

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5096771号

(P5096771)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>H O 1 B</b>	<b>13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H O 1 B</b>	<b>13/00</b> <b>5 O 3 Z</b>
<b>H O 1 B</b>	<b>5/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H O 1 B</b>	<b>5/14</b> <b>Z</b>
<b>H O 5 K</b>	<b>3/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H O 5 K</b>	<b>3/10</b> <b>Z</b>

請求項の数 2 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2007-77438 (P2007-77438)	(73) 特許権者	000005980
(22) 出願日	平成19年3月23日(2007.3.23)		三菱製紙株式会社
(65) 公開番号	特開2008-235224 (P2008-235224A)		東京都墨田区両国二丁目10番14号
(43) 公開日	平成20年10月2日(2008.10.2)	(72) 発明者	志野 成樹
審査請求日	平成21年10月15日(2009.10.15)		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		審査官	高木 康晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性発現方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材上に、分散媒である水及び／または有機溶媒中に金属コロイドとして分散されている主に銀からなる金属超微粒子を付与し、基材上に設けられた、分散媒が取り除かれ固形化した金属超微粒子付与部分である金属超微粒子含有部に導電性を発現する方法であり、該金属超微粒子含有部に銀イオンを還元することが出来る還元性物質を作用させることを特徴とする導電性発現方法。

【請求項2】

該還元性物質が、クエン酸、クエン酸アルカリ金属塩、アスコルビン酸、アスコルビン酸アルカリ金属塩、ホスフィン酸、ホスフィン酸アルカリ金属塩、二酸化チオ尿素、硫酸ヒドラジニウム、水素化ホウ素類、ハイドロキノンモノスルフォネートアルカリ金属塩の中より選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の導電性発現方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に銀からなる金属超微粒子を利用して導電性を発現させる方法に関し、詳しくは従来必要であった焼成工程を必要とせず導電性を得ることが出来る導電性発現方法及び導電性部材を提供するものである。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

導電性部材はブラウン管の電磁遮蔽、建材、自動車の赤外線遮蔽、電子機器や携帯電話の静電気帯電防止材、曇りガラスの熱線、回路基板やＩＣカードの配線、樹脂に導電性を付与するためのコーティング、スルーホール、回路自体等の広い分野において用いられている。

## 【 0 0 0 3 】

特に、半導体デバイス、液晶表示デバイス、プラズマディスプレイ表示デバイス等の製造プロセスにおいては、電極や配線等を形成するため、導電性の金属薄膜を形成する場合がある。これらの製造プロセスにおいて、金属薄膜は、一般に真空蒸着、スパッタリング、ＣＶＤ法などの薄膜形成方法により形成される。このような薄膜形成方法は、一般に減圧雰囲気下で行われるため、真空チャンバーなどの反応容器内に基板等を設置して行う必要がある。従って、金属薄膜形成の対象物が大きくなると、そのような大きな対象物を収納できる真空チャンバーが必要となり、その製造が困難になるという問題があった。

10

## 【 0 0 0 4 】

また、フレキシブル基板の作製において、コンタクトホールやビアホールなどの凹部への導電性部材の形成には、例えば１μm程度の銀粒子を樹脂に混練した銀ペーストが使用される場合もあるが、銀粒子同士の接触により導電性が確保されるため、導電性が低いという問題があった。

## 【 0 0 0 5 】

特開平３－２８１７８３号公報（特許文献１）には、金属超微粒子を分散させたペーストを塗布し、塗布後これを９００程度の温度で焼成することにより金属薄膜を形成する方法が開示されている。このような方法によれば、ペーストの塗布により金属薄膜を形成することが出来るので、大面積の金属薄膜を形成したり、複雑な表面形状の基材の上に金属薄膜を形成するのに適している。

20

## 【 0 0 0 6 】

また、特開２００１－３５２５５号公報（特許文献２）には、半導体基板上に銀配線を形成する際の乾燥・焼成工程で蒸発するような有機溶媒と、粒径０．０１μm以下の銀含有超微粒子とを混合し、該超微粒子の表面が該有機溶媒で覆われて個々に独立して分散しており、粘度が室温で５０mPa・s以下であることを特徴とする銀超微粒子独立分散液が開示されており、３００の温度で焼成し銀の薄膜とすることで、きわめて高い導電性を得ている。

30

## 【 0 0 0 7 】

これらの金属超微粒子が液体中に分散されている金属コロイド溶液は、減圧雰囲気下で金属を蒸発させて製造されており、単分散性が高く、例えばインクジェット方式等のノズルタイプのパターン形成装置に好適であるが、導電性を得るためには、少なくとも２００の温度が必要であり、使用できる基材はガラス、ポリイミド、セラミックなどの耐熱性基材に限定されていた。

## 【 0 0 0 8 】

一方、硝酸銀水溶液等を保護コロイドと呼ばれる分散剤の存在下で還元剤により還元し、分散剤に被覆された金属超微粒子を作製する方法が知られている。

40

## 【 0 0 0 9 】

例えば、American Journal of Science, Vol. 37, P 476 - 491, 1889, M Carey Lea.（非特許文献１）には、金属塩の水溶液に、分散剤としてクエン酸またはその塩を加え、第一鉄イオン等の還元剤を添加した後、脱塩、濃縮することによって、金属コロイド溶液を得る方法が報告されている。また、Experiments in Colloid Chemistry, 1940, p. 19, Hauser, E. A. and Lynn, J. E.（非特許文献２）には、デキストリンを分散剤兼還元剤に用いた金属コロイド溶液を得る方法が報告されている。しかしながら、焼成を行っても分散剤が揮散しにくいため、得られる導電性は低いものであった。

50

## 【 0 0 1 0 】

また、良好な導電性を示す水溶液中で還元された金属超微粒子として、例えば、特開 2 0 0 2 - 3 3 8 8 5 0 号公報（特許文献 3）には、（チオ）フェノール誘導体の多量体を用いて製造され、温和な条件での焼成により導電性皮膜を得ることが出来る金属コロイド溶液及びその製造方法が開示されているが、1 0 0 未満での焼成では高い抵抗値しか示さない金属コロイド溶液であった。特開 2 0 0 5 - 0 8 1 5 0 1 号公報（特許文献 4）には、低温焼成によって実用的な導電率を達成できる、安定した金属超微粒子及びその製造方法が開示されており、1 4 0 ~ 2 2 0 での焼成により、充分実用的な導電率を達成することが出来るとあるが、やはり、焼成工程が必要であった。

## 【 0 0 1 1 】

これらの金属コロイド溶液に含まれる金属超微粒子は、一般に分散剤により被覆されているため、乾燥工程により水等の分散媒が蒸発した状態では、該金属超微粒子同士の相互接続が形成されておらず、導電性を示さない、あるいは示したとしても非常に低いものであり、導電性部材として使用するための良好な導電性を得るためには、該分散剤を分解・揮散させ、該金属超微粒子同士の融着による相互接続を形成するために焼成工程が必要であり、そのためのエネルギーが必要であるばかりでなく、耐熱性の点から使用できる基材も限定されるものであった。

【特許文献 1】特開平 3 - 2 8 1 7 8 3 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 3 5 2 5 5 号公報

【非特許文献 1】American Journal of Science, Vol. 37, P 476 - 491, 1889, M Carey Lea.

【非特許文献 2】Experiments in Colloid Chemistry, 1940, p. 19, Hauser, E. A. and Lynn, J. E.

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 3 3 8 8 5 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 5 - 0 8 1 5 0 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、主に銀からなる金属超微粒子を利用して導電性を発現させる方法において、従来必要であった焼成工程を必要とせずに導電性を得ることが出来る導電性発現方法及び導電性部材を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 3 】

本発明の上記目的は、以下の発明によって基本的に達成された。

1. 基材上に、分散媒である水及び／または有機溶媒中に金属コロイドとして分散されている主に銀からなる金属超微粒子を付与し、基材上に設けられた、分散媒が取り除かれ固形化した金属超微粒子付与部分である金属超微粒子含有部に導電性を発現する方法であり、該金属超微粒子含有部に銀イオンを還元することが出来る還元性物質を作用させることを特徴とする導電性発現方法。

2. 該還元性物質が、クエン酸、クエン酸アルカリ金属塩、アスコルビン酸、アスコルビン酸アルカリ金属塩、ホスフィン酸、ホスフィン酸アルカリ金属塩、二酸化チオ尿素、硫酸ヒドラジニウム、水素化ホウ素類、ハイドロキノンモノスルフォネートアルカリ金属塩の中より選択される少なくとも一種であることを特徴とする上記 1 に記載の導電性発現方法。

【発明の効果】

## 【 0 0 1 4 】

本発明によれば、従来必要であった焼成工程を必要とせずに、導電性を得ることが可能となり、導電性部材を得ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 5 】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明者は、基材上に、水及び／または有機溶媒中に金属コロイドとして分散されている主に銀からなる金属超微粒子を付与し、設けられた金属超微粒子含有部に銀イオンを還元することが出来る還元性物質を作用させることにより、従来必要であった焼成工程を設けることなく、導電性が発現することを見だし本発明に至った。

