

(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
2024年2月22日(22.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/038701 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 15/08 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01) *C23C 24/08* (2006.01)
B05D 5/12 (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/025304

(22) 国際出願日: 2023年7月7日(07.07.2023)

(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 2022-130057 2022年8月17日(17.08.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 坂本 浩捷 (SAKAMOTO, Hirokatsu); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

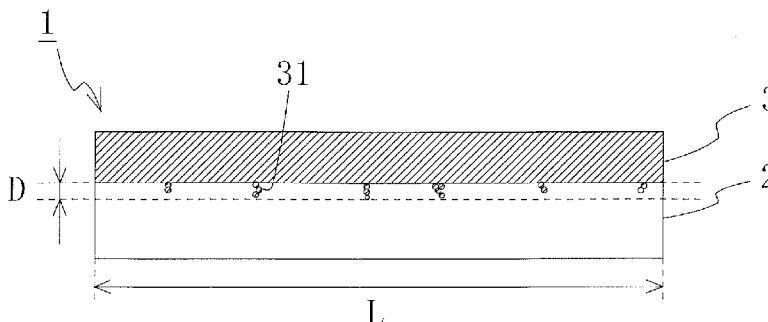
(74) 代理人: 弁理士法人 G - c h e m i c a l (G-CHEMICAL INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 〒5300002 大阪府大阪市北区曽根崎新地1-1-49 Osaka (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: LAMINATE AND MANUFACTURING METHOD FOR LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体および積層体の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a laminate that comprises a substrate and a metal layer, and that is excellent in adhesion of the metal layer to the substrate both initially and over time while also exhibiting excellent conductivity of the metal layer. One embodiment of the present disclosure is a laminate 1 comprising a substrate 2 and a metal layer 3 laminated on the substrate 2. In the laminate 1, a portion of the metal layer 3 is embedded at a depth of 10-100 nm from the surface of a contact layer that contacts the metal layer 3. Another embodiment of the present disclosure is a method for manufacturing a laminate 1 in which a metal layer 3 is laminated on a substrate 2. The manufacturing method comprises: an application step in which a coating film is formed by applying, onto the substrate 2 or a contact layer which is an acceptor layer 4 provided on the substrate 2, a paint composition that contains conductive metal particles and a solvent; a dissolving step in which at least a portion of the contact layer surface is dissolved by the solvent; and a firing step in which the metal layer 3 is formed by firing the paint composition constituting the coating film.

[続葉有]



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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 基材および金属層を備え、金属層の導電性に優れながら、初期および経時での金属層の基材に対する密着性に優れる積層体を提供する。本開示の一実施形態は、基材2と、基材2上に積層された金属層3とを備える積層体1である。積層体1において、金属層3に接する接触層の表面から10~100nmの深さに金属層3の一部が潜り込んでいる。本開示の他の一実施形態は、基材2上に金属層3が積層された積層体1を製造する方法である。前記製造方法は、基材2または基材2上に設けられた受容層4である接触層上に導電性金属粒子および溶剤を含む塗料組成物を塗布して塗膜を形成する塗布工程、前記溶剤により前記接触層表面の少なくとも一部を溶解させる溶解工程、および前記塗膜を構成する塗料組成物を焼成して金属層3を形成する焼成工程を備える。

明 細 書

発明の名称： 積層体および積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は積層体および上記積層体の製造方法に関する。本開示は、より具体的には、基材と金属層とが積層した、金属層の導電性および金属層と基材との密着性に優れる積層体、および上記積層体の製造方法に関する。本願は、2022年8月17日に日本に出願した特願2022-130057号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 銀ナノ粒子等の金属ナノ粒子は、低温でも焼成することができる。この性質を利用して、種々の電子機器の製造において、基材上に、上記金属ナノ粒子を含む塗料組成物を用いて電極や導電回路パターン等の導電性を有する金属層を形成した積層体が使用されている。上記積層体においては、金属層が導電性を有することに加え、金属層が基材に対して密着性に優れることが求められる。

[0003] 例えば、特許文献1では、基材と、上記基材上に形成された樹脂層と、上記樹脂層上に形成された、金属微粒子焼結体から成る金属層とを備える接合体であって、上記樹脂層には金属粒子が内在しており、上記内在金属粒子のうち少なくとも一部は上記金属微粒子焼結体と焼結している接合体が開示されている。上記接合体によれば、樹脂層と金属層との間で高い接合強度が得られると記載されている。

[0004] また、特許文献2には、下地層にプラズマ処理等の表面処理を施して下地層の表面エネルギーを調整した上で金属ナノ粒子インクを塗布し焼結して金属薄膜を形成し、下地層および金属薄膜の間に融着層を形成する、金属薄膜の製造方法が開示されている。上記製造方法によれば、金属薄膜と下地層を有する基板との密着性を向上させることができると記載されている。

[0005] また、特許文献3には、受容層を基材上に適用し、金属ナノ粒子分散物を

受容層の少なくとも一部の上に適用して金属パターンを形成し、上記金属パターンを焼結する工程を含み、受容層が $1 \sim 75 \mu\text{m}$ の間の粗さ R_z を有する、基材上に導電性パターンを製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2021-161440号公報

特許文献2：国際公開第2016/194389号

特許文献3：特開2021-503178号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に開示の積層体では、基材および金属層の間に形成される、金属粒子を内在する樹脂層は、金属粒子および樹脂等の密着性付与剤を配合した塗料を用いて形成されている。上記密着性付与剤は不導体であるため、上記不導体が金属層および樹脂層中に残留することに起因して、金属層の導電性が悪化するという問題ある。

[0008] 特許文献2に開示の方法で得られる下地層と金属薄膜との積層体は、下地層にプラズマ処理等の表面処理によって密着性を向上させているが、表面処理の効果は経時で劣化していくため、下地層と金属薄膜との密着性は経時で低下していくという問題がある。

[0009] 特許文献3に開示の方法は、具体的には、硬化型インクを用いて受容層を形成し、受容層が未硬化または半硬化の状態で金属パターンを受容層上に形成し、その後受容層を硬化する。この方法では、受容層の硬化時に硬化収縮が起こり、これに起因する応力が金属パターンに伝わり、金属パターンが割れて導電性が悪化するという問題がある。

[0010] 従って、本開示の目的は、基材および金属層を備え、金属層の導電性に優れながら、初期および経時での金属層の基材に対する密着性に優れる積層体を提供する。また、本開示の他の目的は、基材および金属層を備え、金属層

の導電性に優れながら、初期および経時での金属層の基材に対する密着性に優れる積層体を製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 本開示の発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、基材と金属層とを積層した積層体について、上記金属層が接触する層の特定の深さ領域に上記金属層の一部を潜り込ませる構造とすることにより、金属層の導電性に優れながら、初期および経時での金属層の基材に対する密着性に優れる積層体が得られることを見出した。本開示は、これらの知見に基づいて完成されたものに関する。
- [0012] すなわち、本開示は、基材と、上記基材上に積層された金属層とを備える積層体であり、
- 上記金属層に接する接触層の表面から10～100nmの深さに上記金属層の一部が潜り込んでいる、積層体を提供する。
- [0013] 上記接触層の上記金属層側表面の最大高さ粗さ R_z は1 μm 以下であることが好ましい。
- [0014] 厚さ方向断面において、上記接触層中に潜り込んだ上記金属層中の孤立した金属粒子の割合は10個/ μm^2 以下であることが好ましい。
- [0015] 上記金属層の空隙率は0.1～50%であることが好ましい。
- [0016] 上記接触層の上記金属層側表面は不導体で形成されていることが好ましい。
- [0017] 上記接触層は上記基材または上記基材上に設けられた受容層であることが好ましい。
- [0018] 上記接触層は、ポリカーボネート系樹脂、メラミン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、および液晶樹脂からなる群より選択される一種以上の樹脂を含むことが好ましい。
- [0019] 上記金属層は粒子径100nm以下の銀粒子を含む金属粒子から構成されることが好ましい。
- [0020] また、本開示は、基材上に金属層が積層された積層体を製造する方法であ

り、

上記基材または上記基材上に設けられた受容層である接触層上に導電性金属粒子および溶剤を含む塗料組成物を塗布して塗膜を形成する塗布工程、

上記溶剤により上記接触層表面の少なくとも一部を溶解させる溶解工程、および

上記塗膜を構成する塗料組成物を焼成して上記金属層を形成する焼成工程を備える、積層体の製造方法を提供する。

[0021] 上記塗布工程の前に、上記基材上に上記受容層を形成する受容層形成工程を備え、

上記溶解工程では上記溶剤により上記受容層表面の一部を溶解させることが好ましい。

[0022] 上記溶解工程において上記溶解により上記接触層表面に凹凸を形成し、上記導電性金属粒子を上記凹凸の凹部内に侵入させ、

上記焼結工程において上記導電性金属粒子を上記凹部内で焼結させアンカー効果を発現させることが好ましい。

[0023] 上記凹凸は上記接触層の上記金属層側表面から10～100nmの深さであることが好ましい。

[0024] 上記基材が上記接触層であり、上記基材の上記金属層側の表面を構成する材料はポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂、メラミン系樹脂、ガラスエポキシ樹脂、フェノール系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、および液晶樹脂から選択される少なくとも一種を含み、上記溶剤はアルコール、エーテル、炭化水素、およびテルペン系溶剤からなる群より選択される一種以上を含むことが好ましい。

[0025] 上記導電性金属粒子は平均一次粒子径100nm以下の金属ナノ粒子を含むことが好ましい。

発明の効果

[0026] 本開示の積層体は、金属層の導電性に優れながら、初期および経時での金

属層の基材に対する密着性に優れる。また、本開示の製造方法によれば、基材および金属層を備え、金属層の導電性に優れながら、初期および経時での金属層の基材に対する密着性に優れる積層体を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本開示の積層体の一実施形態を示す断面図である。

[図2]本開示の積層体の他の一実施形態を示す断面図である。

[図3]銀粒子の接触層への潜り込みが確認された例のSEM断面写真である。

[図4]銀粒子の接触層への潜り込みが確認されなかった例のSEM断面写真である。

発明を実施するための形態

[0028] [積層体]

