

(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2009-88122

(P2009-88122A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
H05K	3/12	(2006.01)	H05K 3/12 610D 4F100
H01B	5/14	(2006.01)	H01B 5/14 Z 5E343
B32B	15/02	(2006.01)	H01B 5/14 B 5G307
H01B	13/00	(2006.01)	B32B 15/02
			H01B 13/00 503A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2007-253971 (P2007-253971)
 (22) 出願日 平成19年9月28日 (2007.9.28)

(71) 出願人 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100081765
 弁理士 東平 正道
 (74) 代理人 100092934
 弁理士 塚脇 正博
 (74) 代理人 100089185
 弁理士 片岡 誠
 (74) 代理人 100119666
 弁理士 平澤 賢一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性基板

(57) 【要約】

【課題】 基材として耐熱性の低い材料を用いることができ、実用上十分な導電性を有し、かつ基材と導電性薄膜の密着性が高い導電性基板を提供すること。

【解決手段】 基材上に導電性薄膜を有する導電性基板であって、該導電性薄膜の少なくとも最表面は金属微粒子が融着しており、該導電性薄膜の少なくとも基材と接する面は微粒子が粒子形状を維持することを特徴とする導電性基板である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に導電性薄膜を有する導電性基板であって、該導電性薄膜の少なくとも最表面は金属微粒子が融着しており、該導電性薄膜の少なくとも基材と接する面は微粒子が粒子形状を維持することを特徴とする導電性基板。

【請求項 2】

前記導電性薄膜は金属微粒子が融着してなる融着層と微粒子が粒子形状を維持してなる微粒子層を有し、融着層の平均厚さが導電性薄膜の平均厚さに対して $1/15 \sim 3/4$ であり、微粒子層の平均厚さが導電性薄膜の平均厚さに対して $1/4 \sim 14/15$ である請求項 1 に記載の導電性基板。

10

【請求項 3】

前記導電性薄膜は金属又は金属化合物の微粒子の分散液を印刷し、焼成してなる請求項 1 又は 2 に記載の導電性基板。

【請求項 4】

前記金属又は金属化合物が、銅、銅の化合物、銀及び銀の化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 3 に記載の導電性基板。

【請求項 5】

前記基材が樹脂フィルムである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の導電性基板。

【請求項 6】

前記焼成の工程は、還元性気体を含む気体のプラズマに晒すことによって行う請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の導電性基板。

20

【請求項 7】

前記還元性気体が水素である請求項 6 に記載の導電性基板。

【請求項 8】

前記分散液中の金属又は金属化合物の微粒子の平均一次粒子径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ である請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載の導電性基板。

【請求項 9】

基材上に金属又は金属化合物の微粒子の分散液を所望のパターンに印刷してなる請求項 3 ~ 8 のいずれかに記載の導電性基板。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は導電性基板に関し、さらに詳しくは、基材上に導電性薄膜を有する導電性基板に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、基材上に導電性の配線を施した回路基板を製造するためには、金属箔を貼り合せた基材上にフォトレジスト等を塗布し、所望の回路パターンを露光し、ケミカルエッチングによりパターンを形成する方法が用いられてきた。この方法では、導電性の配線として金属箔を用いることができるため、体積抵抗率が小さく、高性能の導電性基板を製造することができるが、該方法は工程数が多く、煩雑であるとともに、フォトレジスト材料を要するなどの欠点がある。

40

【0003】

これに対し、金属微粒子を分散させた塗料でパターンを直接基材に印刷する方法が注目されている。このような基材に直接パターンを印刷する方法は、フォトレジスト等を用いる必要がなく、きわめて生産性の高い方法である。

しかしながら、この方法では導電性材料として金属微粒子を用いるために、粒子間の界面での電気抵抗が問題であり、金属箔なみの導電性を達成するためには、金属微粒子を数百度の温度で焼結させることが必要である。ところが、数百度の温度での焼結を必要とすると、金属微粒子を分散させた塗料を塗布する基材が制限され、例えば、歪点が 600

50

程度の通常のガラスやPET（ポリエチレンテレフタレート）等のプラスチックフィルムからなる基材を用いることは困難となる。

【0004】

ところで、金属微粒子は十分にその粒子径を小さくすると、低温で焼結することが知られている。例えば、銀粒子の場合には、平均粒子径数nm～数10nm程度の超微粒子である場合に、200以下でも焼結することが知られている。

このような、金属が超微粒子化するとその金属の融点よりも格段に低い温度で焼結する性質を利用して、金属微粒子の平均粒子径を1～100nmに制御した低温焼結型導電性金属ペーストが提案されている（特許文献1参照）。

特許文献1で提案される低温焼結型導電性金属ペーストは、該金属ペーストを構成する導電性媒体としての金属超微粒子に加えて、より粒子径の大きな金属フィラーを用いたものであり、基板上に塗布、焼成した際、密着力が高く、比較的厚さを増した際にも、表面形状がなめらかで、また、低抵抗かつ微細な回路を形成できるとされている。

しかしながら、特許文献1で提案される低温焼結型導電性金属ペーストを用いた場合であっても、焼成処理を通常180～230の温度で60分程度は行っており、必ずしも基材への損傷を完全に抑制することはできず、また、導電性についても必ずしも満足できるものではなかった。

【0005】

また、上述のような金属微粒子を分散させた塗料でパターンを直接基材に印刷する方法においては、得られる金属薄膜の基材に対する密着性が低いという問題点がある。これは、金属微粒子が焼結する際に、微粒子を被覆する保護層や金属微粒子を分散させるための分散剤に由来する有機成分が除去されることで、基材と金属微粒子との密着性が低下するためと考えられる。このような問題を解決するために、基材と金属微粒子の焼結層との間に別途密着層を形成させることが提案されている（例えば、特許文献2及び3参照）。

