(A)～(E)成分を含み、有機溶剤の含有量が導電性樹脂組成物全体に対して1質量%以下である、導電性樹脂組成物。

(A) 成分：1分子中にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ樹脂

(B) 成分：1分子中にエポキシ基を1つ有する反応性希釈剤

(C) 成分：ゴム粒子

(D) 成分：下記(d-1)および下記(d-2)を含む導電性粒子

(d-1)：プレート型銀粒子

(d-2)：プレート型銀粒子以外の導電性粒子

(E) 成分：エポキシ硬化剤

[0007] 本発明は、例えば、下記態様および下記実施形態を包含するが、本発明はこれらに限定されない：

[2] 前記(C)成分がコアシェル粒子である、[1]に記載の導電性樹脂組成物。

[3] 前記(C)成分の平均粒径が0.01～10 μ mである、[1]または[2]に記載の導電性樹脂組成物。

[4] 前記(d-1)および前記(d-2)の平均粒径がそれぞれ0.1～30 μ mである、[1]～[3]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[5] 前記(d-1)および前記(d-2)が、ステアリン酸により表面処理された銀粉である、[1]～[4]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[6] 前記(d-1)が単結晶である、[1]～[5]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[7] 前記(d-1)と前記(d-2)との質量比率が前記(d-1)：前記(d-2)=10：90～90：10である、[1]～[6]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[8] 前記(E)成分がアダクト型潜在性硬化剤である、[1]～[7]の

いずれかに記載の導電性樹脂組成物。

〔 9 〕 最表面がニッケルである被着体に使用する、〔 1 〕 ～ 〔 8 〕 のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

〔 1 0 〕 上記〔 1 〕 ～ 〔 9 〕 のいずれかに記載の導電性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の詳細を次に説明する。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、濃度は、特に断りのない限りそれぞれ質量濃度を表すものとし、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。

[0009] 以下、本発明の実施形態を説明するが、本発明は、以下の実施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形態は、任意に組み合わせることにより、他の実施形態とすることができる。

[0010] <導電性樹脂組成物>

本発明の一態様は、下記の（A）～（E）成分を含み、有機溶剤の含有量が導電性樹脂組成物全体に対して1質量％以下である、導電性樹脂組成物に関する。

（A）成分：1分子中にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ樹脂

（B）成分：1分子中にエポキシ基を1つ有する反応性希釈剤

（C）成分：ゴム粒子

（D）成分：下記（d-1）および下記（d-2）を含む導電性粒子

（d-1）：プレート型銀粒子

(d-2) : プレート型銀粒子以外の導電性粒子

(E) 成分 : エポキシ硬化剤

[0011] 本態様によれば、優れた保存安定性と、硬化物の低接続抵抗値とを両立した導電性樹脂組成物が提供されうる。かような導電性樹脂組成物が得られるメカニズムの詳細は不明であるが、本発明者らは、当該メカニズムを以下のように推測している。導電性樹脂組成物における有機溶剤の含有量を一定以下とすることで、導電性樹脂組成物中で (E) 成分が有機溶剤に溶解して、(E) 成分と、(A) 成分との接触面積が大きくなることを抑制できるため、保存安定性が向上する。(D) 成分が (d-1) および (d-2) を含むことによって、(D) 成分同士が接触しやすくなり、導通流路が増え、硬化物の接続抵抗値が低減する。導電性樹脂組成物が (A) 成分、(D) 成分および (E) 成分と共に (B) 成分および (C) 成分を含むことで、詳細は不明であるが、接続抵抗値が低減する。(B) 成分および (C) 成分が、それぞれ接続抵抗値の低減に寄与することは驚くべき結果である。なお、上記メカニズムは推測に基づくものであり、その正誤が本発明の技術的範囲に影響を及ぼすものではない。

[0012] 以下、導電性樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。

[0013] [(A) 成分]

(A) 成分は、1 分子中にエポキシ基を 2 つ以上有するエポキシ樹脂である。(A) 成分としては、1 分子中にエポキシ基を 2 以上有する化合物であれば、特に限定されないが、本明細書において、(A) 成分には、「シランカップリング剤」として使用されうる化合物のような、1 分子中に、エポキシ基を 2 つ以上有し、かつ、ケイ素原子を有する化合物は含まれない。

[0014] (A) 成分として用いられる化合物において、1 分子中に含まれるエポキシ基の数は、2 以上であれば特に制限されない。硬化性に優れるとの観点から、(A) 成分として用いられる化合物において、1 分子中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、2～3 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)であるとさらに好ましい。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。一例として、(A)成分は、1分子中に含まれるエポキシ基の数が2～6個の化合物(2～6官能エポキシ樹脂)を含むことが好ましく、1分子中に含まれるエポキシ基の数が2～3個の化合物(2～3官能エポキシ樹脂)を含むことがより好ましく、1分子中に含まれるエポキシ基の数が2個の化合物(2官能エポキシ樹脂)を含むことがさらに好ましい。他の一例として、(A)成分は、1分子中に含まれるエポキシ基の数が2～6個の化合物(2～6官能エポキシ樹脂)であることが好ましく、1分子中に含まれるエポキシ基の数が2～3個の化合物(2～3官能エポキシ樹脂)であることがより好ましく、1分子中に含まれるエポキシ基の数が2個の化合物(2官能エポキシ樹脂)であることがさらに好ましい。

[0015] (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、その状態は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、(A)成分として用いられる化合物は、液体であることが好ましい。これより、(A)成分は、液体である、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物を含むことが好ましい。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、 $1,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることを表す。(A)成分として用いられる化合物の25℃における粘度は、 $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であるとより好ましく、 $0.1\sim50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるとさらに好ましく、 $0.3\sim10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であると特に好ましく、 $0.5\sim5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるとさらに特に好ましい。これらの25℃における粘度もまた、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} にて測定した値である。これより、一例としては、(A)成分は、25℃における粘度が $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満である、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物を含むことが好ましく、

25℃における粘度が0.1～50 Pa・sである、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物を含むことがより好ましく、25℃での粘度が0.3～10 Pa・sである、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物を含むことがさらに好ましく、25℃での粘度が0.5～5 Pa・sである、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物を含むことが特に好ましい。他の一例としては、(A)成分は、25℃における粘度が0.01 Pa・s以上100 Pa・s未満である、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物であることが好ましく、25℃における粘度が0.1～50 Pa・sである、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物であることがより好ましく、25℃における粘度が0.3～10 Pa・sである、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物であることがさらに好ましく、25℃での粘度が0.5～5 Pa・sである、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物であることが特に好ましい。

[0016] (A)成分として用いられる化合物のエポキシ当量は、特に制限されないが、硬化性により優れる場合があるとの観点から、50 g/eq以上300 g/eq未満であると好ましく、100 g/eq以上250 g/eq未満であるとより好ましく、130～230 g/eq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)1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。これより、(A)成分は、50 g/eq以上300 g/eq未満のエポキシ当量を有する、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物を含むことが好ましく、100 g/eq以上250 g/eq未満のエポキシ当量を有する、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物を含むことがより好ましく、130～230 g/eqのエポキシ当量を有する、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物を含むことがさらに好ましい。

[0017] (A)成分の具体例は、特に限定されない。(A)成分の具体例としては

、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種以上が併用されてもよい。（A）成分は、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、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン化合物およびグリシジル基を4つ有するナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、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、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン化合物およびグリシジル基を4つ有するナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。一例として、硬化物の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く、ビスフェノール型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

[0018] （A）成分中のビスフェノール型エポキシ樹脂の含有量は、特に制限されないが、（A）成分の総質量に対して、50質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい（上限100質量%）。なお、（A）成分として2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、ビスフェノール型エポキシ樹脂として2種以上のエポキシ樹脂が用いられる場合、ビスフェノール型エポキシ樹脂の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0019] 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2種以上が併用されてもよい。ビスフェノール型エポキシ樹脂は、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。硬化物の導通性と作業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は、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い。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型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

[0020] ビスフェノール型エポキシ樹脂がビスフェノール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場合（好ましくは、ビスフェノール型エポキシ樹脂がビスフェノール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場合）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、ビスフェノールF型エポキシ樹脂との質量比率は、特に制限されないが、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＝1：99～99：1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＝１：９０～５０：５０がより好ましく、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＝２０：８０～４５：５５がさらに好ましい。なお、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂として２種以上のエポキシ樹脂が用いられる場合、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂の含有量は、それらの合計量を意図する。また、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂として２種以上のエポキシ樹脂が用いられる場合、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂の含有量は、それらの合計量を意図する。

- [0021] (Ａ)成分としては、市販品および／または合成品が用いられてもよい。ビスフェノール型エポキシ樹脂の市販品は、特に限定されない。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、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（EPICLON（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。また、（Ａ）成分としては、カネエース（登録商標）MX－１５３（株式会社カネカ製）中の樹脂成分、キュアダクト（登録商標）L－０７N（四国化成工業株式会社製）中のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂などを用いてもよい。これらは単独で用いられてもよく、または２種以上が併用されてもよい。

- [0022] (Ａ)成分は、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。すなわち、（Ａ）成分は、ゴム分散エポキシ樹脂中の１分子中にエポキシ基を２つ以上有す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１分子中にエポキシ基を２つ以上有するエポキシ樹脂であってもよい。

