

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6258303号
(P6258303)

(45) 発行日 平成30年1月10日 (2018. 1. 10)

(24) 登録日 平成29年12月15日 (2017. 12. 15)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/16 (2006. 01)**B 3 2 B 9/00 (2006. 01)****H 0 1 B 5/14 (2006. 01)****H 0 1 B 13/00 (2006. 01)****H 0 5 K 3/12 (2006. 01)**

B 3 2 B 27/16

B 3 2 B 9/00 A

H 0 1 B 5/14 Z

H 0 1 B 13/00 5 0 3 Z

H 0 5 K 3/12 6 1 0 C

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2015-515596 (P2015-515596)
 (86) (22) 出願日 平成25年5月31日 (2013. 5. 31)
 (65) 公表番号 特表2015-528753 (P2015-528753A)
 (43) 公表日 平成27年10月1日 (2015. 10. 1)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2013/001254
 (87) 国際公開番号 W02013/182896
 (87) 国際公開日 平成25年12月12日 (2013. 12. 12)
 審査請求日 平成28年5月27日 (2016. 5. 27)
 (31) 優先権主張番号 61/655, 644
 (32) 優先日 平成24年6月5日 (2012. 6. 5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 000002004
 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 (73) 特許権者 516254120
 エヌシーシー ナノ、エルエルシー
 アメリカ合衆国78728テキサス州オー
 スチン、パーカー・ドライブ400、スイ
 ート1110
 (74) 代理人 100102716
 弁理士 在原 元司
 (72) 発明者 内田 博
 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和
 電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光照射による加熱焼成用の樹脂基材フィルム、基板及び加熱焼成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベースフィルムと、

前記ベースフィルム上に、ベースフィルムより高いガラス転移温度を有する耐熱性樹脂により形成され、光照射により加熱焼成される機能性薄膜を表面に形成するためのコーティング層と、

を備え、

前記耐熱性樹脂のガラス転移温度が140 以上であり、前記コーティング層が0.1 ~ 10 μmであることを特徴とする光照射による加熱焼成用の樹脂基材フィルム。

【請求項 2】

前記ベースフィルムと前記コーティング層の2層構造であることを特徴とする請求項1に記載の光照射による加熱焼成用の樹脂基材フィルム。

【請求項 3】

前記コーティング層を形成する耐熱性樹脂が3次元架橋樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の光照射による加熱焼成用の樹脂基材フィルム。

【請求項 4】

前記コーティング層を形成する耐熱性樹脂のガラス転移温度が200 以上であることを特徴とする請求項2に記載の光照射による加熱焼成用の樹脂基材フィルム。

【請求項 5】

前記コーティング層を形成する耐熱性樹脂に、動的光散乱法で測定した平均粒子径D5

10

20

0 が 5 0 0 n m 以下のシリカおよび / またはアルミナおよび / またはチタニアおよび / またはジルコニアを 5 ~ 8 0 質量 % 含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の 光照射による加熱焼成用の樹脂基材フィルム。

【請求項 6】

前記ベースフィルムが、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、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリシクロオレフィン 又はポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の 光照射による加熱焼成用の樹脂基材フィルム。

【請求項 7】

前記ベースフィルムの厚さが、1 0 μ m ~ 3 m m であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の 光照射による加熱焼成用の樹脂基材フィルム。

10

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の 光照射による加熱焼成用の樹脂基材フィルム上に光照射により加熱焼成された機能性薄膜を 前記コーティング層表面に接して備える基板。

【請求項 9】

前記機能性薄膜が、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、およびこれらの酸化物、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムスズ、ポリシランの少なくとも 1 種を含んでいるインク層であることを特徴とする請求項 8 に記載の基板。

20

【請求項 1 0】

前記機能性薄膜が、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、砒素、アンチモン、ビスマス、ガリウム、インジウム、タリウム、亜鉛、カドミウム、セレン、テルル、それらの酸化物及び複合酸化物のいずれかよりなる膜であることを特徴とする請求項 8 に記載の基板。

