



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108473780 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201780007109.X

(22)申请日 2017.01.18

(30)优先权数据

2016-015287 2016.01.29 JP

2016-211923 2016.10.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.07.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/001539 2017.01.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/130812 JA 2017.08.03

(71)申请人 东洋油墨SC控股株式会社

地址 日本东京中央区京桥二丁目2番1号

(邮递区号:104-0031)

(72)发明人 长井裕之 上杉隆彦 野上孝幸

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 彭雪瑞 臧建明

(51)Int.Cl.

C08L 101/00(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

H01B 1/00(2006.01)

H01B 1/22(2006.01)

H01B 5/14(2006.01)

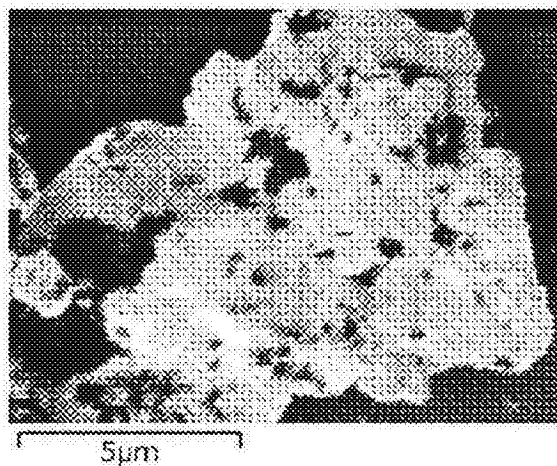
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

导电性组合物、其制造方法以及导电性材料

(57)摘要

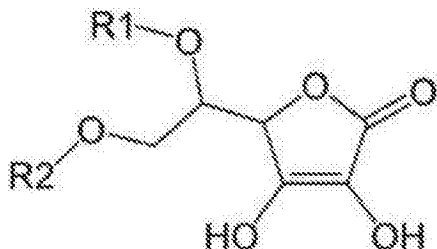
本发明的课题在于提供一种即便在大气下煅烧的情形时,也可形成显示出良好的导电性及耐湿热性的导电膜的导电性组合物。本发明的导电性组合物含有在铜粉(A)的表面附着有抗坏血酸衍生物(B)的表面处理铜粉(AB)、粘合剂树脂(C)以及具有酸性基的分散剂(D)。利用导电性组合物解决所述课题。



1. 一种导电性组合物, 包含表面处理铜粉 (AB)、粘合剂树脂 (C) 以及具有酸性基的分散剂 (D), 其中所述表面处理铜粉 (AB) 是在铜粉 (A) 的表面上附着有下述通式 (1) 或通式 (2) 所表示的抗坏血酸或其衍生物 (B);

通式 (1)

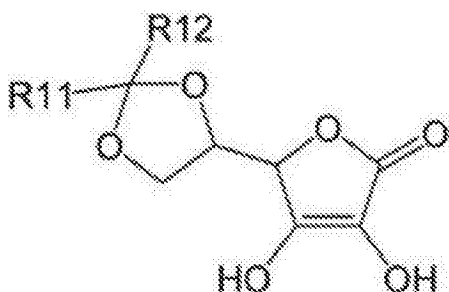
[化1]



(通式 (1) 中, R1 及 R2 分别独立地表示氢原子或可具有取代基的酰基);

通式 (2)

[化2]



(通式 (2) 中, R11 及 R12 分别独立地表示氢原子或可具有取代基的烷基)。

2. 根据权利要求1所述的导电性组合物, 其中通式 (1) 所表示的抗坏血酸或其衍生物 (B) 的 R1 及 R2 为氢原子。

3. 根据权利要求1或2所述的导电性组合物, 其中所述具有酸性基的分散剂 (D) 的酸性基为磷酸基。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的导电性组合物, 其中所述具有酸性基的分散剂 (D) 还具有氨基。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的导电性组合物, 其中相对于所述铜粉 (A) 100 质量份, 所述抗坏血酸或其衍生物 (B) 为 1 质量份 ~ 30 质量份。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的导电性组合物, 其中相对于所述表面处理铜粉 (AB) 100 质量份, 所述具有酸性基的分散剂 (D) 为 0.1 质量份 ~ 10 质量份。

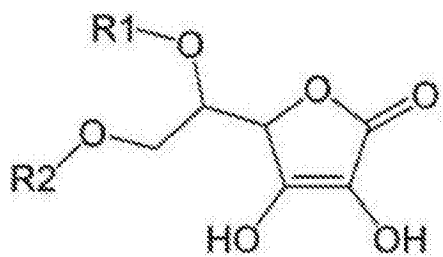
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的导电性组合物, 还含有铜前体 (Y)。

8. 一种导电性组合物的制造方法, 使下述通式 (1) 或通式 (2) 所表示的抗坏血酸或其衍生物 (B) 附着于铜粉 (A) 的表面, 获得表面处理铜粉 (AB),

将所述表面处理铜粉 (AB)、粘合剂树脂 (C) 以及具有酸性基的分散剂 (D) 混合;

通式 (1)

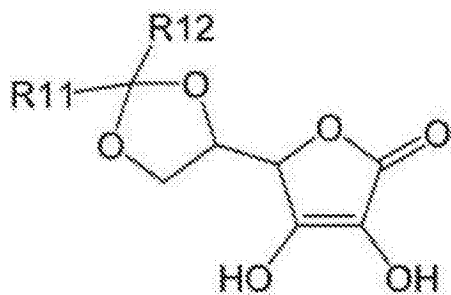
[化3]



(通式 (1) 中, R1 及 R2 分别独立地表示氢原子或可具有取代基的酰基);

通式 (2)

[化4]



(通式 (2) 中, R11 及 R12 分别独立地表示氢原子或可具有取代基的烷基)。

9. 一种导电性材料, 具备基材及导电膜, 其中所述导电膜为根据权利要求1至7中任一
项所述的导电性组合物的干燥物或硬化物。

导电性组合物、其制造方法以及导电性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电性组合物及其制造方法。进而，本发明涉及一种具备基材及导电膜的导电性材料，所述导电膜为导电性组合物的干燥物或硬化物。

背景技术

[0002] 作为电子零件、导电性片材用的薄膜形成方法或导电电路的形成方法，已知蚀刻法及印刷法。蚀刻法为通过利用蚀刻液将金属被膜的一部分去除而获得所需形状的电路图案的方法，但通常步骤烦杂，且另需要废液处理，故有费用或环境负荷的问题。另外，利用蚀刻法所形成的导电电路是由铝或铜等金属材料等所形成，故有不耐受弯折等物理冲击等问题。

[0003] 因此，为了解决这些问题而更廉价地形成导电电路，导电性糊备受注目。通过印刷导电性糊，可容易地形成导电电路。进而可期待电子零件的小型轻量化、生产性的提高、低成本化的实现，故正全力进行与可印刷的导电性糊有关的研究开发，且已有大量的提案。

[0004] 关于导电性糊，就确保高导电性的观点而言，主要使用以银 (Ag) 作为主成分的银糊。然而，银糊在高温、高湿下的通电下，容易产生银原子电离被引入电场中而移动的离子迁移 (ion migration) (电析)。若在配线电路上产生离子迁移，则有引起电路间的短路，配线电路的可靠性降低之虞。

[0005] 因此，为了提高电子设备或配线的可靠性，提出了利用代替银而使用铜的导电糊的技术。铜不易发生离子迁移，故可提高电路的连接可靠性。另外，因其离子迁移性低，故也可通过使用铜糊来实现对于银而言困难的在配线间交替传送电讯号的电路图案。

[0006] 然而，通常铜粉容易氧化，若暴露在高湿度的环境下，则容易因环境中所含的水分或氧等的反应而产生铜氧化物。因此，将铜糊煅烧而形成的导电膜存在因氧化被膜的影响而导电膜总体的体积电阻率容易变高等问题。

[0007] 为了解决此种问题，提出了利用湿式还原法来制造调配至铜糊中的铜粉末的技术，但实际情况为电路配线用的导电糊的体积电阻率的上升未得到充分改善。

[0008] 电路配线用的铜糊的通电机理 (mechanism) 在于因煅烧时的涂膜的体积变化而铜粉彼此被压接，故导电性大幅度地受到铜粉表面的氧化状态、涂膜内的树脂的填充结构的影响。

[0009] 之前以来，提出了在铜糊中调配邻苯二酚 (catechol)、间苯二酚 (resorcin)、对苯二酚 (hydroquinone) 那样的具有还原作用的物质 (以下称为还原剂) 而防止铜粉表面的氧化的技术 (例如专利文献1)。另外，提出了利用抗坏血酸的还原作用而防止铜粉表面的氧化的技术 (例如专利文献2及专利文献3)。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1：日本专利特开平8-73780号公报

[0013] 专利文献2：国际公开第2014/104032号公报

[0014] 专利文献3:日本专利特开2015-049988号公报

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 如上所述,抑制铜粉表面的氧化对于使用铜糊而形成的导电膜而言重要。然而,专利文献1~专利文献3中记载的方法中,所调配的还原剂无法充分抑制铜的氧化。本发明的目的在于提供一种导电性组合物,其即便于在大气下煅烧(以下有时也称为干燥或硬化)的情形时,也可形成显示出良好的导电性及耐湿热性的导电膜。

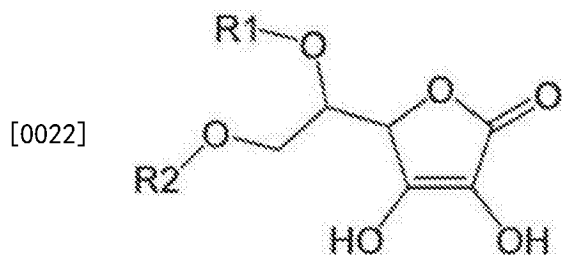
[0017] 解决问题的技术手段

[0018] 本发明人等人为了了解决所述问题而进行了潜心研究,结果发现,重要的是抑制铜粉表面的氧化并且使铜粉间的接触牢固,以至完成了本发明。

[0019] 即,本发明涉及一种导电性组合物,其包含表面处理铜粉(AB)、粘合剂树脂(C)以及具有酸性基的分散剂(D),其中所述表面处理铜粉(AB)是在铜粉(A)的表面附着有下述通式(1)或通式(2)所表示的抗坏血酸或其衍生物(B)。

[0020] 通式(1)

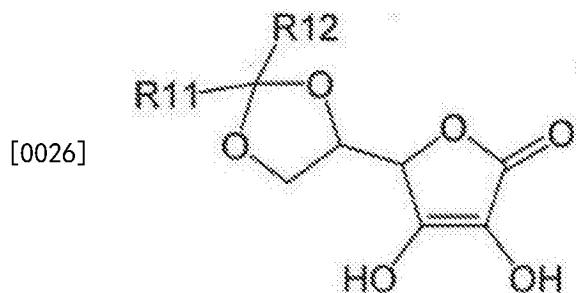
[0021] [化5]



[0023] (通式(1)中,R1及R2分别独立地表示氢原子或可具有取代基的酰基。)

