



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109843809 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 201780063890.2	H01B 1/00 (2006.01)
(22) 申请日 2017.11.02	H01B 1/20 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109843809 A	H01B 5/00 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.06.04	C01G 23/04 (2006.01)
(30) 优先权数据 2016-221487 2016.11.14 JP	C08K 9/02 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2019.04.16	C08L 101/00 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2017/039670 2017.11.02	(56) 对比文件
(87) PCT国际申请的公布数据 W02018/088314 JA 2018.05.17	US 4880703 A, 1989.11.14
(73) 专利权人 纳美仕有限公司 地址 日本新泻县	CN 105122523 A, 2015.12.02
(72) 发明人 高桥友之	CN 101400608 A, 2009.04.01
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任 公司 11021 专利代理师 张毅群	JP 2012116699 A, 2012.06.21
(51) Int. Cl.	CN 1554100 A, 2004.12.08
H01B 1/22 (2006.01)	CN 102066260 A, 2011.05.18
	CN 102714075 A, 2012.10.03
	CN 102066260 A, 2011.05.18
	JP 2008150240 A, 2008.07.03
	CN 101400608 A, 2009.04.01
	By Xuanhua Li et al..Multifunctional Au-Coated TiO ₂ Nanotube Arrays as Recyclable SERS Substrates for Multifold Organic Pollutants Detection.《Adv. Funct. Mater.》.2010,第20卷
	审查员 张超磊
	权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

金属被覆粒子及树脂组合物

(57) 摘要

得到一种可以用于能够形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物的金属被覆粒子。一种金属被覆粒子,其为在氧化钛的表面上具有金属被覆层的金属被覆粒子,氧化钛为具有粒子长度和粒子直径的柱状形状,氧化钛的粒子长度比粒子直径长,金属被覆粒子为具有粒子长度和粒子直径的柱状形状,金属被覆粒子的粒子长度比粒子直径长。

CN 109843809 B

1. 一种金属被覆粒子,其为在氧化钛的表面上具有金属被覆层的金属被覆粒子,氧化钛为具有粒子长度和粒子直径的柱状形状,氧化钛的粒子长度比粒子直径长,金属被覆粒子为具有粒子长度和粒子直径的柱状形状,金属被覆粒子的粒子长度比粒子直径长,

氧化钛:金属被覆层的重量比为10:90~50:50的范围,

氧化钛的粒子长度为 $1.5\mu\text{m}\sim 5.2\mu\text{m}$,

氧化钛的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 根据权利要求1所述的金属被覆粒子,其中,

金属被覆层包含选自Ag、Au、Cu、Ni、Pd、Pt、Sn及Pb中的至少1种金属。

3. 根据权利要求1或2所述的金属被覆粒子,其中,

氧化钛的粒子直径为 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的金属被覆粒子,其中,

金属被覆粒子的粒子长度为 $1\sim 10\mu\text{m}$,

金属被覆粒子的粒子直径为 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ 。

5. 一种树脂组合物,其包含权利要求1~4中任一项所述的金属被覆粒子和树脂。

金属被覆粒子及树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可以用作电气部件及电子部件中使用的导电性糊剂的导电性粒子的金属被覆粒子、及包含该金属被覆粒子的树脂组合物。

背景技术

[0002] 作为电子部件中使用的导电性糊剂用的银粒子,例如专利文献1记载有一种鳞片状银粉,其特征在于:钠含量为0.0015质量%以下、 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 的值高于1.5。

[0003] 另外,专利文献2记载了一种球状银粉的制造方法,其特征在于,一边使含有银离子的水性反应体系中产生气穴、一边混合含有醛作为还原剂的含还原剂溶液,从而使银粒子还原析出。

[0004] 另一方面,作为连接器、开关及传感器等电子部件的材料,使用有在聚氨酯、有机硅橡胶等基质中添加有金属粉、碳纤维、炭粉、石墨粉等导电性材料的导电性弹性体。作为这种导电性弹性体,专利文献3记载了一种以有机硅橡胶为基质、且包含用银被覆无机纤维的表面而成的导电性纤维的导电性弹性体组合物。

[0005] 作为用金属被覆无机纤维的表面而成的导电性纤维,专利文献4记载了一种导电性纤维,其特征在于:纤维物质表面被贵金属及其氧化物中的1种或2种以上的混合物被覆而成。

[0006] 另外,专利文献5记载了一种导电性组合物,其特征在于:在钛酸钾纤维的表面上具有选自Pt、Au、Ru、Rh、Pd、Ni、Co、Cu、Cr、Sn及Ag中的至少1种金属的附着层。

[0007] 另外,专利文献6记载了一种钛酸酯,其具有:规定的还原形的钛酸酯晶体;和附着在其表面的包含选自Ni、Cu、Ag、Au及Pd中的至少1种金属的金属被膜。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2011-208278号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2015-232180号公报

[0012] 专利文献3:日本特开平5-194856号公报

[0013] 专利文献4:日本特开昭63-85171号公报

[0014] 专利文献5:日本特开昭57-103204号公报

[0015] 专利文献6:日本特开昭58-20722号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 在制造电气部件及电子部件时,通过将导电性糊剂印刷成规定的形状并烧成,可以形成电气电路和/或电子电路的布线及电极等导电部(也简单地总称为“布线”)。导电性糊剂中所含的导电性粒子通常使用的是球状、对其进行加工而得的鳞片粉等金属粒子。

[0018] 近年来,正在尝试在能够弯曲和/或伸缩的原材的表面形成电气电路和/或电子电

路的布线。就形成于这种原材上的布线的情况而言,有由于原材的弯曲和/或伸缩而导致布线发生断线之虞。

[0019] 因此,本发明的目的在于,得到能够形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物、及可以用于该树脂组合物的金属被覆粒子。具体而言,本发明的目的在于,得到可以在能够弯曲和/或伸缩的原材的表面形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物、及可以用于该树脂组合物的金属被覆粒子。

[0020] 用于解决问题的手段

[0021] 为了解决上述课题,本发明具有以下构成。

[0022] (构成1)