#### 【0016】

本発明における導電性部材とは、例えば微細配線、アンテナ、電磁波シールド、アドレス電極などの導電性パターン、パンプ等の端子、複数層からなるプリント配線基板における配線パターン及び配線層間のコンタクトホールやビアホール、電池電極、電子部品の電極、帯電防止層等を挙げることが出来るが、これに限定されるものではない。また、導電性に関しては、本発明の導電性発現方法により得られた導電性部材に、更に無電解メッキや電解メッキを行い、増強することも任意に行うことが出来る。

10

#### 【0017】

本発明における、金属コロイド溶液とは、一般的に平均一次粒径が200nm以下の主に銀からなる金属超微粒子が水及び／または有機溶媒からなる分散媒中に分散されている分散液を示す。金属コロイド溶液中に含まれる主に銀からなる金属超微粒子の含有量は、金属コロイド溶液全体の質量に対して1質量%から95質量%が好ましく、より好ましくは、3質量%から90質量%である。

#### 【0018】

主に銀からなる金属超微粒子の分散媒は水及び／または有機溶媒であり、水のみ、水と有機溶媒の混合物、有機溶媒のみの構成を挙げることが出来る。用いられる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、t-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、シクロヘキサノール、テルピネオール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチ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モノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブトキシカルビトールアセテート等のグリコールエーテルエステル類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等のアミド類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トリデカン、テトラデカン、トリメチルペンタン等の鎖状アルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の環状アルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素類等を挙げることが出来る。

20

30

#### 【0019】

有機溶媒は、それぞれ1種単独で利用できる他、2種以上を混合使用することも出来る。また、石油蒸留物、例えばミネラルスピリットとして知られる150～190の留分（芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素の混合体）も用いることが出来る。好ましい例として、例えばインクジェット方式に適した分散媒としては、水とグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、2-ピロリドンの混合物や、テトラデカン、ミネラルスピリットの単独使用等を挙げることが出来る。スピンコート方式に適した分散媒としては、アセトン、トルエン等を挙げることが出来、スクリーン印刷方式に適した分散媒としては、テルピネオール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン等を挙げることが出来、また、後述する下塗層を膨潤または溶解する有機溶剤を併用することも好ましい態様の一つとして挙げることが出来る。

40

#### 【0020】

50

主に銀からなる金属超微粒子は、不活性ガス中で金属を蒸発させガスとの衝突により冷却・凝縮し回収するガス中蒸発法、真空中で金属を蒸発させ有機溶剤と共に回収する金属蒸気合成法、レーザー照射のエネルギーにより液中で蒸発・凝縮し回収するレーザーアブレーション法、水溶液中で金属イオンを還元し生成・回収する化学的還元法、有機金属化合物の熱分解による方法、金属塩化物の気相中での還元による方法、酸化物の水素中還元法、紫外線や超音波、マイクロウェーブ等のエネルギーを利用する方法等、公知の種々の方法により製造された物を好ましく用いることが出来る。

#### 【0021】

主に銀からなる金属超微粒子の粒径は、コロイド溶液の安定性の面から200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましく、更に50nm以下であることが特に好ましい。ここで粒径とは、透過電子顕微鏡(TEM)あるいは走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したときの金属超微粒子の平均粒径を言う。

#### 【0022】

本発明における金属超微粒子は、高い導電性、価格、生産性、扱いやすさ等の点から、主に銀からなることが好ましい。また、金属コロイド溶液中に含まれる全金属超微粒子の50質量%以上が銀であることが好ましく、より好ましくは70質量%以上である。銀以外に含まれる好ましい金属としては、金、銅、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、ニッケル、ビスマスを挙げることが出来、特に銀特有のマイグレーション抑制のためには、金、銅、白金、パラジウムが好ましい。銀以外の金属を含有せしめる方法としては、例えば特開2000-090737号公報に開示されているが如く銀超微粒子中にパラジウムを含有せしめる方法、特開2001-35255号公報に開示されているが如く別々に作製された銀超微粒子とパラジウム超微粒子を混合する方法でも良い。また、金属超微粒子を含有するインクとしてはCima Nano Tech社の銀ナノ粒子インクの如く、銅を含む金属コロイドを例示することも出来る。

#### 【0023】

金属超微粒子は安定な金属コロイド溶液を形成するために、分散剤で被覆されていることが好ましい。例えば、American Journal of Science, Vol. 37, P476-491, 1889, M Carey Lea.に記載される方法においてはクエン酸が分散剤となっており、Experiments in Colloid Chemistry, 1940, p. 19, Hauser, E. A. and Lynn, J. E.に記載される方法においてはデキストリンが分散剤となっている。他に、リンゴ酸二ナトリウム、酒石酸二ナトリウム、グリコール酸ナトリウム等の各種イオン性化合物；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物等の各種界面活性剤、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ゼラチン、カラギーナン、アラビアゴム、アルブミン、ポリエチレンイミン、カルボキシルメチルセルロース、ヒドロキシルプロピルセルロース類等の水溶性高分子類、脂肪酸やアミン等を持つ各種有機金属化合物類等を用いることが出来る。これら分散剤の含有量は、金属コロイド溶液中に含まれている金属超微粒子の含有質量に対し、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

#### 【0024】

金属コロイド溶液には増粘剤、帯電防止剤、UV吸収剤、可塑剤、高分子バインダー等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよく、例えば、UV硬化樹脂成分を含ませることにより、UV印刷あるいはUVインクジェット方式によるパターン形成に適した特性(UV硬化特性)を持たせることも出来る。

#### 【0025】

本発明において、金属コロイド溶液は、低粘度の溶液状態から高粘度のペースト状態まで任意の形態に調整される。具体的には、導電性部材を形成する装置に適した粘度、表面張力、金属超微粒子の大きさ・含有率等が調整される。例えば、グラビア印刷、インクジェット方式を用いる場合には、粘度を1~100mPa・sの範囲に調整することが好ま

しく、凸版印刷やスクリーン印刷を用いる場合には、 $10 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の範囲に調整することが好ましい。

【0026】

高粘度のペースト状態に調整する場合には、金属超微粒子の濃度を高くするだけでは所望の粘度を得ることは困難であるため、高分子バインダーとして、例えばセルロース樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂等を含むことが好ましい。

【0027】

本発明に用いられる金属コロイド溶液には、公知あるいは市販の金属超微粒子が含まれるコロイド、インクあるいはペーストを広く用いることも出来る。

10

【0028】

本発明における金属超微粒子含有部とは、本発明による導電性発現方法を用い導電性部材となる部位より分散媒が取り除かれ固形化した部分である。具体的には、分散媒を吸収することが出来ない基材を用いた場合には分散媒が揮散し固形化している状態、あるいは多孔質層等による下塗層を有する基材を用いた場合には分散媒が下塗層へ吸収され分散物である金属超微粒子が下塗層上にケーキとして固形化している状態、あるいは多孔質層等による下塗層に分散媒の一部が吸収され、更に分散媒が揮散し固形化した状態等である。この金属超微粒子含有部において、含まれている主に銀からなる金属超微粒子は、その凝集を抑制するために用いられる分散剤により金属超微粒子が被覆されているため各々が隔たった状態になっており、導電性は無いが非常に低い。

20

【0029】

そのため、従来は焼成を行うことにより、この分散剤を加熱分解し金属超微粒子の被覆を消失させることにより、金属超微粒子同士を接触させ、更に融合（金属超微粒子は融点が低くなることが知られている）させることにより導電性を発現させていた。本発明においては、焼成ではなく、金属超微粒子含有部に銀イオンを還元することが出来る還元性物質を作用させることにより、導電性を発現させている。

【0030】

本発明において、作用させる、とは銀イオンを還元することが出来る還元性物質と主に銀からなる金属超微粒子含有部とを接触させることを示し、具体的には後述する、銀イオンを還元することが出来る還元性物質の水溶液に、基材上に付与した主に銀からなる金属超微粒子含有部を浸漬する方法、基材上の下塗層にあらかじめ銀イオンを還元することが出来る還元性物質を含有させておく方法等を用いること出来る。特に好ましくは、銀イオンを還元することが出来る還元性物質の水溶液に、基材上に付与した主に銀からなる金属超微粒子含有部を浸漬する方法である。

30

【0031】

従来、金属超微粒子自体は金属であるためそれ以上還元されることはなく、従って、これらの還元性物質をあらためて作用させることは検討されることは無く、故に効果も知られてはいなかった。本発明において、導電性が発現する理由は定かではないが、金属超微粒子は粒径が小さいために表面自由エネルギーが高く、その表面は非常に活性であることが知られている。また、金属超微粒子含有部では雰囲気に含まれる水分を吸着している場合、水溶液に浸漬された状態にある場合、金属超微粒子の分散媒に水が含まれており固形化した際に残留している場合等、金属超微粒子の表面には極微量ながら水が存在すると思われる。この金属超微粒子表面の水に、高い表面自由エネルギーにより主に銀からなる金属超微粒子から放出された銀原子が銀イオンとして存在し、この銀イオンを、銀イオンを還元することが出来る還元性物質により銀に還元することが、導電性発現に寄与しているのではないかと考えている。

