

(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12月24日(24.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/256072 A1

(51) 国際特許分類:

<i>B05D 3/10</i> (2006.01)	<i>C09D 11/03</i> (2014.01)
<i>B05D 7/24</i> (2006.01)	<i>C09D 11/033</i> (2014.01)
<i>C09C 1/62</i> (2006.01)	<i>C09D 11/08</i> (2006.01)
<i>C09C 3/08</i> (2006.01)	<i>H01B 13/00</i> (2006.01)
<i>B32B 15/02</i> (2006.01)	<i>H05K 3/10</i> (2006.01)
<i>B32B 15/082</i> (2006.01)	<i>H05K 3/12</i> (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/024012

(22) 国際出願日: 2020年6月18日(18.06.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

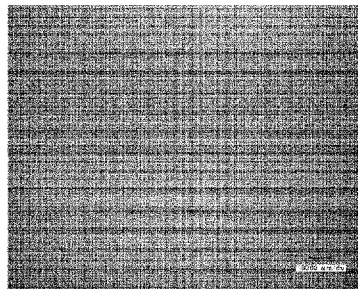
(30) 優先権データ:
特願 2019-114430 2019年6月20日(20.06.2019) JP

(71) 出願人: 田中貴金属工業株式会社
(**TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.**) [JP/JP];
〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP).

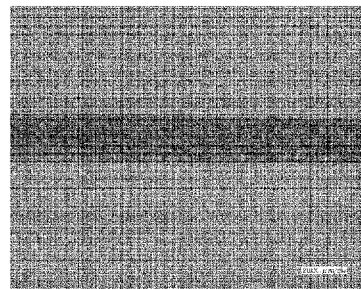
(72) 発明者: 越路 健二郎 (**KOSHIJI Kenjiro**);
〒3004247 茨城県つくば市和台2番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP).
牧田 勇一(**MAKITA Yuichi**); 〒3004247 茨城県つくば市和台2番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 中村 紀章(**NAKAMURA Noriaki**); 〒3004247 茨城県つくば市和台2番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 春日 政人(**KASUGA Masato**); 〒3004247 茨城県つくば市和台2番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 大嶋 優輔(**OHSHIMA Yuusuke**); 〒3004247 茨城県つくば市和台2番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 佐藤 弘規(**SATO Hiroki**); 〒3004247 茨城県つくば市和台2番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 大武 成行(**OOTAKE Shigeyuki**); 〒3004247 茨城県つくば市和台2番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 久保 仁志(**KUBO Hitoshi**);

(54) Title: METHOD FOR FORMING METAL PATTERN

(54) 発明の名称: 金属パターンの形成方法



(×200)



(×2000)

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for forming a metal pattern at a pattern formation section set on a base material. In the present invention, a substrate is used which is provided with a fluorine-containing resin layer on a base material surface that includes the abovementioned pattern formation section. The method for forming a metal pattern according to the present invention includes: a step for forming a functional group at the pattern formation section; and a step for applying, to the base material surface, a metal ink having, as a protective agent, an amine compound and a fatty acid, and affixing metal particles to the pattern formation section. In the present invention, a fluorine-containing resin having a surface free energy of at least 13 mN/m and no more than 20 mN/m, as measured using the Owens-Wendt method, is applied as the fluorine-containing resin layer. Furthermore, a metal ink which includes ethylcellulose as an additive is applied as the abovementioned metal ink.

〒3004247 茨城県つくば市和台2番地 田中貴
金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人:特許業務法人田中・岡崎アンドアソシ
エイツ(TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033
東京都文京区本郷3丁目30番10号
本郷K&Kビル 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, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, 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))

(57) 要約: 本発明は、基材上に設定されたパターン形成部に金属パターンを形成する方法に関する。本発明では、前記したパターン形成部を含む基材表面上にフッ素含有樹脂層を備える基板を用いる。そして、本発明の金属パターンの形成方法は、パターン形成部に官能基を形成する工程と、アミン化合物と脂肪酸を保護剤とする金属インクを基材表面に塗布して金属粒子をパターン形成部に固定する工程とを含む。本発明においては、フッ素含有樹脂層として、Owens-Wendt法で測定される表面自由エネルギーが 13 mN/m 以上 20 mN/m 以下のフッ素含有樹脂を適用する。更に、前記の金属インクとして、添加剤としてエチルセルロースを含む金属インクを適用する。

明 細 書

発明の名称：金属パターンの形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、任意の基材表面に金属パターンを形成する方法に関する。詳しくは、所定のフッ素含有樹脂層を備える基材に金属パターンを形成する方法であって、所定構成の金属インクを用いて微細な金属パターンを形成することのできる方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の高密度化や、ディスプレイ・タッチパネルの大画面化に伴い、これらの機器で使用される配線・電極回路に対して、これまで以上に高精細化されたパターンを大面積で形成すること求められている。この要求に応えるため本願出願人は、配線・電極材料として、銀や銅等からなるミクロンオーダーの金属細線を適用することを既に提案している（特許文献1）。配線・電極材料として銀等の金属細線を適用するのは、これらの金属は高い導電性を有しており、配線パターンを大面積化しても全体の抵抗値を低く抑えることができるからである。また、これらの金属は透明ではないが、人間の可視領域を超えたミクロンオーダーの細線にすることでタッチパネル等に必要な透光性を具備させることができるという利点もある。

[0003] そして、本願出願人による上記特許文献1は、ミクロンオーダーの金属細線を高精細にパターン化するための特徴的なプロセスを開示している。この金属パターンの形成プロセスでは、撥液性のあるフッ素含有樹脂を基材に塗布した後、金属パターンを形成するパターン形成部について紫外光照射等する。これにより、フッ素含有樹脂層表面のパターン形成部にカルボキシ基等の官能基（親水基）が生成される。このように前処理した基材に金属インクを塗布する。金属インク（以下、単にインクと称するときがある）とは、適宜の保護剤によって保護された金属粒子を溶媒に分散させた液体である。上記前処理をした基材に金属インクを塗布することで、インク中の金属粒子が

官能基に結合して固定される。官能基のない領域については、フッ素含有樹脂層の撥液性によってインクが弾かれるので金属粒子が結合することはない。そして、必要に応じて金属粒子を焼結させることで金属パターンが形成される。尚、金属粒子の焼結には熱処理は必須ではない。基材のパターン形成部に固定された金属粒子は、相互に近接して自己焼結することもある。焼結後（自己焼結後）の金属配線は、バルク状態に近い金属で構成されており、配線・電極材料として好適な電気的特性を発揮する。

[0004] 本願出願人による上記パターン形成プロセスでは、基材上のフッ素含有樹脂層表面に官能基を生成する際、紫外線等の光照射を適用している。これにより、基材上に高精細な金属パターンを効率的に製造できる。また、本願出願人がこのプロセスで使用する金属インクは、アミン化合物と脂肪酸の2種類の保護剤を適用し、金属粒子の焼結が比較的低温で生じるようにしている。そのため、このパターン形成プロセスは、基材の構成材料の選択範囲も広く、透明且つ軽量の樹脂材料を適用することができる。そして、数 μm 以下の幅の極細の金属配線であっても高密度で形成することができ、透明電極を適用する導電基板と同等の透光性を有する導電基板を製造することができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-48601号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記したパターン形成プロセスにおいては、フッ素含有樹脂層を形成することによって、基材表面に撥液性を付与する処理が必須となる。そして、本発明者等の検討によれば、金属パターン形成の可否（印刷性）は、フッ素含有樹脂の種類によって差異が生じることが確認されている。この点に関して、特許文献1では、好適なフッ素含有樹脂として、パーフルオロブテニルビ

ニルエーテル重合体（CYTOP（登録商標）：AGC株式会社）等の具体的なフッ素含有樹脂を挙げている。こうしたフッ素含有樹脂を適用すれば、高精細の金属パターンを確実に形成できる。

[0007] しかし、上述した好適とされるいくつかのフッ素含有樹脂は、比較的高価なものであることから、配線・電極の形成コストの上昇が懸念されている。フッ素含有樹脂層は、基材上の金属パターンの形成領域に全面的に形成される。そのため、高コストのフッ素含有樹脂は、ディスプレイ・タッチパネルの大画面化への対応を妨げる要因となる。

[0008] 本発明は、上記のような背景のもとなされたものであり、上述の本願出願人による金属パターンの形成プロセスについて、高品位の金属パターンを形成できると共に、フッ素含有樹脂の適用範囲を広げることができる手法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

