

(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
2020年8月20日(20.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/166137 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 63/00 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01) C08K 9/02 (2006.01)
C08K 3/01 (2018.01) H01B 1/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/041550

(22) 国際出願日: 2019年10月23日(23.10.2019)

(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 2019-023687 2019年2月13日(13.02.2019) JP

(71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目3番11号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 伊藤 つばさ (ITO Tsubasa); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 荒川 一雄 (ARAKAWA Kazuo); 〒2548601 神奈

川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 石川 和憲 (ISHIKAWA Kazunori); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITO HIDEAKI et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 導電性組成物

(57) Abstract: The present invention provides an electroconductive composition which gives electroconductive films having a low volume resistivity and excellent moisture resistance. The electroconductive composition of the present invention comprises electroconductive particles, epoxy resins, and a hardener, wherein the epoxy resins comprise liquid epoxy resins and a solid epoxy resin and have a proportion of the solid epoxy resin of 10-50 mass%, the liquid epoxy resins comprising liquid epoxy resin A, which has a content of water-soluble components of 75% or higher, and liquid epoxy resin B, which has a content of water-soluble components of less than 75%, and the proportion of the liquid epoxy resin A to the sum of the liquid epoxy resins A and B being 30-90 mass%. The total content of the liquid epoxy resins, the solid epoxy resin, and the hardener is 8.0 parts by mass or less per 100 parts by mass of the electroconductive particles. The total content of the liquid epoxy resins and the solid epoxy resin is 1.0 part by mass or more per 100 parts by mass of the electroconductive particles. The proportion of the hardener to the sum of the liquid epoxy resins and the solid epoxy resin is 0.5-10 mass%. The electroconductive composition contains substantially no thermoplastic resin.

(57) 要約: 本発明は、導電膜にしたときに、体積抵抗率が低く、且つ、耐湿性に優れる、導電性組成物を提供する。本発明は、導電粒子とエポキシ樹脂と硬化剤とを含有し、エポキシ樹脂が液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂とを含み、固体エポキシ樹脂の割合が10～50質量%であり、液状エポキシ樹脂が水溶率75%以上の液状エポキシ樹脂Aと水溶率75%未満の液状エポキシ樹脂Bとを含み、液状エポキシ樹脂A、Bの合計に対する液状エポキシ樹脂Aの割合が30～90質量%であり、液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂と硬化剤との合計の含有量が導電粒子100質量部に対して8.0質量部以下であり、液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂との合計の含有量が導電粒子100質量部に対して1.0質量部以上であり、液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂との合計に対する硬化剤の割合が0.5～10質量%であり、熱可塑性樹脂を実質的に含有しない、導電性組成物である。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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：導電性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、導電性組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、太陽電池などにおける電極を形成するために、銀粒子とエポキシ樹脂と硬化剤とを含有する導電性組成物を使用することが提案されている。

例えば、特許文献1の請求項1には、

「導電粒子と、

エポキシ当量が500g/eq未満であり、かつ、25℃で液状のエポキシ樹脂Aと、

エポキシ当量が400g/eq以上5000g/eq以下であり、かつ、25℃で固体のエポキシ樹脂Bと、

重量平均分子量が25,000～65,000である熱可塑性樹脂Cと、

硬化剤Dと、

溶剤と、を含有し、

前記エポキシ樹脂A、前記エポキシ樹脂B、前記熱可塑性樹脂C及び前記硬化剤Dの総量が、前記導電粒子100質量部に対して3質量部以上10質量部以下であり、

前記熱可塑性樹脂Cの含有量に対する、前記エポキシ樹脂A及び前記エポキシ樹脂Bの総量の質量比 $[(A+B)/C]$ が、50/50～95/5であり、

前記エポキシ樹脂B及び前記熱可塑性樹脂Cの総量に対する、前記エポキシ樹脂Aの含有量の質量比 $[A/(B+C)]$ が、15/85～85/15であり、

前記エポキシ樹脂Aと前記エポキシ樹脂Bとの総量に対する、前記硬化剤Dの含有量の質量比 $[D/(A+B)]$ が、2/98～10/90であり、

カルボン酸金属塩を実質的に含有しない、導電性組成物。」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2018／216739号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] このようななか、本発明者らが特許文献1の実施例に記載の導電性組成物を用いて導電膜を作製したところ、体積抵抗率は低いものの、湿熱環境下に放置後に接触抵抗率が増大する場合があることが明らかになった。すなわち、耐湿性が不十分となる場合があることが明らかになった。

[0005] そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、導電膜にしたときに、体積抵抗率が低く、且つ、耐湿性に優れる、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

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂を実質的に含有しない組成物とすることで上記課題が解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0007] (1) 導電粒子と、エポキシ樹脂と、硬化剤とを含有し、

上記エポキシ樹脂が25℃で液状である液状エポキシ樹脂と25℃で固体である固体エポキシ樹脂とを含み、上記固体エポキシ樹脂と上記液状エポキシ樹脂との合計に対する上記固体エポキシ樹脂の割合が10～50質量%であり、

上記液状エポキシ樹脂が水溶率75%以上の液状エポキシ樹脂Aと水溶率75%未満の液状エポキシ樹脂Bとを含み、上記液状エポキシ樹脂Aと上記

液状エポキシ樹脂Bとの合計に対する上記液状エポキシ樹脂Aの割合が30～90質量%であり、

上記液状エポキシ樹脂と上記固体エポキシ樹脂と上記硬化剤との合計の含有量が、上記導電粒子100質量部に対して、8.0質量部以下であり、

上記液状エポキシ樹脂と上記固体エポキシ樹脂との合計の含有量が、上記導電粒子100質量部に対して、1.0質量部以上であり、

上記液状エポキシ樹脂と上記固体エポキシ樹脂との合計に対する上記硬化剤の割合が0.5～10質量%であり、

熱可塑性樹脂を実質的に含有しない、導電性組成物。

(2) 上記導電粒子が、銀粉、銅粉、及び、表面の少なくとも一部が銀でコートされた銀コート導電粉からなる群より選択される少なくとも1種である、上記(1)に記載の導電性組成物。

(3) 上記硬化剤が、フッ化ホウ素類、イミダゾール類、アミン類、又は、アンモニウム、スルホニウム、若しくは、ホスホニウムを含むオニウム塩である、上記(1)又は(2)に記載の導電性組成物。

