

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-171984
(P2017-171984A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 1/02 (2006.01)	B 2 2 F 1/02	B 4 K 0 1 8
H O 1 B 5/00 (2006.01)	H O 1 B 5/00	E 5 G 3 0 1
H O 1 B 1/00 (2006.01)	H O 1 B 1/00	E 5 G 3 0 7
H O 1 B 1/22 (2006.01)	H O 1 B 1/22	A
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00	5 O 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-58732 (P2016-58732)
(22) 出願日 平成28年3月23日 (2016.3.23)

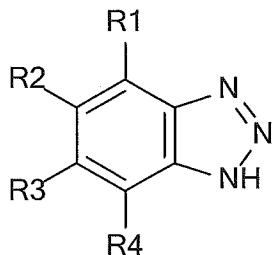
(71) 出願人 000222118
東洋インキSCホールディングス株式会社
東京都中央区京橋二丁目2番1号
(72) 発明者 上杉 隆彦
東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内
Fターム(参考) 4K018 BA02 BB04 BC29 BD04 KA33
5G301 DA06 DA51 DA53 DA55 DA57
DA59 DD01 DD08 DE01
5G307 AA02

(54) 【発明の名称】 反応物、導電性組成物、および、表面処理銅粉の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】銅粉を含み、塗工、乾燥、焼成等の導電性組成物の取扱う各プロセスで酸素や湿度による酸化銅の生成が効果的に抑止され、初期の導電性に優れ、長期に渡って優れた導電性を維持できる反応物、即ち、表面処理銅粉及び、その製造方法の提供。

【解決手段】式(1)で示される化合物(A)で被覆した銅粉と、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)との反応物。
式(1)



(R1 ~ R4は各々独立にH又はカルボキシル基；但し、R1 ~ R4の1つ以上はカルボキシル基)

【選択図】なし

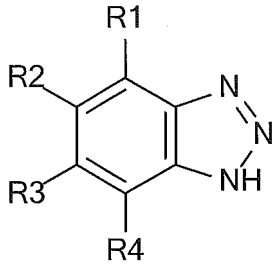
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で示される化合物(A)で被覆された銅粉と、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)との反応物。

一般式(1)

【化 1】



10

(式中、R1ないしR4は水素原子またはカルボキシル基を表す。ただし、R1ないしR4の少なくとも1つはカルボキシル基である。)

【請求項 2】

分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)が下記一般式(2)で表される、請求項1記載の反応物。

一般式(2)

20

【化 2】



(式中、nおよびmは、それぞれ独立に、自然数を表し、 $n + m = 4$ または6である。)

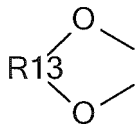
R11は、 $n = 1$ のときは炭素数1から8のアルコキシ基を表し、 n が2以上の場合には炭素数1から8のアルコキシ基を表すか、あるいは、R11が2つで下記一般式(3)で表される基または下記一般式(4)で表される基となる。

30

R12は下記一般式(5)ないし下記一般式(9)から選ばれる置換基を表す。)

一般式(3)

【化 3】

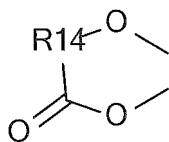


(式中、R13は炭素数2から16のアルキレン基を表す。)

一般式(4)

40

【化 4】

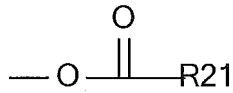


(式中、R14は炭素数1から15のアルキレン基を表す。)

50

一般式 (5)

【化 5】

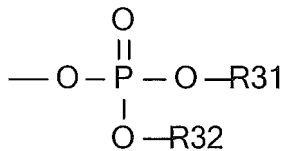


(式中、R 2 1 は炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

一般式 (6)

10

【化 6】

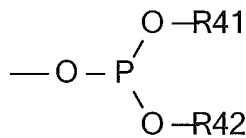


(式中、R 3 1 および R 3 2 は、それぞれ独立に、炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

一般式 (7)

20

【化 7】

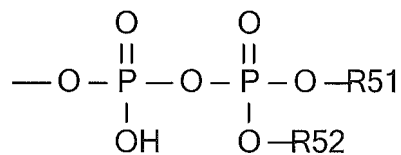


(式中、R 4 1 および R 4 2 は、それぞれ独立に、炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

一般式 (8)

30

【化 8】

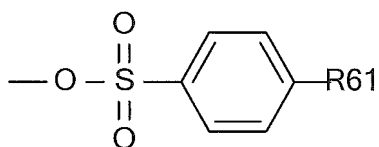


(式中、R 5 1 および R 5 2 は、それぞれ独立に、炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

一般式 (9)

40

【化 9】



(式中、R 6 1 は炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

【請求項 3】

50

一般式(2)中の置換基R12が、一般式(8)である、請求項2記載の反応物。

【請求項4】

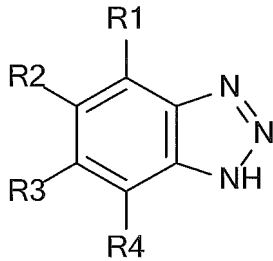
請求項1～3いずれか記載の反応物と、熱硬化性樹脂(C)とを含む、導電性組成物。

【請求項5】

銅粉(D)を、下記一般式(1)で示される化合物(A)を含有する溶液で処理した後、さらに、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)で処理する、表面処理銅粉の製造方法。

一般式(1)

【化10】



10

(式中、R1ないしR4は水素原子またはカルボキシル基を表す。ただし、R1ないしR4の少なくとも1つはカルボキシル基である。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性および信頼性に優れた導電性材料に関する。

【背景技術】

【0002】

プリントド・エレクトロニクス分野において、金属粉を分散した導電性組成物は、その塗加工性と導電性を活かした印刷回路の形成や電磁波シールド等の用途に使用されている。このような導電性組成物は、通常、加熱プロセスを経て、膜の硬化収縮や有機物の揮散による金属粉の接触、さらには金属粉同士の融着が起こって導電性を発現すると考えられる。

30

【0003】

従来、導電性組成物に使用される金属粉としては、大気中での安定性と導電性に優れた銀粉が使用されてきた。しかし、銀粉の使用には、貴金属であるため高価であること、市場価格の変動が大きいこと、高温高湿下の通電時のマイグレーションに起因するショート等が問題となっている。

【0004】

これらの銀粉の課題を克服するに際し、安価でありながら、銀とほぼ同等の導電性が期待される銅粉を使用した導電性組成物にも大きな期待が寄せられている。しかしながら、本質的に銅は銀に比較して酸素と湿度によって酸化されやすく、導電性が大きく劣る酸化銅に容易に変化してしまう問題を抱えている。特に、湿度が銅粉の劣化を促進する最大の要因と推察される。

40

【0005】

このような銅粉の酸化は、銅粉状態での保管、銅粉を含む組成物の調製、組成物の塗工、塗工物の乾燥・焼成、さらには、最終製品の大气下での長期使用といった、あらゆる工程で進行するため、銅本来の導電性を初期に発現し、さらに、その導電性を長期間維持して製品の信頼性を確保することは非常に難しい。

【0006】

このような銅粉の酸化を防止するための検討としては、銅粉の表面を防錆剤やカップリング剤で処理し、結果として銅の表面を被覆したり、改質したりする方法が提案されてい

50

る。

【0007】

例えば、銅粉の表面を防錆剤で被覆する方法としては、ベンゾトリアゾールに代表される防錆被膜を施した銅粉が開示されている（特許文献1）。また、銅粉の表面をカップリング剤で処理する方法としては、有機チタネートで被覆して親油化する方法や、アミノ基を有するカップリング剤の水溶液で処理する方法が開示されている（特許文献2、3）。

【0008】

さらに、上記の防錆剤とカップリング剤を併用した銅や銅粉の処理方法や使用方法も開示されている。このような方法としては、表面をチタネートカップリング剤で処理した金属をベンゾトリアゾール剤添加の水中で使用方法が開示されている（特許文献4）。また、アゾールシラン化合物とベンゾトリアゾールとを含有する銅の表面処理剤も開示されている（特許文献5）。

10

【0009】

しかし、ベンゾトリアゾールに代表される公知の防錆剤で単純に銅粉を被覆する方法では、銅の酸化されやすさを克服するには効果が不足しているため、酸化が確実に進行し、銅粉、あるいは、銅粉を使用した組成物の導電性は直ぐに著しく低下してしまう。

【0010】

また、銅粉表面を有機チタネートで処理する方法は、銅粉表面を親油性にする効果があり、劣化要因の1つである湿度から銅粉をある程度、隔離することができるため、有望な方法である。しかし、この方法によっても、長期に渡って酸化を抑止して、銅粉を十分な信頼性を有する導電材料として使用することは困難で、銅粉の表面をさらに親油性にするための方法が必要であった。

20

【0011】

一方、アミノ基を有するカップリング剤の水溶液で銅粉を処理する方法は、銅粉を被覆する効果はあるものの、親水性の処理材であるため、銅粉の表面を親油性に改質する効果がなく、劣化要因である湿度から銅粉を保護する効果は乏しかった。

【0012】

表面をチタネートカップリング剤で処理した金属をベンゾトリアゾール剤添加の水中で使用する方法は、導電性組成物に使用するための銅粉にそのまま展開することが難しいだけでなく、銅の酸化を抑止する方法としても不十分であった。

30

【0013】

アゾールシラン化合物とベンゾトリアゾールとを含有する銅の表面処理剤は、銅粉の変色防止の効果は認められるものの、銅粉を信頼性のある導電性材料として使用するには、酸化防止の効果が不十分であった。特に、湿度に対する酸化防止効果は乏しかった。これは、特許文献5に開示された範囲の材料では、銅粉表面の被覆と親油化が不十分なためと考えられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開平4-308605号公報