【請求項 1 1】

請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の 光照射による加熱焼成用の樹脂基材フィルムを準備し、

前記コーティング層の表面に機能性薄膜を形成し、

前記機能性薄膜を光照射により加熱焼成することを特徴とする加熱焼成方法。

【請求項 1 2】

前記照射する光は、2 0 0 ~ 3 0 0 0 n m の波長のパルス光であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の加熱焼成方法。

30

【請求項 1 3】

前記機能性薄膜が、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、およびこれらの酸化物、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムスズ、ポリシランの少なくとも 1 種を含んでいるインク組成物を印刷して作製することを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の加熱焼成方法。

【請求項 1 4】

前記機能性薄膜が、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、砒素、アンチモン、ビスマス、ガリウム、インジウム、タリウム、亜鉛、カドミウム、セレン、テルル、それらの酸化物及び複合酸化物をターゲットとするスパッタリング法により形成されたことを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の加熱焼成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、基材フィルム及び加熱焼成方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

基板上に半導体、金属等の導電層を形成するには、例えば導電性粒子が分散されたイン

50

ク組成物（導電性インク）を使用して基板上にインク層を印刷し、インク層中の導電性粒子を焼結して導電層とすることが考えられる。

【 0 0 0 3 】

例えば、下記特許文献 1 には、基板に接着剤を塗布して接着層をコーティングし、接着層がコーティングされた基板に撥水層をコーティングし、接着層及び撥水層がコーティングされた基板に導電性インクを印刷し、印刷された導電性インクの焼結及び接着層の硬化を行う技術が開示されている。

【 0 0 0 4 】

また、下記特許文献 2 には、熱硬化性樹脂で形成された絶縁パターンを備えた基材の上から金属微粒子を散布して該絶縁パターン上に金属微粒子を付着させ、上記絶縁パターンを加熱して溶融し、上記金属微粒子を絶縁パターン上に固着させ、絶縁パターン以外の基材の表面に付着した金属微粒子を除去することにより電子部品を製造する装置が開示されている。

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 の方法では、焼結条件が 2 0 0 で 1 時間の加熱であり（特許文献 1 の第 0 0 4 4 段落）、特許文献 2 の方法では、絶縁パターンの加熱温度が 1 5 0 ~ 2 0 0 である（特許文献 2 の第 0 0 2 8 段落等）が、一般に基板上の導電性パターンや絶縁パターンを加熱する際には、基板ごと加熱するので、使用できる基板が高い耐熱性を有するもの、例えばビスマレイミドトリアジン化合物を含む B T 樹脂などの高耐熱性熱硬化樹脂等に限られる。

【 0 0 0 6 】

そこで、特許文献 3 ~ 5 に記載のように、ナノ粒子を含むインク組成物を用いて、照射により金属配線に転化させようとの試みがあった。光エネルギーやマイクロ波を加熱に用いる方法は、インク組成物（ナノ粒子）のみを加熱でき、耐熱温度が上記樹脂よりも低い樹脂を基板に使用できる可能性がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 0 - 7 5 9 1 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 2 0 3 3 9 6 号公報

【 特許文献 3 】 特表 2 0 0 8 - 5 2 2 3 6 9 号公報

【 特許文献 4 】 国際公開 2 0 1 0 / 1 1 0 9 6 9 号パンフレット

【 特許文献 5 】 特表 2 0 1 0 - 5 2 8 4 2 8 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかし、例えばシリコン粒子、酸化ニッケル粒子が分散されたインク組成物を使用する場合には、シリコン粒子の結晶構造を変化させたり、酸化ニッケルの還元エネルギーが必要なために、照射する光のエネルギーを高くする必要がある。また、銅粒子または酸化銅粒子が分散されたインク組成物を使用して厚膜の導電層を形成する場合にも、薄膜よりもエネルギーが必要なために照射する光のエネルギーを高くする必要がある。このため、P E T 等の耐熱性の低い樹脂を基板に使用すると、インク組成物の焼結中に基板に皺が発生したり、溶けてしまう等の問題があった。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、光の照射中に基板に皺、溶融等が発生しない基材フィルム及び加熱焼成方法を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

