(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2004-335149
(P2004-335149A)
(43)公開日　平成16年11月25日(2004.11.25)

(51)Int.Cl.[7]		F I			テーマコード（参考）
H01B	1/22	H01B	1/22	A	4E351
H05K	1/09	H05K	1/09	D	5E319
H05K	3/32	H05K	3/32	B	5E346
H05K	3/46	H05K	3/46	N	5G301
		H05K	3/46	S	

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 18 頁）

(21)出願番号　特願2003-125788(P2003-125788)
(22)出願日　平成15年4月30日(2003.4.30)

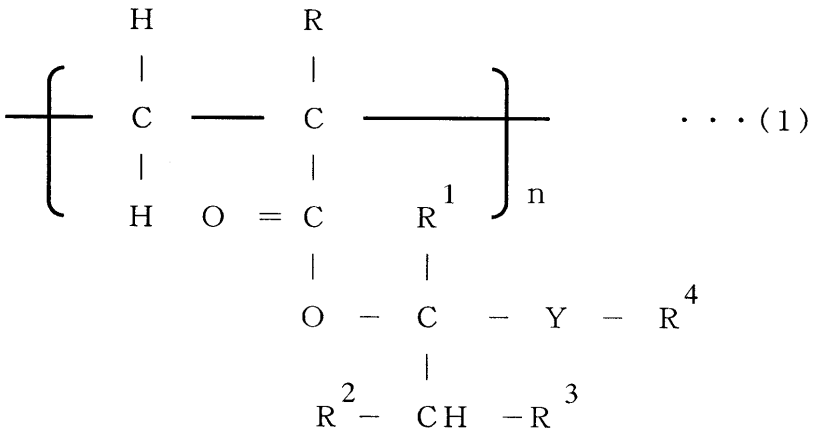
(71)出願人　000004341
日本油脂株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目２０番３号
(72)発明者　中田　庸
愛知県大府市長草町深廻間１５番７７１
(72)発明者　佐藤　篤
愛知県知多郡武豊町字西門８番地
(72)発明者　菅沼　克昭
大阪府箕面市粟生間谷東６－２２－２４
(72)発明者　山口　俊郎
大阪府堺市浜寺諏訪ノ森町東３－３１９－１
(72)発明者　畑村　眞理子
大阪府大阪市東淀川区瑞光３－３－３５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性ペースト、配線板の製造方法および配線板

(57)【要約】
【課題】優れた導電性能、および接着（密着）強度特性とその持続の両性能を達する導電性ペーストを提供する。ならびにこれを用いたプリント配線板の製造方法およびその方法より得られるプリント配線板を提供する。
【解決手段】金属粉末（Ａ）と樹脂（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）を有効成分として含有する導電性ペーストであって、前記の樹脂（Ｂ）が、１分子中に少なくとも１個以上の－ＣＯＯＨ基を有する樹脂（ｂ１）、または潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）であり、硬化剤（Ｃ）が１分子中に少なくとも２個以上のビニル（チオ）エーテル結合を有する化合物であることを特徴とする導電性ペースト。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
金属粉末（Ａ）と樹脂（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）を有効成分として含有する導電性ペーストであって、前記の樹脂（Ｂ）が、１分子中に少なくとも１個以上の－ＣＯＯＨ基を有する樹脂（ｂ１）、または潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）であり、硬化剤（Ｃ）が１分子中に少なくとも２個以上のビニル（チオ）エーテル結合を有する化合物であることを特徴とする導電性ペースト。
【請求項２】
金属粉末（Ａ）が、Ａｇ（銀）、Ａｕ（金）、Ｃｕ（銅）、Ａｌ（アルミニウム）、Ｎｉ（ニッケル）、Ｐｔ（白金）およびＰｄ（パラジウム）からなる金属元素群から選ばれる１種の金属粉末または前記の金属元素２種以上の合金の金属粉末である請求項１に記載の導電性ペースト。
【請求項３】
樹脂（Ｂ）の１分子中に少なくとも１個以上の－ＣＯＯＨ基を有する樹脂（ｂ１）が、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸または、メサコン酸に基づく構成単位を有する樹脂である請求項１または２に記載の導電性ペースト。
【請求項４】
樹脂（Ｂ）の潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）が、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸またはメサコン酸とビニル（チオ）エーテルとの反応によって得られるカルボキシル基がビニルエーテルで封鎖されたブロック酸型単量体に基づく構成単位を有する樹脂である請求項１または２に記載の導電性ペースト。
【請求項５】
潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）が、下記式（１）で表される構成単位を有する化合物である請求項１、２または４のいずれか１項に記載の導電性ペースト。
【化１】

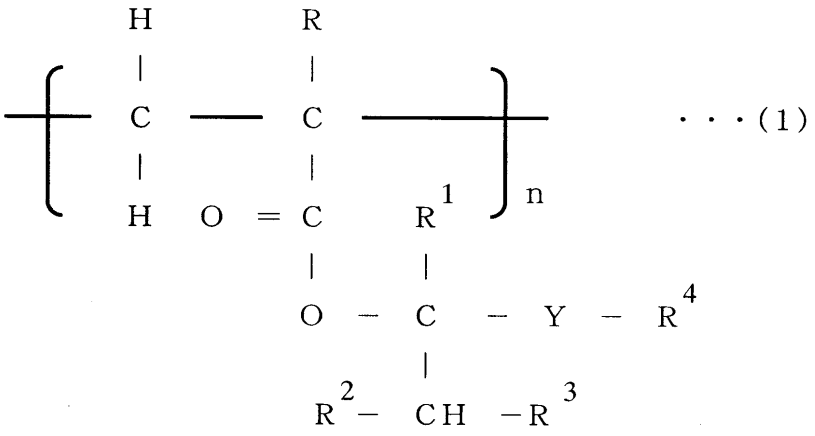


・・・(1)

［式中のＲは水素原子又はメチル基、R^1、R^2及びR^3はそれぞれ水素原子又は炭素数１～１８の有機基、R^4は炭素数１～１８の有機基であって、R^3とR^4はたがいに結合してＹをヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Ｙは酸素原子又はイオウ原子、ｎは１～１０の整数である。］
【請求項６】
さらにジチオカルバミン酸基、ジスルフィド基、メルカプト基、およびチオウレア基からなる群より選択される基を有する硫黄化合物（Ｄ）の１種または２種以上を含む請求項１～５のいずれか１項に記載の導電性ペースト。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載の導電性ペーストを用いて、次の工程を行うプリント配線板の製造方法。
Ａ工程；プリント配線板やフレキシブルプリント基板の上に請求項１～６のいずれか１項