40

【特許文献2】特開昭59-174661号公報

【特許文献3】特開2015-36442号公報

【特許文献4】特開昭62-20883号公報

【特許文献5】国際公開第2011/043236号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、保存、塗工、乾燥、焼成といった導電性組成物が取り扱われる各プロセスにおける酸素や湿度による酸化銅の生成が効果的に抑止され、初期の導電性に優れるだけでなく、長期に渡って優れた導電性を維持することが可能な表面処理銅粉、および、その製

50

造方法を提供することを目的とする。さらに、この銅粉を使用した導電性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

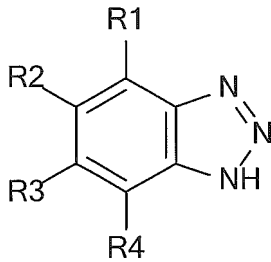
【0016】

本発明者らは、上記の諸問題点を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち本発明は、一般式(1)で示される化合物(A)で被覆された銅粉と、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)との反応物に関する。

【0017】

一般式(1)

【化1】



10

20

【0018】

(式中、R1ないしR4は水素原子またはカルボキシル基を表す。ただし、R1ないしR4の少なくとも1つはカルボキシル基である。)

【0019】

さらに本発明は、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)が下記一般式(2)で表される、上記反応物に関する。

【0020】

一般式(2)

【化2】



30

【0021】

(式中、nおよびmは、それぞれ独立に、自然数を表し、 $n + m = 4$ または6である。R11は、 $n = 1$ のときは炭素数1から8のアルコキシ基を表し、nが2以上の場合には炭素数1から8のアルコキシ基を表すか、あるいは、R11が2つで下記一般式(3)で表される基または下記一般式(4)で表される基となる。

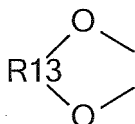
40

R12は下記一般式(5)ないし下記一般式(9)から選ばれる置換基を表す。)

【0022】

一般式(3)

【化3】



【0023】

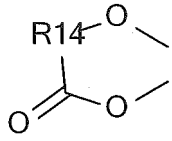
50

(式中、R 1 3 は炭素数 2 から 1 6 のアルキレン基を表す。)。

【 0 0 2 4 】

一般式 (4)

【 化 4 】



10

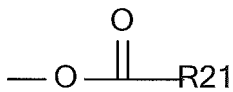
【 0 0 2 5 】

(式中、R 1 4 は炭素数 1 から 1 5 のアルキレン基を表す。)

【 0 0 2 6 】

一般式 (5)

【 化 5 】



20

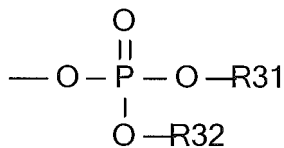
【 0 0 2 7 】

(式中、R 2 1 は炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

【 0 0 2 8 】

一般式 (6)

【 化 6 】



30

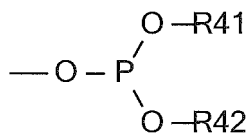
【 0 0 2 9 】

(式中、R 3 1 および R 3 2 は、それぞれ独立に、炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

【 0 0 3 0 】

一般式 (7)

【 化 7 】



40

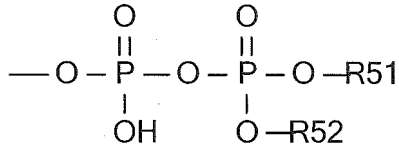
【 0 0 3 1 】

(式中、R 4 1 および R 4 2 は、それぞれ独立に、炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

【 0 0 3 2 】

一般式 (8)

【化 8】



【0033】

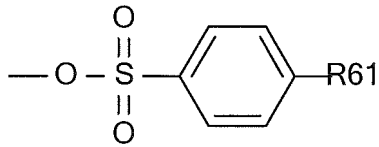
(式中、R51およびR52は、それぞれ独立に、炭素数8から30のアルキル基を表す。)

10

【0034】

一般式(9)

【化 9】



【0035】

(式中、R61は炭素数8から30のアルキル基を表す。)

20

【0036】

さらに本発明は、一般式(2)中の置換基R12が、一般式(8)である、上記反応物に関する。

【0037】

さらに本発明は、上記反応物と、熱硬化性樹脂(C)とを含む、導電性組成物に関する。

【0038】

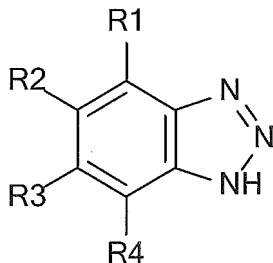
さらに本発明は、銅粉(D)を、下記一般式(1)で示される化合物(A)を含有する溶液で処理した後、さらに、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)で処理する、表面処理銅粉の製造方法に関する。

30

【0039】

一般式(1)

【化 10】



40

【0040】

(式中、R1ないしR4は水素原子またはカルボキシル基を表す。ただし、R1ないしR4の少なくとも1つはカルボキシル基である。)

【発明の効果】

【0041】

本発明は、銅粉の表面を容易に被覆ができ、かつ、チタネート系カップリング剤との反応点となるカルボキシル基を銅粉表面に富化することが可能な化合物(A)で被覆された

50

銅粉と、親油性を付与するための炭素数 8 以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤 (B) を反応させることにより、銅粉の表面に著しく親油化された被膜を形成することが可能である。この被膜は、銅粉表面に存在しても抵抗成分になり難いだけでなく、酸化の要因となる酸素や湿度から銅粉を十分に隔離することが可能である。その結果、初期導電性に優れるだけでなく、長期に渡って優れた導電性を維持することが可能な銅粉、さらには、それを用いた導電性組成物を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

【図 1】導電性組成物を膜状にしての導電性を評価するための評価サンプルである。

【図 2】上記評価サンプルの導電性を評価する際の接続点である。

10

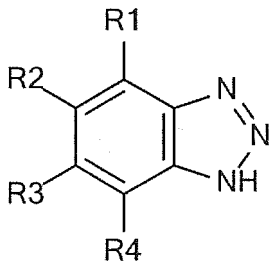
【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 3 】

本発明は、一般式 (1) で示される化合物 (A) で被覆された銅粉と、分子中に少なくとも 1 つの炭素数 8 以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤 (B) との反応物である。

一般式 (1)

【化 1 1 】



20

(式中、 R 1 ないし R 4 は水素原子またはカルボキシル基を表す。ただし、 R 1 ないし R 4 の少なくとも 1 つはカルボキシル基である。)

【 0 0 4 4 】

背景技術の項で述べたが、カップリング剤によって銅粉の表面を親油化し、銅粉が酸化される最大の要因である湿度から隔離する方法は、銅粉の導電性を維持する方法としては有望な手法と考えられる。しかし、銅粉とカップリング剤との反応による表面改質を詳細に考えた場合、下記の問題点が存在している。

30

【 0 0 4 5 】

銅は容易に酸化されるので、通常、銅粉の表面には酸化銅 (C u O 、 C u 2 O) の被膜が存在すると考えられる。一方、カップリング剤による粒子の表面処理を考えた場合、その反応点は、粒子表面に存在するヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基といった求核性を有する置換基と考えられる。

【 0 0 4 6 】

一般的な銅粉をカップリング剤で処理することを考えた場合、表面に存在する金属銅自体や酸化銅被膜はその反応点にはなり難く、酸化銅に混じって銅粉の表面に存在するヒドロキシル基 (例えば、 C u - O H の状態) がその反応点になっていると考えられる。酸化銅被膜に混じって存在するヒドロキシル基は、偶発的に生成するものであり、その量を制御することも難しく、カップリング剤で改質するのに十分な量が確実に存在していない。

40

【 0 0 4 7 】

本発明は、表面が予め、一般式 (1) で示される化合物 (A) で被覆された銅粉を用いる。化合物 (A) は、分子中にベンゾトリアゾール骨格と、少なくとも 1 つのカルボキシル基を有している。ベンゾトリアゾール骨格は、古くから知られる公知の防錆剤の 1 つであり、銅粉の表面に容易に吸着して被膜を形成する特徴を有している。また、その被膜の形態は、銅あるいは銅イオンとベンゾトリアゾール骨格の 2 次元のネットワークとも考え

50

られている。

【0048】

実施例の項で詳細に述べるが、化合物(A)も銅粉に著しく容易に吸着して、被膜を形成することがわかっている。化合物(A)は分子中にカルボン酸をも併せ持つため、化合物(A)で被覆された銅粉には、その表面に著しく多数のカルボキシル基を意図的に存在させることができる。

【0049】

この著しく多数のカルボキシル基は、先に述べたように、カップリング剤との反応点になりうる。従って、一般式(1)で示される化合物(A)で被覆した銅粉と、チタネート系カップリング剤(B)との反応物は、単なる銅粉とのカップリング剤の反応物に比較して、カップリング剤による銅粉表面の改質の度合いが著しく大きくなる。

10

【0050】

ここで、チタネート系カップリング剤(B)として、親油性を付与しうる少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤を選ぶことで、銅粉の表面を著しく疎水化することができる。その結果、最大の酸化要因である湿度と銅粉が直接接し難くなり、銅粉の劣化が抑止され、長期に渡って高い導電性を維持することが可能となっている。