[0023] ゴム分散エポキシ樹脂に含まれるゴム粒子は、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、ゴム弾性を示す層を少なくとも１層有する多層構造の粒子であっても良く、これらの組み合わせであっても良い。事前にエポキシ樹脂内にゴム粒子を分散してゴム分散エポキシ樹脂を得てから、当該ゴム分散エポキシ樹脂を使用しても良い。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、エポキシ樹脂内で乳化重合によりゴム粒子を合成してもよい。ゴム分散エポキシ樹脂に含まれるゴム粒子を構成する重合体は、特に限定されない。ゴム分散エポキシ樹脂に含ま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preneゴム）、ＥＰＲ（エチレンプロピレンゴム）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種以上が併用されてもよい。ゴム分散エポキシ樹脂に含まれるゴム粒子は、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１種の重合体を含むゴム粒子を含むことが好ましく、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１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、ゴム分散エポキシ樹脂に含まれるゴム粒子は、ブタジエンゴムを含むゴム粒子、アクリルゴムを含むゴム粒子またはこれらの組み合わせを含むことが好ましく、ブタジエンゴムを含むゴム粒子、アクリルゴムを含むゴム粒子またはこれらの組み合わせであることが好ましい。他の一例として、ゴム分散エポキシ樹脂に含まれるゴム粒子は、ブタジエンゴムを含むゴム粒子を含むことが好ましく、ブタジエンゴムを含むゴム粒子であることがよ

り好ましい。ブタジエンゴムを含むゴム粒子は、特に限定されない。ブタジエン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、ブタジエンゴムを含むゴム粒子等が挙げられる。

[0024] 本明細書において、ゴム分散エポキシ樹脂中のゴム粒子は後述する（C）成分として扱う。これより、1分子中にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ樹脂を含むゴム分散エポキシ樹脂（すなわち、（A）成分および後述する（C）成分を含む組成物）と、後述する（B）成分と、後述する（D）成分と、後述する（E）成分と、必要に応じてさらに後述の任意成分とを混合することにより、導電性樹脂組成物を製造してもよい。

[0025] ゴム分散エポキシ樹脂としては、市販品および／または合成品が用いられてもよい。ゴム分散エポキシ樹脂の市販品は、特に限定されない。ゴム分散エポキシ樹脂の市販品としては、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種以上が併用されてもよい。

[0026] （A）成分としては、1種のエポキシ樹脂が用いられてもよく、または2種以上のエポキシ樹脂が併用されてもよい。

[0027] [（B）成分]

（B）成分は、1分子中にエポキシ基を1つ有する反応性希釈剤（本明細書中において、単に「反応性希釈剤」とも称する）である。理由は明確ではないが、反応性希釈剤を添加することで粘度を調整できるだけでなく、硬化物の接続抵抗値を低くできるため、低粘度であり、硬化物の導通性が良好な導電性樹脂組成物を得ることができる。

（B）成分としては、1分子中にエポキシ基を1つ有する化合物であれば、特に限定されないが、（B）成分には、後述の「シランカップリング剤」として使用されうる化合物のような、1分子中に、エポキシ基を1つ有し、かつ、ケイ素原子を有する化合物は含まれない。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。

[0028] 作業性により優れるとの観点から、(B) 成分として用いられる化合物の 25℃における粘度は、特に制限されないが、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 であるとさらに好ましい。(B) 成分として用いられる化合物の 25℃における粘度は、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 10 s⁻¹にて測定することができる。これより、一例としては、(B) 成分は、25℃における粘度が 1～500 mPa・s である、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物を含むことが好ましく、25℃における粘度が 3～100 mPa・s である、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物を含むことがより好ましく、25℃における粘度が 5～50 mPa・s である、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物を含むことがさらに好ましい。他の一例としては、(B) 成分は、25℃における粘度が 1～500 mPa・s である、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物であることが好ましく、25℃における粘度が 3～100 mPa・s である、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物であることがより好ましく、25℃における粘度が 5～50 mPa・s である、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物であることがさらに好ましい。

[0029] 反応性に優れ、アウトガスの発生をより抑えられる場合があるとの観点から、(B) 成分として用いられる化合物のエポキシ当量は、特に制限されないが、100～500 g/e q であると好ましく、150～350 g/e q であるとより好ましく、200～300 g/e q であるとさらに好ましい。これより、一例としては、(B) 成分は、100～500 g/e q のエポキシ当量を有する、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物を含むことが好ましく、150～350 g/e q のエポキシ当量を有する、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物を含むことがより好ましく、200～300 g/e q のエポキシ当量を有する、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物を含むことがさらに好ましい。他の一例としては、(B) 成分は、100～5

00 g / eq のエポキシ当量を有する、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物であることが好ましく、150 ~ 350 g / eq のエポキシ当量を有する、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物であることがより好ましく、200 ~ 300 g / eq のエポキシ当量を有する、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物であることがさらに好ましい。

[0030] 反応性希釈剤は、特に限定されない。反応性希釈剤としては、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。保存安定性や硬化物の導通性に優位である点から、(B)成分は、グリシジルエーテル、グリシジルエステルまたはこれらの組み合わせを含むことが好ましく、グリシジルエステルを含むことがより好ましく、ネオデカン酸グリシジルエステルを含むことがさらに好ましい。他の一例として、保存安定性や硬化物の導通性に優位である点から、(B)成分は、グリシジルエステル、グリシジルエーテルまたはこれらの組み合わせであることが好ましく、グリシジルエステルであることがより好ましく、ネオデカン酸グリシジルエステルであることがさらに好ましい。

[0031] (B)成分としては、市販品および／または合成品が用いられてもよい。

(B) 成分の市販品としては、例えば、日油株式会社製のエピオール（登録商標）TB、MOMENTIVE社製のCARDURA 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] (B) 成分としては、1種の反応希釈剤が用いられてもよく、または2種以上の反応希釈剤が併用されてもよい。

[0033] (B) 成分の含有量は、(A) 成分100質量部に対して、10～50質量部が好ましく、15～45質量部がより好ましく、20～40質量部がさらに好ましい。(B) 成分の含有量が(A) 成分100質量部に対して10質量部以上であることで、硬化物の接続抵抗値に優れる導電性樹脂組成物を得ることができる。(B) 成分の含有量が(A) 成分100質量部に対して50質量部以下であることで、保存安定性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。なお、(A) 成分として2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、(B) 成分として2種以上の反応希釈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。

[0034] <(C) 成分>

(C) 成分は、ゴム粒子である。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く、これらの組み合わせであってもよい。理由は不明だが樹脂抵抗（硬化物の体積抵抗率とも呼ぶ）に優れるという点でコアシェル粒子が好ましい。一例として、ゴム粒子は、コアシェル粒子を含むことが好ましく、コアシェル粒子であることがより好ましい。前述のように、(C) 成分としては、事前にエポキシ樹脂（(A) 成分）内に分散されたゴム粒子を使用しても良い。ゴム粒子を構成する重合体は、特に限定されない。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（ニトリルゴム）、SBR（スチレンブタジエンゴム）

）、I R（イソプレンゴム）、E P R（エチレンプロピレンゴム）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種以上が併用されてもよい。（C）成分は、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1種の重合体を含むゴム粒子を含むことが好ましく、上記で挙げた重合体からなる群より選択される1種の重合体を含むゴム粒子であることがより好ましい。一例として、（C）成分は、ブタジエンゴムを含むゴム粒子、アクリルゴムを含むゴム粒子またはこれらの組み合わせを含むことが好ましく、ブタジエンゴムを含むゴム粒子、アクリルゴムを含むゴム粒子またはこれらの組み合わせであることがより好ましい。ブタジエンゴムを含むゴム粒子は、特に限定されない。ブタジエン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、ブタジエンゴムを含むゴム粒子等が挙げられる。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、「アクリルゴム」は、（メタ）アクリル酸エステルを含むモノマーの（共）重合体からなるゴムであることが好ましく、（メタ）アクリル酸エステルの（共）重合体からなるゴムであることがより好ましい。

[0035] コアシェル粒子とは、粒子のコア（核）の部分とシェル（壁）の部分異なる性質の重合体からなる微粒子である。好ましいコアシェル粒子（粉末粒子）の製造方法の一例としては、以下の方法が挙げられるが、コアシェル粒子の製造方法はこれに限定されない。

[0036] まず、コア部分として重合性モノマーを重合することにより重合体粒子を製造する。この重合性モノマー（コア部分を得るために使用される重合性モノマー）の例として、ブタジエン；*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れる。ただし、コア部分を得るために使用される重合性モノマーは、これらに限定されない。コア部分を得るために使用される重合性モノマーは1種または異なる2種以上を選択し使用できる。コア部分を得るために使用される重合性モノマーは、ブタジエン、（メタ）アクリレート系モノマー、芳香族ビニル系化合物、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、反応性基を2個以上有する架橋性モノマー、芳香族ジビニルモノマー、トリメリット酸トリアリルおよびトリアリルイソシアネレートからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ブタジエン、（メタ）アクリレート系モノマー、芳香族ビニル系化合物、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、反応性基を2個以上有する架橋性モノマー、芳香族ジビニルモノマー、トリメリット酸トリアリルおよびトリアリルイソシアネレートからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0037] 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