上記目的を達成するために、本発明の一実施形態は、基材フィルムであって、ベースフィルムと、前記ベースフィルム上に、ベースフィルムより高いガラス転移温度を有する耐

10

20

30

40

50

熱性樹脂により形成され、光照射により加熱焼成される機能性薄膜を表面に形成するためのコーティング層（耐熱層）と、を備えることを特徴とする。上記耐熱性樹脂は T_g （ガラス転移温度）が 120°C 以上の樹脂であることを特徴とする。

【0011】

上記コーティング層を形成する樹脂は3次元架橋樹脂であるのが好適であり、 T_g は 200°C より高いのがより好適である。コーティング層の厚さは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるのがよい。

【0012】

また、上記コーティング層を形成する耐熱性樹脂は、動的光散乱法で測定した平均粒子径 D_{50} が 500 nm 以下のシリカおよび／またはアルミナおよび／またはチタニアおよび／またはジルコニアを $5 \sim 80$ 質量%含むのがより好適である。

10

【0013】

また、上記ベースフィルムは、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、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリシクロオレフィン、ポリイミドフィルム又は紙とすることができる。上記ベースフィルムの厚さは、 $10 \mu\text{m} \sim 3 \text{ mm}$ であるのがよい。

【0014】

また、本発明の他の実施形態は、機能性薄膜（パターン）を備える基板であって、上記各基材フィルムのコーティング層（耐熱層）上に光照射により加熱焼成された機能性薄膜を有することを特徴とする。

20

【0015】

また、本発明の他の実施形態は、加熱焼成方法であって、上記各基材フィルムを準備し、前記コーティング層の表面に機能性薄膜（パターン）を形成し、前記機能性薄膜（パターン）を光照射により加熱焼成することを特徴とする。

【0016】

上記照射する光は、 $200 \sim 3000 \text{ nm}$ の波長のパルス光であるのがよい。

【0017】

上記機能性薄膜（パターン）は、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、およびこれらの酸化物、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムスズ、ポリシランの少なくとも1種を含んでいるインク組成物を印刷して作製することができる。

30

【0018】

また、上記機能性薄膜（パターン）は、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、砒素、アンチモン、ビスマス、ガリウム、インジウム、タリウム、亜鉛、カドミウム、セレン、テルル、それらの酸化物及び複合酸化物をターゲットとするスパッタリング法により形成してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施形態にかかる基材フィルムの構成例の部分断面図である。

【図2】パルス光の定義を説明するための図である。

40

【図3】実施例2における光照射によるシリコンの結晶構造変化が起こったことを示すラマンスペクトルである。

【図4】実施例1において、光照射後のパターン形成面の写真を示す図である。

【図5】比較例1において、光照射後のパターン形成面の写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を実施するための形態（以下、実施形態という）を、図面に従って説明する。

【0021】

図1には、実施形態にかかる基材フィルムの構成例の部分断面図が示される。図1にお

50

いて、基材フィルムは、ベースフィルム 10 と、コーティング層 12 とを含んで構成されている。また、図 1 の例では、コーティング層 12 の表面に機能性薄膜 14 が形成されている。

【0022】

ベースフィルム 10 は、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、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリシクロオレフィン、ポリイミドフィルム又は紙等をフィルム状に形成したものであるが、材料はこれらに限定されず、基板として使用できる材料であればよい。また、ベースフィルム 10 の厚さは、 $10\ \mu\text{m} \sim 3\ \text{mm}$ であるのがよい。ベースフィルムの厚みとしてはあまりに薄いとフィルム強度がなくなるために好ましくなく、厚いほうは特に制限はないがフレキシブル性が必要な場合にはあまりに厚いものは使えない。そのためにフィルムの厚さとしては、 $10\ \mu\text{m} \sim 3\ \text{mm}$ 、フレキシブル性、入手の容易性も考慮するとより好ましくは $16\ \mu\text{m} \sim 288\ \mu\text{m}$ である。