[0024] 通式(2)

[0025] [化6]



[0027] (通式(2)中,R11及R12分别独立地表示氢原子或可具有取代基的烷基。)

[0028] 另外,本发明涉及一种导电性组合物的制造方法,其使所述抗坏血酸或其衍生物(B)附着于铜粉(A)的表面,获得表面处理铜粉(AB),将所述表面处理铜粉(AB)、粘合剂树脂(C)以及具有酸性基的分散剂(D)混合。

[0029] 进而,本发明涉及一种导电性材料,其具备基材及导电膜,所述导电膜为所述导电性组合物的干燥物或硬化物。

[0030] 发明的效果

[0031] 通过本发明,可提供一种导电性组合物及其硬化物、层叠物,所述导电性组合物即

便在大气下的煅烧中也显示出良好的导电性,可用于形成电路。

附图说明

[0032] 图1为利用扫描式电子显微镜对实施例1中所用的表面处理铜粉(AB)的粒子表面的状态进行观察的图。

[0033] 图2为利用能量分散型X射线分析装置对实施例1中所用的表面处理铜粉(AB)的粒子表面的状态进行观察,对碳及铜进行元素匹配的图。

具体实施方式

[0034] [导电性组合物]

[0035] 本发明的导电性组合物如上所述那样包含利用抗坏血酸或其衍生物(B)(以下也简单地称为抗坏血酸衍生物(B))对铜粉(A)的表面进行处理而成的表面处理铜粉(AB)、粘合剂树脂(C)以及具有酸性基的分散剂(D)。

[0036] <表面处理铜粉(AB)>

[0037] 本发明中使用的表面处理铜粉(AB)成为导电性组合物的导电成分。表面处理铜粉(AB)是在铜粉(A)表面的至少一部分上附着有抗坏血酸衍生物(B)。通过利用抗坏血酸衍生物(B)将铜粉(A)表面的至少一部分被覆,可使作为还原性物质的抗坏血酸衍生物存在于铜粉(A)表面附近,结果可使在大气中煅烧导电性组合物时所形成的铜氧化物更有效率地还原而恢复成铜,可提高导电性。

[0038] <铜粉(A)>

[0039] 铜粉(A)的D50平均粒径优选为在 $0.1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的范围内,更优选为在 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的范围内。通过D50平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,可进一步降低导电膜内的粒子彼此的接触电阻,提高导电性。另外,通过D50平均粒径为 $30\mu\text{m}$ 以下,可在进行网版印刷而制作导电膜时,形成更平滑的导电膜。再者,D50平均粒径为使用激光衍射粒度分布测定装置所求出的体积粒度分布的累计50%的粒度的含意。

[0040] 关于铜粉(A)的形状,只要可获得所需的导电性即可,形状并无限定。具体而言,例如可使用球状、薄片(flake)状、叶状、树枝状、板状、针状、棒状、葡萄状等公知形状的铜粉。

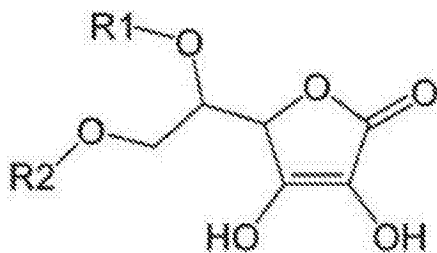
[0041] <抗坏血酸衍生物(B)>

[0042] 本发明中所用的抗坏血酸或其衍生物(B)是由下述通式(1)或通式(2)所表示。对铜氧化物的还原力源自抗坏血酸衍生物(B)中的烯二醇(enediol)结构。因此,也能以残留所述结构的形式而合成抗坏血酸的衍生物,适当制备溶解度或极性而使用。

[0043] 通式(1)

[0044] [化7]

[0045]



[0046] (通式(1)中,R1及R2分别独立地表示氢原子或可具有取代基的酰基。)

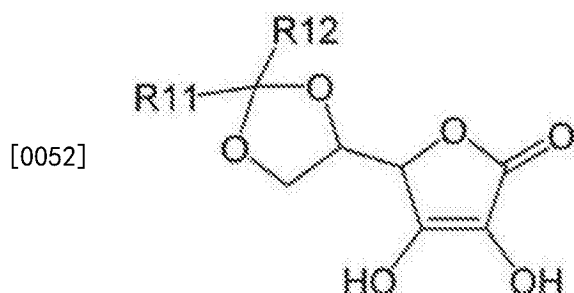
[0047] 通式(1)中的R1及R2的酰基(-COR)表示键结有碳数1~18的直链状、分支链状、单环状或缩合多环状的脂肪族的羰基,或者键结有碳数6~10的单环状或缩合多环状芳基的羰基。

[0048] 酰基具体而言,例如可列举:甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基、三甲基乙酰基、月桂酰基、肉豆蔻酰基、棕榈酰基、硬脂酰基、环戊基羰基、环己基羰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丁烯酰基、异丁烯酰基、油酰基、苯甲酰基、1-萘甲酰基、2-萘甲酰基等,但不限于这些基团。

[0049] R1及R2的酰基分别可由取代基将酰基内的氢原子取代,由此也可进一步调节溶解性或极性。此处,取代基可列举羟基、卤素原子等,但不限于此。

[0050] 通式(2)

[0051] [化8]



[0053] (通式(2)中,R11及R12分别独立地表示氢原子或可具有取代基的烷基。)

[0054] 通式(2)为通过使醛或酮与存在于抗坏血酸的侧链上的两个羟基反应而形成缩醛结构或缩酮结构的衍生物。

[0055] 通式(2)中的R11及R12的烷基可列举碳数1~18的直链状、分支链状、单环状或缩合多环状烷基,具体而言,例如可列举:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十八烷基、异丙基、异丁基、异戊基、仲丁基、叔丁基、仲戊基、叔戊基、叔辛基、新戊基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、金刚烷基、降冰片基及4-癸基环己基等,但不限于这些基团。

[0056] R11及R12的烷基分别可由取代基将烷基内的氢原子取代,由此也可进一步调节溶解性或极性。此处,取代基可列举羟基、卤素原子等,但不限于这些基团。

[0057] 进而,R11与R12也可成一体而形成环结构。

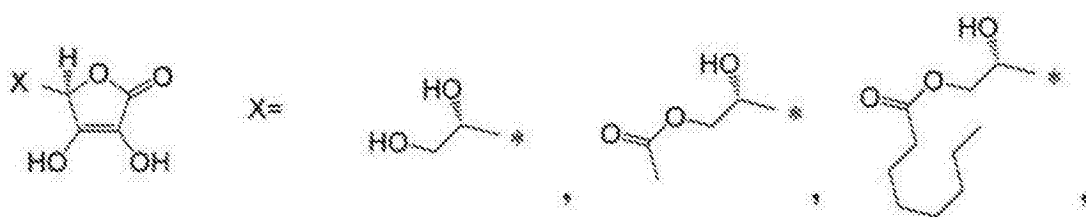
[0058] 通式(1)或通式(2)所表示的抗坏血酸衍生物(B)中,就可最廉价地获取,且由于溶解度低而难以自铜粉(A)的表面溶解或脱离的方面而言,优选为通式(1)中的R1及R2为氢原子的抗坏血酸。另外,抗坏血酸衍生物(B)也可对铜粉(A)并用两种以上。

[0059] 所谓本发明中所用的“抗坏血酸”,不仅是指通常被称为维生素C的L-抗坏血酸、即(R)-3,4-二羟基-5-((S)-1,2-二羟基乙基)呋喃-2(5H)-酮,也包括其光学异构物(D体)。另外,也包括作为这些化合物的立体异构物的异抗坏血酸的D体及L体。即便为立体异构物或光学异构物,也可具有表现还原能力所必需的烯二醇结构而表现出同等的还原能力。进而,作为这些光学异构物的混合物的DL体也可用作本发明的“抗坏血酸”。

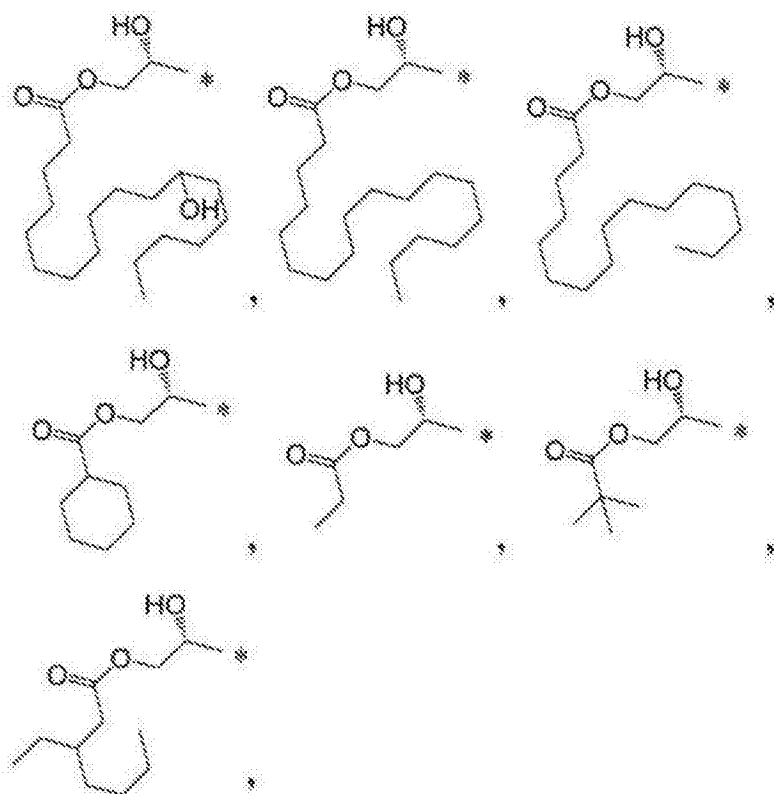
[0060] 本发明的抗坏血酸衍生物(B)可例示以下所示那样的化合物。再者,本发明的抗坏血酸衍生物(B)不限于这些代表例。各化学结构中的“*”表示X、Y或Z键结于抗坏血酸的五