部分を得るために使用される重合性モノマー）としては、例えば、上記のコアを得るための重合性モノマー（コア部分を得るために使用される重合性モノマー）の例として挙げた重合性モノマーと同じものから選択して使用することもできる。シェル材として使用される重合性モノマー（シェル部分を得るために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（メタ）アクリレート（すなわち、（メタ）アクリロイルオキシ基と結合するアルキル基の炭素数が1～4である、（メタ）アクリル酸アルキルエステル）が挙げられる。なお、本明細書において、（メタ）アクリロイルオキシ基は、アクリロイルオキシ基とメタクリロイルオキシ基の両方を意味する。シェル部分を得るために使用される重合性モノマーは1種または異なる2種以上を選択し使用できる。一例として、シェル材として使用される重合性モノマーは、アルキル基の炭素数が1～4の（メタ）アクリレートを含むことが好ましく、アルキル基の炭素数が1～4の（メタ）アクリレートであることがより好ましい。他の一例として、シェル材として使用される重合性モノマーは、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およびブチルメタクリレートからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、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およびブチルメタクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0038] コア部分を得るために使用される重合性モノマーと、シェル部分を得るために使用される重合性モノマーとは、異なることが好ましい。すなわち、コアシェル粒子において、コアを構成する重合体と、シェルを構成する重合体とは異なることが好ましい。コアシェル粒子は、ブタジエンゴムを含むコアシェル粒子、アクリルゴムを含むコアシェル粒子またはこれらの組み合わせを含むことが好ましく、ブタジエンゴムを含むコアシェル粒子、アクリルゴムを含むコアシェル粒子またはこれらの組み合わせであることがより好まし

い。ブタジエンゴムを含むコアシェル粒子としては、例えば、ブタジエンを含む1または2種以上のモノマーから得られる重合体をコア層および／またはシェル層に含む粒子が挙げられる。アクリルゴムを含むゴム粒子としては、例えば、(メタ)アクリレート系モノマーを含む1または2種以上のモノマーから得られる重合体をコア層および／またはシェル層に含むゴム粒子が挙げられる。

[0039] (C) 成分としては、市販品および／または合成品が用いられてもよい。

(C) 成分として用いられるコアシェル粒子は、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く、これらを組み合わせて使用しても良い。コアシェル粒子の市販品は、特に限定されない。コアシェル粒子の市販品としては、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 (登録商標) AC-3355、スタフィロイド (登録商標) AC3364、スタフィロイド (登録商標) TR-2105、スタフィロイド (登録商標) TR-2102、スタフィロイド (登録商標) TR-2122、スタフィロイド (登録商標) IM-101、スタフィロイド (登録商標) IM-203、スタフィロイド (登録商標) IM-301、スタフィロイド (登録商標) IM-401、及びスタフィロイド (登録商標) 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 (登録商標) 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。また、(C) 成分としては、カネエース (登録商標) MX-153 (株式会社カネカ製) 中のゴム粒子を使用してもよい。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上が併用されてもよい。コアシェル粒子は、特に限定されないが、少量添加で効果がある点から、例えば、コアシェル構造を有し、かつ、ブタジエンゴムを含むゴム粒子、

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が好ましい。少量添加で効果がある点から、コアシェル粒子は、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体やポリメタクリル酸エステル系重合体などの、粒子の少なくとも一部がポリ（メタ）アクリル酸エステルから構成される（好ましくは粒子の総質量に対して50質量%以上がポリ（メタ）アクリル酸エステルから構成される、より好ましくは粒子の総質量に対して99質量%以上がポリ（メタ）アクリル酸エステルから構成される、さらに好ましくは粒子の全てがポリ（メタ）アクリル酸エステルから構成される）（メタ）アクリル酸エステル系コアシェル粒子が好ましい。

[0040] 一例として、（C）成分は、コアシェル構造を有し、かつ、ブタジエンゴムを含むゴム粒子、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（好ましくは、（メタ）アクリル酸エステル系コアシェル粒子）またはこれらの組み合わせを含むことが好ましく、コアシェル構造を有し、かつ、ブタジエンゴムを含むゴム粒子、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（好ましくは、（メタ）アクリル酸エステル系コアシェル粒子）またはこれらの組み合わせであることがより好ましい。他の一例として、（C）成分は、コアシェル構造を有し、かつ、ブタジエンゴムを含むゴム粒子を含むことが好ましく、コアシェル構造を有し、かつ、ブタジエンゴムを含むゴム粒子であることがより好ましい。

[0041] （C）成分の平均粒径は、特に制限されないが、0.01～10 μm が好ましく、0.05～5 μm がより好ましい。（C）成分の平均粒径が0.01 μm 以上であることで粘度の上昇を抑えた導電性樹脂組成物を得ることができる。（C）成分の平均粒径が10 μm 以下であることで硬化物の導通性に優れる導電性樹脂組成物を得ることができる。（C）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、（C）成分の平均粒径は、レーザー回折散乱式形状分布測定器によって測定されうる。

[0042] （C）成分としては、1種のゴム粒子が用いられてもよく、または2種以

上のゴム粒子が併用されてもよい。

[0043] (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、0.01～20質量部が好ましく、0.05～10質量部がより好ましく、0.09～8質量部がさらに好ましく、0.1～8質量部が特に好ましい。(C)成分の含有量が(A)成分100質量部に対して0.01質量部以上であることで、接続抵抗値や体積抵抗率等の硬化物の導通性に優れる導電性樹脂組成物を得ることができる。(C)成分の含有量が(A)成分100質量部に対して20質量部以下であることで粘度の上昇を抑えた導電性樹脂組成物を得ることができる。なお、(A)成分として2種以上の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、(C)成分として2種以上のゴム粒子が用いられる場合、(C)成分の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0044] [(D)成分]

(D)成分は、(d-1)および(d-2)を含む導電性粒子である。(d-1)はプレート型銀粒子であり、(d-2)はプレート型銀粒子以外の導電性粒子である。これらを併用することで、接続抵抗値や体積抵抗率等の硬化物の導通性に優れる導電性樹脂組成物を得ることができる。

[0045] ((d-1): プレート型銀粒子)

(d-1)のプレート型銀粒子は、公知の製造方法で製造されうる。(d-1)のプレート型銀粒子の製造方法は、特に限定されない。(d-1)のプレート型銀粒子の製造方法としては、例えば、特開2014-196527号公報(米国特許第2016/0001362号明細書に対応)に示される製造方法などが挙げられる。(d-1)は、一般的に、厚みが実質的に(おおよそまたは完全に)均一なプレート状(板状)の薄片粒子であり、表面が平滑な銀粒子である。すなわち、(d-1)は、厚みが実質的に(おおよそまたは完全に)均一なプレート状(板状)の形状を有し、かつ、表面が平滑である、銀粒子である。(d-1)の形状としては、例えば、一般的に三角形板状、切頂三角形板状、四角形板状、五角形板状、六角形板状などの多

角形板状などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0046] 粒子の形状および表面状態は、走査型電子顕微鏡（SEM）などの一般的な手法によって確認することができる。走査型電子顕微鏡（SEM）によって粒子を観察した際に、SEM画像において、目視にて、粒子がプレート状（板状）の形状を有し、プレート状（板状）の形状の上下の面（2つの底面）の間の距離である厚みが一粒子内で実質的に（おおよそまたは完全に）均一であり、プレート状（板状）の形状の底面が実質的に（おおよそまたは完全に）平滑であることが確認されるとき、粒子は、プレート型粒子であると判断できる。プレート型粒子では、SEM画像を目視にて確認した際に、プレート状（板状）の形状の上下の面（2つの底面）は実質的に（おおよそまたは完全に）平行となる。なお、本明細書では、プレート状（板状）の形状には、底面が明らかに湾曲した板状（湾曲板状）の形状は含まれないものとする。したがって、本明細書において、プレート型銀粒子には、湾曲板状の銀粒子は含まないものとする。

[0047] (d-1)の厚みのばらつきは、特に制限されない。一実施形態において、(d-1)の厚みのばらつきは、その粉体（プレート型銀粒子）の厚みに対して、±10%の範囲内であることが好ましく、±5%の範囲内であることがより好ましい。なお、(d-1)の厚みのばらつきは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてプレート型銀粒子1個（1粒子）につき、厚みを3点測定し、その平均値を計算することによって判断される。

[0048] (d-1)の表面の算術平均粗さRaは、特に制限されない。一実施形態において、(d-1)の表面の算術平均粗さRaは、10.0nm以下であることが好ましく、8.0nm以下がより好ましく、3.5nm以下がさらに好ましい（下限0nm）。(d-1)の表面の算術平均粗さRaは、1.0nm以上が好ましい。(d-1)の表面の算術平均粗さの範囲の好ましい例としては、1.0nm以上10.0nm以下、1.0nm以上8.0nm以下、1.0nm以上3.5nm以下等が挙げられるが、これらに制限されない。本明細書において、(d-1)の表面の算術平均粗さRaは、原子間

力顕微鏡（AFM）を用いて評価することができる。（d-1）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（米国特許第2016/0001362号明細書に対応）の段落「0023」～「0025」に記載の方法が挙げられる。より詳細には、（d-1）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 $2\mu\text{m}$ （最も平坦な面において $2\mu\text{m}$ の距離にわたる測定が困難なときは、当該平面において可能な限り大きな距離）での算術平均粗さを測定し、この10個の算術平均粗さの平均値を算出し、算出された値を（d-1）の表面の算術平均粗さ R_a とする方法が挙げられる。

[0049] 《測定条件》

モード：コンタクトモード

カンチレバー：オリンパス株式会社のOMCL-TR800PSA-1

解像度：512×512ピクセル

高さ方向分解能：0.01nm

横方向分解能：0.2nm。

[0050] （d-1）は単結晶であることが好ましい。単結晶とは、単一の原子または分子の配列の向きが同一で規則的に並んだ結晶のことをいう。単結晶であることで接続抵抗値や体積抵抗率等の硬化物の導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。（d-1）は、単結晶のプレート型銀粒子を含むことが好ましく、単結晶のプレート型銀粒子であることがより好ましい。

