

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月26日(26.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/204253 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 9/02 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) C09J 7/30 (2018.01)
C09J 201/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/015645
- (22) 国際出願日: 2023年4月19日(19.04.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-070493 2022年4月22日(22.04.2022) JP
- (71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社 (TOYOICHEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西之原 聡 (NISHINOHARA Satoshi); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 小林 英宣 (KOBAYASHI Hidenobu); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 戸田 宗男 (TODA Muneco); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 家入 健 (IEIRI Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目3番8 アーバンセンター横浜ウエスト5階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: CONDUCTIVE SHEET, WIRING BOARD, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 導電性シート、配線板および電子機器

(57) Abstract: The present disclosure provides: a conductive sheet having a conductive composition which has outstanding metal recycling properties and good adhesive power and conductivity, prevents sticking to protective sheets during storage, and has outstanding protective sheet peeling properties, water droplet evaporation properties, and reworking properties; and a wiring board provided with said conductive composition. The conductive sheet of the present disclosure is a conductive sheet in which a conductive composition containing a metal powder (A) and a binder (B) is disposed on only one surface of a protective sheet (D), wherein the conductive composition dissolves, so as to leave a residue, when submerged for 24 hours in a specific type of solvent composition (C) at 30°C, the residue includes a metal element, and the peak density Spd of the surface of the conductive composition not facing the protective sheet (D) is 1,000-500,000/mm².

(57) 要約: 本開示は、金属回収性に優れ、高い接着力および導電性を有し、保管時の保護シートとの癒着を防止し、保護シートの剥離性、水滴の蒸発性およびリワーク性に優れる導電性組成物を有する導電性シートおよび当該導電性組成物を備える配線板を提供する。本開示の導電性シートは、保護シート(D)の一方の面のみに、金属粉(A)とバインダー(B)とを含む導電性組成物が配置されている導電性シートであって、前記導電性組成物は、30°Cの特定種類の溶剤組成物(C)に、24時間浸漬させた場合に、溶解し、且つ残渣が残存するものであって、前記残渣が金属元素を含み、保護シート(D)と対向していない導電性組成物の面の山頂点密度Spdが1,000~500,000個/mm²である。

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：導電性シート、配線板および電子機器

技術分野

[0001] 本開示は、金属粉（A）とバインダー（B）を含む導電性組成物に関する。また、導電性シート、配線板および電子機器に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の内部に搭載されるプリント配線板は柔軟性を有するが、部品間の接続を行うコネクタ部などは、補強板を配置して変形を抑えることがある。補強板には、エポキシガラス等が用いられてきたが、電磁波ノイズの抑制機能を付与する点から金属板が用いられるようになってきている。プリント配線板と金属板の接続には、樹脂を主成分とする導電性組成物が接合剤として使用されている。

[0003] 当該接合剤は、金属板とプリント配線板との間を導通する目的や、弾性率制御等の目的から、フィラーを添加することがある。

例えば特許文献1では、導体回路と補強板とを接合剤層を介して接続することが開示されており、前記接合剤層として、導電粒子と接着剤を含む導電性接着材を用いることが記載されている。また、特許文献2には、熱硬化性樹脂（A）、硬化剤（B）、導電性微粒子（C）、ならびに窒素、リン、および硫黄からなる群から選ばれる少なくともいずれかの元素を含む官能基を有する、シランカップリング剤、シリル化合物、リン酸およびビスフェノールS型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくともいずれかである化合物（D）を含有する導電性接着シートが開示されている。

[0004] 特許文献3には、電子部品等を使用される導電性組成物として、ジメチレンエーテル結合を有するレゾール型フェノール樹脂と前記フェノール樹脂と相溶性を有する分子量1000以上の線状ポリマーとを含む樹脂組成物のバインダーと、Agで被覆されたCu粉からなる金属粒子とからなる導電性組成物が開示されている。特許文献4には、12～14%のNC0値を有し、粘度が100

0～2000 mPa・sの粘度を有するポリウレタンプレポリマーを含有する導電性ペーストが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-317946号公報

特許文献2：特開2015-185717号公報

特許文献3：特開平8-217955号公報

特許文献4：中国特許出願公開第109943252号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] プリント配線板が搭載される電子機器は、耐用年数の超過や新型モデル機器の登場により、古くなった機器は再利用されことなく廃棄されていた。また、導電性組成物を接合剤として用いる際には、プリント配線板の形状に適合するよう所望の形状、大きさに加工されるが、その工程において多くの端材が発生し、それらも再利用されことなく廃棄されていた。近年、資源保護を目的として、それら電子機器、製造時の端材から金属資源を回収する活動が活発となっている。金属資源の回収方法として、高温で有機物を燃焼、炭化させる方法（焼却）があるが、この方法は焼却に多大なエネルギーを必要とするため、代替となる効率的な方法が求められている（金属回収性）。

[0007] ところで、導電層／保護シートとの2層構成の導電性シートをロール状に製造し、保管されることが多い。ロール状で保管する場合、使用時に導電性組成物が保護シートの裏面に付着する現象、所謂ブロッキングが起こることが問題となっている（ブロッキング耐性）。

[0008] また、導電性シートは第一の被着体と導電性組成物を接着（仮貼り）した後、保護シートを剥離除去し、露出した導電性組成物に第二の被着体を接着させて用いる。しかし、保護シートの強度不足、或いは導電性組成物の保護

シートへの密着が強すぎることに起因して、保護シートの剥離除去時に保護シートの破損などの剥離不良が生じている（易剥離性）。

[0009] また、導電性組成物を高気温下で保存すると、含有する硬化剤の反応が進行して接着性が低下することがある。このため、導電性組成物を冷蔵保管又は冷凍保管することがある。しかしながら、冷蔵または冷凍保管庫から取り出した導電性組成物は、空気中の水分により結露を生じることがある。結合剤の表面に水滴（目視不可の微細なものも含む）が存在する状態で貼り付け作業を行うと貼り合わせ不良が生じる場合がある。したがって、水分が揮発するまで、被着体への貼り付け作業が実施できず、生産効率を低下させる要因となっている（インスタント性）。

[0010] 更に、環境負荷低減の観点から、プリント配線板の製造歩留まりを高める技術が求められている。プリント配線板の製造工程において、通常、導電性シートは配線板に仮貼付され、熱圧着により接合される。配線板への仮貼付の段階で再剥離性（リワーク性）を確保できれば、製造歩留まりを高めることができるが、再剥離すると被着体に糊残りが生じ、リワークできない場合がある。また、配線板の薄膜化に伴い、配線板自体が損傷しやすくなる傾向にあり、仮貼付の段階でリワーク性の確保は容易ではないという問題もある。

[0011] 本開示は、金属回収性に優れ、高い接着力および導電性を有し、保管時の保護シートとの癒着を防止し、保護シートの剥離性、水滴の蒸発性およびリワーク性に優れる導電性組成物を有する導電性シートおよび当該導電性組成物を備える配線板の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本開示は、以下の導電性組成物、導電性シート、配線板および電子機器を提供する。

[1] : 本開示に係る導電性組成物は、保護シート（D）の一主面上に、金属粉（A）とバインダー（B）とを含む導電性組成物が配置されている導電性シートであって、

前記導電性組成物は、30℃の溶剤組成物（C）に24時間浸漬させた場合に、溶解し、且つ残渣が残存するものであって、前記残渣が金属元素を含み、

保護シート（D）と非対向側の前記導電性組成物の表面の山頂点密度 S_{pd} が1,000～500,000個/mm²であり、

溶剤組成物（C）は、含窒素有機溶媒（c1）を溶剤組成物（C）の全質量に対し5～40質量%含み、且つ塩基性無機化合物（c2）を溶剤組成物（C）の全質量に対し5～40質量%を含む導電性シート。

〔2〕： 前記導電性組成物が、接着性を有する、〔1〕に記載の導電性シート。

〔3〕： バインダー（B）が、エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基、およびウレア基よりなる群から選択される1種以上を有する、〔1〕又は〔2〕に記載の導電性シート。

〔4〕： バインダー（B）が、エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基、およびウレア基よりなる群から選択される2種以上を有する、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の導電性シート。

〔5〕： 保護シート（D）と非対向側の前記導電性組成物の表面の展開面積比 S_{dr} が、0.01～4である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の導電性シート。

〔6〕： 前記導電性組成物の0～30℃における貯蔵弾性率の最高値（2）が0.01～100GPaであり、

前記最高値（2）を保護シート（D）の0～30℃における貯蔵弾性率の最高値（1）で除した値 α が0.01～30である、〔1〕～〔5〕のいずれか記載の導電性シート。

〔7〕： 保護シート（D）の0～30℃における貯蔵弾性率の最高値が、0.01～1000GPaである、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の導電性シート。

〔8〕： 金属板、〔1〕～〔7〕のいずれか1項記載の導電性シ

ートの保護シート（D）を剥離して得た導電性組成物および配線回路基板を含み、

前記導電性組成物を介して前記配線回路基板に前記金属板が固定されている配線板。

〔9〕： 〔8〕記載の配線板を具備する電子機器。

〔10〕： 金属粉（A）とバインダー（B）とを含む導電性組成物であって、含窒素有機溶媒（c1）を5～40質量%、塩基性無機化合物（c2）を5～40質量%、含む溶剤組成物（C）に30℃、24時間浸漬させた際、一部が溶解し、一部が不溶であって、不溶分中に金属粉（A）に由来する金属元素を含む、導電性組成物。