【0023】

なお、上記膜厚の測定は、例えば反射分光膜厚計により行うことができる。

【0024】

コーティング層 12 は、ベースフィルムよりも耐熱性に優れる層、例えば、 T_g （ガラス転移温度）が 120 以上、好ましくは 140 以上、さらに好ましくは 170 以上、特に好ましくは 200 以上の樹脂で形成するのが好適である。後述するインク組成物の光による焼成の際に発生する熱に耐久性を持たせるためである。コーティング層 12 を構成する材料としては、例えば多官能アクリル樹脂のような 3 次元架橋樹脂が好適であるが、これには限定されず、導体粒子、半導体粒子等が分散されたインク組成物を使用して表面に印刷ができるものやスパッタリング法等で金属、金属酸化物等を積層できるものであればよい。また、コーティング層 12 を構成する樹脂に、トリアジンチオールを混合して導体粒子、半導体粒子との接着性を向上することができる。また、コーティング層 12 を構成する樹脂に、動的光散乱法で測定した平均粒子径 D_{50} が $500\ \text{nm}$ 以下のシリカおよび/またはアルミナおよび/またはチタニアおよび/またはジルコニアを $1 \sim 80$ 質量% 混合することにより耐熱性を向上することができる。ここで、上記シリカおよび/またはアルミナおよび/またはチタニアおよび/またはジルコニアの混合割合が少ないと耐熱性向上の効果がなく、あまりに多いとコーティングしにくくなる。より好ましくは $5 \sim 70$ 質量% であり、さらに好ましくは $5 \sim 50$ 質量% である。

【0025】

また、コーティング層 12 の厚さは、 $0.1 \sim 10\ \mu\text{m}$ とするのがよい。コーティング層 12 の厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ より薄いと耐熱層としての役割を果たすことが出来ず、好ましくない。一方、コーティング層 12 の厚さが $10\ \mu\text{m}$ より厚い場合には、使用可能であるが、フレキシブルなベースフィルムと組み合わせたときにその柔軟性を失わせてしまう場合がある。

【0026】

ベースフィルム 10 上に形成したコーティング層 12 の厚みは、ベースフィルム 10 およびコーティング層 12 の屈折率を予め求めておくことにより、例えば太陽電子（株）製反射分光膜厚計 FE-3000 にて測定することができる。屈折率が不明な場合はコーティング量から概算することができる。

【0027】

本実施形態の基材フィルムの構成とすることによりポリエチレンテレフタレート等の比較的耐熱性に乏しいベースフィルムを使用する場合に光の照射中による基板への皺、溶融等の発生を効果的に抑制することができるが、耐熱性の比較的高いポリイミドフィルム等をベースフィルム 10 として使用することを排除するものではない。

【0028】

コーティング層 12 の表面に形成される機能性薄膜 14 は、例えば導電性粒子として金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、およびこれらの酸化物、グラファイト、

10

20

30

40

50

グラフェン、カーボンナノチューブ、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムスズ、ポリシランの少なくとも1種の粒子を適宜な溶媒に分散させたインク組成物を印刷して形成されたインク層として作製される。なお、この機能性薄膜14（インク層）を、光照射により加熱焼成することにより導電層が形成される。

【0029】

上記導電性粒子を分散させる溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンズアルデヒド、オクチルアルデヒドなどのカルボニル化合物；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸メトキシエチルなどのエステル系化合物；蟻酸、酢酸、蔞酸などのカルボン酸；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、ジオキサン等のエーテル系化合物；トルエン、キシレン、ナフタレン、デカリンなどの芳香族化合物；ペンタン、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族化合物；塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルムなどのハロゲン系炭化水素；メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、テルピネオール、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化合物、水あるいはこれらの混合溶媒などを挙げることができる。以上の溶媒の中では水溶性溶媒が好ましく、特にアルコール、水が好ましい。なお、導電性粒子として金属酸化物を用いる場合は還元剤を含有させることが好ましい。前述した有機溶媒であれば還元作用を有するが、還元効率を考えるとエチレングリコール、プロピレングリコールやグリセリン等の多価アルコール、蟻酸、酢酸、蔞酸のようなカルボン酸が好適である。