[0023] 本发明的构成1为一种金属被覆粒子,其为在氧化钛的表面上具有金属被覆层的金属被覆粒子,氧化钛为具有粒子长度和粒子直径的柱状形状,氧化钛的粒子长度比粒子直径长,金属被覆粒子为具有粒子长度和粒子直径的柱状形状,金属被覆粒子的粒子长度比粒子直径长。

[0024] 如果使用本发明的构成1的金属被覆粒子,则可以得到能够形成断线的可能性小的电气电路及电子电路的布线的树脂组合物。具体而言,如果使用本发明的构成1的金属被覆粒子,则可以得到能够在可弯曲和/或伸缩的原材的表面上形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物。

[0025] (构成2)

[0026] 本发明的构成2为根据构成1的金属被覆粒子,其中,金属被覆层包含选自Ag、Au、Cu、Ni、Pd、Pt、Sn及Pb中的至少1种金属。

[0027] 根据本发明的构成2,通过使金属被覆层包含规定的金属,由此可以形成电阻低的电气电路和/或电子电路的布线。

[0028] (构成3)

[0029] 本发明的构成3为根据构成1或2的金属被覆粒子,其中,氧化钛的粒子长度为1~10 μm 。

[0030] 根据本发明的构成3,通过使用规定粒子长度的氧化钛,可以可靠地得到用于获得能够形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物的金属被覆粒子。具体而言,根据本发明的构成3,可以可靠地得到用于获得能够在可弯曲和/或伸缩的原材的表面上形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物的金属被覆粒子。

[0031] (构成4)

[0032] 本发明的构成4为根据构成1~3中的任一项金属被覆粒子,其中,氧化钛的粒子直径为0.05~1 μm 。

[0033] 根据本发明的构成4,通过使用规定粒子直径的氧化钛,可以更可靠地得到用于获得能够形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物的金属被覆粒子。具体而言,根据本发明的构成4,可以更可靠地得到用于获得能够在可弯曲和/或伸缩的原材的表面上形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物的金属被覆粒子。

[0034] (构成5)

[0035] 本发明的构成5为根据构成1~4中的任一项金属被覆粒子,其中,金属被覆粒子的粒子长度为1~10 μm ,金属被覆粒子的粒子直径为0.05~1 μm 。

[0036] 根据本发明的构成5,通过使用规定的粒子长度及粒子直径的金属被覆粒子,可以更可靠地得到能够形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物。具体而言,根据本发明的构成5,可以更可靠地得到能够在可弯曲和/或伸缩的原材的表面上形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物。

[0037] (构成6)

[0038] 本发明的构成6为根据构成1~5中的任一项金属被覆粒子,其中,氧化钛的比表面积为2~20 m^2/g 。

[0039] 根据本发明的构成6,通过使氧化钛为规定的比表面积,由此可以得到对于用于形成电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物而言为合适大小的金属被覆粒子。

[0040] (构成7)

[0041] 本发明的构成7为根据构成1~6中的任一项金属被覆粒子,其中,氧化钛:金属被覆层的重量比为10:90~90:10的范围。

[0042] 根据本发明的构成7,通过使金属被覆粒子的氧化钛:金属被覆层的重量比为10:90~90:10的范围,可以得到具有合适的导电率的金属被覆粒子。

[0043] (构成8)

[0044] 本发明的构成8为一种树脂组合物,其包含构成1~7中的任一项金属被覆粒子和树脂。

[0045] 根据本发明的构成8,通过使用规定的金属被覆粒子,由此可以得到可以形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物。具体而言,根据本发明的构成8,可以得到能够在可弯曲和/或伸缩的原材的表面上形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物。

[0046] 发明效果

[0047] 根据本发明,可以得到能够形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物、及可以用于该树脂组合物的金属被覆粒子。具体而言,根据本发明,可以得到能够在可弯曲和/或伸缩的原材的表面形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物、及可以用于该树脂组合物的金属被覆粒子。

附图说明

[0048] 图1是本发明的金属被覆粒子的扫描型电子显微镜照片(10000倍)。

[0049] 图2是本发明的金属被覆粒子的扫描型电子显微镜照片(5000倍)。

[0050] 图3是本发明的金属被覆粒子的制造中所用的 TiO_2 粒子的扫描型电子显微镜照片(10000倍)。

[0051] 图4是本发明的金属被覆粒子的制造中所用的 TiO_2 粒子的扫描型电子显微镜照片(5000倍)。

[0052] 图5是用于说明本发明的金属被覆粒子的粒子长度L及粒子直径D的示意图。

[0053] 图6(a)是用于说明在弯曲性和/或伸缩性的原材上形成有包含多个本发明的金属被覆粒子的电极时,与相邻的金属被覆粒子接触的情形的示意图。

[0054] 图6 (b) 是用于说明在弯曲性和/或伸缩性的原材上形成有包含多个本发明的金属被覆粒子的电极时,即使在原材发生弯曲和/或伸缩的情况下也可以保持与相邻的金属被覆粒子的接触的示意图。

[0055] 图7 (a) 是用于说明在弯曲性和/或伸缩性的原材上形成有包含多个以往的球状的导电性粒子的电极时,与相邻的导电性粒子接触的情形的示意图。

[0056] 图7 (b) 是用于说明在弯曲性和/或伸缩性的原材上形成有包含多个以往的球状的导电性粒子的电极时,在原材发生弯曲和/或伸缩的情况下不能保持与相邻的导电性粒子的接触的示意图。

具体实施方式

[0057] 本发明为在氧化钛的表面上具有金属被覆层的金属被覆粒子。本发明的金属被覆粒子的氧化钛为规定的具有粒子长度和粒子直径的柱状形状。本发明的金属被覆粒子的氧化钛的粒子长度比粒子直径长。本发明的金属被覆粒子为在规定的形状的氧化钛上实施了金属被覆的粒子。本发明的金属被覆粒子为具有粒子长度和粒子直径的柱状形状,金属被覆粒子的粒子长度比粒子直径长。