〔11〕： 接着性を有する、〔10〕記載の導電性組成物。

〔12〕： バインダー（B）が、エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基、及びウレア基よりなる群から選択される1種以上を有する、〔10〕又は〔11〕記載の導電性組成物。

〔13〕： バインダー（B）が、エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基、及びウレア基よりなる群から選択される2種以上を有する、〔10〕～〔12〕のいずれかに記載の導電性組成物。

発明の効果

〔0013〕 本開示によれば、金属回収性に優れ、高い接着力および導電性を有し、保管時の保護シートとの癒着を防止し、保護シートの剥離性、水滴の蒸発性およびリワーク性に優れる導電性組成物を有する導電性シートが提供される。これにより資源回収が容易な配線板を提供できる。

発明を実施するための形態

〔0014〕 以下、本開示に係る導電性組成物、導電性シートおよび配線板について順に説明する。なお、数値範囲を示す「～」は特に断りのない限りその下限値および上限値を含むものとする。

〔0015〕 〔導電性組成物〕

本開示の導電性組成物は、金属粉（A）およびバインダー（B）を含む。

この導電性組成物を、含窒素有機溶媒（c 1）を5～40質量%、および塩基性無機化合物（c 2）を5～40質量%含む溶剤組成物（C）に30℃、24時間浸漬させた際、一部が溶解し、一部が不溶であって、不溶分中に金属粉（A）に由来する金属元素を含む。換言すると、本導電性組成物が溶解し、且つ残渣が残る。この残渣には金属粉（A）に由来する金属元素が含まれる。

[0016] ここで、本開示における溶解とは、溶剤組成物（C）に対象となる物品を浸漬して当該物品と溶剤組成物（C）を接触させ、溶剤組成物（C）に当該物品の一部が溶け込み、原形が維持されなくなる現象と定義する。すなわち、該当物品の全てが溶剤組成物（C）に溶け込んでいる必要はなく、不溶分（残渣）が存在していてもよい。

[0017] 本開示の導電性組成物を溶剤組成物（C）に溶解させた際の不溶分（残渣）に含まれる金属元素は金属粉（A）由来のものを含む。溶剤組成物（C）が作用するのはバインダー（B）である。溶剤組成物（C）の溶剤等による分解作用によって、バインダー（B）が分解されて溶剤組成物（C）に溶け込み、不溶の金属粉（A）が残渣に含まれることで、上記導電性組成物中の金属粉（A）を効率よく回収できる。本開示の導電層は、30℃の溶剤組成物（C）に24時間浸漬させた場合に、溶解し、且つ残渣が残存するものであって、この残渣に金属粉（A）由来の金属元素を含む。

[0018] [金属粉（A）]

金属粉（A）は、導電性組成物に導電性を付与する目的で用いられる。金属粉（A）は、金、白金、銀、銅およびニッケル等の導電性金属、およびその合金が好ましい。単一組成の微粒子に代えて、核体と、前記核体よりも導電性が高い素材で形成した、前記核体表面を被覆する被覆層を有する複合微粒子を用いてもよい。複合微粒子はコストダウンの観点から好ましい。前記核体は、導電性の金属およびその合金が好ましく、その中でもニッケル、シリカ、銅から選択することがより好ましい。前記被覆層は、導電性を有する素材であればよく、導電性金属または導電性ポリマーが好ましい。導電性

金属は、例えば、金、白金、銀、錫、マンガンおよびインジウム、ならびにその合金が挙げられる。これらの中でも導電性の点から銀が好ましい。

[0019] 金属粉（A）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0020] 複合微粒子は、核体100質量部に対して、1～40質量部の割合で被覆層を有することが好ましく、5～30質量部がより好ましい。1～40質量部で被覆すると、導電性を維持しながら、よりコストダウンができる。なお複合微粒子は、被覆層が核体を完全に覆うことが好ましい。しかし、実際には、核体の一部が露出する場合がある。このような場合でも核体表面積の70%以上を導電性物質が覆っていれば、導電性を維持しやすい。

[0021] 金属粉（A）の形状は、所望の導電性が得られればよく限定されない。例えば、球状、フレーク状、葉状、樹枝状（デンドライト状）、プレート状、針状、棒状、ブドウ状、不定形塊状が好適である。金属補強板と配線板との間の縦方向の導通パスを効率的に形成するために、球状および樹枝状がより好ましい。

[0022] 金属粉（A）の平均粒子径は、金属粉（A）が球状、樹枝状、針状、棒状、ブドウ状、不定形塊状である場合には、平均粒子径 D_{50} は5～20 μm が好ましく、5.5～15 μm がより好ましく、6～10 μm が更に好ましい。平均粒子径 D_{50} が5～20 μm にあることで接着力と導電性を両立できる。なお、平均粒子径 D_{50} は、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置によって求めることができる。

[0023] 更に、金属粉（A）が球状、樹枝状、針状、棒状、ブドウ状、不定形塊状である場合には、 D_{10} が1～15 μm であり、 D_{90} が10～30 μm であることが、接着性と導電性を両立する観点から好ましい。 D_{10} 、 D_{90} は、平均粒子径 D_{50} と同様にレーザー回折・散乱法粒度分布測定装置によって求めることができる。

[0024] また、金属粉（A）が球状、樹枝状、針状、棒状、ブドウ状、不定形塊状である場合には、 D_{90}/D_{10} が1.5～8.0未満であることが好ましい。この範囲であることで、導電性組成物における金属粉（A）の充填状態が最

適化され、導電性が特に優れる。

[0025] 金属粉（A）がフレーク状、葉状、プレート状である場合には、金属粉（A）の平均粒子径 D_{50} は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $6.5 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ が更に好ましい。平均粒子径 D_{50} が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ にあることで接着力と導電性を両立できる。

[0026] さらに、金属粉（A）がフレーク状、葉状、プレート状である場合には、 D_{10} が $1 \sim 25 \mu\text{m}$ であり、 D_{90} が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが、接着性と導電性を両立する観点から好ましい。

[0027] また、金属粉（A）がフレーク状、葉状、プレート状である場合にも、 D_{90}/D_{10} が $1.5 \sim 8.0$ 未満であることが好ましい。この範囲であることで、導電性組成物における金属粉（A）の充填状態が最適化され、導電性が特に優れたものとなる。

[0028] 金属粉（A）の含有割合は、導電性組成物中 $40 \sim 90$ 質量％が好ましく、 $45 \sim 80$ 質量％がより好ましく、 $50 \sim 70$ 質量％が更に好ましい。上記添加量とすることで金属回収性、接着力および導電性を両立できる。

[0029] [バインダー（B）]

バインダー（B）は、導電性組成物の基体となり金属粉（A）を分散担持する機能を有する。バインダー（B）は、溶剤組成物（C）によって分解される必要があることから、有機物が好ましい。バインダー（B）は前述した機能を有するものであれば、特に組成等は制限されないが、樹脂（b-1）を含むことが好ましい。本開示における樹脂（b-1）は、常温で固体、半固体、又は凝固体であり、軟化又は溶融範囲を有する、重量平均分子量（ M_w ）が $5,000$ 以上の有機材料と定義される。

[0030] バインダー（B）は、強力な溶剤による分解作用を有する溶剤組成物（C）によって特定の化学結合が溶剤により分解され、溶剤組成物（C）に溶け込むことができる。バインダー（B）が、エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基およびウレア基よりなる群から選択される1種以上を有することが好ましい。導電性組成物が前述の官能基を有することで溶剤組成物（C）

）による分解がより効率的に行われるようになり、バインダー（B）の分子鎖がより細分化され、より多くのバインダー（B）が溶剤組成物（C）へ溶け込み、残渣に含まれるバインダー（B）由来の成分を低減できる。

[0031] 上記の効果は、バインダー（B）が、エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基およびウレア基よりなる群から選択される2種以上を有することがより好ましい。2種以上有することで多重的な効果を奏し、一層効率よくバインダー（B）を分解できる。好適例として、エステル基、イミド基、アミド基、ウレア基、およびエステル基から選択される一種以上と、ウレタン基との組合せが例示できる。

[0032] [樹脂（b-1）]

樹脂（b-1）は、前述した重量平均分子量（M_w）以外には特に組成、分子構造等は制限されないが、イミド結合、アミド結合、ウレタン結合およびウレア結合よりなる群から選択される1種以上の化学結合を有する樹脂が好ましい。

更に、金属粉（A）を分散担持する機能を発現する観点から、樹脂（b-1）は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、紫外線硬化樹脂等の光硬化性樹脂、天然樹脂、エラストマーであることが好ましく、導電性組成物に優れた接着性を付与する観点からは、樹脂（b-1）は熱硬化性樹脂（b-2）であることが好ましい。

[0033] [熱硬化性樹脂（b-2）]

熱硬化性樹脂（b-2）は、樹脂（b-1）のうち、熱硬化性を有するものである。熱硬化性とは「熱によって、重合および／又は架橋反応を生じ、不可逆的に弾性率が上昇すること」と定義される。

[0034] 前述した熱硬化性は、熱硬化性樹脂（b-2）が反応性官能基を有する場合には、反応性官能基同士が反応することで発現してもよく、また、熱硬化性樹脂（b-2）と後述する硬化剤（H）のそれぞれに組み込まれた反応性官能基が反応することによって発現してもよい。