しかしながら、金属微粒子が焼結するに際して収縮が起きるが、基材が薄いフィルムである場合などは、基材がカールしたり、変形する場合があります。その場合に、その部分から密着層に割れが生じ、密着が低下する場合があった。

さらに、このような基材と金属層との密着性を付与するための密着層を設けるのは、密着層を形成するための塗布又は印刷のプロセスが必要であり、煩雑であるとともに、製造コストが増大するという問題点があった。

【0006】

【特許文献1】国際公開第2002/35554号パンフレット

【特許文献2】特開2003-315813号公報

【特許文献3】特開2006-62135号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような状況下、基材として耐熱性の低い材料を用いることができ、実用上十分な導電性を有し、かつ、基材と導電性薄膜との密着性の高い導電性基板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、基材上に導電性薄膜を有する導電性基板であって、導電性薄膜を構成する金属微粒子の融着の度合いを制御することで、上記課題を解決し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 基材上に導電性薄膜を有する導電性基板であって、該導電性薄膜の少なくとも最表面は金属微粒子が融着しており、該導電性薄膜の少なくとも基材と接する面は微粒子が粒子形状を維持することを特徴とする導電性基板、

10

20

30

40

50

(2) 前記導電性薄膜は金属微粒子が融着してなる融着層と微粒子が粒子形状を維持してなる微粒子層を有し、融着層の平均厚さが導電性薄膜の平均厚さに対して $1/15 \sim 3/4$ であり、微粒子層の平均厚さが導電性薄膜の平均厚さに対して $1/4 \sim 14/15$ である上記(1)に記載の導電性基板、

(3) 前記導電性薄膜は金属又は金属化合物の微粒子の分散液を印刷し、焼成してなる上記(1)又は(2)に記載の導電性基板、

(4) 前記金属又は金属化合物が、銅、銅の化合物、銀及び銀の化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(3)に記載の導電性基板、

(5) 前記基材が樹脂フィルムである上記(1)～(4)のいずれかに記載の導電性基板、

(6) 前記焼成の工程は、還元性気体を含む気体のプラズマに晒すことによって行う上記(3)～(5)のいずれかに記載の導電性基板、

(7) 前記還元性気体が水素である上記(6)に記載の導電性基板、

(8) 前記分散液中の金属又は金属化合物の微粒子の平均一次粒子径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ である上記(3)～(7)のいずれかに記載の導電性基板、及び

(9) 基材上に金属又は金属化合物の微粒子の分散液を所望のパターンに印刷してなる上記(3)～(8)のいずれかに記載の導電性基板、

を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、実用上十分な導電性を有するとともに、基材と導電性薄膜との密着性の高い導電性基板を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の導電性基板は基材上に導電性薄膜を有する。

本発明において用いる基材としては、導電性基板に用いられるものであれば特に制限されるものではなく、例えば、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、高歪点ガラス、石英ガラス等のガラス、アルミナ、シリカなどの無機材料を用いることができ、さらに高分子材料、紙などを用いることもできる。本発明においては、基材に直接、金属微粒子分散液を印刷するので、従来のフォトレジスト等による方法では使用できなかった紙基材を用いることもできる。また、本発明では後に詳述するように、金属又は金属化合物の微粒子が低温で焼結されて導電性薄膜が形成されるため、基材に損傷を与えることがなく、高歪点ガラスなど耐熱性の高い特殊なガラスを使わなくてもよく、耐熱性の低い通常のソーダライムガラス等であっても使用することができる。さらには、プラスチックなどの高分子材料も基材とすることができ、特に樹脂フィルムを用いることができる点で非常に有用である。

【0011】

基材として用い得る高分子材料としては、用途に応じて種々のものを挙げることができ、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、エポキシ樹脂、ガラス-エポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテルなどを使用することができる。

基材の厚さについては特に制限はないが、通常 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲である。 $10 \mu\text{m}$ 以上であると、導電性薄膜を形成するに際して、基材が変形することがなく、印刷配線の形状安定性の点で好適である。一方、 $300 \mu\text{m}$ 以下であると連続の巻き取り加工を行う場合に、柔軟性の点で好適である。

【0012】

また、基材と導電性薄膜との密着性を向上させるために、基材の表面に易接着成分を成膜することができる。但し、易接着成分を成膜する方法は、塗布又は印刷のプロセスが必要であること、製造コストが増大することなどから、このような密着層は設けないことが

10

20

30

40

50

好ましい。また、基材はコロナ処理、乾式UV照射処理、エキシマランプ照射処理、大気圧プラズマ処理等による易接着処理がなされていてもよい。これらの方法は、乾式であり、大気圧下で行うことができ、導電性基板を作製する工程において、その工程の一部として連続的に行えるため好ましい。

【0013】

本発明の導電性基板における導電性薄膜は、少なくとも最表面は金属微粒子が融着した状態であり、一方、該導電性薄膜の少なくとも基材と接する面は微粒子が粒子形状を維持することが特徴である。導電性薄膜の最表面において、金属微粒子が融着していることにより、良好な導電性が発現されるものであり、導電性薄膜の基材と接する面において、微粒子が粒子形状を維持することにより、導電性薄膜と基材の密着性が確保されるものである。

10

密着性が確保されるメカニズムについては、必ずしも明らかとはなっていないが、微粒子を保護する有機物や酸化物により付与されるものと考えられる。すなわち、後に詳述するような微粒子を保護する有機物が基材との密着付与剤として機能したり、微粒子表面の酸化物が、同じ酸化物であるガラス等のセラミックなどとの密着性を付与することが要因と考えられる。なお、ここで微粒子表面の酸化物は、金属微粒子の表面が酸化を受けることにより生じたり、あるいは微粒子として金属酸化物微粒子を用いる場合には、焼成過程で還元されずに残存しているものと考えられる。