本開示の積層体は、基材と、上記基材に積層された金属層とを少なくとも備える。上記積層体は、基材および金属層以外のその他の層を備えていてもよい。

[0029] 上記積層体において、上記金属層は、上記基材または上記基材上に設けられた他の層に接触するように直接積層されている。本明細書において、上記金属層を直接積層する層、すなわち上記金属層の上記基材側において接する層を「接触層」と称する場合がある。本明細書において、上記接触層である、上記基材上に積層された層を「受容層」と称する場合がある。すなわち、上記積層体は、上記その他の層として上記受容層を備えていてもよい。また、上記接触層は上記基材または上記基材上に設けられた受容層であり、上記金属層は、上記基材または上記受容層に接するように積層されている。

[0030] 上記金属層の一部は、上記金属層に接する層（上記接触層）の表面から10～100nmの深さに潜り込んでいる。上記金属層の一部は10nm以上の深さで上記接触層内に存在することとなるため、上記金属層の一部が上記接触層に引っかかり、アンカー効果により、上記金属層の上記基材に対する密着性に優れる。そして、上記引っかかりは経時で劣化することがないため、経時後も優れた密着性が維持される。また、上記金属層の一部は100nm

m以下の深さで上記接触層内に存在することとなるため、上記金属層を構成する金属が上記接触層内に分散するのを抑制されており、上記金属層の導電性を十分に発揮することができる。上記金属層の一部の上記接触層内に最も深く潜り込んでいる深さが10～100nmであることが好ましい。

[0031] 上記金属層の一部が潜り込んだ深さは、上記接触層の表面から10～100nmであり、好ましくは12～70nm、より好ましくは15～50nm、さらに好ましくは17～30nmである。上記深さは、例えば、上記積層体の断面画像を走査型電子顕微鏡（TEM）により取得し、取得した断面画像において測定することができる。

[0032] 上記潜り込んだ金属層の一部は、最大径（断面図における幅）が1μm未満であることが好ましく、より好ましくは500nm以下、さらに好ましくは100nm以下である。

[0033] 上記接触層中に潜り込んだ上記金属粒子は、上記基材の上記金属層が積層された側とは反対側の表面に露出していないことが好ましい。この場合、上記金属層の導電性がより優れる。

[0034] 上記積層体は、上記接触層中の上記金属層の一部が潜り込んだ深さにおける、上記潜り込んだ金属層の面積割合が、10%以下である断面を有することが好ましい。上記面積割合は、より好ましくは5%以下である。上記面積割合は、例えば0.1%以上が好ましい。上記面積割合が10%以下であると、潜り込んだ金属層の一部によるアンカー効果がより向上し、初期および経時での密着性がより優れる。上記面積割合は、5μmの幅における割合である。例えば、図1に示す積層体1において、上記面積割合は、幅Lの長さ5μmである場合、深さD×幅Lの面積を100%とし、図1に示す金属粒子31の面積割合として算出することができる。

[0035] 上記接触層の上記金属層側表面は凹凸形状を有していてもよい。上記接触層の上記金属層側表面の最大高さ粗さR_zは、1μm以下であることが好ましく、より好ましくは1μm未満、さらに好ましくは0.8μm以下である。上記最大高さ粗さR_zは、例えば0.001μm以上である。上記最大高

さ粗さ R_z が $1\ \mu\text{m}$ 以下であると、金属層の一部が潜り込みすぎるのを抑制でき、金属層の導電性がより優れる。

[0036] 厚さ方向断面において、上記接触層中に潜り込んだ上記金属層中の孤立した金属粒子の割合は、 $10\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下である。特に、上記接触層中に潜り込んだ上記金属層は孤立した金属粒子を有しないことが好ましい。具体的には、上記接触層中に潜り込んだ上記金属層は金属粒子であることが好ましい。そして、上記接触層中に潜り込んだ金属粒子は直接または他の金属粒子との物理的接触を介して上記金属層と結合していることが好ましい。接触層の物質と熱膨張係数の異なる孤立した金属粒子が接触層内に存在すると、焼結時などの熱を加える際に応力を発生させてしまうため、接触層や金属層の割れにつながる。上記孤立した金属粒子の割合が上記個数以下であると、金属層と接触層との密着性がより強固となる。また、金属層を構成する金属粒子により導電性が充分に発揮され、上記金属層の導電性により優れる。上記孤立した金属粒子の個数割合は、例えば、上記積層体の断面画像を走査型電子顕微鏡（TEM）により取得し、取得した断面画像において測定することができる。上記孤立した金属粒子の割合は、 $5\ \mu\text{m}$ の幅における割合である。例えば、図1に示す積層体1において、上記面積割合は、幅Lの長さ $5\ \mu\text{m}$ である場合、接触層である基材2の厚さ×幅Lの面積を 100% とし、図1に示す接触層中の孤立した金属粒子の面積あたりの個数として算出することができる。

[0037] 厚さ方向断面において、上記金属層およびその一部が潜り込んだ深さまでの領域を含む層中の樹脂の割合は、 30% 以下であることが好ましく、より好ましくは 20% 以下であり、さらに好ましくは 16% 以下である。上記樹脂の割合が 30% 以下であると、金属層と接触層との密着性がより強固となる。また、金属層を構成する金属粒子により導電性が充分に発揮され、上記金属層の導電性により優れる。上記樹脂の割合は、例えば、上記積層体の断面画像を走査型電子顕微鏡（TEM）により取得し、取得した断面画像において測定することができる。上記樹脂の割合は、 $5\ \mu\text{m}$ の幅における割合で

ある。例えば、図1に示す積層体1において、上記面積割合は、幅Lの長さ $5\mu\text{m}$ である場合、 $(\text{金属層厚さ} + \text{深さD}) \times \text{幅L}$ の面積を100%とし、図1に示す上記樹脂の面積割合として算出することができる。

[0038] 上記積層体の一実施形態を図1および図2にそれぞれ示す。図1に示す積層体1は、基材2と、基材2上に直接積層して設けられた金属層3とを備える。図1の積層体1において、基材2は金属層3と接する接触層に該当する。金属層3の一部である金属粒子31は接触層である基材2の内部に潜り込んでおり、すべての金属粒子31は結合して金属層3に結合している。基材2内の孤立した金属粒子は、幅 $5\mu\text{m}$ に対して10個以下である。また、金属粒子31が潜り込んでいる、基材2表面からの最大深さDは10～100nmの範囲内である。

[0039] 図2に示す積層体1は、基材2と、基材2上に積層して設けられた金属層3とを備える。積層体1は、さらに、基材2および金属層3の間に設けられた受容層4を備える。受容層4は、基材2上に直接積層して設けられ、金属層3と接している。このため、図2の積層体1において、受容層4は金属層3と接する接触層に該当する。金属層3の一部である金属粒子31は接触層である受容層4の内部に潜り込んでおり、すべての金属粒子31は結合して金属層3に結合している。受容層4内の孤立した金属粒子は、幅 $5\mu\text{m}$ に対して10個以下である。また、金属粒子31が潜り込んでいる、受容層4表面からの最大深さDは10～100nmの範囲内である。

[0040] 上記接触層の上記金属層側表面は不導体（絶縁体）で形成されていることが好ましい。この場合、上記金属層の導電性をより充分に発揮される。

[0041] 上記接触層は樹脂を含むことが好ましい。上記樹脂は、金属粒子を接触層に潜り込ませることが容易である観点から、熱可塑性樹脂であることが好ましい。熱可塑性樹脂の含有割合は、上記接触層に含まれる樹脂の総量（100質量%）に対して、50質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、95質量%以上、98質量%以上

上であってもよい。

[0042] 上記樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂、ポリ乳酸、液晶樹脂などが挙げられる。上記樹脂は、一種のみを使用してもよいし、二種以上を使用してもよい。

[0043] 上記樹脂としては、中でも、ポリカーボネート系樹脂、メラミン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、液晶樹脂が好ましい。この場合、上記接触層に上記金属層の一部を潜り込ませるための微細な凹凸を形成しやすく、上記凹凸における凹部内に金属層の一部を潜り込ませて上記積層体を作製することが容易となる傾向がある。また、上記接触層は、上記樹脂以外のその他の成分を含んでいてもよい。

[0044] (基材)

上記基材(基板)としては、上記金属層を設けるために使用される公知乃至慣用のものが使用できる。上記基材としては、例えば、ガラス、金属、木材、プラスチック、紙などが挙げられる。上記プラスチックにより構成される基材としては、ポリイミド系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、イソシアネート系フィルム、メラミン系フィルム、ガラスエポキシ樹脂のような耐熱性プラスチック基材の他に、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリエチレンナフタレート(PEN)フィルム等のポリエステル系フィルム; ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系フィルム、アクリル系フィルム、エポキシ系フィルム、フェノール樹脂系フィルム、ポリアミド系フィルム、液晶ポリマーフィルムのような耐熱性の低い汎用プラスチック基材から耐熱性を有するプラスチック基材まで、幅広い耐熱性のプラスチック基材などが挙げられる。上記基材は、単層であってもよいし、

複数の層が積層した複層であってもよい。

[0045] 上記基材としては、例えば、ＩＧＢＴ、ダイオード、ショットキーバリアダイオード、ＭＯＳ－ＦＥＴ、サイリスタ、ロジック回路、センサー、アナログ集積回路、ＬＥＤ、半導体レーザー、発信器等の半導体素子；リードフレーム、金属板貼付セラミックス基板（たとえば、ＤＢＣ）、ＬＥＤパッケージ等の半導体素子搭載用基材；銅リボン、金属ブロック、端子等の給電用部材；放熱板；水冷板などが挙げられる。

[0046] 上記基材が上記接触層となる場合、上記基材の上記金属層側の表面を構成する材料は、上記樹脂が好ましく、より好ましくはポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂、メラミン系樹脂、ガラスエポキシ樹脂、フェノール系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、さらに好ましくはポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂、メラミン系樹脂、ポリイミド系樹脂、液晶樹脂である。この場合、上記基材表面に上記金属層の一部を潜り込ませるための微細な凹凸を形成しやすく、上記凹凸における凹部内に金属層の一部を潜り込ませて上記積層体を作製することが容易となる。

[0047] （金属層）

上記金属層は、金属から構成される層である。上記金属層は、導電性を有する層であり、金属以外のその他の成分を含んでいてもよい。

[0048] 上記金属層は、上記積層体において層内に空隙を有することが好ましい。上記金属層の空隙率は、０．１～５０％であることが好ましく、より好ましくは５～４０％、さらに好ましくは１０～３０％である。上記空隙率が上記範囲内であると、上記金属層の導電性および密着性がより優れる。