[0035] 熱硬化性樹脂（b-2）としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹

脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ウレア樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィン樹脂が挙げられる。これらの中でも、熱硬化性樹脂（b-2）が、エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基およびウレア基よりなる群から選択される1種以上を有することが好ましい。イミド結合、アミド結合、ウレタン結合およびウレア結合は、結合中に含まれる窒素原子の非共有電子対が、被着体と相互作用することによって強固な接着力を実現できる。熱硬化性樹脂（b-2）が、エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基およびウレア基よりなる群から選択される2種以上を有することにより、前述した接着性向上の効果をより高めることができる。

[0036] バインダー（B）は、更に硬化剤（H）を含んでいてもよい。本開示における硬化剤（H）は、硬化反応を促進し又は調節する物質であり、分子量、あるいは重量平均分子量（M_w）が5,000未満の物質と定義される。硬化反応とは「加熱、放射線、触媒等の手段によって、プリポリマー又は重合組成物を重合および／又は架橋させ、不可逆的に弾性率を上昇させること」と定義される。バインダー（B）中において、熱等の刺激によって重合および／又は架橋を形成し、導電性組成物に強固な接着性を発現させる観点から、本開示のバインダー（B）は硬化剤（H）を含むことが好ましい。

硬化剤（H）は前記熱硬化性樹脂（b）との組み合わせにより硬化性を発揮する公知の化合物の中から適宜選択すればよい。硬化剤（H）としては、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、エプスルフィド化合物、アジリジン化合物、イソシアネート化合物、アミン化合物、イソシアネート化合物、イミダゾール化合物および酸無水物が挙げられる。

[0037] エポキシ化合物としては、例えば、グリジシルエーテル型エポキシ化合物、グリジシルアミン型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、環状脂肪族（脂環型）エポキシ化合物が好ましい。

[0038] 前記グリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノ

ールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、ビスフェノールAD型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、 α -1-ナフトールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールA型ノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールA型エポキシ化合物、臭素化フェノールノボラック型エポキシ化合物、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタン、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタンが挙げられる。

[0039] 前記グリシジルアミン型エポキシ化合物としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール、トリグリシジルメタアミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミンが挙げられる。

[0040] 前記グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、例えば、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレートが挙げられる。

[0041] 前記環状脂肪族（脂環型）エポキシ化合物としては、例えば、エポキシシクロヘキシルメチルーエポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（エポキシシクロヘキシル）アジペートが挙げられる。

[0042] オキセタン化合物は、例えば、1, 4-ビス { [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] メチル } ベンゼン、3-エチルー3- { [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] メチル } オキセタン、1, 3-ビス [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] ベンゼン、4, 4'-ビス [(3-エチルー3-オキセタニル) メトキシメチル] ビフェニル、(2-エチルー2-オキセタニル) エタノールとテレフタル酸とのエステル化物、(2-エチルー2-オキセタニル) エタノールとフェノールノボラック樹脂とのエーテル化合物、(2-エチルー2-オキセタニル) エタノールと多価カルボン酸化合物とのエステル化物が挙げられる。

[0043] エピスルフィド化合物は、例えば、ビス（1, 2-エピチオエチル）スル

フィド、ビス（１，２－エピチオエチル）ジスルフィド、ビス（２，３－エピチオプロピル）スルフィド、ビス（２，３－エピチオプロピルチオ）メタン、ビス（２，３－エピチオプロピル）ジスルフィド、ビス（２，３－エピチオプロピルジチオ）メタン、ビス（２，３－エピチオプロピルジチオ）エタン、ビス（６，７－エピチオ－３，４－ジチアヘプチル）スルフィド、ビス（６，７－エピチオ－３，４－ジチアヘプチル）ジスルフィド、１，４－ジチアン－２，５－ビス（２，３－エピチオプロピルジチオメチル）、１，３－ビス（２，３－エピチオプロピルジチオメチル）ベンゼン、１，６－ビス（２，３－エピチオプロピルジチオメチル）－２－（２，３－エピチオプロピルジチオエチルチオ）－４－チアヘキサン、１，２，３－トリス（２，３－エピチオプロピルジチオ）プロパンが挙げられる。

[0044] アジリジン化合物は、例えばトリメチロールプロパントリー‑a‑２‑アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリー‑a‑２‑アジリジニルプロピオネート、N，N′‑ジフェニルメタン‑４，４′‑ビス（１‑アジリジンカルボキシアミド）、N，N′‑ヘキサメチレン‑１，６‑ビス（１‑アジリジンカルボキシアミド）が挙げられる。

[0045] アミン化合物は、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、メチレンビス（２‑クロロアニリン）、メチレンビス（２‑メチル‑６‑メチルアニリン）、１，５‑ナフタレンジイソシアネート、n‑ブチルベンジルフタル酸が挙げられる。

[0046] イソシアネート化合物は、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，５‑ナフタレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

[0047] イミダゾール化合物は、例えば２‑メチルイミダゾール、２‑ヘプタデシルイミダゾール、２‑フェニル‑４‑メチルイミダゾール、１‑シアノエチ

ルー 2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイトが挙げられる。

[0048] 酸無水物は、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、無水メチルナジック酸、無水トリメリット酸および無水ピロメリット酸等が挙げられる。

[0049] 硬化剤 (H) の含有量は、熱硬化性樹脂 (b-2) を 100 質量部としたときに、1~70 質量部であることが好ましく、3~50 質量部であることがより好ましく、3~30 質量部であることが更に好ましい。

硬化剤 (H) の含有量が 1 質量部以上であることで、導電性組成物を B ステージ硬化状態とすることができる。B ステージ硬化とは、導電性組成物を所定の温度、時間で加熱することにより、含有する硬化剤 (H) の硬化反応を部分的に生じさせる方法である。B ステージ硬化を行うことにより、導電性組成物の接着力を維持しつつ、強度を高めることができるとともに、導電性組成物の弾性を高めることでブロッキング耐性を向上させることができる。また、硬化剤 (H) の含有量が 70 質量部以下であることで、導電性組成物を硬化させた際に過剰な架橋構造の形成を抑制し、溶剤組成物 (C) へのバインダー (B) の溶解性を高めることができる。

[0050] 導電性組成物を加熱して被着体へと接着する工程は、加熱プレスであることが好ましい。押圧処理を加えることで被着体への接着性が向上する。加熱プレスの条件は導電性組成物の組成や被着体の材質、大きさ、形状によって適宜選択可能である。例えば、130~200℃、1~10MPa、3~60分が好ましい。

[0051] 前記バインダー (B) の含有割合は、前記導電性組成物の全固形分中の 10~60 質量%であることが、金属板および配線回路基板との接着性に優れる点から好ましい。

[0052] 本開示の導電性組成物は、空隙を有することが好ましい。導電性組成物中に空隙が存在することにより、溶剤組成物 (C) の浸透が促進され、金属回収性が向上する。空隙の有無や空隙率を調整する方法は、公知の手段のいずれも用いることが可能であるが、金属粉 (A) として、樹枝状金属粉を用い

ることで、比較的容易に空隙を設けることができる。

[0053] 導電性組成物の空隙率は、0.5～60%であることが好ましい。空隙率を0.5%以上とすることにより、溶剤組成物（C）の浸透が促進され、金属回収性が向上するとともに、冷凍保管庫から取り出した際に生じる結露の蒸発を促進し、インスタント性を向上できる。また、空隙率を60%以下とすることにより、過剰な結露の蓄積を抑制し、インスタント性を向上できる。空隙率は、1.0～30%であることがより好ましい。

[0054] なお、本明細書において、「空隙率」とは、導電性組成物を切断した断面の顕微鏡画像から導き出された、空隙の面積の割合を意味する。具体的な算出方法は、以下の通りである。導電性組成物の切断面について走査型電子顕微鏡（SEM）、あるいはレーザー顕微鏡といった顕微鏡を適宜使用して観察する。切断面を垂直方向から顕微鏡で観察すると、導電性組成物と空隙との間にコントラスト差が生まれ空隙の形状を認識できる。導電性組成物を切断した断面画像を画像解析ソフト「GIMP 2.10.6」を用い、導電性組成物の部分と、空隙の部分とを黒と白に2値化する。その後、黒と白のピクセル数をカウントすることでピクセル数の割合から、空隙の面積の割合を算出する。

[0055] 導電性組成物の空隙率は、熱等の任意のトリガーによって発泡し空隙を生じさせる発泡剤の利用等、公知の方法を適宜用いることが可能であるが、金属粉（A）の形状や含有量によって制御することが特に好ましい。金属粉（A）が、特に嵩高い樹枝状（デンドライト状）である場合には、本開示の効果は発現する空隙が形成されやすく、他の金属粉と比較して好適である。また、金属粉（A）の含有量が増加するにつれて、空隙が増加する傾向にある。

[0056] [溶剤組成物（C）]

本開示の溶剤組成物（C）は、含窒素有機溶媒（c1）および塩基性無機化合物（c2）を含む。溶剤組成物（C）の溶解性効果をバインダー（B）に効率的に作用させる観点から、溶剤組成物（C）は含窒素有機溶媒（c1