【0030】

また、上記インク組成物を印刷するには、粘度調整等の目的でバインダー樹脂を用いることができる。バインダー樹脂として使用できる高分子化合物としては、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリ-N-ビニルカプロラクタムのようなポリ-N-ビニル化合物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリTHFのようなポリアルキレングリコール化合物、ポリウレタン、セルロース化合物およびその誘導体、エポキシ化合物、ポリエステル化合物、塩素化ポリオレフィン、ポリアクリル化合物のような熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂が使用できる。これらのバインダー樹脂は効果の程度に差はあるが、いずれも還元剤としての機能を有する。この中でもバインダー効果を考えるとポリ-N-ビニルピロリドンが、還元効果を考えるとポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールが、また、バインダーとしての粘着力の観点からはポリウレタン化合物が好ましい。

【0031】

上記インク組成物を印刷する方法は、特に限定されないが、例えばウェットコート等を挙げることができる。ウェットコートとはコーティング層12上に液体を塗布することによって製膜するプロセスを指す。本実施形態に用いるウェットコートは公知の方法であれば特に制限はなく、スプレーコート、バーコート、ロールコート、ダイコート、ディップコート、ドロップコート、インクジェット印刷、スクリーン印刷、凸版印刷法、凹版印刷法、平版印刷、グラビア印刷法などを用いることができる。

【0032】

上記焼成工程に使用される光としては、200nm～3000nmの連続光またはパルス光がよく、焼成時の蓄熱が起こりにくいパルス光がより好ましい。

【0033】

本明細書中において「パルス光」とは、光照射期間（照射時間）が短時間の光であり、光照射を複数回繰り返す場合は図2に示すように、第一の光照射期間（on）と第二の光照射期間（on）との間に光が照射されない期間（照射間隔（off））を有する光照射を意味する。図2ではパルス光の光強度が一定であるように示しているが、1回の光照射期間（on）内で光強度が変化してもよい。上記パルス光は、キセノンフラッシュランプ等のフラッシュランプを備える光源から照射される。このような光源を使用して、上記イ

ンク組成物の層にパルス光を照射する。n回繰り返し照射する場合は、図2における1サイクル(on+off)をn回反復する。なお、繰り返し照射する場合には、次パルス光照射を行う際に、基材を室温付近まで冷却できるようにするため基材側から冷却することが好ましい。

【0034】

パルス光の1回の照射期間(on)としては、5マイクロ秒から1秒、より好ましくは20マイクロ秒から10ミリ秒の範囲が好ましい。5マイクロ秒よりも短いと焼結が進まず、導電層の性能向上(導電率の向上)の効果が低くなる。また、1秒よりも長いと光劣化、熱劣化による悪影響のほうが大きくなる。パルス光の照射は単発で実施しても効果はあるが、上記の通り繰り返し実施することもできる。繰り返し実施する場合、照射間隔(off)は20マイクロ秒から5秒、より好ましくは2000マイクロ秒から2秒の範囲とすることが好ましい。20マイクロ秒よりも短いと、連続光と近くになってしまい一回の照射後に放冷される間も無く照射されるので、基材が加熱され温度が高くなって劣化する可能性がある。また、5秒より長いと、放冷が進むのでまったく効果が無いわけではないが、繰り返し実施する効果が低減する。なお、上記パルス光の照射には、0.2Hz以上で動作する光源を使用することができる。また、上記パルス光としては、1pm~1mの波長範囲の電磁波を使用することができる。このような電磁波の例としては、ガンマ線、X線、紫外線、可視光、赤外線等が挙げられる。なお、熱エネルギーへの変換を考えた場合には、あまりに波長が短い場合には、インク層自体へのダメージが大きくなり、波長が長すぎる場合には効率的に吸収して発熱することが出来ない。従って、波長の範囲としては、前述の波長の中でも特に遠紫外から遠赤外の10nm~1000μmの波長範囲が好ましく、さらに好ましくは200nm~3000nmの波長範囲である。