【0014】

さらに、導電性薄膜の内部、すなわち基材の近傍まで焼結が進行し、金属微粒子が融着してしまうと、導電性薄膜が収縮し、薄い基板などではカールや変形が生じて、そこをきっかけに傷や剥離が生じることがある。これに対し、本発明では、少なくとも基材と接する面において、微粒子として存在するために、該部分では収縮等が起こらず密着性が良好となる。

20

なお、本明細書において、金属微粒子とは金属状態の微粒子をいい、単に微粒子という場合には、金属の微粒子又は金属化合物の微粒子を意味する。

また、本明細書において、微粒子の融着とは、微粒子どうしが焼結、熔融などにより連続の膜を形成している状態のことをいう。全面が金属箔状になっていてもよいし、一部が結合している形状でもよい。

【0015】

本発明の導電性基板における導電性薄膜は、例えば、後に詳述するように、基材上に金属又は金属化合物の微粒子の分散液を印刷し、特定の焼成手段を施すことによって得ることができる。ここで、微粒子が粒子形状を維持するとは、微粒子が焼成後においても、焼成前と同様の粒子形状を維持することを意味し、必ずしも焼成の前後で微粒子の形態が同一であることや、焼成の前後で粒子径が同一であることを意味しない。すなわち、焼成前の微粒子の粒子径に対して、焼成後の粒子径が増大していてもよいし、また、焼成前の微粒子が、例えば酸化物や水酸化物等の金属化合物の場合に、焼成後に金属に還元されていてもよい。但し、粒子径については、焼成後においても焼成前の微粒子の大きさと同程度であることが好ましい。粒子径が大きくなると、基材との密着性に寄与する有機物や酸化物の量が少なくなるのに対し、焼成後の微粒子の大きさが焼成前のそれと同程度であると

30

40

有機物や酸化物の量が十分維持され、密着性が高くなるためと考えられる。また、微粒子の粒子径が小さく、微粒子の表面積が大きいことも高い密着性に寄与していると考えられる。

一方、例えば、材料や焼結温度によっては、加熱により微粒子表面から保護層や酸化物層が除去されると、微粒子は熔融せずに粗大粒子に粒成長し、その上で焼結することがある。このような構造の場合、微粒子表面の有機物や酸化物が少なかったり、微粒子の表面積が相対的に小さくなるために、密着性が悪くなることがある。

【0016】

本発明の導電性基板における導電性薄膜は、少なくとも最表面において、金属微粒子が融着した状態であることが特徴である。導電性薄膜の最表面において、金属微粒子が融着

50

していればよく、それより下層においては金属微粒子が必ずしも融着している必要はないし、また、金属化合物を微粒子として用いる場合には、金属に還元されている必要もない。しかしながら、十分な導電性を得るためには、金属微粒子が融着してなる融着層を有し、該融着層の平均厚さが導電性薄膜の平均厚さに対して、 $1/15$ 以上であることが好ましく、 $1/10$ 以上であることがさらに好ましい。

一方、融着層の平均厚さは、導電性薄膜の平均厚さに対して $3/4$ 以下であることが好ましい。 $3/4$ 以下であると、後述する微粒子層が十分な厚さで得られ、導電性薄膜と基材との十分な密着性が得られる。以上の点から、融着層の平均厚さは、導電性薄膜の平均厚さに対して $2/3$ 以下であることがさらに好ましい。

すなわち、融着層の平均厚さは、導電性薄膜の平均厚さに対して $1/15 \sim 3/4$ の範囲であることが好ましく、 $1/10 \sim 2/3$ の範囲であることがさらに好ましい。

10

【0017】

次に、本発明にかかる導電性薄膜は、少なくとも基材と接する面において、微粒子が粒子形状を維持していることが特徴である。導電性薄膜の基材と接する面において、微粒子が粒子形状を維持していればよく、それより上層においては、微粒子が粒子形状を維持している必要はない。しかしながら、導電性薄膜と基材との十分な密着性を確保するためには、微粒子が粒子形状を維持してなる微粒子層を有し、該微粒子層の平均厚さが導電性薄膜の平均厚さに対して、 $1/4$ 以上であることが好ましく、 $1/3$ 以上であることがさらに好ましい。

一方、微粒子層の平均厚さは、導電性薄膜の平均厚さに対して $14/15$ 以下であることが好ましい。 $14/15$ 以下であると、上記した融着層が十分な厚さのものとして得られ、導電性が確保される。以上の点から、微粒子層の平均厚さは、導電性薄膜の平均厚さに対して $9/10$ 以下であることがさらに好ましい。

20

すなわち、微粒子層の平均厚さは、導電性薄膜の平均厚さに対して $1/4 \sim 14/15$ の範囲であることが好ましく、 $1/3 \sim 9/10$ の範囲であることがさらに好ましい。

【0018】

次に、本発明の導電性基板における導電性薄膜の形成方法について以下に詳述する。本発明の導電性基板は、通常、基材上に金属又は金属化合物の微粒子の分散液を印刷し、焼成してなる。金属の種類としては、導電性を有するものであれば特に制限されるものではないが、高い導電性を有し、かつ微粒子を容易に維持できる点から、金、銀、銅、ニッケル、スズ、及びアルミニウムが好ましく、さらには金、銀、銅、及びニッケルが好ましく、導電性及び経済性を加味すると、銅及び銀が好ましい。これらの金属は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して、又は合金化して使用してもよい。また、金属化合物としては金属酸化物、金属水酸化物などが挙げられる。具体的には、銀の化合物としては、酸化銀、有機銀化合物等が好ましく、銅の化合物としては、酸化第一銅、酸化第二銅又はこれらの混合物などが好適に挙げられる。これらのうち、特に銅の化合物が好ましく、とりわけ、銅の酸化物（酸化第一銅、酸化第二銅又はこれらの混合物）が好適である。