[0009] 上述した金属パターンの形成プロセス（特許文献1）においては、フッ素含有樹脂層により基材に撥液性を付与した後に光照射等して、パターン形成部位の撥液性を消失させると共に、当該部位に金属粒子の結合性を付与している。この金属粒子の結合によるパターン形成が適切になされるためには、パターン形成部位以外の領域での撥液性が重要である。つまり、この領域のフッ素含有樹脂層が十分な撥液性を発揮して金属インクを弾かなければならない。本発明者等は、フッ素含有樹脂の種類によって印刷性の良否が生じる要因の一つとして、フッ素含有樹脂の撥液性の差異が挙げられると考察した。そして、従来プロセスで好適な印刷性を確保するためには、フッ素含有樹脂層の撥液性を高めることが重要であると考えた。

[0010] 更に、本発明者等は、従来プロセスの改良には、フッ素含有樹脂そのものの撥液性に加えて、塗布する金属インクの特性も考慮することが必要と考えた。詳細には、本発明者等は、従来プロセスにおけるフッ素含有樹脂層の撥液性は、樹脂そのものの撥液性のみが影響するのではなく、塗布する金属インクの濡れ性の影響も受けると考察した。

- [0011] この考察について、具体例として、従来プロセスで特に好適なフッ素含有樹脂であるパーフルオロブテニルビニルエーテル重合体（CYTOP（登録商標））に基づき説明する。従来プロセスにおいて、CYTOP（登録商標）は、撥液性の高いフッ素含有樹脂とされている。この評価に誤りはないといえる。もっとも、この撥液性は、従来プロセスで適用されていた金属インクとの関係に基づく評価である。
- [0012] フッ素含有樹脂の撥液性に関して、水等の一般的な溶媒に基づいて対比してみると、CYTOP（登録商標）は最高位の撥液性を示すというわけではなく、それよりも撥液性が高いと推定されるフッ素含有樹脂が存在する。そして、そのような撥液性の高いフッ素含有樹脂を、従来のパターン形成プロセスに適用しても好適なパターンニングができないことがある。これは、従来プロセスにおける印刷性は、フッ素含有樹脂の撥液性と金属インクの特性との相対的な関係の影響を受けていると考えられる。
- [0013] ここで、本発明者等による従来の金属インクに関する検討によれば、従来の金属インクは、比較的濡れ性が高く、塗布面に濡れ広がって付着し易い液体である。本発明者等は、かかる濡れ易い金属インクの構成を調整することで、フッ素含有樹脂の適用範囲を拡張することの可否を検討することとした。
- [0014] 上記のような検討過程を経て、本発明者等は、フッ素含有樹脂層の撥液性を一般的な特定方法で好適範囲を設定しつつ、金属インクの構成を調整することで上記課題を解決できることを見出した。そして、鋭意検討の結果、本発明に想到した。
- [0015] 即ち、本発明は、基材上の一部又は全部の領域に設定されたパターン形成部に金属パターンを形成する方法であって、前記基材は、少なくとも前記パターン形成部を含む表面上にフッ素含有樹脂層を備え、前記フッ素含有樹脂層表面のパターン形成部に官能基を形成する工程と、第1の保護剤であるアミン化合物と、第2の保護剤である脂肪酸により保護された金属粒子が溶媒に分散してなる金属インクを前記基材表面に塗布し、前記金属粒子を前記パ

ターン形成部に固定する工程と、を含む金属パターンの形成方法において、前記フッ素含有樹脂層は、Owens-Wendt法で測定される表面自由エネルギーが 13 mN/m 以上 20 mN/m 以下のフッ素含有樹脂からなり、前記金属インクは、添加剤としてエチルセルロースを含むことを特徴とする金属パターンの形成方法である。

[0016] 本発明に係る金属パターン形成プロセスでは、従来技術（特許文献1）の構成及び利点を維持しつつ、（a）一般的且つ客観的な指標に基づいて設定された所定範囲の撥液性を有するフッ素含有樹脂からなる層を適用し、（b）当該フッ素含有樹脂層に、エチルセルロースを含有し、濡れ性が調整された（濡れ難い）金属インクを塗布すること、の2点において特徴を有する。

[0017] 以下、本発明の各特徴について、詳細に説明する。本発明に係る金属パターン形成プロセスは、（I）フッ素含有樹脂層を備える基材の準備工程、（I I）フッ素含有樹脂層表面への官能基の形成工程、（I I I）金属インクの塗布工程及び金属粒子の固定工程、を必須の工程とする。以下の説明では、上記の特徴を踏まえつつ各工程の内容を説明する。

[0018] （I）フッ素含有樹脂層を備える基材の準備工程

本発明では、まず、基材として表面にフッ素含有樹脂層を有するものを用意することが必要である。この工程では、フッ素含有樹脂層が予め形成されている基材を購入等して用意しても良いし、基材にフッ素含有樹脂を塗布して用意しても良い。

[0019] （i）基材

基材の構成材料については、特に制限はない。金属製の基材やガラス製・セラミック製の基材が適用できる。また、樹脂、プラスチック製の基材も適用可能である。基材は光を透過する透明体や半透明体からなるものでも良いし、光を透過しない不透明体でも良い。基材の厚さの制限は全くない。尚、基材上に金属パターンを形成する領域は、基材の全面に設定されていても良いし、一部でも良く、更に、基材上で複数個所に設定されていても良い。

[0020] （i i）フッ素含有樹脂層

フッ素含有樹脂層は、基本的には従来プロセス（特許文献1）で適用されるフッ素含有樹脂と同様である。即ち、フッ素含有樹脂として、フッ素原子を含むフッ素含有単量体に基づく繰り返し単位を1種又は2種以上有する重合体であるフッ素含有樹脂が適用できる。また、フッ素含有単量体に基づく繰り返し単位と、フッ素原子を含まないフッ素非含有単量体に基づく繰り返し単位とを、それぞれ1種又は2種以上有する重合体であるフッ素含有樹脂であっても良い。更に、本発明におけるフッ素含有樹脂は、その一部に酸素、窒素、塩素等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0021] また、最低限に具備すべき撥液性の観点から、従来プロセスと同様、重合体を構成するフッ素含有単量体に基づく繰り返し単位に関して、フッ素原子数と炭素原子数との比（ F/C ）が1.0以上である繰り返し単位を少なくとも1種有する重合体からなるフッ素含有樹脂が好適である。このフッ素含有単量体に基づく繰り返し単位の F/C は、1.5以上であるものがより好ましい。尚、 F/C の上限については、撥液性、入手容易性の理由から F/C は2.0を上限とするのが好ましい。また、この要件に関連して特に好ましいフッ素含有樹脂は、パーフルオロ化合物の単量体に基づく繰り返し単位を有するパーフルオロ樹脂であって、当該繰り返し単位における F/C が1.5以上であるパーフルオロ樹脂である。

[0022] そして、本発明のフッ素含有樹脂は、上記の基礎的な構成要件に加えて、Owens-Wendt法で測定される表面自由エネルギーを所定範囲で規定される。Owens-Wendt法は、測定対象となる固体（S）表面に検体となる液体（L）を滴下したときの接触角（ θ ）を測定し、これに基づき固体（S）の表面自由エネルギー（ γ_s ）を求める方法である。表面自由エネルギー（ γ_s ）は、下記の数式に基づき算出される。

[0023]

[数1]

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 (\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2 (\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2}$$

γ_L : 液体 (検体) の表面自由エネルギー

γ_L^d : 液側分散力成分

γ_s^d : 固体側分散力成分

γ_L^h : 液側非分散力成分

γ_s^h : 固体側非分散力成分

[0024] [数2]

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^h$$

γ_s : 固体 (サンプル) の表面自由エネルギー

[0025] 表面エネルギー (γ_s) を求めるための γ_s^d 及び γ_s^h の算出には、 γ_L 、 γ_L^d 、 γ_L^h が既知である 2 種の液体の接触角を測定し、上記数 1 に基づいて算出される。本発明で検体として好適な 2 種の液体としては、極性成分の大きい溶媒と極性成分の小さい溶媒との組み合わせである。具体的には、水 ($\gamma_{L(w)}$ 、 $\gamma_{L(w)}^d = 21.8 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{L(w)}^h = 5.1 \text{ mN/m}$) と、*n*-オクタン ($\gamma_{L(o)}$ 、 $\gamma_{L(o)}^d = 21.6 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{L(o)}^h = 0 \text{ mN/m}$) が挙げられる。これら 2 つの溶媒は、極性成分 γ^d の大きい極性溶媒と、 γ^d の小さい非極性溶媒の組み合わせであり、本発明で適用する検体として好適である。そして、下記の連立方程式を解くことで、 γ_L^d 、 γ_L^h を算出し、それらの合計でフッ素含有樹脂層を構成する樹脂 (S) の表面自由エネルギー (γ_s) が得られる。