40

【0032】

本発明において、導電性を発現させるためには金属超微粒子同士の接触が必要であり、金属超微粒子同士の距離が短い方が接触しやすいと考えられるため、固形化している金属超微粒子含有部に銀イオンを還元することが出来る還元性物質を作用させることが必要で

50

ある。また、金属コロイド溶液に銀イオンを還元することが出来る還元性物質が含まれていてもその金属コロイド溶液から作製された金属超微粒子含有部の導電性は無いが非常に低いものである。金属超微粒子の作製方法として水溶液中で金属イオンを還元し生成・回収する化学的還元法を用いた場合、金属コロイド溶液中に銀イオンを還元することが出来る還元性物質を含む場合があり、例えば、デキストリンを分散剤兼還元剤に用いた銀コロイドを用いた場合、金属超微粒子表面には還元剤であるデキストリンが吸着している。また、この金属コロイド溶液に更にデキストリンを加えると導電性を失う現象が観察される。これは、加えられたデキストリンにより金属超微粒子同士の間隔が広くなり、金属超微粒子同士の接触が減少したためと考えられる。

#### 【0033】

10

また、化学的還元法以外で作製された金属超微粒子を用いた金属コロイド溶液の場合、あるいは化学的還元法で作製されるが分散剤として還元剤そのもの以外を用い、更に金属コロイド溶液の安定性を高めるために遠心分離や限外濾過等により還元剤を含むイオン類が除去された金属コロイド溶液の場合、金属コロイド溶液中に銀イオンを還元することが出来る還元性物質を含まない。これに銀イオンを還元することが出来る還元性物質を加えても、金属コロイド溶液の安定性が低下するだけであり、これから固形化した金属超微粒子含有部に導電性は見られない。よって、導電性部材となる部位より分散媒を取り除き、固形化した金属超微粒子含有部に対して還元性物質を作用させることで、本発明の効果ははじめて得られるものである。

#### 【0034】

20

本発明に用いられる銀イオンを還元することが出来る還元性物質としては、銀からなる金属超微粒子を作製する際に銀イオンを還元するために使用される還元剤や、無電解メッキで使用される還元剤、写真感光材料で使用される現像主薬等を用いることが出来る。これらの還元性物質は、菅沼克昭監修、金属ナノ粒子ペーストのインクジェット微細配線、シーエムシー出版(2006)、電気鍍金研究会編、無電解めっき基礎と応用、日刊工業新聞社(1994)、笹井明著、写真の化学、写真工業出版社(昭和62年第二版)等に記載されている。

#### 【0035】

銀からなる金属超微粒子の作製や無電解鍍金で使用される還元性物質として、具体的にはアスコルビン酸、アスコルビン酸塩類、エリソルビン酸、エリソルビン酸塩類、クエン酸、クエン酸塩類、ヒドラジン、ヒドラジニウム塩類(硫酸ヒドラジニウム、炭酸ヒドラジニウム等)、糖類(単糖類としてはキシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、ソルボース、グリセリン、ソルビット、マンニット等、多糖類としては麦芽糖、乳糖、デキストラン、イヌリン、アミロース、スクロース、デキストリン、可溶性デンプン等)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の脂肪族飽和アルデヒド、グリオキザール、スクシンジアルデヒド、グルタルアルデヒド等の脂肪族ジアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、プロピオールアルデヒド等の不飽和アルデヒド等)、アルコール類(メタノール、エタノール等の1価アルコール、グリコール類などの多価アルコール等)、二酸化チオ尿素、ホスフィン酸及びホスフィン酸塩類、水素化ホウ素類(水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウム等)、ホウ素系還元剤類(ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン等)を例示することが出来る。

30

40

#### 【0036】

ハロゲン化銀写真感光材料用の現像主薬は種々知られており、具体的には、ハイドロキノン、クロロハイドロキノン、ハイドロキノンカルボン酸、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノンモンスルフォネートのアルカリ金属塩(例えばカリウム塩)、パラアミノフェノール、パラフェニレンジアミン、パラメチルアミノフェノール硫酸塩、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン等を挙げることが出来る。

#### 【0037】

これらの銀イオンを還元することが出来る還元性物質として、特に好ましくは、クエン

50

酸、クエン酸アルカリ金属塩、アスコルビン酸、アスコルビン酸アルカリ金属塩、ホスフィン酸、ホスフィン酸アルカリ金属塩、二酸化チオ尿素、ヒドラジニウム塩類としては硫酸ヒドラジニウム、水素化ホウ素類、現像主薬として、特に好ましくはハイドロキノンモノスルフォネートのアルカリ金属塩を挙げることが出来る。

【0038】

以上に挙げた還元性物質は、1種または2種以上組み合わせて用いることが出来、複数種類の還元性物質を併用することも出来る。また、pHをアルカリ条件側に適宜調整することも好ましく行うことが出来る。例えば、糖類を還元剤として用いる場合には、水溶液のpHは、好ましくは10以上、とくに12以上であることが好ましい。

【0039】

また、還元性物質を水溶液として作用させる場合には、水溶液の温度を高くすることも好ましく、50以上が好ましく、より好ましくは70以上であり、上限は還元性物質を含む水溶液の沸点である。作用させる時間は、0.1秒から24時間が好ましく、1秒から1時間がより好ましい。

【0040】

これら還元性物質の添加量は、還元性物質の種類、使用する金属コロイド溶液に含まれる金属超微粒子の種類や粒径、基材の種類、添加方法、導電性発現の速度、目標とする導電性等について、適宜調整される。例えば、金属コロイド溶液として、還元剤にデキストリンを用いて作製された粒径10nmの銀超微粒子が水中に分散されている溶液を用い、多孔質層を有する基材上に金属超微粒子含有部を設け、二酸化チオ尿素を下塗層として多孔質層を有する基材上にあらかじめ含有させておく場合には、含まれる二酸化チオ尿素のモル数は、金属超微粒子のモル数に対し、0.2モル%~20モル%程度であることが好ましい。また、主に銀からなる金属超微粒子含有部に還元性物質を水溶液として作用させる場合には、その濃度は0.01質量%以上であることが好ましく、より好ましくは1質量%以上であり、上限は溶解度により制限され、濃度は高い方がより優れた導電性を得ることが出来るため、好ましい。

【0041】

導電性部材を形成する基材としては、ポリエチレン・ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル・塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリイミド、フッ素樹脂、フェノキシ樹脂、トリアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリフェニレンスルファイド、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート・ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、セロファン、ナイロン、スチレン系樹脂、ABS樹脂等の各種樹脂類、石英ガラス、無アルカリガラス、結晶化透明ガラス、パイレックス(登録商標)ガラス、サファイア等の各種ガラス、AIN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、SiN、MgO、BeO、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ThO<sub>2</sub>、CaO、GGG(ガドリウム・ガリウム・ガーネット)、単結晶シリコン、多結晶シリコン等の無機材料、紙、各種金属等を挙げることが出来、必要に応じそれらを併用してもよい。用途に応じてこれらの材料から適宜選択して、フィルム状等の可撓性基材、または剛性のある基材とすることが出来る。なお、前記基材の形状は円盤状、カード状、シート状などいずれの形状であってもよい。また、例えば電子部品のリード線やバンプなどの電氣的端子部分等であってもよく、積層コンデンサやタンタルコンデンサ、薄膜抵抗の接合部分、TFE電極、太陽電池の集電電極、有機FETのゲート電極等、導電性が必要とされる部分すべてが本発明の基材となり得る。また用途に応じこれら基材を適宜組み合わせることが出来、例えば、銅箔とポリイミドを積層したフレキシブルプリント基板材料や、紙とポリオレフィン樹脂を積層したポリオレフィン樹脂被覆紙を用いることが出来る。また、例えばアルミナ粉とバインダーの混合物スラリーをキャストリングして製造される基板用のグリーンシートや、チタン酸バリウム粉とバインダーの混合物スラリーをキャストリングして製造される積層セラミックコンデンサー用のグリーンシート等も好ましく用いることが出来る。

【0042】

基材と本発明による導電性部材の間に高い導電性が要求されない場合は、基材と導電性部材間の接着力の向上を目的として、下塗層が形成されていてもよい。下塗層は一般的に絶縁性であるため、基材と導電性部材との導電性を低下させる。下塗層の材料としては、例えば、ゼラチン、カラギーナン、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、各種ウレタン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルコール可溶性ナイロン、N-メチロールアクリルアミド、ポリ塩化ビニリデン、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体等の高分子物質、熱硬化性または光・電子線硬化樹脂、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、ゲルマニウム系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、イミダゾールシラン系カップリング剤などの表面改質剤等が挙げられ、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることが出来る。