【0051】

本発明は、一般式(1)で示される化合物(A)で被覆された銅粉と、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)との反応物であり、得られる銅粉の表面には劣化を抑止するための被膜が存在しているが、この被膜は銅粉の導電性を著しく阻害するものではなく、初期の導電性にも優れている。現在、この理由は明らかではないが、化合物(A)と銅あるいは銅イオンで形成されると考えられる2次元ネットワークが通常の有機物よりも導電性に優れるためと考えられる。また、本発明の反応物である銅粉は抵抗成分となる酸化被膜が生成し難いため、結果として、初期導電性に優れる材料でもある。

20

【0052】

本願の出願に際し、本来であれば、本発明の反応物、すなわち、表面処理された銅粉の表面における被膜の化学構造と詳細な組成を特定すべきである。しかしながら、カップリング剤との反応で得られた被膜は必ずしも単一の化学構造ではないこと、さらに、銅粉表面の極薄膜における詳細な組成解析が必要であること、この2点が本発明物の特定を困難としている。

30

【0053】

銅粉表面の詳細な組成解析には、X線光電子分光装置を駆使した分析を多数のサンプルに対して実施する必要があるが、該装置を保有しない我々にとっては、依頼分析に要する時間的および経済的な負担が著しく大きいため、現在のところ実施できていない。

【0054】

しかしながら、先に述べた思想に基づき、確実かつ高度に劣化が抑止された反応物、すなわち、表面処理銅粉を確実に製造できており、さらには、それを得るための最適な製造方法の特定には至っているので、反応物として本発明を出願するものである。

40

【0055】

化合物(A)について詳細に説明する。

【0056】

本発明で用いる化合物(A)は、一般式(1)で示され、ベンゾトリアゾール骨格中のベンゼン環上に、少なくとも1つのカルボキシル基を有していることを特徴とする。先に述べたが、ベンゾトリアゾール骨格は銅粉表面への吸着部位となって銅粉表面への被膜を形成する役割を担い、カルボキシル基は銅粉表面でチタネート系カップリング剤(B)との反応点を形成する役割を担う。従って、一般式(1)で示したように、分子中にベンゾトリアゾール骨格および少なくとも1つのカルボキシル基を有する材料であれば、いずれも、同様の効果が期待できる。

50

【0057】

一般式(1)中のR1ないしR4について説明する。

【0058】

R1ないしR4は水素原子またはカルボキシル基を表し、R1ないしR4の少なくとも1つはカルボキシル基を表す。

【0059】

一般式(1)で示される化合物の具体例としては、4-カルボキシベンゾトリアゾール、5-カルボキシベンゾトリアゾール、6-カルボキシベンゾトリアゾール、7-カルボキシベンゾトリアゾール、5,6-ジカルボキシベンゾトリアゾール等を挙げることができる。これらは公知の化合物であり、東京化成工業株式会社やシグマアルドリッチジャパン株式会社等から試薬として入手可能である。

10

【0060】

上記、カルボキシ基を有するベンゾトリアゾールの中で、溶解度が高く、銅粉を処理するための溶液が調製しやすい点で、R1ないしR4のうちの一つだけがカルボキシル基であることが好ましい。

【0061】

本発明において、銅粉は、1種または2種以上の化合物(A)で被覆されていてもよい。

【0062】

銅粉を化合物(A)で被覆する際には、化合物(A)の結晶または粉体を、後述する溶剤に溶解し、銅粉を浸して処理する。ここで用いる化合物(A)の結晶または粉体は、2種以上の化合物(A)の混合物の結晶であっても良い。さらに、結晶中に水和水を有していてもよい。このような材料の例としては、城北化学工業株式会社製のベンゾトリアゾール系化合物CBT-1が挙げられる。この材料は、2種の1置換のカルボキシベンゾトリアゾールの混合物の水和物の結晶であるが、本発明で用いる化合物(A)として、特に好適に用いることが可能である。

20

【0063】

次に、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)について説明する。

【0064】

本発明におけるチタネート系カップリング剤とは、中心元素であるTiに、アルコキシ基に代表される加水分解性の置換基、および、有機酸の残基の両方が結合した、反応性の表面改質剤を意味する。粒子の表面に存在する求核性の置換基と容易に反応し、結果として、加水分解性の置換基が脱離し、Tiに結合した状態で残存する有機酸の残基によって粒子表面の親油性や分散性を変化させること可能な材料である。

30

【0065】

本発明において、チタネート系カップリング剤(B)は、化合物(A)で被覆した銅粉の表面に存在するカルボキシル基の一部または全部と反応し、銅粉表面に著しい親油性を付与する目的で用いる。従って、チタネート系カップリング剤の分子中に、銅粉表面の十分に親油化する疎水基として、少なくとも1つ炭素数8以上のアルキル基が必須となっている。チタネート系カップリング剤の分子中に、炭素数7以下のアルキル基しか存在しなければ、銅粉表面を十分に親油化することができず、湿度によって銅粉の酸化が進行してしまう。

40

【0066】

本発明で使用する分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)は、一般式(2)で示されることが望ましい。

【0067】

一般式(2)

【化 1 2】



【0068】

(式中、 n および m は、それぞれ独立に、自然数を表し、 $n + m = 4$ または 6 である。)

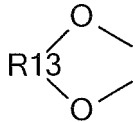
R_{11} は、 $n = 1$ のときは炭素数1から8のアルコキシ基を表し、 n が2以上の場合には炭素数1から8のアルコキシ基を表すか、あるいは、 R_{11} が2つで下記一般式(3)で表される基または下記一般式(4)で表される基となる。

R_{12} は下記一般式(5)ないし下記一般式(9)から選ばれる置換基を表す。)

【0069】

一般式(3)

【化 1 3】



20

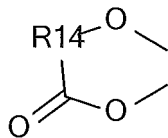
【0070】

(式中、 R_{13} は炭素数2から16のアルキレン基を表す。)

【0071】

一般式(4)

【化 1 4】



30

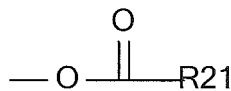
【0072】

(式中、 R_{14} は炭素数1から15のアルキレン基を表す。)

【0073】

一般式(5)

【化 1 5】



40

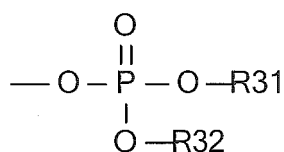
【0074】

(式中、 R_{21} は炭素数8から30のアルキル基を表す。)

【0075】

一般式(6)

【化 1 6】



【 0 0 7 6】

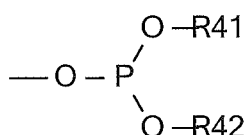
(式中、R 3 1 および R 3 2 は、それぞれ独立に、炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

10

【 0 0 7 7】

一般式 (7)

【化 1 7】



【 0 0 7 8】

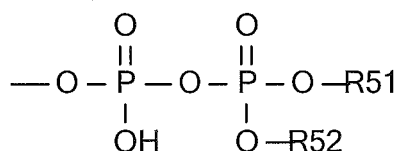
(式中、R 4 1 および R 4 2 は、それぞれ独立に、炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

20

【 0 0 7 9】

一般式 (8)

【化 1 8】



30

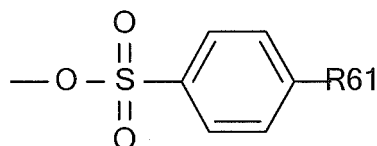
【 0 0 8 0】

(式中、R 5 1 および R 5 2 は、それぞれ独立に、炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

【 0 0 8 1】

一般式 (9)

【化 1 9】



40

【 0 0 8 2】

(式中、R 6 1 は炭素数 8 から 3 0 のアルキル基を表す。)

【 0 0 8 3】

一般式 (2) について詳細に説明する。

【 0 0 8 4】

一般式 (2) における n および m について説明する。

【 0 0 8 5】

50

nおよびmは、それぞれ独立に、自然数を表し、一般式(2)中、nはR11の置換基数、mはR12の置換基数を表す。nとmの和は、チタン原子が形成可能な結合の数であって、4または6である。

【0086】

一般式(2)中のR11は、化合物(A)で被覆された銅粉の表面に存在するカルボン酸と反応して脱離しう一方、R12は比較的安定な置換基としてTiに結合している。従って、化合物(A)で被覆された銅粉と一般式(2)で示されるチタネート系カップリング剤の反応の結果、銅粉の表面にCOO-Ti結合を介して多数のR12が親油基として結合した反応物、すなわち、表面処理銅粉が得られる。この機構から、R11は本発明の反応物、すなわち、表面処理銅粉の物性に与える影響は比較的小さく、入手の容易さや製造コスト等の観点で適宜選択すればよいと考えられる。

10

【0087】

一般式(2)における置換基について説明する。

【0088】

R11は、炭素数1から8のアルコキシ基を表す。ここでいうアルコキシ基としては、炭素数1から8の直鎖状、分岐鎖状、単環状アルキルオキシ基が挙げられる。具体的には、例えば、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、イソプロピルオキシ基、イソブチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる

20

【0089】

一般式(3)について説明する。

【0090】

一般式(3)におけるR13は炭素数2から16のアルキレン基を表す。ここでいうアルキレン基とは、炭素数2から16の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキレン基が挙げられる。具体的には、例えば、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基、n-ノニレン基、n-デシレン基、n-ドデシレン基、n-ヘキサデシレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基、イソペンチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

30

【0091】

一般式(4)について説明する。

【0092】

一般式(4)におけるR14は炭素数1から15のアルキレン基を表す。ここでいうアルキレン基とは、炭素数が1から15の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキレン基が挙げられる。具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基、n-ノニレン基、n-デシレン基、n-ドデシレン基、n-ペンタデシレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基、イソペンチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0093】