）を溶剤組成物（C）の全質量に対し5～40質量%含む。含窒素有機溶媒（c1）の含有量は、10～30質量%であることがより好ましい。含窒素有機溶媒（c1）は、分子中に窒素原子を含む有機溶媒であれば特に制限なく使用できる。具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、ノルマルプロピルプロマイド、 γ -ブチロラクトン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミン等を用いることができ、溶解させるバインダー（B）の含有物によって適宜種類を選択できる。

[0057] 溶剤組成物（C）を塩基性とし、バインダー（B）の溶剤による分解を促進する観点から、溶剤組成物（C）は塩基性無機化合物（c2）を溶剤組成物（C）の全質量に対し5～40質量%含む。前述の機能を発現する物質であれば特に制限なく用いてよいが、塩基性無機化合物（c2）は例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二水素カリウムおよびリン酸三カリウムからなる群より選ばれる少なくとも1つが挙げられる。溶剤組成物（C）に好適な溶解性を付与できる観点から塩基性無機化合物（c2）の含有量は、10～30質量%がより好ましい。

[0058] 溶剤組成物（C）には、流動性を付与する観点で希釈用の有機溶媒やバインダー（B）の分解を促進する添加剤などを適宜加えてもよい。溶剤組成物（C）の取り扱いを容易にする観点で、低揮発性のグリセリンを用いることが好適である。

[0059] [導電性シート]

本実施の形態にかかる導電性シートは、保護シート（D）の一主面（一方の面のみ）に金属粉（A）とバインダー（B）とを含む導電性組成物が配置されている導電性シートである。換言すると、本導電性シートは保護シート（D）上に導電性組成物を有するシート状物品である。なお、導電性シートに具備される導電性組成物は、室温で非流動性の固形物であり、且つ一定の厚みの層状を成しており導電層ともいう。この導電層は、30℃の溶剤組成

物（C）に24時間浸漬させた場合に、溶解し、且つ残渣が残存するものであって、前記残渣が金属元素を含む。

[0060] [保護シート（D）]

保護シート（D）は、片面あるいは両面に離型処理をしたフィルムであれば、適宜使用できる。

保護シート（D）の基材の一例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、硬質ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリイミド、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリブテン、軟質ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル等のプラスチックシート；グラシン紙、上質紙、クラフト紙、コート紙等の紙類；各種の不織布、合成紙、金属箔や、これらを組み合わせた複合フィルムが挙げられる。これらの中でもポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが易剥離性を高める観点から好ましい。

[0061] 保護シート（D）の表面は必要に応じてマット処理してもよい。マット処理はサンドマット、エッチングマット、コーティングマット、ケミカルマット、練り込みマット等が挙げられる。

[0062] 保護シート（D）は、例えば、基材に離型剤を塗布して得ることができる。離型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の炭化水素系樹脂、高級脂肪酸およびその金属塩、高級脂肪酸石鹸、ワックス、動植物油脂、マイカ、タルク、シリコーン系界面活性剤、シリコーンオイル、シリコーン樹脂、フッ素系界面活性剤、フッ素樹脂、フッ素含有シリコーン樹脂、メラミン系樹脂、アクリル系樹脂等が用いられる。離型剤の塗布方法としては、従来公知の方式、例えば、グラビアコート方式、キスコート方式、ダイコート方式、リップコート方式、コンマコート方式、ブレードコート方式、ロールコート方式、ナイフコート方式、スプレーコート方式、バーコート方式、スピ

ンコート方式、ディップコート方式により行うことができる。

[0063] 保護シート (D) の $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率の最高値 (1) は、 $0.01 \sim 1000 \text{ GPa}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 100 \text{ GPa}$ であることがより好ましい。保護シート (D) の $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率の最高値 (1) が $0.01 \sim 1000 \text{ GPa}$ にあることで、熱ラミネート後に導電性組成物から保護シート (D) を剥離除去する際に保護シート (D) が伸びたり破損したりすることなく、容易に剥離できる。

[0064] 導電性組成物 (導電層) の $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率の最高値 (2) は、 $0.01 \sim 100 \text{ GPa}$ であることが好ましく、 $1 \sim 10 \text{ GPa}$ であることがより好ましい。導電性組成物の $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率の最高値 (2) がこの範囲にあることで、熱ラミネート後に導電性組成物から保護シート (D) を剥離除去する際に導電性組成物が伸びたり破損したりすることなく、容易に剥離できる。導電性組成物および保護シート (D) の貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定装置を用いて求めることができる。

[0065] 導電性組成物 (導電層) の $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率の最高値 (2) を保護シート (D) の $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率の最高値 (1) で除した値 α は、 $0.01 \sim 30$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 15$ であることがより好ましい。 α が $0.01 \sim 30$ であることで、熱ラミネート後に導電性組成物から保護シート (D) が剥離しやすくなる。

[0066] [山頂点密度 S_{pd} と展開面積比 S_{dr}]

本開示の導電性シートは、保護シート (D) と対向していない (非対向側の) 導電性組成物 (導電層) の表面の山頂点密度 S_{pd} が $1,000 \sim 500,000$ 個/ mm^2 である。当該面の山頂点密度 S_{pd} がこの範囲であることで、被着体との接点を適度な範囲とし、被着体への過度な密着を抑制することで、リワーク性を向上させることができる。山頂点密度 S_{pd} は、 $10,000 \sim 300,000$ 個/ mm^2 であることが好ましく、 $25,000 \sim 250,000$ 個/ mm^2 であることが更に好ましい。

[0067] 界面の山頂点密度 S_{pd} (以下、単に S_{pd} ということがある) は、 1 S

ISO 25178-2:2012において定義されるものであり、定義領域（単位面積）あたりの山頂点の数を表す。

[0068] 本開示の導電性シートは、保護シート（D）と対向していない非対向面の導電性組成物（導電層）の表面の展開面積比 S_{dr} が0.01～4であることが、接着性とブロッキング耐性を両立する観点から好ましい。導電性シートは、ロール状に巻き取られた状態で保管されたり、運搬等がなされたりする。ロール状の導電性シートから、導電性シートを巻き出す際に、導電性シートが保護シート（D）の裏面に付着するブロッキング現象が生じることがある。導電層表面の S_{dr} を上記特定の範囲とすることで、定義領域あたりの凹凸を密にできる。これにより、ロール状体において導電性組成物の表面と保護シート（D）裏面との接触面積を減らすことができ、接着性とブロッキング耐性を両立できる。

[0069] 界面の展開面積比 S_{dr} （以下、単に S_{dr} ということがある）は、ISO 25178-2:2012において定義されるものであり、定義領域の展開面積（表面積）が、定義領域の面積に対してどれだけ増大しているかを表す指標である。なお、平坦面の S_{dr} は0（ゼロ）である。

[0070] 本開示において、山頂点密度 S_{pd} および展開面積比 S_{dr} はISO 25178-2:2012に準拠して測定された値を用いるものとする。具体的にはレーザーマイクロスコープ（キーエンス社製、VK-X100）を用いて測定データを取得し、取得した測定データを解析ソフトウェア（ISO 25178-2:2012表面性状計測モジュール「VK-H1XR」を備えた、解析アプリケーション「VK-H1XA」、ともにキーエンス社製）に取り込み、ISO 25178-2:2012表面性状計測を実行することで算出できる。

[0071] 本発明者は、更に、保護シート（D）と非対向面である導電性組成物の表面の展開面積比 S_{dr} が0.01～4.0であることで、水滴が蒸発しやすいことを見いだした。水滴が蒸発しやすいことで、例えば、冷凍保管庫から取り出した際に生じる結露の蒸発待ち時間を短縮できる。その結果、被着体

への貼り付け作業待ち時間を短縮でき（以下、インスタント性ともいう）、作業効率の向上を図ることができる。インスタント性を向上する点からは、展開面積比 S_{dr} は、0.1～3.0 が好ましく、0.25～2.0 がより好ましい。

[0072] [S_{pd} 、 S_{dr} の制御方法]

本開示の導電性シート表面の山頂点密度 S_{pd} 、展開面積比 S_{dr} を制御する方法は、物体の表面形状を調整する方法として従来公知の方法を適用できる。 S_{pd} と S_{dr} それぞれ異なった方法を適用しても、共通した方法を適用してもよい。例えば、研磨布紙を用いて表面を研磨する方法、圧縮空気によって研磨材を導電性組成物表面に吹き付けるショットブラスト法、所定の山頂点密度 S_{pd} 、展開面積比 S_{dr} を有するフィルムの上に導電性組成物を形成し、保護シートを積層した後にフィルムを除去し、フィルム表面の凹凸を転写する方法、所定の山頂点密度 S_{pd} 、展開面積比 S_{dr} を有するフィルムと導電性組成物を圧着し、フィルム表面の凹凸を転写する方法、導電性組成物に粒子状物質を含有させて表面凹凸を制御する方法が挙げられる。

[0073] 導電性シートにおける導電性組成物（導電層）の厚みは、薄膜性と導電性を両立する観点から、5～200 μm であることが好ましく、10～100 μm であることがより好ましく、30～70 μm であることが更に好ましい。

[0074] [導電性シートの製造方法]

本開示の導電性シートは、例えば、導電性組成物を保護シート（D）上に塗工し、乾燥し、更に必要に応じてBステージ硬化することで得ることができる。塗工方法は、公知の方法の中から、接合剤の膜厚等を考慮して適宜選択すればよい。塗工方法の具体例としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ダイコート方式、リップコート方式、コンマコート方式、ブレードコート方式、ロールコート方式、ナイフコート方式、スプレーコート方式、バーコート方式、スピコート方式、ディップコート方式が挙げられる。

