(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
2014 年 6 月 12 日(12.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/087945 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) *H05K 3/10* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082255

(22) 国際出願日: 2013 年 11 月 29 日(29.11.2013)

(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 2012-267817 2012 年 12 月 7 日(07.12.2012) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宇佐美　由久(USAMI Yoshihisa); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 太田浩史(OHTA Hiroshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺　望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号　友泉岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

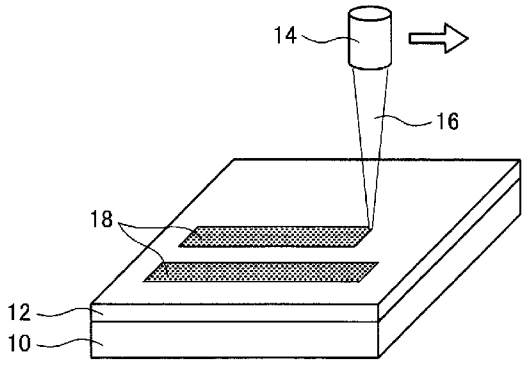
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PROCESS FOR MANUFACTUING CONDUCTIVE FILM AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称 : 導電膜の製造方法、プリント配線基板



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide: a process for manufacturing a conductive film, said process being capable of achieving efficient progress of reduction of a metal oxide into a metal and yielding a conductive film which exhibits excellent adhesion to a substrate; and a printed wiring board. This process includes: a step for applying a dispersion which contains metal oxide particles to a substrate to form a precursor film which contains the particles; and a step for irradiating the precursor film with a continuous-wave laser beam while scanning the laser beam relatively, and thereby reducing the metal oxide in an irradiated area to form a metal-containing conductive film. In the process, the scanning speed is 1.0m/s or more, the laser power of the continuous-wave laser beam is 6.0W or more, and the irradiation time per point on the surface of the precursor film is 1.0μs or more.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/087945 A1

本発明は、金属酸化物から金属への還元が効率よく進行し、基材に対する密着性に優れた導電膜を製造することができる導電膜の製造方法、および、プリント配線基板を提供することを目的とする。本発明の導電膜の製造方法は、金属酸化物の粒子を含む分散液を基材上に塗布して、粒子を含む前駆体膜を形成する工程と、前駆体膜に対して、連続発振レーザ光を相対的に走査させつつ照射し、連続発振レーザ光の照射領域における金属酸化物を還元して金属を含有する導電膜を形成する工程とを備え、走査の速度が１．０ｍ／ｓ以上であり、連続発振レーザ光のレーザパワーが６．０Ｗ以上であり、前駆体膜表面の一地点あたりの照射時間が１．０μｓ以上である。

明　細　書

発明の名称 ： 導電膜の製造方法、プリント配線基板

技術分野

[0001] 本発明は、導電膜の製造方法に係り、特に、所定の条件で連続発振レーザ光を照射することにより導電膜を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 基材上に金属膜を形成する方法として、金属粒子や金属酸化物粒子の分散体を印刷法により基材に塗布し、光照射処理して焼結させることによって金属膜や回路基板における配線等の電気的導通部位を形成する技術が知られている。

上記方法は、従来の高熱・真空プロセス（スパッタ）やめっき処理による配線作製法に比べて、簡便・省エネ・省資源であることから次世代エレクトロニクス開発において大きな期待を集めている。

[0003] 例えば、特許文献１においては、基板の表面上に酸化銅ナノ粒子を含有するフィルムを堆積させ、フィルムの少なくとも一部を露光して、露光部分を導電性にする方法が開示されている。

また、特許文献２（特に、実施例）においては、金属または複合金属からなるコロイド粒子を含有する微粒子層に所定の条件（線速、出力など）でレーザ照射を行う導電パターンの形成方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２０１０－５２８４２８号公報

特許文献2：特開２００４－１４３５７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、近年、低コスト化の観点から、酸化銅粒子など金属酸化物粒子を含む組成物を用いて導電特性に優れる金属を含有する導電膜を形成する方法の