[0058] 本说明书中,“粒子长度”是指:在粒子表面的任意的两个点的距离中,最长的距离(最大尺寸)。需要说明的是,在拍摄包含多个金属被覆粒子的粉末的电子显微镜照片(SEM照片)时,粒子长度可以用SEM照片的各粒子的轮廓上的任意两个点的距离中最长的距离(最大尺寸)来近似。因此,通过拍摄包含多个金属被覆粒子的粉末的电子显微镜照片(SEM照片)并且测定投影于SEM照片的各粒子的轮廓的最大尺寸、计算其平均值,由此可以得到金属被覆粒子的粒子长度的值。另外,通过将投影于SEM照片的各粒子的轮廓用公知的图像处理技术进行图像处理,由此可以测定各粒子的轮廓的最大尺寸。

[0059] 本说明书中,“粒子直径”是指:在垂直于连接表示粒子长度的两个点的直线的粒子截面中的、截面面积最大的截面中,该截面的轮廓上的任意两个点的距离中最长的距离(最大尺寸)。需要说明的是,在拍摄包含多个金属被覆粒子的粉末的电子显微镜照片(SEM照片)时,粒子直径可以根据在垂直于连接表示粒子长度的两个点的直线的任意直线中的、各粒子轮廓的内侧部分的线段的长度中最长的长度来近似。因此,通过拍摄包含多个金属被覆粒子的粉末的电子显微镜照片(SEM照片)、由投影于SEM照片的各粒子的轮廓测定垂直于连接表示粒子长度的两个点的直线的任意直线中的、各粒子轮廓的内侧部分的线段的长度中最长的长度并且计算其平均值,由此可以得到金属被覆粒子的粒子直径的值。另外,通过将投影于SEM照片的各粒子的轮廓用公知的图像处理技术进行图像处理,可以由各粒子的轮廓测定粒子直径。

[0060] 使用图5的示意图,来说明测定由SEM照片得到的金属被覆粒子10a的粒子长度L及粒子直径D的情况。粒子长度L为SEM照片中的金属被覆粒子10a的轮廓上的任意两个点的距离中最长的距离(a点与b点之间的距离L)。另外,粒子直径D为垂直于连接表示粒子长度L的两个点(a点及b点)的直线的任意直线(例如通过c点及d点的直线)中的、各粒子轮廓的内侧部分的线段长度中最长的长度(连接c点和d点的线段的长度D)。测定SEM照片中的各粒子的粒子长度L及粒子直径D并计算其平均值,由此可以得到金属被覆粒子的粒子直径的值。需要说明的是,SEM照片的倍率可以按照使图像中存在规定的测定个数的金属被覆粒子的整

体图像的方式适当选择。另外,用于计算平均值的规定的测定个数优选为5以上,为10~100的范围,优选为20~50。

[0061] 本说明书中,“柱状形状”是指粒子长度比粒子直径长的形状。

[0062] 一般而言,导电性糊剂之类的树脂组合物中所含的导电性粒子10b为球状或鳞片状的形状(参照图7(a))。在使用这种形状的导电性粒子10b在可弯曲和/或伸缩的原材的表面上形成电气电路和/或电子电路的布线的情况下,有时由于原材的弯曲和/或伸缩而导致与相邻的导电性粒子10b的接触被切断(参照图7(b))。这种情况下,电接触也被切断,成为断线的原因。另一方面,如图6(a)所示,在使用规定的柱状形状的导电性粒子10a(本发明的金属被覆粒子)的情况下,在与相邻的导电性粒子10a的接触中,细长的柱状形状的侧面部分可以边滑动边接触。因此,如图6(b)所示,即使原材发生一些弯曲和/或伸缩,也可以保持与相邻的导电性粒子10a的接触。因此,在使用柱状形状的导电性粒子10a的情况下,断线的可能性降低。

[0063] 通常,导电性粒子的形状为球状或鳞片状,因此在使用包含以往的导电性粒子的导电性糊剂的情况下,如果在可弯曲和/或伸缩的原材的表面上形成电气电路和/或电子电路的布线则断线的可能性高。另一方面,制造柱状形状的导电性粒子并非易事。

[0064] 本发明人们发现,通过准备粒子形状的绝缘性物质、具体而言准备氧化钛的粒子并对其表面进行被覆,由此可以得到柱状形状的导电性的粒子。规定形状的氧化钛的粒子可以比较容易地制造,因此可以比较容易地制造规定的柱状形状的导电性的粒子。因此,作为柱状形状的导电性的粒子的原料(绝缘性物质),氧化钛(TiO_2)的粒子是最佳的。需要说明的是,与本发明的金属被覆粒子相比,金属单质的粒子具有高的导电性。但是,一般而言,银等显示出高导电性的金属粒子与本发明的金属被覆粒子相比昂贵。另外,制造微小的规定的柱状结构的金属粒子并不容易。因此,本发明的金属被覆粒子对于低成本且用于形成具有期望的导电性的布线等而言是最佳的。另外,氧化钛的稳定性高,因此使用本发明的金属被覆粒子可以得到长寿命的布线等。

[0065] 另外,在使用碱性盐、例如钛酸钾等作为绝缘性物质的情况下,碱性盐杂质有可能会给电子部件带来不良影响。为了防止这种不良影响而使用氧化钛作为绝缘性物质,由此可以在不对电子部件带来不良影响的条件下形成电极。需要说明的是,在氧化钛的情况下,比较容易得到规定的柱状形状的粒子。

[0066] 如果使用以规定的形状的氧化钛为核的本发明的金属被覆粒子,则可以得到能够形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物。具体而言,如果使用金属被覆粒子,则可以得到能够在可弯曲和/或伸缩的原材的表面上形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物。因此可以认为,如果使用包含本发明的金属被覆粒子的树脂组合物,则即使在对于可弯曲和/或伸缩的原材而言形成电气电路和/或电子电路的布线时电路断线的可能性也小。

[0067] 本发明的金属被覆粒子中,氧化钛的粒子长度优选为1~10 μm ,更优选为1.5~6.0 μm ,进一步优选为1.5~5.2 μm 。通过将氧化钛的粒子长度设为规定的范围,由此可以形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线。