[0051] （d-1）は、一つの金属結晶面を大きく成長させて得られる粒子であることが好ましい。

[0052] （d-1）は滑剤で表面処理されていてもよい。（d-1）は、滑剤で表面処理されたプレート型銀粒子を含むことが好ましく、滑剤で表面処理されたプレート型銀粒子であることがより好ましい。滑剤は、特に限定されない

。滑剤としては、例えば、飽和脂肪酸または／および不飽和脂肪酸を使用することができる。滑剤としては、飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。滑剤としては、例えば、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、リノレン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、オレイン酸等が挙げられるが、分散性や保存安定性に優れるという点でステアリン酸が好ましい。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上が併用されてもよい。滑剤は、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。一例としては、滑剤は、ステアリン酸を含むことが好ましく、ステアリン酸であることがより好ましい。

[0053] (d-1)の平均粒径は、特に制限されないが、好ましくは0.1 μm 以上1,000 μm 未満であり、より好ましくは0.1~30 μm であり、さらに好ましくは0.1~20 μm であり、特に好ましくは0.3~15 μm であり、さらに特に好ましくは4.0~15.0 μm である。(d-1)の平均粒径が0.1 μm 以上であれば、粘度の上昇をより抑制することができ、作業性により優れる。(d-1)の平均粒径が1,000 μm 未満、さらには30 μm 以下であれば、硬化物の導通性により優れる導電性樹脂組成物を得ることができる。ここで、(d-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。一例として、(d-1)の平均粒径は、レーザー回折散乱式形状分布測定器によって測定されうる。

[0054] (d-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1,000 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。(d-1)の厚

み（平均厚み、 T ）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。プレート型銀粒子のそれぞれの厚みは、SEM画像に基づいて計測される。

- [0055] (d-1)のアスペクト比は、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、5以上であると好ましく、5～100であるとより好ましく、10～75であるとさらに好ましく、10～60であると特に好ましい。(d-1)のアスペクト比は、レーザー回折散乱式形状分布測定器によって得られた平均粒径と、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて確認した厚み（平均厚み、 T ）とから、（平均粒径）／（厚み）の計算にて算出することができる。
- [0056] (d-1)の比表面積は、特に制限されない。一実施形態において、(d-1)の比表面積は、好ましくは $0.1 \sim 7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.3 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.50 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに特に好ましくは $1.00 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ である。(d-1)の比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば硬化物の導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。(d-1)の比表面積が $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば作業性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。他の一実施形態において、(d-1)の比表面積は、好ましくは $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $0.50 \sim 7.00 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $0.50 \sim 5.00 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、よりさらに好ましくは $0.50 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.90 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ である。ここで比表面積は、BET法によって算出される値である。
- [0057] (d-1)としては、合成品および／または市販品が用いられてもよい。(d-1)の市販品は、特に限定されない。(d-1)の市販品としては、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。

- [0058] (d-1)としては、1種のプレート型銀粒子が用いられてもよく、または2種以上のプレート型銀粒子が併用されてもよい。
- [0059] (d-1)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、10～500質量部が好ましく、30～200質量部がより好ましく、50～100質量部がさらに好ましく、60～90質量部が特に好ましい。(d-1)の含有量が(A)成分100質量部に対して10質量部以上であることで、接続抵抗値や体積抵抗率等の硬化物の導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。(d-1)の含有量が(A)成分100質量部に対して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。なお、(A)成分として2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、(d-1)として2種以上のプレート型銀粒子が用いられる場合、(d-1)の含有量は、それらの合計量を意図する。
- [0060] ((d-2): プレート型銀粒子以外の導電性粒子)
- (d-2)のプレート型銀粒子以外の導電性粒子(以下、単に「(d-2)の導電性粒子」とも称する)は、(d-1)に含まれない導電性粒子である。(d-2)の導電性粒子は、導電性を発現する粒子であれば、粒子の材質、粒子の形状は特に限定されない。
- [0061] (d-2)は、例えば、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫、ビスマス等からなる群より選ばれる1種から構成される金属粒子；これらの金属からなる群より選択される複数種を組み合わせる合金粒子；これらの金属(これらの金属からなる群より選択される少なくとも1種)を被覆層として表面を被覆してなる粒子などから、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2種以上併用されてもよい。導電性やコストなどの点から、(d-2)は、金属粒子を含むことが好ましく、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫およびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む金属粒子を含むことがより好ましく、銀粒子を含むことがさらに好ましい。一例としては、導電性やコストなどの点から、

(d-2)は、金属粒子であることが好ましく、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、錫およびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む金属粒子であることがより好ましく、銀粒子であることがさらに好ましい。

[0062] (d-2)の形状は、特に限定されない。(d-2)の形状としては、例えば、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。これらの形状の粒子は、単独あるいは混合で使用してもよい。なお、本明細書において、フレーク状の粒子とは、プレート型粒子以外の薄片粒子(プレート型粒子を除く薄片粒子)を表す。(d-2)は、フレーク状の粒子を含むことが好ましく、フレーク状の銀粒子を含むことがより好ましく、フレーク状の銀粒子であることがさらに好ましい。ただし、(d-2)が銀粒子を含む場合、当該銀粒子は、プレート型銀粒子ではない。また、(d-2)が銀粒子であるか否かに関わらず、(d-2)は、プレート型粒子以外の形状の導電性粒子であることが好ましい。

[0063] 前述のように、粒子の形状および表面状態は、走査型電子顕微鏡(SEM)などの一般的な手法によって確認することができる。(d-2)が厚みが均一なプレート状(板状)の薄片粒子であるか否かは、前述の(d-1)の形状の判断と同様に、走査型電子顕微鏡(SEM)によって粒子を観察することで判断することができる。(d-2)の表面が平滑であるか否かは、前述の(d-1)の表面状態の判断と同様に、SEM画像によって粒子を観察することで判断することができる。

[0064] (d-2)の厚みのばらつきは、特に制限されない。(d-2)がフレーク状銀粒子を含む場合、当該フレーク状銀粒子の厚みのばらつきは、その粉体(当該フレーク状銀粒子)の厚みに対して±10%超であることが好ましい。他の一実施形態において、(d-2)はフレーク状銀粒子であり、当該フレーク状銀粒子の厚みのばらつきは、その粉体(当該フレーク状銀粒子)の厚みに対して±10%超であることが好ましい。さらなる他の一実施形態において、(d-2)の厚みのばらつきは、その粉体(プレート型銀粒子以

外の導電性粒子)の厚みに対して $\pm 10\%$ 超であることなどが挙げられる。
なお、(d-2)の厚みのばらつきは、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて粉体(プレート型銀粒子以外の導電性粒子)1個(1粒子)につき、厚みを3点測定し、その平均値を計算することによって判断される。

[0065] 一実施形態において、(d-1)の厚みのばらつきは、その粉体(プレート型銀粒子)の厚みに対して $\pm 10\%$ の範囲内(好ましくは、 $\pm 5\%$ の範囲内など)であり、(d-2)がフレーク状銀粒子を含む場合、当該フレーク状銀粒子の厚みのばらつきは、その粉体(当該フレーク状銀粒子)の厚みに対して $\pm 10\%$ 超であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0066] 他の一実施形態において、(d-1)の厚みのばらつきは、その粉体(プレート型銀粒子)の厚みに対して $\pm 10\%$ の範囲内(好ましくは、 $\pm 5\%$ の範囲内など)であり、(d-2)はフレーク状銀粒子であり、当該フレーク状銀粒子の厚みのばらつきは、その粉体(当該フレーク状銀粒子)の厚みに対して $\pm 10\%$ 超であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0067] さらに他の一実施形態において、(d-1)の厚みのばらつきは、その粉体(プレート型銀粒子)の厚みに対して $\pm 10\%$ の範囲内(好ましくは、 $\pm 5\%$ の範囲内など)であり、(d-2)の厚みのばらつきは、その粉体(プレート型銀粒子以外の導電性粒子)の厚みに対して $\pm 10\%$ 超であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0068] (d-2)の表面の算術平均粗さRaは、特に制限されない。一実施形態において、(d-2)がフレーク状銀粒子を含む場合、当該フレーク状銀粒子の表面の算術平均粗さは 10.0 nm 超であることが好ましい。(d-2)がフレーク状銀粒子を含む場合、当該フレーク状銀粒子の表面の算術平均粗さは $20\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが好ましい。他の一実施形態において、(d-2)は表面の算術平均粗さが 10.0 nm 超であるフレーク状銀粒子であることがより好ましい。(d-2)は表面の算術平均粗さは $20\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であるフレーク状銀粒子であることが好ましい。さらに他の一実施形態において、(d-2)の表面の算術平均粗さは 10.0 nm 超であることがより

好ましい。(d-2)の表面の算術平均粗さは $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。(d-2)の表面の算術平均粗さRaは、(d-1)の表面の算術平均粗さと同様の方法で評価することができる。