に記載の導電性ペーストをパターン塗布し加熱処理して回路や電極を形成する工程（Ａ）、
Ｂ工程；多層基板のスルーホールに請求項１～６のいずれか１項に記載の導電性ペーストを充填し加熱処理して層間の電気的導通を得る工程（Ｂ）、
Ｃ工程；プリント基板上にディスペンス、スクリーン印刷ないしステンシル印刷で請求項１～６のいずれか１項に記載の導電性ペーストを塗布した上に、半導体素子やチップ部品を搭載し加熱処理して接合する工程（Ｃ）。
【請求項８】
請求項１～６のいずれか１項に記載の導電性ペーストを用いて、次の工程を行って得られたプリント配線板。
Ａ工程；プリント配線板やフレキシブルプリント基板の上に請求項１～６のいずれか１項に記載の導電性ペーストをパターン塗布し加熱処理して回路や電極を形成する工程（Ａ）、
Ｂ工程；多層基板のスルーホールに請求項１～６のいずれか１項に記載の導電性ペーストを充填し加熱処理して層間の電気的導通を得る工程（Ｂ）、
Ｃ工程；プリント基板上にディスペンス、スクリーン印刷ないしステンシル印刷で請求項１～６のいずれか１項に記載の導電性ペーストを塗布した上に、半導体素子やチップ部品を搭載し加熱処理して接合する工程（Ｃ）。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、プリント配線板やフレキシブルプリント基板の上に回路や電極を形成するため、半導体素子やチップ部品を接合するため、およびスルーホールに充填して層間の電気的導通を得るために用いるのに好適な導電性ペースト、その導電性ペーストを用いる配線板の製造方法およびその方法によって得られた配線板に関する。
【０００２】
【従来の技術】
導電性ペーストは、プリント配線板やフレキシブルプリント基板の上にパターン塗布して回路や電極を形成したり、また、多層基板のスルーホールの穴埋めを行ったり、あるいは半導体素子やチップ部品をそれらの上に接合したりする際に使用される。近年、電子機器の小型化、高機能化に伴い、ポリマー系導電性ペーストの用途範囲は広がっているが、同時にその要求性能も高まっている。特に、基本的な導電性能、および接着（密着）強度特性とその持続という２つの性能の高度化が望まれているが、これらの性能は二律背反性が高く、２つの性能の両立はますます困難になっている。
ポリマー系導電性ペーストの密着性に関しては、種々のバインダー成分の検討により、その向上が図られている。
例えば、特開昭６２－２５３６７５号公報（特許文献１）には、メラミン樹脂、ポリオールとポリエステル樹脂および／またはアルキッド樹脂を特定比率で混合した樹脂系が、また、特開昭６３－８３１７８号公報（特許文献２）には、メラミン樹脂とアクリル樹脂の混合樹脂が開示されている。
さらに、特開平５－３２５６３４号公報（特許文献３）には、特定の分子量のヒドロキシスチレン系重合体と安息香酸誘導体との混合物が開示されている。
また、特開平７－３１６４７４号公報（特許文献４）には、エステル系可塑剤で柔軟化したポリビニルブチラール樹脂が開示されている。
さらに、特開２００２－１６１１２３号公報（特許文献５）には、ウレタン／エポキシ併用系硬化性樹脂が開示されている。
しかし、前記の技術においては、これらの樹脂系による密着性改善では、配合している樹脂同士が必ずしも相容性において良好ではないこと、低分子量の可塑剤や硬化剤等の添加剤が表面に移行し易いことから、密着性能の維持性と高導電性の両方の点において、必ずしも十分満足できる性能が得られていない。

【０００３】
【特許文献１】特開昭６２－２５３６７５号公報
【特許文献２】特開昭６３－８３１７８号公報
【特許文献３】特開平５－３２５６３４号公報
【特許文献４】特開平７－３１６４７４号公報
【特許文献５】特開２００２－１６１１２３号公報
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の第１の目的は、導電性能、および接着（密着）強度特性とその性能の持続性の両性能を両立させた導電性ペーストを提供することにある。
また、本発明の第２の目的は、前記の導電性ペーストを用いたプリント配線板の製造方法およびその方法によって得られるプリント配線板を提供することにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、（Ａ）金属粉末と（Ｂ）カルボキシル基を有する樹脂または潜在性カルボキシル基発生化合物と（Ｃ）特定のポリビニル（チオ）エーテル化合物を組み合わせ配合した導電性ペーストを用いると、優れた導電性能、および接着（密着）強度特性の向上と、その性能が持続することの知見を得て、本発明を完成するに至った。
すなわち、本発明は、次の〔１〕～〔７〕である。
〔１〕　金属粉末（Ａ）と樹脂（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）を有効成分として含有する導電性ペーストであって、前記の樹脂（Ｂ）が、１分子中に少なくとも１個以上の－ＣＯＯＨ基を有する樹脂（ｂ１）、または潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）であり、硬化剤（Ｃ）が１分子中に少なくとも２個以上のビニル（チオ）エーテル結合を有する化合物であることを特徴とする導電性ペースト。
【０００６】
〔２〕　金属粉末（Ａ）が、Ａｇ（銀）、Ａｕ（金）、Ｃｕ（銅）、Ａｌ（アルミニウム）、Ｎｉ（ニッケル）、Ｐｔ（白金）およびＰｄ（パラジウム）からなる金属元素群から選ばれる１種の金属粉末または前記の金属元素２種以上の合金の金属粉末である前記の〔１〕に記載の導電性ペースト。
〔３〕　樹脂（Ｂ）の１分子中に少なくとも１個以上の－ＣＯＯＨ基を有する樹脂（ｂ１）が、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸または、メサコン酸の単量体に基づく構成単位を有する樹脂である、前記の〔１〕または〔２〕に記載の導電性ペースト。
【０００７】
〔４〕　樹脂（Ｂ）の潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）が、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸または、メサコン酸の単量体とビニル（チオ）エーテルとの反応物に基づく構成単位を有する樹脂である、前記の〔１〕または〔２〕のいずれかに記載の導電性ペースト。
〔５〕　潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）が、下記式（１）で表される基を有する化合物である、前記の〔１〕〔２〕または〔４〕のいずれかに記載の導電性ペースト。
【０００８】
【化２】



・・・(1)

【０００９】
［式中のＲは水素原子又はメチル基、R^1、R^2及びR^3はそれぞれ水素原子又は炭素数１～１８の有機基、R^4は炭素数１～１８の有機基であって、R^3とR^4はたがいに結合してＹをヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Ｙは酸素原子又はイオウ原子、ｎは１～１０の整数である。］
〔６〕　さらにジチオカルバミン酸基、ジスルフィド基、メルカプト基、およびチオウレア基からなる群より選択される基を有する硫黄化合物（Ｄ）の１種または２種以上を含む前記の〔１〕～〔５〕に記載の導電性ペースト。
【００１０】
〔７〕　前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストを用いて、次の工程を行うプリント配線板の製造方法。
Ａ工程；プリント配線板やフレキシブルプリント基板の上に前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストをパターン塗布し加熱処理して回路や電極を形成する工程（Ａ）、
Ｂ工程；多層基板のスルーホールに前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストを充填し加熱処理して層間の電気的導通を得る工程（Ｂ）、
Ｃ工程；プリント基板上にディスペンス、スクリーン印刷ないしステンシル印刷で前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストを塗布した上に、半導体素子やチップ部品を搭載し加熱処理して接合する工程（Ｃ）。
【００１１】
〔８〕　前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストを用いて、次の工程を行って得られたプリント配線板。
Ａ工程；プリント配線板やフレキシブルプリント基板の上に前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストをパターン塗布し加熱処理して回路や電極を形成する工程（Ａ）、
Ｂ工程；多層基板のスルーホールに前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストを充填し加熱処理して層間の電気的導通を得る工程（Ｂ）、
Ｃ工程；プリント基板上にディスペンス、スクリーン印刷ないしステンシル印刷で前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストを塗布した上に、半導体素子やチップ部品を搭載し加熱処理して接合する工程（Ｃ）。
【００１２】
【発明の実施の形態】
以下本発明を詳細に説明する。
本発明の導電性ペーストは、金属粉末（Ａ）と樹脂（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）を有効成分として含有する導電性ペーストであって、前記の樹脂（Ｂ）が、１分子中に少なくとも１個以上の－ＣＯＯＨ基を有する樹脂（ｂ１）、または潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）であり、硬化剤（Ｃ）が１分子中に少なくとも２個以上のビニル（チオ）エーテル結合を