10

#### 【0043】

下塗層に上記ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、カラギーナン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性樹脂を用いる場合には、耐水性を向上させる目的で適当な硬膜剤を用い、硬膜することも好ましい。硬膜剤としては、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル)尿素、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、N-メチロール化合物、イソシアナート類、アジリジン化合物類、カルボジイミド系化合物類、エポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアリデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることが出来る。

20

#### 【0044】

金属コロイド溶液の濡れ広がりを抑制し微細な導電性部材の形成を容易とするために、金属コロイド溶液中の分散媒を吸収する機能を下塗層に持たせることもより好ましい態様の一つである。例えば金属コロイド溶液の分散媒に水が用いられる場合には、下塗層にゼラチン、カラギーナン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等、各種水溶性樹脂と、耐水性を付与するための硬膜剤を適宜1種類以上を組み合わせ用いることが出来る。また、金属コロイド溶液の分散媒に有機溶媒が用いられている場合には、下塗層に、セルロース樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、アクリル樹脂、アクリルエステル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂等を用いることが出来る。下塗層の好ましい層厚(乾燥時)は、一般に0.01~50μmが好ましく、1~40μmがより好ましく、5~30μmが特に好ましい。

30

#### 【0045】

また、上記樹脂の膨潤あるいは溶解により金属コロイド溶液中の分散媒を吸収する他に、多孔質層の微細空隙による毛細管現象を用いて吸収させることはより好ましい。一般的に、樹脂の膨潤による場合よりも多孔質層の方が分散媒の吸収速度が速く、分散媒の種類を問わない傾向にあるため、金属コロイド溶液のにじみや広がりを抑制することが出来、微細な導電性部材を形成する上でより好ましい。

40

#### 【0046】

多孔質層による下塗層は、微粒子と樹脂バインダーを含有し、用いられる微粒子としては、公知の微粒子を広く用いることが出来る。例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、ジルコニア、セリウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、非晶質合成シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、アルミナ水和物、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、水酸化マグネシウム等の無機微粒子、アクリルあるいはメタクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂

50

、スチレン/アクリル系樹脂、スチレン/ブタジエン系樹脂、ポリスチレン/アクリル系樹脂、ポリスチレン/イソプレン系樹脂、メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シリコーン系樹脂、尿素樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂等の少なくとも1種以上の樹脂からなる真球状あるいは不定型の無孔質あるいは多孔質の有機微粒子等を挙げることが出来る。無論、上記した無機微粒子の1種以上と有機微粒子の1種以上を混合して用いることも出来る。

#### 【0047】

また、上記の微粒子の中では、平均二次粒子径を500nm以下とした非晶質合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物等の無機微粒子や、平均粒径が200nm以下の有機微粒子を好ましく用いることが出来る。特にこれらの無機微粒子を用いた場合には、空隙率の高い多孔質層を形成することが可能であり、空隙率が高いために屈折率が低くなり、表面反射率を低減することが出来る。例えばJIS-Z-8741に規定される光沢度数値が25(標準ガラスと比較し1/4の反射率であることを示す)以下とすることは容易であり、例えばメッシュ状導電性部材の可視光透過率を高くすることが出来る。

#### 【0048】

非晶質合成シリカは、製造法によって湿式法シリカ、気相法シリカ、及びその他に大別することが出来る。湿式法シリカは、更に製造方法によって沈降法シリカ、ゲル法シリカ、ゾル法シリカに分類される。沈降法シリカは珪酸ソーダと硫酸をアルカリ条件で反応させて製造され、粒子成長したシリカ粒子が凝集・沈降し、その後濾過、水洗、乾燥、粉碎・分級の行程を経て製品化される。沈降法シリカとしては、例えば東ソー・シリカ(株)からニップシールとして、(株)トクヤマからトクシールとして、水澤化学工業(株)からミズカシルとして市販されている。ゲル法シリカは珪酸ソーダと硫酸を酸性条件下で反応させて製造する。熟成中に微小粒子は溶解し、他の一次粒子どうしを結合するように再析出するため、明確な一次粒子は消失し、内部空隙構造を有する比較的硬い凝集粒子を形成する。例えば、東ソー・シリカ(株)からニップゲルとして、グレースジャパン(株)からサイロイド、サイロジェットとして、水澤化学工業(株)からミズカシルとして市販されている。ゾル法シリカは、コロイダルシリカとも呼ばれ、ケイ酸ソーダの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾルを加熱熟成して得られ、例えば日産化学工業(株)からスノーテックスとして市販されている。

#### 【0049】

気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することが出来る。気相法シリカは日本アエロジル(株)からアエロジル、(株)トクヤマからQSタイプとして市販されている。

#### 【0050】

本発明に用いられる気相法シリカの平均一次粒子径は30nm以下が好ましく、より高い透明性が必要な場合には、15nm以下が好ましい。更に好ましくは平均一次粒子径が3~15nmでかつBET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/g以上(好ましくは250~500m<sup>2</sup>/g)のものをを用いることである。なお、本発明でいう平均一次粒子径とは、微粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する100個の一次粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子径として平均粒子径を求めたものであり、本発明でいうBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて表面積が得られる。

## 【 0 0 5 1 】

気相法シリカの分散にあたっては、公知の種々の方法を用いることが出来、例えば特開 2 0 0 2 - 1 4 4 7 0 1 号公報に記載されているが如くアルカリ性化合物の存在下で分散する方法、分散剤を一切使用せず機械的剪断力のみを用いて分散する方法、あるいはカチオン性化合物の存在下で分散する等、いずれも好ましく行うことが出来る。

## 【 0 0 5 2 】

また、シランカップリング剤存在下での分散も好ましく行うことが出来る。特に、オクタデシルジメチル[ 3 - (トリメトキシシリル) プロピル ] アンモニウムクロライド、N - - ( N - ビニルベンジルアミノエチル ) - - アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、3 - (トリメトキシシリル) プロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロライド等の第 4 級アンモニウム基を有するシランカップリング剤を好ましく用いることが出来る。

10

## 【 0 0 5 3 】

分散された気相法シリカの平均二次粒子径は 5 0 0 n m 以下、好ましくは 1 0 ~ 3 0 0 n m、更に好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 n m である。分散方法としては、通常のプロペラ攪拌、タービン型攪拌、ホモミキサー型攪拌等で気相法シリカと水を主体とする分散媒を予備混合し、次にボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜旋回型分散機等を使用して分散を行うことが好ましい。なお、本発明でいう平均二次粒子径とは、透過型電子顕微鏡による写真撮影で求めることが出来るが、簡易的にはレーザー散乱式の粒度分布計（例えば、堀場製作所製、L A 9 1 0）を用いて、個数メジアン径として測定することが出来る。

20

## 【 0 0 5 4 】

本発明では、平均二次粒子径 5 0 0 n m 以下に粉碎した湿式法シリカも好ましく使用できる。ここで用いられる湿式法シリカとしては沈降法シリカあるいはゲル法シリカが好ましく、特に沈降法シリカが好ましい。本発明に用いられる湿式法シリカ粒子としては、平均一次粒子径 5 0 n m 以下、好ましくは 3 ~ 4 0 n m であり、かつ平均凝集粒子径が 5 ~ 5 0  $\mu$  m である湿式法シリカ粒子が好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

粉碎方法としては、水性媒体中に分散したシリカを機械的に粉碎する湿式分散法が好ましく使用され、この際、分散液の初期粘度上昇が抑制され、高濃度分散が可能となり、粉碎・分散効率が上昇してより微粒子に粉碎することが出来ることから、平均凝集粒子径 5  $\mu$  m 以上の沈降法シリカを使用することが好ましい。高濃度分散液を使用することによって、生産性も向上する。

30

## 【 0 0 5 6 】

湿式法シリカの分散にあたっては、公知の種々の方法を用いることが出来、例えば特開 2 0 0 5 - 1 1 1 7 号公報に記載されているが如くアルカリ性化合物の存在下で分散する方法、分散剤を一切使用せず機械的剪断力のみを用いて分散する方法、あるいはカチオン性化合物の存在下で分散する方法、シランカップリング剤を用いる方法等、いずれも好ましく用いることが出来る。

40

## 【 0 0 5 7 】

分散された湿式法シリカの平均二次粒子径は 5 0 0 n m 以下、好ましくは 1 0 ~ 3 0 0 n m、透明性の観点から更に好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 n m である。分散方法としては、水を主体とする分散媒中にシリカ粒子とカチオン性化合物を混合し、のこぎり歯状ブレード型分散機、プロペラ羽根型分散機、またはローターステーター型分散機等の分散装置の少なくとも 1 つを用いて予備分散液を得る。必要であれば水分散媒中に適度の低沸点溶剤等を添加してもよい。シリカ予備分散液の固形分濃度は高い方が好ましいが、あまり高濃度になると分散不可能となるため、好ましい範囲としては 1 5 ~ 4 0 質量%、より好ましくは 2 0 ~ 3 5 質量% である。次に、シリカ予備分散液をより強い剪断力を持つ機械的手段にかけてシリカ粒子を粉碎し、平均二次粒子径が 5 0 0 n m 以下の湿式法シリカ微粒子分