30

【0019】

上記金属微粒子の調製方法としては種々の方法があるが、メカノケミカル法などによる金属粉を粉砕して得る物理的な方法；CVD法や蒸着法、スパッタ法、熱プラズマ法、レーザー法のような化学的な乾式法；熱分解法、化学還元法、電気分解法、超音波法、レーザーアブレーション法、超臨界流体法、マイクロ波合成法等による化学的な湿式法と呼ばれる方法で作製できる。

40

得られた微粒子は、分散液とするために、微粒子にポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子やグラフト共重合高分子のような保護剤、界面活性剤、金属と相互作用するようなチオール基やアミノ基、水酸基、カルボキシル基を有する化合物で被覆することが好ましい。また、合成法によっては、原料の熱分解物や金属酸化物が粒子表面を保護し、分散性に寄与する場合もある。熱分解法や化学還元法などの湿式法で作製した場合は、還元剤などがそのまま微粒子の保護剤として作用することがある。

また、分散液の分散安定性を高めるために、微粒子の表面処理を行ったり、高分子、イ

50

オン性化合物、界面活性剤等からなる分散剤を添加してもよい。

【0020】

上記微粒子の平均一次粒子径は1～100nmの範囲であることが好ましい。平均一次粒子径が1nm以上であると分散液の分散安定性が良好であり、導電性薄膜を形成した際の導電性が良好となる。一方、平均一次粒子径が100nm以下であると融点が低く維持され、十分な焼結が可能であり、高い導電性が得られる。以上の観点から、微粒子の平均一次粒子径は1～70nmの範囲が好ましく、さらに2～50nmの範囲がより好ましい。ここで、分散液中の微粒子の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡による観察像から測定される。

【0021】

微粒子の分散液を構成し、上記微粒子を分散させる分散媒としては、水及び/又は有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどのアルコール類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）などのエーテル類；ヘキサン、デカン、ドデカン、テトラデカン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

【0022】

さらに基材への密着性を高めること、造膜性を高めること、印刷適性を付与すること、及び分散性を高めることを目的として、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、あるいはウレタン樹脂等を樹脂バインダーとして分散液に添加してもよい。また、焼成した後の基材との密着性あるいは造膜性を維持するために、エチルシリケート及びシリケートオリゴマー等の無機バインダーを使用してもよい。また、必要に応じて、粘度調整剤、表面張力調整剤、あるいは安定剤等を添加してもよい。

【0023】

本発明の微粒子分散液は、固形分濃度が5～60質量%の範囲が好ましい。固形分濃度が5質量%以上であると十分な導電性が得られ、60質量%以下であると、粘度が十分に低く、基材への微粒子分散液の印刷が容易である。以上の観点から、微粒子分散液中の固形分濃度は10～50質量%の範囲がより好ましい。

【0024】

基材上に微粒子分散液を印刷する方法としては特に制限されず、グラビア印刷、スクリーン印刷、スプレーコート、スピンコート、コンマコート、パーコート、ナイフコート、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷、ディスペンサ印刷などの方法を用いることができる。これらのうち、微細なパターンニングを行うことができるという観点から、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷が好ましい。

また、本発明では、基材上に微粒子分散液を所望のパターンに直接印刷することができるため、従来のフォトレジストを用いた手法に比較して、著しく生産性を向上させることができる。

【0025】

基材上の微粒子分散液は印刷後、通常の方法で乾燥を行ってもよい。具体的には、例えば、通常のオープン等を用いて、80～140程度の温度で0.1～20分程度加熱して乾燥させる。乾燥後の印刷部分の膜厚は用途等に応じ、適宜塗布量や微粒子の平均一次粒子径等を変化させて制御することができるが、通常、0.01～100μmの範囲、好ましくは0.1～50μmの範囲である。

【0026】

次に、本発明における焼成は、本発明の導電性薄膜を形成することができる方法であれ

10

20

30

40

50

ば特に制限はないが、表面のみを処理できる方法が好ましく、例えば、プラズマ処理、加熱金属触媒を利用した還元性気体処理、レーザー・キセノンランプ・エキシマランプ等の光照射処理、火炎処理等の熱処理が例示できる。特に、プラズマ処理によることが好ましく、特に還元性気体を含む気体のプラズマに晒す処理によることが好ましい。

還元性気体としては、水素、一酸化炭素、アンモニアの他、メタノール、エタノール等のアルコール蒸気等が挙げられる。使用の簡便性の点で水素が好ましく用いられる。還元性気体を含む気体のプラズマ処理には、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスや、窒素ガス等のガスとの混合気体を用いたプラズマも包含される。

プラズマ処理は微粒子分散液の内部にまで熱を付与しないため、基材へのダメージを抑制することができ、樹脂フィルム等の耐熱性の低い基材を用いることを可能とする。また、プラズマ処理の条件を制御することで、より具体的には、短時間のプラズマ照射を行うことにより、微粒子分散液を印刷した印刷層の最表面近傍に存在する微粒子のみを焼結させることができ、上述のような、最表面は金属微粒子が融着した状態であり、基材と接する面は微粒子の粒子形状が維持された導電性薄膜を効果的に形成することができる。