[0026] [数3]

$$\gamma_{L(w)} (1 + \cos \theta(w)) = 2 (\gamma_s^d \gamma_{L(w)}^d)^{1/2} + 2 (\gamma_s^h \gamma_{L(w)}^h)^{1/2}$$

$$\gamma_{L(o)} (1 + \cos \theta(o)) = 2 (\gamma_s^d \gamma_{L(o)}^d)^{1/2} + 2 (\gamma_s^h \gamma_{L(o)}^h)^{1/2}$$

[0027] 本発明においては、フッ素含有樹脂層をフッ素含有樹脂の表面自由エネルギー (γ_s) は、 13 mN/m 以上 20 mN/m 以下とする。表面自由エネルギー

ギーが20 mN/mを超えるフッ素含有樹脂は、撥液性に乏しく、本発明で改良された金属インクをもってしてもパターンニングができない。

[0028] また、本発明におけるフッ素含有樹脂層は、際限なく撥液性が高ければ良い（表面自由エネルギーが低ければ良い）というわけではなく、その限界も設定されるべきである。撥液性が高過ぎると、官能基を形成した部分に金属インク（金属粒子）が吸着せずパターン形成ができないことがある。また、撥液性が高過ぎると、パターンが形成できたとしても、金属粒子の密着強度に不足が生じる可能性がある。これらの観点から、フッ素含有樹脂層の表面自由エネルギーの下限值は13 mN/mとする。

[0029] 本発明で適用可能なフッ素含有樹脂の具体例を挙げるならば、フロロサーフ（登録商標、株式会社フロロテクノロジー）、ノベック（登録商標、スリーエムジャパン株式会社）、エスエフコート（AGCセイミケミカル株式会社）等が挙げられる。また、従来プロセス（特許文献1）で好適とされる、パーフルオロブテニルビニルエーテル重合体（CYTOP（登録商標）：AGC株式会社）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロジオキソール共重合体（TFE-PDD）、テフロン（登録商標）AF：三井・ケマーズ フロロプロダクツ株式会社）等も適用可能である。

[0030] 以上説明したフッ素含有樹脂からなるフッ素含有樹脂層の厚さには特に制限はない。一般に0.01 μm以上の塗布で、撥液性を発揮することができる。厚さ上限も特に限定はされないが、透明性が要求される場合においては、5 μm程度を上限とする。また、フッ素含有樹脂層は、パターン形成部を包含しているのであれば、基材全面に形成されていても良く、基板表面の一部に形成されていても良い。

[0031] フッ素含有樹脂層を基材に形成する際には、フッ素含有樹脂を適宜の溶媒に溶解させたもの塗布することで対応できる。塗布後は焼成することでフッ素含有樹脂層が形成される。フッ素含有樹脂の塗布方法としては、ディッピング、スピンコート、ロールコーター等特に限定されない。フッ素含有樹脂を塗布した後は、樹脂の種類に応じた後処理（乾燥処理、焼成処理）を行い

、フッ素含有樹脂層を形成する。

[0032] (11) フッ素含有樹脂層表面への官能基の形成工程

フッ素含有樹脂層を備える基材の準備後、基材のフッ素含有樹脂層表面に官能基を形成する。この官能基とは、フッ素含有樹脂のC F結合を切断することで形成される官能基である。具体的には、カルボキシ基、ヒドロキシ基、カルボニル基が形成される。

[0033] フッ素含有樹脂層表面への官能基形成の処理方法としては、紫外線照射、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、エキシマレーザー照射による。これらの処理は、フッ素含有樹脂表面に光化学反応を生じさせてC F結合を切断するものであり、適度なエネルギーの印加処理であることが必要である。パターン形成部に対する印加エネルギー量は、 $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上 $4000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下を目安とするのが好ましい。例えば、紫外線照射による場合、波長が 10 nm 以上 380 nm 以下の範囲の紫外線照射が好ましく、特に好ましくは、波長が 100 nm 以上 200 nm 以下の範囲の紫外線を照射する。

[0034] フッ素含有樹脂層表面への紫外線照射等においては、一般にフォトマスク（レチクル）を使用した露光処理がなされる。本発明では露光方式に関しては、非接触の露光方式（プロキシミティ露光、プロジェクション露光）と接触の露光方式（コンタクト露光）のいずれも適用できる。プロキシミティ露光においては、マスクとフッ素含有樹脂層表面との間隔は、 $10 \mu\text{m}$ 以下とするのが好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以下とするのがより好ましい。

[0035] (111) 金属インクの塗布工程及び金属粒子の固定工程

パターン形成部に対する官能基形成処理後、基材を金属インクに接触させる。本発明では、金属パターン形成を好適に行うために金属インクの構成を好適なものとしている。

[0036] (i) 金属インクの構成

(i-1) 金属粒子

金属インクは、所定の保護剤が結合してなる金属粒子を溶媒に分散させたものである。金属粒子は、形成する金属パターンの構成材料に相当する。こ

の金属粒子は、好ましくは、銀、金、白金、パラジウム、銅、及びこれらの金属の合金の少なくともいずれかよりなるものである。これらの金属は、導電性に優れ電極材料等として有用である。

[0037] 金属インクの金属粒子については、その平均粒径が5 nm以上200 nm以下であるものが好ましく、この範囲内であれば特に制限されることはない。但し、本発明で適用されるエチルセルロースを含む金属インクにおいては、粒径の大きい金属粒子を分散させたインクの方がフッ素含有樹脂に弾かれ易い傾向がある。そのため、基板のフッ素含有樹脂によっては大粒径の金属粒子、具体的には平均粒径が40 nm以上150 nm以下の金属粒子を分散させることが好ましいときがある。もっとも、本発明による金属インクの撥液性の向上は、フッ素含有樹脂の表面自由エネルギー（ γ_s ）の好適化とインクへのエチルセルロースの添加によるところが大きいので、金属粒子の平均粒径を大粒径に限定する必要性は低い。

[0038] (i-2) 保護剤

金属インクにおける保護剤とは、金属粒子が凝集・粗大化するのを抑制し、金属粒子の分散状態を安定させる添加剤である。金属粒子の凝集・粗大化は、分散液の保管や使用時の金属の沈殿の要因なるばかりでなく、基材に結合させた後の焼結特性に影響を及ぼすことから回避されなければならない。また、本発明においては、保護剤は、基材（フッ素含有樹脂層）表面の官能基と置換することで金属を固定するためのマーカーとしての作用も有する。本発明における金属粒子の保護剤は、第1の保護剤としてアミンを、第2の保護剤として脂肪酸を適用する。本発明では、これら基本構造が異なる2系統の化合物が複合した状態で金属粒子を保護する。

[0039] 第1の保護剤であるアミン化合物は、その炭素数の総和が4以上12以下であるものが好ましい。これは、アミンの炭素数が金属粒子の安定性、パターン形成時の焼結特性に影響を及ぼすからである。炭素数4未満のアミンは金属粒子を安定的に存在させるのが困難であり、均一な焼結体を形成させるのが困難となる。一方、炭素数12を超えるアミンは、金属粒子の安定性を

過度に増大させ、パターン形成のために高温で加熱する必要が生じる。これらから、本発明の保護剤としては炭素数の総和が4以上12以下のアミン化合物が好ましい。

[0040] アミン化合物中のアミノ基の数としては、アミノ基が1つである（モノ）アミンや、アミノ基を2つ有するジアミンを適用できる。また、アミノ基に結合する炭化水素基の数は、1つ又は2つが好ましく、すなわち、1級アミン（ RNH_2 ）、又は2級アミン（ R_2NH ）が好ましい。そして、保護剤としてジアミンを適用する場合、少なくとも1以上のアミノ基が1級アミン又は2級アミンのものが好ましい。アミノ基に結合する炭化水素基は、直鎖構造又は分枝構造を有する鎖式炭化水素の他、環状構造の炭化水素基であっても良い。また、一部に酸素を含んでいても良い。