【0035】

また、機能性薄膜14として、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、砒素、アンチモン、ビスマス、ガリウム、インジウム、タリウム、亜鉛、カドニウム、セレン、テルル、それらの酸化物及び複合酸化物をターゲットとするスパッタリング法により形成したものを用いることもできる。

【0036】

上記スパッタリングにより形成した薄膜自体を焼成することにより、アモルファス状態の薄膜の少なくとも一部を結晶化させることができ、例えば電界効果トランジスタの半導体材料として適用することにより電荷移動度が向上した電界効果トランジスタを製造することができる。

【0037】

本実施形態にかかる基材フィルムを製造する場合は、コーティング層12の原料となる上記樹脂材料をロールコート、バーコート、スプレーコート、ディップコート、ドロップコート、ダイコート、スピンコート等により0.1~10μmの厚さで上記ベースフィルム10の表面に塗布し、ベースフィルム10上にコーティング層12を形成する。以上のようにして製造された基材フィルムのコーティング層12の表面には、適宜な印刷方法により上記インク組成物を印刷し、機能性薄膜14を形成する。次に、上記形成した機能性薄膜14を光照射により加熱焼成して導電層を形成する。この際、コーティング層12が耐熱性を有するので、光照射により導電性粒子に内部発熱で発生した熱からベースフィルム10を保護することができ、ベースフィルム10に皺が発生し、あるいは溶融することを回避することができる。

【実施例】

【0038】

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下の実施例は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0039】

【参考例1】

コーティング層(耐熱層)用コーティング液の調製

10

20

30

40

50

KAYARAD UX-5000 (5官能ウレタンアクリレート、日本化薬(株)製) 40部、KAYARAD DPHA (ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、日本化薬(株)製) 60部、Irgacure 184 (1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、チバジャパン(株)製) 2部を混合して、コーティング液とした。

【0040】

また、別途KAYARAD UX-5000 (日本化薬(株)製) 40部、KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製) 60部、AIBN (アゾイソブチロニトリル) 0.02部を混合し、ガラス板中で40 - 1hr、60 - 3hr、120 - 1hrかけて硬化した硬化物のガラス転移温度が259 であることを確認した。

10

【0041】

[参考例2]

3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2021P) 10部とCPI-100P (サンアプロ(株)製光カチオン硬化剤) 0.2部を混合して、コーティング液とした。

【0042】

また、別途セロキサイド2021P 10部とサンエイドSI-100L (三新化学工業(株)製熱カチオン硬化剤) 0.2部を混合し、ガラス板中で100 - 1hr、120 - 3hr、160 - 1hrかけて硬化した硬化物のガラス転移温度が178 であることを確認した。

20

【0043】

[参考例3]

リポキシVR-77 (昭和電工(株)製ビニルエステル樹脂) 7部とシクロヘキシルメタクリレート2部とKAYARAD DPHA (ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、日本化薬(株)製) 1部とメチルエチルケトン20部、Irgacure 184 (1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、チバジャパン(株)製) 0.2部を混合して、コーティング液とした。

【0044】

30

また、別途リポキシVR-77 (昭和電工(株)製ビニルエステル樹脂) 7部とシクロヘキシルメタクリレート2部とKAYARAD DPHA (ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、日本化薬(株)製) 1部とジクミルパーオキサイド0.1部を混合し、ガラス板中で120 - 1hr、140 - 3hr、160 - 1hrかけて硬化した硬化物のガラス転移温度が148 であることを確認した。

【0045】

[参考例4]

アクリペットVH 10部(三菱レイヨン(株)製ポリメチルメタクリレート)をメチルエチルケトン50部に溶解して、コーティング液とした。

40

【0046】

また、別途アクリペットVHのガラス転移温度を測定して106 であることを確認した。

【0047】

ガラス転移温度は以下の条件で測定を行った。

<ガラス転移温度(T_g)>

熱機械測定(TMA)により測定した。エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製TMA/SS6100熱機械的分析装置を使用し、温度範囲-10~300、昇温速度5/min、荷重20.0mNの条件で9×9×3mmの試験片を用いて測定を行った。得られた膨張曲線における転移に基づく変曲点前後の直線領域で各々引いた2本の直線の