50

散液が得られる。機械的手段としては公知の方法が採用でき、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機及び薄膜旋回型分散機等を使用することが出来る。

【0058】

上記気相法シリカ及び湿式法シリカの分散に使用するカチオン性化合物としては、公知のカチオン性ポリマーを好ましく使用できる。分散性及び分散液粘度の面で、カチオン性ポリマーの質量平均分子量は2,000~10万程度が好ましく、特に2,000~3万程度が好ましい。

【0059】

本発明に使用するアルミナとしては、酸化アルミニウムの型結晶である $\alpha$ -アルミナが好ましく、中でも $\gamma$ -グループ結晶が好ましい。 $\alpha$ -アルミナは一次粒子を10nm程度まで小さくすることが可能であるが、通常は数千から数万nmの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉碎機等で平均二次粒子径を500nm以下、好ましくは20~300nm程度まで粉碎することが好ましい。

【0060】

本発明のアルミナ水和物は $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $n = 1 \sim 3$ )の構成式で表され、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。アルミナ水和物の平均二次粒子径は500nm以下、好ましくは20~300nmであることが好ましい。

【0061】

本発明に用いられる上記のアルミナ、及びアルミナ水和物は、酢酸、乳酸、ぎ酸、硝酸等の公知の分散剤によって分散された分散液の形態から使用される。

【0062】

本発明において、多孔質層による下塗層を構成する無機微粒子とともに用いられる樹脂バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、酸性ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビニルアルコールなど；無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス；アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体または共重合体、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体または共重合体などのアクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックス；あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基などの官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂系などの水性接着剤；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラル、アルキッド樹脂などの合成樹脂系接着剤等を単独であるいは混合して用いることが出来る。この他、公知の天然、あるいは合成樹脂バインダーを単独であるいは混合して用いることは特に限定されない。

【0063】

多孔質層による下塗層に無機微粒子と共に用いられる樹脂バインダーとしては、ポリビニルアルコールが好適であり、ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度200~5000のものが好ましい。

【0064】

これら無機微粒子あるいは有機微粒子に対する樹脂バインダーの含有量は特に限定されないが、無機微粒子を用い多孔質層を形成するためには、樹脂バインダーの含有量は、無機微粒子に対して80質量%以下、更には3~80質量%の範囲が好ましく、より好ましくは5~60質量%の範囲であり、特に好ましくは10~40質量%の範囲である。有機微粒子においては、有機微粒子同士の結着により多孔質層を形成することも可能であるた

10

20

30

40

50

め、樹脂バインダーの含有量についての下限は無く、0～80質量%の範囲が好ましく、より好ましくは0～60質量%の範囲であり、特に好ましくは0～40質量%の範囲である。

#### 【0065】

本発明は、多孔質層による下塗層を構成する上記樹脂バインダーと共に必要に応じ硬膜剤を用いることも出来る。硬膜剤の具体的な例としては、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル)尿素、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシルアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ホウ砂、ホウ酸、ホウ酸塩類の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることが出来る。硬膜剤の使用量は特に限定されないが、樹脂バインダーに対して、50質量%以下が好ましく、より好ましくは40質量%以下であり、特に好ましくは30質量%以下である。

#### 【0066】

樹脂バインダーとしてケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したポリビニルアルコールを用いる場合には、ホウ砂、ホウ酸、ホウ酸塩類が好ましく、ホウ酸が特に好ましく、使用量はポリビニルアルコールに対し、40質量%以下が好ましく、より好ましくは30質量%以下であり、特に好ましくは20質量%以下である。

#### 【0067】

多孔質層の層厚(乾燥時)は、一般に1～100μmが好ましく、5～50μmがより好ましい。

#### 【0068】

下塗層には必要に応じ、防腐剤、界面活性剤、着色染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、粘度安定剤、pH調節剤などを添加することも出来る。

#### 【0069】

下塗層は、上述した様な下塗層の材料、または微粒子と樹脂バインダー等を適当な溶媒に溶解または分散させて塗布液を調製し、該塗布液をカーテン方式、エクストルージョン方式、スロットダイ方式、グラビアロール方式、スプレー方式、エアナイフ方式、ブレードコーティング方式、ロッドバーコーティング方式、スピンコート方式等による塗布、凸版印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、インクジェット方式等によるパターンの形成等、公知の各種塗布方法を利用して、基材表面の全面、あるいは必要とされる部位への選択的な塗布を行い、形成することが出来る。

#### 【0070】

本発明に用いる還元性物質を下塗層に含有させることも本発明の好ましい様態の1つであり、前記の銀イオンを還元することが出来る還元性物質をあらかじめ下塗層の塗布液に配合しても良く、下塗層を形成した後、ディップ法等による浸漬や上記各種塗布装置による塗布を行っても良い。

#### 【0071】

本発明による導電性発現方法を利用した導電性部材を形成する装置としては、例えばディスプレイによる凹部への充填・凸部の形成・パターンの形成、サーマルあるいはピエゾ、マイクロポンプ、静電気などにより液滴を飛翔させる機構を持つインクジェット方式による凹部への充填・凸部の形成・パターンの形成、凸版印刷、フレキソ印刷、平版印刷、凹版印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷によるパターンの形成、グラビアロール方式

、スロットダイ方式、スピンコート方式等による塗層の形成、間欠塗工ダイコーター等による部分的な塗層形成など、公知の様々な方法により、所望の形状に塗布される。また、所望の厚みになるように塗布は複数回に分けて行うことも出来る。

#### 【0072】

金属超微粒子含有部に銀イオンを還元することが出来る還元性物質を作用させ、導電性部材を得る工程として、例えば以下の様な方法を示すことが出来る。

1．基材上に、還元性物質が含まれている下塗層を事前に全面あるいは必要な部位に形成しておき、その上に金属超微粒子を含有する金属コロイド溶液を用い所望の形状を有する金属超微粒子含有部を作製する方法。

2．基材上に金属超微粒子を含有する金属コロイド溶液を用い所望の形状を有する金属超微粒子含有部を作製した後、その上に還元性物質を含む溶液を（例えばインクジェット方式やディスペンサー方式などにより）塗布する、あるいは該溶液槽に浸漬する方法。

3．基材上に金属超微粒子を含有する金属コロイド溶液を用い所望の形状を有する金属超微粒子含有部を作製した後、還元性物質を含む溶液が霧状に存在する環境下に放置する方法。

#### 【0073】

形成された導電性部材の導電性をより高めるために、更に水分を供給することも好ましい。水分の供給には、例えばインクジェット方式による水滴の付与やスプレーノズルにより霧状水の噴霧を行う方法もあるが、基材温度を周囲温度よりも下げることにより基材表面の相対湿度を高くする方法、あるいは単純に周辺雰囲気湿度を高くする方法がある。この場合、温度は10 から90 が好ましく、40 から90 がより好ましい。重量絶対湿度Hとして0.01 kg/kg D.A.以上であることが好ましく、0.02 kg/kg D.A.以上であることがより好ましい。

#### 【0074】

特に、下塗層に銀イオンを還元することが出来る還元性物質を含有させ、この下塗層に有機溶媒のみを用いた金属コロイド溶液を用いて金属超微粒子含有部を作製した場合には、下塗層からの還元性物質の拡散が（金属コロイド溶液中の水分により溶解、拡散することが無いため）微少であり、導電性発現作用が比較的弱く、これらの水分供給により、導電性はより向上する。

#### 【0075】

金属超微粒子含有部に還元性物質を作用させた後は水洗することも好ましく行われ、更に、導電性部材を封止する樹脂成分（例えば前述の下塗層に用いる成分）を含んだ塗液を導電性部材が形成されている基材の全面あるいは必要な部分に（例えばインクジェット方式やディスペンサー方式などにより）塗布を行い、作製された導電性部材を保護することも好しく行うことが出来る。

#### 【0076】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、%は質量%を示す。

#### 【実施例1】

#### 【0077】

<水系銀コロイド液1の作製>

デキストリン3.5 gをイオン交換水31.5 gに溶解した水溶液と、硝酸銀8.5 gをイオン交換水41.5 gに溶解した水溶液とを混ぜ合わせ、攪拌しながら2規定の水酸化ナトリウム水溶液38 gを1分かけゆっくりと滴下した。1時間後、攪拌を停止し、12時間放置した。その後、デカンテーションを行い、得られた沈殿物25 gにイオン交換水25 gを加え、再分散を行った後、遠心分離を行い、固形沈殿物を得た。この固形沈殿物に7 gのイオン交換水を添加し、固形分38%、比重1.4の銀コロイド液を得た。