(4) 上記液状エポキシ樹脂Bの水溶率が、0%以上50%未満である、上記(1)～(3)のいずれかに記載の導電性組成物。

発明の効果

[0008] 以下に示すように、本発明によれば、導電膜にしたときに、体積抵抗率が低く、且つ、耐湿性に優れる、導電性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に、本発明の導電性組成物について説明する。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

また、本発明の導電性組成物が含有する各成分は、1種を単独でも用いても、2種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上を併用する場合、その成分について含有量とは、特段の断りが無い限り、合計の含有量を指す。

[0010] [導電性組成物]

本発明の導電性組成物（以下、「本発明の組成物」とも言う）は、
導電粒子と、エポキシ樹脂と、硬化剤とを含有し、

上記エポキシ樹脂が25℃で液状である液状エポキシ樹脂と25℃で固体である固体エポキシ樹脂とを含み、上記固体エポキシ樹脂と上記液状エポキシ樹脂との合計に対する上記固体エポキシ樹脂の割合が10～50質量%であり、

上記液状エポキシ樹脂が水溶率75%以上の液状エポキシ樹脂Aと水溶率75%未満の液状エポキシ樹脂Bとを含み、上記液状エポキシ樹脂Aと上記液状エポキシ樹脂Bとの合計に対する上記液状エポキシ樹脂Aの割合が30～90質量%であり、

上記液状エポキシ樹脂と上記固体エポキシ樹脂と上記硬化剤との合計の含有量が、上記導電粒子100質量部に対して、8.0質量部以下であり、

上記液状エポキシ樹脂と上記固体エポキシ樹脂との合計の含有量が、上記導電粒子100質量部に対して、1.0質量部以上であり、

上記液状エポキシ樹脂と上記固体エポキシ樹脂との合計に対する上記硬化剤の割合が0.5～10質量%であり、

熱可塑性樹脂を実質的に含有しない、導電性組成物である。

[0011] 本発明の組成物はこのような構成をとるため、上述した効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、熱可塑性樹脂を実質的に含有しないため、湿熱環境化に放置したときに吸湿せず導電膜が変形し難いためと推測される。

[0012] [導電粒子]

本発明の組成物に含有される導電粒子は、導電性を有する粒状の物質であれば特に限定されない。

導電粒子としては、例えば、電気抵抗率が $20 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属材料が挙げられる。

上記金属材料としては、具体的には、例えば、金（Au）、銀（Ag）、

銅（Cu）、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、及び、ニッケル（Ni）等が挙げられる。金属材料は、導電膜にしたときにより低い体積抵抗率、より低い接触抵抗率、及び、より優れた耐湿熱性を示す理由から、銀であることが好ましい。以下、「より低い体積抵抗率、より低い接触抵抗率、及び、より優れた耐湿熱性を示す」ことを「本発明の効果がより優れる」とも言う。

[0013] 上記導電粒子は、本発明の効果がより優れる理由から、銀粉、銅粉、及び、表面の少なくとも一部が銀でコートされた銀コート導電粉からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

上記銀コート導電粉を構成するコアとしては、例えば、上記金属材料の粒子が挙げられる。

[0014] 導電粒子の平均粒子径は、本発明の効果がより優れる理由から、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ がより好ましい。

ここで、本発明において、導電粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて体積基準の粒度分布を測定して求められる、累積50%における粒子径（50%体積累積径。「平均粒子径（D50）」ともいう。）のことをいう。このようなレーザー回折式粒度分布測定装置としては、例えば、堀場製作所製のLA-500（商品名）に準ずる装置が挙げられる。

[0015] 導電粒子は、本発明の効果がより優れる理由から、フレーク状粒子及び球状粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

本発明において、球状とは、長径／短径の比率が2以下の粒子の形状をいう。また、フレーク状とは、長径／短径の比率が2超の形状をいう。ここで、導電粒子を構成する粒子の長径および短径は、走査型電子顕微鏡（SEM）から得られる画像に基づいて求めることができる。また、「長径」とは、SEMにより得られた粒子画像内において、粒子の略重心を通過する線分のうち最も距離の長いものを指す。「短径」とは、SEMにより得られた粒子画像内において、粒子の略重心を通過する線分のうち最も距離の短いものを指す。

す。

[0016] フレーク状粒子は単結晶及び多結晶の何れであってもよい。

フレーク状粒子の比表面積は、本発明の効果がより優れる理由から、 $0.2 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $0.2 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合、高粘度化しやすく印刷性の低下が発生する場合がある。適正印刷が可能な粘度域の組成物を得るには溶剤をより多く配合する必要がある、固形分が低下することから印刷・硬化後の配線のアスペクト比が小さくなる問題が発生する場合がある。 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ より少ない場合、低粘度化しやすく線幅の広がりなど印刷性の低下が発生する場合がある。適正印刷が可能な粘度域の組成物を得るには溶剤をより少なく配合する必要がある、製造時の粘度コントロールが困難となる一方、スクリーン印刷等の配線工程で溶剤乾燥による粘度変化が起こりやすい等の問題が発生する場合がある。

本発明において、導電粒子の比表面積は、 -196°C における窒素の吸着等温線からBET式に基づいて求めた値をいう。

フレーク状粒子の平均粒子径は、本発明の効果がより優れる理由から、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。 $10 \mu\text{m}$ より大きい場合、スクリーン印刷等の配線工程でメッシュ詰まりを起こしやすく、特に細線パターンニング時に断線を起こしやすいという問題が発生する場合がある。 $1 \mu\text{m}$ より小さい場合、導電粒子同士の接点が増え、接触抵抗が大きくなり得られた配線の抵抗が大きくなる場合がある。さらに、得られた組成物のチクソ性が低くなることに起因し、スクリーン印刷等の配線工程で高アスペクト比の配線化が困難となる問題が発生する場合がある。

[0017] 球状粒子の比表面積は、本発明の効果がより優れる理由から、 $0.5 \sim 1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $0.5 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。 $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ より多い場合、高粘度化しやすく印刷性の低下が発生する場合がある。適正印刷が可能な粘度域の組成物を得るには溶剤をより多く配合する必要がある、固形分が低下することから印刷・硬化後の配線のアスペクト比が小さ