一般式(2)中のR12について説明する。

【0094】

R12は、有機酸の残基であって、一般式(5)ないし一般式(9)から選ばれる置換基を表す。

【0095】

50

一般式(5)におけるR₂₁、一般式(6)におけるR₃₁およびR₃₂、一般式(7)におけるR₄₁およびR₄₂、一般紙(8)におけるR₅₁およびR₅₂、一般式(9)におけるR₆₁は、それぞれ独立に、炭素数8から30のアルキル基を表す。ここでいうアルキル基とは、炭素数8から30の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基が挙げられる。具体的には、例えば、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基、ヘキサコシル基、トリアコンチル基、イソオクチル基、イソヘプタデシル基、tert-オクチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、および、4-デシルシクロヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0096】

これらのアルキル基の中で、一般式(5)におけるR₂₁、一般式(6)におけるR₃₁およびR₃₂、一般式(7)におけるR₄₁およびR₄₂、一般紙(8)におけるR₅₁およびR₅₂、一般式(9)におけるR₆₁は、銅粉を処理するための溶液を調製する際の相溶性の面、および、工業的に容易に入手可能な面で、炭素数8から18であることが特に好ましい。

【0097】

これらのチタネート系カップリング剤(B)のうちで、R₁₂が一般式(8)で表される材料である場合、本発明で得られる反応物、すなわち、表面処理銅粉に、特に優れた耐酸化性を付与することができるため最も好ましい。

【0098】

現在、この理由は完全には明らかではないが、一般式(8)中のリン原子に結合するOH基が、銅粉、あるいは、その表面に形成された化合物(A)による被膜と強く相互作用することで、より強固な疎水性被膜を形成するためと推察している。

【0099】

一般式(2)で表される、少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)の具体例としては、

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、イソプロピルトリカプロイルチタネート、イソプロピルトリラウロイルチタネート、イソプロピルトリパルミトイルチタネート、ジイソプロピルジイソステアロイルチタネート、ジイソプロピルジラウロイルチタネート、ジイソプロピルジパルミトイルチタネート、

オクタン酸トリイソプロポキシチタン、

テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトライソプロピルビス

(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトライソプロピルビス(ジステアリルホスファイト)

チタネート、テトライソプロピルビス(ジラウリルホスファイト)チタネート、

イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリス

(ジラウリルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリス(ジミリスチルパイロ

ホスフェート)チタネート、イソプロピルトリス(ジステアリルパイロホスフェート)

チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス

(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、ジイソプロピルビス(ジオクチル

パイロホスフェート)チタネート、ジイソプロピルビス(ジステアリルパイロホスフェ

ート)チタネート、オクチルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、ジ

オクチルビス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、

ビス(ジオクチルホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチル

ホスフェート)チタネート、イソプロピルトリス(ジステアリルホスフェート)チタネ

ート、ブチルトリス(ジオクチルホスフェート)チタネート、トリス(ジオクチルリン酸)

オクチルオキシチタン、

イソプロピルトリス(ドデシルベンゼンスルフォニル)チタネート、ジイソプロピルビス

(ドデシルベンゼンスルフォニル)チタネート等を挙げることができる。

【0100】

上記に例示したチタネート系カップリング剤は、味の素ファインテクノ株式会社製の製

10

20

30

40

50

品名「プレナクト」(登録商標)シリーズ等として入手可能であり、型番としては、プレナクト T T S、プレナクト 4 6 B、プレナクト 4 1 B、プレナクト 3 8 S、プレナクト 1 3 8 S、プレナクト 2 3 8 S、プレナクト 3 3 8 X、プレナクト 9 S A 等を挙げることができる。

【0101】

次に、本発明の表面処理銅粉の製造方法について詳細に説明する。

【0102】

本発明の表面処理銅粉の製造方法は、銅粉(D)を化合物(A)を含有する溶液で処理して被覆する工程(工程1)と、第一の工程で得られる化合物(A)で被覆された銅粉を分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)で処理して反応物を得る工程(工程2)の2つの工程を含む。

10

【0103】

工程1について詳細に説明する。

【0104】

銅粉(D)を化合物(A)を含有する溶液で処理する工程における「処理」とは、銅粉(D)と化合物(A)を含有する溶液とを混合し、スラリー状態を経ることを意味する。このスラリー中では、静置したままでも化合物(A)による銅粉(D)の被覆が進行するし、より均一に被覆を進行させたい場合は、必要に応じて、このスラリーを攪拌したり振り混ぜたりしてもよい。このような攪拌や振り混ぜには、公知のいかなる攪拌方法、混合方法、分散方法をも使用することができる。また、この攪拌、混合、分散に伴って、銅粉(D)が化合物(A)に被覆されると同時に、変形を伴っていてもよい。

20

【0105】

銅粉(D)について説明する。

【0106】

本発明における導電性材料の優れた初期導電性と酸化耐性は、最終的に銅粉の表面に形成される、化合物(A)とチタネート系カップリング剤(B)の反応物からなる被膜に起因するものであるから、銅粉(D)の形状と粒径は特に限定されず、導電ペーストや電磁波シールドシート等の所望の用途に対応した導電性を得ることができれば、いかなる形状の銅粉を用いることが可能である。

【0107】

銅粉(D)の形状の具体例としては、例えば、球状、フレーク状、葉状、樹枝状、プレート状、針状、ブドウ状が好ましい。この中でも、銅粉同士の接触が良好で高い導電性が得られる樹枝状、葉状、またはフレーク状がより好ましい。また、銅粉(D)は、異なる粒径や形状の2種類以上の銅粉を混合したものであってもよい。このような銅粉は、金属粉体を取り扱うメーカーから、容易に入手可能である。さらに、上記した形状の銅粉に物理的な力を加えて、さらに形状を変形する加工をしていてもよい。

30

【0108】

市販銅粉はその表面に既に酸化銅被膜や、保管のための防錆剤が存在することもあるが、本発明においては、市販銅粉をそのまま、銅粉(D)として使用してもよいし、上記の酸化銅被膜や防錆剤を除去した後に銅粉(D)として使用してもよい。

40

【0109】

銅の表面から酸化銅被膜や防錆剤を除去する方法は公知のいかなる方法を使用してもよい。そのような方法の1例としては、ギ酸、酢酸、脂肪酸等の有機酸や、硫酸、塩酸等の無機酸を使用した銅粉の酸洗浄があげられる。洗浄後は酸が残存しないように水や有機溶剤によるリンスを施し、乾燥して用いてもよい。予め酸洗浄した銅粉を銅粉(D)として使用すると、初期導電性が改善すると同時に、化合物(A)で被覆された銅粉が得やすくなるため、特に好ましい。

【0110】

銅粉(D)の具体的な粒径としては、平均粒子径0.5~100 μ mが好ましく、1~50 μ mがより好ましい。この範囲にあれば、熱硬化性樹脂(C)をも含む導電性組成物

50

として用いる場合においても、後述の塗工や印刷適正が良好であるため好ましい。ここでいう平均粒径とは、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置LS13320（ベックマン・コールター社製）を使用し、トルネードドライパウダーサンプルモジュールにて、銅粉を測定して得たD50平均粒子径であり、粒子の積算値が50%である粒度の直径の平均粒子径である。なお、この測定は、粒子の屈折率を1.6に設定した実施した。

【0111】

化合物（A）を含有する溶液について説明する。

【0112】

化合物（A）を含有する溶液は、化合物（A）を含む結晶や粉体を溶剤に溶解することで得られる。先にも述べたが、ここで用いる化合物（A）を含む結晶または粉体は、2種以上の化合物（A）の混合物の結晶であっても良いし、結晶中に水和水を有していてもよい。このような材料の例としては、城北化学工業株式会社製のベンゾトリアゾール系化合物CBT-1が挙げられる。この材料は、2種の1置換のカルボキシベンゾトリアゾールの混合物の水和物の結晶であるが、本発明で用いる化合物（A）として、特に好適に用いることが可能である。

10

【0113】

化合物（A）は、分子状態で積極的に銅粉の表面に吸着して被膜を形成する材料であるから、その溶液を調製する際に使用する溶剤は、化合物（A）が均一に溶解し、液状をなすものであれば、いかなる溶剤を使用してもよい。ただし、化合物（A）はカルボキシル基を有するため極性が比較的高く、誘電率が高い溶剤が特に好適に用いることが可能である。このような溶剤の例としては、水、アルコール系溶剤、エステル系、ケトン系溶剤、ニトリル系溶剤、アミド系溶剤等を挙げることができる。さらに具体的には、アルコール系溶剤としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール等、エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、および炭酸ジメチル等、ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、シクロヘキサノン等、ニトリル系溶剤としてはアセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等、アミド系溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。さらに、これらは、2種以上を混合して使用してもよい。

20

30

【0114】

後述するが、工程1と工程2をワンポットで実施して簡便に表面処理銅粉を製造する場合、工程2で使用するチタネート系カップリング剤（B）が加水分解性を有するため、水以外の溶剤を選択することが好ましい。

【0115】

化合物（A）を含む溶液中における化合物（A）の量は特に限定されないが、処理する銅粉（D）100重量部に対して、0.001重量部以上、2重量部以下を溶剤に溶解して使用することが好ましく、0.01重量部以上、1重量部以下であることが最も好ましい。化合物（A）がこの範囲より少なければ、化合物（A）によって銅粉（D）が十分に被覆できないため、表面処理銅粉の耐酸化性が低下する。化合物（A）がこの範囲を超えると、銅粉表面に存在する被膜が厚すぎるため、初期導電性が低下することがある。