[0069] 一実施形態において、(d-1)の表面の算術平均粗さRaは 10.0nm 以下(好ましくは、 8.0nm 以下、 3.5nm 以下、 1.0nm 以上 10.0nm 以下、 1.0nm 以上 8.0nm 以下、 1.0nm 以上 3.5nm 以下など)であり、(d-2)がフレーク状銀粒子を含む場合、当該フレーク状銀粒子の表面の算術平均粗さRaは 10.0nm 超(好ましくは、 10.0nm 超 $20\mu\text{m}$ 以下など)であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0070] 他の一実施形態において、(d-1)の表面の算術平均粗さRaは 10.0nm 以下(好ましくは、 8.0nm 以下、 3.5nm 以下、 1.0nm 以上 10.0nm 以下、 1.0nm 以上 8.0nm 以下、 1.0nm 以上 3.5nm 以下など)であり、(d-2)は表面の算術平均粗さRaが 10.0nm 超(好ましくは、 10.0nm 超 $20\mu\text{m}$ 以下など)であるフレーク状銀粒子であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0071] さらに他の一実施形態において、(d-1)の表面の算術平均粗さRaは 10.0nm 以下(好ましくは、 8.0nm 以下、 3.5nm 以下、 1.0nm 以上 10.0nm 以下、 1.0nm 以上 8.0nm 以下、 1.0nm 以上 3.5nm 以下など)であり、(d-2)の表面の算術平均粗さRaは 10.0nm 超(好ましくは、 10.0nm 超 $20\mu\text{m}$ 以下など)であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0072] (d-2)は滑剤で表面処理されていてもよい。(d-2)は、滑剤で表面処理された導電性粒子を含むことが好ましく、滑剤で表面処理された導電性粒子であることがより好ましい。滑剤は、特に限定されない。滑剤としては、例えば、飽和脂肪酸または／および不飽和脂肪酸を使用することができる。滑剤としては、飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸が

らなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。滑剤としては、例えば、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、リノレン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、オレイン酸等が挙げられるが、分散性や保存安定性に優れるという点でステアリン酸が好ましい。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上が併用されてもよい。滑剤は、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ステアリン酸を含むことがより好ましい。一例としては、滑剤は、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、ステアリン酸であることがより好ましい。

[0073] 例えば、導電性樹脂組成物において、(d-1)および(d-2)が、ステアリン酸により表面処理された銀粉(銀粒子)であることが好ましい一例として挙げられる。

[0074] (d-2)の平均粒径は、特に制限されないが、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、さらに好ましくは1~10 μm であり、特に好ましくは1.0 μm 以上4.0 μm 未満である。(d-2)の平均粒径が0.1 μm 以上であれば、粘度の上昇をより抑制することができ、作業性により優れる。(d-2)の平均粒径が30 μm 以下であれば、硬化物の導通性により優れる導電性樹脂組成物を得ることができる。ここで、(d-2)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、(d-2)の平均粒径は、レーザー回折散乱式形状分布測定器によって測定されうる。

[0075] 例えば、導電性樹脂組成物において、(d-1)および(d-2)の平均粒径がそれぞれ0.1~30 μm であることが好ましい一例として挙げられる。

[0076] (d-2)の比表面積は、特に制限されない。一実施形態において、(d-2)の比表面積は、好ましくは0.01~10 m^2/g であり、より好まし

くは $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $0.2 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。
(d-2)の比表面積が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば硬化物の導通性に優れる導電性樹脂組成物を得ることができる。(d-2)の比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば作業性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。他の一実施形態において、(d-2)の比表面積は、好ましくは $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、より好ましくは $0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、さらに好ましくは $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。ここで比表面積は、BET法によって算出される値である。

[0077] 一実施形態において、(d-1)の比表面積は $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば、 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.50 \sim 7.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.50 \sim 5.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.50 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.90 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.00 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ など）であり、(d-2)の比表面積は、(d-2)がフレーク状銀粒子である場合には $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満（例えば、 $0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、 $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満など）であり、(d-2)がフレーク状銀粒子以外の粒子である場合には $0.01 \sim 10.00 \text{ m}^2/\text{g}$ （例えば、 $0.01 \sim 10.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.10 \sim 5.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.20 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ など）であることなどが好ましい例として挙げられる。

[0078] 他の一実施形態において、(d-1)の比表面積は $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば、 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.50 \sim 7.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.50 \sim 5.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.50 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.90 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.00 \sim 3.00 \text{ m}^2/\text{g}$ など）であり、(d-2)はフレーク状銀粒子であり、かつ、(d-2)の比表面積は、 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満（例えば、 $0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、 $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満など）であることなどが好ましい例として挙げられる。

- [0079] さらに他の一実施形態において、(d-1)の比表面積は $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば、 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.50\sim 7.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.50\sim 5.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.50\sim 3.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.90\sim 3.00\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.00\sim 3.00\text{ m}^2/\text{g}$ など）であり、(d-2)の比表面積は、 $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満（例えば、 $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、 $0.20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満など）であることなどが好ましい例として挙げられる。
- [0080] (d-2)としては、合成品および／または市販品が用いられてもよい。
(d-2)の市販品は、特に限定されない。(d-2)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。
- [0081] (d-2)成分としては、1種の導電性粒子が用いられてもよく、または2種以上の導電性粒子が併用されてもよい。
- [0082] (d-2)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、50～500質量部が好ましく、100～300質量部がより好ましく、200～250質量部がさらに好ましい。(d-2)の含有量が(A)成分100質量部に対して50質量部以上であることで硬化物の接続抵抗値や体積抵抗率等の導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。
(d-2)の含有量が(A)成分100質量部に対して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。なお、(A)成分として2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、(d-2)として2種以上の導電性粒子が用いられる場合、(d-2)の含有量は、それらの合計量を意図する。
- [0083] (d-1)と(d-2)との質量比率としては、特に制限されないが、(d-1):(d-2)=10:90～90:10であることが好ましく、(d-1):(d-2)=10:90～75:25であることがより好ましく、(d-1):(d-2)=15:85～50:50であることがさらに好

ましく、 $(d-1) : (d-2) = 20 : 80 \sim 40 : 60$ が特に好ましい。 $(d-1)$ と $(d-2)$ の質量比率が $(d-1) : (d-2) = 10 : 90 \sim 90 : 10$ の範囲であることで接続抵抗値や体積抵抗率等の硬化物の導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。なお、 $(d-1)$ として2種以上のプレート型銀粒子が用いられる場合、 $(d-1)$ の含有量は、それらの合計量を意図する。また、 $(d-2)$ として2種以上の導電性粒子が用いられる場合、 $(d-2)$ の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0084] (D) 成分の含有量

(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、100～500質量部が好ましく、200～400質量部がより好ましく、250～350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100質量部以上であることで硬化物の導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。(D) 成分の含有量が(A) 成分100質量部に対して、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。なお、(A) 成分として2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、(D) 成分は $(d-1)$ および $(d-2)$ を含む。 $(d-1)$ として2種以上のプレート型銀粒子が用いられる場合、 $(d-1)$ の含有量は、それらの合計量を意図する。 $(d-2)$ として2種以上の導電性粒子が用いられる場合、 $(d-2)$ の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0085] (D) 成分の含有量は、特に制限されないが、導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して、40～90質量%が好ましく、50～80質量%がより好ましく、55～75質量%がさらに好ましい。(D) 成分の含有量が導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して40質量%以上であることで硬化物の接続抵抗値や体積抵抗率等の導通性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。(D) 成分の含有量が導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して90質量%以下であ

ることで作業性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。なお、(D)成分は(d-1)および(d-2)を含む。(d-1)として2種以上のプレート型銀粒子が用いられる場合、(d-1)の含有量は、それらの合計量を意図する。(d-2)として2種以上の導電性粒子が用いられる場合、(d-2)の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0086] [(E)成分]

(E)成分は、エポキシ硬化剤である。(E)成分は、エポキシ樹脂を硬化させるものであれば、特に限定されない。(E)成分として用いられる化合物としては、例えば、アミン化合物、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、三フッ化ホウ素-アミン錯体、チオール化合物、酸無水物などが挙げられる。(E)成分としては、潜在性硬化剤が好ましい。潜在性硬化剤として用いられる化合物としては、例えば、イミダゾール化合物、アダクト型潜在性硬化剤、ジシアンジアミド、ヒドラジド化合物、三フッ化ホウ素-アミン錯体、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2種以上が併用されてもよい。(E)成分は、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、上記で挙げた化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。一例としては、保存安定性と硬化性のバランスから、(E)成分は、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を含むことがより好ましい。他の一例としては、保存安定性と硬化性のバランスから、(E)成分は、潜在性硬化剤であることが好ましく、アダクト型潜在性硬化剤であることがより好ましい。

[0087] アダクト型潜在性硬化剤は、特に限定されない。アダクト型潜在性硬化剤としては、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。アダクト型潜在性硬化剤は単独で用いられてもよく、または2種以上が併用されてもよい。尿素アダクト型潜在性硬化剤およびエポキシアミンアダクト型潜在性硬化剤は、それぞれ単独で用いられてもよく、または2種以上が併用されてもよい。アダクト型潜在性硬化剤は、尿素アダクト型潜在性硬化剤およびエポキシアミンアダクト型潜在性硬化剤からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、尿素アダクト型潜在性硬化剤を含むことがより好ましく、変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤を含むことがさらに好ましい。一例として、保存安定性と硬化性のバランスから、アダクト型潜在性硬化剤は、尿素アダクト型潜在性硬化剤およびエポキシアミンアダクト型潜在性硬化剤からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、尿素アダクト型潜在性硬化剤であることが好ましく、変性脂肪族ポリアミン系潜在性硬化剤であることがさらに好ましい。

[0088] (E)成分として用いられる化合物は、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、さらに好ましくは粉体である。なお、本明細書において、「固体」とは、25℃において実質的に流動性を有しない状態であることを意味する。具体的には、「25℃で実質的に流動性を有しない状態である」とは、25℃において、コーンプレート型回転粘度計を用いて剪断速度 10 s^{-1} にて測定された粘度が、 $1,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 超であるか、または、流動性が極めて低く、または流動性を有せず、25℃において、コーンプレート型回転粘度計を用いて剪断速度 10 s^{-1} で粘度を測定することができない状態をいう。