元环部位的位置。

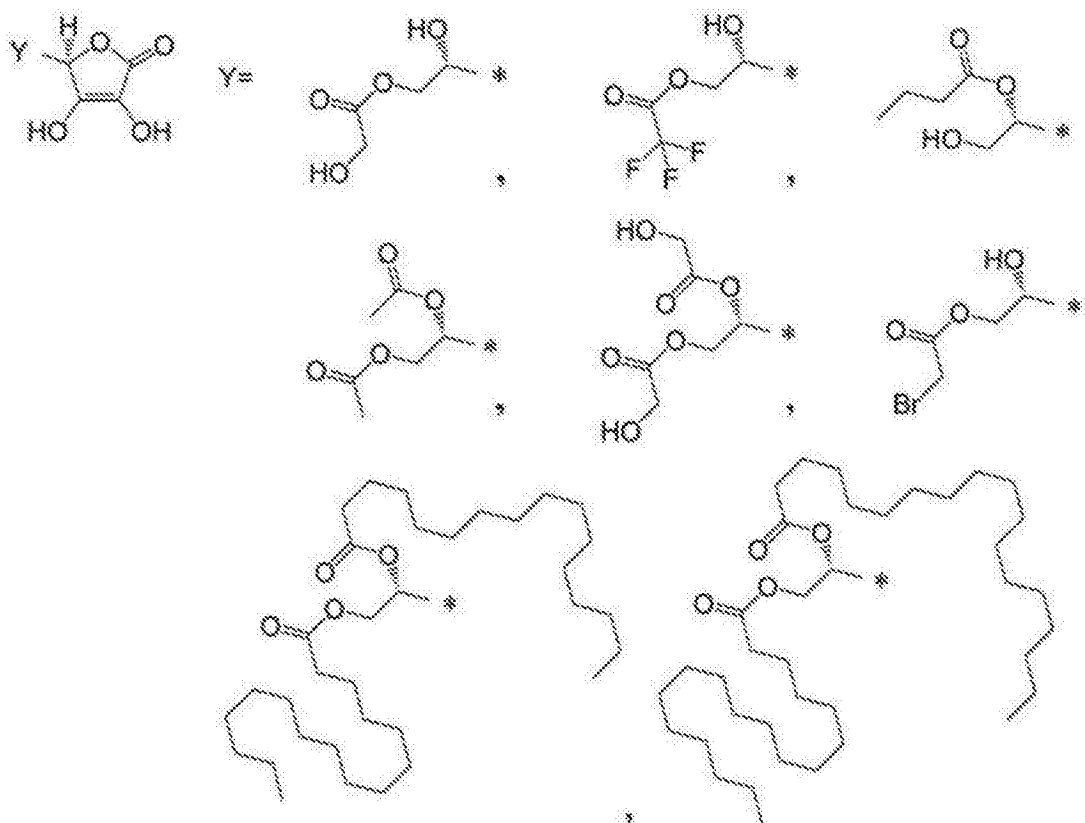
[0061] [化9]



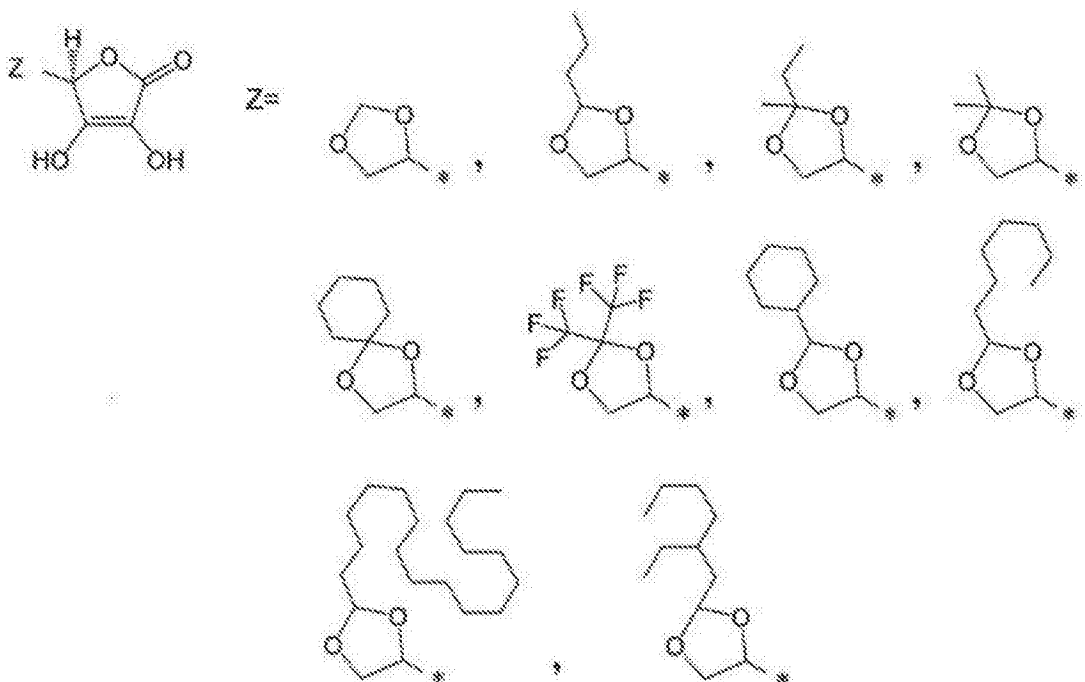
[0062]



[0063] [化10]



[0065] [化11]



[0067] <表面处理铜粉(AB)的制造方法>

[0068] 关于表面处理铜粉(AB),不限于以下的方法,例如可通过使用分散用或变形用介质(media)使铜粉(A)与抗坏血酸衍生物(B)碰撞而获得。分散用或变形用介质可使用以玻璃、钢(steel)、氧化锆等作为材质的球状珠。

[0069] 所述接触步骤可利用干式、湿式的任一方法进行。

[0070] 即,在干式的情形时,例如将铜粉(A)、抗坏血酸衍生物(B)及分散用或变形用介质

放入至容器中,封口后,连同容器一起旋转或振动,或者对容器内进行搅拌,由此使这些物质碰撞,一面使铜粉(A)变形一面使抗坏血酸衍生物(B)的一部分或全部附着于铜粉(A)的表面后,将分散或变形用介质分离,由此可获得表面处理铜粉(AB)。

[0071] 另外,在湿式的情形时,将铜粉(A)、抗坏血酸衍生物(B)、液状媒介、分散用或变形用介质放入至容器中,如上所述那样进行旋转、振动、搅拌等,由此使这些物质碰撞后,利用尼龙网或不锈钢网等将分散或变形用介质去除,继而将液状媒介去除,加以干燥,由此可获得表面处理铜粉(AB)。

[0072] 在实施所述使分散用或变形用介质与铜粉(A)碰撞的分散步骤时,可使用珠磨机、球磨机、摇筛机(shaker)等公知的分散方法。

[0073] 进行湿式分散的情形时所使用的液状媒介可列举醇系、酮系、酯系、芳香族系、烃系等的公知的液状媒介,也可将这些媒介的两种以上混合使用,只要在实施分散的温度下呈液状,则并无特别限定。

[0074] 此种液状媒介中,若使用抗坏血酸衍生物(B)的溶解度相对较低的不良溶剂,则可特别有效率地使抗坏血酸衍生物(B)以所需的量附着于铜粉(A)的表面,故优选。抗坏血酸衍生物(B)的不良溶剂可列举甲苯、二甲苯、己烷、辛烷、异丙醇、乙酸乙酯、进而这些溶剂的混合溶剂,但不限于这些溶剂。

[0075] 尤其使用分散用或变形用介质及液状媒介的湿式分散容易通过简便的操作利用抗坏血酸衍生物(B)将铜粉(A)表面均匀且有效率地被覆,就此方面而言优选。进而,所述湿式分散中,可获得粒子彼此的接触面积大的薄片状、或叶状的被覆铜粉(AB),结果可表现出优异的初期导电性,进而维持所述导电性,故优选。

[0076] 抗坏血酸衍生物(B)优选为相对于铜粉(A)100质量份而使用1质量份~30质量份,进而优选为在5质量份~10质量份的范围内。通过将抗坏血酸设为1质量份以上,可抑制煅烧时的表面处理铜粉(AB)的铜的氧化,进而提高表面处理铜粉(AB)与粘合剂树脂(C)的亲合性。另外,通过将抗坏血酸设为30质量份以下,可抑制表面处理铜粉(AB)彼此的凝聚。

[0077] <粘合剂树脂(C)>

[0078] 粘合剂树脂(C)优选为在粘合剂树脂(C)及表面处理铜粉(AB)的合计100质量%中调配5质量%~40质量%,更优选为5质量%~25质量%。通过成为5质量%以上,导电性被膜与基材的密接性进一步提高,机械强度也提高。另外,通过成为40质量%以下,导电性进一步提高。

[0079] 粘合剂树脂(C)例如可列举:丙烯酸系树脂、聚丁二烯系树脂、环氧化合物、氧杂环丁烷树脂、哌嗪聚酰胺树脂、加成型酯树脂、缩合型酯树脂、氨基树脂、聚乳酸树脂、噁唑啉树脂、苯并噁唑树脂、乙烯系树脂、二烯系树脂、萜烯树脂、石油树脂、纤维素系树脂、聚酯树脂、氨基甲酸酯改质聚酯树脂、环氧改质聚酯树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、苯乙烯树脂、苯乙烯-(甲基)丙烯酸系树脂、苯乙烯-丁二烯树脂、环氧树脂、改质环氧树脂、苯氧树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丁醛树脂、缩醛树脂、酚树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚氨基甲酸酯脲树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、醇酸树脂、聚烯烃树脂、氟树脂、酮树脂、苯并胍胺树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、硅酮树脂、硝基纤维素、乙酸丁酸纤维素(Cellulose Acetate Butyrate,CAB)树脂、乙酸丙酸纤维素(Cellulose Acetate Propionate,CAP)树脂、松香、松香酯及马来酸树脂等公知的树脂,可

根据本发明的导电性组合物、导电膜及导电性材料所要求的物性而适当选择。另外,粘合剂树脂(C)可单独使用或并用两种以上。

[0080] 所述聚酯树脂优选为具有羟基及羧基的至少任一个。聚酯树脂可利用多元酸与多元醇等的反应、或多元酸酯与多元醇等的酯交换反应等公知的合成法而合成。另外,对聚酯树脂赋予羧基的方法可使用公知的方法,例如可列举:对聚酯树脂聚合后,在180℃~230℃下使 ϵ -己内酯等环状酯进行后加成(开环加成)而形成嵌段(block)的方法;或加成偏苯三甲酸酐、邻苯二甲酸酐等酸酐的方法等。另外,聚酯树脂优选为饱和聚酯。

[0081] 所述多元酸例如优选为芳香族二羧酸、直链脂肪族二羧酸、环状脂肪族二羧酸等及三官能以上的羧酸等。再者,多元酸包括含酸酐基的化合物。多元酸可单独使用或并用两种以上。

[0082] 芳香族二羧酸例如可列举对苯二甲酸及间苯二甲酸等,但不限于这些化合物。另外,直链脂肪族二羧酸例如可列举己二酸、癸二酸及壬二酸等,但不限于所述化合物。另外,环状脂肪族二羧酸例如可列举1,4-环己烷二羧酸、二羧基氢化双酚A、二聚酸、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐及3-甲基六氢邻苯二甲酸酐等,但不限于这些化合物。另外,三官能以上的羧酸可列举偏苯三甲酸酐及均苯四甲酸二酐等,但不限定这些化合物。其他羧酸也可列举富马酸等不饱和二羧酸、5-磺基间苯二甲酸钠盐等含磺酸金属盐的二羧酸等,但不限于这些化合物。

[0083] 所述多元醇优选为二醇及具有三个以上的羟基的化合物。二醇例如可列举乙二醇、丙二醇及1,4-丁二醇、以及新戊二醇等,但不限于这些化合物。具有三个以上的羟基的化合物可列举三羟甲基丙烷、甘油及季戊四醇等,但不限于这些化合物。多元醇可单独使用或并用两种以上。