40

【0116】

この工程において、使用する化合物（A）は、その全量で銅粉に被膜を形成してもよいし、その一部で被膜を形成してもよい。本発明において、化合物（A）は銅粉表面にチタネート系カップリング剤（B）との反応点を富化することが目的で使用されるものであるから、必ずしも添加した全量を被膜の形成に使用する必要はない。すなわち銅粉に吸着されずに、溶液中に残存する化合物（A）があっても、発明の実施にはなんら問題はない。

【0117】

なお、実施例の項で詳細に述べるが、上記記載の範囲の量で使用した化合物（A）は、

50

100重量部の銅粉に対して、使用した化合物(A)の全量から約50%が銅粉(D)の表面に吸着し、被膜を形成することを確認している。この吸着率であれば、本発明を実施するに十分な化合物(A)の被膜が銅粉表面に形成していると考えられる。

【0118】

銅粉(D)を処理するための化合物(A)を含む溶液における、化合物(A)の濃度は特に限定されないが、銅粉100重量部を処理する場合、溶剤を50重量部以上、2000重量部以下の範囲で使用して、化合物(A)の溶液を調製することが好ましい。この範囲より溶剤の量が少なければ、銅粉(D)を十分に浸して処理することが困難であるし、この範囲より溶剤の量が多ければ、得られる銅粉に比して大きな容器や設備が必要となり、製造の効率が低下してしまう。

10

【0119】

銅粉(D)を化合物(A)を含有する溶液で処理する際の温度は特に限定されず、先に述べた溶剤が液状をなす、沸点以下かつ融点以上の温度であればよい。ただし、温度が高すぎると、処理中に銅粉(D)の酸化が進行する可能性があるため、90以下で実施することが好ましい。また、特に加熱や冷却をしなくとも、銅粉(D)を化合物(A)で被覆する現象は進行するので、通常の室温付近で実施することが最も経済的で簡便である。

【0120】

銅粉(D)を化合物(A)を含有する溶液で処理する際の処理時間も特に限定されない。多くの場合、30分から120分程度で化合物(A)による銅粉(D)の被覆は十分に進行する。

20

【0121】

銅粉(D)を化合物(A)を含有する溶液で処理する際の雰囲気は、大気中であってもよいし、窒素やアルゴンといった不活性ガス雰囲気でもよい。また、水素やギ酸銅等の還元性のガスを含んだ雰囲気であってもよい。

【0122】

銅粉(D)を化合物(A)を含有する溶液で処理した後は、化合物(A)で被覆された銅粉が溶剤中に分散したスラリーが得られる。ここで得られたスラリーのまま、次の工程2に進んでもよいし、ここで、化合物(A)で被覆された銅粉を粉体として単離した後に工程2に進んでもよい。スラリーをそのまま、工程2に用いると、本発明の製造方法を最も簡便に実施することが可能であるため、より好ましい。

30

【0123】

工程1の終了後に得られるスラリーから、化合物(A)で被覆された銅粉を単離する方法は特に限定されない。例えば、ろ紙、ろ布、グラスフィルターを介したろ過や、遠心分離、デカンテーション等の方法が挙げられる。これらの方法で単離された銅粉は、必要に応じて、有機溶剤や水で洗浄してもよく、さらに、乾燥した後に、工程2で使用してもよい。乾燥方法としては、減圧乾燥、熱風乾燥といった公知のいかなる乾燥方法も使用することができる。

【0124】

工程2について詳細に説明する。

40

【0125】

化合物(A)で被覆された銅粉を、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)で処理して反応物を得る工程における、「処理」とは、化合物(A)で被覆された銅粉を、乾式または湿式で、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)と混合することを意味する。チタネート系カップリング剤(B)は反応性に富んでいるので、化合物(A)で被覆された銅粉の表面に存在するカルボキシル基と速やかに反応する。この混合により、本発明の反応物、すなわち、表面処理銅粉が完成する。

【0126】

湿式による工程2は、具体的には、化合物(A)で被覆された銅粉と溶剤とからなるス

50

ラリーに、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)を添加する方法である。

【0127】

ここで、化合物(A)で被覆された銅粉と溶剤とからなるスラリーとは、工程1における銅粉(D)を化合物(A)を含む溶液で処理した後のスラリーを、ろ過や洗浄等をしないで、そのまま、工程2に使用してもよいし、

工程1の終了後のスラリーから銅粉を単離し、必要に応じて、洗浄や乾燥を施した後で、改めて、溶剤と混合して調製したスラリーであってもよい。

【0128】

工程2を湿式で実施する際の溶剤について説明する。

【0129】

工程1の終了後に一度、化合物(A)で被覆された銅粉を単離し、あらたに、工程2で使用する銅粉のスラリーを調製する際に使用する溶剤は、カップリング剤(B)が溶解し、かつ、カップリング剤(B)と反応して反応性を喪失させなければ、特に限定されない。このような溶剤としては、炭化水素系、芳香族系、エステル系、ケトン系、アルコール系、アミド系、ニトリル系等を挙げることができる。具体的には、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。さらに、これらは、2種以上を混合して使用してもよい。

【0130】

工程1で得られたスラリーをそのまま、工程2で使用する際は、溶剤は、工程1で使用した溶剤と同一となるが、なんら問題はない。さらに、工程1で得られたスラリーに、先に述べた溶剤を添加して用いることも可能である。

【0131】

化合物(A)で被覆された銅粉と溶剤からなるスラリーに、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)を添加する際は、カップリング剤(B)をそのまま添加してもよいし、必要に応じて、溶剤で希釈した溶液の状態に添加してもよい。この際に用いる溶剤としては、先に、工程2で使用する溶剤の項での列挙した溶剤と同様の溶剤を使用することが可能である。

【0132】

湿式による工程2で使用する、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)は、化合物(A)で被覆された銅粉中に含まれる銅粉(D)100重量部に対して、0.005重量部以上、10重量部以下の範囲で使用することが好ましく、さらに、0.05重量部以上、5重量部以下の範囲で使用することが最も好ましい。チタネート系カップリング剤は、銅粉表面に存在する化合物(A)中のカルボン酸を起点に、銅粉表面を十分に親油化する目的で用いるものであるから、この範囲より少なければ、銅粉の耐酸化性が十分に改善し難い。また、この範囲を超過した場合、銅粉に混じって未反応のチタネート系カップリング剤が大量に残存する場合があります、本発明の導電性組成物を作成した場合に悪影響を発現する可能性があるため、好ましくない。

【0133】

湿式による工程2において、処理する際の温度は特に限定されず、先に述べた溶剤が液状をなす、沸点以下かつ融点以上の温度であればよい。ただし、温度が高温すぎると、処理中に銅粉の酸化が進行する可能性があるため、90以下で実施することが好ましい。また、特に加熱や冷却をしなくとも、を化合物(A)で被覆された銅粉表面に存在するカルボン酸とカップリング剤(B)の反応は十分に進行するので、通常の室温付近で実施することが最も経済的で簡便である。

10

20

30

40

50

【0134】

湿式による工程2において、処理する際の時間も特に限定されないが、チタネート系カップリング剤(B)は反応性に富んでいるため、通常、15分から120分程度で、チタネート系カップリング剤(B)で十分に親油化された反応物、すなわち、表面処理銅粉を得ることができる。

【0135】

次に、乾式による工程2について説明する。

【0136】

乾式による、化合物(A)で被覆された銅粉と分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)で処理する方法としては、

工程(1)の終了後のスラリーから単離され、必要に応じて、洗浄や乾燥を施した、化合物(A)で被覆された銅粉と、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)とを、公知の粉体ミキサーや粉砕器等の装置中で混合、攪拌する方法が挙げられる。このような装置としては、レーディゲミキサー、ヘンシェルミキサー、V型混合器等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、処理する際の温度や時間も特に限定されない。

10

【0137】

上記、乾式による混合処理を実施する場合、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)は、単独で化合物(A)で被覆された銅粉に添加してもよいし、必要に応じて、溶剤で希釈して添加してもよい。また、その添加方法としては、化合物(A)で被覆された銅粉に対して、滴下やスプレーする方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0138】

乾式による工程2を実施する際の、分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)は、湿式による工程(2)の項で述べた量と同一の範囲が好ましい。

【0139】

以上、湿式および乾式による、化合物(A)で被覆された銅粉を分子中に少なくとも1つの炭素数8以上のアルキル基を有するチタネート系カップリング剤(B)で処理する方法について述べたが、湿式による処理がより好ましい。理由としては、工程(1)および工程(2)をワンポットで実施でき、本発明の製造方法を最も均一かつ簡便に実施することが可能である点が挙げられる。

30

【0140】

なお、湿式による工程2の終了後には、本発明の反応物すなわち、表面処理銅粉と、溶剤とを含んでなるスラリー、すなわち、銅粉の分散体を得られる。本発明の導電性組成物を作成する際は、この分散体をそのまま導電性組成物の調製に用いてもよいし、必要に応じて、分散体中に存在する反応物、すなわち、表面処理銅粉を単離した上で使用してもよい。

【0141】

湿式による工程2で得られるスラリーから本発明の反応物、すなわち、表面処理銅粉を単離する方法は、特に限定されない。例えば、ろ紙、ろ布、グラスフィルターを介したろ過や、遠心分離、デカンテーション等の方法が挙げられる。これらの方法で単離された銅粉は、必要に応じて、有機溶剤や水で洗浄してもよく、さらに、乾燥した後に、工程(2)で使用してもよい。乾燥方法としては、減圧乾燥、熱風乾燥といった公知のいかなる乾燥方法も使用することができる。乾燥温度としては、0以上、90以下の範囲が好ましい。