開発が要求されている。

また、近年、電子機器の小型化、高機能化の要求に対応するため、プリント配線板などにおいては配線のより一層の微細化および高集積化が進んでいる。それに伴って、基材と導電膜との密着性のより一層の向上も要求されている。

[0006] 本発明者らは、特許文献１および２を参照して、酸化銅粒子に代表される金属酸化物粒子を含む層に対して、連続発振レーザ光を所定のパターン状に走査することにより導電膜の作製を行ったところ、特許文献２で具体的に開示される条件では、金属酸化物粒子の還元が十分に進行せず、得られる層の基材に対する密着性も劣ることが確認された。

[0007] 本発明は、上記実用上に鑑みて、金属酸化物から金属への還元が効率よく進行し、基材に対する密着性に優れた導電膜を製造することができる導電膜の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、従来技術の問題点について鋭意検討した結果、連続発振レーザ光の走査条件・照射条件などを制御することにより、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

[0009] （１） 金属酸化物の粒子を含む分散液を基材上に塗布して、粒子を含む前駆体膜を形成する工程と、

前駆体膜に対して、連続発振レーザ光を相対的に走査させつつ照射し、連続発振レーザ光の照射領域における金属酸化物を還元して金属を含有する導電膜を形成する工程とを備え、

走査の速度が１．０ｍ／ｓ以上であり、

連続発振レーザ光のレーザパワーが６．０Ｗ以上であり、

前駆体膜表面の一地点あたりの照射時間が１．０μｓ以上である、導電膜の製造方法。

[0010] （２） 照射時間が２．０μｓ以上である、（１）に記載の導電膜の製造方法。

[0011] （３） 連続発振レーザ光の波長が２．０μｍ以上である、（１）または（２）に記載の導電膜の製造方法。

[0012] （４） 基材がポリイミドを含む、（１）～（３）のいずれかに記載の導電膜の製造方法。

[0013] （５） 前駆体膜の厚みが１０μｍ以上である、（１）～（４）のいずれかに記載の導電膜の製造方法。

[0014] （６） 金属酸化物の粒子に含まれる金属元素が、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｂｉ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｔｌ、Ｃｒ、Ｖ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｍｏ、Ｗ、ＴｉおよびＡｌからなる群から選択される少なくとも一つの金属元素である、（１）～（５）のいずれかに記載の導電膜の製造方法。

[0015] （７） （１）～（６）のいずれかに記載の導電膜の製造方法より製造された導電膜を有するプリント配線基板。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、金属酸化物から金属への還元が効率よく進行し、基材に対する密着性に優れた導電膜を製造することができる導電膜の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]照射工程の態様を示す概略図である。

[図2]走査速度およびレーザパワーの好適範囲を示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、本発明の導電膜の製造方法の好適態様について詳述する。

まず、本発明の従来技術と比較した特徴点について詳述する。

上述したように、本発明の特徴点は、連続発振レーザ光の照射条件（レーザパワーおよび照射条件）、並びに、連続発振レーザ光と被照射物との走査条件を制御する点が挙げられる。より具体的には、走査速度、照射時間およ

びレーザパワーを所定値以上に制御する。このように条件を制御することにより、所望の効果が得られる機構は以下のように説明される。

まず、金属酸化物の粒子を含む前駆体膜（被照射物）に対して、連続発振レーザ光を照射すると、金属酸化物から金属の還元反応が進行する。しかし、連続発振レーザ光を照射し過ぎると、生成した金属が再度金属酸化物へと戻ってしまう。これは、金属酸化物が連続発振レーザ光を吸収して金属への還元反応が一旦進行したとしても、冷却時の冷却速度が遅いと再び酸化銅へ逆戻りしてしまうためと推測される。そこで、走査速度および照射条件を制御することにより、酸化銅への逆戻りが進行しないように制御している。