#### 【0078】

得られた銀コロイド液に濃硝酸を加え、硝酸銀にした後、沃化カリウム水溶液を用いて滴定を行い、銀濃度を求めた。求められた銀濃度は32%であり、固形分38%との差分

に相当する 6 % は銀以外の分散剤等の含有量に相当する。また電子顕微鏡にて観察した結果、銀超微粒子の粒径は約 20 nm であった。

【0079】

< 金属超微粒子含有部 1 の作製 >

水系銀コロイド液 1 を易接着処理がなされた厚み 100  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製）上にワイヤーバーを用いて塗布し 50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 1 を得た。蛍光 X 線分析装置（理学電機工業株式会社製 RIX1000）を用いて測定された銀の量は 1 m<sup>2</sup> あたり 2.0 g であった。

【0080】

< 金属超微粒子含有部 2 の作製 >

金属超微粒子含有部 1 を 100 1 時間加熱し、金属超微粒子含有部 2 を得た。

【0081】

< 金属超微粒子含有部 3 の作製 >

水系銀コロイド液 1 を 1 g 取り、これにデキストリン 0.1 g を加え、溶解した。この銀コロイド液を易接着処理がなされた厚み 100  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製）上にワイヤーバーを用いて塗布し 50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 3 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は 1 m<sup>2</sup> あたり 1.9 g であった。

【0082】

< 金属超微粒子含有部 4 の作製 >

水系銀コロイド液 1 を 1 g 取り、これにクエン酸（無水物）0.1 g を加え、溶解した。この銀コロイド液を易接着処理がなされた厚み 100  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製）上にワイヤーバーを用いて塗布し 50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 4 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は 1 m<sup>2</sup> あたり 2.0 g であった。

【0083】

< 金属超微粒子含有部 5 の作製 >

水系銀コロイド液 1 を 1 g 取り、これにクエン酸 3 ナトリウム 2 水和物 0.1 g を加え、溶解した。この銀コロイド液を易接着処理がなされた厚み 100  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製）上にワイヤーバーを用いて塗布し 50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 5 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は 1 m<sup>2</sup> あたり 2.0 g であった。

< 金属超微粒子含有部 6 の作製 >

金属超微粒子含有部 1 を、70 に温調された下記組成の処理液 1 に 180 秒間浸漬し、50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 6 を得た。

【0084】

< 処理液 1 >

純水 100 g

【0085】

< 金属超微粒子含有部 7 の作製 >

金属超微粒子含有部 1 を、70 に温調された下記組成の処理液 2 に 10 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 7 を得た。

【0086】

< 処理液 2 >

ホスフィン酸ナトリウム 1 水和物 30 g

純水 70 g

【0087】

< 金属超微粒子含有部 8 の作製 >

金属超微粒子含有部 1 を、70 に温調された下記組成の処理液 3 に 60 秒間浸漬した

後、2秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部を8得た。

【0088】

<処理液3>

グリオキザール 40 g

純水 60 g

【0089】

<金属超微粒子含有部9の作製>

金属超微粒子含有部1を、70に温調された下記組成の処理液4に60秒間浸漬した後、2秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部を9得た。

10

【0090】

<処理液4>

デキストリン 20 g

純水 75 g

1規定度水酸化ナトリウム水溶液 5 g

【0091】

<金属超微粒子含有部10の作製>

金属超微粒子含有部1を、70に温調された下記組成の処理液5に10秒間浸漬した後、2秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部を10得た。

20

【0092】

<処理液5>

硫酸ヒドラジニウム 1.65 g

純水 98.35 g

【0093】

<金属超微粒子含有部11の作製>

金属超微粒子含有部1を、70に温調された下記組成の処理液6に10秒間浸漬した後、2秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部11を得た。

30

【0094】

<処理液6>

パラメチルアミノフェノール硫酸塩 4.5 g

純水 95.5 g

【0095】

<金属超微粒子含有部12の作製>

金属超微粒子含有部1を、70に温調された下記組成の処理液7に60秒間浸漬した後、2秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部12を得た。

40

【0096】

<処理液7>

ハイドロキノンモノスルフォネートカリウム塩 24 g

純水 76 g

【0097】

<金属超微粒子含有部13の作製>

金属超微粒子含有部1を、70に温調された下記組成の処理液8に60秒間浸漬した後、2秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部13を得た。

【0098】

<処理液8>

50

二酸化チオ尿素	2 . 5 g	
純水	9 7 . 5 g	

## 【 0 0 9 9 】

&lt; 銀超微粒子塗布物 1 4 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 を、7 0 に温調された下記組成の処理液 9 に 1 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 1 4 を得た。

## 【 0 1 0 0 】

&lt; 処理液 9 &gt;

L ( + ) - アスコルビン酸	2 4 g	10
純水	7 1 g	
1 規定度水酸化ナトリウム水溶液	5 g	

## 【 0 1 0 1 】

&lt; 銀超微粒子塗布物 1 5 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 を、7 0 に温調された下記組成の処理液 1 0 に 1 8 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 1 5 を得た。

## 【 0 1 0 2 】

&lt; 処理液 1 0 &gt;

クエン酸 ( 無水物 )	5 0 g	20
純水	5 0 g	

## 【 0 1 0 3 】

&lt; 銀超微粒子塗布物 1 6 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 を、7 0 に温調された下記組成の処理液 1 1 に 6 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 1 6 を得た。

## 【 0 1 0 4 】

&lt; 処理液 1 1 &gt;

クエン酸 3 ナトリウム 2 水和物	3 0 g	
純水	7 0 g	30

## 【 0 1 0 5 】

&lt; 銀超微粒子塗布物 1 7 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 を、7 0 に温調された下記組成の処理液 1 2 に 5 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 1 7 を得た。

## 【 0 1 0 6 】

&lt; 処理液 1 2 &gt;

水素化ホウ素ナトリウム	2 . 5 g	
1 規定度水酸化ナトリウム水溶液	9 7 . 5 g	

## 【 0 1 0 7 】

&lt; 金属超微粒子含有部 1 8 の作製 &gt;

含まれている金属超微粒子の粒子径が約 1 0 n m であり、金属分が全て銀からなる有機溶剤系銀ナノインク・アルバックマテリアル株式会社製 A G 1 T e H を易接着処理がなされた厚み 1 0 0 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム ( 帝人デュポンフィルム株式会社製 ) 上にワイヤーバーを用いて塗布し 7 0 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 1 8 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は 1 m<sup>2</sup> あたり 3 . 3 g であった。

## 【 0 1 0 8 】

&lt; 金属超微粒子含有部 1 9 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 8 を 1 0 0 1 時間加熱し、金属超微粒子含有部 1 9 を得た。 50

## 【 0 1 0 9 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 2 0 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 8 を、7 0 に温調された処理液 1 に 1 8 0 秒間浸漬し、5 0 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 2 0 を得た。

## 【 0 1 1 0 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 2 1 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 8 を、7 0 に温調された処理液 5 に 6 0 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 2 1 を得た。

## 【 0 1 1 1 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 2 2 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 8 を、7 0 に温調された処理液 6 に 1 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 2 2 を得た。

## 【 0 1 1 2 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 2 3 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 8 を、7 0 に温調された処理液 8 に 6 0 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 2 3 を得た。

## 【 0 1 1 3 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 2 4 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 8 を、7 0 に温調された処理液 9 に 1 8 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 2 4 を得た。

## 【 0 1 1 4 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 2 5 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 1 8 を、7 0 に温調された処理液 1 0 に 1 8 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 2 5 を得た。

## 【 0 1 1 5 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 2 6 の作製 &gt;

含まれている金属超微粒子の粒子径が約 1 5 n m であり、金属分が全て銀からなる水系銀ナノインク・住友電気工業株式会社製 A G I N - W 4 A を易接着処理がなされた厚み 1 0 0  $\mu$  m のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製）上にワイヤーバーを用いて塗布し 5 0 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 2 6 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は 1 m<sup>2</sup> あたり 1 . 5 g であった。

## 【 0 1 1 6 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 2 7 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 2 6 を 1 0 0 1 時間加熱し、金属超微粒子含有部 2 7 を得た。

## 【 0 1 1 7 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 2 8 の作製 &gt;

水系銀ナノインク・住友電気工業株式会社製 A G I N - W 4 A の 1 g に対し、ホスフィン酸ナトリウム 1 水和物の 3 3 % 水溶液 0 . 2 g を攪拌しながら徐々に加えた。この液を易接着処理がなされた厚み 1 0 0  $\mu$  m のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製）上にワイヤーバーを用いて塗布し 5 0 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 2 8 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は 1 m<sup>2</sup> あたり 1 . 3 g であった。