[0041] 本発明で保護剤として適用されるアミン化合物の具体例としては、ブチルアミン（炭素数4）、1,4-ジアミノブタン（炭素数4）、3-メトキシプロピルアミン（炭素数4）、ペンチルアミン（炭素数5）、2,2-ジメチルプロピルアミン（炭素数5）、3-エトキシプロピルアミン（炭素数5）、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン（炭素数5）、ヘキシルアミン（炭素数6）、ヘプチルアミン（炭素数7）、ベンジルアミン（炭素数7）、N,N-ジエチル-1,3-ジアミノプロパン（炭素数7）、オクチルアミン（炭素数8）、2-エチルヘキシルアミン（炭素数8）、ノニルアミン（炭素数9）、デシルアミン（炭素数10）、ジアミノデカン（炭素数10）、ウンデシルアミン（炭素数11）、ドデシルアミン（炭素数12）、ジアミノドデカン（炭素数12）等が挙げられる。尚、第1の保護剤であるアミン化合物は、分散液中での金属粒子の分散性や低温焼結性を調節する目的で複数種のアミン化合物を混合・組合せて使用しても良い。また、炭素数の総和が4以上12以下のアミン化合物を少なくとも1種含んでいればよく、そうであれば当該範囲外の炭素数のアミン化合物が存在していても良い。

[0042] 第2の保護剤として適用される脂肪酸は、分散液中ではアミン化合物の補

助的な保護剤として作用し金属粒子の安定性を高める。そして、脂肪酸の作用が明確に現れるのは、金属粒子を基材に塗布した後であり、脂肪酸を添加することで均一な膜厚の金属パターンを形成することができる。この作用は脂肪酸の無い金属粒子を塗布した場合と対比することで顕著に理解でき、脂肪酸の無い金属粒子では安定した金属パターンを形成することができない。

[0043] 脂肪酸は、好ましくは、炭素数4以上26以下の飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸が好ましい。炭素数が3以下の脂肪酸は、金属粒子の分散媒への分散性を低下させるため、金属粒子の凝集が起こり易くなり、安定した金属パターンを形成することが困難となる。一方、炭素数が26を超える脂肪酸は、金属パターンを形成する際に金属粒子から脱離し難く残留し、金属パターンの抵抗値が高くなる傾向にある。

[0044] 好ましい脂肪酸としては、具体的には、ブタン酸（炭素数４）、ペンタン酸（炭素数５）、ヘキサン酸（炭素数６）、ヘプタン酸（炭素数７）、オクタン酸（炭素数８）、ノナン酸（炭素数９）、デカン酸（別名：カプリン酸、炭素数１０）、ウンデカン酸（別名：ウンデシル酸、炭素数１１）、ドデカン酸（別名：ラウリン酸、炭素数１２）、トリデカン酸（別名：トリデシル酸、炭素数１３）、テトラデカン酸（別名：ミリスチン酸、炭素数１４）、ペンタデカン酸（別名：ペンタデシル酸、炭素数１５）、ヘキサデカン酸（別名：パルミチン酸、炭素数１６）、ヘプタデカン酸（別名：マルガリン酸、炭素数１７）、オクタデカン酸（別名：ステアリン酸、炭素数１８）、ノナデカン酸（別名：ノナデシル酸、炭素数１９）、エイコサン酸（別名：アラキジン酸、炭素数２０）、ベヘン酸（別名：ドコサン酸、炭素数２２）、リグノセリン酸（別名：テトラコサン酸、炭素数２４）、ヘキサコサン酸（別名：セロチン酸、炭素数２６）等の飽和脂肪酸、パルミトレイン酸（炭素数１６）、オレイン酸（炭素数１８）、リノール酸（炭素数１８）、リノレン酸（炭素数１８）、アラキドン酸（炭素数２０）、エルカ酸（炭素数２２）、ネルボン酸（別名：cis-15-テトラコセン酸、炭素数２４）等の不飽和脂肪酸が挙げられる。特に好ましいのは、オレイン酸、リノー

ル酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ブタン酸、エルカ酸である。尚、以上説明した第2の保護剤となる脂肪酸に関しても、複数種のを組合せて使用しても良い。また、炭素数が4以上24以下の不飽和脂肪酸又は飽和脂肪酸を少なくとも1種含んでいればよく、そうであればそれ以外の脂肪酸が存在していても良い。

[0045] (i-3) エチルセルロース

本発明に係るプロセスにおいては、上記第1、第2の保護剤に加えてエチルセルロースを含む金属インクを適用することを特徴とする。金属インクにエチルセルロースを添加するのは、上述のフッ素含有樹脂層に対して濡れ難い金属インクとするためである。その理由は明らかではないが、本発明者等の検討によれば、上記構成の金属インクにエチルセルロースを添加することで金属インクの濡れ性が変化する。この濡れ難い金属インクと撥液性（表面自由エネルギー）が好適化されたフッ素含有樹脂層との組み合わせにより、パターン形成部以外の領域で金属インクを有効に弾いて金属パターンが形成可能となる。

[0046] そして、本発明の金属インクに添加するエチルセルロースは、数平均分子量が4000～30000の低分子量エチルセルロースが好ましい。その理由は定かではないが、上述の金属インクの濡れ性の調整作用は、低分子量エチルセルロースで明確となる傾向がある。エチルセルロースとしては、数平均分子量が10000～25000の低分子量エチルセルロースを添加するのが好ましい。

[0047] 本発明に適用される金属インクは、低分子量エチルセルロースに加えて、高分子量エチルセルロースを追加的に含んでも良い。低分子量エチルセルロースと共に高分子量エチルセルロースを添加した金属ペーストを適用することで、場合によっては、印刷性が向上することがある。高分子量エチルセルロースとは、数平均分子量が40000～90000のエチルセルロースであり、好ましくは、数平均分子量が55000～85000のエチルセルロースである。

[0048] 金属インクに低分子量エチルセルロースと高分子量エチルセルロースの双方を添加するときには、高分子量エチルセルロースの質量基準の含有量 (C_{HIGH}) に対する低分子量エチルセルロースの質量基準の含有量 (C_{LOW}) の割合 (C_{HIGH}/C_{LOW}) を 0.05 ~ 1.0 とすることが好ましく、0.1 ~ 0.4 が特に好ましい。

[0049] (i-4) 金属インクの組成

上記した第1、第2の保護剤で保護された金属粒子、及びエチルセルロースを溶媒に分散することで金属インクを構成する。ここで適用可能な溶媒は、有機溶媒であり、例えば、アルコール、ベンゼン、トルエン、アルカン等である。これらを混合しても良い。好ましい溶媒は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等のアルカン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール等のアルコールであり、より好ましくは、これらの中から選択される1種又は2種以上のアルコールと1種又は2種以上のアルカンとの混合溶媒である。

[0050] 金属インク中の金属粒子の含有量は、液質量に対する金属質量で20質量%以上70質量%以下とするのが好ましい。金属粒子の含有量が20%未満の場合は、パターン形成部に、十分な導電性を確保するための均一な膜厚の金属パターンを形成することができず、金属パターンの抵抗値が高くなる。金属粒子の含有量が70%を超える場合は、金属粒子の凝集・肥大化により安定した金属パターンを形成することが困難となる。

[0051] 金属インクの保護剤の含有量は、金属インク中の金属の質量基準で規定することが好ましい。そして、第1の保護剤であるアミン化合物については、金属質量基準で0.08 mmol/g以上3.0 mmol/g以下とするのが好ましい。また、第2の保護剤である脂肪酸の含有量は、金属質量基準で0.005 mmol/g以上0.5 mmol/g以下とするのが好ましい。より好ましくは、0.007 mmol/g以上0.5 mmol/g以下とする。金属インク中の保護剤の含有量は、上記好適範囲を超えても金属粒子の

分散性には影響が生じないが、過剰な保護剤は、金属粒子の低温焼結性や形成される金属パターンの抵抗値に影響を及ぼすことから上記範囲にするのが好ましい。尚、上記の保護剤のモル数については、複数種のアミン化合物、脂肪酸を使用する場合には、それぞれ、合計モル数を適用する。

[0052] また、エチルセルロースの含有量は、金属インク中の金属の質量基準で $0.0035 \mu\text{mol/g}$ 以上 $16.7 \mu\text{mol/g}$ 以下とするのが好ましい。エチルセルロース含有量が下限値以下では、インクの撥液性向上が不十分となり、上限値以上では、露光を施したフッ素含有樹脂層表面の官能基に金属粒子が吸着せず、配線パターンが形成されないことがあるからである。尚、低分子量エチルセルロースと高分子量エチルセルロースの双方を添加する場合、両者の合計量を前記範囲とする。