[0068] 本发明的金属被覆粒子中,氧化钛的粒子直径优选为0.05~1 μm ,更优选为0.1~0.3 μm 。通过将氧化钛的粒子直径设为规定的范围,由此可以形成断线的可能性小的电气电

路和/或电子电路的布线。另外,通过使用组合了上述的粒子长度的范围和粒子直径的范围的氧化钛,可以得到用于得到可以形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的导电性组合物的金属被覆粒子。

[0069] 本发明的金属被覆粒子中,氧化钛的比表面积优选为 $2\sim 20\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $3\sim 15\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选为 $5\sim 10\text{m}^2/\text{g}$,特别优选为 $5\sim 7\text{m}^2/\text{g}$ 。通过使氧化钛为规定的比表面积,由此可以得到对于用于形成电气电路和/或电子电路的布线的树脂组合物而言为合适尺寸的金属被覆粒子。需要说明的是,对于金属被覆粒子的尺寸而言,金属被覆层的量比氧化钛大。

[0070] 本发明的金属被覆粒子中,金属被覆层优选包含选自Ag、Au、Cu、Ni、Pd、Pt、Sn及Pb中的至少1种金属。通过使金属被覆层包含规定的金属,由此可以形成电阻低的电气电路和/或电子电路的布线。特别是,银(Ag)的导电率高。因此,金属被覆层优选使用Ag来形成。

[0071] 本发明的金属被覆粒子中,金属被覆粒子的粒子长度优选为 $1\sim 10\mu\text{m}$,更优选为 $1.5\sim 6.0\mu\text{m}$,进一步优选为 $1.5\sim 5.2\mu\text{m}$ 。另外,本发明的金属被覆粒子中,金属被覆粒子的粒子直径优选为 $0.05\sim 1\mu\text{m}$,更优选为 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 。通过使用组合了这些粒子长度的范围和粒子直径的范围的金属被覆粒子,由此可以得到能够形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线的导电性组合物。另外,在利用丝网印刷将包含金属被覆粒子的树脂组合物形成布线时,由于为规定的粒子长度及粒子直径而可以毫无问题地进行丝网印刷。

[0072] 本发明的金属被覆粒子中,氧化钛:金属被覆层的重量比优选为 $10:90\sim 90:10$ 的范围,优选为 $10:90\sim 70:30$,进一步优选为 $10:90\sim 50:50$ 的范围。通过对氧化钛的粒子尺寸及金属被覆层的厚度进行控制,由此可以控制氧化钛与金属被覆层的重量比。氧化钛与金属被覆层的重量比可以根据用途来适当选择。从得到高的导电率的角度出发,优选金属被覆层的重量比大。但是当成为核的氧化钛的重量比小于10重量%时,难以通过形成金属被覆层来得到规定的柱状形状。通过使金属被覆粒子的氧化钛与金属被覆层的重量比为规定的范围,可以得到具有合适的导电率的金属被覆粒子。

[0073] 本发明的金属被覆粒子中,优选使用表面处理剂对其表面进行处理。作为表面处理剂,可以优选使用脂肪酸及脂肪酸盐。通过将金属被覆粒子的表面用表面处理剂处理,与树脂成分的润湿性增加,可得到高分散性。

[0074] 然后说明本发明的金属被覆粒子的制造方法。

[0075] 首先准备上述的规定的形状为规定的柱状形状的氧化钛(TiO_2)。本发明的金属被覆粒子中可以使用的规定的柱状形状的氧化钛(TiO_2)为公知的,可以通过商业手段获得。作为规定的柱状形状的氧化钛,例如可以使用石原产业株式会社制针状氧化钛(FTL系列、例如FTL-300)。作为氧化钛的晶体结构,可以使用金红石型的晶体。

[0076] 然后在规定的柱状形状的氧化钛上被覆金属。对氧化钛被覆金属可以通过镀敷法、真空蒸镀法、及CVD法等公知的成膜方法进行。从可以不使用真空装置而以较低的成本成膜的角度出发,作为被覆方法,优选使用镀敷法(无电解镀敷法)。作为被覆方法的一例,对于通过镀敷法对规定的柱状形状的氧化钛镀敷银的情况进行说明。

[0077] 首先,对规定的柱状形状的氧化钛进行敏化处理。具体而言,敏化处理中,将氧化钛的粒子浸渍于敏化液,使氧化钛的粒子吸附金属化合物、例如Sn化合物。作为敏化液,可以使用包含Sn化合物的溶剂。作为Sn化合物,可以从例如氯化锡(II)(SnCl_2)、乙酸亚锡(Sn

($\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$)₂)、溴化亚锡 (SnBr_2)、碘化亚锡 (SnI_2)、及硫酸亚锡 (SnSO_4) 等中选择、使用。作为溶剂,可以使用选自例如醇、醇水溶液及盐酸的稀释水溶液等中的溶剂。

[0078] 敏化处理后,优选将氧化钛粒子过滤并脱水洗涤。

[0079] 然后,对于进行了敏化处理的氧化钛,进行活化处理(活性化处理)。具体而言,活化处理中,将进行了敏化处理的氧化钛的粒子浸渍于活化液,使氧化钛的粒子吸附镀敷催化剂。作为镀敷催化剂,可以优选使用Pd、Ag或Cu。在利用镀敷法镀敷银时,优选使用Ag作为镀敷催化剂。在使用Ag作为镀敷催化剂时,可以使用包含硝酸银及氨水的水溶液作为活化液。

[0080] 在活化处理后,优选将氧化钛粒子过滤、脱水洗涤并干燥。干燥例如可以以30~100℃的温度进行1~20小时左右。通过进行过滤、脱水洗涤及干燥,可以提高氧化钛粒子与金属被覆层的密合性。