[0049] 上記空隙率は、上記金属層の一部分を取り出して断面を露出させ、走査型電子顕微鏡を用いて金属層断面を観察し、取得した断面画像を解析することにより金属の占有率を算出し、そして下記式より算出することができる。

$$\text{空隙率} [\%] = 100 - \text{占有率} [\%]$$

[0050] 空隙を含む金属層は、例えば、金属粒子を含む塗料組成物を用い、上記塗料組成物を塗布した後、溶剤を揮発（蒸発）させ残存する金属粒子を焼結することにより作製することができる。この場合、金属粒子表面の熔融により金属粒子同士が融着して金属層を形成すると同時に、金属粒子間の隙間が完全に埋まらないことにより金属層中に空隙が存在することとなる。上記金属層中の空隙率は、上記金属粒子の粒子径や金属の種類などを適宜選択することにより調整することができる。

[0051] 上記金属層は、粒子径 100 nm 以下の金属粒子を含む金属粒子から構成されることが好ましい。上記金属粒子から構成される金属層を用いると、導電性に優れる金属層を容易に作製することができる。上記金属層が粒子径 100 nm 以下の金属粒子を含む金属粒子から構成されることは、上記金属層の一部を取り出して断面を露出させ、走査型電子顕微鏡を用いて金属層断面を観察し、取得した断面画像において金属粒子に基づく形状を特定し、当該形状が粒子径 100 nm 以下であれば、当該形状は粒子径 100 nm 以下の金属粒子に由来するものであることと確認することができる。このような金属層は、例えば、粒子径 100 nm 以下の金属粒子を含む塗料組成物を用い、上記塗料組成物を塗布した後、溶剤を揮発（蒸発）させ残存する金属粒子を焼結することにより作製することができる。

[0052] 上記金属層を構成する金属粒子の粒子径は、上述のように 100 nm 以下が好ましく、より好ましくは 80 nm 以下、さらに好ましくは 70 nm 以下、特に好ましくは 60 nm 以下である。

[0053] 上記金属層中の金属の含有割合は、上記金属層の総量 100 質量%に対して、60 質量%以上であることが好ましく、より好ましくは 80 質量%以上、さらに好ましくは 90 質量%以上、特に好ましくは 95 質量%以上である。

[0054] 上記金属層を構成する金属としては、導電性を有する金属（導電性金属）が挙げられ、例えば、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、ロジウム、コバルト、ルテニウム、プラチナ、パラジウム、クロム、インジウム、スズ、

鉛、ビスマス、鉛、亜鉛などが挙げられる。上記金属としては、融点500℃以上の金属が好ましく、中でも、100℃程度の温度で相互に融着し、耐熱性の低い汎用プラスチック基板上でも導電性を有する電子部品等の接合部材を形成することができる点で銀がより好ましい。上記金属層は、上記金属を一種のみ含んでいてもよいし、二種以上含んでいてもよい。

[0055] 上記金属層は、金属粒子を含む塗料組成物で形成された層であることが好ましい。上記金属粒子の粒子径は、100nm以下が好ましく、より好ましくは80nm以下、さらに好ましくは70nm以下、特に好ましくは60nm以下である。

[0056] 上記金属層の厚さは、目的とする用途に応じて適宜定めるとよく、例えば5nm～1000μm、好ましくは100nm～500μm、より好ましくは500nm～100μmである。

[0057] 上記金属層の導電性について、比抵抗が30μΩ・cm以下であることが好ましく、より好ましくは10μΩ・cm以下である。上記比抵抗が30μΩ・cm以下であると金属層の導電性がより良好となる。上記比抵抗は4端子法により測定される。

[0058] (受容層)

上記受容層は、上記基材上に形成され得る層である。上記積層体が上記受容層を備える場合、上記受容層は上記接触層、すなわち上記金属層が直接積層される層である。上記積層体は受容層を備えることが好ましい。例えば上記金属層の一部が潜り込むための凹凸を形成することが困難な基材を用いた場合であっても、上記受容層を設けて表面に上記凹凸を形成して上記金属層の一部を上記受容層に潜り込ませることができる。また、上記受容層を設けることで、上記金属層に割れが発生しにくく、高い導電性を維持することができる。

[0059] 上記受容層は樹脂を含むことが好ましい。上記樹脂としては、上記接触層が含み得る樹脂として例示および説明されたものが挙げられる。中でも、好ましくはメラミン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコーン系樹脂、イソシ

アネート系樹脂である。この場合、上記受容層表面に微細な凹凸を形成しやすく、金属層の一部を潜り込ませて上記積層体を作製することが容易となる。また、上記受容層は、上記樹脂以外のその他の成分を含んでいてもよい。

[0060] 上記受容層中の樹脂の含有割合は、上記受容層の総量（100質量％）に対して、50質量％以上が好ましく、より好ましくは60質量％以上、さらに好ましくは70質量％以上、特に好ましくは80質量％以上であり、90質量％以上、95質量％以上であってもよい。

[0061] 上記受容層としては、例えば、プライマー層、易接着処理層、ハードコート層などのコーティング層が挙げられる。中でも、プライマー層が好ましい。

[0062] 上記受容層の厚さは、目的とする用途に応じて適宜定めるとよく、例えば1nm～50μm、好ましくは10nm～10μm、より好ましくは100nm～1μmである。

[0063] [積層体の製造方法]

上記積層体は、例えば、上記接触層（上記基材または上記基材上に設けられた受容層）上に、導電性金属粒子および溶剤を含む塗料組成物を塗布して塗膜を形成する工程（塗布工程）、上記溶剤により上記接触層表面の一部を溶解させる工程（溶解工程）、および上記塗膜を構成する塗料組成物を焼成して金属層を形成する工程（焼成工程）を少なくとも備える方法により製造することができる。

[0064] （受容層形成工程）

上記製造方法は、上記塗布工程の前に、上記基材上に上記受容層を形成する工程（受容層形成工程）を備えていてもよい。上記受容層は、例えば、上記基材上に上記受容層を形成するための組成物（例えば樹脂組成物）を塗布して塗膜を形成し、加熱等により上記塗膜を固化して形成することができる。上記受容層の固化は硬化を伴っていてもよい。なお、上記受容層が熱硬化型樹脂や紫外線硬化型樹脂等の硬化型樹脂である場合、上記塗布工程において塗布する塗料組成物と上記受容層とが混ざらないように、上記塗布工程で

は上記受容層は硬化性を有しない硬化済層であることが好ましい。上記基材が上記溶剤に不溶または易溶であり、溶解工程が不足または過剰である場合には、上記基材上に上記受容層を形成することが好ましい。

[0065] 上記受容層形成工程における上記組成物の塗布方法は、特に限定されず、公知乃至慣用の塗布方法を採用することができ、例えば、スピンコート、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ディスペンサ印刷、凸版印刷（フレキソ印刷）、昇華型印刷、オフセット印刷、レーザープリンタ印刷（トナー印刷）、凹版印刷（グラビア印刷）、コンタクト印刷、マイクロコンタクト印刷などが挙げられる。

[0066] （塗布工程）

上記塗布工程では、上記接触層上に塗料組成物を塗布して塗膜を形成する。上記塗料組成物は、特に制限されることなく、種々の形態をとり得る。例えば、導電性金属粒子を適切な溶剤（分散媒体、特に有機溶剤）中に懸濁状態で分散させることにより、金属インクと呼ばれる塗料組成物を作製することができる。あるいは、金属粒子を溶剤中に混練された状態で分散させることにより、金属ペーストと呼ばれる塗料組成物を作製することができる。

[0067] 上記導電性金属粒子としては、公知乃至慣用のものを使用することができ、上記金属層を構成する金属の種類に応じて適宜選択され、上記金属層の構成する金属として例示および説明されたものが挙げられる。また、導電性金属粒子の表面が有機保護剤で被覆された構成を有する表面修飾金属粒子が好ましい。すなわち、上記導電性金属粒子は表面修飾金属粒子が好ましい。表面修飾金属粒子は、導電性金属粒子間の間隔が確保されて凝集が抑制され、溶剤中の分散性に優れる。上記導電性金属粒子は、一種のみを使用してもよいし、二種以上を使用してもよい。

[0068] 上記導電性金属粒子は金属ナノ粒子であることが好ましい。なお、本明細書において、「金属ナノ粒子」とは、一次粒子の大きさ（平均一次粒子径）が1000nm未満である金属粒子をいう。金属ナノ粒子の平均一次粒子径は、例えば100nm以下であり、好ましくは0.5～100nm、より好

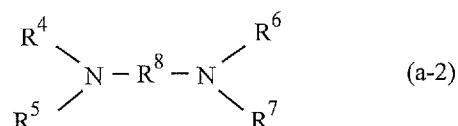
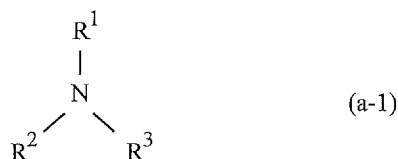
ましくは0.5～80 nm、さらに好ましくは1～70 nm、特に好ましくは1～60 nmである。

[0069] 上記有機保護剤としては、特に限定されず、金属粒子の保護剤（安定剤）として用いられる公知乃至慣用の有機保護剤が挙げられる。上記有機保護剤としては、例えば、カルボキシ基、ヒドロキシ基、カルボニル基、アミド基、エーテル基、アミノ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、メルカプト基、リン酸基、亜リン酸基等の官能基を有する有機保護剤が挙げられる。上記官能基としては、中でも、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基、メルカプト基が好ましく、より好ましくはアミノ基である。上記有機保護剤は、一種のみを使用してもよいし、二種以上を使用してもよい。

[0070] 上記アミノ基を有する有機保護剤としてはアミンが挙げられる。上記アミンはアンモニアの少なくとも1つの水素原子が炭化水素基で置換された化合物であり、第一級アミン、第二級アミン、および第三級アミンが挙げられる。また、上記アミンはモノアミンであってもよく、ジアミン等の多価アミンであってもよい。