## 【 0 1 1 8 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 2 9 の作製 &gt;

水系銀ナノインク・住友電気工業株式会社製 A G I N - W 4 A の 1 g に対し、L ( +

10

20

30

40

50

)- アスコルビン酸の24%水溶液0.1gを攪拌しながら徐々に加えた。この液を易接着処理がなされた厚み100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人デュボンフィルム株式会社製)上にワイヤーバーを用いて塗布し50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部29を得た。蛍光X線分析装置を用いて測定された銀の量は1m<sup>2</sup>あたり1.4gであった。

#### 【0119】

<金属超微粒子含有部30の作製>

金属超微粒子含有部26を、70 に温調された処理液1に180秒間浸漬し、50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部30を得た。

#### 【0120】

<金属超微粒子含有部31の作製>

金属超微粒子含有部26を、70 に温調された処理液2に60秒間浸漬した後、2秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部31を得た。

#### 【0121】

<金属超微粒子含有部32の作製>

金属超微粒子含有部26を、70 に温調された処理液12に180秒間浸漬した後、2秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部32を得た。

#### 【0122】

<水分供与処理の実施>

金属超微粒子含有部1から32について、50 80%Rh(重量絶対湿度H=0.067kg/kgD.A.)の高湿条件下にて2時間放置した。

#### 【0123】

金属超微粒子含有部1から32について、以下の評価を行い、その結果を表1に示す。

#### 【0124】

<導電性>

金属超微粒子含有部1から32を、水分供与処理前と水分供与処理後各々について、シート抵抗値を測定器(株式会社ダイアインストルメンツ 製 ロレスターGP)を用いて測定した。測定環境は23 50%Rhとした。各金属超微粒子含有部について、塗布されている銀量より算出される理論的なシート抵抗値と、実際に測定されたシート抵抗値との比較を行った。理論的なシート抵抗値算出について例示すると、例えば金属超微粒子含有部1に塗布されている銀量は2.0gであり、計算される厚みは比重の10.5で除して $1.905 \times 10^{-5}$ cmとなる。シート抵抗値は銀の体積抵抗値 $1.59 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$ をこの厚みで除して得られ、その値は0.083 / と算出される。

この理論的なシート抵抗値に対し、以下の基準に従って導電性を評価した。

: 理論的なシート抵抗値の10倍未満

: 理論的なシート抵抗値の10倍以上100倍未満

: 理論的なシート抵抗値の100倍以上1000倍未満

×: 理論的なシート抵抗値の1000倍以上あるいは測定不能(オーバーレンジ)

例えば、金属超微粒子含有部1において、測定されたシート抵抗値が、0.83 / 未満であれば、0.83 / 以上8.3 / 未満であれば、8.3 / 以上83 / 未満であれば、83 / 以上あるいはオーバーレンジ表示となり測定不能であれば×の評価となる。

#### 【0125】

10

20

30

40

【表 1】

	水分供与処理前	水分供与処理後	
金属超微粒子含有部 1	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 2	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 3	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 4	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 5	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 6	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 7	○	◎	実施例
金属超微粒子含有部 8	○	○	実施例
金属超微粒子含有部 9	○	○	実施例
金属超微粒子含有部 10	○	◎	実施例
金属超微粒子含有部 11	○	○	実施例
金属超微粒子含有部 12	○	◎	実施例
金属超微粒子含有部 13	◎	◎	実施例
金属超微粒子含有部 14	○	◎	実施例
金属超微粒子含有部 15	○	◎	実施例
金属超微粒子含有部 16	○	◎	実施例
金属超微粒子含有部 17	◎	◎	実施例
金属超微粒子含有部 18	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 19	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 20	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 21	○	◎	実施例
金属超微粒子含有部 22	×	○	実施例
金属超微粒子含有部 23	○	◎	実施例
金属超微粒子含有部 24	◎	◎	実施例
金属超微粒子含有部 25	◎	◎	実施例
金属超微粒子含有部 26	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 27	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 28	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 29	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 30	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 31	×	◎	実施例
金属超微粒子含有部 32	○	◎	実施例

## 【0126】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の金属超微粒子含有部 7 ~ 17、21、23 ~ 25、32 は導電性を示す。また水分供与処理を行うことにより、導電性の向上が観察され、金属超微粒子含有部 22、31 も十分な導電性を示す。

## 【実施例 2】

## 【0127】

< 基材 1 の作製 >

水に沈降法シリカ（吸油量 200 ml / 100 g、平均一次粒径 16 nm、平均二次粒径 9 μm）を添加し、のこぎり歯状ブレード型分散機（ブレード周速 30 m / 秒）を使用して予備分散液を作製した。次に得られた予備分散物をビーズミル（0.3 mm ジルコニアビーズ使用）で処理して、固形分濃度 30 % の無機微粒子分散液 1 を得た。分散されたシリカの平均二次粒子径は 250 nm であった。

## 【0128】

上記無機微粒子分散液 1 と他の薬品を 50 で混合して下記組成の多孔質層形成塗液 1 を作製した。

## 【0129】

10

20

30

40

50

## &lt; 多孔質層形成塗液 1 &gt;

無機微粒子分散液 1 (シリカ固形分として) 1 0 0 g

ポリビニルアルコール 1 6 g

(ケン化度 8 8 %、平均重合度 3 5 0 0 )

ホウ酸 3 g

ノニオン性界面活性剤 0 . 3 g

(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)

固形分濃度は 1 2 % になるように水で調整した。

## 【 0 1 3 0 】

多孔質層形成塗液 1 を、易接着処理がなされた厚み 1 0 0  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製) 上に無機微粒子として 1  $\text{m}^2$  あたり 2 0 g となるように塗布・乾燥し、厚み 3 0  $\mu\text{m}$  の多孔質層を持つ基材 1 を得た。 10

## 【 0 1 3 1 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 3 3 の作製 &gt;

水系銀コロイド液 1 を基材 1 上にワイヤーバーを用いて塗布し 5 0 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 3 3 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は 1  $\text{m}^2$  あたり 4 . 7 g であった。

## 【 0 1 3 2 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 3 4 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 3 3 を 1 0 0 1 時間加熱し、金属超微粒子含有部 3 4 を得た。 20

## 【 0 1 3 3 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 3 5 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 3 3 を、7 0 に温調された処理液 1 に 1 8 0 秒間浸漬し、5 0 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 3 5 を得た。

## 【 0 1 3 4 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 3 6 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 3 3 を、7 0 に温調された処理液 3 に 1 8 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 3 6 を得た。

## 【 0 1 3 5 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 3 7 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 3 3 を、7 0 に温調された処理液 8 に 6 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 3 7 を得た。

## 【 0 1 3 6 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 3 8 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 3 3 を、7 0 に温調された処理液 1 0 に 3 0 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 3 8 を得た。

## 【 0 1 3 7 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 3 9 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 3 3 を、7 0 に温調された処理液 1 1 に 3 0 0 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、5 0 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 3 9 を得た。

## 【 0 1 3 8 】

## &lt; 金属超微粒子含有部 4 0 の作製 &gt;

## &lt; 水系銀コロイド液 2 の作製 &gt;

硫酸第一鉄七水和物 4 3 g をイオン交換水 1 0 0 g に溶解した水溶液と、クエン酸ナトリウム二水和物 6 6 g をイオン交換水 1 0 0 g に溶解した水溶液を混合し、5 規定の水酸化ナトリウム水溶液で pH を 6 に調整した。撹拌を行いながら、硝酸銀 1 1 g をイオン交 50

換水 100 g に溶解した水溶液を徐々に添加し、クエン酸鉄を保護コロイドとして持つ銀超微粒子を含む金属コロイド水溶液を得た。この金属コロイド水溶液を一晩放置し、デカンテーションを行った後、1 規定の硝酸アンモニウム水溶液を 300 g 添加し、デカンテーションを 3 回実施し、過剰の塩類を除去した後、遠心分離を行い、固形沈殿物を得た。この固形沈殿物に 5 g のイオン交換水を添加し、固形分 55 %、比重 1.7 の銀コロイド液を得た。

【0139】

得られた銀コロイド液に濃硝酸を加え、硝酸銀にした後、沃化カリウム水溶液を用いて滴定を行い、銀濃度を求めた。求められた銀濃度は 45 % であり、固形分 55 % との差分に相当する 10 % は銀以外の分散剤等の含有量に相当する。また電子顕微鏡にて観察した結果、銀超微粒子の粒径は約 10 nm であった。

10

【0140】

水系銀コロイド液 2 を基材 1 上にワイヤーバーを用いて塗布し 50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 40 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は 1 m<sup>2</sup> あたり 8.8 g であった。

【0141】

< 金属超微粒子含有部 41 の作製 >

金属超微粒子含有部 40 を 100 1 時間加熱し、金属超微粒子含有部 41 を得た。

【0142】

< 金属超微粒子含有部 42 の作製 >

20

水系銀コロイド液 2 を 1 g 取り、これにクエン酸（無水物）0.1 g を加え、溶解した。この銀コロイド液を易接着処理がなされた厚み 100 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製）上にワイヤーバーを用いて塗布し 50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 42 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は 1 m<sup>2</sup> あたり 8.3 g であった。