50

外挿線の交点の温度をガラス転移温度とした。

【0048】

[参考例5]

還元剤としてエチレングリコール、グリセリン（関東化学株式会社製の試薬）の混合水溶液（質量比 エチレングリコール：グリセリン：水＝70：15：15）に、バインダーとしてポリビニルピロリドン（日本触媒株式会社製）を溶解して、40質量％のバインダー溶液を調製した。この溶液1.5gと上記混合水溶液0.5gとを混合し、酸化銅粒子としてシーアイ化成株式会社製NanoTek CuO（球形、 $D_{50}=270\text{nm}$ ）6.0gとを混合し、自転・公転真空ミキサー あわとり練太郎 ARV-310（株式会社シンキー製）を用いて良く混合し、印刷用のペースト（導電膜形成用組成物）を作製した。

10

【0049】

なお、粒子の粒子径はナノトラックUPA-EX150（動的光散乱法）により測定し、球近似により粒径を求めメジアン径を D_{50} として求めた。

【0050】

[実施例1]

参考例1で調製したコーティング液を、ベースフィルムであるルミラー125U98（株）東レ製ポリエチレンテレフタレートフィルム）にコーティングし、高圧水銀UVランプにより $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ を照射し硬化後 $5\mu\text{m}$ の厚みの耐熱層を形成した。この耐熱層上に参考例5で得られたペーストを用いて $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ 角のパターンをスクリーン印刷した。得られたサンプルのペースト印刷面側からXenone社製Sinteron3300を用いてパルス光照射を行った。照射条件は、パルス幅2000マイクロ秒、電圧3000V、照射距離20cmから単発照射した。その際のパルスエネルギーは2070Jであった。以上により形成した導電膜の厚さは $25\mu\text{m}$ であった。なお、上記一連の作業は大気下で実施した。

20

【0051】

得られた膜の体積抵抗率は $8.7\times 10^{-5}\cdot\text{cm}$ であり、光照射により焼成され導電膜に転化されていることが確認できた。

【0052】

図4には、光照射後の上記パターン形成面の写真が示される。図4において、ベースフィルムには、皺、溶融箇所等が発生しておらず、光照射によるベースフィルムへのダメージは認められなかった。

30

【0053】

[実施例2]

コーティング液を参考例2で調製したものに代えた以外が実施例1と同様の操作で行った。得られた導電膜の厚さは $22\mu\text{m}$ で、体積抵抗は $9.6\times 10^{-5}\cdot\text{cm}$ であった。

【0054】

[実施例3]

コーティング液を参考例3で調製したものに代え、ベースフィルムをコスモシャインA4300（東洋紡（株）製ポリエチレンテレフタレートフィルム）に代えた以外が実施例1と同様の操作で行った。得られた導電膜の厚さは $23\mu\text{m}$ で、体積抵抗は $4.2\times 10^{-5}\cdot\text{cm}$ であった。

40

【0055】

[比較例1]

ルミラー125U98（（株）東レ製ポリエチレンテレフタレートフィルム）にコーティング層を形成せず直接参考例2で得られたペーストを用いてスクリーン印刷した以外は実施例1と同様の操作を行った。

【0056】

図5には、実施例1と同様に、光照射後の上記パターン形成面の写真が示される。図5

50

の例では、印刷したパターンが一部吹き飛ぶとともに、ベースフィルム（PETフィルム）が一部溶融した。

【0057】

[比較例2]

コーティング液を参考例4で調製したものに代えた以外は実施例1と同様の操作で行った。その結果印刷したパターンが一部吹き飛ぶとともに、ベースフィルム（PETフィルム）が一部溶融した。

【0058】

[実施例4]

実施例1同様に参考例1で調製したコーティング液を、ベースフィルムであるルミラー125U98（（株）東レ製ポリエチレンテレフタレートフィルム）にコーティングし、高圧水銀UVランプにより 100 mJ/cm^2 を照射し硬化後 $5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みの耐熱層を形成した。この耐熱層上にスパッタリング法によりシリコンを 200 nm の厚みとなるように蒸着させた。