[0084] 所述聚氨基甲酸酯树脂为使多元醇、二异氰酸酯及链延长剂的二醇化合物反应而成的在末端具有羟基的化合物。聚氨基甲酸酯树脂可使用链延长剂将分子链延长。链延长剂通常优选为二醇等。聚氨基甲酸酯树脂可利用公知的合成法来合成。

[0085] 用于合成聚氨基甲酸酯树脂的多元醇优选为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇及聚丁二烯二醇。多元醇可单独使用或并用两种以上。

[0086] 聚醚多元醇为氧化乙烯、氧化丙烯及四氢呋喃等的聚合物以及这些化合物的共聚物。

[0087] 聚酯多元醇为所述聚酯树脂中说明的多元醇与多元酸的酯。

[0088] 聚碳酸酯多元醇优选为1)使二醇或双酚与碳酸酯反应而成的化合物、及2)使二醇或双酚在碱的存在下与光气(phosgene)反应而成的化合物等。碳酸酯例如可列举碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯、碳酸亚乙酯及碳酸亚丙酯等,但不限于这些化合物。

[0089] 二异氰酸酯优选为芳香族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯等。二异氰酸酯可单独使用或并用两种以上。

[0090] 所述聚氨基甲酸酯脲树脂为使多元醇与二异氰酸酯反应而合成在末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,进而使其与多胺反应而成的化合物。另外,对于聚氨基甲酸酯脲树脂而言,可为了调整分子量而视需要使反应停止剂反应。多元醇及二异氰酸酯优选为使用所述聚氨基甲酸酯树脂中说明的化合物。多胺优选为二胺。反应停止剂优选为二烷基胺、单醇等。聚氨基甲酸酯脲树脂可利用公知的合成法而合成。

[0091] 聚氨基甲酸酯树脂及聚氨基甲酸酯脲树脂优选为除了羟基以外还具有羧基。具体而言,可利用在合成时将二醇的一部分替换成含羧基的二醇来进行合成的方法而获得。所述二醇优选为二羟甲基丙酸及二羟甲基丁酸等。

[0092] 在导电性糊包含聚氨基甲酸酯树脂或聚氨基甲酸酯脲树脂的情形时,所形成的导电性被膜的硬度进一步提高。

[0093] 在合成聚氨基甲酸酯树脂或聚氨基甲酸酯脲树脂时可使用溶剂。具体而言,优选为酯系溶剂、酮系溶剂、二醇醚系溶剂、脂肪族系溶剂、芳香族系溶剂及碳酸酯系溶剂等。溶剂可单独使用或并用两种以上。

[0094] 酯系溶剂例如可列举乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乳酸乙酯及碳酸二甲酯等,但不限于于这些化合物。

[0095] 酮系溶剂例如可列举丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、二异丁基酮、二丙酮醇、异佛尔酮及环己酮等,但不限于于这些化合物。

[0096] 二醇醚系溶剂例如可列举:乙二醇单乙醚、乙二醇单异丙醚及乙二醇单丁醚等单醚以及这些化合物的乙酸酯;二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚及丙二醇单乙醚等以及这些化合物的乙酸酯等,但不限于于这些化合物。

[0097] 脂肪族系溶剂例如可列举正己烷、环己烷、甲基环己烷、甲基环己烷等,但不限于于这些化合物。

[0098] 芳香族系溶剂可列举甲苯、二甲苯等,但不限于于这些化合物。

[0099] 碳酸酯系溶剂可列举:碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯等链状碳酸酯,碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等环状碳酸酯等,但不限于于这些化合物。

[0100] 所述环氧树脂为具有环氧基及羟基的化合物,可使用公知的化合物。环氧树脂优选为使双酚A及双酚F所代表的芳香族二醇与表氯醇反应所得的聚缩水甘油醚。环氧树脂也优选为使用作为高分子环氧树脂的所谓苯氧树脂。这些树脂可单独使用或并用两种以上。

[0101] 以下,作为本发明的导电性组合物中使用的粘合剂树脂(C)的选定的具体例,对导电性糊、及导电性粘接剂或导电性片材的两例加以描述。再者,本发明的用途不限于于这些用途。

[0102] <用于导电性糊的情形>

[0103] 首先,在将本发明的导电性组合物用于用以制作配线电路的导电性糊的情形时,就对基材的密接性、在溶剂中的溶解性、导电性组合物所必需的涂膜的机械强度的观点而言,粘合剂树脂(C)优选为选自由苯氧树脂、聚酯树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚氨基甲酸酯脲树脂及环氧树脂所组成的组群中。另外,这些树脂在以下方面而言也优选:在与具有酸性基的分散剂(D)组合的情形时,表面处理铜粉(AB)的分散性优异。这些粘合剂树脂可单独使用或并用两种以上。

[0104] 所述情形的粘合剂树脂(C)的数量平均分子量(以下称为Mn)优选为10,000~50,000,更优选为20,000~40,000。通过Mn成为10,000以上,导电性组合物的环境可靠性提高,尤其耐湿热性进一步提高。再者,Mn为利用凝胶渗透色谱仪(Gel Permeation Chromatography, GPC)所测定的聚苯乙烯换算的数值。另外,所谓配线电路的环境可靠性,是指即便置于85℃、湿度85%的环境下,也不存在由导电性组合物或导电膜自身的氧化所

致的劣化,导电膜对基材(例如氧化铟锡(Indium Tin Oxide,ITO)膜)的密接性难以劣化。

[0105] 所述情形的粘合剂树脂(C)的玻璃化温度(以下称为T_g)优选为5℃~100℃,更优选为10℃~95℃。若T_g成为5℃以上,则配线电路的耐湿热性进一步提高。另外,若T_g成为100℃以下,则配线电路与基材的密接性进一步提高。再者,T_g为利用示差扫描热量计(Differential Scanning Calorimeter,DSC)所测定的数值。

[0106] 所述情形的粘合剂树脂若同时满足所述M_n与所述T_g,则配线电路的可靠性进一步提高,故最优选。

[0107] <用于导电性粘接剂或导电性片材的情形>

[0108] 继而,在将本发明的导电性组合物用于导电性粘接剂或导电性片材等的情形时,就粘接性、可挠性、涂加工性的观点而言,粘合剂树脂(C)特别优选为聚氨基甲酸酯树脂、聚氨基甲酸酯脲树脂、加成型酯树脂、环氧树脂、苯氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、哌嗪聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂。另外,这些树脂在以下方面而言也优选:在与具有酸性基的分散剂(D)组合的情形时,表面处理铜粉(AB)的分散性优异。这些粘合剂树脂可单独使用或并用两种以上。

[0109] 所述情形的粘合剂树脂进而优选为热硬化性,具体而言,优选为在结构中具有成为硬化反应的起点的羧基。进而,也可将这些粘合剂树脂(C)与硬化剂并用。

[0110] 所述情形的粘合剂树脂(C)的酸价并无特别限定,优选为3mgKOH/g~100mgKOH/g,更优选为3mgKOH/g~70mgKOH/g。特别优选为3mgKOH/g~40mgKOH/g。通过将粘合剂树脂(C)的酸价设为3mgKOH/g~100mgKOH/g的范围,可挠性及环境可靠性进一步提高。

[0111] 所述情形的粘合剂树脂(C)的T_g优选为-30℃~30℃,更优选为-20℃~20℃。通过将T_g设为-30℃~30℃的范围,可挠性及粘接强度进一步提高。

[0112] 所述情形的粘合剂树脂(C)的重量平均分子量(以下称为M_w)优选为20,000~100,000。通过将M_w设为20,000~100,000,可挠性及粘接强度进一步提高。

[0113] 与热硬化性的粘合剂树脂(C)并用的硬化剂为具有多个可与粘合剂树脂(C)中的羧基反应的官能基的材料。例如可列举环氧化合物、异氰酸酯化合物、胺化合物、氮丙啶化合物、有机金属化合物、含酸酐基的化合物、酚化合物等公知的化合物。优选为环氧化合物或氮丙啶化合物。硬化剂可单独使用或并用两种以上。

[0114] <具有酸性基的分散剂(D)>

[0115] 本发明中,具有酸性基的分散剂(D)是为了将难以分散的表面处理铜粉(AB)分散于导电性组合物中而使用。另外,若导电性组合物包含分散剂,则粘合剂树脂与表面处理铜粉(AB)的微粒子容易混合而分散性提高,故糊的粘度降低,在印刷时涂敷膜内的表面处理铜粉(AB)的微粒子容易更紧密地排列,可使粒子间的接点增多。此种分散剂优选为树脂型分散剂。

[0116] 树脂型分散剂通常为具有吸附于作为分散对象的粒子的亲和性部位、与对粘合剂树脂亲和性高的部位的聚合物(树脂)的分散剂。所述亲和性部位可列举羧基、磷酸基、磺酸基、羟基、马来酸基等酸性基等。本发明中,必须具有酸性基作为对表面处理铜粉(AB)的亲和性部位。若牢固地吸附于表面处理铜粉(AB),则即便在煅烧时也妨碍铜粒子间的导电通路,故优选为具有适度的吸附能力的酸性基。另外,酸性基中,也优选为与铜的吸附或脱附良好的磷酸基。

[0117] 本发明中,具有酸性基的分散剂(D)中,树脂型分散剂也可使用市售品。市售品例如可列举:毕克化学(BYK Chemie)公司制造的迪斯帕毕克(DISPER BYK)-102、迪斯帕毕克(DISPERBYK)-110、迪斯帕毕克(DISPERBYK)-111、迪斯帕毕克(DISPERBYK)-118、迪斯帕毕克(DISPER BYK)-170、迪斯帕毕克(DISPER BYK)-171、迪斯帕毕克(DISPERBYK)-174、迪斯帕毕克(DISPERBYK)-2096、毕克(BYK)-P104、毕克(BYK)-P104S、毕克(BYK)-P105、毕克(BYK)-220S;共荣社化学股份有限公司制造的弗洛兰(Flowlen)G-700、弗洛兰(Flowlen)GW-1500、弗洛兰(Flowlen)G-100SF、弗洛兰(Flowlen)AF-1000、弗洛兰(Flowlen)AF-1005;路博润(LUBRIZOL)公司制造的索努帕斯(SOLSPERSE)-3000、索努帕斯(SOLSPERSE)-21000、索努帕斯(SOLSPERSE)-36000、索努帕斯(SOLSPERSE)-36600、索努帕斯(SOLSPERSE)-41000、索努帕斯(SOLSPERSE)-41090、索努帕斯(SOLSPERSE)-43000、索努帕斯(SOLSPERSE)-44000、索努帕斯(SOLSPERSE)-46000、索努帕斯(SOLSPERSE)-55000、索努普拉斯(SOLPLUS)-D520、索努普拉斯(SOLPLUS)-D540、索努普拉斯(SOLPLUS)-L400等。