くなる問題が発生する場合がある。0.5 m²/g より少ない場合、低粘度化しやすく線幅の広がりなど印刷性の低下が発生する場合がある。適正印刷が可能な粘度域の組成物を得るには溶剤をより少なく配合する必要があり、製造時の粘度コントロールが困難となる一方、スクリーン印刷等の配線工程で溶剤乾燥による粘度変化が起こりやすい等の問題が発生する場合がある。

球状粒子の平均粒子径は、本発明の効果がより優れる理由から、印刷性及び導電性により優れるという観点から、0.5～3 μm が好ましく、0.8～2 μm がより好ましい。3 μm より大きい場合、粒子間の隙間が多くなり、組成物内の導電粒子密度が低下することで、得られた配線の抵抗が大きくなる場合がある。0.5 μm より小さい場合、導電粒子同士の接点が増え、接触抵抗が大きくなり得られた配線の抵抗が大きくなる場合がある。

[0018] 本発明において、導電粒子として複数の種類の導電粒子を使用する場合、導電粒子の平均比表面積は、本発明の効果がより優れる理由から、0.5～0.8 m²/g が好ましく、0.5～0.7 m²/g がより好ましい。

本発明において、導電粒子の平均比表面積は、各導電粒子の比表面積とその含有量との積の総和を、各導電粒子の含有量の総和で除することによって得ることができる。

[0019] 導電粒子として上記フレーク状粒子及び上記球状粒子を含有する場合、上記フレーク状粒子に対する上記球状粒子の質量比（球状粒子／フレーク状粒子）は、本発明の効果がより優れる理由から、75/25～25/75 が好ましく、70/30～30/70 がより好ましい。

[0020] 導電粒子の製造方法は特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

球状の導電粒子（例えば上記球状粒子）の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、湿式還元法、電解法やアトマイズ法等により製造したものを好適に用いることができる。

フレーク状の導電粒子（例えば上記フレーク状粒子）製造方法は特に限定されるものではなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば、上述

した方法で製造された球状の導電粒子を元粉として、当該元粉にボールミル、ビーズミル、振動ミル、攪拌式粉砕機などにより機械的処理を施し、元粉を物理的な力でフレーク化する方法により製造したものを好適に用いることができる。

[0021] <含有量>

本発明の組成物中の導電粒子の含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、50～99質量%であることが好ましく、70～97質量%であることがより好ましく、90～95質量%であることがさらに好ましい。

[0022] [エポキシ樹脂]

上述のとおり、本発明の組成物は、エポキシ樹脂を含有する。

本明細書においてエポキシ樹脂とは、エポキシ基を有する化合物を意味する。エポキシ樹脂は、本発明の効果がより優れる理由から、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であることが好ましい。

[0023] 上記エポキシ樹脂のエポキシ当量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、90～3500 eq/gであることが好ましい。

[0024] 上記エポキシ樹脂の具体的としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAF型、ビフェニル型等のビスフェニル基を有するエポキシ化合物や、ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型のエポキシ化合物や、ナフタレン環を有するエポキシ化合物や、フルオレン基を有するエポキシ化合物等の二官能型のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；

フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型等の多官能型のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；

ダイマー酸等の合成脂肪酸のグリシジルエステル系エポキシ樹脂；

N, N, N', N' -テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (TGDDM)、テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン (TGDDS)、

テトラグリシジル-*m*-キシリレンジアミン (TGMXDA)、トリグリシジル-*p*-アミノフェノール、トリグリシジル-*m*-アミノフェノール、N,N-ジグリシジルアニリン、テトラグリシジル1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン (TG1,3-BAC)、トリグリシジルのイソシアヌレート (TGIC) 等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂；

トリシクロ〔5,2,1,0^{2,6}〕デカン環を有するエポキシ化合物、具体的には、例えば、ジシクロペンタジエンとメタクレゾール等のクレゾール類またはフェノール類を重合させた後、エピクロルヒドリンを反応させる公知の製造方法によって得ることができるエポキシ化合物；

ポリ(オキシアルキレン)ポリオール、グリシジルエーテル、及び、アルキレンポリオール、グリシジルエーテルのような多価アルコールグリシジル型エポキシ樹脂；

キレート変性エポキシ樹脂；

ベンゼンジオール(ジヒドロキシベンゼン)骨格を有するエポキシ樹脂及びその水素添加物；

フタル酸骨格を有するエポキシ樹脂及びその水素添加物；

ベンゼンジメタノール骨格を有するエポキシ樹脂；

シクロヘキサンジメタノール骨格を有するエポキシ樹脂；

ジシクロペンタジエンジメタノール骨格を有するエポキシ樹脂；

脂環型エポキシ樹脂；東レチオコール社製のフレップ10に代表されるエポキシ樹脂主鎖に硫黄原子を有するエポキシ樹脂；ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂；ポリブタジエン、液状ポリアクリロニトリル-ブタジエンゴムまたはアクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)を含有するゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0025] 本発明に含有されるエポキシ樹脂は、25℃で液状である液状エポキシ樹脂と25℃で固体である固体エポキシ樹脂とを含む。本発明の含有されるエポキシ樹脂は、25℃で液状である液状エポキシ樹脂と25℃で固体である固体エポキシ樹脂とからなるのが好ましい。

[0026] <液状エポキシ樹脂>

上述のとおり、本発明の組成物に含有されるエポキシ樹脂は、25℃で液状である液状エポキシ樹脂（以下、単に「液状エポキシ樹脂」とも言う）を含む。

[0027] 上記液状エポキシ樹脂のエポキシ当量は、本発明の効果がより優れる理由から、500g/eq未満であることが好ましく、100～300g/eqであることがより好ましい。

[0028] 上記液状エポキシ樹脂の粘度は、本発明の効果がより優れる理由から、15～60,000mPa・sが好ましく、50～15,000mPa・sがより好ましい。

なお、本明細書において、エポキシ樹脂の粘度は、25℃の条件下において、JIS Z 8803に準じて測定されたものである。

[0029] 上記液状エポキシ樹脂は、水溶率75%以上の液状エポキシ樹脂Aと水溶率75%未満の液状エポキシ樹脂Bとを含む。液状エポキシ樹脂は、液状エポキシ樹脂Aと液状エポキシ樹脂Bとからなるのが好ましい。