また、還元性気体を含む気体のプラズマ処理を用いることで、酸化しやすい銅であっても焼結することができ、また酸化銅を還元しつつ焼結させることができる。

【0027】

プラズマ処理は以下のような方法により行われる。すなわち、プラズマ処理装置に、基材に微粒子分散液を印刷し、所望により乾燥した被処理体を設置した後、装置内を150 Pa以下に減圧し、系内に残存する空気を除去する。次に、系内に水素又は水素と不活性ガスとの混合気体を、通常、1～500 mL/min程度の流量で供給し、プラズマを発生させる。なお、不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンなどが通常用いられる。

プラズマの生起は、高周波電力を電極に印加し、電力量を100～5000 Wとして、所望のプラズマ密度を得る。プラズマ雰囲気中は、プラズマによる温度上昇もあるが、通常、20～300 の範囲、好ましくは20～200 の範囲に制御する。プラズマ処理の時間に関しては、プラズマ密度、雰囲気温度等との関係で、本発明の効果を奏する範囲で適宜決定されるものであるが、通常、10秒～3分の範囲であり、30秒～2分の範囲がより好ましい。

【0028】

また、本発明における焼成方法として、大気圧プラズマによる処理を行うこともできる。大気圧プラズマにおいても、水素プラズマを用いることが好ましく、通常、大気圧下、水素と不活性ガスとの混合気体を0.5～100 L/min程度の流量で供給しつつ、被処理体を搬送させながら、プラズマを照射させるものである。被処理体の搬送速度としては、本発明の効果を奏する範囲で特に限定されないが、通常、1～500 mm/min、好ましくは10～200 mm/minの範囲である。

【実施例】

【0029】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、この例によってなんら限定されるものではない。

(評価方法)

各実施例及び比較例で得られた導電性基板について、以下の方法によって評価した。

1. 基材の損傷

焼成後の基材の損傷を目視にて観察した。

2. 表面抵抗

表面抵抗計(ダイインスツルメンツ社製「ロレスタGP」)を用いて、4探針法にて測定した。

3. 密着性

導電性基板の導電性薄膜側表面を、1ミリ間隔の縦横10区分の碁盤目状にカッターで切り、粘着性テープ(ニチバン(株)社製「セロテープ(登録商標)No.405(商品

10

20

30

40

50

名) 幅 2.4 mm) を貼った後に剥がし、何枚の柀目が剥がれず残っているかを数えることで評価した。

4. 走査型電子顕微鏡観察

(株) 日立ハイテクノロジー製の走査型電子顕微鏡「S-4500」を用い、加速電圧 1 ~ 5 kV で観察した。

【0030】

実施例 1

銅微粒子の水分散液(住友金属鉱山(株)製、平均一次粒子径 40 nm)を、固形分 30 質量%に調整し、ガラス基材(コーニング社製「1737」)にスピンコート法を用いて塗布した後、120 のオーブンで1分間乾燥させた。乾燥膜厚は、約 0.7 μm であつた。基板表面の表面抵抗を上記方法により測定したところ、導電性はなかつた。また、基板の表面及び基板を破断した断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。それぞれのSEM像を図1(a)及び(b)に示す。図1(a)から明らかなように、粒径が約 40 nm の微粒子が密に並んでいる様子が観察された。また、図1(b)より、有機物が微粒子を覆った部分も観察された。

続いて、高周波プラズマによる処理を行った。13.56 MHz の高周波電源と、真空チャンパー内に平板電極型プラズマ発生部を備える装置により行った。銅微粒子を塗布した基板を、真空チャンパー内に設置して、約 1×10^{-3} Pa まで減圧し、約 30 Pa となるまで、水素ガスを流量 100 mL/min で供給し、該圧力を維持したまま高周波電力を印加して90秒間の処理を行った後、基板を取り出した。

基板の表面抵抗を上記方法により測定したところ、0.37 / であつた。また、基材に損傷などは確認されなかつた。続いて、上記方法により密着性を評価したところ、100個のマスキに対していずれの部分の剥離も確認されなかつた。

また、基板の表面及び基板を破断した断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。それぞれのSEM像を図2(a)及び(b)に示す。図2から明らかなように、導電性薄膜の表面においては、微粒子どうしが溶融・焼結して融着し、導電性薄膜の内部及び基材と接する部分に微粒子が残存する構造が確認された。焼成後の導電性薄膜の厚さは 0.52 μm、融着層の厚さは 0.11 μm (融着層の厚さ/導電性薄膜の厚さ = 1/4.7)、及び微粒子層の厚さは 0.41 μm (微粒子層の厚さ/導電性薄膜の厚さ = 7.8/10) であつた。

【0031】

実施例 2

実施例 1 と同じ銅微粒子分散液を、固形分 30 質量%に調整し、ポリイミドフィルム(東レ・デュポン製「カプトン 200H」)にパーコーターによって塗布した後、120 のオーブンで1分間乾燥させた。乾燥膜厚は約 1.0 μm であつた。

続いて、実施例 1 と同様の条件で高周波プラズマによる処理を実施した後、基板を取り出した。基板の表面抵抗は 0.45 / であつた。また、ポリイミドフィルムに対する損傷などは確認されなかつた。続いて、上記方法により密着性を評価したところ、100個のマスキに対していずれの部分の剥離も確認されなかつた。また、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、実施例 1 と同様に、微粒子どうしが溶融・焼結して融着した構造が観察された。また、基板をマイクロトームにより切断し、断面を観察したところ、内部及び基材と接する部分には微粒子が残存し、表面のみ融着している構造が観測された。焼成後の導電性薄膜の厚さは 0.73 μm、融着層の厚さは 0.17 μm (融着層の厚さ/導電性薄膜の厚さ = 1/4.3)、及び微粒子層の厚さは 0.56 μm (微粒子層の厚さ/導電性薄膜の厚さ = 7.7/10) であつた。