[0075] [配線板の製造方法]

本配線板の製造方法は、一例として、プリント配線板用の配線回路基板と、導電性組成物と、金属板とを積層し、これを圧着して接合し、次いで基板上に電子部品を実装する方法が挙げられる。以下に配線板の製造方法の一例を説明する。

[0076] まず、保護シート（D）上に導電性組成物ワニスを塗工し、乾燥させて導電性シートを準備する（工程 a）。次いで、導電層の露出面（導電層の保護シート（D）非対向面）と金属板とを接触させた状態で熱ラミネートを行い、導電性シートを金属板に積層させる（工程 b）。次いで、保護シート（D）を剥離し（工程 c）、露出した導電性組成物を配線回路基板に接触させた状態で熱ラミネートを行い（工程 d）、その後、加熱プレス等により導電性組成物を硬化させ、導電性組成物を介して配線回路基板に金属板が固定された配線板を得る（工程 e）。

[0077] [電子機器]

本配線板は、プリント配線板が用いられる従来公知のあらゆる製品に適用できる。具体的には、携帯電話、スマートフォン、ノート PC、デジタルカメラ、液晶ディスプレイ等の電子機器に適用できる。自動車、電車、船舶、航空機等の輸送機器に好適に用いることができる。

実施例

[0078] 以下に実施例および比較例を挙げて、本開示について具体的に説明するが、本開示はこれら実施例に限定されるものではない。配合比は、溶剤以外は固形分換算での値を示す。また、「部」は「質量部」を表す。

[0079] [金属粉（A）の D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 平均粒子径]

D_{50} 平均粒子径は、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置 LS 13320（ベックマン・コールター社製）により測定した。トルネードドライパウダーサンプルモジュールにて、導電性フィラーを測定して得た数値であり、粒子径累積分布における累積値が 50% の粒子径である。なお、屈折率の設定は 1.6 とした。 D_{10} 、 D_{90} は、粒子径累積分布における累積値が 10%、

90%の粒子径平均粒子径であり、上記と同様に測定した。

[0080] [熱硬化性樹脂 (b-2) の酸価]

JIS K 0070の中和滴定法に準拠し、測定した酸価 (mg KOH / g) を固形分換算することで求めた。共栓三角フラスコ中に試料約 1 g を精密に量り採り、テトラヒドロフラン／エタノール (容量比：テトラヒドロフラン／エタノール=2 / 1) 混合液 100 mL を加えて溶解する。これに、フェノールフタレイン試液を指示薬として加え、0.1 N アルコール性水酸化カリウム溶液で滴定し、指示薬が淡紅色を 30 秒間保持した時を終点とした。酸価は次式により求めた (単位：mg KOH / g)。

$$\text{酸価 (mg KOH / g)} = (5.611 \times a \times F) / S$$

ただし、

S : 試料の採取量 (g)

a : 0.1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の消費量 (mL)

F : 0.1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の力価

[0081] [熱硬化性樹脂 (b-2) の重量平均分子量 (Mw)]

Mwの測定はGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフ) 「HPC-8020」 (東ソー社製) により行った。GPCは溶媒 (THF : テトラヒドロフラン) に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフである。本測定は、カラムに「LF-604」 (昭和電工社製 : 迅速分析用GPCカラム : 6 mm ID × 150 mm サイズ) を直列に2本接続して用い、流量 0.6 mL / min、カラム温度 40 °C の条件で行った。Mwの決定はポリスチレン換算で行った。

[0082] <導電性組成物の作製>

各導電性組成物の作製に用いる原料を以下に示す。

[0083] <原料>

金属粉 (A)

A1 : 銀被覆銅粉 : $D_{50} = 5.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{10} = 2.1 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 12.8 \mu\text{m}$ 、樹枝状 (三井金属鉱業製)

A 2 : 銀被覆銅粉 : $D_{50} = 31.2 \mu\text{m}$ 、 $D_{10} = 12.9 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 44.6 \mu\text{m}$ 、樹枝状 (三井金属鉱業製)

A 3 : 銀被覆銅粉 : $D_{50} = 10.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{10} = 3.2 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 29.5 \mu\text{m}$ 、球状 (昭和電工マテリアル製)

A 4 : 銀被覆銅粉 : $D_{50} = 7.5 \mu\text{m}$ 、 $D_{10} = 1.5 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 11.3 \mu\text{m}$ 、球状 (昭和電工マテリアル製)

A 5 : 銀被覆銅粉 : $D_{50} = 11.3 \mu\text{m}$ 、 $D_{10} = 3.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 29.5 \mu\text{m}$ 、フレーク状 (DOWAホールディングス製)

バインダー (B)

熱硬化性樹脂 (b-2)

P 1 : ポリエステル樹脂 (エステル基を有する熱硬化性樹脂) : 酸価 36 mg KOH/g 、 $M_w = 27,000$ (トーヨーケム製)

P 2 : ポリイミド樹脂 (イミド基を有する熱硬化性樹脂) : 酸価 $= 22 \text{ mg KOH/g}$ 、 $M_w = 55,000$ (トーヨーケム製)

P 3 : ポリアミド樹脂 (アミド基を有する熱硬化性樹脂) : 酸価 $= 28 \text{ mg KOH/g}$ 、 $M_w = 49,000$ (トーヨーケム製)

P 4 : ポリマレイミド樹脂 (イミド基を有する熱硬化性樹脂) : 酸価 $= 13 \text{ mg KOH/g}$ 、 $M_w = 98,000$ (トーヨーケム製)

P 5 : ポリウレタンイミド樹脂 (ウレタン基とイミド基を有する熱硬化性樹脂) : 酸価 $= 11 \text{ mg KOH/g}$ 、 $M_w = 100,000$ (トーヨーケム製)

P 6 : ポリアクリル樹脂 (エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基およびウレア基のいずれも有さない熱硬化性樹脂) : 酸価 $= 17 \text{ mg KOH/g}$ 、 $M_w = 120,000$ (トーヨーケム製)

P 7 : ポリオレフィン樹脂 (エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基およびウレア基のいずれも有さない熱硬化性樹脂) : 酸価 $= 26 \text{ mg KOH/g}$ 、 $M_w = 85,000$ (トーヨーケム製)

硬化剤 (H)

H 1 : ビスフェノール A 型エポキシ化合物 (J E R 8 3 4 、 分子量 = 4 7 0 、 三菱ケミカル製)

保護シート (D)

D 1 : 5 0 μ m の P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルムにサンドブラスト法によってマット化処理を施し、シリコーン剥離剤を塗布した保護シート

D 2 : 5 0 μ m の P E N (ポリエチレンナフタレート) フィルムにサンドブラスト法によってマット化処理を施し、シリコーン剥離剤を塗布した保護シート

D 3 : 3 8 μ m の P P (ポリプロピレン) フィルムにサンドブラスト法によってマット化処理を施し、シリコーン剥離剤を塗布した保護シート

[0084] <導電性組成物および導電性シートの作成>

[実施例 1]

熱硬化性樹脂 (b - 2) としてポリウレタンイミド樹脂 (P 5) を 1 0 0 質量部、金属粉 (A) として樹枝状金属粉 (A 1) 2 2 5 質量部を容器に仕込み、硬化剤 (H) としてエポキシ化合物 (H 1) 2 0 質量部を加え、不揮発分濃度が 4 5 質量%となるように M E K を加えて混合した。攪拌機により 1 0 分間攪拌して導電性組成物ワニスを調製した。

[0085] 次に、上記調製した導電性組成物ワニスを、ドクターブレードを使用して、乾燥後の導電性組成物 (導電層) の厚みが 6 0 μ m になるように保護シート (D 1) の剥離処理面 (一面のみ) 上に塗工し、 1 2 0 ° C の電気オーブンで 2 分間乾燥することで導電性シート (保護シート (D 1) / 導電層の積層体シート) を得た。

[0086] [実施例 2 ~ 2 7 および比較例 1 ~ 3]

配合する各成分の種類および配合量を表 1 ~ 4 に記載した通りとした以外は実施例 1 と同様に操作し、実施例 2 ~ 2 7 および比較例 1 ~ 3 の導電性シートを得た。ただし、実施例 1 6 ~ 2 1 については、電気オーブンでの乾燥後に導電性組成物の表面をバフ研磨することにより S p d 、 S d r を所望の

値に調整した。

[0087] <溶解性の確認方法>

導電性組成物（導電層）が溶剤組成物（C）に溶解し、且つ残渣が金属を含むか（溶解性）について、以下の方法により確認した。導電性シートを、幅45mm、長さ100mmの大きさに切断し、保護シート（D）を剥がして得られた導電性組成物を、30℃の溶剤組成物（C）（含窒素有機溶媒（c1）としてモノエタノールアミン：20質量%、塩基性無機化合物（c2）として水酸化カリウム：15質量%、グリセリン：65質量%を含む）100gに浸漬した後に2時間超音波処理し、22時間静置し、導電性組成物が浸漬前の形状と比較して細分化されている場合は「溶解した」と判断し、不溶分（残渣）が金属を含むか否かの確認を行った。浸漬前の形状と変化が無い場合は「溶解せず」と判定した。なお、形状変化が目視で明らかでない場合には、試料の浸漬前後の質量を比較し、質量減損が5%未満である場合を「溶解せず」と判定する。