[0118] 本发明中所用的具有酸性基的分散剂(D)优选为还具有氨基。氨基可为一级、二级、三级的任一种。氨基优选为将所述酸性基中和。

[0119] 虽详细原因尚不明,但利用具有氨基的物质将酸性基中和的树脂型分散剂的合适原因可考虑如下。导电性组合物中,具有氨基的物质配位于表面处理铜粉(AB)中的抗坏血酸,若在煅烧时加热,则具有氨基的物质使表面处理铜粉(AB)中的抗坏血酸变化为活性型的分子骨架,促进在煅烧时所形成的铜氧化物与抗坏血酸的氧化还原反应。进而考察到,因加热而抗坏血酸被消耗,具有氨基的物质配位于露出的铜表面,由此可抑制煅烧时的铜的氧化、及湿热环境下的铜的氧化。

[0120] 若考虑配位强度,则具有胺基的物质进而优选为在分子末端具有保持羟基的烷醇胺骨架。

[0121] 树脂型分散剂中,对粘合剂树脂亲和性高的部位例如可列举:聚氨基甲酸酯及聚丙烯酸酯等聚羧酸酯聚酰胺;聚羧酸、聚羧酸(部分)胺盐、聚羧酸铵盐、聚羧酸烷基胺盐、聚硅氧烷、长链聚氨基酰胺磷酸盐及含羟基的聚羧酸酯;由聚(低级亚烷基亚胺)与具有游离羧基的聚酯的反应所合成的酰胺及其盐等。

[0122] 另外,其他对粘合剂树脂亲和性高的部位可列举:聚酯、聚醚、聚酯醚、聚氨基甲酸酯等的聚磷酸(盐);聚磷酸、聚磷酸(部分)胺盐、聚磷酸铵盐、聚磷酸烷基胺盐等。

[0123] 另外,其他对粘合剂树脂亲和性高的部位可列举:(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚酯系、改质聚丙烯酸酯系、环氧乙烷/环氧丙烷加成化合物、及纤维系衍生物树脂等。

[0124] 本发明中,具有酸性基的分散剂(D)中,还具有氨基的树脂型分散剂也可使用市售品。市售品例如可列举:毕克化学(BYK Chemie)公司制造的安提特拉(ANTI-TERRA)-U、安提特拉(ANTI-TERRA)-U100、安提特拉(ANTI-TERRA)-204、迪斯帕毕克(DISPERBYK)-106、迪斯帕毕克(DISPER BYK)-130、迪斯帕毕克(DISPER BYK)-140、迪斯帕毕克(DISPERBYK)-142、迪斯帕毕克(DISPERBYK)-145、迪斯帕毕克(DISPERBYK)-180、毕克(BYK)-9076;共荣社化学股份有限公司制造的弗洛兰(Flowlen)G-820XF;路博润(LUBRIZOL)公司制造的索努帕斯(SOLSPERSE)-26000、索努帕斯(SOLSPERSE)-53095、索努普拉斯(SOLPLUS)-D530等。

[0125] 本发明的导电性组合物优选为相对于表面处理铜粉(AB) 100质量份而含有0.1质量份~10质量份的具有酸性基的分散剂(D),更优选为0.6质量份~1质量份。通过含有0.1质量份以上的分散剂(D),表面处理铜粉(AB)的分散性进一步提高。另外,通过将分散剂(D)设为10质量份以下,导电性被膜的导电性进一步提高。

[0126] <铜前体(Y)>

[0127] 本发明的导电性组合物可还含有铜前体。所谓铜前体,为在煅烧时变化成铜的物质。

[0128] 铜前体(Y)优选为在铜前体(Y)及表面处理铜粉(AB)的合计100质量%中调配0.1质量%~50质量%,更优选为1质量%~15质量%。通过设为0.1质量%以上,而将表面处理铜粉(AB)彼此接合,因导电通路变得更牢固的接点强化效果而导电性提高。另外,通过设为50质量%以下,而充分发挥表面处理铜粉(AB)的耐氧化效果。

[0129] 本发明中,铜前体(Y)例如可列举:乙酸铜、三氟乙酸铜、丙酸铜、丁酸铜、异丁酸铜、2-甲基丁酸铜、2-乙基丁酸铜、戊酸铜、异戊酸铜、特戊酸铜、己酸铜、庚酸铜、辛酸铜、2-乙基己酸铜、壬酸铜等与脂式羧酸的铜盐,丙二酸铜、琥珀酸铜、马来酸铜等与二羧酸的铜盐,苯甲酸铜、水杨酸铜等与芳香族羧酸的铜盐,甲酸铜、羟基乙酸铜、乙醛酸铜、乳酸铜、草酸铜、酒石酸铜、苹果酸铜、柠檬酸铜等与具有还原力的羧酸的铜盐,硝酸铜、氰化铜及乙酰丙酮酸铜等。这些化合物中,优选为成分中的铜含有率高的甲酸铜。

[0130] 在本发明的导电性组合物含有铜前体(Y)的情形时,也可还含有对铜前体的铜化反应促进剂。所谓对铜前体的铜化反应促进剂,为在分子内含有一个以上的具有对铜离子或铜盐的配位能力的官能基的化合物,且为通过与铜前体(Y)混合而相互作用,使铜前体(Y)的分解温度、即铜化温度降低的材料。具有对铜离子或铜盐的配位能力的官能基主要为具有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的官能基,更具体而言,例如可列举硫醇基、氨基、胍基、酰胺基、腈基、羟基、羟基羰基等。另外,铜化反应促进剂可为低分子化合物也可为高分子化合物。

[0131] 铜化反应促进剂的结构并无特别限定,就铜前体的分解温度的降低幅度大,可将导电性组合物的煅烧温度抑制得低的方面而言,优选为选自具有氨基的化合物、具有硫醇基的化合物中,进而在分解温度的降低幅度最大,异臭也少的方面而言,最优选为具有氨基的化合物。

[0132] 具有氨基的铜化反应促进剂可列举脂肪族胺、环状胺、芳香族胺,更具体可列举:乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、叔丁胺、正戊胺、正己胺、环己胺、正辛胺、2-乙基己胺、正十二烷基胺、正十六烷基胺、油胺、硬脂胺、乙醇胺、苄胺、N-甲基正丙胺、甲基异丙胺、甲基异丁胺、甲基叔丁胺、甲基正己胺、甲基环己胺、甲基正辛胺、甲基-2-乙基己胺、甲基正十二烷基胺、甲基正十三烷基胺、甲基正十六烷基胺、甲基硬脂胺、二乙胺、二丁胺、二辛胺、二-十二烷基胺、二硬脂胺、二乙醇胺、三乙胺、二乙基三乙胺、三丁胺、三辛胺、三-十二烷基胺、三硬脂胺、三乙醇胺、甲基苄胺、苯胺、N,N-二甲基苯胺、对甲苯胺、N-甲基苯胺、4-丁基苯胺、吡咯烷、吡咯、哌啶、吡啶、六亚甲基亚胺、吡唑、咪唑、哌嗪、N-甲基哌嗪、N-乙基哌嗪、1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一-7-烯(1,8-diazabicyclo(5,4,0)undec-7-ene,DBU)等,但不限于这些化合物。

[0133] <导电性粒子、导电性复合微粒子>

[0134] 本发明的导电性组合物可还含有导电性粒子。导电性粒子例如可列举银、金、铂、铜、镍、锰、锡、钨等。

[0135] 本发明的导电性组合物可还含有导电性复合微粒子。导电性复合微粒子为具有将核体的表面被覆的被覆层的导电性微粒子。此处，核体为廉价且导电性高的铜，被覆层为导电性高且由酸价所致的电阻值的劣化少的银。银例如也可与金、铂、银、铜、镍、锰、锡及钨等的合金。

[0136] 导电性粒子及导电性复合微粒子的形状只要可获得所需的导电性即可，形状并无限定。具体而言，例如优选为球状、薄片状、叶状、树枝状、板状、针状、棒状、葡萄状。另外，也可将这些不同形状的导电性粒子或导电性复合微粒子混合两种。导电性粒子及导电性复合微粒子可单独使用或并用两种以上。

[0137] <溶剂>

[0138] 本发明的导电性组合物可还含有溶剂。通过含有溶剂，表面处理铜粉(AB)的分散变容易，容易调整为适于印刷的粘度。溶剂可根据所使用的树脂的溶解性或印刷方法等的种类而选择。溶剂可单独使用或并用两种以上。

[0139] 具体而言，优选为酯系溶剂、酮系溶剂、二醇醚系溶剂、脂肪族系溶剂、芳香族系溶剂及醇系溶剂等。

[0140] 酯系溶剂可同样地例示作为合成聚氨基甲酸酯树脂或聚氨基甲酸酯脲树脂时可使用的溶剂而例示的溶剂。进而也可例示 ϵ -己内酯及 γ -丁内酯等环状酯系溶剂。

[0141] 酮系溶剂、二醇醚系溶剂、脂肪族系溶剂可同样地例示作为合成聚氨基甲酸酯树脂或聚氨基甲酸酯脲树脂时可使用的溶剂而例示的溶剂。

[0142] 芳香族系溶剂例如可列举甲苯、二甲苯、四氢化萘等，但不限于于这些溶剂。

[0143] 醇系溶剂例如可列举：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、环己醇、苄醇、松油醇等，但不限于于这些溶剂。

[0144] 溶剂的量并无特别限定，相对于表面处理铜粉(AB)、粘合剂树脂(C)以及具有酸性基的分散剂(D)的总质量100质量份，优选为5质量份~400质量份左右，进而优选为5质量份~300质量份左右。通过溶剂的量在所述范围内，可合适地应对后述印刷或涂敷方法。

[0145] <其他添加剂>

[0146] 本发明的导电性组合物视需要可含有对粘合剂树脂的硬化剂、还原剂、耐摩擦改善剂、红外线吸收剂、紫外线吸收剂、芳香剂、硬化剂、抗氧化剂、有机颜料、无机颜料、消泡剂、塑化剂、阻燃剂及保湿剂等。

[0147] <导电性组合物的制备方法>

[0148] 本发明的导电性组合物可通过将上文中所说明的原料以既定的比例调配并利用搅拌机进行混合而制备。搅拌机可使用行星式混合机(planetary mixer)及分散器(disperser)等公知的装置。另外，通过除了搅拌机以外进行分散，可将表面处理铜粉(AB)更微细地分散。分散机可列举球磨机、珠磨机及三辊磨机等。

[0149] [导电性材料]

[0150] 可使用本发明的导电性组合物而获得导电性材料。即，通过在基材上印刷或涂敷本发明的导电性组合物，并进行干燥或煅烧，可获得具备基材、及作为导电性组合物的硬化物的导电膜的导电性材料。

[0151] 所述印刷或涂敷例如除了网版印刷、柔版印刷、胶版印刷、凹版印刷、凹版胶版印刷以外,可使用凹版涂布方式、吻合式涂布(kiss coat)方式、模涂(die coat)方式、唇口涂布(lip coat)方式、逗号涂布(comma coat)方式、刀片(blade)方式、辊涂(roll coat)方式、刮涂(knife coat)方式、喷雾涂布(spray coat)方式、棒涂(bar coat)方式、旋涂(spin coat)方式、浸涂(dip coat)方式等公知的涂敷方法。