有する化合物であることを特徴とする。
ここで、本発明に用いる前記の金属粉末（Ａ）は、通常の導電性ペーストに用いられる高電気伝導度を有する金属粉末が原料として使用できる。前記の金属粉末を構成する金属元素種としては、具体的には例えば、Ａｇ（銀）、Ａｕ（金）、Ｃｕ（銅）、Ａｌ（アルミニウム）、Ｎｉ（ニッケル）、Ｐｔ（白金）、およびＰｄ（パラジウム）が挙げられ、さらにそれらの合金が好ましく挙げられる。さらに、本発明の効果を損なわない範囲において、前記の金属や合金よりも電気伝導度の低い金属元素種と、その合金を含有していても差し支えない。
合金としては、具体的には例えば、Ａｇ－Ｐｄ、Ａｕ－Ｐｄ、Ａｕ－Ｐｔ、Ｐｔ－Ｐｄ、Ａｇ－Ｎｉ、Ａｕ－Ａｇ、Ａｇ－Ｃｕ、Ｃｕ－Ｓｎ（錫）、Ｃｕ－Ｚｎ（亜鉛）等の合金が挙げられる。異種の金属を表面に被覆した金属粉末、例えばＡｇ被覆Ｃｕ、Ｓｎ被覆Ｃｕ等を用いても差し支えない。
また、異種の金属からなる複数の金属粉末を混合して使用して差し支えない。特に、少量のＰｄ粉末やＺｎ（亜鉛）粉末のＡｇ粉末への添加は、必要に応じてマイグレーション防止や酸化防止の観点から好適に用いることができる。
前記の金属粉末（Ａ）としては、化学還元粉、アトマイズ粉、粉砕粉、電解粉等、各種の調製法によって製造された金属粉末を用いることができる。また、金属粉の形状は、鱗片状粉、粒状粉、球形粉、樹枝状粉、角状粉等の形状の金属粉末を単独または混合して用いることができる。電気的抵抗を減じるためには、鱗片状粉、樹枝状粉の使用が好ましいが、電気抵抗性能の極端な低下を避けながら得られる導電性ペーストの粘度を減じるためには、球状粉の部分配合が好ましい。
前記の金属粉末（Ａ）の粒径は、好ましくは０．２～５０μｍであり、さらに好ましくは０．５～２０μｍである。
【００１３】
本発明で用いる樹脂（Ｂ）は、次の（１）１分子中に少なくとも１個以上の－ＣＯＯＨ基を有する樹脂（ｂ１）、または（２）潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）の型の樹脂が挙げられる。
ここで、前記の１分子中に少なくとも１個以上の－ＣＯＯＨ基（カルボキシル基という場合もある）を有する樹脂（ｂ１）としては、カルボキシル基を有していればよく、特に限定されない。入手性等から、カルボキシル基含有の（メタ）アクリル系樹脂が好適に用いられる。（メタ）アクリル系樹脂としては、エチレン性不飽和カルボン酸を機能成分として、これに（メタ）アクリル酸エステル等の共重合可能な単量体を共重合したアクリル系共重合体を用いてもよい。
ここで、エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸が好適に用いられ、さらにそのほか、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸、あるいはそれらの無水物やハーフエステルも用いることができる。これらの単量体は、１種単独で又は２種以上混合して使用できる。これらの中では、アクリル酸とメタクリル酸が共重合反応の設計容易性の点から好適である。
【００１４】
（メタ）アクリル酸エステルとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート等の直鎖アルキル（メタ）アクリレート；２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の分岐アルキル（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族基含有（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の含窒素（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート等の反応性基含有（メタ）アクリレートが挙げられる。なおここで「（メタ）アクリレート」はアクリレートおよび／またはメタアクリレートを意味する。
【００１５】

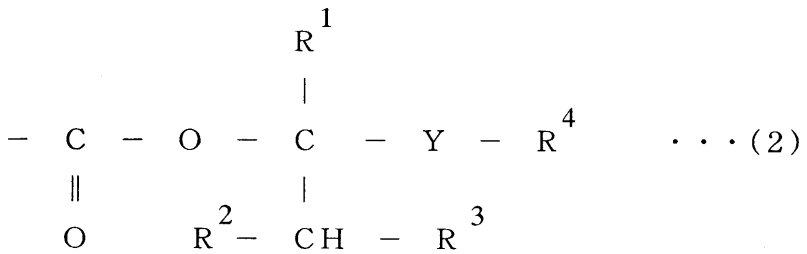
さらに前記の（メタ）アクリル酸エステル以外の共重合可能な単量体としては、具体的には例えば、（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド系単量体；スチレン、α－メチルスチレン等のスチレン系単量体；酢酸ビニル、アルキルビニル（チオ）エーテル等のビニルエステルあるいはエーテル系単量体；（メタ）アクリロニトリル等の単量体が挙げられる。
これらの単量体は、１種単独で、または２種以上混合して使用することができる。
これらの中では、メチルメタクリレートおよびブチルアクリレートが共重合体の機械物性の点から、また、ヒドロキシエチルメタクリレートが共重合体の基材との密着性の点から好適である。
エチレン性不飽和カルボン酸とこれに（メタ）アクリル酸エステル等の共重合可能な単量体を共重合したものを、前記の１分子中に少なくとも１個以上のカルボキシル基を有する樹脂（ｂ１）とする場合には、１分子中に少なくとも１個以上のカルボキシル基を有する樹脂共重合体を共重合によって生成させるために、｛単量体単位の平均カルボキシル基数×生成樹脂の重合度｝が１以上になるように、｛エチレン性不飽和カルボン酸のモル数／全単量体のモル数｝の比率と、樹脂共重合体の分子量を考慮して調整すればよい。
前記の｛エチレン性不飽和カルボン酸のモル数／全単量体のモル数｝の比率は、これに限定されないが、本発明の導電性ペーストの組成に用いる、前記の１分子中に少なくとも１個以上のビニル（チオ）エーテル基を有する化合物（Ｃ）との混和性や、導電性ペースト用として通常用いられる有機溶媒への溶解度を考慮すると、０．４５を越えないことが好ましい。
前記の１分子中に少なくとも１個以上のカルボキシル基を有する樹脂（ｂ１）としては、前記のカルボキシル基含有の（メタ）アクリル系樹脂以外に、さらに、カルボキシル変成ポリエステル樹脂、カルボキシル変成ポリアミド樹脂、カルボキシル変成ポリウレタン樹脂、カルボキシル変成エポキシ樹脂等のカルボキシル基を有する樹脂を用いることもできる。
前記の１分子中に少なくとも１個以上のカルボキシル基を有する樹脂（ｂ１）は、１種単独で、または２種以上混合して使用することができる。