[0088] 残渣が金属を含むか否かの確認は、残渣をICP発光分光分析装置（AMETEK社製「SPECTRO ARCOS（登録商標）：FHS12」）を用いた定性分析にて行った。前述の分析にて、金属元素を含むか否かを確認し、金属元素を含む場合には「含む」と判定した。

[0089] <山頂点密度S_{pd}、展開面積比S_{dr}の測定方法>

導電性組成物（導電層）の保護シート（D）と非対向面の山頂点密度S_{pd}、展開面積比S_{dr}は、以下の方法により測定した。導電性組成物の表面をレーザーマイクロ스코プ（キーエンス社製、VK-X100）を使用し、測定データ取得を行った後、取得した測定データを解析ソフトウェア（ISO 25178-2：2012表面性状計測モジュール「VK-H1XR」を備えた、解析アプリケーション「VK-H1XA」、ともにキーエンス社製）に取り込み、ISO 25178-2：2012表面性状計測を実行した。条件は、S-フィルター：1μm、L-フィルター：0.2mmとした。

[0090] <導電性組成物（導電層）および保護シート（D）の0～30℃における貯蔵弾性率の最高値測定>

導電性組成物および保護シート（D）のそれぞれの0～30℃における貯蔵弾性率の最高値は、以下の方法により測定した。導電層の厚みは60μm、保護シートの厚みは原料に記載した値とした。

まず、幅5mm・長さ30mmの測定用試料を用意し、この試料を動的粘弾性測定装置（動的粘弾性測定装置DVA-200、アイティー計測制御社製）にセットし、昇温速度：10℃/分、測定周波数：1Hz、歪：0.08%の条件にて動的粘弾性測定を行い、得られた動的粘弾性曲線より、0～30℃における貯蔵弾性率E'を読み取り、最高値を求めた。

[0091] <評価>

得られた各導電性組成物について、金属回収性、接着力、導電性、ブロッキング耐性、易剥離性、インスタント性およびリワーク性を下記方法に従って評価した。評価結果を表5に示す。

[0092] [金属回収性]

金属回収性は、導電性組成物（導電層）を高温曝露させてバインダー（B）を炭化、分解させた後に残る金属成分（M1）と、導電性組成物（導電層）を溶剤組成物（C）に浸漬してバインダー（B）を分解させた後に得られる残渣（M2）との比によって評価する。

各実施例および比較例にて作製した導電性シートを、幅45mm、長さ100mmの大きさに切断し、保護シート（D）を剥がして得られた導電性組成物を、600℃の電気炉に10時間静置し、取り出した後に金属成分（M1）の質量を測定した。

また、同じく導電性シートを、幅45mm、長さ100mmの大きさに切断し、保護シート（D）を剥がして得られた導電性組成物を、30℃の溶剤組成物（C）（含窒素有機溶媒（c1）としてモノエタノールアミン：20質量%、塩基性無機化合物（c2）として水酸化カリウム：15質量%、グリセリン：65質量%を含む）100gに浸漬した後に2時間超音波処理し

、22時間静置し、残渣を沈降させた。その後、上澄みの溶剤組成物（C-1）をイソプロパノールに置換し、再度5時間静置した後に、上澄み液を除去し、3日間風乾した後に得られた残渣（M2）の質量を測定した。M1をM2で除した値を求め、下記基準に従い、金属回収性を評価した。

+++：非常に優れている（M1/M2が0.95以上）。

++：優れている（M1/M2が0.80以上、0.95未満）。

＋：実用可能である（M1/M2が0.50以上、0.80未満）。

NG：実用不可能である（M1/M2が0.50未満）。

[0093] [接着力]

各実施例および比較例にて作製した導電性シートを幅25mm、長さ100mmの大きさに切断し、その導電性組成物（導電層）が露出した面が幅30mm、長さ150mmのSUS板（厚さ0.2mmの市販のSUS304板の表面に厚さ2μmのニッケル層を形成したもの）に接触するように、上記導電性シートを上記SUS板に重ねた。次いで、ロールラミネーターを用い、130℃、3kgf/cm²、0.5m/minの条件下で、上記導電性シートと上記SUS板とをロールラミネートした後、保護シート（D）を剥がし、導電性組成物が露出面に金めっき銅箔（厚さ25μmの銅箔を金めっき処理したもの）を重ね、ロールラミネーターを用い、130℃、3kgf/cm²、0.5m/minの条件下で、導電性組成物と金めっき銅箔をロールラミネートし、プレス前積層物を得た。その後、プレス前積層物を150℃、2MPaの条件で加熱プレスを行った後、180℃雰囲気下で30分静置（キュア）させることにより、評価用試料（導電性接着剤付SUS板）を得た。

[0094] 次いで、引張試験機（小型卓上試験機 EZ-TEST、島津製作所製）を用い、引っ張り速度50mm/minの条件下で、90°ピール剥離試験における評価用試料の金めっき表面に対する導電性組成物の接着強度を指標として、下記評価基準に従い接着力を評価した。

+++：非常に優れている（接着強度が3N/cm以上）。

++ : 優れている（接着強度が 2 N/cm 以上 3 N/cm 未満）。

+ : 実用可能である（接着強度が 1 N/cm 以上 2 N/cm 未満）。

NG : 実用不可能である（接着強度が 1 N/cm 未満）。

[0095] [導電性]

各実施例および比較例にて作製した導電性シート（幅 20 mm 、長さ 20 mm ）を用い、その導電性組成物が露出した面が幅 20 mm 、長さ 20 mm の SUS 板（厚さ 0.1 mm の市販の SUS 304 板の表面に厚さ $2 \mu\text{m}$ のニッケル層を形成したもの）に接触するように、上記導電性シートを上記 SUS 板に重ねた。次いで、ロールラミネーターを用い、 90°C 、 3 kgf/cm^2 、 1 m/min の条件下で、上記導電性シートと上記 SUS 板とをロールラミネートして導電性シート付 SUS 板を得た。

[0096] 次に、上記導電性シート付 SUS 板から保護シート（D）を剥がした後、打ち抜き加工機で 1 辺が 10 mm の正方形に打ち抜いた。そして、導電性組成物付 SUS 板（以下、「導電性組成物付 SUS 板」と称する）を得た。次いで、導電性組成物付 SUS 板の導電性組成物が露出した面（導電性組成物の SUS 板との非対向面）を別に作製した配線回路基板（フレキシブルプリント配線板）に重ね、ロールラミネーターを用いて 130°C 、 3 kgf/cm^2 、 1 m/min の条件下で、上記導電性組成物付 SUS 板と上記フレキシブルプリント配線板とを貼り付けた。次いで、これらを 170°C 、 2 MPa 、5 分の条件下で熱圧着し、続いて、電気オーブンを用いて 160°C 、60 分間加熱することで評価用試料を得た。なお、上述の配線回路基板は、厚み $75 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムの両面それぞれに厚み $32 \mu\text{m}$ の銅箔回路が形成され、銅箔回路上には、一辺が 0.7 mm の正方形であって開口面積が 0.49 mm^2 のスルーホール（開口部）を有する厚み $37.5 \mu\text{m}$ の接着剤付き絶縁性カバーフィルムが積層されている。また、もう一方の銅箔回路上にはスルーホールを有さない接着剤付きの厚み $37.5 \mu\text{m}$ の絶縁性のカバーフィルムが積層されている（配線回路基板が反らないように、ポリイミドフィルムに対して銅箔回路およびカバーフィルムを対称に配置した）。

[0097] 次に、抵抗値測定器およびBSPプローブ（型番：MCP-TP05P、三菱ケミカルアナリテック製）を用い、評価用試料のSUS板と銅箔回路との間の電気抵抗（接続抵抗値）を測定し、この測定値を指標として下記評価基準に従い導電性を評価した。

+++：良好である（接続抵抗値が20mΩ未満）。

++：実用可能である（接続抵抗値が20mΩ以上100mΩ未満）。

＋：実用可能である（接続抵抗値が100mΩ以上300mΩ未満）。

NG：実用不可能である（接続抵抗値が300mΩ以上）。

[0098] [ブロッキング耐性]

各実施例および比較例にて作製した導電性シート（幅50mm、長さ50mm）をそれぞれ2枚準備した。そして、導電性シートの導電性組成物が露出した面と、もう一方の導電性シートの保護シート（D）が露出した面（即ち、剥離性剤が塗布されていない面）が接触するようにそれぞれの導電性シートを重ね合わせ、2kgの重りを載せた後に、40℃、大気圧の条件下で3日間静置した。その後、重りを除去し、それぞれの導電性シートを引き離した際に、保護シート（D）に導電性組成物が転写された面積を指標として、下記評価基準に従いブロッキング耐性を評価した。

+++：良好である（転写した面積が5%未満）。

++：実用可能である（転写した面積が5%以上10%未満）。

＋：実用可能である（転写した面積が10%以上20%未満）。

NG：実用不可能である（転写した面積が20%以上）。

[0099] [易剥離性]

各実施例および比較例にて作製した導電性シートを幅25mm、長さ100mmの大きさに切断し、その導電性組成物が露出した面が幅30mm、長さ150mmのSUS板（厚さ0.2mmの市販のSUS304板の表面に厚さ2μmのニッケル層を形成したもの）に接触するように、上記導電性シートを上記SUS板に重ねた。次いで、ロールラミネーターを用い、130℃、3kgf/cm²、0.5m/minの条件下で、上記導電性シートと上