[0071] 上記アミンとしては、中でも、下記式（a-1）で表され、式中の R^1 、 R^2 、 R^3 が同一または異なって、水素原子または一価の炭化水素基（ R^1 、 R^2 、 R^3 が共に水素原子である場合は除く）であり、総炭素数が6以上であるモノアミン（1）、下記式（a-1）で表され、式中の R^1 、 R^2 、 R^3 が同一または異なって、水素原子または一価の炭化水素基（ R^1 、 R^2 、 R^3 が共に水素原子である場合は除く）であり、総炭素数が5以下であるモノアミン（2）、および下記式（a-2）で表され、式中の R^8 が二価の炭化水素基であり、 $R^4 \sim R^7$ は同一または異なって、水素原子または一価の炭化水素基であり、総炭素数が8以下であるジアミン（3）から選択される少なくとも一種を含有することが好ましく、特に、モノアミン（1）と、モノアミン（2）および／またはジアミン（3）とを併せて含有することが好ましい。

[化1]



[0072] 上記炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。中でも、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基が好ましく、特に脂肪族炭化水素基が好ましい。従って、上記モノアミン（１）、モノアミン（２）、ジアミン（３）としては、脂肪族モノアミン（１）、脂肪族モノアミン（２）、脂肪族ジアミン（３）が好ましい。

[0073] 一価の脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基などが挙げられる。一価の脂環式炭化水素基としては、シクロアルキル基、シクロアルケニなどが挙げられる。二価の脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基、アルケニレン基などが挙げられる。二価の脂環式炭化水素基としては、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基などが挙げられる。

[0074] R^1 、 R^2 、 R^3 における一価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等の炭素数１～２０程度のアシル基；ビニル基、アリル基、メタリル基、１-プロペニル基、イソプロペニル基、１-ブテニル基、２-ブテニル基、３-ブテニル基、１-ペンテニル基、２-ペンテニル基、３-ペンテニル基、４-ペンテニル基、５-ヘキセニル基等の炭素数２～２０程度のアリル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の炭素数３～２０程度のシクロアルキル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数３～２０程度のシクロアリル基などが挙げられる。

- [0075] $R^4 \sim R^7$ における一価の炭化水素基としては、例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 における一価の炭化水素基として例示されたもののうち、炭素数7以下のものが挙げられる。
- [0076] R^8 における二価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘプタメチレン基等の炭素数1～8のアルキレン基；ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数2～8のアルケニレン基などが挙げられる。
- [0077] 上記 $R^1 \sim R^8$ における炭化水素基は、種々の置換基〔例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシ基、置換オキシ基（例えば、 C_{1-4} アルコキシ基、 C_{6-10} アリールオキシ基、 C_{7-16} アラルキルオキシ基、 C_{1-4} アシルオキシ基等）、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基（例えば、 C_{1-4} アルコキシカルボニル基、 C_{6-10} アリールオキシカルボニル基、 C_{7-16} アラルキルオキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、複素環式基等〕を有していてもよい。上記ヒドロキシ基やカルボキシ基は有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。
- [0078] モノアミン（1）は、金属ナノ粒子に高分散性を付与する機能を有する化合物であり、例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン等の直鎖状アルキル基を有する第一級アミン；イソヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、tert-オクチルアミン等の分岐鎖状アルキル基を有する第一級アミン；シクロヘキシルアミン等のシクロアルキル基を有する第一級アミン；オレイルアミン等のアルケニル基を有する第一級アミン等；N，N-ジプロピルアミン、N，N-ジブチルアミン、N，N-ジペンチルアミン、N，N-ジヘキシルアミ

ン、N、N-ジペプチルアミン、N、N-ジオクチルアミン、N、N-ジノニルアミン、N、N-ジデシルアミン、N、N-ジウンデシルアミン、N、N-ジドデシルアミン、N-プロピル-N-ブチルアミン等の直鎖状アルキル基を有する第二級アミン；N、N-ジイソヘキシルアミン、N、N-ジ（2-エチルヘキシル）アミン等の分岐鎖状アルキル基を有する第二級アミン；トリブチルアミン、トリヘキシルアミン等の直鎖状アルキル基を有する第三級アミン；トリイソヘキシルアミン、トリ（2-エチルヘキシル）アミン等の分岐鎖状アルキル基を有する第三級アミンなどが挙げられる。

[0079] モノアミン（1）の中でも、アミノ基が金属粒子（特に金属ナノ粒子）表面に吸着した際に他の金属粒子との間隔をより確保できるため、金属粒子同士の凝集を防ぐ作用が向上する点で、総炭素数6以上の直鎖状アルキル基を有するアミン（特に、第一級アミン）が好ましい。また、モノアミン（1）における総炭素数の上限は、入手のし易さ、および焼結時における除去のし易さの点で、18程度が好ましく、さらに好ましくは16、特に好ましくは12である。モノアミン（1）としては、特に、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン等が好ましい。

[0080] また、モノアミン（1）の中でも、分岐鎖状アルキル基を有するアミン（特に、第一級アミン）を用いると、同じ総炭素数の直鎖状アルキル基を有するアミンを用いる場合に比べ、分岐鎖状アルキル基の立体的因子により、より少ない量で、金属ナノ粒子に高分散性を付与することができる。そのため、焼結時において、特に低温焼結時において、上記アミンを効率よく除去することができ、より導電性に優れた焼結体を得られる点で好ましい。

[0081] 上記分岐鎖状アルキル基を有するアミンとしては、特に、イソヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン等の総炭素数6～16（好ましくは6～10）の分岐鎖状アルキル基を有するアミンが好ましく、特に、立体的因子の観点から、2-エチルヘキシルアミン等の、窒素原子から2番目の炭素原子において枝分かれしている構造を有する分岐鎖状アルキル基を有するアミン

が有効である。

[0082] モノアミン（１）としては、中でも、脂肪族炭化水素基と１つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が６以上である脂肪族炭化水素モノアミンを含むことが好ましい。

[0083] モノアミン（２）は、モノアミン（１）に比べると炭化水素鎖が短いため、それ自体は銀ナノ粒子に高分散性を付与する機能は低いと考えられるが、モノアミン（１）より極性が高く金属原子への配位能が高いため、錯体形成促進効果を有すると考えられる。また、炭化水素鎖が短いため、低温焼結においても、短時間（例えば３０分間以下、好ましくは２０分間以下）で金属粒子表面から除去することができ、導電性に優れた焼結体を得られる。

[0084] モノアミン（２）としては、例えば、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、イソブチルアミン、sec－ブチルアミン、tert－ブチルアミン、ペンチルアミン、イソペンチルアミン、tert－ペンチルアミン等の、直鎖状または分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数２～５の第一級アミン；N－メチル－N－プロピルアミン、N－エチル－N－プロピルアミン、N，N－ジメチルアミン、N，N－ジエチルアミン等の、直鎖状または分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数２～５の第二級アミンなどが挙げられる。

[0085] モノアミン（２）としては、中でも、ｎ－ブチルアミン、イソブチルアミン、sec－ブチルアミン、tert－ブチルアミン、ペンチルアミン、イソペンチルアミン、tert－ペンチルアミン等の直鎖状または分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数２～５（好ましくは、総炭素数４～５）の第一級アミンが好ましく、特にｎ－ブチルアミン等の直鎖状アルキル基を有する総炭素数２～５（好ましくは、総炭素数４～５）の第一級アミンが好ましい。

[0086] モノアミン（２）は、中でも、脂肪族炭化水素基と１つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が５以下である脂肪族炭化水素モノアミン（２）が好ましい。

[0087] ジアミン（３）の総炭素数は８以下（例えば、１～８）であり、モノアミ

ン（１）より極性が高く金属原子への配位能が高いため、錯体形成促進効果を有すると考えられる。また、ジアミン（３）は、錯体の熱分解工程において、より低温且つ短時間での熱分解を促進する効果があり、ジアミン（３）を使用すると金属ナノ粒子製造をより効率的に行うことができる。さらに、ジアミン（３）を含む保護剤で被覆された構成を有する表面修飾金属ナノ粒子は、極性の高い溶剤を含む分散媒体中において優れた分散安定性を発揮する。さらに、ジアミン（３）は、炭化水素鎖が短いため、低温焼結においても、短時間（例えば３０分間以下、好ましくは２０分間以下）で金属ナノ粒子表面から除去することができ、導電性に優れた焼結体を得られる。

[0088] ジアミン（３）としては、例えば、エチレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、２，２－ジメチルー１，３－プロパンジアミン、１，４－ブタンジアミン、１，５－ペンタンジアミン、１，６－ヘキサレンジアミン、１，７－ヘプタンジアミン、１，８－オクタンジアミン、１，５－ジアミノ－２－メチルペンタン等の、式（ａ－２）中の $R^4 \sim R^7$ が水素原子であり、 R^8 が直鎖状または分岐鎖状アルキレン基であるジアミン； N, N' －ジメチルエチレンジアミン、 N, N' －ジエチルエチレンジアミン、 N, N' －ジメチルー１，３－プロパンジアミン、 N, N' －ジエチルー１，３－プロパンジアミン、 N, N' －ジメチルー１，４－ブタンジアミン、 N, N' －ジエチルー１，４－ブタンジアミン、 N, N' －ジメチルー１，６－ヘキサレンジアミン等の式（ａ－２）中の R^4, R^6 が同一または異なって直鎖状または分岐鎖状アルキル基であり、 R^5, R^7 が水素原子であり、 R^8 が直鎖状または分岐鎖状アルキレン基であるジアミン； N, N －ジメチルエチレンジアミン、 N, N －ジエチルエチレンジアミン、 N, N －ジメチルー１，３－プロパンジアミン、 N, N －ジエチルー１，３－プロパンジアミン、 N, N －ジメチルー１，４－ブタンジアミン、 N, N －ジエチルー１，４－ブタンジアミン、 N, N －ジメチルー１，６－ヘキサレンジアミン等の式（ａ－２）中の R^4, R^5 が同一または異なって直鎖状または分岐鎖状アルキル基であり、 R^6, R^7 が水素原子であり、 R^8 が直鎖状または分岐鎖状アルキレン基であるジアミンなどが挙げ

られる。

[0089] これらの中でも、式 (a-2) 中の R^4 、 R^5 が同一または異なって直鎖状または分岐鎖状アルキル基であり、 R^6 、 R^7 が水素原子であり、 R^8 が直鎖状または分岐鎖状アルキレン基であるジアミン [特に、式 (a-2) 中の R^4 、 R^5 が直鎖状アルキル基であり、 R^6 、 R^7 が水素原子であり、 R^8 が直鎖状アルキレン基であるジアミン] が好ましい。