【0032】

実施例 3

実施例 2 と同様にして、基材に微粒子分散液を塗布し、乾燥した後、大気圧プラズマによる処理を行った。平板電極の一方に誘電体を配置し、13.56 MHz の高周波電源を印加することにより、誘電体バリア放電によって大気圧下、電極間にプラズマを発生させ

、電極間に基板を挿入し、移動させることによって処理を行った。キャリアガスとして、水素ガスを10%含むアルゴンガスを流量4 L/minで流し、基板は20 mm/minのスピードで移動させた。その後、基板を取り出した。基板の表面抵抗は16 / と、実施例2に比べて高抵抗であるものの、真空チャンパーへの導入や減圧などの煩雑な工程を経ることなく、導電性を発現させることができた。また、ポリイミドフィルムに対する損傷などは確認されなかった。また、上記方法にて密着性を評価したところ、100個のマスキング部分の剥離も確認されなかった。さらに、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、微粒子どうしが溶融・焼結して融着した構造が観察された。また、基板をマイクロトームにより切断し、断面を観察したところ、内部及び基材と接する部分には微粒子が残存し、表面のみ融着している構造が観測された。焼成後の導電性薄膜の厚さは0.85 μm、融着層の厚さは0.15 μm (融着層の厚さ/導電性薄膜の厚さ = 1/5.7)、及び微粒子層の厚さは0.70 μm (微粒子層の厚さ/導電性薄膜の厚さ = 8.2/10)であった。

10

20

30

40

50

【0033】

実施例4

銅微粒子のトルエン分散液(商品名:Cuメタルインク、アルバックマテリアル(株)製、平均一次粒子径5 nm)を、固形分30質量%に調整し、ガラス基材(コーニング社製「1737」)にスピンコート法を用いて塗布した後、120 のオープンで1分間乾燥させた。乾燥膜厚は、約1.0 μmであった。基板表面の表面抵抗を上記方法により測定したところ、導電性はなかった。また、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、粒径が約5 nmの微粒子が密に並んでいる様子が観察された。

続いて、実施例1と同様にして高周波プラズマによる処理を行った後、基板を取り出した。

基板の表面抵抗を上記方法により測定したところ、0.5 / であった。また、基材に損傷などは確認されなかった。続いて、上記方法により密着性を評価したところ、100個のマスキング部分の剥離も確認されなかった。また、基板の表面及び基板を破断した断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。それぞれのSEM像を図3(a)及び(b)に示す。図3から明らかなように、導電性薄膜の表面においては、微粒子どうしが溶融・焼結して融着し、導電性薄膜の内部及び基材と接する部分に微粒子が残存する構造が確認された。焼成後の導電性薄膜の厚さは0.88 μm、融着層の厚さは0.06 μm (融着層の厚さ/導電性薄膜の厚さ = 1/14.7)、及び微粒子層の厚さは0.82 μm (微粒子層の厚さ/導電性薄膜の厚さ = 9.3/10)であった。

【0034】

実施例5

銅微粒子のトルエン分散液(商品名:Cuメタルインク、アルバックマテリアル(株)製、平均一次粒子径5 nm)を、固形分30質量%に調整し、ガラス基材(コーニング社製「1737」)にパーコート法を用いて塗布した後、120 のオープンで1分間乾燥させた。乾燥膜厚は、約0.5 μmであった。基板表面の表面抵抗を上記方法により測定したところ、導電性はなかった。また、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、粒径が約5 nmの微粒子が密に並んでいる様子が観察された。

続いて、照射時間を120秒としたこと以外は実施例1と同様に、高周波プラズマによる処理を行った後、基板を取り出した。

基板の表面抵抗を上記方法により測定したところ、0.21 / であった。また、基材に損傷などは確認されなかった。続いて、上記方法により密着性を評価したところ、100個のマスキング部分の剥離も確認されなかった。また、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、微粒子どうしが溶融・焼結して融着した構造が確認され、基板を破断し、断面を観察したところ、内部及び基材と接する部分に微粒子が残存し、表面のみ融着した構造が観測された(図4参照)。焼成後の導電性薄膜の厚さは0.37 μm、融着層の厚さは0.20 μm (融着層の厚さ/導電性薄膜の厚さ = 1/1.9)、及び微粒子層の厚さは0.17 μm (微粒子層の厚さ/導電性薄膜の厚さ = 4.6/1

0)であった。

【0035】

実施例 6

酸化銅微粒子のアルコール分散液（シーアイ化成製、平均一次粒子径40nm）を、固形分15質量%に調整し、ガラス基材（コーニング社製「1737」）にスピンコート法を用いて塗布した後、120のオーブンで1分間乾燥させた。乾燥膜厚は、約0.34μmであった。基板表面の表面抵抗を上記方法により測定したところ、導電性はなかった。また、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、粒径が約40nmの微粒子が密に並んでいる様子が観察された。

続いて、実施例1と同様にして高周波プラズマによる処理を行った後、基板を取り出した。

基板の表面抵抗を上記方法により測定したところ、0.62 / であった。また、基材に損傷などは確認されなかった。次に、基板表面にセロハンテープを貼り付けて剥離したが、塗膜の剥離、破壊等は起こらなかった。また、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、微粒子どうしが溶融・焼結して融着した構造が確認され、基板を破断し、断面を観察したところ、内部及び基材と接する部分に微粒子が残存し、表面のみ融着した構造が観測された。焼成後の導電性薄膜の厚さは0.17μm、融着層の厚さは0.09μm（融着層の厚さ/導電性薄膜の厚さ=1/1.9）、及び微粒子層の厚さは0.08μm（微粒子層の厚さ/導電性薄膜の厚さ=4.7/10）であった。