【００１６】

前記のＢ成分の樹脂のもう１つの潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）としては、前記の１分子中に少なくとも１個以上のカルボキシル基を有する樹脂（ｂ２）のカルボキシル基にビニル（チオ）エーテル化合物を付加させた構造を有する化合物が挙げられる。
この潜在性カルボキシル基の構造としては、次の式（２）で表される。

【００１７】

【化３】



・・・(2)

【００１８】

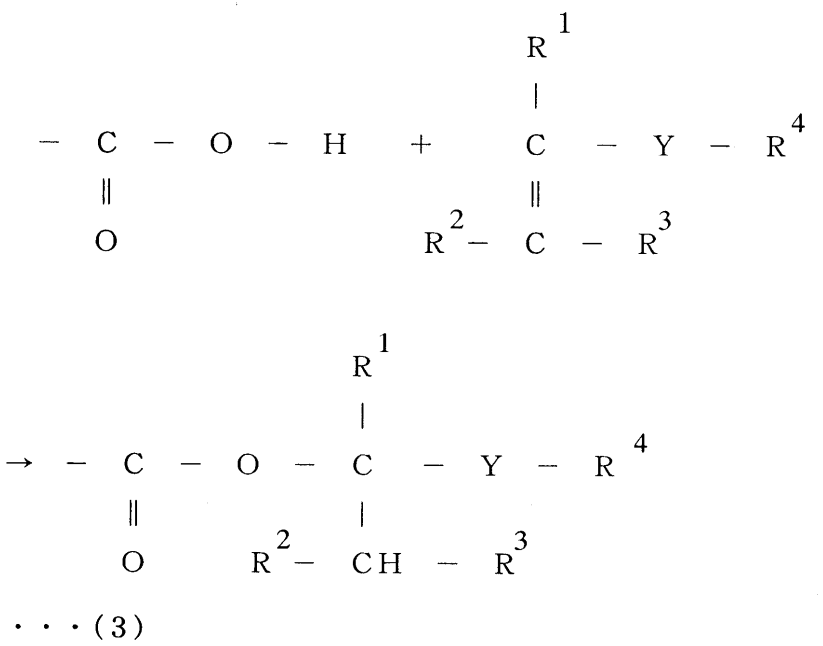
［式中のR[1]、R[2]及びR[3]は、それぞれ水素原子又は炭素数１～１８の有機基、R[4]は炭素数１～１８の有機基であって、R[3]とR[4]はたがいに結合してＹをヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Ｙは酸素原子又はイオウ原子である。］

【００１９】

前記の構造を有する潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）としては、次の（ｉ）と（ｉｉ）の２つの考え方がある。
（ｉ）前記の１分子中に少なくとも１個以上のカルボキシル基を有する樹脂（ｂ１）に対

して、ビニル（チオ）エーテル化合物を付加させて潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物の樹脂を得る。
（ｉｉ）予めカルボキシル基を有する単量体とビニル（チオ）エーテル化合物を付加反応させて潜在性－ＣＯＯＨ基として得た後、前記の単量体を重合することによって潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物の樹脂を得る。
前記の（ｉ）と（ｉｉ）の方法では、樹脂のカルボキシル基に対するビニル（チオ）エーテルの付加よりも単量体のカルボキシル基に対するビニル（チオ）エーテル付加の方が、反応速度が高いので、カルボキシル基を有する単量体化合物に対して、ビニル（チオ）エーテル化合物を付加させて得る（ｉｉ）の場合の方が、反応時間の観点からはより好適である。
前記の反応は、例えば、下記式（３）で示される。（なお、ここでR^1，R^2，R^3、R^4およびＹは前記と同じである。）

【００２０】
【化４】



・・・(3)

【００２１】
潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）を得るために使用するビニル（チオ）エーテル化合物としては、例えば、脂肪族ビニルエーテル化合物、脂肪族ビニルチオエーテル化合物、環状ビニルエーテル化合物、または環状ビニルチオエーテル化合物脂肪族が挙げられる。
前記の脂肪族ビニルエーテル化合物としては、具体的には例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物；ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、等のジビニルエーテル化合物；トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のトリビニルエーテル化合物；ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル等テトラビニルエーテル化合物；ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等ヒドロキシアルキルビニルエーテル化合物等の脂肪族ビニルエーテル化合物が挙げられ、さらに前記の脂肪族ビニルエーテル化合物に対応する脂肪族ビニルチオエーテル化合物

が挙げられる。
さらには、環状ビニルエーテル化合物として、例えば、２，３－ジヒドロフラン、３，４－ジヒドロフラン、２，３－ジヒドロ－２Ｈ－ピラン、３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピラン、３，４－ジヒドロ－２－メトキシ－２Ｈ－ピラン、３，４－ジヒドロ－４，４－ジメチル－２Ｈ－ピラン－２－オン、３，４－ジヒドロ－２－エトキシ－２Ｈ－ピラン、３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピラン－２－カルボン酸ナトリウム等の環状ビニルエーテル化合物が挙げられ、さらに前記の環状ビニルエーテル化合物に対応する環状ビニルチオエーテル化合物等が挙げられる。
これらのなかでも、硬化剤（Ｃ）とのヘミアセタールエステル交換反応の平衡をずらせて良好な硬化物を得るためには、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテルが好ましく挙げられる。
前記の（ｉ）および（ｉｉ）の方法においては、多官能ビニルエーテルを多量に使用すると、通常架橋してゲル化するので、ゲル化しない程度の少量を用いることが望ましい。
【００２２】
前記の１分子中に少なくとも１個以上のカルボキシル基を有する樹脂（ｂ１）の酸価は、導電性ペーストの硬化物の物性および導電性の点から、好ましくは１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、さらに好ましくは２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である。
同じく、前記の構造を有する潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（Ｂ２）の潜在的カルボキシル基は、ビニル（チオ）エーテル化合物とのヘミアセタール結合を形成しているカルボキシル基を定量する酸当量として、導電性ペーストの硬化物の物性および導電性の点から、好ましくは１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、さらに好ましくは２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である。
【００２３】
本発明で用いるＢ成分の樹脂としては、前記の１分子中に少なくとも１個以上の－ＣＯＯＨ基を有する樹脂（Ｂ１）、または潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（Ｂ２）のいずれかである樹脂（Ｂ）の分子量は、本発明の導電性ペーストの硬化物の電気伝導度と物性の観点からは、重量平均分子量値で３００～１０００００が好ましい。さらに非曳糸性等の導電性ペーストの塗工性を考慮すると重量平均分子量値で８０００～４００００が好適である。
【００２４】
本発明で用いるＣ成分の硬化剤としては、前記の１分子中に少なくとも２個以上のビニル（チオ）エーテル結合を有する化合物であり、硬化剤（Ｃ）としては、例えば、前記のｂ２成分の例示で示した脂肪族ビニルエーテル化合物、脂肪族ビニルチオエーテル化合物、環状ビニルエーテル化合物、または環状ビニルチオエーテル化合物脂肪族が同様に挙げられる。
【００２５】
これらのなかでも、前記の樹脂（Ｂ）とヘミアセタールエステル化反応またはヘミアセタールエステル交換反応の平衡を移動させ良好な硬化物を得るためには、ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテルが好ましく挙げられる。
【００２６】
本発明の導電性ペーストにおいて、前記の金属（Ａ）の配合量は、導電性ペースト全体から溶剤のみを差し引いたもの１００重量部に対して、好ましくは７７～９７重量部、さらに好ましくは８２～９２重量部である。本発明の導電性ペーストの抵抗値は、極小値から離れるにつれて増加性を増すので、前記範囲の外での金属（Ａ）の配合は、実用上好ましくない。
導電性ペースト中の前記の樹脂（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）の配合比は、｛硬化剤（Ｃ）のビニル基のモル当量／樹脂（Ｂ）の酸モル当量｝の比で０．１～１０の比率が好ましい。この比率が０．１未満であると、前記の樹脂（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）の作用分子の絶対数が少な