ここで水溶率とは、室温（23℃）にて水90質量部に対してエポキシ樹脂10質量部を溶解したときの溶解率を意味する。

水溶率（%）＝〔使用されたエポキシ樹脂10質量部のうち、水90質量部に溶解したエポキシ樹脂の量（質量部）／エポキシ樹脂10質量部〕×100

[0030] （液状エポキシ樹脂A）

上記液状エポキシ樹脂Aは、水溶率75%以上の液状エポキシ樹脂である。

上記液状エポキシ樹脂Aは、本発明の効果がより優れる理由から、鎖状構造を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。上記鎖状構造としては、例えば、ポリ（オキシアルキレン）基、オキシアルキレン基が挙げられる。

上記液状エポキシ樹脂Aにおいて、エポキシ基と鎖状構造とは、直接又は有機基を介して結合することができる。上記有機基は特に制限されない。

上記鎖状構造を有するエポキシ樹脂としては、例えば、ポリ（オキシアルキレン）ポリオール、及び、アルキレンポリオールのポリグリシジルエーテルのような多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0031] 上記多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂を構成し得る、ポリ（オキシアルキレン）ポリオール、又は、アルキレンポリオールは特に制限されない。

上記ポリ（オキシアルキレン）ポリオール、又は、アルキレンポリオールが有するアルキレン基は直鎖状、及び、分岐状の何れであってもよい。上記アルキレン基の炭素数は例えば、2～15個とすることができる。

上記アルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基が挙げられる。

[0032] 上記ポリ（オキシアルキレン）ポリオールが有する繰り返し単位（オキシアルキレン基）の繰り返し単位数は、本発明の効果がより優れる理由から、2～15が好ましく、3～10がより好ましい。

[0033] 上記アルキレンポリオールのポリグリシジルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、及び、プロピレングリコールジグリシジルエーテルが挙げられる。

上記アルキレンポリオールのポリグリシジルエーテルの市販品としては、例えば、商品名EX-810（ナガセケムテック社製）が挙げられる。

上記ポリ（オキシアルキレン）ポリオールのポリグリシジルエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、及び、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルが挙げられる。

上記ポリ（オキシアルキレン）ポリオールのポリグリシジルエーテルの市販品としては、例えば、商品名EX-830、EX-841、EX-920、EX-931（ナガセケムテック社製）等が挙げられる。

[0034] 本発明において、上記液状エポキシ樹脂Aの水溶率は75%以上である。

上記液状エポキシ樹脂Aの水溶率は、本発明の効果がより優れる理由から

、80～100%であることが好ましく、90～100%がより好ましい。

[0035] (液状エポキシ樹脂B)

上記液状エポキシ樹脂Bは、水溶率75%未満の液状エポキシ樹脂である。

上記液状エポキシ樹脂Bは、水溶率75%未満の液状エポキシ樹脂であれば特に制限されない。

上記液状エポキシ樹脂Bとしては、例えば、エポキシ基と、鎖状構造又は環状構造（エポキシ基を除く。以下同様）とを有する化合物が挙げられる。

上記液状エポキシ樹脂Bにおいて、エポキシ基と鎖状構造又は環状構造とは、直接又は有機基を介して結合することができる。上記有機基は特に制限されない。

上記液状エポキシ樹脂Bはエポキシ基以外の置換基を更に有してもよい。上記置換基は特に制限されない。

[0036] 上記液状エポキシ樹脂Bがエポキシ基と鎖状構造とを有する化合物である場合、上記鎖状構造自体は直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素であれば特に制限されない。

エポキシ基と鎖状構造とを有する化合物としては、ソルビトールポリグリシジルエーテルが挙げられる。

[0037] 上記液状エポキシ樹脂Bは、本発明の効果がより優れる理由から、環状構造を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。上記環状構造としては、例えば、シクロヘキサン骨格のような環状の脂肪族炭化水素基；ベンゼン環のような芳香族炭化水素基及びその水素添加物が挙げられる。

上記環状構造を有するエポキシ樹脂は、オキシラン環の他に更にウレタン結合を有してもよい。

[0038] 上記環状構造を有するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールE型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、及び、ビスフェノールAF型のようなビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂及びその水素添加物

；上記エポキシ樹脂によるウレタン変性物（ウレタン変性エポキシ樹脂）及びその水素添加物；１分子中に１つの環状構造を有するエポキシ樹脂及びその水素添加物が挙げられる。

なお、上記ウレタン変性エポキシ樹脂は、１分子中に複数の環状構造を有する。

[0039] 上記の１分子中に１つの環状構造を有するエポキシ樹脂及びその水素添加物は、エポキシ基と１つの環状構造を有する化合物である。

上記エポキシ樹脂及びその水素添加物が１分子中に１つ有する環状構造は特に制限されない。例えば、ベンゼン環、シクロヘキサン環が挙げられる。より具体的には例えば、ベンゼンジオール骨格、フタル酸骨格、ベンゼンジメタノール骨格、シクロヘキサンジメタノール骨格、アニリン骨格、トルイジン骨格が挙げられる。

[0040] 上記の１分子中に１つの環状構造を有するエポキシ樹脂及びその水素添加物としては、例えば、ベンゼンジオール骨格を有するエポキシ樹脂及びその水素添加物；フタル酸骨格を有するエポキシ樹脂及びその水素添加物；ベンゼンジメタノール骨格を有するエポキシ樹脂；シクロヘキサンジメタノール骨格を有するエポキシ樹脂；アニリン骨格を有するエポキシ樹脂；トルイジン骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0041] なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、ウレタン変性エポキシ樹脂、１分子中に１つの環状構造を有するエポキシ樹脂が好ましく、ウレタン変性エポキシ樹脂、ベンゼンジオール骨格を有するエポキシ樹脂、フタル酸骨格を有するエポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノール骨格を有するエポキシ樹脂がより好ましく、ウレタン変性エポキシ樹脂、レゾルシン骨格を有するレゾルシノールジグリシジルエーテルがさらに好ましい。

[0042] 本発明において、上記液状エポキシ樹脂Ｂの水溶率は７５％未満である。

上記液状エポキシ樹脂Ｂの水溶率は、本発明の効果がより優れる理由から、０％以上５０％未満であることが好ましく、０％以上４５％未満がより好ましく、０％以上２０％未満が更に好ましい。