さらに、所定照射量以上の連続発振レーザ光を前駆体膜に照射することにより、前駆体膜の一部が加熱溶融されて基材と界面付近で両者が混じり合うことにより、製造される導電膜と基材との間にアンカー構造が形成され、導電膜の密着性が向上する。

[0019] 本発明の導電膜の製造方法の好適態様は、前駆体膜を形成する工程（前駆体膜形成工程）と、前駆体膜に連続発振レーザ光を照射する工程（照射工程）との少なくとも２つを有する。

以下に、各工程で使用される材料・手順についてそれぞれ詳述する。

[0020] ［前駆体膜形成工程］

前駆体膜形成工程は、金属酸化物の粒子を含む分散液を基材上に塗布して、金属酸化物の粒子を含む前駆体膜を形成する工程である。本工程を実施することにより、後述する連続発振レーザ光が照射される前駆体膜が形成される。

以下では、まず、本工程で使用される材料について詳述し、その後、工程の手順について詳述する。

[0021] （金属酸化物の粒子）

金属酸化物の粒子（以後、金属酸化物粒子とも称する）としては、金属元素を含む酸化物の粒子であれば、その種類は限定されない。なかでも、導電膜の形成性が優れる点で、金属酸化物の粒子が、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｐｔ、

Ｐｄ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｂｉ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、ＴＩ、Ｃｒ、Ｖ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｍｏ、Ｗ、ＴｉおよびＡＩからなる群から選択される少なくとも一つの金属元素を含むことが好ましく、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｂｉ、Ｆｅ、ＮｉおよびＣｏからなる群から選択される少なくとも一つの金属元素を含むことがより好ましい。特に、還元されやすく、生成した金属が比較的安定であるので、酸化銅粒子がさらに好ましい。

なお、「酸化銅」とは、酸化されていない銅を実質的に含まない化合物であり、具体的には、Ｘ線回折による結晶解析において、酸化銅由来のピークが検出され、かつ金属由来のピークが検出されない化合物のことを指す。銅を実質的に含まないとは、限定的ではないが、銅の含有量が酸化銅粒子に対して１質量％以下であることをいう。

酸化銅としては、酸化銅（Ｉ）または酸化銅（ＩＩ）が好ましく、安価に入手可能であること、低抵抗であることから酸化銅（ＩＩ）であることがさらに好ましい。

[0022] 金属酸化物粒子の平均粒子径は特に制限されないが、２００ｎｍ以下が好ましく、１００ｎｍ以下がより好ましい。下限も特に制限されないが、１０ｎｍ以上が好ましい。

平均粒子径が１０ｎｍ以上であれば、粒子表面の活性が高くなりすぎず、取扱い性に優れるため好ましい。また、２００ｎｍ以下であれば、金属酸化物粒子を含有する溶液をインクジェット用インクとして用い、印刷法により配線等のパターン形成を行うことが容易となると共に、金属への還元が十分となり、得られる導電層の導電性が良好であるため好ましい。

なお、平均粒子径は、平均一次粒径のことを指す。平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）観察または走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察により、少なくとも５０個以上の金属酸化物粒子の粒子径（直径）を測定し、それらを算術平均して求める。なお、観察図中、金属酸化物粒子の形状が真円状でない場合、長径を直径として測定する。

[0023]（金属酸化物粒子を含む分散液）

分散液には、上記金属酸化物粒子が含まれる。また、必要に応じて、溶媒が含まれていてもよい。溶媒は、金属酸化物粒子の分散媒として機能する。

溶媒の種類は特に制限されないが、例えば、水や、アルコール類、エーテル類、エステル類などの有機溶媒などを使用することができる。なかでも、金属酸化物粒子の分散性がより優れる点から、水、１～３価のヒドロキシル基を有する脂肪族アルコール、この脂肪族アルコール由来のアルキルエーテル、この脂肪族アルコール由来のアルキルエステル、またはこれらの混合物が好ましく用いられる。