[0053] (i i) 金属インクの塗布工程

以上で説明した金属インクを、露光等の処理を行った基板に塗布する。金属インクの塗布法は、ディッピング、スピンコート、ロールコーターが適用できるが、ブレード、スキージ、ヘラのような塗布部材を用いて、インクを滴下して塗り広げても良い。本発明は、予めパターン形成部に金属粒子を選択的に固定するための官能基が形成されており、一気に分散液を塗り広げることでパターン形成ができ効率的である。

[0054] (i i i) 金属粒子の固定工程

金属インクは、官能基が存在しないフッ素含有樹脂の素地面では、樹脂の撥液性により弾かれる。ブレード等の塗布部材を使用した場合、弾かれた分散液は基板表面から除去される。一方、官能基が形成されたパターン形成部では、金属粒子の保護剤と官能基との置換反応が生じ、金属粒子が基板に固定される。その後、分散液の溶剤が揮発すると共に、基板上の金属粒子同士が自己焼結して金属膜となり金属パターンが形成される。

[0055] この自己焼結は室温であっても生じる現象であるので、金属パターン形成に際して基板の加熱は必須の工程ではない。但し、自己焼結後の金属パターンを焼成することで、金属膜中に残存する保護剤（アミン化合物、脂肪酸）

を完全に除去することができ、これにより抵抗値の低減を図ることができる。この焼成処理は、40℃以上250℃以下で行うことが好ましい。40℃未満では保護剤の脱離や揮発に長時間を要するため好ましくない。また、250℃を超えると樹脂基板等について変形の要因となる。焼成時間は、3分以上120分以下が好ましい。尚、焼成工程は、大気雰囲気で行っても良いし、真空雰囲気でも良い。

[0056] 以上の金属インクの塗布、金属粒子の自己焼結、及び、必要に応じた焼成により金属からなる金属パターンが形成される。

発明の効果

[0057] 本発明に係る金属パターン方法によれば、各種基材上に銀等からなる高精細の金属パターンを効率的に形成することができる。本発明においては、基材上のフッ素含有樹脂層表面の撥液性の設定と、金属インクの濡れ性の調整により、適用可能なフッ素含有樹脂の範囲が拡大されている。これにより、撥液性に乏しい安価なフッ素含有樹脂であっても高品位の金属パターンを形成できる。

[0058] 本発明のパターン形成プロセスでは、フッ素含有樹脂層を備える基材に光照射等の処理をした後、金属インクを塗布することでパターンニングが可能である。比較的簡易な工程で金属パターンを形成することができる。本発明は、レジストを一般的に使用するフォトリソグラフィ法よりも簡便であり、また、インクジェット方式よりも効率的な方法である。

[0059] また、本発明では、微細で高精彩な金属パターンを形成することができる。この金属パターンは、透明電極と同等の透光性を発揮することができる。透明な基材に金属パターンを形成することで、透明導電体の製造も可能である。

図面の簡単な説明

[0060] [図1]第2実施形態の金属パターン形成において、No. 2のフッ素含有樹脂を適用した銀配線の拡大写真

[図2]第2実施形態の金属パターン形成において、No. 3のフッ素含有樹脂

を適用した銀配線の拡大写真

発明を実施するための形態

[0061] 第1実施形態（予備試験）：以下、本発明の好適な実施形態について説明する。本実施形態は、金属パターン形成における好適なフッ素含有樹脂及び金属インクを確認するための予備試験である。この予備試験では、樹脂フィルムを基材とし、複数のフッ素含有樹脂を基材に塗布してフッ素含有樹脂層を形成した。そして、これら複数のフッ素含有樹脂層の表面自由エネルギーを Owens-Wendt 法で測定した。次に、形成した複数のフッ素含有樹脂に、本発明に適用可能なエチルセルロース含有インクと、従来プロセス（特許文献1）で使用された金属インクと、の2種のインクを塗布して印刷の可否（インク撥液の有無）を評価した。

[0062] [フッ素含有樹脂層の形成]

基材としてポリエチレンテレフタレート（PET）からなる樹脂基材（寸法：400mm×200mm）を用意した。この基材に下記の市販のフッ素含有樹脂を塗布してフッ素含有樹脂層を形成した。

[0063] [表1]

	製品名(型番)	製造元
No.1	PC-3B + FG-5083F130-0.1	(株)フロロテクノロジー
No.2	FS-1010C-4.0	(株)フロロテクノロジー
No.3	Novec1720	スリーエムジャパン(株)
No.4	3%SA-PFA/HFX110	三井・ケマーズフロロプロダクツ(株)
No.5	SFE-DP02H	AGCセイミケミカル(株)
No.6	CYTOP M + CYTOP A	AGC株式会社

No.1は、PC-3Bの塗布後にFG-5083F130-0.1重ねて塗布した。

No.6は、CYTOP M と CYTOP Aとを混合して塗布した。

[0064] フッ素含有樹脂層の形成は、No. 2～No. 6のフッ素含有樹脂については、各フッ素含有樹脂200μLをロールコーター法で基材に塗布した後、110℃で7分間加熱・乾燥させた。No. 1のフッ素含有樹脂について

は、 $200\mu\text{L}$ のPC-3Bをロールコーター法で基材に塗布して 60°C で7分間乾燥し、更に、FG-5083F130-0、 $1200\mu\text{L}$ をロールコーター法で基材に塗布した後、 110°C で7分間加熱・乾燥させた。

[0065] 製造した各種のフッ素含有樹脂層について、Owens-Wendt法による表面自由エネルギー (γ_s) の測定を行った。上述のとおり、Owens-Wendt法では、数1の、 γ_L 、 γ_L^d 、 γ_L^h が既知である2種の液体の接触角を測定する。本実施形態では、水とn-オクタンを検体として、それぞれの液体のフッ素含有樹脂層に対する接触角を測定した。測定条件は、温度 $20\sim 21^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $25\sim 35\%$ の雰囲気中で、検体 $4\pm 0.5\mu\text{L}$ をフッ素含有樹脂層表面に滴下して10秒経過した後の接触角を測定した。接触角の測定は、接触角計（協和界面科学製 DMS-401）を使用した液滴法で行った。液滴法では、液滴をフッ素含有樹脂層表面に着滴し、側面から着滴前後の様子を装置備え付けの光学カメラで撮影し、10秒経過後の液滴と試料表面とのなす角度を接触角 θ として測定した。本実施形態では、各フッ素含有樹脂について5点測定したときの平均値を採用した。そして、各フッ素含有樹脂における水とn-オクタンの接触角を、上記した数3の数式に代入して γ_s^d 、 γ_s^h を算出して表面自由エネルギー (γ_s) を求めた。尚、計算に必要な液体側の γ_L 、 γ_L^d 、 γ_L^h は、水の値として、 $\gamma_{L(w)} = 72.8\text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{L(w)}^d = 21.8\text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{L(w)}^h = 51.0\text{ mN/m}$ を代入し、n-オクタンの値として、 $\gamma_{L(o)} = 21.6\text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{L(o)}^d = 21.6\text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{L(o)}^h = 21.6\text{ mN/m}$ を代入した。No. 1～No. 6のフッ素含有樹脂の表面自由エネルギー (γ_s) は、以下のとおりであった。

[0066]

[表2]

	製品名(型番)	γ_s^d (mN/m)	γ_s^h (mN/m)	γ_s (mN/m)
No.1	PC-3B + FG-5083F130-0.1	20.56	2.57	23.13
No.2	FS-1010C-4.0	13.92	0.02	13.94
No.3	Novec1720	18.70	1.79	20.49
No.4	3%SA-PFA/HFX110	15.54	2.31	17.85
No.5	SFE-DP02H	13.58	1.20	14.78
No.6	CYTOP M + CYTOP A	18.80	0.65	19.45

[0067] [金属インクの製造]

本実施形態では、金属インクとして銀粒子が分散する銀インクを使用した。銀インクは、熱分解性銀化合物を原料とする熱分解法によって銀粒子を製造し、この銀粒子を溶媒に分散させて製造した。本実施形態では、エチルセルロースを含有する本発明の銀インク（以下、KKインクと称する）と、特許文献1で使用された金属インク（以下、TGインクと称する）の2種のインクを製造した。