[0081] 需要说明的是,敏化处理及活化处理可以重复进行数次、例如2~5次左右。通过重复进行数次敏化处理及活化处理,可以降低镀敷催化剂的吸附不均。

[0082] 然后,对实施了敏化处理及活化处理的氧化钛进行镀敷处理。具体而言,镀敷处理中,将进行了敏化处理及活化处理的氧化钛粒子浸渍在镀敷液中。其结果是,可以通过无电解镀敷在氧化钛粒子的表面形成银的金属被覆层。作为镀敷液,例如可以使用包含硝酸银及氨水的水溶液。

[0083] 以上以形成银的金属被覆层的情况为例进行了说明。通过改变镀敷处理中所用的镀敷液,可以形成其它金属的金属被覆层。通过无电解镀敷法形成Ag以外的Au、Cu、Ni、Pd、Pt、Sn及Pb等金属的金属被覆层的方法是公知的。另外,还可以进行Co、Rh、In等的无电解镀敷。因此,使用无电解镀敷法可以制造具有这些金属为材料的金属被覆层的金属被覆粒子。

[0084] 如以上的例子那样进行则可以制造本发明的金属被覆粒子。

[0085] 然后,对本发明的树脂组合物进行说明。本发明为包含上述的金属被覆粒子和树脂的树脂组合物。

[0086] 本发明的树脂组合物包含上述的本发明的金属被覆粒子作为导电性粒子。需要说明的是,本发明的树脂组合物中,作为导电性粒子,可以包含本发明的柱状形状的金属被覆粒子以外的导电性粒子。作为本发明的金属被覆粒子以外的导电性粒子,可以包含球状和/或鳞片粉导电性粒子。需要说明的是,本发明的树脂组合物中所含的导电性粒子中,本发明的金属被覆粒子与本发明的金属被覆粒子以外的导电性粒子的重量比例(金属被覆粒子:其它的导电性粒子)优选为98:2~70:30,优选为95:5~90:10。作为本发明的金属被覆粒子以外的导电性粒子的材料,可以使用与本发明的金属被覆粒子的金属被覆层中所用的金属材料同样的材料。

[0087] 树脂组合物中所含的树脂可以从热塑性树脂、热固化性树脂和/或光固化性树脂中选择、使用。作为热塑性树脂,可以例示丙烯酸类树脂、乙基纤维素、聚酯、聚砜、苯氧基树脂、聚酰亚胺等。作为热固化性树脂,优选:脲树脂、三聚氰胺树脂、胍胺树脂之类的氨基树脂;双酚A型、双酚F型、酚醛型、脂环式等环氧树脂;氧杂环丁烷树脂;可溶型酚醛型、线型酚醛型之类的酚醛树脂;有机硅环氧树脂、有机硅聚酯树脂之类的有机硅改性有机树脂等。作为光固化性树脂,可以使用UV固化型丙烯酸类树脂、UV固化型环氧树脂等。这些树脂可以单独使用也可以组合使用。

[0088] 本发明的树脂组合物中,金属被覆粒子与树脂的重量比优选为90:10~70:30。金属粒子与树脂的重量比在上述范围内时,将包含金属被覆粒子的树脂组合物应用于基板而形成涂膜或布线、并且将该涂膜或布线加热而得到的金属膜或布线可以维持所期望的电阻率值。需要说明的是,树脂组合物包含本发明的金属被覆粒子以外的导电性粒子的情况下,优选导电性粒子总体的重量比为上述的范围。

[0089] 本发明的树脂组合物可以进一步包含溶剂。作为溶剂,可列举例如:甲苯、二甲苯之类的芳香族烃;甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮之类的酮类;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、及它们对应的乙酸酯之类的酯类、萜品醇等。溶剂相对于金属粒子及树脂的合计100质量份优选以2~10质量份来配合。

[0090] 本发明的树脂组合物可以进一步包含选自无机颜料、有机颜料、硅烷偶联剂、流平剂、触变剂及消泡剂中的至少1种。

[0091] 本发明的树脂组合物可以如下制造:将上述的本发明的金属被覆粒子、树脂和根据情况使用的其它成分投入到行星型搅拌机、溶解器、珠磨机、擂溃机、三辊磨、旋转式混合机或双螺杆搅拌机等混合机中进行混合而制造。由此可以制备具有适合于丝网印刷、浸渍、其它所期望的涂膜或布线形成方法的粘度的树脂组合物。

[0092] 通过使用本发明的树脂组合物,可以形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线等。具体而言,通过使用本发明的树脂组合物,可以在可弯曲和/或伸缩的原材料的表面上形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线。

[0093] 实施例

[0094] (实施例1)

[0095] 作为成为实施例1的原料的氧化钛(TiO_2)粉末,使用了石原产业株式会社制针状氧化钛(FTL-300)。需要说明的是,FTL-300是粒子长度为 $5.15\mu\text{m}$ 、及粒子直径为 $0.27\mu\text{m}$ 的金红石型 TiO_2 粉末,真比重为4.2、比表面积为5~7。图3及图4示出作为原料的氧化钛粉末的扫描型电子显微镜照片。

[0096] 金属向氧化钛上的被覆如下所述地进行。首先,对氧化钛粉末进行敏化处理。具体而言,在800g的离子交换水中分散50g的氧化钛粉末,并准备含有2.5g的氯化亚锡(II)及0.5g的盐酸的离子交换水(20g)的敏化液。使用该敏化液进行10分钟的敏化处理。然后将氧化钛粉末过滤,进行脱水洗涤。

[0097] 然后,对于进行了敏化处理的氧化钛粉末,进行活化处理。具体而言,在900g的离子交换水中分散进行了上述的敏化处理的氧化钛粉末,并准备包含5g的硝酸银及10ml的氨水(浓度25%)的离子交换水(100g)的活化液。使用该活化液进行10分钟的活化处理。然后将氧化钛粉末过滤,进行脱水洗涤。将得到的氧化钛粉末在 60°C 干燥12小时。

[0098] 在进行了敏化处理及活化处理的氧化钛粉末的表面,通过镀敷处理(无电解镀敷)形成银的金属被覆层。具体而言,在690g的离子交换水中分散进行了上述的处理的氧化钛粉末中的20g,添加包含32g的硝酸银及50ml的氨水(浓度25%)的离子交换水(50g)。然后进一步添加10ml的硫酸,进一步添加200ml的氨水(浓度25%)。向由此得到的溶液(镀敷液)中,用7分钟添加11g的胍一水合物的水溶液(离子交换水50g),由此在氧化钛粒子的表面形成银的金属被覆层,得到金属被覆粒子。需要说明的是,胍一水合物的水溶液的添加边搅拌