なお、分散液には、必要に応じて、他の成分（例えば、バインダー樹脂、金属粒子など）が含まれていてもよい。

[0024]（基材）

本工程で使用される基材としては、公知のものを用いることができる。基材に使用される材料としては、例えば、樹脂、紙、ガラス、シリコン系半導体、化合物半導体、金属酸化物、金属窒化物、木材、またはこれらの複合物が挙げられる。

より具体的には、低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、ＡＢＳ樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート）、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、セルロース誘導体等の樹脂基材；非塗工印刷用紙、微塗工印刷用紙、塗工印刷用紙（アート紙、コート紙）、特殊印刷用紙、コピー用紙（ＰＰＣ用紙）、未晒包装紙（重袋用両更クラフト紙、両更クラフト紙）、晒包装紙（晒クラフト紙、純白ロール紙）、コートボール、チップボール、段ボール等の紙基材；ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、シリカガラス、石英ガラス等のガラス基材；アモルファスシリコン、ポリシリコン等のシリコン系半導体基材；ＣｄＳ、ＣｄＴｅ、ＧａＡｓ等の化合物半導体基材；銅板、鉄板、アルミ板等の金属基材；アルミナ、サファイア、ジルコニア、チタニア、酸化イットリウム、酸化

インジウム、ＩＴＯ（インジウム錫酸化物）、ＩＺＯ（インジウム亜鉛酸化物）、ネサ（酸化錫）、ＡＴＯ（アンチモンドープ酸化錫）、フッ素ドープ酸化錫、酸化亜鉛、ＡＺＯ（アルミドープ酸化亜鉛）、ガリウムドープ酸化亜鉛、窒化アルミニウム基材、炭化ケイ素等のその他無機基材；紙－フェノール樹脂、紙－エポキシ樹脂、紙－ポリエステル樹脂等の紙－樹脂複合物、ガラス布－エポキシ樹脂、ガラス布－ポリイミド系樹脂、ガラス布－フッ素樹脂等のガラス－樹脂複合物等の複合基材等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステル樹脂基材、ポリエーテルイミド樹脂基材、紙基材、ガラス基材が好ましく使用される。

[0025] なかでも、基材としては、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、シリコーン、ポリビニルエチルエーテル、ポリサルファイド、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、およびポリアクリレートからなる群から選択される少なくとも一つを有する樹脂基材が好ましい。

このような樹脂基材を使用すると、基材がレーザ光（特に、波長２μｍ以上のレーザ光。例えば、炭酸ガスレーザ）を吸収することがほとんどなく、基材が高温となることがない。結果として、レーザ光を吸収して還元生成された金属の急冷が効率よく進行し、酸化銅への戻りを抑制することができる。

[0026] （工程の手順）

上記分散液を基材上に付与する方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、スクリーン印刷法、ディップコーティング法、スプレー塗布法、スピンコーティング法、インクジェット法などの塗布法が挙げられる。

塗布の形状は特に制限されず、基材全面を覆う面状であっても、パターン状（例えば、配線状、ドット状）であってもよい。

[0027] 本工程においては、必要に応じて、分散液を基材へ塗布した後に乾燥処理

を行い、溶媒を除去してもよい。残存する溶媒を除去することにより、後述する照射工程において、溶媒の気化膨張に起因する微小なクラックや空隙の発生を抑制することができ、導電膜の導電性および導電膜と基材との密着性の点で好ましい。

乾燥処理の方法としては温風乾燥機などを用いることができ、温度としては、金属酸化物粒子の還元が生じないような温度が好ましく、４０℃～２００℃で加熱処理を行なうことが好ましく、５０℃以上１５０℃未満で加熱処理を行なうことがより好ましく、７０℃～１２０℃で加熱処理を行うことがさらに好ましい。