[0152] 另外,优选为在印刷后通过热而进行干燥或煅烧步骤。关于干燥或煅烧步骤,可列举热风烘箱、红外线烘箱及微波烘箱、以及将这些烘箱复合而成的复合烘箱等公知的干燥或煅烧装置。

[0153] 进而,在进行由热所致的煅烧时,也可采用所谓光煅烧。光煅烧为将涂敷膜所具备的光吸收波长范围内的波长的光瞬间照射于涂敷膜,受光的涂敷膜因辐射而被加热或发生光分解反应,在短时间内煅烧涂敷膜的方法。所照射的光的种类并无特别限定,例如可列举水银灯、金属卤化物灯、化学灯、氙气灯、碳弧灯、激光光等。与利用热风烘箱等的通常的热煅烧相比,光煅烧可在短时间内煅烧,故可抑制铜粉的氧化,可抑制由长时间的加热所致的基材劣化,故优选。另外,若对照射光不具有光吸收带,则也可使用不耐热的基材。另外,在将激光光作为照射光的情形时,通过使其照射面积变化,可使涂敷膜上的任意部位表现出导电性。

[0154] 另外,为了抑制在大气中煅烧时的铜粉的氧化,优选为将导电性组合物印刷并加以干燥后,进行加压而破坏表面处理铜粉(AB)彼此之间的空隙,减少煅烧前的导电膜中的空气后进行煅烧,或一面加压一面减少煅烧中途的导电膜中的空气同时进行煅烧。另外,加压时的环境可为常压环境也可为减压环境。

[0155] 在加压后进行煅烧的情形时,除了利用热风烘箱等的一般的热硬化以外,也可采用上文所述的光煅烧。在一面加压一面煅烧的情形时,其方法并无特别限定,例如可列举使用经加热的辊的加压、热压等,其中,优选为利用可更均匀地加热与加压的热压。

[0156] 热压的加工条件并无特别限定,通常在温度120℃~190℃左右、压力1MPa~3MPa左右、时间1分钟~60分钟左右的条件下进行。另外,有时也在加热压接后在120℃~190℃下进行10分钟~90分钟热硬化。

[0157] 基材有各种形状,并无特别限定,优选为片状基材。片状基材并无特别限定,例如可列举:聚酰亚胺膜、聚酰胺酰亚胺膜、聚苯硫醚膜、聚对苯-对苯二甲酰亚胺膜、聚醚腈膜、聚醚砜膜、聚对苯二甲酸乙二酯膜、聚萘二甲酸乙二酯膜、聚对苯二甲酸丁二酯膜、聚碳酸酯膜、聚氯乙烯膜及聚丙烯酸膜等。另外,也可列举在这些膜上形成有氧化铟锡(Indium Tin Oxide,ITO)(掺锡的氧化铟)层的ITO膜、及在玻璃板上形成有ITO层的ITO玻璃。另外,片状基材也可列举在陶瓷板上形成有ITO层的ITO陶瓷。再者,ITO层无须形成于膜或板的整个面上,也可局部地形成。片状基材在进行回流步骤的情形时,优选为聚苯硫醚及聚酰亚胺,在不进行回流步骤的情形时,优选为聚对苯二甲酸乙二酯。片状以外的基材可列举在玻璃纤维中含浸有环氧树脂的基板等。

[0158] 片状基材的厚度并无特别限定,为50μm~350μm左右,更优选为100μm~250μm。利用所述范围的厚度,片状基材的机械特性、形状稳定性、尺寸稳定性及操作性(handling)等容易变得适当。

[0159] 导电膜的厚度并无特别限定,在电路描画用途中,通常优选为3μm~30μm,更优选

为 $4\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。通过厚度成为 $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ，与片状基材的密接性进一步提高。另外，在以片状的导电层等的形式使用导电膜的用途中，优选为 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ，更优选为 $3\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。通过厚度在 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的范围内，容易兼具导电性与耐弯折性等其他物性。

[0160] 导电膜上也可层叠其他材料。

[0161] 使用本发明的导电性组合物所形成的配线电路例如可合适地用于移动电话、智能手机、平板终端、笔记型个人电脑(Personal Computer, PC)、汽车导航(car navigation)等的触摸屏显示器(touch panel display)。另外，也可无限制地用于虽无显示器但具备配线电路的电子设备等，例如数字照相机(digital camera)、录影机(video camera)、压缩光碟(Compact Disk, CD)/数字影音光碟(Digital Video Disc, DVD)播放器等。进而，也可用于利用使用导电性组合物所形成的配线电路的无线射频识别(Radio Frequency Identification, RFID)的天线电路、无线(wireless)供电装置的接收用线圈及发送用线圈。

[0162] 另外，本发明的导电性组合物即便在大气煅烧下也可提供一种具有良好的导电性并且保持基材密接性、耐热耐湿度环境可靠性的导电性片材。导电性片材的种类可合适地列举异向导电性片材、除静电片材、接地用片材、薄膜电路(membrane circuit)用、导电性接合片材、热传导性片材、跳线电路(jumper circuit)用导电片材、电磁波屏蔽用导电性片材等。

[0163] [实施例]

[0164] 以下，列举实施例、比较例对本发明加以详细说明，但本发明并非仅限于以下的实施例。再者，“份”是指“质量份”，“%”是指“质量%”。

[0165] [铜粉(A)]

[0166] A1: 树枝铜粉(D50粒径为 $10\mu\text{m}$ ，布厄特(Brunauer-Emmett-Tellern, BET)比表面积为 $0.3\text{m}^2/\text{g}$)

[0167] A2: 球状铜粉(D50粒径为 $6.5\mu\text{m}$ ，BET比表面积为 $0.13\text{m}^2/\text{g}$)

[0168] A3: 球状铜粉(D50粒径为 $1.1\mu\text{m}$ ，BET比表面积为 $0.64\text{m}^2/\text{g}$)

[0169] <铜粉的D50粒径测定>

[0170] 使用激光衍射粒度分布测定装置“SALD-3000”(岛津制作所公司制造)来测定体积粒度分布的累计粒度(D50)。

[0171] <BET比表面积>

[0172] 将根据使用流动式比表面积测定装置“弗洛所(Flowsoap) II”(岛津制作所公司制造)所测定的表面积利用以下的计算式所算出的值定义为比表面积并进行记载。

[0173] 比表面积(m^2/g) = 表面积(m^2) / 粉末质量(g)

[0174] [抗坏血酸或其衍生物(B)]

[0175] B1: L-抗坏血酸

[0176] B2: 6-O-棕榈酰基-L-抗坏血酸

[0177] B3: (+)-5,6-O-亚异丙基-L-抗坏血酸

[0178] [表面处理铜粉(AB)]

[0179] 在玻璃瓶内添加26.87g铜粉A1、1.34g抗坏血酸衍生物B1: L-抗坏血酸、33g甲苯及25g的1mm的玻璃珠，剧烈震荡混合。其后，使用尼龙网进行过滤，由此自搅拌物中去除玻璃

珠,进而通过减压过滤而自搅拌物中将甲苯过滤分离,获得固形物。将固形物进一步真空干燥,由此获得表面处理铜粉(AB)。

[0180] 利用扫描式电子显微镜S-4300(日立(HITACHI)制造)以加速电压5kV、10000倍对所得的表面处理铜粉(AB)的粒子表面的状态进行观察(图1),进而使用能量分散型X射线分析装置EX-370(堀场制作所制造)对碳及铜进行元素匹配(图2)。碳的分布相当于抗坏血酸衍生物B1,故根据所述观察,确认到其为在铜粉A1的表面附着有抗坏血酸衍生物B1的表面处理铜粉(AB)。

[0181] 另外,将所述表面处理铜粉(AB)在氮气下升温至550℃,研究源自有机物的重量减少,结果确认到所添加的抗坏血酸衍生物B1的大致总量与铜粉A1一体化。

[0182] [铜前体(Y)]

[0183] 将甲酸铜四水合物在40℃下真空干燥而获得无水甲酸铜后,利用研钵粉碎5分钟。

[0184] [粘合剂树脂(C)]

[0185] <粘合剂树脂C1>

[0186] 将40份JER1256(双酚A型环氧树脂,Mn=25,000,Tg为95℃,环氧当量为7,500,羟基价为190,三菱化学公司制造)溶解于30份异佛尔酮及30份γ-丁内酯中,获得不挥发成分为40%的粘合剂树脂C的溶液。

[0187] <粘合剂树脂C2>

[0188] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝器、滴液装置、氮气导入管的反应容器中,添加414份由己二酸与对苯二甲酸及3-甲基-1,5-戊二醇所得的Mn=1006的二醇、8份二羟甲基丁酸、145份异佛尔酮二异氰酸酯及40份甲苯,在氮气环境下在90℃下反应3小时。在其中添加300份甲苯,获得在末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物的溶液。继而,在27份异佛尔酮二胺、3份二正丁胺、342份2-丙醇及576份甲苯的混合物中添加816份所得的氨基甲酸酯预聚物的溶液,在70℃下反应3小时,获得聚氨基甲酸酯树脂的溶液。在其中添加144份甲苯及72份2-丙醇,获得固体成分为30%的聚氨基甲酸酯树脂(粘合剂树脂C2)溶液。Mw为54,000,Tg为-7℃,酸价为3mgKOH/g。

[0189] <粘合剂树脂C3>

[0190] 在具备搅拌机、温度计、滴液装置、回流冷凝器及气体导入管的反应容器中加入50份甲基乙基酮,一面在容器中注入氮气一面加热至80℃,在所述温度下用1小时滴加3份甲基丙烯酸、32份甲基丙烯酸正丁酯、65份甲基丙烯酸月桂酯及4份2,2'-偶氮双异丁腈的混合物并进行聚合反应。滴加结束后,进而在80℃下反应3小时后,添加使1份偶氮双异丁腈溶解于50份甲基乙基酮中所得的溶液,进而在80℃下继续反应1小时后,冷却至室温。继而利用甲基乙基酮进行稀释,由此获得固体成分为30%的含有羧基的丙烯酸树脂(粘合剂树脂C3)溶液。Mw为27,000,Tg为-11℃,酸价为20mgKOH/g。

[0191] <粘合剂树脂C4>

[0192] 在具备搅拌机、回流冷凝管、氮气导入管、导入管及温度计的四口烧瓶中,添加195.1份聚碳酸酯二醇(可乐丽多元醇(Kuraray Polyol)C-2090)、作为主链用含酸酐基的化合物的29.2份四氢邻苯二甲酸酐(理化西德(Rikacid)TH:新日本理化股份有限公司制造)及作为溶剂的350份甲苯,在氮气流下一面搅拌一面升温至60℃,使其均匀溶解。继而将所述烧瓶升温至110℃,反应3小时。其后,冷却至40℃后,添加26份双酚A型环氧化合物(YD-