[0090] 式 (a-2) 中の R^4 、 R^5 が同一または異なって直鎖状または分岐鎖状アルキル基であり、 R^6 、 R^7 が水素原子であるジアミン、すなわち第一級アミノ基と第三級アミノ基を有するジアミンは、上記第一級アミノ基は金属原子に対して高い配位能を有するが、上記第三級アミノ基は金属原子に対する配位能に乏しいため、形成される錯体が過剰に複雑化することが防止され、それにより、錯体の熱分解工程において、より低温且つ短時間での熱分解が可能となる。これらの中でも、低温焼結において短時間で金属ナノ粒子表面から除去できる点から、総炭素数 6 以下 (例えば、1~6) のジアミンが好ましく、総炭素数 5 以下 (例えば、1~5) のジアミンがより好ましい。

[0091] ジアミン (3) は、中でも、脂肪族炭化水素基と 2 つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が 8 以下である脂肪族炭化水素ジアミン (3) が好ましい。

[0092] 上記アミンとして、モノアミン (1) と、モノアミン (2) および／またはジアミン (3) とを併せて含有する場合において、これらの使用割合は、特に限定されないが、アミン全量 [モノアミン (1) + モノアミン (2) + ジアミン (3) ; 100 モル%] を基準として、下記範囲であることが好ましい。

モノアミン (1) の含有量 : 例えば 5~65 モル% (下限は、好ましくは 10 モル%、より好ましくは 15 モル%である。また、上限は、好ましくは 50 モル%、より好ましくは 40 モル%、さらに好ましくは 35 モル%である)

モノアミン (2) とジアミン (3) の合計含有量 : 例えば 35~95 モル

%（下限は、好ましくは50モル%、より好ましくは60モル%、さらに好ましくは65モル%である。また、上限は、好ましくは90モル%、より好ましくは85モル%である）

[0093] さらに、モノアミン（2）とジアミン（3）を共に使用する場合、モノアミン（2）とジアミン（3）の各含有量は、アミン全量〔モノアミン（1）＋モノアミン（2）＋ジアミン（3）；100モル%〕を基準として、下記範囲であることが好ましい。

モノアミン（2）：例えば5～70モル%（下限は、好ましくは10モル%、より好ましくは15モル%である。また、上限は、好ましくは65モル%、より好ましくは60モル%である）

ジアミン（3）：例えば5～50モル%（下限は、好ましくは10モル%である。また、上限は、好ましくは45モル%、より好ましくは40モル%である）

[0094] モノアミン（1）の含有量が上記下限値以上であると、金属ナノ粒子の分散安定性に優れ、上記上限値以下であると低温焼結によってアミンが除去されやすい傾向がある。

[0095] モノアミン（2）の含有量が上記範囲内であると、錯体形成促進効果が得られやすい。また、低温且つ短時間での焼結が可能となり、さらに、焼結時にジアミン（3）が金属ナノ粒子表面から除去されやすくなる。

[0096] ジアミン（3）の含有量が上記範囲内であると、錯体形成促進効果および錯体の熱分解促進効果が得られやすい。また、ジアミン（3）を含む保護剤で被覆された構成を有する表面修飾金属ナノ粒子は、極性の高い溶剤を含む分散媒体中において優れた分散安定性を発揮する。

[0097] 上記塗料組成物においては、金属原子への配位能が高いモノアミン（2）および／またはジアミン（3）を用いると、それらの使用割合に応じて、モノアミン（1）の使用量を減量することができ、低温短時間での焼結の場合において、これらアミンが金属ナノ粒子表面から除去されやすくなり、金属ナノ粒子の焼結を十分に進行させることができるようになる。

[0098] 上記有機保護剤として使用するアミンは、モノアミン（１）、モノアミン（２）、およびジアミン（３）以外のその他のアミンを含有していてもよい。有機保護剤に含まれる全アミンにおけるモノアミン（１）、モノアミン（２）、およびジアミン（３）の合計含有量の占める割合は、例えば６０質量％以上（例えば６０～１００質量％）が好ましく、より好ましくは８０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上である。すなわち、上記その他のアミンの含有量は、４０質量％以下が好ましく、より好ましくは２０質量％以下、さらに好ましくは１０質量％以下である。

[0099] 上記アミン〔特に、モノアミン（１）＋モノアミン（２）＋ジアミン（３）〕の使用量は特に限定されないが、金属ナノ粒子の原料である金属化合物の金属原子１モルに対して、１～５０モル程度が好ましく、実質的に無溶剤中において表面修飾金属ナノ粒子が得られる点で、２～５０モルが好ましく、特に好ましくは６～５０モルである。上記アミンの使用量が上記下限値以上であると、錯体の生成工程において、錯体に変換されない金属銀化合物が残存しにくく、その後の熱分解工程において、金属ナノ粒子の均一性が高くなり、粒子の肥大化や、熱分解しない金属化合物の残存を抑制することができる。

[0100] 上記塗料組成物中の上記導電性金属粒子の含有割合は、４０～８０質量％であることが好ましく、より好ましくは５０～７０質量％である。

[0101] 上記溶剤としては、金属粒子の分散に用いられる公知乃至慣用のものを使用することができ、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、メントール等のアルコール；ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルー*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコール

ー n ブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルイソペンチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルー n プロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルー n ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルシクロペンチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールメチルー n ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルー n プロピルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル等のエーテルなどの有機溶剤が挙げられる。また、上記溶剤としては、ターピネオール、ジヒドロターピネオール等のテルペン系溶剤なども挙げられる。上記テルペン系溶剤は、金属ペーストにおいて好ましく配合される。所望の塗料組成物（金属インク、金属ペースト）の濃度や粘性に応じて、溶剤の種類や量を適宜定めることができる。上記溶剤は、一種のみを使用してもよいし、二種以上を使用してもよい。

[0102] 上記溶剤としては、中でも、アルコール、エーテル、炭化水素、テルペン系溶剤が好ましい。

[0103] 上記塗料組成物は、金属粒子および有機溶媒以外のその他の成分を含んでもよい。上記塗料組成物は、例えば、塗料組成物の粘度等を調整する目的で、水やバインダ樹脂を含んでもよい。上記バインダ樹脂は、一種のみを使用してもよいし、二種以上を使用してもよい。上記バインダ樹脂としては、塗料組成物に配合される公知乃至慣用のものが挙げられ、例えば、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂（例えばエチルセルロース）などが挙げられる。上記塗料組成物中の上記バインダ樹脂の含有割合は、例えば10質量%以下であり、金属層の導電性に優れる観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下、特に好ましくは0.01質量%以下である。

[0104] 特に、上記基材が上記接触層である場合、上記製造方法における上記溶解工程において接触層を適度に溶解させることができる観点から、上記基材の上記金属層側の表面を構成する材料はポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂、メラミン系樹脂、ガラスエポキシ樹脂、フェノール系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、および液晶樹脂から選択される少なくとも一種を含み、上記溶剤はアルコール、エーテル、炭化水素、およびテルペン系溶剤からなる群より選択される一種以上を含むことが好ましい。

[0105] また、上記受容層が上記接触層である場合、上記製造方法における上記溶解工程において接触層を適度に溶解させることができる観点から、上記受容層の上記金属層側の表面を構成する材料はメラミン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、およびイソシアネート系樹脂から選択される少なくとも一種を含み、上記溶剤はアルコール、エーテル、炭化水素、およびテルペン系溶剤からなる群より選択される一種以上を含むことが好ましい。

[0106] 上記塗布工程における上記塗料組成物の塗布方法は、特に限定されず、公知乃至慣用の塗布方法を採用することができ、例えば、スピンコート、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ディスペンサ印刷、凸版印刷（フレキソ印刷）、昇華型印刷、オフセット印刷、レーザープリンタ印刷（トナー印刷）、凹版印刷（グラビア印刷）、コンタクト印刷、マイクロコンタクト印刷などが挙げられる。

[0107] （溶解工程）

上記溶解工程では、上記塗布工程において上記接触層表面に塗布した上記塗料組成物中に含まれる上記溶剤を上記接触層に接触させ、上記接触層表面の一部を溶解させる。これにより、上記接触層表面に微細な凹凸が形成される。上記接触層が上記基材である場合は上記溶解工程で上記溶剤により上記基材表面の一部を溶解させ、上記接触層が上記受容層である場合は上記溶解工程で上記溶剤により上記受容層表面の一部を溶解させる。上記溶解工程を

進行させるには、上記溶剤と上記接触層を構成する材料との組み合わせが重要である。また同時に、形成された微細な凹凸の凹部内に上記塗料組成物中に含まれる上記導電性金属粒子が侵入する。

[0108] 上記凹凸は、上記接触層の上記金属層側表面から、10～100nmの深さであることが好ましく、好ましくは12～70nm、より好ましくは15～50nm、さらに好ましくは17～30nmである。また、上記凹凸の最大径（断面図における幅）は、1μm未満であることが好ましく、より好ましくは500nm以下、さらに好ましくは100nm以下である。上記凹凸の深さや上記最大径が上記範囲内であると、金属粒子の潜り込みを適度とすることができ、アンカー効果がより適切となって密着性がより優れ、また、形成される金属層の導電性がより優れる。

[0109] 上記溶解工程後の金属層表面の最大高さ粗さR_zは、1μm以下であることが好ましく、より好ましくは1μm未満、さらに好ましくは0.8μm以下である。上記最大高さ粗さR_zは、例えば0.001μm以上である。

[0110] 上記溶解工程における時間（上記塗布工程完了後から上記焼成工程までの待機時間）や温度は、特に限定されず、接触層および溶剤の組み合わせや所望の深さに応じて適宜設定される。

[0111] （焼成工程）

上記焼成工程では、上記塗布工程、必要に応じて上記溶解工程を経て得られた塗膜について、上記塗膜を構成する塗料組成物を焼成する。焼成工程を経て、塗料組成物中の溶剤が揮発（蒸発）すると共に、導電性金属粒子同士が焼結して金属層が形成される。また、上記製造方法においては、上記凹部に侵入した上記導電性金属粒子が焼結して、上記接触層中に潜り込んだ金属層が形成される。上記凹部内で焼結して形成された金属層によりアンカー効果を発現させることができる。