[0028] （前駆体膜）

前駆体膜は、金属酸化物粒子を含み、後述する光照射により金属酸化物粒子が金属に還元され、導電膜になる。

前駆体膜には金属酸化物粒子が含まれ、特に、主成分として含まれることが好ましい。ここで主成分とは、前駆体膜全質量中、金属酸化物粒子の占める質量が８０質量％以上であることを意図し、８５質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、１００質量％が挙げられる。

前駆体膜には、金属酸化物粒子以外の成分（例えば、バインダー樹脂）が含まれていてもよい。

[0029] 前駆体膜の厚みは特に制限されず、形成される導電膜の用途に応じて適宜最適な厚みが選択される。なかでも、後述する光照射による金属酸化物粒子の還元効率がより優れる点で、０．５～２０００μｍが好ましく、０．５～２００μｍがより好ましく、１．０～１００μｍがさらに好ましく、１０～１００μｍが特に好ましい。

なお、前駆体膜は基材全面に設けられていてもよく、パターン状に設けられていてもよい。

[0030] ［照射工程］

照射工程は、上記工程で得られた前駆体膜に対して、連続発振レーザ光を

相対的に走査させつつ照射して、連続発振レーザ光の照射領域における金属酸化物を還元して金属を含有する導電膜を形成する工程である。連続発振レーザ光照射を行うことにより、金属酸化物が光を吸収して金属酸化物から金属への還元反応が進行すると共に、吸収された光が熱に変換され、前駆体膜内部に熱が浸透することにより、内部においても金属酸化物から金属への還元反応が進行する。つまり、上記処理を施すことにより、金属酸化物の粒子が還元されて得られる金属粒子同士が互いに融着してグレインを形成し、さらにグレイン同士が接着・融着して導電膜を形成する。

[0031] 以下に、本工程に関して、図面を参照してより詳細に説明する。

図１では、基材１０上に配置された前駆体膜１２に対して、レーザ光源１４からレーザ光１６を照射する態様を示す。図１においては、図示しない走査機構によりレーザ光源１４を矢印の方向に移動させ、前駆体膜１２表面を走査させつつ、所定の領域に照射を行う。レーザ光１６が照射された領域では、金属酸化物から金属への還元反応が進行し、金属を含む導電膜１８が形成される。

図１において、導電膜１８は直線状のパターンであるが、その形状は図１の態様に限定されない。例えば、曲線状であってもよく、基材全面に渡って導電膜が形成されてもよい。

なお、連続発振レーザ光を照射する照射装置としては、公知の装置を使用することができる。例えば、キーエンス社ＭＬＺ－９５００シリーズなどが挙げられる。

[0032] 図１においては、走査機構によりレーザ光源１４が移動する態様が例示されているが、本態様に限定されず、レーザ光と被照射物である前駆体膜とが相対的に走査されればよい。例えば、被照射物である前駆体膜付き基材を走査面に対して水平方向に移動可能なＸ－Ｙ軸ステージ上に載置して、レーザ光を固定した状態でステージを移動させることにより、レーザ光を前駆体膜表面に走査させる方法が挙げられる。もちろん、レーザ光と、被照射物である前駆体膜とが共に移動する態様であってもよい。

[0033] 連続発振レーザ光の波長は特に制限されず、金属酸化物粒子が吸収を有する波長であればよく、紫外光から赤外光まで任意のものを選択できる。なかでも、連続発振レーザ光の波長は２．０μｍ以上が好ましく、３．０μｍ以上がより好ましく、５．０μｍ以上がさらに好ましく、９．０μｍ以上が特に好ましい。上記範囲であれば、金属酸化物粒子の還元がより進行しやすい。上限は特に制限されないが、装置の性能の点から、通常、３０μｍ以下が好ましい。

代表的なレーザとしては、ＡｌＧａＡｓ、ＩｎＧａＡｓＰ、ＧａＮ系等の半導体レーザ、Ｎｄ:ＹＡＧレーザ、ＡｒＦ、ＫｒＦ、ＸｅＣｌ等のエキシマレーザ、色素レーザ、ルビーレーザ等の固体レーザ、Ｈｅ-Ｎｅ、Ｈｅ-Ｘｅ、Ｈｅ-Ｃｄ、CO_2、Ａｒ等の気体レーザ、自由電子レーザなどが挙げられる。なかでも、CO_2レーザ（炭酸ガスレーザ）が好ましい。