く、導電性ペーストを硬化した場合に、十分な硬化物性が得られない。また、作用上モル比で過剰となる硬化剤（Ｃ）は溶剤として働き、その大部分が揮散するが、この比率が１０を越える場合には、硬化剤（Ｃ）の可塑化作用および硬化剤（Ｃ）自身の重合反応が硬化物の物性および導電性能へ悪影響を及ぼす場合があり、好ましくない。

【００２７】

本発明の導電性ペーストに用いる溶剤としては、特に限定されない。通常の汎用溶媒の中から適宜選択して使用することができる。溶媒としては、具体的には例えば、ドデカン、テトラデセン、ドデシルベンゼン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、２－プロパノール（イソプロパノール）、α－テルピネオール、ベンジルアルコール、２－ヘキシルデカノール等のアルコール；酢酸エチル、乳酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸ブチル、アジピン酸ジエチル、フタル酸ジエチル等のエステル類；１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール－２－エチルヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノール等の脂環式炭化水素類；石油エーテル、ナフサ等の石油系溶剤が挙げられる。

好ましくは、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

前記の溶剤の使用量は、特に制限されないが、電気伝導度に影響を及ぼす塗布性の点から、前記の金属粉末（Ａ）と樹脂（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）を含む導電性ペーストの溶剤以外の合計１００重量部に対して、５０～３００重量部の溶剤の添加が好ましい。

なお、前記のようにビニルエーテル化合物が過剰に配合された場合には、ビニルエーテル化合物が溶剤としても作用する。

【００２８】

本発明の導電性ペーストには、さらに導電性を向上させるために、さらにジチオカルバミン酸基、ジスルフィド基、メルカプト基、およびチオウレア基からなる群より選択される基を有する硫黄化合物（Ｄ）を配合することが望ましい。

前記の硫黄化合物（Ｄ）としては、次の（ｉ）～（ｉｖ）の硫黄化合物（Ｄ）を挙げることができる。

（ｉ）ジチオカルバミン酸基を有する硫黄化合物（Ｄ）としては、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、Ｎ－ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛等のジチオカルバミン酸基を有する化合物、

（ｉｉ）ジスルフィド基を有する硫黄化合物（Ｄ）としては、ジスルフィド基を有する硫黄化合物（Ｄ）としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィド等のジスルフィド基を有する化合物、

（ｉｉｉ）メルカプト基を有する硫黄化合物（Ｄ）としては、ジ－２－ベンゾチアゾリルジスルフィド、２－メルカプトイミダゾリン、メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、２－メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩等のメルカプト基を有する化合物、

（ｉｖ）チオウレア基を有する硫黄化合物（Ｄ）としては、Ｎ，Ｎ´－ジフェニルチオ尿素、Ｎ，Ｎ´－ジエチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、Ｎ，Ｎ´－ジブチルチオ尿素、Ｎ，Ｎ´－ジラウリルチオ尿素等のチオウレアを有する化合物、

前記の硫黄化合物（Ｄ）は、１種単独で、または、２種以上を混合して用いることができる。

前記の硫黄化合物（Ｄ）は、バインダー重量｛金属粉末以外の導電性ペースト成分の総重量をいう｝１００重量部に対して、好ましくは０．１～５．０重量部を、さらに好ましくは０．５～０．２５重量部を使用することができる。前記の硫黄化合物（Ｄ）が、０．１重量部未満の配合では、導電性ペースト硬化物の導電性能に対する好ましい効果が小さすぎ、５．０重量部を越えると導電性ペースト硬化物の機械的物性に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【００２９】

本発明の導電性ペーストには、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じてさらに添加物として、チクソ性付与剤、キレート剤、カップリング剤、分散安定剤、レベリング剤、粘着性付与剤、顔料、消泡剤、腐食防止剤、難燃剤等の各種添加剤を用いることができる。

【００３０】

本導電性ペーストの製造は、一括ないし逐次で前記の成分を投入して、羽根型撹拌機、デソルバー、ニーダー、らいかい機、ボールミル混和機、ロール分散機等を用いて、通常の方法で混合を行えばよい。混合の温度は、配合成分にもよるが、通常、結露や溶剤の揮散をさけるため、１０～３０℃が好ましい。

【００３１】

本発明の導電性ペーストにおいて、前記の１分子中に少なくとも１個以上のカルボキシル基を有する樹脂（Ｂ）と、１分子中に少なくとも１個以上のビニルエーテル基を有する化合物（Ｃ）とを加熱処理してペースト硬化物を形成させる。その際には、加熱処理条件下で、さらに反応速度を上げるために触媒を用いてもよい。その触媒としては、具体的に例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等の含窒素化合物；ヘキサメチルリン酸トリアミド、またはリン酸トリメチルやリン酸トリエチルのようなリン酸トリアルキル等の化合物やさらにジメチルスルホキシドを用いることができる。これら触媒の添加量は、前記の樹脂（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）の総量１００重量部に対して０～３重量部が好ましい。

十分な加熱処理時間が許容され、作用速度を上げる必要が無い場合は、前記の触媒の配合量は、必要に応じて導電性ペースト硬化物の信頼性をさらに向上させるため、前記の樹脂（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）の総量１００重量部に対して０．２重量部以下にするのが好ましい。

【００３２】

本発明の導電性ペーストの使用方法としては、前記の導電性ペーストを用いて、プリント配線板に導通部分を形成することができる。本発明の配線板は、次の工程の少なくとも１つの工程を行うことにより得られる。