[0089] (E)成分が粉体であるとき、粉体の平均粒径は、特に制限されないが、好ましくは $0.1\sim30\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.5\sim20\text{ }\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ である。粉体の平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、導電性樹脂組成物の粘度がより上がり難い。粉体の平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、(E)成分と、前記(A)成分との接触面積が増えることで、硬化性により優れる。ここで、(E)成分の平均粒径は、レーザー一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、(d-1)の平均粒径は、レーザー回折散乱式形状分布測定器によって測定されうる。

[0090] (E)成分としては、合成品および／または市販品が用いられてもよい。

(E)成分の市販品は、特に限定されない。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。例えば、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2種以上が併用されてもよい。

[0091] (E)成分としては、1種のエポキシ硬化剤が用いられてもよく、または2種以上のエポキシ硬化剤が併用されてもよい。

[0092] (E)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、1～100質量部が好ましく、10～50質量部がより好ましく、15～40質量部がさらに好ましい。(E)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硬化物の低温硬化性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。(E)成分の含有量が(A)成分100質量部に対して100質量部以下であることで保存安定性に優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。なお、(A)成分として2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、(E)成分として2種以上のエポキシ硬化剤が用いられる場合、(E)成分の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0093] [有機溶剤]

本態様に係る導電性樹脂組成物は、有機溶剤を含まないことが好ましい。

有機溶剤は、25℃で液状である。なお、「25℃で液状である」とは、前述のように、25℃において、コーンプレート型回転粘度計を用いて剪断速度 10 s^{-1} にて測定された粘度が、 $1,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることを表す。導電性樹脂組成物に溶剤を含む場合、有機溶剤が（E）成分を溶解することによる保存安定性の悪化や、有機溶剤の分離が起こり、物性への影響が見られる。本明細書において、「導電性樹脂組成物は、有機溶剤を含まない」とは、導電性樹脂組成物の配合物として有機溶剤を意図的に含有しないことを表し、具体的には、有機溶剤の含有量が、導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して1質量%以下であることを表す。これより、本態様に係る導電性樹脂組成物において、有機溶剤の含有量は、導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して0質量%であるか、または0質量%超1質量%以下となる。有機溶剤の含有量は、導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して、好ましくは0.5質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以下であり、さらに好ましくは0.01質量%以下である（下限：0質量%）。導電性樹脂組成物が有機溶剤を全く含まないこと、すなわち、有機溶剤の含有量が、導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して0質量%であることが特に好ましい。有機溶剤の含有量が導電性樹脂組成物全体（導電性樹脂組成物の総質量）に対して1質量%以下であれば保存安定性の悪化や分離が起こることがない。

[0094] 有機溶剤は、特に限定されない。有機溶剤としては、例えば、トルエン及びキシレン等の芳香族系有機溶剤；*n*-ヘキサン等の脂肪族系有機溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、及びエチルシクロヘキサン等の脂環族系有機溶剤；アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤；メタノール及びエタノール等のアルコール系有機溶剤；酢酸エチル及び酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤；並びに、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、及びプロピレングリコール-*t*-ブチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル系有機溶剤等が挙げら

れる。有機溶剤は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。一例として、有機溶剤は、芳香族系有機溶剤、脂肪族系有機溶剤、脂環族系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、エステル系有機溶剤およびプロピレングリコールエーテル系有機溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含む場合があり、芳香族系有機溶剤、脂肪族系有機溶剤、脂環族系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、エステル系有機溶剤およびプロピレングリコールエーテル系有機溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤である場合がある。

[0095] [任意成分]

一実施形態に係る導電性樹脂組成物は、上記の各成分（上記の（A）～（E）成分）に加えて、任意成分として（必要に応じて）、本発明の効果を損なわない範囲で各種添加剤を加えることができる。添加剤としては、例えば、シランカップリング剤、可塑剤、充填剤（ただし、（C）成分および（D）成分を除く）、保存安定剤、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、樹脂などを挙げることができるが、添加剤はこれらに限定されない。これらの中でも、任意成分は、シランカップリング剤、保存安定剤、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1種を含むことが好ましく、保存安定剤を含むことがより好ましい。

[0096] [シランカップリング剤]

一実施形態に係る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、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のように、1分子中に、エポキシ基を1以上有し、かつ、ケイ素原子を有する化合物は、上記の(A)成分および上記の(B)成分としては扱わない。すなわち、グリシジル基含有シランカップリング剤のように、1分子中に、エポキシ基を1以上有し、かつ、ケイ素原子を有する化合物は、上記の(A)成分および上記の(B)成分には含まれない。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、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2種以上が併用されてもよい。

[0097] シランカップリング剤としては、市販品および／または合成品が用いられてもよい。シランカップリング剤の市販品は、特に限定されない。シランカップリング剤の市販品としては、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。

[0098] シランカップリング剤は、単独で用いられてもよく、または2種以上が併用されてもよい。

[0099] [保存安定剤]

一実施形態に係る導電性樹脂組成物は、保存安定剤を含有してもよい。保

保存安定剤は、導電性樹脂組成物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。保存安定剤としては、例えば、ホウ酸エステル化合物、磷酸、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)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。保存安定剤は、ホウ酸エステル化合物、磷酸、アルキルリン酸エステル、p-トールエンスルホン酸およびp-トールエンスルホン酸メチルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。ホウ酸エステル化合物は、ホウ酸エステル化合物の具体例として列挙した上記の化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ホウ酸エステル化合物の具体例として列挙した上記の化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。一例として、保存安定性を考慮すると、保存安定剤は、磷酸、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、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)およびp-トールエンスルホン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。他の一例として、保存安定性を考慮すると、保存安定剤は、磷酸、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) および p-トルエンスルホン酸メチル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好ましく、ホウ酸エステル化物であることがより好ましい。さらなる他の一例として、保存安定剤は、保存安定性を考慮すると、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) を含むことが好ましく、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) であることがより好ましい。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。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 (A) 成分であることが好ましい。

[0100] 保存安定剤は、単独で用いられてもよく、または2種以上が併用されてもよい。

[0101] 保存安定剤の含有量は、(A) 成分100質量部に対して、0.01~20質量部が好ましく、0.05~10質量部がより好ましく、0.1~5質量部がさらに好ましい。保存安定剤の含有量が0.01質量部以上あると、保存安定剤の効果が十分に得られ、20質量部以下であると作業性に優れる導電性樹脂組成物を得ることができる。なお、(A) 成分として2種以上の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、2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。

[0102] [有機金属錯体]

一実施形態に係る導電性樹脂組成物は、有機金属錯体を含有してもよい。有機金属錯体は、明確な理由は不明であるが、添加することで最表面がニッケルである被着体に対する接続抵抗が低下する。有機金属錯体に含まれる金属としては、例えば、二価または三価の金属などが挙げられ、より詳細には、例えば、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。明確な理由は不明であるが、上記した二価または三価の金属が

らな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、硬化物の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接着剤を得ることができる。また、有機金属錯体としては、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を有する有機配位子からなる有機金属錯体を含むことが好ましく、アルコキシ基および／またはカルボキシレート基を有する有機配位子からなる有機金属錯体であることがより好ましい。有機配位子としては、例えば、アセテート、アセチルアセテート、ヘキサノエート、フタロシアノエートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。明確な理由は不明であるが、上記有機配位子からな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、硬化物の接続抵抗値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樹脂組成物を得ることができる。

[0103] 有機金属錯体としては、例えば、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。

[0104] 有機金属錯体としては、市販品および／または合成品が用いられてもよい。有機金属錯体の市販品としては、例えば、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））；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。

[0105] 有機金属錯体は、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。

[0106] (E) 成分 100 質量部に対して、有機金属錯体を 0.01～20 質量部含むことが好ましく、0.1～15 質量部含むことがより好ましく、0.5～10 質量部含むことがさらに好ましい。(E) 成分 100 質量部に対して有機金属錯体が 0.01 質量部以上含まれると硬化物の接続抵抗値がより低減され、(E) 成分 100 質量部に対して有機金属錯体が 20 質量部以下であると保存安定性を維持することができる。(E) 成分として 2 種以上のエポキシ硬化剤が用いられる場合、(E) 成分の含有量は、それらの合計量を意図する。また、2 種以上の有機金属錯体が用いられる場合、有機金属錯体の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0107] (A) 成分 100 質量部に対して、有機金属錯体を 0.01～10 質量部含むことが好ましく、0.05～7 質量部含むことがより好ましく、0.1～5 質量部含むことがさらに好ましい。(A) 成分 100 質量部に対して有機金属錯体が 0.01 質量部以上含まれると硬化物の接続抵抗値がより低減され、(A) 成分 100 質量部に対して有機金属錯体が 10 質量部以下であると保存安定性を維持することができる。(A) 成分として 2 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、2 種以上の有機金属錯体が用いられる場合、有機金属錯体の含有量は、それらの合計量を意図する。

[0108] [樹脂]

一実施形態に係る導電性樹脂組成物は、任意成分としての樹脂（ただし、(A) 成分および (B) 成分を除く）を含有してもよい。任意成分としての樹脂としては、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、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー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。なかでも、一例として、硬化性に優れる導電性ペーストを得るという観点から、任意成分としての樹脂は、熱硬化性樹脂および／または熱可塑性樹脂を含むことが好ましく、熱硬化性樹脂を含むことがより好ましく、フェノール樹脂を含むことがさらに好ましく、ノボラック型フェノール樹脂を含むことが特に好ましい。他の一例として、硬化性に優れる導電性ペーストを得るという観点から、任意成分としての樹脂は、熱硬化性樹脂および／または熱可塑性樹脂であることが好ましく、熱硬化性樹脂がより好ましく、フェノール樹脂がさらに好ましく、ノボラック型フェノール樹脂が特に好ましい。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。