[0034] 本工程において、走査の速度は１．０ｍ／ｓ以上であり、前駆体膜中において金属酸化物から金属への還元がより効率よく進行すると共に、生産性がより優れる点で、１．５ｍ／ｓ以上が好ましく、２．０ｍ／ｓ以上がより好ましく、３．０ｍ／ｓ以上がさらに好ましい。上限は特に制限されないが、装置の性能の点から、通常、１００ｍ／ｓ以下の場合が多く、５０ｍ／ｓ以下の場合がより多い。

走査の速度が１．０ｍ／ｓ未満の場合、前駆体膜中において金属酸化物から金属への変換が十分に進行せず（金属が金属酸化物に戻るため）、結果として導電特性に劣る導電膜が得られる。

[0035] 本工程において、連続発振レーザ光のレーザパワーは６．０Ｗ以上であり、前駆体膜中において金属酸化物から金属への還元がより効率よく進行すると共に、導電膜の密着性がより優れる点で、７．０Ｗ以上が好ましく、８．０Ｗ以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、材料自体の蒸発をより抑制できる点で、１ｋＷ以下が好ましく、５００Ｗ以下がより好ましく、１００Ｗ以下がさらに好ましく、１６．０Ｗ以下が特に好ましく、１４．０Ｗ以下が最も好ましい。

連続発振レーザ光のレーザパワーが６．０Ｗ未満の場合、前駆体膜中において金属酸化物から金属への還元が十分に進行しない、または、導電膜の密着性に劣る。

[0036] 本工程において、前駆体膜表面の一地点あたりの照射時間は１．０μｓ以上であり、前駆体膜中において金属酸化物から金属への還元がより効率よく進行すると共に、導電膜の密着性がより優れる点で、２．０μｓ以上が好ましく、３．０μｓ以上がより好ましく、４．０μｓ以上がさらに好ましい。また、上限は特に制限されないが、１０００μｓ以下が好ましく、５００μｓ以下がより好ましく、１００μｓがさらに好ましい。長すぎると、制御が難しく、材料自体が蒸発などをしてしまう場合がある。

ここで、照射時間は、連続発振レーザ光が照射される前駆体膜表面上の任意の一地点における連続発振レーザ光が照射される時間を意味する。照射時間は、走査速度とビーム径より計算できる。例えば、前駆体膜表面上に照射される連続発振レーザ光の走査する方向におけるビーム径の幅が６０μｍで、その走査速度が２ｍ／ｓである場合、照射時間は３０μｓと計算される。

[0037] 本工程における照射条件の好適態様としては、連続発振レーザ光のレーザパワーＸを横軸とし、連続発振レーザ光の走査速度Ｙを縦軸とする二次元座標において、レーザパワーＸおよび走査速度Ｙが下記式（１）～（４）で表される直線で囲まれた範囲に存在することが好ましい。以下の範囲内に、レーザパワーＸおよび走査速度Ｙがある場合、前駆体膜中において金属酸化物から金属への還元がより効率よく進行すると共に、得られる導電膜の密着性がより優れる。