【0143】

< 金属超微粒子含有部 43 の作製 >

金属超微粒子含有部 40 を、70 に温調された処理液 1 に 180 秒間浸漬し、50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 43 を得た。

【0144】

30

< 金属超微粒子含有部 44 の作製 >

金属超微粒子含有部 40 を、70 に温調された処理液 2 に 180 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 44 を得た。

【0145】

< 金属超微粒子含有部 45 の作製 >

金属超微粒子含有部 40 を、70 に温調された処理液 5 に 60 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 45 を得た。

【0146】

40

< 金属超微粒子含有部 46 の作製 >

金属超微粒子含有部 40 を、70 に温調された処理液 7 に 600 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 46 を得た。

【0147】

< 金属超微粒子含有部 47 の作製 >

金属超微粒子含有部 40 を、70 に温調された処理液 8 に 180 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 47 を得た。

【0148】

50

## &lt; 金属超微粒子含有部 48 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 40 を、70 に温調された処理液 9 に 180 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 48 を得た。

## 【0149】

## &lt; 金属超微粒子含有部 49 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 40 を、70 に温調された処理液 10 に 300 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 49 を得た。

## 【0150】

## &lt; 金属超微粒子含有部 50 の作製 &gt;

## &lt; 水系銀コロイド液 3 の作製 &gt;

硫酸第一鉄七水和物 43 g をイオン交換水 100 g に溶解した水溶液と、クエン酸ナトリウム二水和物 66 g をイオン交換水 100 g に溶解した水溶液を混合し、5 規定の水酸化ナトリウム水溶液で pH を 6 に調整した。攪拌を行いながら、硝酸銀 10.5 g と硝酸パラジウム 0.68 g をイオン交換水 100 g に溶解した水溶液を徐々に添加し、クエン酸鉄を保護コロイドとして持つ銀パラジウム超微粒子を含む金属コロイド水溶液を得た。この金属コロイド水溶液を一晩放置し、デカンテーションを行った後、1 規定の硝酸アンモニウム水溶液を 300 g 添加し、デカンテーションを 3 回実施し、過剰の塩類を除去した後、遠心分離を行い、固形沈殿物を得た。この固形沈殿物に 5 g のイオン交換水を添加し、固形分 52 %、比重 1.6 の銀コロイド液を得た。

## 【0151】

得られた銀コロイド液に濃硝酸を加え、硝酸銀にした後、沃化カリウム水溶液を用いて滴定を行い、銀濃度を求めた。求められた銀濃度は 41 % であった。更に、蛍光 X 線分析装置を用いパラジウムの濃度を測定すると 2 % の結果を得た。双方を合計すると 43 % であり、固形分 52 % との差分に相当する 9 % は銀、パラジウム以外の分散剤等の含有量に相当する。また電子顕微鏡にて観察した結果、銀パラジウム超微粒子の粒径は約 10 nm であった。

## 【0152】

水系銀コロイド液 3 を基材 1 上にワイヤーバーを用いて塗布し 50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 50 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は 1 m<sup>2</sup> あたり 8.0 g であった。

## 【0153】

## &lt; 金属超微粒子含有部 51 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 50 を 100 1 時間加熱し、金属超微粒子含有部 51 を得た。

## 【0154】

## &lt; 金属超微粒子含有部 52 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 50 を、70 に温調された処理液 1 に 180 秒間浸漬し、50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 52 を得た。

## 【0155】

## &lt; 金属超微粒子含有部 53 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 50 を、70 に温調された処理液 2 に 180 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 53 を得た。

## 【0156】

## &lt; 金属超微粒子含有部 54 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 50 を、70 に温調された処理液 5 に 60 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 54 を得た。

## 【0157】

10

20

30

40

50

## &lt; 金属超微粒子含有部 55 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 50 を、70 に温調された処理液 7 に 600 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 55 を得た。

【0158】

## &lt; 金属超微粒子含有部 56 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 50 を、70 に温調された処理液 8 に 180 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 56 を得た。

【0159】

10

## &lt; 金属超微粒子含有部 57 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 50 を、70 に温調された処理液 9 に 180 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 57 を得た。

【0160】

## &lt; 金属超微粒子含有部 58 の作製 &gt;

金属超微粒子含有部 50 を、70 に温調された処理液 10 に 300 秒間浸漬した後、2 秒間温純水に浸漬し表面に付着した処理液を洗浄し、50 で乾燥を行い導電性を持つ金属超微粒子含有部 58 を得た。

【0161】

20

## &lt; 水分供与処理の実施 &gt;

金属超微粒子含有部 33 から 58 について、50 80 % R h ( 重量絶対湿度  $H = 0.067 \text{ kg / kg D.A.}$  ) の高湿条件下にて 2 時間放置した。

【0162】

金属超微粒子含有部 33 から 58 について、実施例 1 と同様の評価を行い、その結果を表 2 に示す。

【0163】

【表 2】

	水分供与処理前	水分供与処理後	
金属超微粒子含有部 3 3	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 3 4	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 3 5	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 3 6	△	○	実施例
金属超微粒子含有部 3 7	○	◎	実施例
金属超微粒子含有部 3 8	△	◎	実施例
金属超微粒子含有部 3 9	△	◎	実施例
金属超微粒子含有部 4 0	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 4 1	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 4 2	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 4 3	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 4 4	◎	◎	実施例
金属超微粒子含有部 4 5	◎	◎	実施例
金属超微粒子含有部 4 6	◎	◎	実施例
金属超微粒子含有部 4 7	△	◎	実施例
金属超微粒子含有部 4 8	△	◎	実施例
金属超微粒子含有部 4 9	△	◎	実施例
金属超微粒子含有部 5 0	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 5 1	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 5 2	×	×	比較例
金属超微粒子含有部 5 3	◎	◎	実施例
金属超微粒子含有部 5 4	◎	◎	実施例
金属超微粒子含有部 5 5	◎	◎	実施例
金属超微粒子含有部 5 6	△	◎	実施例
金属超微粒子含有部 5 7	△	◎	実施例
金属超微粒子含有部 5 8	△	◎	実施例

## 【 0 1 6 4 】

表 2 の結果から明らかなように、本発明の金属超微粒子含有部 3 6 ~ 3 9、4 4 ~ 4 9、5 3 ~ 5 8 は導電性を示す。また水分供与処理を行うことにより、導電性の向上が観察される。

## 【実施例 3】

## 【 0 1 6 5 】

< 金属超微粒子含有部 5 9 の作製 >

下記組成の塗布液 1 をワイヤーバーを用いて基材 1 に塗布を行った。塗布されたホスフィン酸ナトリウムの量は  $0.3 \text{ g} / \text{m}^2$  であった。

## 【 0 1 6 6 】

< 塗布液 1 >

ホスフィン酸ナトリウム  
純水

1 g  
19 g

## 【 0 1 6 7 】

この基材に水系銀コロイド液 1 をワイヤーバーを用いて塗布し 5 0 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 5 9 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は  $1 \text{ m}^2$  あたり  $4.2 \text{ g}$  であった。

## 【 0 1 6 8 】

< 金属超微粒子含有部 6 0 の作製 >

下記組成の塗布液 2 をワイヤーバーを用いて基材 1 に塗布を行い、金属超微粒子含有部 6 0 を得た。塗布された二酸化チオ尿素の量は  $0.15 \text{ g} / \text{m}^2$  であった。

## 【 0 1 6 9 】

10

20

30

40

50

< 塗布液 2 >

二酸化チオ尿素

0 . 5 g

純水

19 . 5 g

【 0 1 7 0 】

この基材に水系銀コロイド液 2 をワイヤーバーを用いて塗布し 50 で乾燥を行い、金属超微粒子含有部 60 を得た。蛍光 X 線分析装置を用いて測定された銀の量は  $1 \text{ m}^2$  あたり 8 . 5 g であった。

【 0 1 7 1 】

< 水分供与処理の実施 >

金属超微粒子含有部 59、60 について、50 80 % R h ( 重量絶対湿度  $H = 0 . 0 \quad 10$   
67 kg / kg D . A . ) の高湿条件下にて 2 時間放置した。

【 0 1 7 2 】

金属超微粒子含有部 59、60 について、実施例 1 と同様の評価を行い、その結果を表 3 に示す。

【 0 1 7 3 】

【表 3】

	水分供与処理前	水分供与処理後	
金属超微粒子含有部 59	○	◎	実施例
金属超微粒子含有部 60	○	◎	実施例

20

【 0 1 7 4 】

表 3 の結果から明らかなように、下塗層内に還元性物質を含んでいる、本発明の金属超微粒子含有部 59、60 は導電性を示す。また水分供与処理を行うことにより、導電性の向上が観察される。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 0 7 3 4 3 6 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 3 2 9 3 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 5 6 7 4 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 7 2 9 6 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 B	1 3 / 0 0
H 0 1 B	5 / 1 4
H 0 5 K	3 / 1 0