[0068] [KKインクの製造]

原料となる銀化合物として炭酸銀を使用した。まず、炭酸銀25.56g（銀含有量20.56g）と水9.32g（炭酸銀100重量部に対して33wt%）とを混合し攪拌した。次に、銀化合物に保護剤となるアミン化合物として3-メトキシプロピルアミンを、銀化合物の銀質量に対するモル比で6倍加え、銀-アミン錯体を製造した。

[0069] そして、製造した銀-アミン錯体を室温から加熱して分解し、銀粒子を析出させた。このときの加熱温度は錯体の分解温度として110～130℃を想定し、これを到達温度とした。また、加熱速度は、10℃/minとした。その後、メタノールを添加して洗浄し、銀粒子を遠心分離した。この洗浄と遠心分離は2回行った。この銀粒子の粒径は、SEM観察の結果から、平均粒径で120nmであった。

[0070] 得られた銀粒子をオクタンと1-プロパノールとの混合溶媒（オクタン：

1-プロパノール＝7：3）に混合し、保護剤として、アミン化合物であるヘキシルアミン3500 ppm（金属質量基準で0.115 mmol/g）及びドデシルアミン650 ppm（金属質量基準で0.0117 mmol/g）、更に、脂肪酸であるエルカ酸800 ppm（金属質量基準で0.00787 mmol/g）を添加した。この溶液を振盪器（東京理化器械株式会社製：CUTE MIXER CM1000）で1800 Hz 30分間処理した後、遠心分離して上澄みを除去してから、エチルセルロースを添加し、金属インクとした。エチルセルロースの添加は、オクタンと1-プロパノールとの混合溶媒にエチルセルロース（日新化成各部式会社 商品名：エトセル7（数平均分子量：約17000）溶解させた溶液を混合した。このとき、エチルセルロース含有量が金属インクに対して1質量%となるようにすると共に、銀含有が金属インクに対して35質量%となるように混合溶媒とエチルセルロースの量を調整した。最後に振盪器で1800 Hz 10分間処理して、乳白色の銀インク（KKインク）を得た。

[0071] [TGインクの製造]

TGインク（特許文献1）の製造では、原料となる銀化合物としてシュウ酸銀を使用した。原料であるシュウ酸銀1.519 g（銀：1.079 g）にデカン0.651 gを添加し湿らせた。そして、このシュウ酸銀に、保護剤となるアミン化合物と脂肪酸を添加した。具体的には、最初にN，N-ジメチルー1，3-ジアミノプロパン（0.778 g）を加えて暫く混練した後、更にヘキシルアミン（1.156 g）、ドデシルアミン（0.176 g）、オレイン酸（0.042 g）を加えて混練し、その後110℃で加熱攪拌した。この加熱・攪拌操作は、反応系からの気泡発生がなくなるまで行った。反応終了後、反応系を放冷し室温にした後、メタノールを加えて十分に攪拌し、遠心分離を行うことで、過剰の保護剤を除去し、銀粒子を精製した。このメタノール添加と遠心分離による銀微粒子の精製を再び行い、沈殿物として銀粒子を得た。この銀粒子の粒径は、平均粒径で15 nmであった。

[0072] 製造した銀粒子に、オクタンとブタノールとの混合溶媒（オクタン：ブタ

ノール＝４：１（体積比））を添加し、銀インクを得た。この銀インクの銀濃度は４０質量％であった。

[0073] [各フッ素含有樹脂の撥液性の評価]

Ｎｏ．１～Ｎｏ．６のフッ素含有樹脂層に、上記で製造した２種の銀インク（ＫＫインク、ＴＧインク）を塗布して撥液性を評価し、各銀インクによる印刷の可否を検討した。この評価方法では、銀インクを基材（フッ素含有樹脂層）にロールコーター法で塗布し、塗布後の基材の全光透過率（ T 、 T ）を測定した。フッ素含有樹脂層が、銀インクに対して撥液性を発揮する場合には銀インクを弾くので、ロールが通過後の表面にフッ素含有樹脂層表面に銀インクは残存せず基材は着色しない。よって、塗布前後の透過率の差（ ΔT 、 T ）は小さくなる。逆に、フッ素含有樹脂層の銀インクに対する撥液性が乏しいと、銀インクが残存して着色することとなる。

[0074] この試験の具体的な評価条件は、ＪＩＳ Ｋ ７ ３ １ ６－１（プラスチック透明材料の全光線透過率の測定方法）に従った。銀インクの塗布量は４０ μ Ｌとし、各サンプルで３点測定した（測定点面積 ϕ ５０ｍｍ）。基材の全光透過率（ T 、 T ）は、日本電色工業製ＳＨ ７ ０ ０ ０で測定した。そして、測定された塗布前後の透過率の差（ ΔT 、 T ）について、 $-4.5 \leq \Delta T$ 、 $T \leq 0$ を「着色無し」と判定して良（○）とみなし、 $-10.0 \leq \Delta T$ 、 $T < -4.5$ を「やや着色有り」と判定した（△）。そして、 ΔT 、 $T < -10.0$ となった場合には、「全体の着色有り」と判定して不合格（×）とした。以上の撥液性（印刷性）の評価結果を表３に示す。

[0075]

[表3]

	製品名(型番)	γ_s (mN/m)	銀インク	撥液性評価結果	
				$\Delta T.T$	判定
No.1	PC-3B + FG-5083F130-0.1	23.13	KKインク	-5.55	△
			TGインク	-65.99	×
No.2	FS-1010C-4.0	13.94	KKインク	-3.70	○
			TGインク	-45.22	×
No.3	Novec1720	20.49	KKインク	23.01	×
			TGインク	-65.15	×
No.4	3%SA-PFA/HFX110	17.85	KKインク	-2.75	○
			TGインク	-67.05	×
No.5	SFE-DP02H	14.78	KKインク	-2.73	○
			TGインク	-73.57	×
No.6	CYTOP M + CYTOP A	19.45	KKインク	2.36	○
			TGインク	2.40	○

[0076] 表3から、今回評価したフッ素含有樹脂は、No. 6のCYTOP（登録商標）を除き、従来の銀インク（TGインク）に対して撥液性が乏しく、基材表面に残留して基材を着色させた。これにより、従来プロセスにおいて上記したような課題があることが確認された。

[0077] No. 1～No. 5のフッ素含有樹脂層について検討する。これらのフッ素含有樹脂層に関し、本発明で適用されるエチルセルロースを含む銀インク（KKインク）を塗布したとき、No. 2、4、5のフッ素含有樹脂層との関係においては、好適な撥液性を発揮していることが分かる。No. 2、4、5のフッ素含有樹脂層は、表面自由エネルギー（ γ_s ）が20以下である。この結果から、適度な撥液性（表面自由エネルギー）を有するフッ素含有樹脂と、エチルセルロースにより濡れ難くなった銀インクとの協同によって好適な撥液性が生じ印刷性が向上することが分かる。

[0078] 一方、No. 1、3のフッ素含有樹脂層は、表面自由エネルギー（ γ_s ）が20 mN/mを超え、今回検討したフッ素含有樹脂の中では撥液性が低い樹

脂といえる。これらのフッ素含有樹脂層に対しては、エチルセルロースを含む銀インク（ＫＫインク）であってもエチルセルロースを含まない銀インク（ＴＧインク）と同様に撥液性・印刷性に乏しいといえる。

[0079] また、Ｎｏ．６のフッ素含有樹脂層（ＣＹＴＯＰ（登録商標））は、双方の銀インクに対して撥液性を示す。このフッ素含有樹脂も、本発明に適用可能であると考えられる。尚、今回検討したフッ素含有樹脂の表面自由エネルギー（ γ_s ）の値を見るに、Ｎｏ．２、４、５のフッ素含有樹脂層は、Ｎｏ．６のＣＹＴＯＰ（登録商標）よりも自由エネルギー（ γ_s ）の値が低い。よって、Ｎｏ．２、４、５のフッ素含有樹脂層は、ＣＹＴＯＰ（登録商標）よりも、水及びｎ－オクタンに基づく撥液性は高いと考えられる。しかし、Ｎｏ．２、４、５のフッ素含有樹脂層は、従来の銀インク（ＴＧインク）には撥液性が不十分である。そして、本発明のエチルセルロースを含む銀インク（ＫＫインク）を適用すると撥液性が良好となる。但し、本発明の銀インク（ＫＫインク）であっても、自由エネルギー（ γ_s ）の値が 20 mN/m を超えるフッ素含有樹脂（Ｎｏ．１、３）に対しては適用できない。これらのことから、本発明の金属パターン形成プロセスでは、フッ素含有樹脂の基本的な撥液性と金属インクの特性の両者についての適正化によって効果が生じたと考えられる。