式（１）　Ｙ＝１．５

式（２）　Ｘ＝１４．０

式（３）　Ｙ＝０．６２５Ｘ－２．２５

式（４）　Ｙ＝０．６２５Ｘ－４．７５

なかでも、前駆体膜中において金属酸化物から金属への還元がより効率よく進行すると共に、得られる導電膜の密着性がより優れる点で、以下の式（

１）、式（３）～（５）で表される直線で囲まれた範囲に存在することが好ましい。

式（１）　Ｙ＝１．５

式（３）　Ｙ＝０．６２５Ｘ－２．２５

式（４）　Ｙ＝０．６２５Ｘ－４．７５

式（５）　Ｙ＝４．０

図２に、上記式（１）、式（３）～（５）で表される直線で囲まれた範囲を示す。図２の二次元座標中、Ａ点は（Ｘ＝６．０、Ｙ＝１．５）、Ｂ点は（Ｘ＝１０．０、Ｙ＝１．５）、Ｃ点は（Ｘ＝１４．０、Ｙ＝４．０）、Ｄ点は（Ｘ＝１０．０、Ｙ＝４．０）をそれぞれ表す。

[0038] 前駆体膜表面に照射される連続発振レーザ光のビーム径は特に制限されず、形成される導電膜の幅に応じて適宜調整される。例えば、導電膜をプリント配線基板の配線として用いる場合、細線な配線を形成できる点で、ビーム径は５～１０００μｍが好ましく、９～５００μｍがより好ましく、２０～２００μｍがさらに好ましい。

[0039] 上記光照射処理を実施する雰囲気は特に制限されず、大気雰囲気下、不活性雰囲気下、または還元性雰囲気下などが挙げられる。なお、不活性雰囲気とは、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、窒素等の不活性ガスで満たされた雰囲気であり、また、還元性雰囲気とは、水素、一酸化炭素等の還元性ガスが存在する雰囲気を指す。

[0040] （導電膜）

上記工程を実施することにより、金属を含有する導電膜（金属膜）が得られる。例えば、金属酸化物粒子として酸化銅粒子を使用した場合は、金属銅を含有する導電膜が得られる。

導電膜の膜厚は特に制限されず、使用される用途に応じて適宜最適な膜厚が調整される。なかでも、プリント配線基板用途の点からは、０．０１～１０００μｍが好ましく、０．１～１００μｍがより好ましい。

なお、膜厚は、導電膜の任意の点における厚みを３箇所以上測定し、その

値を算術平均して得られる値（平均値）である。

導電膜の体積抵抗率は、導電特性の点から、１×１０$^{-4}$Ωｃｍ以下が好ましく、１×１０$^{-5}$Ωｃｍ以下がより好ましい。

体積抵抗率は、導電膜の表面抵抗値を四探針法にて測定後、得られた表面抵抗値に膜厚を乗算することで算出することができる。

[0041] 導電膜は基材の全面、または、パターン状に設けられてもよい。パターン状の導電膜は、プリント配線基板などの導体配線（配線）として有用である。

パターン状の導電膜を得る方法としては、上記分散液をパターン状に基材に付与して、上記連続発振レーザ光照射処理を行う方法や、基材全面に設けられた導電膜をパターン状にエッチングする方法や、基材全面に設けられた前駆体膜にパターン状に連続発振レーザ光を照射する方法などが挙げられる。

なお、エッチングの方法は特に制限されず、公知のサブトラクティブ法、セミアディティブ法などを採用できる。

[0042] 導電膜をパターン状に設けた場合、必要に応じて、連続発振レーザ光が照射されていない前駆体膜の未照射領域を除去してもよい。未照射領域の除去方法は特に制限されず、酸などのエッチング溶液を使用してエッチングする方法が挙げられる。

[0043] パターン状の導電膜をプリント配線基板として構成する場合、パターン状の導電膜の表面に、さらに絶縁層（絶縁樹脂層、層間絶縁膜、ソルダーレジスト）を積層して、その表面にさらなる配線（金属パターン）を形成してもよい。

[0044] 絶縁膜の材料は特に制限されないが、例えば、エポキシ樹脂、アラミド樹脂、結晶性ポリオレフィン樹脂、非晶性ポリオレフィン樹脂、フッ素含有樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、全フッ素化ポリイミド、全フッ素化アモルファス樹脂など）、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルフォン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶樹脂