- [0109] 樹脂は、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。
- [0110] 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。(A)成分として2種以上のエポキシ硬化剤が用いられる場合、(A)成分の含有量は、それらの合計量を意図する。また、2種以上の任意成分としての樹脂が用いられる場合、有機金属錯体の含有量は、それらの合計量を意図する。
- [0111] 一実施形態に係る導電性樹脂組成物は、上記(A)～(E)成分と、シリカカップリング剤、保存安定剤、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1種とから実質的に構成される。好ましい一実施形態に係る導電性樹脂組成物は、上記(A)～(E)成分および保存安定剤から実質的に構成される。上記形態において、「導電性樹脂組成物が、Xから実質的に構成される」とは、Xの合計含有量が、導電性樹脂組成物の総質量を100質量%として（導電性樹脂組成物全体に対して）、99質量%を超える

(上限：100質量%)ことを意味する。例えば、「本発明に係る導電性樹脂組成物は、上記(A)～(E)成分と、シランカップリング剤、保存安定剤、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1種とから実質的に構成される」とは、上記(A)～(E)成分、シランカップリング剤、保存安定剤、有機金属錯体および樹脂の合計含有量(合計添加量)が、導電性樹脂組成物の総質量を100質量%として(導電性樹脂組成物全体に対して)、99質量%を超える(上限：100質量%)ことを意味する。例えば、「本発明に係る導電性樹脂組成物は、上記(A)～(E)成分および保存安定剤から実質的に構成される」とは、上記(A)～(E)成分および保存安定剤の合計含有量(合計添加量)が、導電性樹脂組成物の総質量を100質量%として(導電性樹脂組成物全体に対して)、99質量%を超える(上限：100質量%)ことを意味する。

[0112] <硬化物>

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

[0113] 硬化物の製造方法(導電性樹脂組成物の硬化方法)は、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。一例として、被着体上に、上記態様に係る導電性樹脂組成物を塗布した後、加熱して硬化させる方法が挙げられる。ゆえに、塗布時の作業性を良好にするために、導電性樹脂組成物は、液体(液状)であると好ましい。なお、「25℃で液状である」とは、前述のように、25℃において、コーンプレート型回転粘度計を用いて剪断速度 10 s^{-1} にて測定された粘度が、 $1,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることを表す。一例として、導電性樹脂組成物の25℃における粘度は、 $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であると好ましく、 $0.1\sim50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるとより好ましく、 $0.5\sim50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるとさらに好ましく、 $1\sim20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であると特に好ましく、 $1\sim10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるとさらに特に好ましい。な

お、本明細書において、導電性樹脂組成物の粘度は、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10 s⁻¹にて測定された粘度である。

- [0114] 導電性樹脂組成物を塗布する際、塗布膜の厚さは特に制限されず、被着体の接着が可能な範囲で適宜調整される。また、加熱条件（硬化条件）は、導電性樹脂組成物を十分に硬化できる条件であれば特に制限されない。導電性樹脂組成物の硬化方法の加熱条件のうち、加熱硬化温度は、特に限定されないが、例えば、被着体への熱の影響を低減できるとの観点から、45～100℃の温度が好ましく、50～95℃の温度がより好ましい。加熱硬化時間は、特に限定されないが、45～100℃の加熱硬化温度の場合には、被着体への熱の影響を低減できるとの観点から、10分～3時間が好ましく、30分～2時間がより好ましい。

- [0115] <被着体>

また、上記の本発明の一態様に係る導電性樹脂組成物および上記の本発明の他の一態様に係る硬化物は、最表面がニッケルである被着体に対して使用することがより好ましい。上記構成を有する導電性樹脂組成物では、明確な理由は分かっていないが、最表面がニッケルである被着体であっても、硬化物の接続抵抗値を低くすると共に、保存安定性に優れており、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）等が挙げられる。

- [0116] 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。

- [0117] 本発明は、下記態様および下記実施形態を包含するが、本発明はこれらに限定されない：

[1] 下記の(A)～(E)成分を含み、有機溶剤の含有量が導電性樹脂組成物全体に対して1質量%以下である、導電性樹脂組成物。

(A) 成分：1分子中にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ樹脂

(B) 成分：1分子中にエポキシ基を1つ有する反応性希釈剤

(C) 成分：ゴム粒子

(D) 成分：下記(d-1)および下記(d-2)を含む導電性粒子

(d-1)：プレート型銀粒子

(d-2)：プレート型銀粒子以外の導電性粒子

(E) 成分：エポキシ硬化剤

[2] 前記(C)成分がコアシェル粒子を含む、[1]に記載の導電性樹脂組成物。

[3] 前記(C)成分の平均粒径が0.01～10 μ mである、[1]または[2]に記載の導電性樹脂組成物。

[4] 前記(d-1)および前記(d-2)の平均粒径がそれぞれ0.1～30 μ mである、[1]～[3]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[5] 前記(d-1)および前記(d-2)が、ステアリン酸により表面処理された銀粉を含む、[1]～[4]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[6] 前記(d-1)が単結晶のプレート型銀粒子を含む、[1]～[5]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[7] 前記(d-1)と前記(d-2)との質量比率が前記(d-1)：前記(d-2)=10：90～90：10である、[1]～[6]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[8] 前記(E)成分がアダクト型潜在性硬化剤を含む、[1]～[7]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[9] 最表面がニッケルである被着体に使用する、[1]～[8]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

[10] 上記[1]～[9]のいずれかに記載の導電性樹脂組成物を硬化さ

せてなる硬化物。

実施例

[0118] 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。

[0119] <導電性樹脂組成物の調製>

[実施例1、2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。なお、以下に示す粘度は、それぞれ、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で測定した値を示す。

[0120] (A) 成分：1分子中にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ樹脂

・エピクロン（EPICLON（登録商標））EXA-835LV（ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の1分子中のエポキシ基の数は2個、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の1分子中のエポキシ基の数は2個、混合比率（質量比）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=50：50、エポキシ当量：165 g/eq、粘度（25℃）2,000 mPa・s、DIC株式会社製）

・カネエース（登録商標）MX-136（ゴム分散エポキシ樹脂（樹脂成分：ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ゴム粒子：ポリブタジエン系コアシェル粒子）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の1分子中のエポキシ基の数は2個、混合比率（質量比）は樹脂成分：ゴム粒子=75：25、エポキシ当量：226 g/eq、株式会社カネカ製）の樹脂成分

・キュアダクト（登録商標）L-07N（エポキシフェノール-ホウ酸エステル配合物（ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂の1分子中のエポキシ基の数は2個）91質量%、フェノールノブラック樹脂4質量%および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%を含む)、四国化成工業株式会社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂。

- [0121] (B)成分: 1分子中にエポキシ基を1つ有する反応性希釈剤
- ・CARDURA E10P (ネオデカン酸グリシジルエステル、MOMENTIVE社製、エポキシ当量: 240 g/eq 、粘度(25°C) $7\text{ mPa}\cdot\text{s}$)。
- [0122] (B')成分: 溶剤
- ・アセトン(試薬)。
- [0123] (C)成分: ゴム粒子
- ・ゼフィアックF-351G (ポリメタクリル酸エステル系コアシェル粒子、平均粒径(D50): $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、アイカ工業株式会社製)、
 - ・カネエース(登録商標)MX-136 (ゴム分散エポキシ樹脂(樹脂成分: ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ゴム粒子: ポリブタジエン系コアシェル粒子)、ゴム粒子の平均粒径(D50): $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、混合比率(質量比)は樹脂成分: ゴム粒子 = 75:25、株式会社カネカ製)のゴム粒子。
- [0124] (D)成分: (d-1)および(d-2)を含む導電性粒子
- (d-1): プレート型銀粒子
- ・M27 (単結晶銀粒子、プレート状、ステアリン酸表面処理、平均粒径(D50): $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積: $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均厚みT: 80 nm 、アスペクト比: 56.25、トクセン工業株式会社製)
- (d-2): プレート型銀粒子以外の導電性粒子
- ・シルベスト(登録商標)TC-770 (フレーク状銀粒子、ステアリン酸表面処理、平均粒径(D50): $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積: $0.45\text{ m}^2/\text{g}$ 、株式会社徳力本店製)。
- [0125] (E)成分: エポキシ硬化剤
- ・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(尿素アダクト型潜在性硬化剤)、平均粒径(D50): $5\text{ }\mu\text{m}$

m、株式会社T&K TOKA製）。

[0126] 任意成分：保存安定剤

・キュアダクト（登録商標）L-07N（エポキシフェノールホウ酸エステル配合物（ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂の1分子中のエポキシ基の数は2個）91質量%、フェノールノボラック樹脂4質量%および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%を含む）、四国化成工業株式会社製）のフェノールノボラック樹脂および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））。

[0127] なお、（d-2）として使用する上記のシルベスト（登録商標）TC-770（株式会社徳力本店製）は、薄片状の形状を有する。しかしながら、シルベスト（登録商標）TC-770（株式会社徳力本店製）は、厚みが一粒子内で大きく異なり、薄片状の形状の上下の面は明らかに平行ではなく、粒子の表面に顕著な凹凸および／または顕著な段差が確認される。よって、シルベスト（登録商標）TC-770（株式会社徳力本店製）はプレート型銀粒子ではなく、フレーク状銀粒子である。

[0128] 実施例1、2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（または（B）'成分）、（C）成分、（D）成分（（d-1）および（d-2））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、（E）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。