【0036】

実施例 7

銀微粒子のアルコール系分散液（商品名：AG-IJ-G-100-S1、キャボット製、平均一次粒子径40nm）を、固形分20質量%に調整し、ガラス基材（コーニング社製「1737」）にスピンコート法を用いて塗布した後、120のオーブンで1分間乾燥させた。乾燥膜厚は、1.0μmであった。基板表面の表面抵抗を上記方法により測定したところ、導電性はなかった。また、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、粒径が約40nmの微粒子が密に並んでいる様子が観察された。

続いて、実施例1と同様にして高周波プラズマによる処理を行った後、基板を取り出した。

基板の表面抵抗を上記方法により測定したところ、0.12 / であった。また、基材に損傷などは確認されなかった。続いて、上記方法により密着性を評価したところ、100個のマスキング部分の剥離も確認されなかった。また、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、微粒子どうしが溶融・焼結して融着した構造が確認され、基板を破断し、断面を観察したところ、内部及び基材と接する部分に微粒子が残存し、表面のみ融着した構造が観測された。焼成後の導電性薄膜の厚さは0.87μm、融着層の厚さは0.21μm（融着層の厚さ/導電性薄膜の厚さ=1/4.1）、及び微粒子層の厚さは0.66μm（微粒子層の厚さ/導電性薄膜の厚さ=7.6/10）であった。

【0037】

比較例 1

実施例2と同様にして、基材に微粒子分散液を塗布し、乾燥した後、焼成炉により焼成することによって、塗膜全体を加熱して焼結させた。焼成炉はいったん減圧し、その後水素10%を含むアルゴンガスを2mL/minの流量で供給しながら、昇温速度10/minで300まで昇温し、5分間保持して、約30分で室温まで冷却し、その後基板を取り出した。基板の表面抵抗を測定したが、導電性は発現しなかった。また、ポリイミドフィルムに対する損傷などは確認されなかった。この基板に対して、上記方法により密着性を評価したところ、100個のマスキング部分の剥離も確認されなかったが、基板表面を碁盤目状にカッターで傷をつけた際に細かな割れが生じ、そこから発生した金属粉がセロハンテープに貼りついた。焼成後の塗膜を走査型電子顕微鏡により観察したところ、表面及び断面に微粒子が残存していることが確認された。また、焼成後の導電

10

20

30

40

50

性薄膜の厚さは0.77 μm であった。

実施例2と比較して、基材と接する部分に微粒子が残存しているために密着性は良好であったが、表面にも微粒子が残存している構造であったために、表面抵抗が高かったと考えられる。

【0038】

比較例2

焼成炉での焼成条件を以下のようにしたこと以外は、比較例1と同様にして基板を作製した。焼成炉をいったん減圧し、その後水素10%を含むアルゴンガスを2 mL/minの流量で供給しながら、昇温速度10 /minで350 まで昇温し、30分間保持して、約30分で室温まで冷却し、その後基板を取り出した。

ポリイミドフィルムに対する損傷などは確認されなかったが、基材フィルムが強くカールして微粒子塗膜に若干の傷が入っていた。基板の表面抵抗は1.7 / であった。この基板に対して、上記方法により密着性を評価したところ、100個のマスキング目に対し25箇所の剥離が確認された(75/100)。また、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、導電性が発現しているにもかかわらず、表面に微粒子が残存している構造であった。また、焼成後の導電性薄膜の厚さは0.50 μm であった。

実施例2と比較して、基材と接する部分に微粒子が残存していたが、加熱炉により基材表面及び基材近傍の微粒子が加熱されたことにより、基材の熱収縮や基材近傍の微粒子から密着付与成分に何らかの影響があったために、密着性が低下したものと考えられる。また、表面にも微粒子が残存している構造であったために、表面抵抗が高かったと考えられる。

【0039】

比較例3

高周波プラズマによる処理時間を5分間としたこと以外は実施例2と同様にして、基板を作製した。基板の表面抵抗は0.35 / であった。また、ポリイミドフィルムに対して変形が起こっており、基材フィルムのカールも起きていた。微粒子塗膜焼結膜表面に細かな割れも生じていた。

この基板について、上記方法により密着性を評価したところ、100個のマスキング目に対し、70箇所の剥離が確認された(30/100)。また、基板表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、微粒子どうしが溶融・焼結して融着した構造が観察された。また、基板をマイクロトームにより切断し、断面を観察したところ、深部も融着して、基板面から微粒子の焼結した層が部分的に剥離している様子が観察された。また、焼成後の導電性薄膜の平均厚さは0.49 μm であった。

【0040】

比較例4

実施例4における高周波プラズマによる焼成に代えて、焼成炉での焼成を行ったこと以外は実施例4と同様にして、基板を作製した。焼成炉での焼成方法としては、焼成炉をいったん減圧し、その後水素10%を含むアルゴンガスを2 mL/minの流量で供給しながら、昇温速度10 /minで300 まで昇温し、30分間保持して、約30分で室温まで冷却し、その後基板を取り出した。

基板の表面抵抗は0.52 / であった。また、基材に損傷などは確認されなかった。この基板に対して、上記方法により密着性を評価したところ、100個のマスキング目に対し、全ての部分で剥離が確認された(0/100)。また、塗膜の剥離、焼成後の塗膜を走査型電子顕微鏡により観察したところ、表面及び断面で、元の粒径5 nmと比較して大きく粒成長し(約100 nm)、焼結していることが確認された(図5参照)。また、焼成後の導電性薄膜の平均厚さは0.91 μm であった。

実施例4と比較して、基材と接する部分に微粒子が残存していたが、加熱炉により基材表面及び基材近傍の微粒子が加熱されたことにより、金属微粒子表面の有機物や酸化物が少なくなったり、金属微粒子の表面積が相対的に小さくなったために、密着性が低下したと考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