Ａ工程；プリント配線板やフレキシブルプリント基板の上にパターン塗布し加熱処理して回路や電極を形成する工程（Ａ）、

Ｂ工程；多層基板のスルーホールに充填し加熱処理して層間の電気的導通を得る工程（Ｂ）、

Ｃ工程；プリント基板上にディスペンス、スクリーン印刷ないしステンシル印刷で塗布した上に、あるいは、半導体素子やチップ部品を搭載し加熱処理して接合する工程（Ｃ）

本発明の導電性ペーストの使用方法は、導電性ペーストとして、本発明の導電性ペーストを用いる以外、各工程を公知の方法及び条件で行うことができる。

【００３３】

また、本発明のプリント配線板は、前記の導電性ペーストを用いて、次の工程を行って得られたプリント配線板である。

Ａ工程；プリント配線板やフレキシブルプリント基板の上に前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストをパターン塗布し加熱処理して回路や電極を形成する工程（Ａ）、

Ｂ工程；多層基板のスルーホールに前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストを充填し加熱処理して層間の電気的導通を得る工程（Ｂ）、

Ｃ工程；プリント基板上にディスペンス、スクリーン印刷ないしステンシル印刷で前記の〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の導電性ペーストを塗布した上に、半導体素子やチップ部品を搭載し加熱処理して接合する工程（Ｃ）。
このようにして、本発明の導電性ペーストを、一般的な方法で、例えば配線基板上にパターン塗布し加熱処理したり、多層基板のスルーホールに充填したり、あるいはプリント基板上にディスペンス、スクリーン印刷ないしステンシル印刷して、加熱処理することにより、配線基板上の導電性の必要な箇所に導通部分を作成することができるので、産業上有用である。特にその導電性能に優れ、塗布後、溶剤の除去・硬化等の容易な方法で処理できるので、汎用に使用できる。

【００３４】

【実施例】
次に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。次に本発明で用いた測定方法を示す。
［測定方法］
１．＜粘度＞　硬化前のペースト粘度は、循環式恒温水浴を装備した（株）トキメック製Ｅ型粘度計ビスコニックＥＨＤを用いて温度２５℃で測定した。

【００３５】

２．＜体積抵抗率＞　ペーストの体積抵抗率は、ＪＩＳ　Ｋ７１９４「導電性プラスチックの４探針法による低抵抗試験方法」に準じて、４端子４探針法によって抵抗率の測定を行う。試料は、ガラス板上にセロハンテープのガイドラインを用いて、１×５ｃｍのペーストのラインを塗布形成し、１５０℃で３０分間熱処理した後、三菱化学（株）製ロレスタＧＰ　ＭＣＰ－Ｔ６００型にＡＳＰプローブを接続し、得られたバルク抵抗値を、マイクロメータによって測定した試料厚みで除し、体積抵抗率を得た。
体積抵抗率の高温耐性および高温高湿耐性は、初期性能に対する抵抗率の増加をもって判定を行った。
◎…優れた耐性を有する（初期性能に対して１０％未満の抵抗率増加）
○…十分な耐性を有する（１０％以上、１５％未満）
△…実用上やや問題あり（１５％以上、２０％未満）
×…実用上問題あり（２０％以上）

【００３６】

３．＜碁盤目剥離試験＞
ガラス基材に対する密着性を、ＪＩＳ　Ｋ　５６００－５－６：１９９９「塗料一般試験方法－第５部：塗膜の機械的性質－第６節：付着性（クロスカット法）」の碁盤目剥離試験によって調べた。カッターガイドのすきま間隔は２ｍｍとした。判定方法は次の通りとした。
◎…優れた密着性を有する（剥がれない碁盤目数／全碁盤目数（１００）＝１００／１００）
○…十分な密着性を有する（９０～９９／１００）
△…実用上やや問題あり（８０～８９／１００）
×…実用上問題あり（７９以下／１００）

【００３７】

４．＜固着強度試験＞　固着強度は、１６０８チップ部品搭載を模し、縦０．８ｍｍ×横０．８ｍｍのランド、ランド間隔０．４ｍｍのレジスト抜きしたガラスエポキシ基板上の銅箔ランドパターンの上に、縦０．８ｍｍ×横０．４ｍｍのランド、ランド間隔０．４ｍｍのランドパターンを形成した５０μｍ厚メタルマスクを用いて、導電性ペーストをステンシル印刷し、その上に１６０８ダミーチップ部品を搭載した後、前記の条件で加熱処理を行った。この基板上に導電性ペーストで接合されたダミー部品に対して、ＤＡＧＥ社製万能ボンドテスター４０００を用いて、日本電子機械工業会暫定規格ＲＣＸ－０４１４／１０２「表面実装部品の機械的強度試験方法」に準じて、部品の横押し試験を行い、測定した。ただし、クリープモードではなく破壊モードを採り、降伏点をもって固着強度とし

た。判定方法は次の通りとした。
◎…優れた固着性を有する（固着強度＝１０Ｎ以上～）
○…十分な固着性を有する（９Ｎ以上～１０Ｎ未満）
△…実用上やや問題あり（８Ｎ以上～９Ｎ未満）
×…実用上問題あり（～８Ｎ未満）
【００３８】
５．＜高温耐性＞　１２５℃の恒温槽中に前述の固着強度試験試料および体積抵抗率試験試料を設置し、５００時間後の固着強度および体積抵抗率の変化を測定した。
６．＜高温高湿耐性＞　１２１℃／９７％ＲＨ／２．３ａｔｍに保ったＰＣＴ試験装置内に前述の前述の固着強度試験試料および体積抵抗率試験試料を設置し、２４時間後の固着強度および体積抵抗率の変化を測定した。
【００３９】
［合成例１］アクリル系樹脂の重合
滴下漏斗、攪拌機、窒素ガス導入管、還流冷却器を備えた５００ｍＬの四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレン５０ｇとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＭＡ）１００ｇを入れ、滴下漏斗から、メタクリル酸（ＭＡＡ）７ｇ、メタクリル酸メチル（ＭＭＡ）３５ｇ、アクリル酸ブチル（ＢＡ）５５ｇ、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル（ＨＥＭＡ）３ｇ、およびｔ－ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート（商品名：パーブチルＩ、日本油脂（株）製、純度９５％）１ｇの混合物１０１ｇを１３０℃で５時間かけて均一速度で滴下した。その後、ｔ－ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート１ｇを添加し、１３０℃で２時間未反応単量体の転化を行い、粘性溶液２５０ｇを得た。得られた樹脂（Ｂ－１）は、固形分３９％、固形分換算酸価４２ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量４２，１００であった。これらの値を換算すると、この樹脂樹脂１分子中には平均で３２個のカルボキシル基が存在することになる。
【００４０】
［比較合成例２］アクリル系樹脂の重合
合成例１と同じ反応装置を用い、フラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレン１５０ｇを入れ、滴下漏斗から、ＭＡＡ０．７ｇ、ＭＭＡ４１．３ｇ、ＢＡ５５ｇ、ＨＥＭＡ３ｇ、およびｔ－ブチルペルオキシ２－エチルヘキサノエート（商品名：パーブチルＯ、日本油脂（株）製、純度９５％）１４ｇの混合物１１４ｇ、１３０℃で５時間かけて均一速度で滴下した。その後、ｔ－ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート１ｇを添加し、１３０℃で２時間未反応単量体の転化を行い、粘性溶液２６５ｇを得た。得られた樹脂（Ｂ'－１）は、固形分４０％、固形分換算酸価４．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量９，４００であった。これらの値を換算すると、この樹脂樹脂１分子中には平均で０．７個のカルボキシル基が存在することになる。
【００４１】
［合成例３］潜在性カルボキシル基含有単量体の合成
温度計、還流冷却器、キャピラリ導入管、攪拌機を備えた５００ｍＬの四ツ口フラスコに、メタクリル酸（ＭＡＡ）１７２．２ｇ、ｎ－プロピルビニルエーテル（ｎＰＶＥ）２２３．９ｇ、酸性りん酸エステル触媒（モノ－２－エチルヘキシルホスフェート、ジ－２－エチルヘキシルホスフェート、トリス－２－エチルヘキシルホスフェートの混合物、商品名：ＡＰ－８、大八化学工業（株）製）２．０ｇ、ヒドロキノンモノメチルエーテル（和光純薬工業（株）製）０．５ｇを仕込み、キャピラリ導入管から２０ｍＬ／ｍｉｎの導入量で空気を導入しながら、常温から６０℃まで昇温させた後、６０℃で６時間反応させた。混合液の酸価が５以下であることを確認し、反応を停止させた。この混合溶液３９９．６ｇに分液ろうと中で１０％炭酸ナトリウム水溶液５０ｍＬを用いて洗浄を行い、有機層に合成けい酸マグネシウム（商品名：キョーワード６００、協和化学工業（株）製）２．０ｇを加え撹拌した後、濾過し、ロータリーエバポレータを用い、濾液から未反応物を留去し、潜在性カルボキシル基含有単量体（Ｍ－１）３４０．２ｇを得た。ＧＣ分析を行ったところ、ＭＡＡのｎＰＶＥへミアセタールエステル純度は９８．７％であった。