[0112] 上記焼成の際の温度（焼成温度）は、例えば500℃以下、好ましくは400℃以下、より好ましくは300℃以下であり、下限は例えば室温（例えば25℃）である。一実施形態において、上記焼成温度は、室温（例えば2

5℃)～150℃が好ましく、特に好ましくは室温(例えば25℃)～120℃で行うことができる。焼成温度が200℃以下(特に、180℃以下)であると、基材がプラスチック等の熱変形しやすい材料である場合であってもこれを抑制することができる。中でも、短時間の焼成によって金属の焼成を完了させたい場合は、例えば60～200℃、好ましくは70～180℃、より好ましくは80～150℃、さらに好ましくは90～120℃で行うことがよい。また、他の一実施形態において、上記焼成温度は、200～500℃が好ましく、特に好ましくは250～400℃である。この焼成温度では、耐熱性を有するプラスチック基材を使用する場合に、容易に基材中に金属粒子を潜り込ませることができる。焼成時間は、塗料組成物の種類、塗布量、焼成温度等を考慮して適宜定めるとよく、例えば数時間以内(例えば40秒～33時間以内)、好ましくは1時間以内、より好ましくは50分間以内、さらに好ましくは10～40分間、特に好ましくは15～30分間である。

[0113] 上記積層体は、例えば、電磁波制御材、回路基板、アンテナ、放熱板、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、ICカード、ICタグ、太陽電池、LED素子、有機トランジスタ、コンデンサー(キャパシタ)、電子ペーパー、フレキシブル電池、フレキシブルセンサ、メンブレンスイッチ、タッチパネル、EMIシールドなどの電気・電子機器に適用することができる。

[0114] 本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。各実施形態における各構成およびそれらの組み合わせ等は、一例であって、本開示の趣旨から逸脱しない範囲内で、適宜、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。また、本開示に係る各発明は、実施形態や以下の実施例によって限定されることなく、特許請求の範囲によってのみ限定される。

実施例

[0115] 以下に、実施例に基づいて本開示の一実施形態をより詳細に説明する。

[0116] 調製例 1

アミン化合物により表面修飾された銀ナノ粒子は以下の方法で合成した。

硝酸銀（富士フィルム和光純薬株式会社製試薬）とシュウ酸二水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製試薬）から、シュウ酸銀（分子量：303.78）を得た。500 mL フラスコに上記シュウ酸銀40.0 g（0.1317 mol）を仕込み、これに、60 g の *n*-ブタノール（富士フィルム和光純薬株式会社製試薬、特級）を添加し、シュウ酸銀の *n*-ブタノールスラリーを調製した。このスラリーに、30℃で、*n*-ブチルアミン（分子量：73.14、東京化成工業株式会社製試薬）115.58 g（1.5802 mol）、2-エチルヘキシルアミン（分子量：129.25、富士フィルム和光純薬株式会社製試薬）51.06 g（0.3950 mol）、および *n*-オクチルアミン（分子量：129.25、東京化成工業株式会社製試薬）17.02 g（0.1317 mol）のアミン混合液を滴下した。滴下後、30℃で1時間攪拌して、シュウ酸銀とアミンの錯形成反応を進行させた。シュウ酸銀-アミン錯体の形成後に、110℃にて1時間加熱して、シュウ酸銀-アミン錯体を熱分解させて、濃青色の、表面修飾銀ナノ粒子を含む懸濁液を得た。得られた懸濁液を冷却し、これにメタノール（富士フィルム和光純薬株式会社製試薬、特級）120 g を加えて攪拌し、その後、遠心分離により表面修飾銀ナノ粒子を沈降させ、上澄み液を除去した。表面修飾銀ナノ粒子に対して、次に、メタノール（東京化成工業株式会社製試薬）120 g を加えて攪拌し、その後、遠心分離により表面修飾銀ナノ粒子を沈降させ、上澄み液を除去した。このようにして、アミン化合物により表面修飾された銀ナノ粒子を調製した。

[0117] 実施例 1

基材としてのポリカーボネート基材 A（商品名「CGC300」、AGC 株式会社製）に、調製例 1 で得られたアミン化合物により表面修飾された銀ナノ粒子（平均一次粒子径 10～100 nm）7.77 g、添加剤としてエチルセルロース樹脂（商品名「エトセル std. 300」、ダウケミカル社

製) 0.4 g、溶剤としてグリコールエーテル系溶媒であるジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびテルペン系溶剤であるジヒドロターピネオールアセテートを質量比 1 : 2 で混合した混合液 4.74 g を混合して得られる銀塗料組成物 A を塗布して銀塗膜を作製し、オーブンにて 120℃で 30 分間加熱乾燥することで厚さ 4 μm 程度の銀塗膜を形成し、積層体を作製した。

[0118] 実施例 2

ポリカーボネート基材 B (商品名「PC1600」、タキロンシーアイ株式会社製) 表面に、500 nm の厚さでプライマー層 (メラミン系樹脂層) を形成し、基材層を作製した。基材として当該基材層を用い、プライマー層上に銀塗膜を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして積層体を作製した。

[0119] 実施例 3

ポリイミド基材 A (商品名「カプトン」、東レ・デュポン株式会社製) 表面に、500 nm の厚さでプライマー層 (ポリウレタン系樹脂層) を形成し、基材層を作製した。基材として当該基材層を用い、プライマー層上に銀塗膜を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして積層体を作製した。

[0120] 実施例 4

基材としてのポリカーボネート基材 C (商品名「A2200」、出光興産株式会社製) に、アミン化合物により表面修飾された銀ナノ粒子 (平均一次粒子径 10~100 nm) 6.0 g、溶剤としてメタノール、炭化水素であるヘキサデカン、およびメントールを質量比 1 : 2 : 5 で混合した混合液 6.0 g を混合して得られる銀塗料組成物 B を塗布して銀塗膜を作製し、オーブンにて 120℃で 30 分間加熱乾燥することで厚さ 1 μm 程度の銀塗膜を形成し、積層体を作製した。

[0121] 実施例 5

基材としてのポリイミド基材 B (商品名「ユープレックス-S」、UBE 株式会社製) に上記銀塗料組成物 B を塗布して銀塗膜を作製し、オーブンにて 300℃で 30 分間加熱乾燥することで厚さ 1 μm 程度の銀塗膜を形成し

、積層体を作製した。

[0122] 実施例 6

基材としての液晶ポリマー（LCP）フィルム（商品名「ベクスター」、株式会社クラレ製）に上記銀塗料組成物 A を塗布して銀塗膜を作製し、オーブンにて 300℃で 30 分間加熱乾燥することで厚さ 1 μm 程度の銀塗膜を形成し、積層体を作製した。

[0123] 実施例 7

基材としての LCP フィルム（商品名「ベクスター」、株式会社クラレ製）に上記銀塗料組成物 B を塗布して銀塗膜を作製し、オーブンにて 300℃で 30 分間加熱乾燥することで厚さ 1 μm 程度の銀塗膜を形成し、積層体を作製した。

[0124] 比較例 1

基材としてガラス基材を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして積層体を作製した。

[0125] 比較例 2

基材としてプライマー層（アクリル系樹脂層）付ポリカーボネート基材 D（商品名「MRS 58TB」、三菱ガス化学株式会社製）を用い、プライマー層上に銀塗膜を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして積層体を作製した。

[0126] 比較例 3

基材としてポリイミド基材 A（商品名「カプトン」、東レ・デュポン株式会社製）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして積層体を作製した。

[0127] 比較例 4

ガラス基材表面に、エポキシ系樹脂組成物（商品名「S-30F B206」、太陽インキ株式会社製）を塗布し加熱により乾燥して 500 nm の厚さのプライマー層（エポキシ系樹脂層）を形成し、基材層を作製した。上記基材層のプライマー層上に上記銀塗料組成物 B を塗布して銀塗膜を作製し、オーブンにて 120℃で 30 分間加熱乾燥することで厚さ 1 μm 程度の銀塗

膜を形成し、積層体を作製した。

[0128] 比較例 5

基材としてポリカーボネート基材 C（商品名「A 2 2 0 0」、出光興産株式会社製）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして積層体を作製した。

[0129] <評価>

実施例および比較例で作製した積層体について、以下の評価を行った。結果を表 1, 2 に示す。

[0130] (1) 銀塗膜の断面観察

実施例および比較例で作製した積層体について、断面を露出させ、銀塗膜、プライマー層、および基材の断面を走査型電子顕微鏡（商品名「J S M - 6 7 0 0 F」、日本電子株式会社製）を用いて観察した。そして、銀塗膜に接する層の表面から当該層に潜り込んだ銀粒子の深さを測定し、結果を表に示した。また、全実施例において、上記銀塗膜に接する層中の孤立粒子は存在せず、上記銀塗膜に接する層の表面高さ粗さ R_z は $0.001 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の間であることを確認した。なお、上記銀塗膜中に樹脂の存在は確認されなかった。

[0131] また、解析ソフトを用いて、断面図における占有率を算出し、下記式に基づいて空隙率を算出した。その結果、全ての実施例および比較例において、空隙率は $1 \sim 50\%$ の間であった。

$$\text{空隙率} [\%] = 100 - \text{占有率} [\%]$$

[0132] (2) 密着性

得られた銀塗膜を、塗膜を作製した当日に 100 マスの碁盤目状にクロスカットを行った後、 $4\text{N}/10\text{mm}$ のテープ（商品名「セロテープ」、ニチバン株式会社製）でテープ剥離試験を行った。次に、銀塗膜を作製してから 1 週間後に再度テープ剥離試験を行った。そして、密着性を以下の評価基準に従って評価し、結果を表に示した。

[評価基準]

○：テープを剥離した後も銀塗膜が基板上に残っている状態。

×：テープを剥離した後、少なくとも一部の銀塗膜が基板上に残っており、テープの粘着面に銀塗膜がくっついている状態。

[0133] (3) 導電性

得られた銀塗膜の導電性について4端子法により評価を行った。そして、導電性を以下の評価基準に従って評価し、結果を表に示した。

[評価基準]

◎：比抵抗が $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下

○：比抵抗が $10\mu\Omega$ 超 $30\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下

×：比抵抗が $30\mu\Omega\cdot\text{cm}$ よりも大きい

[0134] (4) 外観の評価

得られた銀塗膜を、光学顕微鏡を用いて観察した。そして、外観について以下の評価基準に従って評価した。

[評価基準]