40

【0142】

次に本発明の反応物と熱硬化性樹脂(C)とを含む、導電性組成物について説明する。

【0143】

熱硬化性樹脂(C)について説明する。

50

【0144】

本発明で得られる反応物、すなわち、表面処理銅粉は、さらに、熱硬化性樹脂（C）を含む導電性組成物として使用してもよい。熱硬化性樹脂（C）を含む本発明の導電性組成物は、塗工によって電磁波シールド等に利用可能な導電膜を形成する場合、印刷によってRFID用のアンテナ等の導電回路を形成する場合、さらには、多層プリント配線板の層間接続用のビア用等の導電性の充填材として使用する場合などの各種用途に、特に好適に用いることができる。

【0145】

本発明における熱硬化性樹脂（C）は、硬化剤と反応する架橋性官能基を有するものである。前記架橋性官能基は、例えば、水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、オキサゾリン基、オキサジン基、シラノール基、アルコキシシラン基、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、ブロック化カルボキシル基、アジリジン基、チオール基、シクロカーボネート基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、アミノメチロール基、アルキル化アミノメチロール基、アセタール基及びケタール基など等が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、架橋性官能基を2種以上有することができる。

10

【0146】

上記した熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、エポキシエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアクリル樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0147】

熱硬化性樹脂（C）は、硬化剤を使用して硬化を促進してもよい。このような硬化剤は、熱硬化性樹脂の架橋性官能基と反応できる官能基を1つ以上有する化合物であれば良く、特に、限定されない。例えば、架橋性官能基がカルボキシル基の場合、硬化剤は、エポキシ化合物、アジリジン化合物、イソシアネート化合物、ポリオール化合物、アミン化合物、メラミン化合物、シラン系、カルボジイミド系化合物、金属キレート化合物等が好ましく、架橋性官能基が水酸基の場合、硬化剤は、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、金属キレート化合物が好ましい。また、架橋性官能基がアミノ基の場合、硬化剤は、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、金属キレート化合物が好ましい。さらに、これらの硬化剤は、1種または2種以上使用できる。

30

【0148】

上記した硬化剤は、熱可塑性樹脂100重量部に対して1～70重量部を使用することが好ましく、5～60重量部がより好ましい。

【0149】

本発明において、熱硬化性樹脂（C）は、本発明の反応物、すなわち、表面処理銅粉に含まれる銅粉100重量部に対して、5～200重量部を配合することが好ましく、10から100重量部を配合することがさらに好ましい。熱硬化性樹脂は抵抗成分にもなりうるが、表面処理された銅粉を強固に接触させて固定させる効果も有している。この配合の範囲であれば、本発明の優れた導電性と十分な成膜性を両立することが可能である。

40

【0150】

本発明の導電性組成物は、さらに、溶剤を含んでもよい。溶剤を含むことで、表面処理銅粉の分散が容易になり、塗加工や印刷に適した粘度に調製することができる。溶剤は、使用する樹脂の溶解性や印刷方法等の種類に応じて、選択することができる。

【0151】

このような溶剤としては、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、脂肪族系溶剤、脂環族系溶剤、芳香族系溶剤、アルコール系溶剤を挙げることができる。エステル系溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、および炭酸ジメチル等が挙げられるがこれらに限定されない。ケトン系溶剤は、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチ

50

ルケトン、ジイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、およびシクロヘキサノン等が挙げられるがこれらに限定されない。グリコールエーテル系溶剤は、例えばエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、およびエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノエチルエーテル等、ならびにこれらの酢酸エステル等が挙げられるがこれらに限定されない。脂肪族系溶剤は、例えばn-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン等が挙げられるがこれらに限定されない。芳香族系溶剤は、例えばトルエン、キシレン等が挙げられるがこれらに限定されない。溶剤は、単独または2種類以上併用して用いてもよい。

【0152】

本発明において、反応物、すなわち、表面処理銅粉と、熱硬化性樹脂(C)とを混合して導電性組成物とする方法は、先にも述べたが、工程2の終了後に得られる本発明の反応物すなわち、表面処理銅粉と溶剤とを含んでなるスラリーに熱硬化性樹脂(C)を添加して調製してもよいし、このスラリーから反応物、すなわち、表面処理銅粉を単離した上で、熱硬化性樹脂(C)と混合して、導電性組成物を調製してもよい。

【0153】

本発明の導電性組成物を得るための混合と分散には、ディスパー、ホモジナイザー、2本ロール、3本ロール等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。

【0154】

本発明の導電性組成物は、基材の上に膜状にして使用してもよく、その膜は回路等のパターンをなしていてもよい。導電性組成物を膜状にするために、公知の塗工方法や印刷方法を使用することができる。具体的には、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、カーテンコート方式、ナイフコート方式、スプレーコート方式、バーコート方式、スピスコート方式、ディップコート方式、シルクスクリーン方式、インクジェット方式等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、本発明の導電性組成物が溶剤を含有する場合は、必要に応じて、溶剤を除去するための乾燥工程を設けてもよい。

【0155】

本発明の導電性組成物の使用に際しては、熱硬化樹脂(C)の硬化を促進させ、反応物、すなわち、表面処理銅粉の接触や融着を促進させる目的で、上記の乾燥工程とは異なる加熱工程を設けてもよい。この工程は、空气中、不活性雰囲気、還元雰囲気から選ばれるいずれであってもよい。不活性雰囲気としては、窒素、アルゴン、真空などが挙げられる。還元雰囲気としては、水素ガス、ギ酸蒸気中、あるいは、これらを不活性ガスと混合した雰囲気等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0156】

本発明の導電性組成物を加熱する方法としては、公知のいかなる方法を用いてもよい。たとえば、各種オープン、ホットプレート、電気炉、フラッシュキセノンランプ等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、これらの加熱方法で加える温度も特に限定されず、導電ペーストや電磁波シールドといった、本発明の導電性組成物の使用が想定される用途に応じて設定することができる。さらに、過熱と同時に圧力を加えてもよい。

【0157】

本発明の導電性組成物を膜状にして用いる場合の厚みは、特に限定されないが、1~100 μm が好ましく、3~50 μm がより好ましい。この範囲であれば、良好な導電性と耐酸化性を確実に発現し、本発明の導電性組成物の応用が想定される、電磁波シールドシートや導電ペーストにて良好な特性が期待できる。

【0158】

本発明の導電性組成物は、反応物、すなわち、表面処理銅粉と熱硬化性樹脂(C)に加

えて、必要に応じて、公知の他の材料をさらに添加してもよい。そのような材料としては、溶剤、銅害防止剤、シランカップリング剤、防錆剤、還元剤、酸化防止剤、顔料、染料、粘着付与樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング調整剤、充填剤、難燃剤等が挙げられる。

【実施例】

【0159】

以下に、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、部は重量部、%は重量%を意味する。

【0160】

まず、本発明の実施例および比較例で使用した材料について説明する。

10

【0161】

(銅粉(D))

下記の銅粉2点を使用した。

銅粉(D-1)：銅粉(樹枝状、粒径 $D_{50} = 10 \mu\text{m}$)

銅粉(D-2)：銅粉(フレーク状、粒径 $D_{50} = 7 \mu\text{m}$)

【0162】

銅粉(1)および銅粉(2)はいずれも、市販の銅粉を、予め、酢酸を用いて洗浄したものである。すなわち、氷酢酸100部および銅粉100部からなるスラリーを、室温で1時間攪拌した後、減圧ろ過し、ろ紙上に残った銅粉をアセトン、次いで、イオン交換水、最後にメタノールで洗浄した後に、減圧乾燥して得た銅粉である。

20

【0163】

(化合物(A))

下記2種類の化合物(A)を使用した。

化合物(A-1)：5-カルボキシベンゾトリアゾール(試薬、東京化成工業株式会社製)

化合物(A-2)：5-カルボキシベンゾトリアゾールおよび4-カルボキシベンゾトリアゾールからなる混合物(CBT-1、城北化学工業株式会社製)

【0164】

(チタネート系カップリング剤)

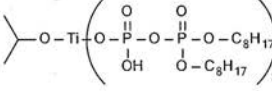
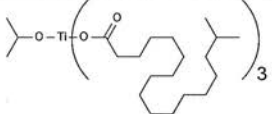
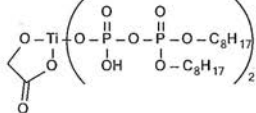
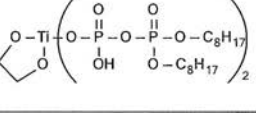
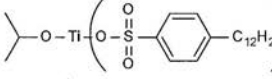
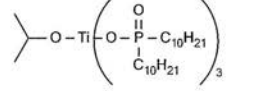
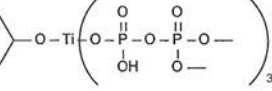
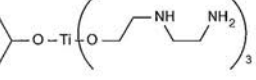
使用したカップリング10点を表1に示した。

30

【0165】

表1

【表 1】

番号	製品名(メーカー)	構造	カップリング剤のアルキル鎖長
B-1	プレナクト 38S (味の素ファインテック株式会社製)		8
B-2	プレナクト TTS (味の素ファインテック株式会社製)		17
B-3	プレナクト 41B (味の素ファインテック株式会社製)	Tetraisopropyl titanete di(dioctylphosphite) (CAS:68585-67-1)	8
B-4	プレナクト 46B (味の素ファインテック株式会社製)	Bis-(ditridecylphosphito)- tetraoctyloxy titanium (CAS:68585-68-2)	13
B-5	プレナクト 138S (味の素ファインテック株式会社製)		8
B-6	プレナクト 238S (味の素ファインテック株式会社製)		8
B-7	プレナクト 9SA (味の素ファインテック株式会社製)		12
B-8	-		10
B-9	-		1
B-10	プレナクト 44 (味の素ファインテック株式会社製)		2