【００４２】
［合成例４］アクリル系樹脂の重合
合成例１と同じ反応装置を用い、合成例１で用いたＭＡＡ７ｇとＢＡ５５ｇに代えて、合成例３で合成した潜在性カルボキシル基含有単量体（Ｍ－１）１４ｇとＢＡ４１ｇを用いた以外は、合成例１と全く同じ条件で合成操作を行った。粘性溶液２５０ｇを得た。得られた樹脂（Ｂ－２）は、固形分３９％、固形分換算加水分解酸価４０ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量４３，５００であった。これらの値を換算すると、この樹脂樹脂１分子中には平均で３１個のカルボキシル基が存在することになる。
【００４３】
実施例１
フレーク状銀粉（商品名：シルベストＴＣＧ－１、徳力化研（株）製、平均粒径１．９μｍ、タップ密度３．１ｇ／ｃｍ^3）（Ａ－１）３．８４ｇと、合成例１で得られたカルボキシル基含有樹脂の溶液（Ｂ－１）１．１３ｇと、トリエチレングリコールジビニルエーテル（ＴＥＧＤＶＥ、日本カーバイド工業（株）製）０．２３ｇと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＭＡ、（株）クラレ製）０．４５ｇと、カスターワックス０．０３ｇ（予め、Ｂ－１溶液に８０℃に加熱下で溶解しておく）と、キレート剤としての亜鉛アセチルアセトナート一水和物（同仁化学研究所（株）製）０．０２ｇを合わせ、（株）シンキー製ペースト混練器ＡＲＶ－２００を用いて、１７秒間を２サイクル自転公転混合し、粘度３８０ｄＰａ・ｓｅｃの導電性ペーストを得た。組成を表－１に示す。また前記の組成物を用いて前記の試験方法、評価方法で評価した。塗布または印刷したペーストは、７０℃で１０分間予備乾燥した後、１５０℃で３０分間の条件で加熱処理を行った。結果を表－１に示す。
【００４４】
実施例２
実施例１において用いた銀粉に替えて、フレーク状銀粉（商品名：シルコートＡｇＣ－Ａ、福田金属箔粉鉱業（株）製、平均粒径３．５μｍ、タップ密度３．３ｇ／ｃｍ^3）（Ａ－２）を同量用いた以外は、実施例１と全く同じ操作を行った。前記の操作により粘度２３０ｄＰａ・ｓｅｃの導電性ペーストを得た。また、前記の組成物を用いて前記の試験方法、評価方法で評価した。加熱処理の条件も実施例１と全く同じにして行った。組成と結果を表－１に示す。
【００４５】
実施例３
実施例１において用いた樹脂溶液（Ｂ－１）に替えて、市販のポリエステル系カルボキシル基含有樹脂（商品名：ファインディックＭ８９６２、大日本インキ化学工業（株）製、酸価３５ｍｇＫＯＨ／ｇ）をＰＭＡに溶解し、３９％濃度としたもの（Ｂ′－２）を実施例１の（Ｂ－１）と同量用いた以外は、実施例１と全く同じ操作および評価を行った。この樹脂１分子中には平均で６個のカルボキシル基が存在することになる。組成と結果を表－１に示す。導電性ペーストの粘度は３４０ｄＰａ・ｓｅｃであった。
【００４６】
比較例１
実施例１において用いた樹脂溶液（Ｂ－１）に替えて、合成例２で得られた樹脂溶液（Ｂ′－１）を同量用いた以外は、実施例１と全く同じ操作を行った。前記の操作により粘度３５０ｄＰａ・ｓｅｃの導電性ペーストを得た。また、前記の組成物を用いて前記の試験方法、評価方法で評価した。加熱処理の条件も実施例１と全く同じにして行った。組成と結果を表－１に示す。
【００４７】
比較例２
実施例２において用いた樹脂溶液（Ｂ－１）に替えて、合成例２で得られた樹脂溶液（Ｂ′－２）を同量用いた以外は、実施例２と全く同じ操作を行った。前記の操作により粘度１８０ｄＰａ・ｓｅｃの導電性ペーストを得た。また、前記の組成物を用いて前記の試験

方法、評価方法で評価した。加熱処理の条件も実施例１と全く同じにして行った。組成と結果を表－１に示す。

【００４８】

比較例３

実施例３において用いた樹脂溶液（Ｂ－２）に替えて、市販のポリエステル系カルボキシル基含有樹脂（商品名：ＧＫ７８０、東洋紡（株）製、酸価５ｍｇＫＯＨ／ｇ）をＰＭＡに溶解し、３９％濃度としたもの（Ｂ′－２）を実施例１の（Ｂ－１）と同量用いた以外は、実施例３と全く同じ操作を行った。この樹脂１分子中には平均で０．５個のカルボキシル基が存在することになる。前記の操作により粘度３８０ｄＰａ・ｓｅｃの導電性ペーストを得た。また、前記の組成物を用いて前記の試験方法、評価方法で評価した。加熱処理の条件も実施例１と全く同じにして行った。組成と結果を表－１に示す。