○：銀塗膜にクラックが発生していない。

×：銀塗膜にクラックが発生している。

[0135] [表1]

(表1)

	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
銀塗料組成物	銀塗料組成物A	銀塗料組成物A	銀塗料組成物A	銀塗料組成物B	銀塗料組成物B	銀塗料組成物A	銀塗料組成物B
基材	ポリカーボネートA	ポリカーボネートB	ポリイミドA	ポリカーボネートC	ポリイミドB	LCP	LCP
プライマー層	—	メラミン系樹脂	ポリウレタン系樹脂	—	—	—	—
密着性(初期)	○	○	○	○	○	○	○
密着性(1週間後)	○	○	○	○	○	○	○
導電性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
外観	○	○	○	○	○	○	○
銀粒子の潜り込み深さ	10~50nm	10~50nm	10~50nm	10~50nm	10~50nm	10~50nm	10~50nm

[0136]

[表2]

(表2)

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
銀塗料組成物	銀塗料組成物A	銀塗料組成物A	銀塗料組成物A	銀塗料組成物B	銀塗料組成物A
基材	ガラス	ポリカーボネートD	ポリイミドA	ガラス	ポリカーボネートC
プライマー層	—	アクリル系樹脂	—	エポキシ系樹脂	—
密着性(初期)	×	×	×	○	○
密着性(1週間後)	×	×	×	×	○
導電性	◎	◎	◎	◎	×
外観	○	○	○	○	×
銀粒子の潜り込み 深さ	(潜り込みなし)	(潜り込みなし)	(潜り込みなし)	~5nm	1 μ m~

[0137] 銀粒子の潜り込みが確認されたSEM断面写真を図3に、銀粒子の潜り込みが確認されなかったSEM断面写真を図4にそれぞれ示す。実施例では図3に示すような銀粒子の潜り込みが観測され、その深さが10~50nm程度であった。一方、比較例1~3では図3に示すように、銀粒子の潜り込みが確認されなかった。また、比較例4, 5では銀粒子の潜り込みが5nm以下であることが確認された。

[0138] 以下、本開示に係る発明のバリエーションを記載する。

[付記1] 基材と、前記基材上に積層された金属層とを備える積層体であり、

前記金属層に接する接触層の表面から10~100nmの深さに前記金属層の一部が潜り込んでいる、積層体。

[付記2] 前記接触層の前記金属層側表面の最大高さ粗さ R_z は1 μ m以下である付記1に記載の積層体。

[付記3] 厚さ方向断面において、前記接触層中に潜り込んだ前記金属層中の孤立した金属粒子の割合は10個/ μ m²以下である、付記1または2に記載の積層体。

[付記4] 前記金属層の空隙率は0.1~50%である付記1~3のいずれか1つに記載の積層体。

[付記5] 前記接触層の前記金属層側表面は不導体で形成されている付記1~4のいずれか1つに記載の積層体。

[付記6] 前記接触層は前記基材または前記基材上に設けられた受容層であ

る付記 1 ～ 5 のいずれか 1 つに記載の積層体。

〔付記 7〕前記接触層は、ポリカーボネート系樹脂、メラミン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、および液晶樹脂からなる群より選択される一種以上の樹脂を含む付記 1 ～ 6 のいずれか 1 つに記載の積層体。

〔付記 8〕前記金属層は粒子径 100 nm 以下の銀粒子を含む金属粒子から構成される付記 1 ～ 7 のいずれか 1 つに記載の積層体。

〔付記 9〕基材上に金属層が積層された積層体を製造する方法であり、
前記基材または前記基材上に設けられた受容層である接触層上に導電性金属粒子および溶剤を含む塗料組成物を塗布して塗膜を形成する塗布工程、
前記溶剤により前記接触層表面の少なくとも一部を溶解させる溶解工程、
および

前記塗膜を構成する塗料組成物を焼成して前記金属層を形成する焼成工程を備える、積層体の製造方法。

〔付記 10〕前記塗布工程の前に、前記基材上に前記受容層を形成する受容層形成工程を備え、

前記溶解工程では前記溶剤により前記受容層表面の一部を溶解させる、付記 9 に記載の積層体の製造方法。

〔付記 11〕前記溶解工程において前記溶解により前記接触層表面に凹凸を形成し、前記導電性金属粒子を前記凹凸の凹部内に侵入させ、

前記焼結工程において前記導電性金属粒子を前記凹部内で焼結させアンカー効果を発現させる、付記 9 または 10 に記載の積層体の製造方法。

〔付記 12〕前記凹凸は前記接触層の前記金属層側表面から 10 ～ 100 nm の深さである付記 11 に記載の積層体の製造方法。

〔付記 13〕前記基材が前記接触層であり、前記基材の前記金属層側の表面を構成する材料はポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂、メラミン系樹脂、ガラスエポキシ樹脂、フェノール系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、および液晶樹脂から選択され

る少なくとも一種を含み、前記溶剤はアルコール、エーテル、炭化水素、およびテルペン系溶剤からなる群より選択される一種以上を含む、付記 9 ～ 12 のいずれか 1 つに記載の積層体の製造方法。

[付記 14] 前記導電性金属粒子は平均一次粒子径 100 nm 以下の金属ナノ粒子を含む付記 9 ～ 13 のいずれか 1 つに記載の積層体の製造方法。

符号の説明

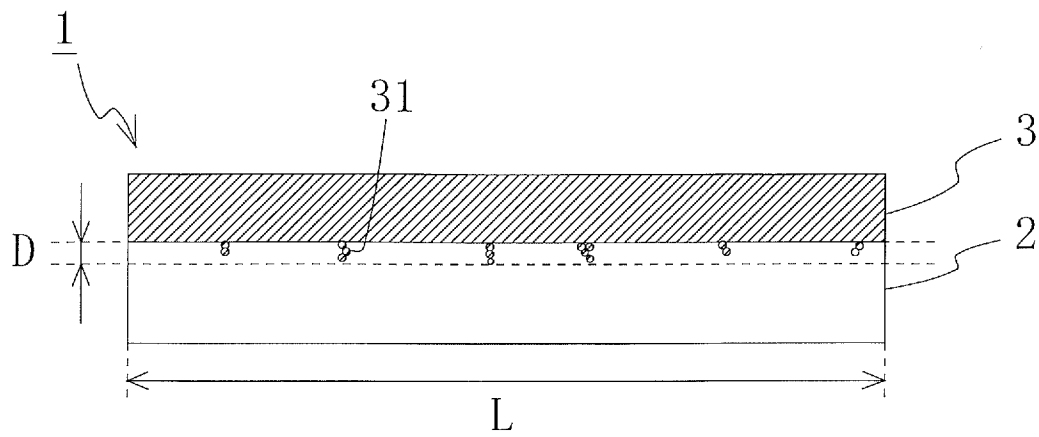
- [0139] 1 積層体
2 基材
3 金属層
31 金属粒子
4 受容層
D 深さ
L 幅

請求の範囲

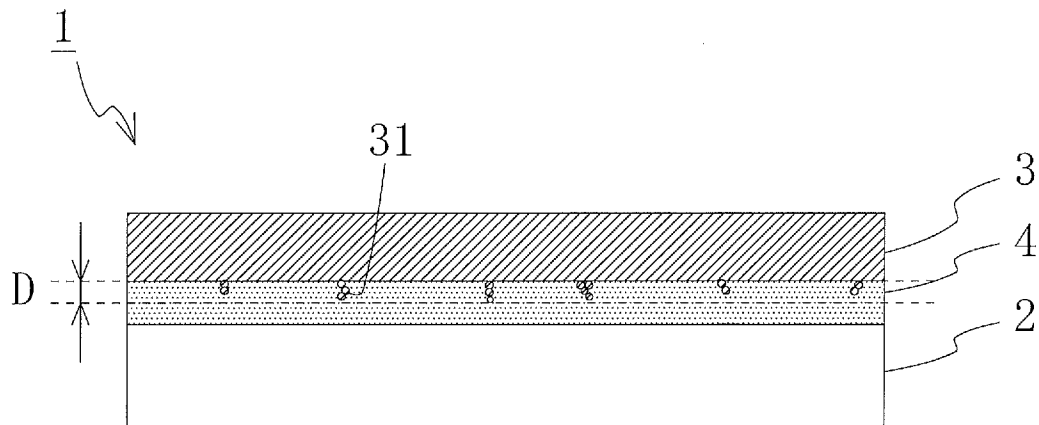
- [請求項1] 基材と、前記基材上に積層された金属層とを備える積層体であり、
前記金属層に接する接触層の表面から10～100nmの深さに前記金属層の一部が潜り込んでいる、積層体。
- [請求項2] 前記接触層の前記金属層側表面の最大高さ粗さ R_z は1 μm 以下である請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 厚さ方向断面において、前記接触層中に潜り込んだ前記金属層中の孤立した金属粒子の割合は10個/ μm^2 以下である、請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記金属層の空隙率は0.1～50%である請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項5] 前記接触層の前記金属層側表面は不導体で形成されている請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項6] 前記接触層は前記基材または前記基材上に設けられた受容層である請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項7] 前記接触層は、ポリカーボネート系樹脂、メラミン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、および液晶樹脂からなる群より選択される一種以上の樹脂を含む請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項8] 前記金属層は粒子径100nm以下の銀粒子を含む金属粒子から構成される請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項9] 基材上に金属層が積層された積層体を製造する方法であり、
前記基材または前記基材上に設けられた受容層である接触層上に導電性金属粒子および溶剤を含む塗料組成物を塗布して塗膜を形成する塗布工程、
前記溶剤により前記接触層表面の少なくとも一部を溶解させる溶解工程、および
前記塗膜を構成する塗料組成物を焼成して前記金属層を形成する焼成工程を備える、積層体の製造方法。