[0080] 第２実施形態：本実施形態では、第１実施形態のＮｏ．２～Ｎｏ．５の４種のフッ素含有樹脂を用いて金属パターンの形成可否の検討試験を行った。

[0081] [金属パターンの形成]

第１実施形態と同じＰＥＴ基板を用意し、各フッ素含有樹脂 $200\text{ }\mu\text{L}$ をロールコーター法で基材に塗布した後、第１実施形態と同様、 110°C で７分間加熱・乾燥させてフッ素含有樹脂層を形成した。

[0082] 次に、フッ素含有樹脂層が形成された基板の表面に、線状の配線パターン（線幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）のフォトマスクを密着し（マスクー基板間距離０のコンタクト露光）、ここに紫外線（ＶＵＶ光）を照射した。ＶＵＶ光は、波長 172 nm 、 11 mW/cm^2 で５秒照射した。

[0083] 以上のようにして、フッ素含有樹脂層表面を露光処理して官能基を形成した基板に、金属インクを塗布した。金属インクは、第1実施形態で製造したエチルセルロースを含有するKKインクを塗布した。金属インクの塗布は、基板にインク40 μ Lをロールコーター法で塗布した。その後、基板を120 $^{\circ}$ Cで熱風乾燥させて銀配線(L/S=20 μ m/20 μ m)を形成した。

[0084] [金属パターンの評価]

上記のようにして形成した銀配線を光学顕微鏡で観察し、配線のカスレの有無を確認し、カスレがなかった銀配線を合格「○」と判定し、カスレや線幅の明瞭な不均一が生じた銀配線を不合格「×」と判定した。また、合格の銀配線については、線幅を測定した。任意の3箇所の線幅について光学顕微鏡により測定した値の平均値を銀配線の線幅とした。この評価結果を表4に示す。

[0085] [表4]

	製品名(型番)	γ_s (mN/m)	銀インク	パターン形成結果	
				合否	平均線幅 (μ m)
No.2	FS-1010C-4.0	13.94	KKインク	○	19.45
No.3	Novec1720	20.49		×	—
No.4	3%SA-PFA/HFX110	17.85		○	19.11
No.5	SFE-DP02H	14.78		○	19.36

[0086] 表3から、第1実施形態で撥液性が良好であったNo. 2、No. 4、No. 5のフッ素含有樹脂を適用することで、良好なパターンの銀配線が形成できることが確認された。図1は、No. 2のフッ素含有樹脂を適用した銀配線の光学顕微鏡写真(×200倍と2000倍)である。鮮明な銀配線が形成されたことが確認できる。また、これらのフッ素含有樹脂を適用することで、狙った線幅に近似した線幅の銀配線が形成できることも確認できる。

[0087] 一方、第1実施形態で撥液性に不足していたNo. 3のフッ素含有樹脂を適用したとき、全体的に薄い銀配線となり、線幅の測定もできない状態であ

った。図2（a）は、銀配線を形成した部分の光学顕微鏡写真（×2000倍）であるが、配線の外縁が不明瞭であり、配線とは言い難い状態である。また、このNo. 3のフッ素含有樹脂は、撥液性に劣ることから、露光していない領域（官能基が形成されていない領域）にも銀粒子が吸着していた（図2（b））。このように配線パターン以外の部分に銀粒子が吸着した状態では、良好なパターン形成ができたとはいえない。また、このような状態では、ショートの原因になり配線としての機能も発揮できない。

産業上の利用可能性

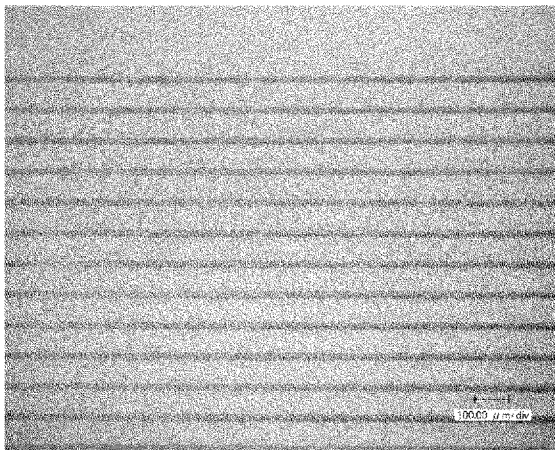
[0088] 以上説明したように、本発明によれば、精細な金属パターンを効率的に形成することができる。かかる効果において、本発明では必須の構成であるフッ素含有樹脂の選択の幅が拡張されている。本発明は、各種半導体デバイスの電極・配線形成の他、透光性が要求されるタッチパネルのパネル面の配線形成にも有効に適用できる。また、低コストで実施可能であるので、大面積の基材に適用できるので、建材等にも応用が可能である。

請求の範囲

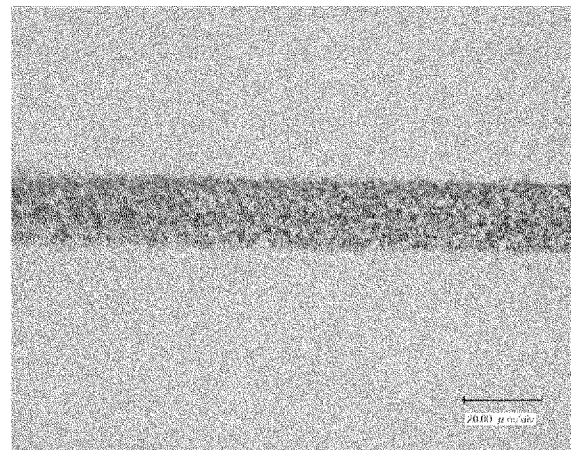
- [請求項1] 基材上の一部又は全部の領域に設定されたパターン形成部に金属パターンを形成する方法であって、
前記基材は、少なくとも前記パターン形成部を含む表面上にフッ素含有樹脂層を備え、
前記フッ素含有樹脂層表面のパターン形成部に官能基を形成する工程と、第1の保護剤であるアミン化合物と、第2の保護剤である脂肪酸により保護された金属粒子が溶媒に分散してなる金属インクを前記基材表面に塗布し、前記金属粒子を前記パターン形成部に固定する工程と、を含む金属パターンの形成方法において、
前記フッ素含有樹脂層は、Owens-Wendt法で測定される表面自由エネルギーが 13 mN/m 以上 20 mN/m 以下のフッ素含有樹脂からなり、
前記金属インクは、添加剤としてエチルセルロースを含むことを特徴とする金属パターンの形成方法。
- [請求項2] 金属インクの添加剤であるエチルセルロースは、数平均分子量が $4000\sim30000$ の低分子量エチルセルロースである請求項1記載の金属パターンの形成方法。
- [請求項3] フッ素含有樹脂層表面に官能基を形成する工程は、フッ素含有樹脂層表面のパターン形成部に 1 mJ/cm^2 以上 4000 mJ/cm^2 以下のエネルギーを印加するものである請求項1又は請求項2記載の金属パターンの形成方法。
- [請求項4] 官能基として、カルボキシ基、ヒドロキシ基、カルボニル基の少なくともいずれかが形成される請求項1～請求項3いずれかに記載の金属パターンの形成方法。
- [請求項5] 第1の保護剤であるアミン化合物は、炭素数4以上12以下のアミン化合物を少なくとも1種を含むものである請求項1～請求項4のいずれかに記載の金属パターンの形成方法。

- [請求項6] アミン化合物は、ブチルアミン、1, 4-ジアミノブタン、3-メトキシプロピルアミン、ペンチルアミン、2, 2-ジメチルプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、N, N-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、ベンジルアミン、N, N-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジアミノデカン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、ジアミノドデカンの少なくともいずれか1種である請求項5のいずれかに記載の金属パターンの形成方法。
- [請求項7] 第2の保護剤である脂肪酸は、炭素数4以上26以下の脂肪酸を少なくとも1種を含むものである請求項1～請求項6のいずれかに記載の金属パターンの形成方法。
- [請求項8] 脂肪酸は、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、ラウリン酸、ブタン酸、エルカ酸の少なくともいずれか1種である請求項7に記載の金属パターンの形成方法。
- [請求項9] 金属インクの溶媒は、炭素数3以上8以下のアルコール溶媒、炭素数6以上10以下の炭化水素溶媒、又はこれらの混合溶媒である請求項1～請求項8のいずれかに記載の金属パターンの形成方法。
- [請求項10] 金属粒子をパターン形成部に固定後、基材を40℃以上250℃以下に加熱する工程を含む請求項1～請求項9のいずれかに記載の金属パターンの形成方法。
- [請求項11] 金属粒子は、銀、金、白金、パラジウム、銅、及びこれらの金属の合金の少なくともいずれかよりなる請求項1～請求項10のいずれかに記載の金属パターンの形成方法。