[0043] <固体エポキシ樹脂>

上述のとおり、本発明の組成物に含有されるエポキシ樹脂は、25℃で固体である固体エポキシ樹脂（以下、単に「固体エポキシ樹脂」とも言う）を含む。

[0044] 上記固体エポキシ樹脂のエポキシ当量は、本発明の効果がより優れる理由から、400g/eq以上5000g/eq以下であることが好ましく、1500～3500g/eqであることがより好ましい。

[0045] 上記固体エポキシ樹脂の軟化点は、本発明の効果がより優れる理由から、50～150℃であることが好ましく、100～150℃であることがより好ましい。

本発明において、エポキシ樹脂の軟化点は、JIS K-7234に準じて測定されたものである。

[0046] 上記固体エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールE型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、及び、ビスフェノールAF型のようなビスフェノール骨格のエポキシ樹脂が挙げられる。

なかでも、固体エポキシ樹脂は、本発明の効果がより優れる理由から、ビスフェノールA型及びビスフェノールF型からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0047] <含有量>

本発明の組成物において、エポキシ樹脂の含有量は、上述した導電粒子100質量部に対して、0.1～20質量部であることが好ましく、1～5質量部であることがより好ましく、2～4質量部であることがさらに好ましい。

[0048] [硬化剤]

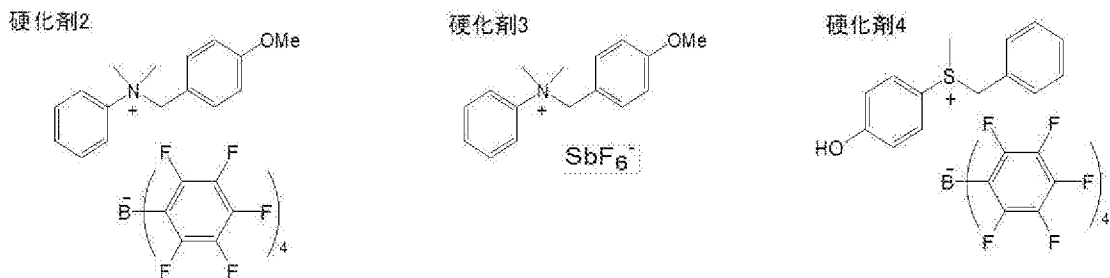
本発明の組成物に含有される硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として使用できるものであれば特に制限されない。

上記硬化剤は、本発明の効果がより優れる理由から、フッ化ホウ素類、イ

ミダゾール類、アミン類、又は、アンモニウム、スルホニウム、若しくは、ホスホニウムを含むオニウム塩であることが好ましく、フッ化ホウ素類、イミダゾール類、又は、オニウム塩であることがより好ましい。

[0049] 具体的な硬化剤としては、例えば、三フッ化ホウ素モノエチルアミン、下記硬化剤2～4、2-エチル4-メチルイミダゾールが挙げられる。

[化1]



なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、上記硬化剤2～4が好ましく、硬化剤2～3がより好ましく、硬化剤2が更に好ましい。

[0050] 本発明の組成物において、硬化剤の含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、上述した導電粒子100質量部に対して、0.001～1質量部であることが好ましく、0.01～0.1質量部であることがより好ましい。

本発明の組成物において、硬化剤の含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、上述したエポキシ樹脂の含有量に対して、0.5～10質量%であることが好ましい。

[0051] [各成分の含有量]

本発明の組成物において、上述した各成分の含有量は以下のとおりである。

[0052] <固体／（固体＋液状）>

本発明の組成物において、上述した固体エポキシ樹脂と上述した液状エポキシ樹脂との合計に対する上述した固体エポキシ樹脂の割合は10～50質量%である。以下、「固体エポキシ樹脂と液状エポキシ樹脂との合計に対する固体エポキシ樹脂の割合」を「固体／（固体＋液状）」とも言う。

固体／（固体＋液状）は、本発明の効果がより優れる理由から、１５～３０質量％であることが好ましい。

[0053] ＜ $A / (A + B)$ ＞

本発明の組成物において、上述した液状エポキシ樹脂Ａと上述した液状エポキシ樹脂Ｂとの合計に対する上述した液状エポキシ樹脂Ａの割合は３０～９０質量％である。以下、「液状エポキシ樹脂Ａと液状エポキシ樹脂Ｂとの合計に対する液状エポキシ樹脂Ａの割合」を「 $A / (A + B)$ 」とも言う。

$A / (A + B)$ は、本発明の効果がより優れる理由から、３５～７０質量％であることが好ましく、４０～６０質量％であることがより好ましい。

[0054] ＜液状＋固体＋硬化剤＞

本発明の組成物において、上述した液状エポキシ樹脂と上述した固体エポキシ樹脂と上述した硬化剤との合計の含有量は、上述した導電粒子１００質量部に対して、８．０質量部以下である。以下、「導電粒子１００質量部に対する、液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂と硬化剤との合計の含有量」を「液状＋固体＋硬化剤」とも言う。

液状＋固体＋硬化剤は、本発明の効果がより優れる理由から、３．０～７．０質量部であることが好ましい。

[0055] ＜液状＋固体＞

本発明の組成物において、上述した液状エポキシ樹脂と上述した固体エポキシ樹脂との合計の含有量は、上述した導電粒子１００質量部に対して、１．０質量部以上である。以下、「導電粒子１００質量部に対する、液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂との合計の含有量」を「液状＋固体」とも言う。

液状＋固体は、本発明の効果がより優れる理由から、２．０～６．０質量部であることが好ましい。

[0056] ＜硬化剤／（液状＋固体）＞

本発明の組成物において、上述した液状エポキシ樹脂と上述した固体エポキシ樹脂との合計に対する上述した硬化剤の割合は、０．５～１０質量％で

ある。以下、「液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂との合計に対する硬化剤の割合」を「硬化剤／（液状＋固体）」とも言う。

硬化剤／（液状＋固体）は、本発明の効果がより優れる理由から、1.0～8.0質量%であることが好ましく、3.0～7.0質量%であることがより好ましい。

[0057]〔熱可塑性樹脂〕

上述のとおり、本発明の組成物は、熱可塑性樹脂を実質的に含有しない。

ここで、合成樹脂は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に大別され、熱可塑性樹脂は、加熱により成形できる程度の熱可塑性が得られる合成樹脂を言い、フェノキシ樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート等がこれに含まれ、熱硬化性樹脂は、加熱すると不溶不融の状態に硬化する合成樹脂を言い、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂等がこれに含まれる。