10

20

30

40

【0166】

(化合物(A)で被覆された銅粉の原理確認)

本発明で使用する、化合物(A)で被覆された銅粉が確実に生成していることは下記の実験によって確認した。

【0167】

2-ブタノン100部に化合物(A-2)を表2に示した部数を添加して溶解し、化合物(A-2)を含有する溶液を得た。この溶液に銅粉(D-1)100部を添加してスラリーとし、マグネチックスターラーを使用して、室温で60分間攪拌した。

50

【0168】

ここで得られたスラリーの上澄み液、および、銅粉を添加する前の化合物(A-2)を含む溶液を、ガスクロマトグラフィを用いてそれぞれ分析し、化合物(A-2)のピーク面積を比較することで、溶液中に含有される化合物(A-2)の減少率、すなわち、銅粉への吸着率を計算した。結果を表2に示した。

【0169】

表2から、化合物(A-2)の量が少ない際は全量、比較的多い場合でも50%以上が銅粉の表面に吸着していることが確認された。従って、いずれの濃度においても、化合物(A-2)で被覆された銅粉が確実に得られていることが確認された。さらに、ここで得られた銅粉をXPSで解析した所、銅粉の表面に化合物(A-2)に由来するN原子が検出され、このことも、銅粉(D-1)が化合物(A-2)で被覆されたことを支持していた。

10

【0170】

表2

【表2】

化合物A-2の 添加量／部	銅粉への 吸着率
0.001	100%
0.01	100%
0.05	100%
0.1	100%
0.5	90%
1	70%
2	50%

20

30

【0171】

以下、本発明の反応物、すなわち、表面処理銅粉、および、それらを得るための製造方法に関する実施例を記載する。

【0172】

(実施例1) 反応物(1)

2-ブタノン100部に、化合物(A-2)0.1部を溶解し、化合物(A-2)を含む溶液を得た。この溶液に銅粉(D-1)100部を添加してスラリーとし、マグネチックスターラーを使用して、室温で60分間攪拌した。先に述べたように、ここで得られたスラリーには、化合物(A-2)で被覆された銅粉が含まれていた。このスラリーに、チタネート系カップリング剤(B-1)1部を添加し、室温で攪拌しながら、30分反応させて反応物を得た。ここで得られた反応物は、表面処理銅粉に相当する。このスラリーを減圧ろ過し、ろ紙上に残った反応物を2-ブタノン20部で十分に洗浄し、40℃で減圧乾燥することで、反応物(1)すなわち、表面処理銅粉100部を得た。

40

【0173】

(反応物の表面に存在する元素)

反応物(1)の表面に存在する元素をXPSにて確認したところ、化合物(A-2)に由来するN原子に加えて、チタネート系カップリング剤に由来するTi原子、P原子も

50

確認された。これは、化合物 (A - 2) で被覆された銅粉がチタネート系カップリング剤 (B - 1) と反応して反応物、すなわち、表面処理銅粉が得られることを示唆する結果であった。

【 0 1 7 4 】

(反応物の初期導電性の評価)

実施例 1 で得られた反応物の導電性の評価を実施した。具体的には、粉体抵抗率測定システム (三菱化学アナリテック製) のプローブユニットに反応物の粉体 3 . 0 g を入れ、 3 M P a の圧力を加えた際の体積低効率を測定したところ、 1×10^{-3} c m であり、表面処理された銅粉であっても、良好な初期導電性を維持していることが確認された。

【 0 1 7 5 】

(反応物の空气中 - 加熱下での保管試験)

実施例 1 で得られた反応物をシャーレに入れ、大気中、 1 4 0 に設定した熱風乾燥オーブン S P H H - 2 0 2 (エスベック社製) 中で 3 0 分加熱し、室温まで放冷した。その後、先に述べた方法と同様に、粉体の体積抵抗率を測定したところ、 5×10^{-3} c m であった。

【 0 1 7 6 】

(反応部の高温高湿下での保管試験)

実施例 1 で得られた反応物をシャーレに入れ、温度 8 5 、湿度 8 5 % に設定した恒温恒湿器 L H L - 1 1 4 (エスベック社製) 中に 2 時間保管し、デシケーター中で室温まで放冷した後、先に述べた方法と同様に、粉体の体積抵抗率を測定したところ、 3×10^{-3} c m であった。

【 0 1 7 7 】

(実施例 2 から 2 0 、および、比較例 1 から 1 3)

化合物 (A - 2) 、銅粉 (D - 1) 、チタネート系カップリング剤 (B - 1) 、それぞれを、表 3 に示した材料と重量部に置き換えた他は実施例 1 と同様の手順により、反応物を得た。さらに、先に述べた方法で、反応物の初期導電性、すなわち、体積抵抗率を測定した。さらに、空气中 - 加熱化での保管試験後、高温高湿下での保管試験後の体積抵抗率もそれぞれ測定した。その結果も表 3 に併せて示した。比較のため、先に述べた実施例 1 の結果も併せて記載した。

【 0 1 7 8 】

表 3

10

20

30

【表 3】

実施例 または 比較例	使用材料						反応物の体積抵抗率 /Ωcm		
	銅粉	重量部	化合物 (A)	重量部	チタネート 系カップ リング剤	重量部	初期 導電性	空気中 加熱下 で保管後	高温高温 下で保管後
実施例 1	D-1	100	A-2	0.1	B-1	1	1×10^{-3}	5×10^{-3}	3×10^{-3}
実施例 2	D-1	100	A-2	0.1	B-2	1	4×10^{-3}	1×10^{-2}	9×10^{-3}
実施例 3	D-1	100	A-2	0.1	B-3	1	6×10^{-3}	2×10^{-2}	7×10^{-2}
実施例 4	D-1	100	A-2	0.1	B-4	1	6×10^{-3}	3×10^{-2}	6×10^{-2}
実施例 5	D-1	100	A-2	0.1	B-5	1	2×10^{-3}	6×10^{-3}	4×10^{-3}
実施例 6	D-1	100	A-2	0.1	B-6	1	1×10^{-3}	5×10^{-3}	4×10^{-3}
実施例 7	D-1	100	A-2	0.1	B-7	1	2×10^{-3}	4×10^{-2}	9×10^{-2}
実施例 8	D-1	100	A-2	0.1	B-8	1	5×10^{-3}	2×10^{-2}	2×10^{-2}
実施例 9	D-2	100	A-2	0.1	B-1	1	5×10^{-3}	4×10^{-2}	8×10^{-3}
実施例 10	D-1	100	A-1	0.1	B-1	1	2×10^{-3}	5×10^{-3}	4×10^{-3}
実施例 11	D-1	100	A-1	0.1	B-2	1	5×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-2}
実施例 12	D-1	100	A-1	0.1	B-6	1	1×10^{-3}	5×10^{-3}	4×10^{-3}
実施例 13	D-1	100	A-2	0.001	B-1	1	9×10^{-4}	2×10^{-2}	9×10^{-3}
実施例 14	D-1	100	A-2	0.01	B-1	1	7×10^{-4}	5×10^{-3}	3×10^{-3}
実施例 15	D-1	100	A-2	1	B-1	5	7×10^{-3}	9×10^{-3}	8×10^{-3}
実施例 16	D-1	100	A-2	2	B-1	10	1×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-2}
実施例 17	D-1	100	A-2	0.001	B-1	0.005	9×10^{-4}	3×10^{-2}	8×10^{-3}
実施例 18	D-1	100	A-2	0.1	B-1	0.05	1×10^{-3}	6×10^{-3}	7×10^{-3}
実施例 19	D-1	100	A-2	0.1	B-1	5	1×10^{-3}	4×10^{-3}	3×10^{-3}
実施例 20	D-1	100	A-2	0.1	B-1	10	2×10^{-3}	5×10^{-3}	3×10^{-3}
実施例 21	D-1	100	A-2	0.1	B-1	1	1×10^{-3}	6×10^{-3}	5×10^{-3}
実施例 22	D-1	100	A-2	0.1	B-1	1	3×10^{-3}	9×10^{-3}	6×10^{-3}
比較例 1	D-1	100	無し	0	B-1	1	1×10^{-3}	5	0.3
比較例 2	D-1	100	無し	0	B-2	1	2×10^{-3}	400	6000
比較例 3	D-1	100	無し	0	B-3	1	4×10^{-3}	1	7000
比較例 4	D-1	100	無し	0	B-4	1	4×10^{-3}	4	11000
比較例 5	D-1	100	無し	0	B-5	1	2×10^{-3}	2	0.3
比較例 6	D-1	100	無し	0	B-6	1	1×10^{-3}	6	0.4
比較例 7	D-1	100	無し	0	B-7	1	1×10^{-3}	20	40
比較例 8	D-1	100	無し	0	B-8	1	4×10^{-3}	3	10
比較例 9	D-1	100	無し	0	無し	0	9×10^{-4}	20000	80000
比較例 10	D-1	100	A-2	0.1	無し	0	1×10^{-3}	0.9	4000
比較例 11	D-1	100	A-2	0.1	B-9	1	6×10^{-3}	2	100
比較例 12	D-1	100	A-2	0.1	B-10	1	2×10^{-2}	3	20000
比較例 13	D-2	100	無し	0	B-1	1	4×10^{-3}	10	2