进行进行。在结束肼一水合物的水溶液的添加后,继续搅拌15分钟以上。然后将金属被覆粒子过滤,进行脱水洗涤。将得到的金属被覆粒子以60℃干燥12小时。

[0099] 图1及图2示出如上所述地得到的金属被覆粒子的扫描型电子显微镜照片。如上所述地得到的金属被覆粒子的氧化钛:金属被覆层的重量比为50:50。需要说明的是,对氧化钛粉末及金属被覆粒子的BET比表面积进行测定的结果是,氧化钛粉的BET比表面积为 $2.80\text{m}^2/\text{g}$,金属被覆粒子的BET比表面积为 $1.83\text{m}^2/\text{g}$ 。测定金属被覆粒子的粒子长度及粒子直径的平均值的结果是,粒子长度为 $5.25\mu\text{m}$,粒子直径为 $0.37\mu\text{m}$ 。以上结果表明,通过上述的制造方法可以得到规定的柱状形状的金属被覆粒子。

[0100] 图1及图2所示的金属被覆粒子为细长的柱状形状。在利用该金属被覆粒子在可伸缩的原材表面上形成布线和/或电极时,金属被覆粒子的侧面彼此可接触,即使原材发生伸缩时也可以保持金属被覆粒子间的接触,可以减少断线。另外,该金属被覆粒子的细长的柱状形状彼此缠绕,因此在利用该金属被覆粒子在可弯曲的原材表面上形成布线和/或电极时,也可以减少断线。

[0101] 通过将如上所述地得到的金属被覆粒子和规定的树脂用三辊磨等混合,可以制造本发明的树脂组合物。若使用本发明的树脂组合物,则可以在可弯曲和/或伸缩的原材的表面上形成断线的可能性小的电气电路和/或电子电路的布线。

[0102] 符号说明

[0103] 10a 导电性粒子(金属被覆粒子)