【００４９】

【表１】

表－1　　配合量の単位はグラム

成分および結果		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
配合組成	A成分						
	A－1　(銀粉末 TCG－1)	3.84		3.84	3.84		
	A－2　(銀粉末 AgC－A)		3.84			3.84	
	B成分						
	B－1　(1分子中の平均カルボキシル基数32個)	1.13	1.13				
	B－2　(1分子中の平均カルボキシル基数6個)			1.13			
	B'成分						
	B'－1　(1分子中の平均カルボキシル基数0．7個)				1.13	1.13	
	B'－2　(1分子中の平均カルボキシル基数0．5個)						1.13
	C成分						
	TEGDVE	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
	溶媒						
	PMA	0.45	0.45	0.99	0.45	0.45	0.82
	その他の成分						
	カスターワックス　(チクソ剤)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	亜鉛アセチルアセトナート一水和物　(キレート剤)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
結果	ペースト粘度　(dPa･sec)	380	230	340	350	180	380
	導電性－体積抵抗率						
	初期性能　($\times 10^{-4}\Omega$cm)	0.82	2.4	3.1	1.8	3.0	5.6
	高温保持後　(125℃／500hrs)	○	◎	◎	△	△	○
	高温高湿保持後　(121℃／97%RH／24hrs)	◎	◎	◎	○	×	△
	密着性－基盤目剥離						
	初期性能	◎	◎	◎	○	◎	○
	高温保持後　(125℃／500hrs)	◎	◎	◎	△	○	△
	高温高湿保持後　(121℃／97%RH／24hrs)	◎	◎	◎	△	△	×
	密着性－接合強度						
	初期性能	◎	◎	◎	○	◎	△
	高温保持後　(125℃／500hrs)	◎	◎	◎	△	○	△
	高温高湿保持後　(121℃／97%RH／24hrs)	◎	◎	◎	△	△	△

【００５０】

実施例４

フレーク状銅粉（商品名：１３００ＹＰ、三井金属鉱業（株）製、平均粒径５．７μｍ、タップ密度３．９ｇ／ｃｍ^3）（Ａ－３）８．５１ｇと、合成例４で得られた樹脂溶液（Ｂ－２）１．５８ｇと、シクロヘキサンメタノールジビニルエーテル（ＣＨＤＶＥ、日本カーバイド工業（株）製）０．３３ｇと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＭＡ、（株）クラレ製）０．４７ｇと、酸性りん酸エステル触媒（モノ－２－エチルヘキシルホスフェート、ジ－２－エチルヘキシルホスフェート、トリス－２－エチルヘキシルホスフェートの混合物、商品名：ＡＰ－８、大八化学工業（株）製）０．００８ｇを合わせ、（株）シンキー製ペースト混練器ＡＲＶ－２００を用いて、１７秒間を２サイクル自転公転混合し、粘度２２０ｄＰａ・ｓｅｃの導電性ペーストを得た。組成を表

－２に示す。また前記の組成物を用いて前記の試験方法、評価方法で評価した。ただし、塗布または印刷したペーストは、７０℃で１０分間予備乾燥した後、１５０℃で３０分間の条件で加熱処理を行った。結果を表－２に示す。

【００５１】

比較例４

実施例４において用いた樹脂溶液（Ｂ－１）に替えて、合成例２で得られた樹脂溶液（Ｂ′－１）を同量用いた以外は、実施例３と全く同じ操作を行った。前記の操作により粘度２４０ｄＰａ・ｓｅｃの導電性ペーストを得た。組成を表－２に示す。また前記の組成物を用いて前記の試験方法、評価方法で評価した。加熱処理の条件も実施例１と全く同じにして行った。結果を表－２に示す。

【００５２】

比較例５

実施例４において、ＴＥＧＤＶＥ０．３３ｇとＰＭＡ０．４７ｇを用いているところを、ＴＥＧＤＶＥを全く用いずにＰＭＡ０．８０ｇ用いた以外は、実施例４と全く同じ操作を行った。前記の操作により粘度２００ｄＰａ・ｓｅｃの導電性ペーストを得た。組成を表－２に示す。また前記の組成物を用いて前記の試験方法、評価方法で評価した。加熱処理の条件も実施例３と全く同じにして行った。組成と結果を表－２に示す。

【００５３】

【表２】

表－2　　配合量の単位はグラム

成分および結果		実施例4	比較例4	比較例5
配合組成	A成分 A－3　（銅粉末　1300YP）	8.51	8.51	8.51
	B成分 B－2　（1分子中の平均カルボキシル基数6個）	1.58		1.58
	B'成分 B'－1　（1分子中の平均カルボキシル基数0．7個） B'－2　（1分子中の平均カルボキシル基数0．5個）		1.58	
	C成分 CHDVE	0.33	0.33	－
	溶媒 PMA	0.47	0.47	0.80
	その他の成分 酸性りん酸エステルAP－8（硬化触媒）	0.008	0.008	0.008
結果	ペースト粘度　（dPa･sec）	220	240	200
	導電性－体積抵抗率			
	初期性能　（$\times 10^{-4}\Omega$cm）	4.2	3.6	6.7
	高温保持後　（125℃／500hrs）	◎	△	○
	高温高湿保持後（121℃／97%RH／24hrs）	◎	△	△
	密着性－基盤目剥離			
	初期性能	◎	△	×
	高温保持後　（125℃／500hrs）	◎	△	×
	高温高湿保持後（121℃／97%RH／24hrs）	○	×	×
	密着性－接合強度			
	初期性能	◎	△	×
	高温保持後　（125℃／500hrs）	◎	△	×
	高温高湿保持後（121℃／97%RH／24hrs）	○	×	×

【００５４】

以上の結果より、本発明の実施例１～４では、優れた体積抵抗率でかつ、優れた密着性が、高温条件および高温高湿条件においても維持持続されていることが判る。また、本発明の範囲外である樹脂（Ｂ′）を用いている比較例１～４、硬化剤（Ｃ）が本発明の範囲外

である比較例５から明らかなように、本発明の要件を満たさない導電性ペーストの配合系では、この優れた性能が得られないことが分かる。

【００５５】

【発明の効果】

本発明の導電性ペーストは、金属粉末（Ａ）と、１分子中に少なくとも１個以上の－ＣＯＯＨ基を有する樹脂（ｂ１）、または潜在性－ＣＯＯＨ基発生化合物（ｂ２）のいずれかである樹脂（Ｂ）と、１分子中に少なくとも２個以上のビニル（チオ）エーテル結合を有する化合物である硬化剤（Ｃ）を含有するので、優れた導電性能、および接着（密着）強度特性とその持続性の２つの性能を両立しうる。したがって、その導電性ペーストを用いたプリント配線板は、優れた密着性を示すので、信頼性に優れ産業上有益である。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4E351 AA01 BB01 BB24 BB26 BB31 BB49 CC11 CC21 DD04 DD05
DD06 DD10 DD19 DD20 DD21 DD52 EE03 EE13 GG01
5E319 AA03 AA06 AB05 AC02 AC11 BB01 CC03 CC61 GG20
5E346 AA05 AA06 AA12 AA15 AA43 BB01 BB16 CC02 CC08 CC31
CC32 CC34 CC37 CC38 CC39 DD01 DD34 FF18 FF45 GG02
GG19 GG40 HH07 HH11
5G301 DA03 DA04 DA05 DA06 DA10 DA11 DA12 DA60