- [請求項10] 前記塗布工程の前に、前記基材上に前記受容層を形成する受容層形成工程を備え、
前記溶解工程では前記溶剤により前記受容層表面の一部を溶解させる、請求項9に記載の積層体の製造方法。
- [請求項11] 前記溶解工程において前記溶解により前記接触層表面に凹凸を形成し、前記導電性金属粒子を前記凹凸の凹部内に侵入させ、
前記焼結工程において前記導電性金属粒子を前記凹部内で焼結させアンカー効果を発現させる、請求項9または10に記載の積層体の製造方法。
- [請求項12] 前記凹凸は前記接触層の前記金属層側表面から10～100nmの深さである請求項11に記載の積層体の製造方法。
- [請求項13] 前記基材が前記接触層であり、前記基材の前記金属層側の表面を構成する材料はポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂、メラミン系樹脂、ガラスエポキシ樹脂、フェノール系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、および液晶樹脂から選択される少なくとも一種を含み、前記溶剤はアルコール、エーテル、炭化水素、およびテルペン系溶剤からなる群より選択される一種以上を含む、請求項9に記載の積層体の製造方法。
- [請求項14] 前記導電性金属粒子は平均一次粒子径100nm以下の金属ナノ粒子を含む請求項9または10に記載の積層体の製造方法。

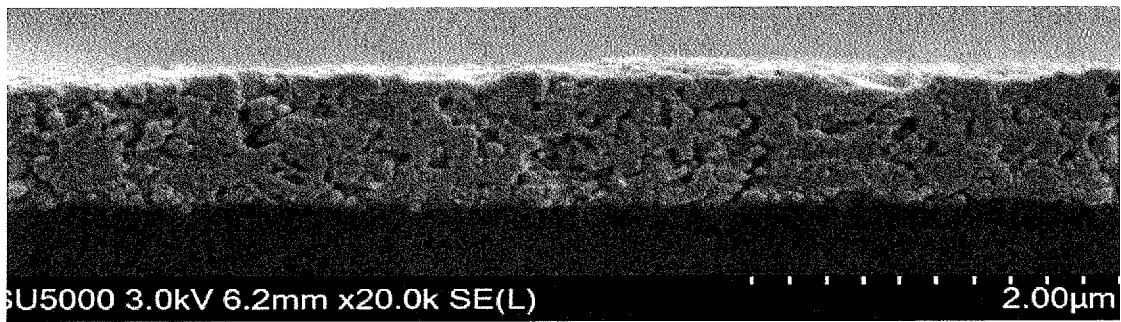
[図1]



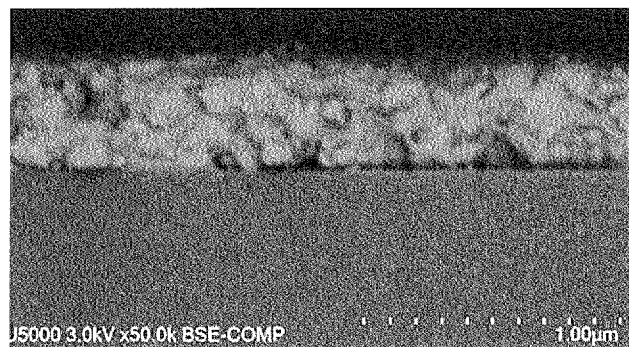
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/025304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 15/08(2006.01)i; **B05D 3/02**(2006.01)i; **B05D 5/12**(2006.01)i; **B05D 7/24**(2006.01)i; **C23C 24/08**(2006.01)i;
H05K 3/38(2006.01)i

FI: B32B15/08 N; H05K3/38 E; C23C24/08 B; B05D5/12 B; B05D7/24 302A; B05D7/24 301W; B05D3/02 Z

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)

B32B15/08; B05D3/02; B05D5/12; B05D7/24; C23C24/08; H05K3/38

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	JP 2007-223224 A (ASAHI KASEI CORP) 06 September 2007 (2007-09-06) claims, paragraphs [0001]-[0008], [0013]-[0041], [0054]-[0069]	1-14
X	JP 2008-200875 A (ASAHI KASEI CORP) 04 September 2008 (2008-09-04) claims, paragraphs [0001]-[0006], [0008]-[0015], [0022]-[0065]	1-14
X	WO 2016/194964 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 08 December 2016 (2016-12-08) claims, paragraphs [0010]-[0118], fig. 1-2	1-14
X	JP 2022-48068 A (HOKOSHA TECH CO LTD) 25 March 2022 (2022-03-25) claims, paragraphs [0022]-[0025], [0072]-[0165]	9-11, 13
X	JP 2010-132967 A (TOYO BOSEKI) 17 June 2010 (2010-06-17) claims, paragraphs [0001]-[0058]	1-5, 7-9, 11-14
X	JP 2017-144632 A (KANTO GAKUIN) 24 August 2017 (2017-08-24) claims, paragraphs [0023]-[0076], fig. 1-3	1-6

☒ 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

12 September 2023

Date of mailing of the international search report

26 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/025304**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/240217 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 19 December 2019 (2019-12-19) entire text	1-14
A	JP 2019-181711 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 24 October 2019 (2019-10-24) entire text	1-14
A	WO 2017/057301 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 06 April 2017 (2017-04-06) entire text	1-14
A	JP 2010-74139 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO LTD) 02 April 2010 (2010-04-02) entire text	1-14
A	JP 2014-194465 A (FUJIFILM CORP) 09 October 2014 (2014-10-09) entire text	1-14
A	US 2016/0152059 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 02 June 2016 (2016-06-02) entire text	1-14
A	WO 2021/147403 A1 (LONGI GREEN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 July 2021 (2021-07-29) entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/025304

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007-223224	A	06 September 2007	(Family: none)	
JP	2008-200875	A	04 September 2008	(Family: none)	
WO	2016/194964	A1	08 December 2016	US 2018/0147815 A1	
				claims, paragraphs [0010]-	
				[0122], fig. 1-2	
				CN 107637184 A	
JP	2022-48068	A	25 March 2022	WO 2022/181380 A1	
				claims, paragraphs [0034]-	
				[0037], [0084]-[0231]	
				TW 202244301 A	
JP	2010-132967	A	17 June 2010	(Family: none)	
JP	2017-144632	A	24 August 2017	(Family: none)	
WO	2019/240217	A1	19 December 2019	JP 2022-172221 A	
				TW 202000472 A	
JP	2019-181711	A	24 October 2019	(Family: none)	
WO	2017/057301	A1	06 April 2017	US 2018/0315519 A1	
				CN 107949607 A	
JP	2010-74139	A	02 April 2010	US 2010/0068467 A1	
				KR 10-2010-0032151 A	
JP	2014-194465	A	09 October 2014	(Family: none)	
US	2016/0152059	A1	02 June 2016	WO 2016/086098 A2	
				US 2018/0104972 A1	
WO	2021/147403	A1	29 July 2021	US 2023/0083659 A1	
				EP 4095929 A1	
				CN 113224176 A	
				AU 2020425414 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 15/08(2006.01)i; B05D 3/02(2006.01)i; B05D 5/12(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C23C 24/08(2006.01)i; H05K 3/38(2006.01)i FI: B32B15/08 N; H05K3/38 E; C23C24/08 B; B05D5/12 B; B05D7/24 302A; B05D7/24 301W; B05D3/02 Z		
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）） B32B15/08; B05D3/02; B05D5/12; B05D7/24; C23C24/08; H05K3/38 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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）		
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
X	JP 2007-223224 A（旭化成株式会社）06.09.2007（2007-09-06） 特許請求の範囲,段落[0001]-[0008], [0013]-[0041], [0054]-[0069]	1-14
X	JP 2008-200875 A（旭化成株式会社）04.09.2008（2008-09-04） 特許請求の範囲,段落[0001]-[0006], [0008]-[0015], [0022]-[0065]	1-14
X	WO 2016/194964 A1（住友電気工業株式会社）08.12.2016（2016-12-08） 請求の範囲,段落[0010]-[0118], 図1-2	1-14
X	JP 2022-48068 A（豊光社テクノロジーズ株式会社）25.03.2022（2022-03-25） 特許請求の範囲,段落[0022]-[0025], [0072]-[0165]	9-11, 13
X	JP 2010-132967 A（東洋紡績株式会社）17.06.2010（2010-06-17） 特許請求の範囲,段落[0001]-[0058]	1-5, 7-9, 11-14
X	JP 2017-144632 A（学校法人関東学院）24.08.2017（2017-08-24） 特許請求の範囲,段落[0023]-[0076], 図1-3	1-6
A	WO 2019/240217 A1（積水化学工業株式会社）19.12.2019（2019-12-19） 全文	1-14
☒ 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 12.09.2023		国際調査報告の発送日 26.09.2023
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） 松岡 美和 4S 9617 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 2019-181711 A (株式会社豊田中央研究所) 24.10.2019 (2019 - 10 - 24) 全文	1-14
A	WO 2017/057301 A1 (住友電気工業株式会社) 06.04.2017 (2017 - 04 - 06) 全文	1-14
A	JP 2010-74139 A (三星電機株式会社) 02.04.2010 (2010 - 04 - 02) 全文	1-14
A	JP 2014-194465 A (富士フイルム株式会社) 09.10.2014 (2014 - 10 - 09) 全文	1-14
A	US 2016/0152059 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 02.06.2016 (2016 - 06 - 02) 全文	1-14
A	WO 2021/147403 A1 (LONGI GREEN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 29.07.2021 (2021 - 07 - 29) 全文	1-14

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/JP2023/025304

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2007-223224	A	06.09.2007	(ファミリーなし)	
JP	2008-200875	A	04.09.2008	(ファミリーなし)	
WO	2016/194964	A1	08.12.2016	US 2018/0147815 A1	
				claims, [0010]-	
				[0122], FIG. 1-FIG. 2	
				CN 107637184 A	
JP	2022-48068	A	25.03.2022	WO 2022/181380 A1	
				特許請求の範囲, [0034]-	
				[0037], [0084]-[0231]	
				TW 202244301 A	
JP	2010-132967	A	17.06.2010	(ファミリーなし)	
JP	2017-144632	A	24.08.2017	(ファミリーなし)	
WO	2019/240217	A1	19.12.2019	JP 2022-172221 A	
				TW 202000472 A	
JP	2019-181711	A	24.10.2019	(ファミリーなし)	
WO	2017/057301	A1	06.04.2017	US 2018/0315519 A1	
				CN 107949607 A	
JP	2010-74139	A	02.04.2010	US 2010/0068467 A1	
				KR 10-2010-0032151 A	
JP	2014-194465	A	09.10.2014	(ファミリーなし)	
US	2016/0152059	A1	02.06.2016	WO 2016/086098 A2	
				US 2018/0104972 A1	
WO	2021/147403	A1	29.07.2021	US 2023/0083659 A1	
				EP 4095929 A1	
				CN 113224176 A	
				AU 2020425414 A	