[図1]



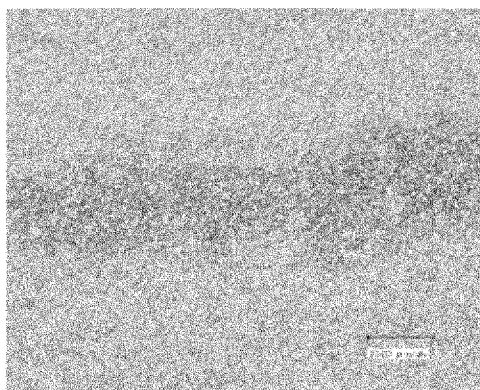
(×200)



(×2000)

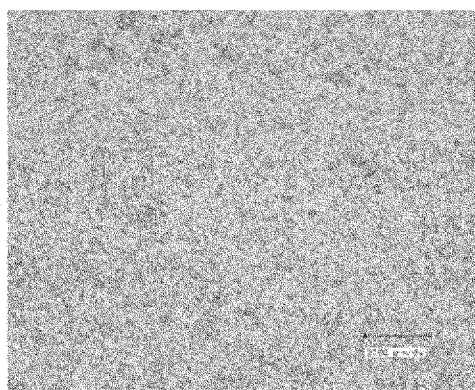
[図2]

(a) 銀配線付近



(×2000)

(b) 非露光領域



(×2000)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D 3/10(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C09C 1/62(2006.01)i; C09C 3/08(2006.01)i; B32B 15/02(2006.01)i; B32B 15/082(2006.01)i; C09D 11/03(2014.01)i; C09D 11/033(2014.01)i; C09D 11/08(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; H05K 3/10(2006.01)i; H05K 3/12(2006.01)i

FI: H05K3/12 630Z; H01B13/00 503D; B05D7/24 303C; B05D7/24 303E; B05D3/10 Z; B32B15/082 B; B32B15/02; H05K3/10 D; C09D11/03; C09D11/033; C09D11/08; C09C1/62; C09C3/08

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)

B05D3/10; B05D7/24; C09C1/62; C09C3/08; B32B15/02; B32B15/082; C09D11/03; C09D11/033; C09D11/08; H01B13/00; H05K3/10; H05K3/12

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-48601 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) 07.04.2016 (2016-04-07) paragraphs [0016]-[0043]	1-11
Y	WO 2019/031324 A1 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) 14.02.2019 (2019-02-14) paragraphs [0056]-[0084]	1-11
Y	JP 2017-34236 A (DEXERIALS CORPORATION) 09.02.2017 (2017-02-09) paragraphs [0021], [0022], [0044]	1-11
Y	JP 2012-221587 A (MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES, LTD.) 12.11.2012 (2012-11-12) paragraph [0023]	1-11
Y	WO 2017/033911 A1 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) 02.03.2017 (2017-03-02) paragraphs [0013], [0015], [0032]	1-11

☐ 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

"I" 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
04 September 2020 (04.09.2020)

Date of mailing of the international search report
15 September 2020 (15.09.2020)

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 REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/024012

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-48601 A	07 Apr. 2016	US 2017/0256332 A1 paragraphs [0017]- [0043] WO 2016/031641 A1 EP 3196894 A1 TW 201616520 A KR 10-2017-0044708 A CN 106796829 A	
WO 2019/031324 A1	14 Feb. 2019	JP 2019-33007 A paragraphs [0056]- [0084] TW 201911982 A	
JP 2017-34236 A	09 Feb. 2017	US 2019/0159345 A1 paragraphs [0038], [0039], [0061] WO 2017/018103 A1 (Family: none)	
JP 2012-221587 A	12 Nov. 2012	US 2018/0193913 A1 paragraphs [0014], [0016], [0032] CN 107921533 A	
WO 2017/033911 A1	02 Mar. 2017		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 3/10(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C09C 1/62(2006.01)i; C09C 3/08(2006.01)i; B32B 15/02(2006.01)i; B32B 15/082(2006.01)i; C09D 11/03(2014.01)i; C09D 11/033(2014.01)i; C09D 11/08(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; H05K 3/10(2006.01)i; H05K 3/12(2006.01)i FI: H05K3/12 630Z; H01B13/00 503D; B05D7/24 303C; B05D7/24 303E; B05D3/10 Z; B32B15/082 B; B32B15/02; H05K3/10 D; C09D11/03; C09D11/033; C09D11/08; C09C1/62; C09C3/08																				
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）） B05D3/10; B05D7/24; C09C1/62; C09C3/08; B32B15/02; B32B15/082; C09D11/03; C09D11/033; C09D11/08; H01B13/00; H05K3/10; H05K3/12 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-48601 A（田中貴金属工業株式会社）07.04.2016（2016 - 04 - 07） 段落[0016]-[0043]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/031324 A1（田中貴金属工業株式会社）14.02.2019（2019 - 02 - 14） 段落[0056]-[0084]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-34236 A（デクセリアルズ株式会社）09.02.2017（2017 - 02 - 09） 段落[0021], [0022], [0044]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-221587 A（三菱電線工業株式会社）12.11.2012（2012 - 11 - 12） 段落[0023]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2017/033911 A1（田中貴金属工業株式会社）02.03.2017（2017 - 03 - 02） 段落[0013], [0015], [0032]</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2016-48601 A（田中貴金属工業株式会社）07.04.2016（2016 - 04 - 07） 段落[0016]-[0043]	1-11	Y	WO 2019/031324 A1（田中貴金属工業株式会社）14.02.2019（2019 - 02 - 14） 段落[0056]-[0084]	1-11	Y	JP 2017-34236 A（デクセリアルズ株式会社）09.02.2017（2017 - 02 - 09） 段落[0021], [0022], [0044]	1-11	Y	JP 2012-221587 A（三菱電線工業株式会社）12.11.2012（2012 - 11 - 12） 段落[0023]	1-11	Y	WO 2017/033911 A1（田中貴金属工業株式会社）02.03.2017（2017 - 03 - 02） 段落[0013], [0015], [0032]	1-11
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
Y	JP 2016-48601 A（田中貴金属工業株式会社）07.04.2016（2016 - 04 - 07） 段落[0016]-[0043]	1-11																		
Y	WO 2019/031324 A1（田中貴金属工業株式会社）14.02.2019（2019 - 02 - 14） 段落[0056]-[0084]	1-11																		
Y	JP 2017-34236 A（デクセリアルズ株式会社）09.02.2017（2017 - 02 - 09） 段落[0021], [0022], [0044]	1-11																		
Y	JP 2012-221587 A（三菱電線工業株式会社）12.11.2012（2012 - 11 - 12） 段落[0023]	1-11																		
Y	WO 2017/033911 A1（田中貴金属工業株式会社）02.03.2017（2017 - 03 - 02） 段落[0013], [0015], [0032]	1-11																		
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																				
国際調査を完了した日 04.09.2020		国際調査報告の発送日 15.09.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 三森 雄介 5D 4061 電話番号 03-3581-1101 内線 3551																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/024012

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-48601	A	07.04.2016	US 2017/0256332 A1 Paragraphs[0017]-[0043] WO 2016/031641 A1 EP 3196894 A1 TW 201616520 A KR 10-2017-0044708 A CN 106796829 A	
WO	2019/031324	A1	14.02.2019	JP 2019-33007 A 段落[0056]-[0084] TW 201911982 A	
JP	2017-34236	A	09.02.2017	US 2019/0159345 A1 Paragraphs[0038],[0039], [0061] WO 2017/018103 A1	
JP	2012-221587	A	12.11.2012	(ファミリーなし)	
WO	2017/033911	A1	02.03.2017	US 2018/0193913 A1 Paragraphs[0014],[0016], [0032] CN 107921533 A	