【0059】

得られたサンプルのシリコン蒸着面側から、NovaCentrix社製PulseForge3300で、電圧350V、パルス幅2000マイクロ秒で光を単発照射した。

【0060】

得られたサンプルのシリコン膜のラマンスペクトルを測定した結果（図3） 500 cm^{-1} にピークが観察された。これより蒸着で形成したアモルファスシリコン膜に光照射することにより微結晶シリコン膜に転化されたことがわかった。光照射によるベースフィルム（ルミラー125U98）の異常は何ら認められなかった。

【0061】

[比較例3]

ルミラー125U98（（株）東レ製ポリエチレンテレフタレートフィルム）にコーティング層を形成せずシリコンを蒸着した以外は前記実施例4と同様の操作を行った。

【0062】

実施例4同様ラマンスペクトルにおいて 500 cm^{-1} にピークが観察されたが、ベースフィルム（ルミラー125U98）において光照射時の熱による変形が発生した。

【符号の説明】

【0063】

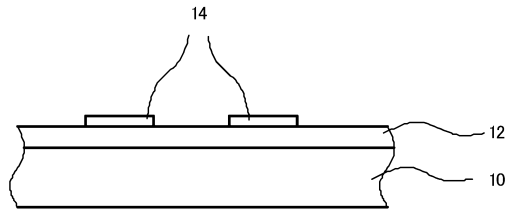
10 ベースフィルム、12 コーティング層、14 機能性薄膜。

10

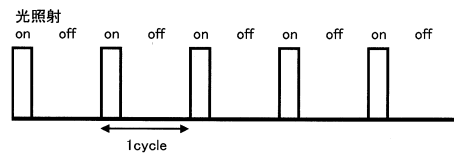
20

30

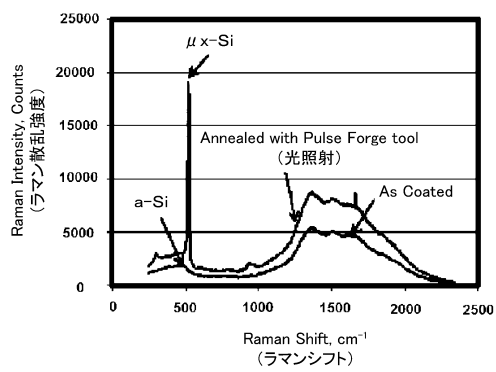
【図 1】



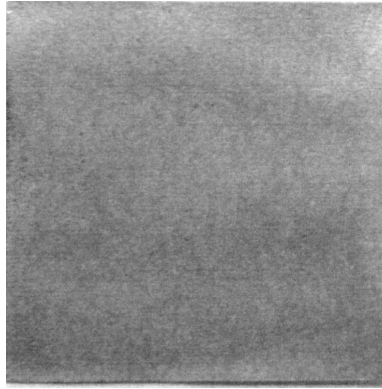
【図 2】



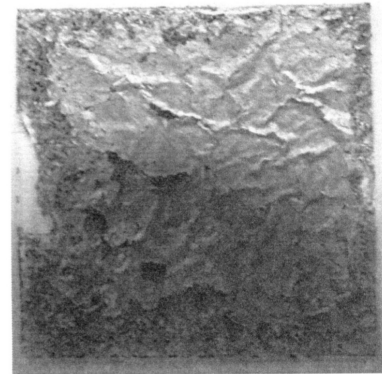
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 篠崎 研二

東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内

(72)発明者 シュローダー カート エイ

米国 テキサス 78615 コーブランド プリューゲル バークマン レーン 13501

審査官 相田 元

(56)参考文献 特開2011-000892(JP, A)

特開2012-060084(JP, A)

国際公開第2012/011491(WO, A1)

特開2013-218857(JP, A)

特開2013-164941(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00

H05K 1/03、3/10 - 3/26

H01B 5/14

H01B 13/00