記SUS板とをロールラミネートし、評価用試料を得た。

[0100] 次いで、引張試験機（小型卓上試験機 EZ-TEST、島津製作所製）を用い、引っ張り速度50mm/minの条件下で、90°ピール剥離試験における評価用試料の導電性組成物に対する保護シート（D）の剥離強度を指標として、下記評価基準に従い易剥離性を評価した。

+++：非常に優れている（剥離強度が50g/50mm未満）。

++：優れている（剥離強度が50g/50mm以上100g/50mm未満）。

＋：実用可能である（剥離強度が100g/50mm以上400g/50mm未満）。

NG：実用不可能である（剥離強度が400g/50mm以上）。

[0101] [インスタント性]

各実施例および比較例にて作製した導電性シートを幅25mm、長さ100mmの大きさに切断し、冷凍庫（-15℃）に10時間静置し、その後取り出して23℃50%RHの環境に3分間静置した。次いで、その導電性組成物（導電層）が露出した面が幅30mm、長さ150mmのSUS板（厚さ0.2mmの市販のSUS304板の表面に厚さ2μmのニッケル層を形成したもの）に接触するように、上記導電性シートを上記SUS板に重ねた。次いで、ロールラミネーターを用い、90℃、3kgf/cm²、0.5m/minの条件下で、上記導電性シートと上記SUS板とをロールラミネートした後、上記導電性シートから保護シートを剥がし、導電層付SUS板を得た。

[0102] 次に、導電層付SUS板の導電層が露出した面に、幅30mm、長さ200mmにカットした無電解金メッキシート（太洋工業株式会社製）の金メッキ面を貼りあわせ、上記と同様の条件でロールラミネートした。次いで、これらを170℃、2MPa、3分の条件下でそれぞれ熱圧着し、続いて電気オーブンを用いて160℃、60分間加熱することで評価用試料を得た。得られた評価用試料の導電層が存在する箇所を無電解金メッキシート側から観

察し、外観不良（導電層上の水滴の蒸発に起因する膨れ）の程度を a～d で結果を段階付けた（膨れ評価）。

a：導電層の面積に対し、膨れの面積が 5 %以上、10 %未満。

b：導電層の面積に対し、膨れの面積が 10 %以上、15 %未満。

c：導電層の面積に対し、膨れの面積が 15 %以上、20 %未満。

d：導電層の面積に対し、膨れの面積が 5 %未満。

[0103] 上記で得られた評価用試料をそれぞれ引張試験機（小型卓上試験機 E Z E R T E S T、島津製作所製）を用い、S U S 板が張り付けられていない部分を引張試験器に取り付け、引っ張り速度 50 mm/min の条件下で、180°ピール剥離試験における評価用試料の無電解金メッキ面に対する導電層の接着強度を測定し、a～d で結果を段階付けた（接着強度）。

a：接着強度が 6 N/cm 以上。

b：接着強度が 3 N/cm 以上 6 N/cm 未満。

c：接着強度が 1 N/cm 以上 3 N/cm 未満。

d：接着強度が 1 N/cm 未満。

[0104] 更に、それぞれの結果を指標として、下記評価基準に従い接着力を評価した。

+++：膨れ評価、接着強度ともに a（非常に優れている）

++：膨れ評価、接着強度のどちらか一方が a 且つもう一方が b、もしくは両方が b（優れている）

＋：膨れ評価、接着強度のどちらかが c で d がない（実用可能である）

NG：膨れ評価、接着強度のどちらかまたは両方が d（実用不可能である）

[0105] [リワーク性]

リワーク性は、ポリイミドに仮貼りした導電層を剥がした際の導電層の糊残り面積と算術平均高さで評価した。幅 50 mm・長さ 50 mm に切出した導電性シートの導電層が露出した面を、幅 70 mm・長さ 70 mm に切出したポリイミドフィルム（カプトン 300H）と貼り合せ、ロールラミネーター（搬送速度：1 m/分、温度：90℃、圧力：3 kgf/cm²）を通過さ

せて仮貼りをを行った。得られた仮貼り積層体中の導電層を端部から剥がし、ポリイミド上に残った導電層の面積を、貼り合せ前の導電層の面積で除することにより糊残り率を算出した。次いで、糊残り部分から任意の5点を選択し、表面をレーザーマイクロ스코プ（キーエンス社製、VK-X100）を使用し、測定データ取得を行い、取得した測定データを解析ソフトウェア（ISO 25178表面性状計測モジュール「VK-H1XR」を備えた、解析アプリケーション「VK-H1XA」、ともにキーエンス社製）に取り込み、ISO 25178表面性状計測を実行し、算術平均高さを算出した（条件は、S-フィルター：1 μ m、L-フィルター：0.2mm）。これによって得られた糊残り率、算術平均高さをを用いて、下記の基準で評価した。

+++：糊残り率が5%以下、且つ糊残りした部分がある場合には、その算術平均高さが接着剤層厚さの20%未満である。極めて良好である。

++：糊残り率が5%越え、15%以下であり、且つその算術平均高さが接着剤層厚さの20%未満である。良好である。

＋：糊残り率が15%以下、且つ糊残りした部分の算術平均高さが接着剤層厚さの20～50%。実用可。

NG：糊残り率が15%より大きい、および／又は糊残りした部分の算術平均高さが接着剤層厚さの50%より大きい。実用不可。

[0106]

[表1]

表1

				実施例							
				1	2	3	4	5	6	7	
導電性シート	導電性組成物	バインダー (B)	熱硬化性樹脂(b-2)	P5	P1	P2	P3	P4	P6	P5	
				100	100	100	100	100	100	100	
			硬化剤 (H)	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	
				20	20	20	20	20	20	20	
		金属粉 (A)	種類	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	
			量	225	225	225	225	225	225	65	
			粒子径 [μm, D ₅₀]	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	
			粒子径 [μm, D ₁₀]	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
			粒子径 [μm, D ₉₀]	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	
			D ₉₀ ／D ₁₀	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	
			種類	-	-	-	-	-	-	-	
			量	0	0	0	0	0	0	0	
			粒子径 [μm, D ₅₀]	-	-	-	-	-	-	-	
			粒子径 [μm, D ₁₀]	-	-	-	-	-	-	-	
			粒子径 [μm, D ₉₀]	-	-	-	-	-	-	-	
			D ₉₀ ／D ₁₀	-	-	-	-	-	-	-	
			含有量 [質量%]	65%	65%	65%	65%	65%	65%	35%	
		0～30℃における 貯蔵弾性率の 最高値(2) [GPa]			2.2	3	2.9	2.7	2.1	2.5	2.2
		Sdr			0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.25
		Spd [個／mm ²]			76,000	76,000	76,000	76,000	76,000	76,000	2,300
	保護 シート(D)	種類			D1	D1	D1	D1	D1	D1	
		0～30℃における 貯蔵弾性率の 最高値(1) [GPa]			3	3	3	3	3	3	
	α				0.7	1.0	1.0	0.9	0.7	0.8	0.7
	空隙率 [%]				6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	0.8
	残渣が金属を含むか(溶解性)				含む	含む	含む	含む	含む	含む	含む

[0107]

[表2]

表2

				実施例							
				8	9	10	11	12	13	14	
導電性シート	導電性組成物	バインダー(B)	熱硬化性樹脂(b-2)	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	
				100	100	100	100	100	100	100	
			硬化剤(H)	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	
				20	20	20	20	20	20	20	
		金属粉(A)	種類	A1	A1	A1	A2	A3	A4	—	
			量	90	550	1300	225	225	225	0	
			粒子径 [μm, D ₅₀]	5.7	5.7	5.7	31.2	10.8	7.5	—	
			粒子径 [μm, D ₁₀]	2.1	2.1	2.1	12.9	3.2	1.5	—	
			粒子径 [μm, D ₉₀]	12.8	12.8	12.8	44.6	29.5	11.3	—	
			D ₉₀ /D ₁₀	6.1	6.1	6.1	3.5	9.2	7.5	—	
			種類	—	—	—	—	—	—	A5	
			量	0	0	0	0	0	0	225	
			粒子径 [μm, D ₅₀]	—	—	—	—	—	—	11.3	
			粒子径 [μm, D ₁₀]	—	—	—	—	—	—	3.8	
			粒子径 [μm, D ₉₀]	—	—	—	—	—	—	29.5	
			D ₉₀ /D ₁₀	—	—	—	—	—	—	7.8	
		含有量 [質量%]	43%	82%	92%	65%	65%	65%	65%		
		0~30℃における 貯蔵弾性率の 最高値(2) [GPa]			2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
		Sdr			0.30	1.40	2.40	2.70	0.43	0.52	0.37
		Spd [個/mm ²]			9,800	265,000	489,000	57,000	32,000	44,000	21,000
	保護シート(D)	種類			D1	D1	D1	D1	D1	D1	
		0~30℃における 貯蔵弾性率の 最高値(1) [GPa]			3	3	3	3	3	3	
		α			0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
	空隙率 [%]				1.2	28.0	58.0	19.0	0.4	0.3	0.2
残渣が金属を含むか(溶解性)				含む	含む	含む	含む	含む	含む	含む	

[0108]

[表3]