[0104] 10b 导电性粒子

[0105] L 金属被覆粒子的粒子长度

[0106] D 金属被覆粒子的粒子直径

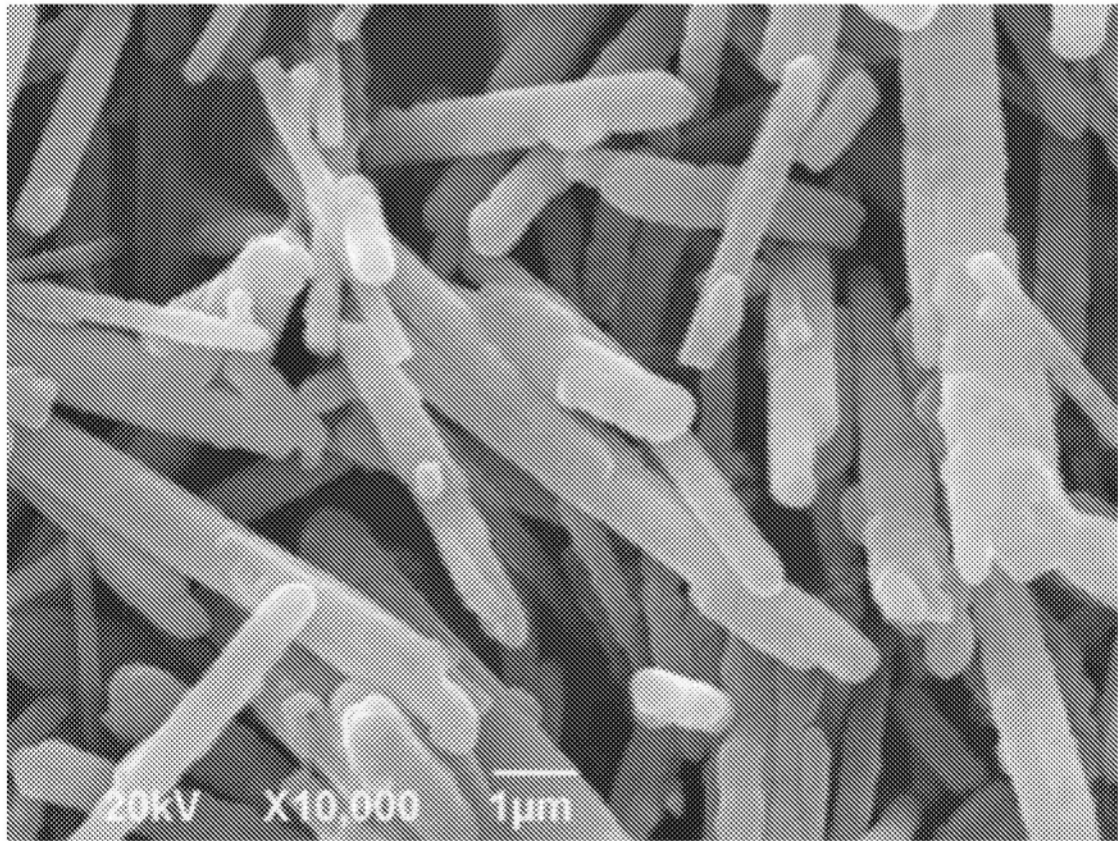


图1

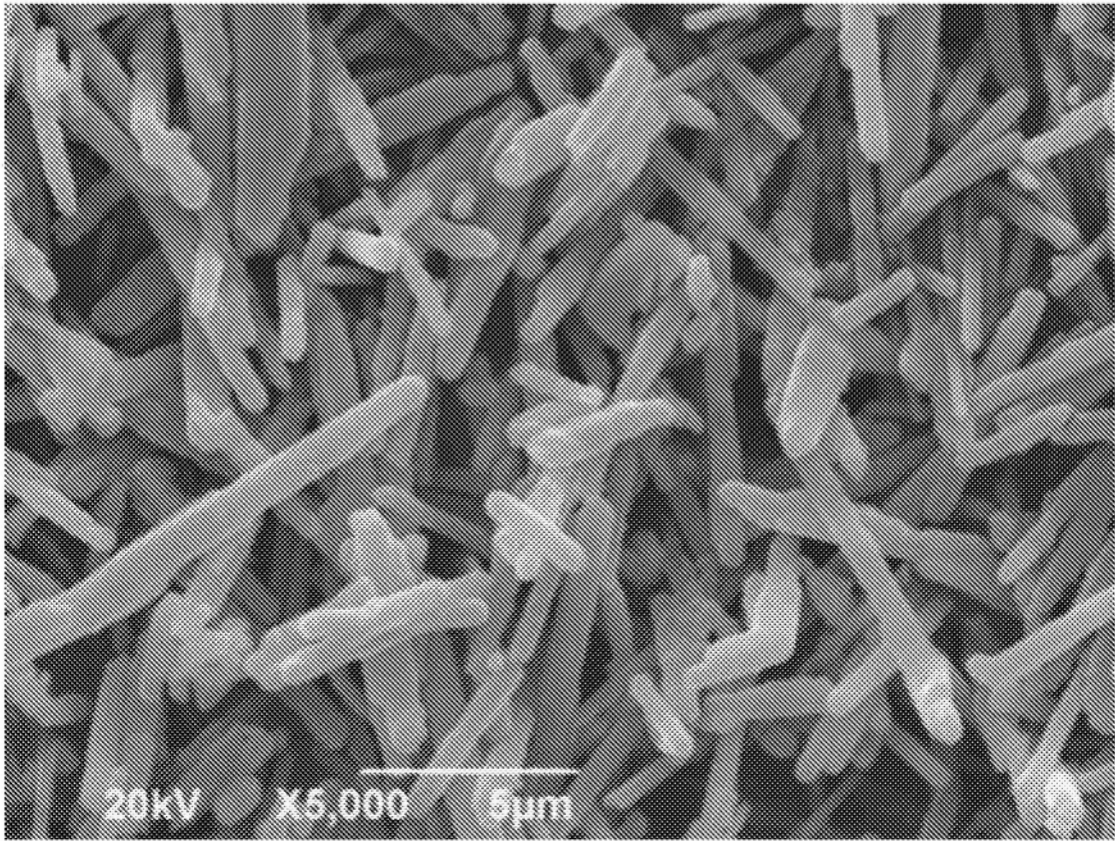


图2

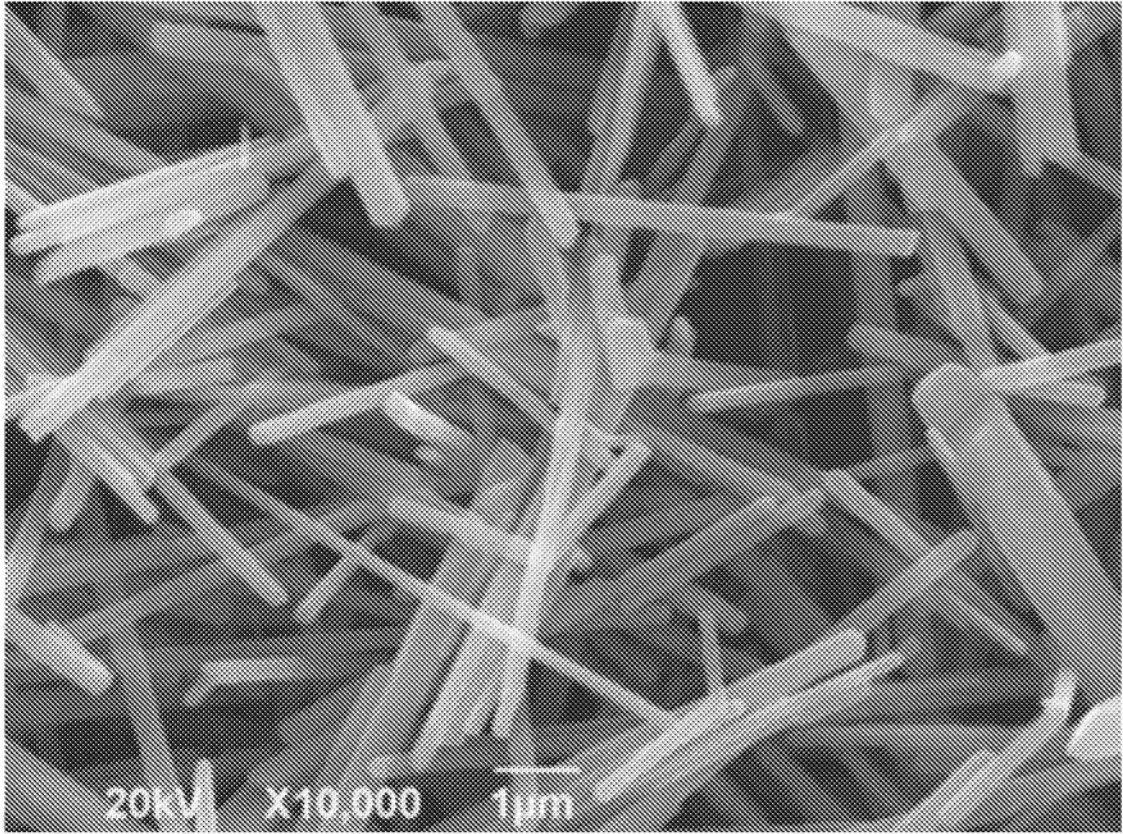


图3

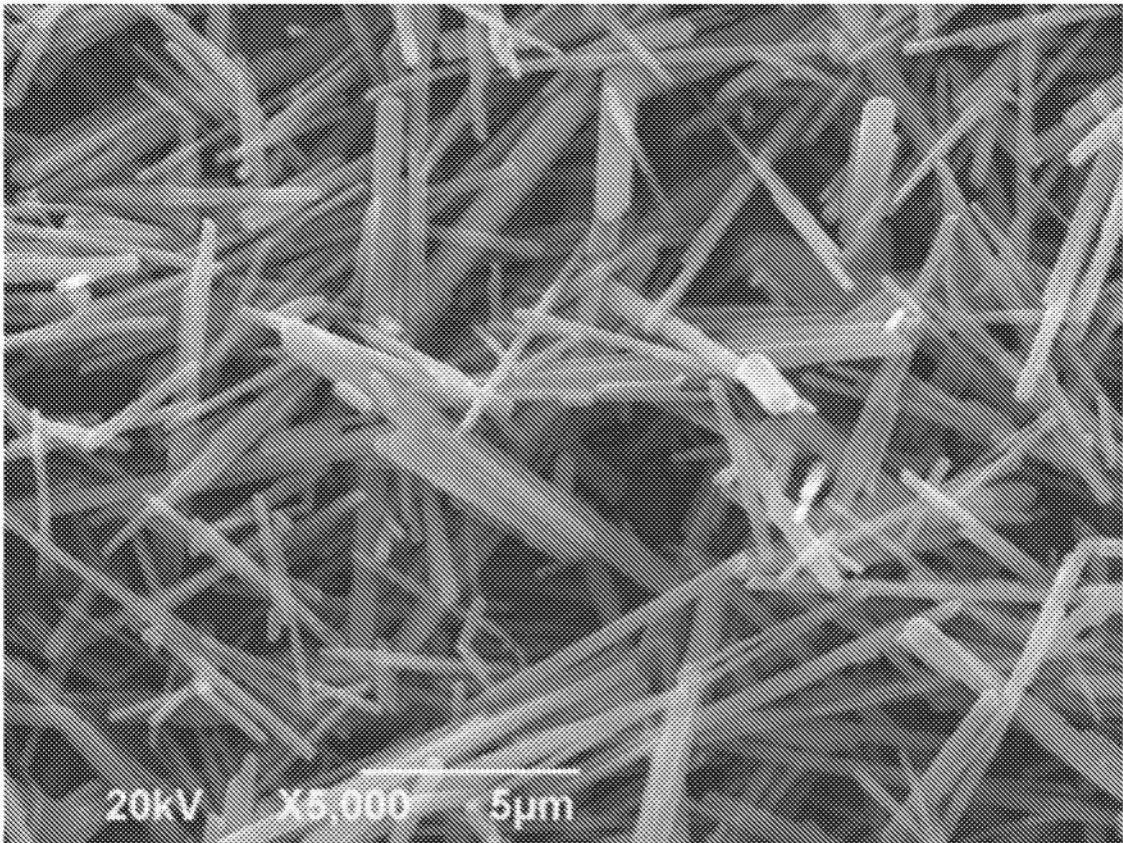


图4