なお、「熱可塑性樹脂を実質的に含有しない」とは、本発明の組成物中の熱可塑性樹脂の含有量が、0～0.10質量%（好ましくは、0～0.01質量%）であることを意味する。

[0058]〔任意成分〕

本発明の組成物は上述した成分以外の成分を含有していてもよい。

[0059]＜溶剤＞

本発明の組成物は、本発明の効果がより優れる理由から、溶剤を含有するのが好ましい。

上記溶剤としては、例えば、例えば、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、イソホロン、 α -テルピネオール等が挙げられる。

溶剤として市販品を使用することができる。

[0060] 本発明の組成物中の溶剤の含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、0.1～50質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。

[0061] <添加剤>

本発明の組成物は、必要に応じて、特定硬化剤（エポキシ樹脂の硬化剤）以外の硬化剤、還元剤、脂肪酸金属塩等の添加剤をさらに含有していてもよい。

上記還元剤としては、具体的には、例えば、エチレングリコール類等が挙げられる。

上記脂肪酸金属塩は、有機カルボン酸の金属塩であれば特に限定されず、例えば、銀、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、スズおよび鉛からなる群から選択される少なくとも１種以上の金属のカルボン酸金属塩を用いるのが好ましい。これらのうち、銀のカルボン酸金属塩（以下、「カルボン酸銀塩」ともいう。）を用いるのが好ましい。

ここで、上記カルボン酸銀塩は、有機カルボン酸（脂肪酸）の銀塩であれば特に限定されず、例えば、特開２００８－１９８５９５号公報の〔００６３〕～〔００６８〕段落に記載された脂肪酸金属塩（特に３級脂肪酸銀塩）、特許第４４８２９３０号公報の〔００３０〕段落に記載された脂肪酸銀塩、特開２０１０－９２６８４号公報の〔００２９〕～〔００４５〕段落に記載された水酸基を１個以上有する脂肪酸銀塩、同公報の〔００４６〕～〔００５６〕段落に記載された２級脂肪酸銀塩、特開２０１１－３５０６２号公報の〔００２２〕～〔００２６〕に記載されたカルボン酸銀等を用いることができる。

[0062] [導電性組成物の製造方法]

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、上述した各成分を、例えば、ロール、ニーダー、押出し機、万能かくはん機等により混合する方法が挙げられる。

[0063] [導電膜]

本発明の導電膜は、本発明の組成物を用いて形成されたる導電膜である。

本発明の導電膜を形成する方法としては、例えば、本発明の組成物を基材に付与し、１８０～２３０℃の条件下で加熱して、上記組成物を硬化させる

方法が挙げられる。

基材は特に制限されない。例えば、シリコン基板、ガラス、金属、樹脂基板、フィルム等が挙げられる。上記基材に例えばITO膜（インジウムスズ酸化物膜）等のTCO膜（透明酸化物導電膜）処理がなされていてもよい。

本発明の導電膜は、例えば、太陽電池セルの電極（集電極）、タッチパネルの電極、LEDのダイボンドとして使用することができる。

本発明の導電膜を有する太陽電池セルを用いて太陽電池モジュールを製造することができる。

実施例

[0064] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0065] 〔導電性組成物の調製〕

下記表1の各成分を同表に示す割合（質量部）で混合することで、各導電性組成物を調製した。

[0066] 〔評価〕

得られた各導電性組成物について以下の評価を行った。

[0067] <体積抵抗率>

得られた導電性組成物を、ガラス基板上に、スクリーン印刷で塗布して、 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ のベタ塗りであるテストパターンを形成した。その後、オープンにて 200°C で30分間乾燥及び硬化し、導電膜を作製した。作製した各導電膜について、抵抗率計（ロレスターGP、三菱化学社製）を用いた4端子4探針法により体積抵抗率を評価した。結果を表1に示す。実用上、体積抵抗率は、 $9.0\text{ }\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 未満であることが好ましい。

[0068] <接触抵抗率>

ソーダライムガラス基板上に、透明導電膜としてITO膜を製膜して評価用のガラス基板を作製した。得られた導電性組成物を上記評価用のガラス基板上にスクリーン印刷で塗布して、幅 $300\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ 2.5 cm のテストパターンを形成した。その後、オープンにて 200°C 30分間乾燥し、細線

形状の導電膜（細線電極）を作製した。電極間の距離は2 mmとした。そして、細線電極間の抵抗値をデジタルマルチメーター（H I O K I 製：3 5 4 1 R E S I S T A N C E H i T E S T E R）を用いて測定した。そして、接触抵抗率を求めた。結果を表1に示す（湿熱試験前）。

また、得られた細線電極を80℃相対湿度95%のオーブン中で24時間保持し、同様に接触抵抗率を求めた。結果を表1に示す（湿熱試験後）。

また、湿熱試験前の接触抵抗率に対する湿熱試験後の接触抵抗率（湿熱試験後の接触抵抗率／湿熱試験前の接触抵抗率）を表1に示す（試験後／試験前）。実用上、耐湿性の観点から、「湿熱試験後の接触抵抗率／湿熱試験前の接触抵抗率」は7.0以下であることが好ましい。

[0069]

[表1]