8125:新日铁化学股份有限公司制造:环氧当量=175g/eq)及作为催化剂的4份三苯基磷并升温至110℃,反应8小时。冷却至室温后,添加作为侧链用含酸酐基的化合物的11.56份四氢邻苯二甲酸酐,在110℃下反应3小时。冷却至室温后,利用甲苯以固体成分成为30%的方式调整,获得加成型聚酯树脂溶液(粘合剂树脂C4)。Mw为15,000,Tg为-25℃,酸价为25mgKOH/g。

[0193] <粘合剂树脂C5>

[0194] 在具备搅拌机、回流冷凝管、氮气导入管、导入管及温度计的四口烧瓶中,添加54.5份癸二酸、5.5份5-羟基间苯二甲酸、148.4份二聚二胺“普利胺(Priamine) 1074”(日本克罗达(Croda Japan)股份有限公司制造,胺价为210.0mgKOH/g)及100份离子交换水,搅拌直至发热温度成为一定。温度稳定后升温至110℃,确认到水的流出后,30分钟后将温度升温至120℃,其后一面每隔30分钟以10℃为单位进行升温一面继续脱水反应。温度达到230℃后,保持所述温度而继续反应3小时,在约2KPa的真空下保持1小时。其后,降低温度,以146份甲苯及146份2-丙醇稀释,获得聚酰胺树脂(粘合剂树脂C5)溶液。Mw为36,000,Tg为5℃,酸价为12mgKOH/g。

[0195] 再者,粘合剂树脂的Mn、Mw、Tg、环氧当量、酸价及羟基价是依照以下的方法而求出。

[0196] <Mn、Mw的测定>

[0197] 装置:GPC(凝胶渗透色谱仪)

[0198] 机种:昭和电工(股)公司制造的昭德(Shodex)GPC-101

[0199] 管柱:昭和电工(股)公司制造的GPCKF-G+KF805L+KF803L+KF802

[0200] 检测器:示差折射率检测器,昭和电工(股)公司制造的昭德(Shodex)RI-71

[0201] 溶离液:四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)

[0202] 流量:样本侧:1mL/min,参照侧:0.5mL/min

[0203] 温度:40℃

[0204] 样本:0.2% THF溶液(100μL注射)

[0205] 校准曲线:使用东曹(Tosoh)(股)公司制造的下述分子量的标准聚苯乙烯12点来制作校准曲线。

[0206] F128 (1.09×10^6)、F80 (7.06×10^5)、F40 (4.27×10^5)、F20 (1.90×10^5)、F10 (9.64×10^4)、F4 (3.79×10^4)、F2 (1.81×10^4)、F1 (1.02×10^4)、A5000 (5.97×10^3)、A2500 (2.63×10^3)、A1000 (1.05×10^3)、A500 (5.0×10^2)。

[0207] 基线:以GPC曲线的最初峰值的上升点作为起点,在保留时间25分钟(分子量为3,150)处未检测到峰值,故以其作为终点。继而,将连结两点的线作为基线,计算分子量。

[0208] <Tg的测定>

[0209] 装置:精工仪器(Seiko Instruments)(股)公司制造的示差扫描热量分析计DSC-220C

[0210] 试样:约10mg(精确至0.1mg)

[0211] 升温速度:以10℃/min进行测定直至200℃

[0212] Tg温度:设定为将低温侧的基线向高温侧延长的直线、与在熔解峰值的低温侧的曲线中梯度达到最大的点所作的折线的交点的温度。

[0213] <环氧当量的测定>

[0214] 依据日本工业标准 (Japanese Industrial Standards, JIS) K 7236进行测定。

[0215] <羟基价、酸价的测定>

[0216] 依据JIS K 0070进行测定。

[0217] [分散剂(D)]

[0218] D1:含有磷酸基的聚酯/聚醚分散剂,利用烷醇胺将酸基中和的分散剂(毕克化学(BYK Chemie)公司制造的迪斯帕毕克(DISPER BYK)-180)

[0219] D2:含有磷酸基的聚酯/聚醚分散剂(毕克化学(BYK Chemie)公司制造的迪斯帕毕克(DISPER BYK)-110)

[0220] D3:国际公开第2008/007776号公报中记载的具有芳香族羧酸的聚酯分散剂

[0221] D4:利用烷醇胺将分散剂D3中和

[0222] D5:含有丙烯酸基的硅烷偶合剂(信越化学工业公司制造的KBM-5103)

[0223] [硬化剂]

[0224] 硬化剂1:环氧化合物(艾迪科树脂(AdekaResin)EP-4100,双酚A系,环氧当量=190g/Eq,艾迪科(ADEKA)公司制造)

[0225] 硬化剂2:氮丙啶化合物(凯米特(Chemitite)PZ-33,日本催化剂公司制造)

[0226] [导电粒子]

[0227] 涂银的铜:树枝状粉(D50粒径:11 μ m,涂银率:10%,BET比表面积:0.2m²/g)

[0228] <实施例1>

[0229] 利用行星式混合机将25份(固体成分为40质量%)的粘合剂树脂C1的溶液、0.68份(固体成分为80质量%)的分散剂D1、90份所述表面处理铜粉(AB)(包含85.7质量份铜粉A1及4.3质量份抗坏血酸衍生物B1)及3.2份二乙二醇单丁醚乙酸酯混合后,继而使用三辊磨机进行分散,由此制备导电性组合物。所得的导电性组合物的不挥发成分为约84.6%,不挥发成分中,表面处理铜粉(AB)为约89.5%,环氧树脂为约10%,分散剂为约0.5%。

[0230] <实施例2~实施例22>

[0231] 与实施例1同样地变更铜粉(A)及抗坏血酸衍生物(B)的种类及量,获得表面处理铜粉(AB)后,变更分散剂(D)的种类及量,制备表1~表3所示的组成的导电性组合物。再者,关于实施例2~实施例22中所用的表面处理铜粉(AB),均与实施例1同样地确认到在铜粉表面附着存在有抗坏血酸衍生物(B)。

[0232] <实施例23、实施例24>

[0233] 与实施例1同样地,利用行星式混合机将25份粘合剂树脂C1的溶液(包含10质量份粘合剂树脂C1)、0.68份分散剂D1(包含0.54份不挥发成分)、81份所述表面处理铜粉(AB)(包含77.1质量份铜粉A1及3.9质量份抗坏血酸衍生物B1)、9份无水甲酸铜及3.2份二乙二醇单丁醚乙酸酯混合后,继而使用三辊磨机进行分散,由此制备导电性组合物。所得的导电性组合物的不挥发成分为约84.6%,不挥发成分中,表面处理铜粉(AB)为约80.6%,环氧树脂为约10%,分散剂为约0.5%。

[0234] <实施例25、实施例26>

[0235] 如表4所示,在实施例23的组成中进一步添加作为铜化反应促进剂的硬脂胺,进行与实施例23相同的操作,由此获得导电性组合物。

[0236] <实施例27~实施例40>

[0237] 以各固体成分成为表4、表5所示的组成的方式调配,进一步添加作为稀释溶剂的甲苯-异丙醇(质量比2:1)的混合溶剂,使不挥发成分浓度成为45%。利用分散器将所述混合物搅拌10分钟,由此获得导电性组合物。

[0238] <比较例1>

[0239] 如表3所示,不使用抗坏血酸衍生物B1及分散剂D1而制备导电性组合物。

[0240] <比较例2>

[0241] 如表3所示,使用分散剂D1,但不使用抗坏血酸衍生物B1而制备导电性组合物。

[0242] <比较例3>

[0243] 如表3所示,在将铜粉A1分散于粘合剂树脂C1中时,使用抗坏血酸衍生物B1及分散剂D1而制备导电性组合物。即,不使用表面处理铜粉(AB)。

[0244] <比较例4>

[0245] 如表3所示,使用表面处理铜粉(AB),但不使用分散剂D1而制备导电性组合物。

[0246] <比较例5>

[0247] 如表3所示,使用表面处理铜粉(AB),但使用不含酸性基的分散剂D5而制备导电性组合物。

[0248] <比较例6、比较例7>

[0249] 如表5所示,不使用抗坏血酸衍生物B1而制备导电性组合物。

[0250] 再者,比较例1~比较例5的分散、混合方法是与实施例1同样地实施,另外,比较例6、比较例7的稀释及分散、混合方法是与实施例27同样地实施。

[0251] <导电性片材的制作>

[0252] 关于实施例1~实施例26、比较例1~比较例5,在厚度75 μ m的经电晕处理的聚对苯二甲酸乙二酯膜(以下称为PET膜)上,将所得的导电性组合物网版印刷成纵15mm $\times$ 横30mm的图案形状,在以下任一条件下进行干燥、加热,获得膜厚为约10 μ m~25 μ m的导电性片材。再者,导电性片材的厚度是使用MH-15M型测定器(尼康(Nikon)公司制造)进行测定。

[0253] 关于实施例27~实施例40、比较例6、比较例7,使用棒涂机涂敷于聚酰亚胺膜上,在以下任一条件下进行干燥、加热,获得膜厚为约5 μ m~12 μ m的导电性片材。再者,导电性片材的厚度是使用MH-15M型测定器(尼康(Nikon)公司制造)进行测定。

[0254] 干燥、加热条件如下。

[0255] 加热条件1:利用150 $^{\circ}$ C烘箱在大气中干燥30分钟。

[0256] 加热条件2:在80 $^{\circ}$ C下进行30分钟大气干燥后,在150 $^{\circ}$ C下以1MPa在大气下进行2分钟加热加压压制。继而自压制机中取出,在150 $^{\circ}$ C下进行30分钟大气加热。

[0257] 加热条件3:在80 $^{\circ}$ C下进行30分钟大气干燥后,在150 $^{\circ}$ C下以1MPa在大气下进行30分钟加热加压压制。

[0258] 加热条件4:在100 $^{\circ}$ C下进行2分钟大气干燥后,在150 $^{\circ}$ C下以2MPa在大气下进行30分钟加热加压压制。

[0259] <初期、耐湿热性试验后的表面电阻值>

[0260] • 初期

[0261] 在导电性片材制作后3小时以内,在25 $^{\circ}$ C、湿度50%的环境下使用低阻计

(loresta) GXMCP-T610测定机(三菱化学分析公司制造)的串列四探针探头(LSP)来测定导电性片材的表面电阻值。

[0262] • 耐湿热性试验后

[0263] 将所得的导电性片材另在85℃、湿度85%的环境下放置24小时后,移至25℃、湿度50%的环境下,同样地操作而测定表面电阻值。

[0264] <体积电阻率的算出>

[0265] 将利用所述方法所测定的表面电阻值及膜厚代入至以下的式子中而算出导电性片材的体积电阻率。

[0266] 体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$) = (表面电阻率: $\Omega/\square$) $\times$ (膜厚:cm)

[0267] 再者,关于超过 1.0×10^5 的情况,视为超范围(OVER RANGE)而表述作“ $1.0 \times 10^5 \uparrow$ ”。

[0268]