表3

				実施例							
				15	16	17	18	19	20	21	
導電性シート	導電性組成物	バインダー(B)	熱硬化性樹脂(b-2)	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P5	
				100	100	100	100	100	100	100	
			硬化剤(H)	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	
				20	20	20	20	20	1	2	
		金属粉(A)	種類	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	
			量	170	225	225	225	225	185	190	
			粒子径 [μm, D ₅₀]	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	
			粒子径 [μm, D ₁₀]	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
			粒子径 [μm, D ₉₀]	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	
			D ₉₀ /D ₁₀	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	
			種類	A5	-	-	-	-	-	-	
			量	55	0	0	0	0	0	0	
			粒子径 [μm, D ₅₀]	11.3	-	-	-	-	-	-	
			粒子径 [μm, D ₁₀]	3.8	-	-	-	-	-	-	
			粒子径 [μm, D ₉₀]	29.5	-	-	-	-	-	-	
			D ₉₀ /D ₁₀	7.8	-	-	-	-	-	-	
		含有量 [質量%]	65%	65%	65%	65%	65%	65%	65%		
		0～30℃における 貯蔵弾性率の 最高値(2) [GPa]			2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	0.02	0.13
		Sdr			0.51	0.005	0.05	3.50	4.20	0.62	0.62
		Spd [個/mm ²]			64,000	1,100	10,500	320,000	400,000	76,000	76,000
	保護シート(D)	種類	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	
		0～30℃における 貯蔵弾性率の 最高値(1) [GPa]			3	3	3	3	3	3	
	α			0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.01	0.04	
	空隙率 [%]			3.5	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
残渣が金属を含むか(溶解性)				含む	含む	含む	含む	含む	含む	含む	

[0109]

[表4]

表4

				実施例						比較例			
				22	23	24	25	26	27	1	2	3	
導電性シート	導電性組成物	バインダー (B)	熱硬化性樹脂(b-2)	P5	P5	P5	P5	P5	P5	P7	P5	P5	
				100	100	100	100	100	100	100	100	100	
			硬化剤(H)	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
				10	32	51	72	20	20	20	20	20	
		金属粉 (A)	種類	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	
			量	200	250	280	315	225	225	225	52	2500	
			粒子径 [μm, D ₅₀]	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	
			粒子径 [μm, D ₁₀]	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
			粒子径 [μm, D ₉₀]	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	
			D ₉₀ /D ₁₀	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	
			種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			粒子径 [μm, D ₅₀]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			粒子径 [μm, D ₁₀]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			粒子径 [μm, D ₉₀]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			D ₉₀ /D ₁₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		含有量 [質量%]	65%	65%	65%	65%	65%	65%	65%	65%	30%	95%	
		0～30℃における 貯蔵弾性率の 最高値(2) [GPa]			1.1	15	43	101	2.20	2.20	1.9	2.2	2.2
		Sdr			0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.09	2.70
		Spd [個/㎠]			76,000	76,000	76,000	76,000	76,000	76,000	76,000	800	513,000
	保護シート(D)	種類			D1	D1	D1	D1	D2	D3	D1	D1	D1
		0～30℃における 貯蔵弾性率の 最高値(1) [GPa]			3	3	3	3	5	0.008	3	3	3
		α			0.4	5.0	14.3	33.7	0.4	275.0	0.6	0.7	0.7
		空隙率 [%]			6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	0.4	68.0
残渣が金属を含むか(溶解性)				含む	含む	含む	含む	含む	含む	溶解せず	含む	含む	

[0110]

[表5]

表5	実施例	比較例		
		1	2	3
	27	+++	+	+++
	26	+++	+++	+
	25	+	+++	+++
	24	++	+++	+++
	23	++	+++	+++
	22	+++	+++	+++
	21	+++	+++	+++
	20	+++	+	+++
	19	+++	+	+++
	18	+++	++	+++
	17	+++	+++	+++
	16	+++	+	+++
	15	+++	+++	+++
	14	+++	+++	+++
	13	+++	++	+++
	12	+++	++	+++
	11	+++	++	+++
	10	+++	+	+++
	9	+++	++	+++
	8	++	+++	+++
	7	+	+++	+++
	6	+	+++	+++
	5	+++	++	+++
	4	+++	++	+++
	3	+++	++	+++
	2	++	+++	+++
	1	+++	+++	+++
	金属回収性	+++	+++	+++
	接着力	+++	+++	+++
	導電性	+++	+++	+++
	ブロッギング耐性	+++	+++	+++
	易剥離性	+++	+++	+++
	インスタント性	+++	+++	+++
	リワーク性	+++	+++	+++

[0111] 溶剤組成物（C）に溶解しなかった比較例1は、金属回収性に課題があった。また、Spdが1000～500,000の範囲外となる比較例2,3はリワーク性に課題があった。これに対し、Spdが1,000～500,

000個/mm²の範囲にあり、且つ溶剤組成物（C）に溶解し、残渣が金属元素を含む導電層を有する本実施例1～27の導電性シートによれば、金属回収性、接着力、導電性、ブロッキング耐性、易剥離性、インスタント性およびリワーク性に優れていることが確認できた。

[0112] この出願は、2022年4月22日に出願された日本出願特願2022-70493を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 保護シート（D）の一主面上に、金属粉（A）とバインダー（B）とを含む導電性組成物が配置されている導電性シートであって、
前記導電性組成物は、30℃の溶剤組成物（C）に24時間浸漬させた場合に、溶解し、且つ残渣が残存するものであって、前記残渣が金属元素を含み、
保護シート（D）と非対向側の前記導電性組成物の表面の山頂点密度 S_{pd} が1,000～500,000個/mm²であり、
溶剤組成物（C）は、含窒素有機溶媒（c1）を溶剤組成物（C）の全質量に対し5～40質量%含み、且つ塩基性無機化合物（c2）を溶剤組成物（C）の全質量に対し5～40質量%含む導電性シート。
- [請求項2] 前記導電性組成物が、接着性を有する、請求項1に記載の導電性シート。
- [請求項3] バインダー（B）が、エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基、およびウレア基よりなる群から選択される1種以上を有する、請求項1に記載の導電性シート。
- [請求項4] バインダー（B）が、エステル基、イミド基、アミド基、ウレタン基、およびウレア基よりなる群から選択される2種以上を有する、請求項1に記載の導電性シート。
- [請求項5] 保護シート（D）と非対向側の前記導電性組成物の表面の展開面積比 S_{dr} が、0.01～4である請求項1に記載の導電性シート。
- [請求項6] 前記導電性組成物の0～30℃における貯蔵弾性率の最高値（2）が0.01～100GPaであり、
前記最高値（2）を保護シート（D）の0～30℃における貯蔵弾性率の最高値（1）で除した値 α が0.01～30である、請求項1に記載の導電性シート。
- [請求項7] 保護シート（D）の0～30℃における貯蔵弾性率の最高値が、0

． 01～1000GPaである、請求項1に記載の導電性シート。

[請求項8] 金属板、請求項1～7いずれか1項記載の導電性シートの保護シート（D）を剥離して得た導電性組成物および配線回路基板を含み、
前記導電性組成物を介して前記配線回路基板に前記金属板が固定されている配線板。

[請求項9] 請求項8記載の配線板を具備する電子機器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 9/02(2006.01)i; **C09J 11/04**(2006.01)i; **C09J 201/02**(2006.01)i; **H01B 1/22**(2006.01)i; **C09J 7/30**(2018.01)i
 FI: C09J9/02; C09J7/30; C09J11/04; C09J201/02; H01B1/22 D

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-185717 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 22 October 2015 (2015-10-22) example 6	1-9
Y	WO 2020/122114 A1 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 18 June 2020 (2020-06-18) paragraph [0059]	1-9
A	JP 8-217955 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 27 August 1996 (1996-08-27) tables 1, 2	1-9
A	CN 109943252 A (SUZHOU JINQIANG NEW MATERIALS CO., LTD.) 28 June 2019 (2019-06-28) claims 1-3	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2023

Date of mailing of the international search report

04 July 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/015645

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-185717	A	22 October 2015	(Family: none)	
WO	2020/122114	A1	18 June 2020	KR 10-2021-0080-519	A
				paragraph [0061]	
				CN 113242792	A
JP	8-217955	A	27 August 1996	(Family: none)	
CN	109943252	A	28 June 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 9/02(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 201/02(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; C09J 7/30(2018.01)i FI: C09J9/02; C09J7/30; C09J11/04; C09J201/02; H01B1/22 D		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09J1/00-201/10 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-185717 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）22.10.2015（2015-10-22） 実施例6	1-9
Y	WO 2020/122114 A1（大塚化学株式会社）18.06.2020（2020-06-18） [0059]	1-9
A	JP 8-217955 A（松下電器産業株式会社）27.08.1996（1996-08-27） 表1,2	1-9
A	CN 109943252 A（SUZHOU JINQIANG NEW MATERIALS CO., LTD.）28.06.2019（2019-06-28） 請求項1-3	1-9
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22.06.2023		国際調査報告の発送日 04.07.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 本多 仁 4Z 3447 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/015645

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-185717	A	22.10.2015	(ファミリーなし)	
WO	2020/122114	A1	18.06.2020	KR 10-2021-0080-519	A
				[0061]	
				CN 113242792	A
JP	8-217955	A	27.08.1996	(ファミリーなし)	
CN	109943252	A	28.06.2019	(ファミリーなし)	