[0129] なお、実施例1及び比較例1～5については、キュアダクト（登録商標）L-07N（四国化成工業株式会社製）の含有量が、エピクロン（EPICLON（登録商標））EXA-835LV（DIC株式会社製）100質量部に対して2.5質量部となるよう組成物を製造の製造を行った。

[0130] また、実施例2については、キュアダクト（登録商標）L-07N（四国

化成工業株式会社製)の含有量が、エピクロン(E P I C L O N (登録商標)) E X A - 8 3 5 L V (D I C株式会社製)の質量およびカネエース(登録商標) M X - 1 3 6 (株式会社カネカ製)の樹脂成分の質量の合計100質量部に対して2.5質量部となるよう組成物の製造を行った。

[0131] 得られた導電性樹脂組成物は、いずれも25℃で液状であった。詳細な調製量(各成分の添加量、各成分の含有量)は表1に従い、数値の単位は全て質量部である。

[0132] 例えば、実施例1の導電性樹脂組成物の、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は、 $9\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

[0133] <保存安定性試験>

導電性樹脂組成物を2 mL使用して、下記の測定条件で粘度を測定して初期粘度とした。その後、25℃雰囲気下で放置して、12時間毎に測定し初期粘度の20%増まで粘度測定を行い、下記の評価基準により「保存安定性」について判断した。組成物の吐出時に吐出量を変化させないために、保存安定性は「○」であることが好ましい。保存安定性が「×」の場合、低温硬化性試験、接続抵抗値測定、体積抵抗率測定は行わなかった。

[0134] [測定条件]

コーンローター: $3^{\circ} \times R2.4$

せん断速度: $1.0 (1/\text{s})$

測定温度: 25℃(温調装置使用)。

[0135] [評価基準]

○: 25℃で48時間以上。

×: 25℃で48時間未満。

[0136] <低温硬化性試験>

長さ100 mm×幅50 mm×厚さ2.0 mmのガラス板上に、長さ100 mm×幅10 mmになる様に、厚さ50 μm のマスキングテープを貼り付け、マスキングテープが張り付けられたガラス板上に、組成物を、スキージ

を用いて塗布し、均一な塗膜を形成してテストピースを作製した（1つの条件当たり $n = 2$ ）。テストピースを 80°C 雰囲気下の熱風乾燥炉にそれぞれ投入して、60分放置した後、熱風乾燥炉からテストピースを取り出した。テストピースの温度が 25°C に下がった後に、ポリテトラフルオロエチレン製の棒で硬化物（導電性樹脂組成物の硬化物）の表面を触り、硬化物に跡が残るかどうか確認した。「－」の表現は未測定を意味する。

[0137] [評価基準]

○：硬化物に跡が残らない。

×：硬化物に跡が残る。

[0138] <接続抵抗値測定>

幅 10 mm で厚さ $100\text{ }\mu\text{ m}$ のマスキングテープに、長さ方向に沿って 10 mm 間隔で直径 $5\text{ mm} \times 5$ 個の穴を開けた。幅 $25\text{ mm} \times$ 長さ $100\text{ mm} \times$ 厚さ 1.6 mm 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、隣同士の組成物の硬化物（ 10 mm 間隔で離れた位置に存在する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。導通性の安定化には、接続抵抗値は、 $0.15\text{ }\Omega$ 以下であることが好ましく、 $0.10\text{ }\Omega$ 以下であることがより好ましい（下限： $0\text{ }\Omega$ ）。接続抵抗値の好ましい範囲の例としては $0.001\text{ }\Omega$ 以上 $0.15\text{ }\Omega$ 以下が、より好ましい範囲の例としては $0.001\text{ }\Omega$ 以上 $0.10\text{ }\Omega$ 以下が挙げられる。なお、接続抵抗値が $10\text{ }\Omega$ を超えていた場合は体積抵抗の測定は行わない。「－」の表現は未測定を意味する。

[0139] <体積抵抗率測定>

長さ $100\text{ mm} \times$ 幅 $100\text{ mm} \times$ 厚さ 2.0 mm のガラス板の上に、マス

キングテープ同士の間隔が、長さ100mm×幅10mm×厚み50 μ mの形状になるように、マスキングを行い、マスキングされたガラス板上に、表1に記載の組成物を、スキージを用いて塗布し、それぞれ塗膜を形成した。この時、塗膜表面は平坦であり、マスキングの幅は試験板に平行であった。また、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熱風乾燥炉により80℃×60分加熱して組成物を硬化させ、テストピースを作製した。テストピースの温度が室温まで下がった後、幅が15mmの電極を有するテスター（アドバンテスト社製マイクロオームメーター）を用いて「電極間距離（m）」が50mmのときの「抵抗（ Ω ）」を測定し、「体積抵抗率（ $\Omega \cdot m$ ）」を計算した。導通性の観点から、体積抵抗率は、 $10 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 以下であることが好ましく、 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 以下がより好ましい（下限： $0 \Omega \cdot m$ ）。体積抵抗率の好ましい範囲の例としては $0.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 以上 $10 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 以下が、体積抵抗率のより好ましい範囲の例としては $0.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 以上 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 以下が挙げられる。「－」の表現は未測定を意味する。

[0140]

[表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A) 成分	EXA-835LV						
	MX-136 樹脂成分						
	L-07N	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
(B) 成分	E10P		25	25	25	25	25
(B') 成分	アセトン						
(C) 成分	F-3516						
	MX-136 ゴム粒子						
			0.1	0.1	0.1		
(d) 成分	(d-1)	M27	80	80	80	300	
	(d-2)	T0-770	220	220	220		300
(E) 成分	FXR-1081						
	L-07N	ホウ酸エステル化合物	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	L-07N	フェノールノボラック樹脂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
任意成分	保存安定性						
			○	○	○	○	○
	低温硬化性						
			○	○	○	○	○
接続抵抗値 [Ω]			0.11	0.09	0.21	0.23	56
体積抵抗率 [$\times 10^{-5} \Omega \cdot m$]			6	3	5	15	—

- [0141] 実施例 1、2 はそれぞれ (A) ~ (E) 成分を含む組成物であるが、いずれも保存安定性と硬化物の低温硬化性に優れ、硬化物の導通性である接続抵抗値および体積抵抗率も低い値となることが確認された。
- [0142] 一方で比較例 1 は (B) 成分を含まない組成物であるが、硬化物の接続抵抗値に劣り、硬化物の導通性において満足できない結果であった。
- [0143] 比較例 2 は (C) 成分を含まない組成物であるが、硬化物の接続抵抗値および体積抵抗率に劣り、こちらも硬化物の導通性において満足できない結果であった。
- [0144] 比較例 3 は (B) 成分の代わりに特開 2020-139020 号公報に記載されている溶剤である (B)' 成分を用いた組成物であるが、(B)' 成分が (E) 成分を溶解してしまい保存安定性に劣る結果となったため、低温硬化性、接続抵抗値、体積抵抗率の測定は行わなかった。
- [0145] 比較例 4 は (D) 成分として (d-1) のみを用いた組成物であるが、硬化物の導通性である接続抵抗値および体積抵抗率に劣る結果であった。
- [0146] 比較例 5 は (D) 成分として (d-2) のみを用いた組成物であるが、硬化物の接続抵抗値が $10\ \Omega$ を超えた値であり、硬化物の導通性として劣るものであったため体積抵抗率の測定は行わなかった。

産業上の利用可能性

- [0147] 近年、電気・電子部品の筐体にニッケルなどの金属を使用することが多い。かような金属は、接続抵抗値が高くなり、回路抵抗の上昇を招いていたが、本発明に係る導電性樹脂組成物の硬化物により接続抵抗値を低くすることができる。さらに、本発明に係る導電性樹脂組成物は、保存安定性も維持されて長時間の吐出作業中に吐出量が変化することが無いと共に、短時間硬化により被着体に加熱によるダメージを減少させることができる。これらの特性から、本発明に係る導電性樹脂組成物およびその硬化物は、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。
- [0148] 本出願は、2022年4月15日に出願された日本特許出願番号2022

－ 0 6 7 3 6 4 号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として組み入れられている。

請求の範囲

- [請求項1] 下記の（Ａ）～（Ｅ）成分を含み、有機溶剤の含有量が導電性樹脂組成物全体に対して１質量％以下である、導電性樹脂組成物。
- （Ａ）成分：１分子中にエポキシ基を２つ以上有するエポキシ樹脂
- （Ｂ）成分：１分子中にエポキシ基を１つ有する反応性希釈剤
- （Ｃ）成分：ゴム粒子
- （Ｄ）成分：下記（ｄ－１）および下記（ｄ－２）を含む導電性粒子
- （ｄ－１）：プレート型銀粒子
- （ｄ－２）：プレート型銀粒子以外の導電性粒子
- （Ｅ）成分：エポキシ硬化剤
- [請求項2] 前記（Ｃ）成分がコアシェル粒子である、請求項１に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記（Ｃ）成分の平均粒径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項１または２に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記（ｄ－１）および前記（ｄ－２）の平均粒径がそれぞれ $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ である、請求項１または２に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記（ｄ－１）および前記（ｄ－２）が、ステアリン酸により表面処理された銀粉である、請求項１または２に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記（ｄ－１）が単結晶である、請求項１または２に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記（ｄ－１）と前記（ｄ－２）との質量比率が前記（ｄ－１）：前記（ｄ－２）＝ $10:90 \sim 90:10$ である、請求項１または２に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記（Ｅ）成分がアダクト型潜在性硬化剤である、請求項１または２に記載の導電性樹脂組成物。
- [請求項9] 最表面がニッケルである被着体に使用する、請求項１または２に記

載の導電性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項 1 または 2 に記載の導電性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。