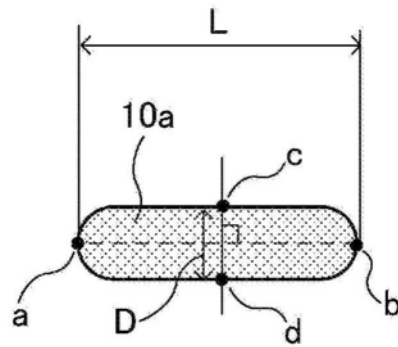


图5

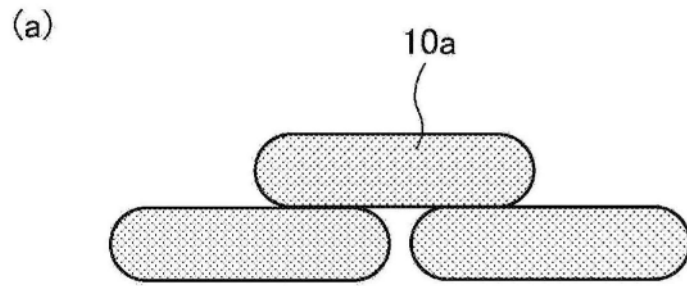


图6 (a)

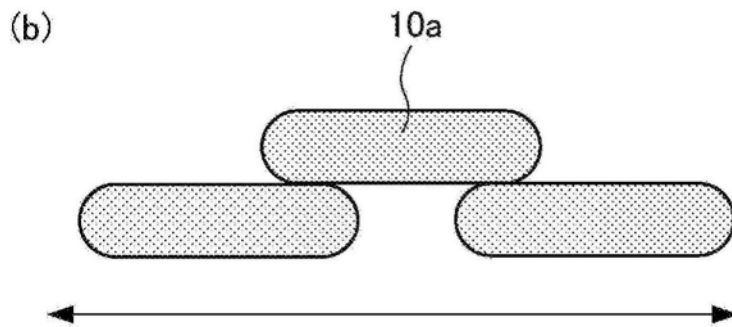


图6 (b)

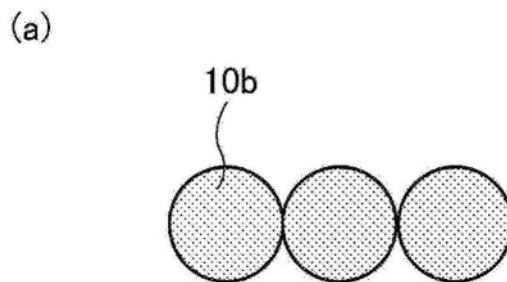


图7 (a)

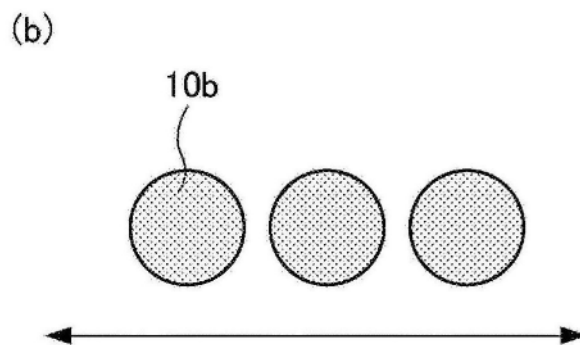


图7 (b)