表1		水浴槽	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
導電粒子	導電粒子1		100																			
	導電粒子2						50	50														
	固体1	0.6	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3					0.3	0.6	0.6	0.6	0.3	0.3	0.3	0.5	3	0.6	0.6
	固体2			0.3	0.3	0.3			0.3		1	0.3				0.3	0.3	0.5				0.3
	固体3							0.6	0.3	0.4												
エポキシ樹脂	液状A1	100%	1.25	1.25	1	1	1			0.5	3		1		2.5	2.5	0.25	4	0.5	2		1
	液状A2	100%						1				1		2.5								
	液状A3	75%							1													
	液状B1	0%	1.25	1.25	1.5	1.5	1.5				3		1	2.5		0.25	2.5	4	0.5	2		
	液状B2	0%						1.25	1.25	0.5			0.85									2.4
	液状B3	0%																				4
	液状B4	42%										1.25										
硬化剤	硬化剤1	0.18					0.18	0.18	0.18	0.10	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	硬化剤2		0.05																			
	硬化剤3			0.05																		
	硬化剤4				0.05																	
	硬化剤5						0.18															
熱可塑性樹脂																						
滑剤	滑剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3.5	2.5	3	3	3	1.5	6	3	3
	固体/(固体+液状)	19%	19%	19%	19%	19%	19%	21%	21%	29%	14%	21%	17%	19%	19%	18%	18%	11%	75%	13%	13%	15%
液状+固体+硬化剤	A/(A+B)	50%	50%	40%	40%	40%	40%	44%	44%	50%	50%	44%	35%	0%	100%	91%	9%	50%	50%	50%	0%	29%
	液状+固体+硬化剤	3.3	3.2	3.2	3.2	3.3	3.3	3.0	3.0	3.0	1.5	7.2	3.0	3.6	3.3	3.3	3.5	9.2	4.2	4.8	4.8	4.2
	液状+固体	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	2.9	2.9	2.9	1.4	7.0	2.9	3.5	3.1	3.4	3.4	9.0	4.0	4.6	4.6	4.0
硬化剤/(液状+固体)	硬化剤/(液状+固体)	58%	16%	1.6%	1.6%	1.6%	58%	63%	63%	7.1%	2.6%	63%	52%	58%	58%	54%	54%	2.0%	4.5%	39%	39%	4.5%
	体積抵抗率[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	8.5	6.5	6.9	7.5	8.5	8.5	8.0	7.5	8.0	8.0	7.5	8.7	10.5	8.0	8.5	9.5	11.0	9.2	8.5	9.5	9.1
接合抵抗率	湿熱試験前 [$\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$]	3.5	1.3	1.7	2.5	3.5	3.5	3.3	2.6	2.5	3.8	2.3	2.3	2.5	2.5	3.0	3.5	4.5	3.5	3.2	3.8	2.8
	湿熱試験後 [$\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$]	18.5	4.5	6.8	13.5	15.5	15.5	15.5	13.4	13.8	19.0	12.5	7.5	10.2	22.5	25.5	13.5	12.5	18.5	23.5	23.5	10.1
	起剥離/屈折前	5.29	3.46	4.00	5.40	4.43	4.43	4.70	5.15	5.52	5.00	5.43	3.26	4.08	9.00	8.50	3.86	2.78	5.29	7.34	6.18	3.61

[0070] 表 1 中の各成分の詳細を下記表 2 に示す。

ここで、固体 1 ～ 3 は上述した固体エポキシ樹脂に該当し、液状 A 1 ～ A 3 は上述した液状エポキシ樹脂 A に該当し、液状 B 1 ～ B 4 は上述した液状エポキシ樹脂 B に該当する。

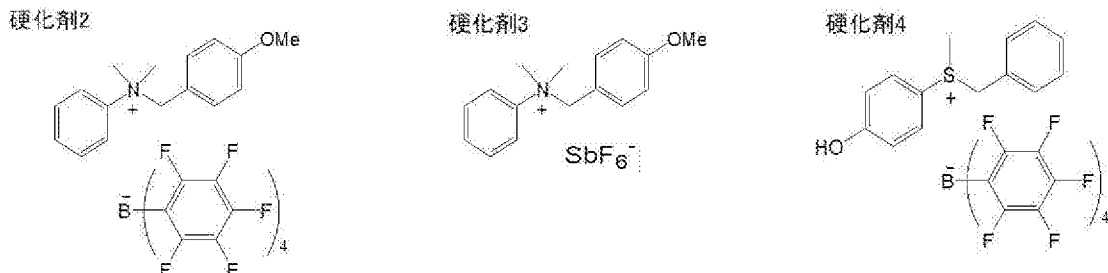
[0071]

[表2]

表2				
導電粒子	導電粒子1 導電粒子2	比表面積 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ であるフレーク状銀粒子		
		比表面積 $0.61\text{m}^2/\text{g}$ であるフレーク状銀粒子		
エポキシ樹脂	固体1	JER1009	エポキシ当量: 2400-3300g/eq	三菱化学ビスフェノールAタイプ 固体 軟化点 144°C
	固体2	YD-012	エポキシ当量: 600-710g/eq	新日鉄住金 ビスフェノールAタイプ 固体 軟化点 80°C
	固体3	YDF-2004	エポキシ当量: 850-1050g/eq	新日鉄住金 ビスフェノールFタイプ 固体 軟化点 96°C
	液状A1	EX-810	エポキシ当量: 113g/eq	ナガセケムテックス 脂肪族エポキシ樹脂(多価アルコール系グリシジル型) 液状 粘度 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 水溶性 100%
	液状A2	EX-821	エポキシ当量: 185g/eq	ナガセケムテックス 脂肪族エポキシ樹脂(多価アルコール系グリシジル型) 液状 粘度 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 水溶性 100%
	液状A3	EX-911	エポキシ当量: 165g/eq	ナガセケムテックス 脂肪族エポキシ樹脂(多価アルコール系グリシジル型) 液状 粘度 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 水溶性 75%
	液状B1	EX-721	エポキシ当量: 154g/eq	ナガセケムテックス 芳香族エポキシ樹脂 液状 粘度 $980\text{mPa}\cdot\text{s}$ 水溶性 不溶(水溶性 0%)
	液状B2	EX-146	エポキシ当量: 225g/eq	ナガセケムテックス 芳香族エポキシ樹脂 液状 粘度 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 水溶性 不溶(水溶性 0%)
	液状B3	EX-252	エポキシ当量: 213g/eq	ナガセケムテックス 水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂 液状 粘度 $2200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 水溶性 不溶(水溶性 0%)
	液状B4	EX-612	エポキシ当量: 166g/eq	ナガセケムテックス ソルビトールポリグリシジルエーテル 液状 粘度 $11,900\text{mPa}\cdot\text{s}$ 水溶性 42%
	硬化剤1	三フッ化ホウ素モノエチルアミン		
	硬化剤2	下記構造		
硬化剤	硬化剤3	下記構造		
	硬化剤4	下記構造		
	硬化剤5	2-エチル4-メチルイミダゾール		
熱可塑性樹脂	PKHB	GABRIEL PERFORMANCE PRODUCTS社製、ビスフェノールAのフェノキシ樹脂、Mw32000、Tg 84°C 、末端は封鎖されている		
溶剤	ブチルカルビトールアセテート	日本香料薬品		