表 11	实施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
表面処理銅粉 (AB)	A1	85.7	89.55	89.11	81.8	85.7	85.7	85.7	60.0	66.7	85.7
	A2										
	A3										
	B1	4.3	0.45	0.89	8.2	4.3	4.3	4.3	30.0	3.3	4.3
分散剂 (D)	B2										
	B3										
	D1	0.54	0.54	0.54	0.54	0.09	0.9	1.8	0.54	0.54	
	D2										0.54
結合剤樹脂 C1	D3										
	D4										
		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	30.0	10.0
		加熱条件									
体积电阻率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	初期	3.8×10^{-3}	9.6×10^{-3}	3.6×10^{-3}	2.5×10^{-3}	8.9×10^{-3}	3.0×10^{-3}	5.7×10^{-3}	2.7×10^{-3}	6.0×10^{-3}	7.4×10^{-3}
	耐湿熱性	9.0×10^{-2}	5.2×10^{-2}	1.7×10^{-1}	8.4×10^{-1}	4.0×10^{-1}	2.1×10^{-1}	8.6×10^{-1}	6.7×10^{-1}	7.4×10^{-1}	2.1×10^{-1}
	试验后										
※ 調配比全部为质量份 (固体成分換算)											

[0269]

[表 2]		实施例																	
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20								
导电组合物	表面处理铜粉 (AB)	A1	85.7	85.7	85.7														
		A2																	
		A3																	
		B1	4.3	4.3															
		B2			4.3														
	分散剂 (D)	B3				4.3													
		D1				0.54	0.54	4.5	9.0	18.0	0.54	0.54							
		D2																	
		D3	0.9																
		D4																	
粘合剂树脂 C1		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
加热条件		1																	
体积电阻率 [Ω·cm]	初期	3.3×10 ⁻²	6.9×10 ⁻³	2.9×10 ⁻²	4.8×10 ⁻²	4.2×10 ⁻³	5.9×10 ⁻²	3.2×10 ⁻¹	7.8×10 ⁻¹	4.4×10 ⁻²	3.0×10 ⁻²								
	耐湿热性试 验后	2.4×10 ⁰	2.3×10 ⁻²	5.7×10 ⁻¹	3.7×10 ⁰	2.7×10 ⁻¹	6.1×10 ⁰	9.4×10 ¹	8.4×10 ²	6.2×10 ⁻¹	1.8×10 ⁰								

※ 调配比全部为质量份（固体成分换算）

※ 调配比全部为质量份 (固体成分换算)

[0270]

		比较例										实施例		
		1	2	3	4	5	1	21	22					
电性组合物的组成	表面处理铜粉 (AB)	A1	90	90	85.7	85.7	85.7	85.7			85.7			
		B1				4.3	4.3	4.3			4.3			
	抗坏血酸衍生物	B1			4.3									
		分散剂 (D)	D1		0.54	0.54			0.54			0.54		
	D5							0.54						
电性组合物的组成	粘合剂树脂	C1	10	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0			10.0			
		加热条件												
体积电阻率 [Ω·cm]	初期 耐湿热性试验后		1.2×10 ⁴	3.4×10 ⁴	3.7×10 ⁴	1.2×10 ²	1.5×10 ¹	3.8×10 ⁻³			4.9×10 ⁻⁵			
			1.0×10 ⁵ ↑	1.0×10 ⁵ ↑	8.7×10 ⁴	1.0×10 ⁵ ↑	1.0×10 ⁵ ↑	9.0×10 ⁻²			6.4×10 ⁻⁵			
								1	2	3				

※ 调配比全部为质量份 (固体成分换算)

[0271]

[表 4]			实施例									
			23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
第 1 组 铜粉	表面处理铜粉	A1	77.1			77.1		38.1		34.3		38.1
	(AB)	B1	3.9			3.9		1.9		1.7		1.9
	导电粒子	涂银的铜										
	铜前体 (Y)	无水甲酸铜	9.0			9.0				4.0		
	反应促进剂	硬脂胶				9.0						
	分散剂 (D)	D1	0.54			0.54		0.24		0.24		0.24
		C1	10.0			10.0						
		C2						10.0		10.0		
	粘合剂树脂 (C)	C3										10.0
		C4										
硬化剂		C5										
	硬化剂 1							3.0		3.0		3.0
	硬化剂 2							0.20		0.20		0.20
加热条件			1	3	1	3	1	4	1	4	1	4
体积电阻率 [Ω·cm]	初期		3.9×10 ⁻³	6.9×10 ⁻⁵	3.2×10 ⁻³	5.2×10 ⁻⁵	4.2×10 ⁻³	4.1×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁵	4.1×10 ⁻³	4.0×10 ⁻⁴
	耐湿热性试验 后		4.3×10 ⁻²	7.5×10 ⁻⁵	6.3×10 ⁻³	5.9×10 ⁻⁵	6.7×10 ⁻²	5.1×10 ⁻⁴	4.7×10 ⁻²	9.0×10 ⁻⁵	2.7×10 ⁻²	5.2×10 ⁻⁴
※ 调配比全部为质量份 (固体成分换算)												

[0272]

[表 5]			实施例										比较例		
			33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
导电性组合物的组成	表面处理铜粉 (A)	A1	38.1		34.3	34.3	34.3	34.3	26.7				36.0		
	(AB)	B1	1.9		1.7		1.7		1.3						
	导电粒子	涂银的铜							12.0						
	铜前体 (Y)	无水甲酸铜			4.0		4.0						4.0		
	反应促进剂	硬脂胺					4.0								
	分散剂 (D)	D1	0.24		0.24		0.24		0.24				0.24		
		C1													
		C2					10.0		10.0				10.0		
	粘合剂树脂 (C)	C3													
		C4	10.0												
硬化剂		C5				10.0									
	硬化剂 1		3.0		3.0		3.0		3.0				3.0		
	硬化剂 2		0.20		0.20		0.20		0.20				0.20		
	加热条件		1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	
	初期		3.6×10 ⁻³	3.1×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻³	7.9×10 ⁻⁵	2.6×10 ⁻³	7.0×10 ⁻⁵	3.9×10 ⁻³	3.3×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻²	1.9×10 ⁻¹			
	耐湿热性试验														
	后		7.4×10 ⁻²	4.1×10 ⁻⁴	5.4×10 ⁻²	8.5×10 ⁻⁵	4.3×10 ⁻³	7.6×10 ⁻⁵	4.5×10 ⁻²	3.5×10 ⁻⁴	6.8×10 ⁻⁴	2.7×10 ⁻⁴			
	体积电阻率 [Ω·cm]														

※ 调配比全部为质量份 (固体成分换算)

[0273] 如由表1～表2所表明,实施例1～实施例20的导电性组合物显示出良好的导电性及耐湿热性。

[0274] 另一方面,如表3所示,完全不含抗坏血酸衍生物的比较例1、比较例2中,初期电阻值便大幅度地超过 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$,与导电性糊、导电性片材相距甚远。虽含有抗坏血酸衍生物,但未预先对铜粉的表面进行处理而是在与粘合剂树脂的分散时简单地调配的比较例3中,虽然与比较例1、比较例2相比初期电阻值变小,但耐湿热性不良。另外,即便使用表面处理铜粉(AB)但在与粘合剂树脂的分散时未使用分散剂(D)的比较例4或使用不含酸性基的分散剂D5的比较例5也与比较例3同样地,虽然与比较例1、比较例2相比初期电阻值变小,但耐湿热性不良。

[0275] 含有铜前体的实施例23与不含铜前体的实施例1相比,耐湿热性试验后的导电性的降低得到抑制。

[0276] 如表3及表4所示那样经热压的实施例21、实施例22、实施例24、实施例26、实施例28、实施例30、实施例32、实施例34、实施例36、实施例38、实施例40与未经压制的情形相比,显示出更良好的导电性,所述导电性在耐湿热性试验后也维持高水平。

[0277] 即便含有铜前体但完全不含抗坏血酸衍生物的比较例6的初期导电性远不及含有铜前体及抗坏血酸衍生物的实施例29的初期导电性。

[0278] 另外,即便含有铜前体但完全不含抗坏血酸衍生物的导电性糊与经热压的情形(比较例7)、未经热压的情形(比较例6)相比,稍许可见初期导电性的提高,但因耐湿热性试验而导电性明显降低。

[0279] 另一方面,含有铜前体及抗坏血酸衍生物的导电性糊与经热压的情形(实施例30)、未经热压的情形(实施例29)相比,初期导电性明显提高,并且耐湿热性试验后也可将其导电性维持于极高水平。

[0280] 本发明的导电性组合物在大气煅烧下,可提供一种即便不进行热压也表现出良好的导电性,通过热压而保持基材密接性、耐热耐湿度环境可靠性的导电性片材。另外,使用本发明的导电性组合物所形成的配线电路例如可合适地用于移动电话、智能手机、平板终端、笔记型PC等的触摸屏显示器、RFID用天线电路、无线供电用线圈。

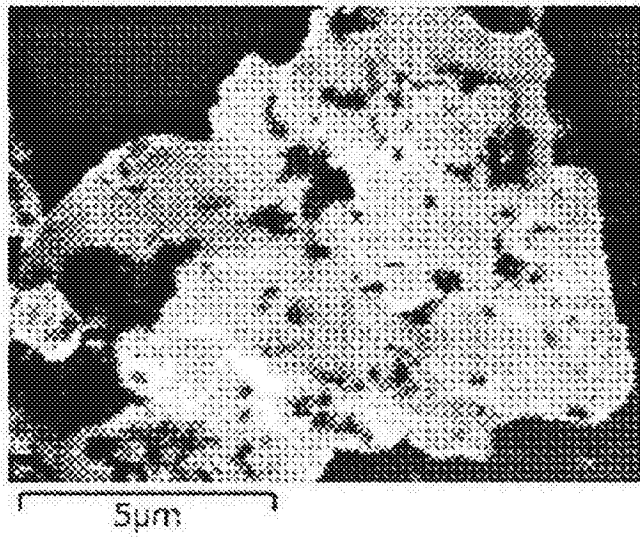


图1

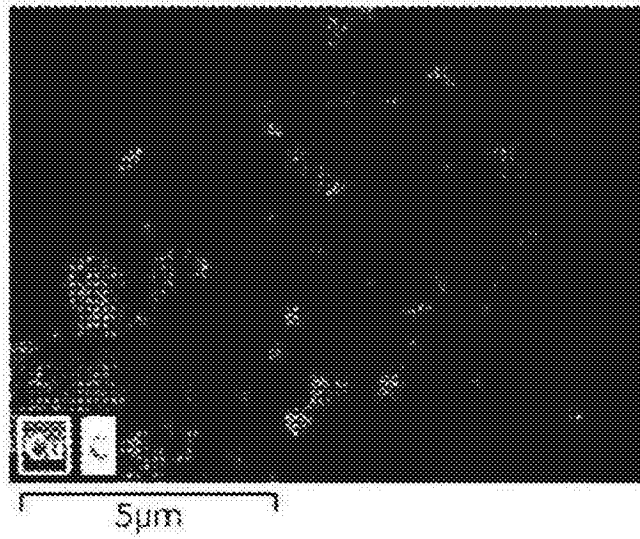


图2