10

20

30

40

【 0 1 7 9 】

表 3 から、本発明に従って得られる反応物、すなわち、表面処理銅粉は、銅の劣化要因である大気、熱、湿度に晒されても酸化が抑止され、高い導電性を維持できる材料であることが明らかとなった。この耐酸化性は、化合物 (A) あるいはチタネート系カップリング剤 (B) を、それぞれ単独で、銅粉の処理に使用した際 (比較例) の耐酸化性を大幅に

50

凌駕する水準であった。また、チタネート系カップリング剤 (B) は、炭素数 8 以上のアルキル基を有する時だけ、特異的に耐酸化性が改善することも示された。さらに、ピロリン酸エステルの残基を有するチタネート系カップリング剤が最も耐酸化性に優れる反応物であることも確認された。加えて、本発明の反応物は被膜によって十分に保護されていると同時に、初期導電性にも優れる材料であることも明らかとなった。

【 0 1 8 0 】

実施例 1 および比較例 1 で得られた反応物、すなわち、表面処理銅粉をそれぞれ X P S で解析し、表面に存在する元素を定量したところ、実施例 1 の反応物 (1) は比較例 1 の反応物に比較して T i 原子が 3 倍以上の比率で存在することが確認された。これは、化合物 (A - 2) による被覆により銅粉表面に反応点が富化され、より多くのチタネート系カップリング剤と反応できるようになった効果である。この結果、銅粉の表面が親油基で緻密に覆われ、劣化要因から隔離されるために、銅粉の耐酸化性が向上したものと考えられる。

10

【 0 1 8 1 】

(実施例 2 1)

アセトン 1 0 0 部に、化合物 (A - 2) 0 . 1 部を溶解し、化合物 (A - 2) を含有する溶液を得た。この溶液に銅粉 (D - 1) 1 0 0 部を添加してスラリーとし、マグネチックスターラーを使用して、室温で 6 0 分間攪拌した。ここで得られたスラリーには、化合物 (A - 2) で被覆された銅粉が含まれていた。このスラリーを減圧ろ過し、ろ紙上に残った銅粉をアセトン 1 5 部で洗浄し、室温で減圧乾燥することで、化合物 (A - 2) で被覆された銅粉 1 0 0 部を得た。

20

ここで得られた銅粉 1 0 0 部に、トルエン 1 0 0 部を添加してスラリーとし、チタネート系カップリング剤 (B - 1) 1 部を添加し、室温で攪拌しながら、6 0 分反応させて反応物を得た。ここで得られた反応物は、表面処理された銅粉に相当する。このスラリーを減圧ろ過し、ろ紙上に残った反応物をトルエン 2 0 部で洗浄し、4 0 分で減圧乾燥することで、反応物 (2 1) すなわち、表面処理銅粉 1 0 0 部を得た。

【 0 1 8 2 】

(実施例 2 2)

アセトン 1 0 0 部に、化合物 (A - 2) 0 . 1 部を溶解し、化合物 (A - 2) を含有する溶液を得た。この溶液に銅粉 (D - 1) 1 0 0 部を添加してスラリーとし、マグネチックスターラーを使用して、室温で 6 0 分間攪拌した。先に述べたように、ここで得られたスラリーには、化合物 (A - 2) で被覆された銅粉が含まれていた。このスラリーを減圧ろ過し、ろ紙上に残った銅粉をアセトン 2 0 部で洗浄し、室温で減圧乾燥することで、化合物 (A - 2) で被覆された銅粉 1 0 0 部を得た。

30

ここで得られた銅粉 1 0 0 部、チタネート系カップリング剤 (B - 1) 1 部を添加して V 型混合器にて 6 0 分間混合して反応させることで、反応物 (2 2) を得た。

【 0 1 8 3 】

実施例 2 1 および実施例 2 2 で得られた反応物に対して、先に述べた方法で、反応物の初期導電性、すなわち、体積抵抗率を測定した。さらに、空気中 - 加熱化での保管試験後、高温高湿下での保管試験後の体積抵抗率もそれぞれ測定した。その結果を表 3 に併せて示した。

40

【 0 1 8 4 】

実施例 2 1 と実施例 2 2 の結果から、化合物 (A) で被覆された銅粉を単離、乾燥した後、チタネート系カップリング剤で処理しても、大気、熱、湿度に対して良好な耐酸化性を有する反応物、すなわち、表面処理銅粉が得られることが明らかとなった。また、化合物 (A) で被覆された銅粉をチタネート系カップリング剤で処理する製造方法は、乾式であっても湿式であってもよいことも明らかとなった。

【 0 1 8 5 】

以下、本発明の導電性組成物について記載する。なお、本実施例における熱硬化性樹脂 (C) としては、下記に示す材料を使用した。

50

(C - 1) 熱硬化性ウレタン樹脂 (トーヨーケム社製 / 酸価 = 10 mg KOH / g)
【 0186 】

(実施例 23) 導電性組成物

ウレタン樹脂 (C - 1) を 100 部、実施例 1 と同様の方法で製造した反応物 (1) 300 重量部、添加剤としてデカメチレンカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド (アデカスタブ CDA - 6、ADEKA 社) 4.5 重量部をガラス容器に仕込み、不揮発性分が 40 % となるように、トルエンとイソプロピルアルコールの混合溶剤 (体積比 9 : 1) を加えた。この混合物をディスパーで 5 分間攪拌を行うことで、導電性組成物を得た。

【 0187 】

上記で得られた導電性組成物の 100 重量部に、硬化剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (JER 828、ジャパンエポキシレジン製) 10 重量部を加え、ディスパーで 10 分間攪拌した後、ポリエチレンテレフタレート製の剥離性 50 μm フィルムに、乾燥後の厚みが 5 μm となるようにパーコーターを用いて塗工し、100 に設定した熱風乾燥オーブン中で 2 分間乾燥することで、膜状となった導電性組成物の積層体を得た。

【 0188 】

(導電性組成物の導電性の評価)

上記で得た膜状の導電性組成物の積層体を縦横共に 25 mm の正方形に切り出し、横 25 mm、縦 100 mm、厚み 0.5 mm のステンレス板の端部に、導電性組成物の面がステンレス板と向かいあうように置き、80 、2 MPa の条件で仮圧着した。その後、ポリエチレンテレフタレートのフィルムを剥離し、新たに露出した導電性組成物の面に、先と同じ大きさのステンレス板を図 (1) に示した構成になるように重ねて置き、再度、80 、2 MPa の条件で仮圧着した。これを 150 、2 MPa の条件で 30 分間、熱圧着することで、導電性組成物の導電性評価のための評価サンプルとした。

【 0189 】

ロレスター GP (三菱化学アナリテック製) に B S P プローブを接続し、図 (2) における評価サンプルの 4、5 として矢印で示した 2 点に接触させることで、抵抗値を測定した。結果を表 4 に示した。

【 0190 】

(導電性組成物の高温高湿下での保管試験)

上記、評価サンプルを温度 85 、湿度 85 % に設定した高温高湿下に 5 日間保管した後、上記と同様の方法にて、抵抗値を測定した。結果を表 4 に併せて示した。

【 0191 】

(実施例 24 ~ 27、比較例 14 ~ 15)

導電性材料を表 4 に記載した反応物、すなわち、表面処理銅粉に変更した他は、実施例 23 と全く同様の方法にて得た評価サンプルに対して、抵抗値の測定を実施した。さらに、これらの評価サンプルを上記と同様の高温高湿下での保管試験を実施し、抵抗値を測定した結果も表 4 に併せて示した。

【 0192 】

表 4

10

20

30

【表 4】

実施例 または 比較例	反応物の 製造方法	導電性組成物の抵抗値 mΩ/25mm	
		初期 導電性	高温高湿下で 保管後
実施例23	実施例1	25	50
実施例24	実施例2	40	90
実施例25	実施例3	50	80
実施例26	実施例6	25	65
実施例27	実施例7	35	120
比較例14	比較例1	20	950
比較例15	比較例2	25	210000

10

20

【0193】

表4より、本発明の反応物、すなわち、表面処理銅粉の優れた耐酸化性を反映して、それらを用いて製造した導電性組成物も、塗工、乾燥、加圧といったプロセスを経た後にも良好な初期導電性を示した。さらに、これらの導電性組成物は優れた湿熱耐性を示し、導電膜として高い信頼性を有していることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0194】

本発明によって提供された製造方法によって得られる反応物、すなわち、表面処理銅粉は、銅粉を含んでいるために安価であるにもかかわらず、初期導電性に優れるだけでなく、様々な加工プロセスを経た後にも高い導電性を維持し、さらに、高温高湿下での長期の使用にも十分耐えうるものである。

30

【0195】

従って、導電性材料として銀粉、合金粉、他の金属でコーティング保護された銅粉が使用されている様々な用途において、それらを置き換えた形で利用することが可能である。具体的には、多層プリント配線板のビアホール内の層間導通手段、基板上のアンテナや電子回路配線部を形成するための導電性ペーストや導電インキ、電磁波シールドシート、導電性マスターバッチ等に利用することが可能である。

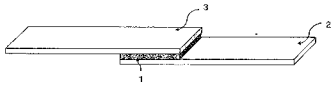
【符号の説明】

【0196】

- 1：導電性組成物
- 2：ステンレス板
- 3：ステンレス板
- 4：導電性の評価において、電極を接触させる部分
- 5：導電性の評価において、電極を接触させる部分

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00	L	