[0072] 表2中、硬化剤2～4の構造は以下のとおりである。ここで、Meはメチル基を表す。

[0073] [化2]



[0074] 表1中、「固体／（固体＋液状）」は上述した「固体／（固体＋液状）」を表し、「A／（A＋B）」は上述した「A／（A＋B）」を表し、「液状＋固体＋硬化剤」は上述した「液状＋固体＋硬化剤」を表し、「液状＋固体」は上述した「液状＋固体」を表し、「硬化剤／（液状＋固体）」は上述した「硬化剤／（液状＋固体）」を表す。

[0075] 表1から分かるように、導電粒子とエポキシ樹脂と硬化剤とを含有し、上記エポキシ樹脂が液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂とを含み、各成分の含有量が特定の範囲内であり、熱可塑性樹脂を実質的に含有しない実施例1～11は、体積抵抗率が低く、且つ、耐湿性に優れていた。

実施例1～11の対比から、エポキシ樹脂の含有量が導電粒子100質量部に対して2質量部以上である実施例1～7、9及び11は、耐湿性により優れていた。

また、実施例1～11の対比から、エポキシ樹脂の含有量が導電粒子100質量部に対して5質量部以下である実施例1～8、10及び11は、接触抵抗率がより低かった。

[0076] 一方、液状エポキシ樹脂Aを含有しない比較例1及び比較例8、液状エポキシ樹脂Bを含有しない比較例2、液状エポキシ樹脂Aと液状エポキシ樹脂Bとを含有するがA／（A＋B）が90質量％超である比較例3、液状エポキシ樹脂Aと液状エポキシ樹脂Bとを含有するがA／（A＋B）が30質量％未満である比較例4、9、液状＋固体＋硬化剤が8質量部超である比較例

5、固体／（固体＋液状）が50質量％超である比較例6、並びに、熱可塑性樹脂を含有する比較例7は、体積抵抗率が高いか、または、耐湿性が不十分であった。

請求の範囲

[請求項1]

導電粒子と、エポキシ樹脂と、硬化剤とを含有し、

前記エポキシ樹脂が25℃で液状である液状エポキシ樹脂と25℃で固体である固体エポキシ樹脂とを含み、前記固体エポキシ樹脂と前記液状エポキシ樹脂との合計に対する前記固体エポキシ樹脂の割合が10～50質量%であり、

前記液状エポキシ樹脂が水溶率75%以上の液状エポキシ樹脂Aと水溶率75%未満の液状エポキシ樹脂Bとを含み、前記液状エポキシ樹脂Aと前記液状エポキシ樹脂Bとの合計に対する前記液状エポキシ樹脂Aの割合が30～90質量%であり、

前記液状エポキシ樹脂と前記固体エポキシ樹脂と前記硬化剤との合計の含有量が、前記導電粒子100質量部に対して、8.0質量部以下であり、

前記液状エポキシ樹脂と前記固体エポキシ樹脂との合計の含有量が、前記導電粒子100質量部に対して、1.0質量部以上であり、

前記液状エポキシ樹脂と前記固体エポキシ樹脂との合計に対する前記硬化剤の割合が0.5～10質量%であり、

熱可塑性樹脂を実質的に含有しない、導電性組成物。

[請求項2]

前記導電粒子が、銀粉、銅粉、及び、表面の少なくとも一部が銀でコートされた銀コート導電粉からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の導電性組成物。

[請求項3]

前記硬化剤が、フッ化ホウ素類、イミダゾール類、アミン類、又は、アンモニウム、スルホニウム、若しくは、ホスホニウムを含むオニウム塩である、請求項1又は2に記載の導電性組成物。

[請求項4]

前記液状エポキシ樹脂Bの水溶率が、0%以上50%未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/041550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08L63/00 (2006.01) i, C08G59/20 (2006.01) i, C08K3/01 (2018.01) i, C08K3/08 (2006.01) i, C08K9/02 (2006.01) i, H01B1/22 (2006.01) i

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)

Int. Cl. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08G59/00-59/72, H01B1/00-1/24

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-030794 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 07 March 2016, entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2015-507677 A (POSCO) 12 March 2015, paragraph [0036] & US 2014/0377453 A1, paragraph [0041] & EP 2799509 A1	1-4
A	JP 2013-166949 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 29 August 2013, paragraph [0207] & US 2013/0153880 A1, paragraph [0297] & CN 103636286 A	1-4
A	JP 2001-072897 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 21 March 2001, paragraph [0011] (Family: none)	1-4



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
19.11.2019

Date of mailing of the international search report
07.01.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2019/041550

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/021535 A1 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 11 February 2016, entire text & TW 201609898 A	1-4
A	JP 2016-032022 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 07 March 2016, entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2011-201948 A (KYOCERA CHEMICAL CORP.) 13 October 2011, paragraph [0044] (Family: none)	1-4
A	WO 2016/189829 A1 (TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.) 01 December 2016, entire text & TW 201711057 A	1-4
A	JP 2013-194169 A (KYOTO ELEX KK) 30 September 2013, entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08K3/01(2018.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i

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))

Int.Cl. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08G59/00-59/72, H01B1/00-1/24

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2016-030794 A (横浜ゴム株式会社) 2016.03.07, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2015-507677 A (ポスコ) 2015.03.12, 段落 [0036] & US 2014/0377453 A1 段落 [0041] & EP 2799509 A1	1-4
A	JP 2013-166949 A (三井化学株式会社) 2013.08.29, 段落 [0207] & US 2013/0153880 A1 段落 [0297] & CN 103636286 A	1-4

☑ 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矛盾するものではなく、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

19.11.2019

国際調査報告の発送日

07.01.2020

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

1589

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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
A	JP 2001-072897 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001. 03. 21, 段落 [0011] (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2016/021535 A1 (横浜ゴム株式会社) 2016. 02. 11, 全文 & TW 201609898 A	1-4
A	JP 2016-032022 A (横浜ゴム株式会社) 2016. 03. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2011-201948 A (京セラケミカル株式会社) 2011. 10. 13, 段落 [0044] (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2016/189829 A1 (タツタ電線株式会社) 2016. 12. 01, 全文 & TW 201711057 A	1-4
A	JP 2013-194169 A (京都エレクトクス株式会社) 2013. 09. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-4