比較例 5

実施例 5 において、高周波プラズマによる処理時間を 10 分間としたこと以外は実施例 5 と同様にして、基板を作製した。基板の表面抵抗は 0.14Ω / であった。また、基材に損傷などは確認されなかった。この基板に対して、上記方法により密着性を評価したところ、100 個のマス目に対し、全ての部分で剥離が確認された (0 / 100)。また、塗膜の剥離、焼成後の塗膜を走査型電子顕微鏡により観察したところ、表面及び断面が溶融・焼結して融着していることが確認された (図 6 参照)。また、焼成後の導電性薄膜の平均厚さは $0.22 \mu\text{m}$ であった。

実施例 4 と比較して、基材と接する部分に微粒子が残存していないために、密着性が低下したものと考えられる。

【 0 0 4 2 】

上記、実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 5 について、第 1 表にまとめて記載する。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

第1表

	基板	微粒子	焼成方法	使用ガス	処理時間	基材の 損傷	表面抵抗 (Ω/\square)	密着性	融着層の厚さ/ 電性薄膜の厚さ	微粒子層の厚さ/ 電性薄膜の厚さ
実施例1	ガラス	銅	高周波プラズマ	水素	90秒	なし	0.37	100/100	1/4.7	7.8/10
実施例2	ポリイミド	銅	高周波プラズマ	水素	90秒	なし	0.45	100/100	1/4.3	7.7/10
実施例3	ポリイミド	銅	大気圧プラズマ	アルゴン/水素 (9/1)	20mm/ minで走査	なし	16	100/100	1/5.7	8.2/10
実施例4	ガラス	銅	高周波プラズマ	水素	90秒	なし	0.50	100/100	1/14.7	9.3/10
実施例5	ガラス	銅	高周波プラズマ	水素	120秒	なし	0.21	100/100	1/1.9	4.6/10
実施例6	ガラス	酸化銅	高周波プラズマ	水素	90秒	なし	0.62	100/100	1/1.9	4.7/10
実施例7	ガラス	銀	高周波プラズマ	水素	90秒	なし	0.12	100/100	1/4.1	7.6/10
比較例1	ポリイミド	銅	焼成炉	アルゴン/水素 (9/1)	—	なし	導電性なし	100/100	—	—
比較例2	ポリイミド	銅	焼成炉	アルゴン/水素 (9/1)	—	カール	1.7	75/100	—	—
比較例3	ポリイミド	銅	高周波プラズマ	水素	5分	変形	0.35	30/100	—	—
比較例4	ガラス	銅	焼成炉	アルゴン/水素 (9/1)	—	なし	0.52	0/100	—	—
比較例5	ガラス	銅	高周波プラズマ	水素	10分	なし	0.14	0/100	—	—

【 0 0 4 4 】

本発明によれば、基材として耐熱性の低い材料を用いることができ、実用上十分な導電性を有し、かつ、基材と導電性薄膜の密着性の高い導電性基板を得ることができる。本発明の導電性基板は、微粒子を分散させた塗料で回路パターン等を直接基材に印刷することができるので、フォトリソト等を用いる従来の方法に比較して生産性がきわめて高い。また、微粒子を分散させた塗料を塗布する基材が制限されず、特に耐熱性の低いPET等の樹脂フィルムを基材として用いることができ、種々の用途に応用展開することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 5 】

【 図 1 】 実施例 1 で製造した基板の表面及び基板を破断した断面のSEM像（焼成前）である。

【 図 2 】 実施例 1 で製造した基板の表面及び基板を破断した断面のSEM像（焼成後）である。

【 図 3 】 実施例 4 で製造した基板の表面及び基板を破断した断面のSEM像（焼成後）である。

【 図 4 】 実施例 5 で製造した基板における基板を破断した断面のSEM像（焼成後）である。

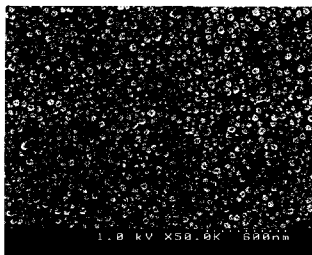
【 図 5 】 比較例 4 で製造した基板における基板を破断した断面のSEM像（焼成後）である。

【 図 6 】 比較例 5 で製造した基板における基板を破断した断面のSEM像（焼成後）である。

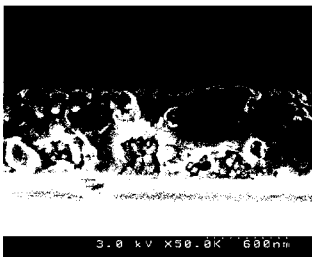
10

20

【 図 1 】

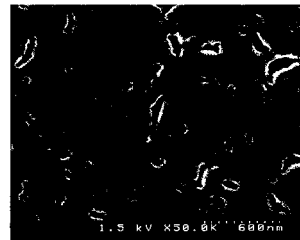


(a)



(b)

【 図 2 】

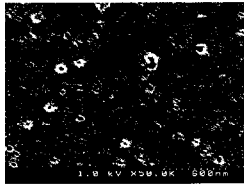


(a)

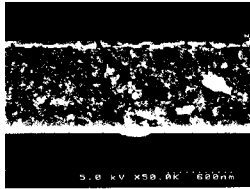


(b)

【 図 3 】



(a)



(b)

【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 北條 美貴子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AB17B AB24B AB33B AG00 AK01A AT00A BA02 DE01B EJ482 EJ612
HB31B JG01B JL11 YY00B
5E343 AA02 AA12 AA15 AA17 AA23 AA26 BB23 BB24 BB25 BB28
BB34 BB44 BB71 DD02 EE46 ER35 ER36 ER42 GG02 GG13
5G307 GA06 GB01 GC02