など挙げられる。

これらの中でも、密着性、寸法安定性、耐熱性、電気絶縁性等の観点から、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、または液晶樹脂を含有するものであることが好ましく、より好ましくはエポキシ樹脂である。具体的には、味の素ファインテクノ（株）製、ＡＢＦ　ＧＸ－１３などが挙げられる。

[0045] また、配線保護のために用いられる絶縁層の材料の一種であるソルダーレジストについては、例えば、特開平１０－２０４１５０号公報や、特開２００３－２２２９９３号公報等に詳細に記載され、ここに記載の材料を所望により本発明にも適用することができる。ソルダーレジストは市販品を用いてもよく、具体的には、例えば、太陽インキ製造（株）製ＰＦＲ８００、ＰＳＲ４０００（商品名）、日立化成工業（株）製　ＳＲ７２００Ｇ、などが挙げられる。

[0046] 上記で得られた導電膜を有する基材（導電膜付き基材）は、種々の用途に使用することができる。例えば、プリント配線基板、ＴＦＴ、ＦＰＣ、ＲＦＩＤなどが挙げられる。

実施例

[0047] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0048] ＜実施例１＞

バーコータを用いて、Novacentrix社製酸化銅インク（ＩＣＩ－０２０）をポリイミド基材（厚さ：１２５μｍ）に付与して塗膜を形成後、塗膜を有する基板をホットプレート上に載置し、１００℃で１０分間乾燥処理を施して溶媒を除去して、前駆体膜付き基材（前駆体膜の厚み：５０μｍ）を製造した。

次に、キーエンス社製ＭＬ－Ｚ９５５０Ｔを用いて、走査方向のビーム径の幅が６０μｍの炭酸ガスレーザ（波長９．３μｍ）を前駆体膜上に６０μｍピッチで走査し、ライン／スペース＝６０μｍ／６０μｍの導電膜を製造した。なお、その際に、レーザパワー、走査速度、および照射時間を表１に

まとめて示す。

[0049] （導電性評価）

導電性は、四端子法により測定し算出した体積抵抗率（Ω・ｃｍ）として求めた。具体的には、導電膜の体積抵抗率は、先ず焼成後の導電膜の厚さをＳＥＭ（電子顕微鏡Ｓ８００：日立製作所社製）を用いて導電膜断面から導電膜の厚さを直接計測し、次に四端子法による比抵抗測定器（ロレスタ：三菱化学社製）を用い、この測定器に上記実測した導電膜の厚さを入力して測定した。

体積抵抗率が10^{-4}Ωｃｍ以下であった場合を「Ａ」とし、10^{-4}Ωｃｍ超であった場合を「Ｂ」とした。

[0050] （密着性評価）

得られた導電膜を有する基材の導電膜の面に、カッターナイフで碁盤目状に縦１１本、横１１本の切り込みを入れて合計１００個の正方形の升目を刻み、日東電工（株）製のポリエステル粘着テープ“ＮＯ．３１Ｂ”を圧着して密着試験を行い、剥がれの有無を目視で観察した。剥がれがない場合を「Ａ」、剥がれがある場合を「Ｂ」とした。

[0051] ＜実施例１～６、比較例１～５＞

表１の記載に従って、レーザパワー、走査速度、および照射時間を変更し、導電膜の製造を実施した。得られた導電膜に対して、実施例１と同様の評価を実施した。結果を表１にまとめて示す。

[0052]

[表1]

表1

	走査速度（m／s）	レーザパワー（W）	照射時間（μs）	導電性評価	密着性評価
実施例1	1.5	6.0	40	A	A
実施例2	2.0	8.0	30	A	A
実施例3	3.0	10.0	20	A	A
実施例4	4.0	10.0	15	A	A
実施例5	4.0	12.0	15	A	A
実施例6	4.0	14.0	15	A	A
比較例1	0.5	6.0	120	B	A
比較例2	0.5	12.0	120	B	A
比較例3	0.5	16.0	120	B	A
比較例4	2.0	4.0	30	B	B
比較例5	4.0	4.0	15	B	B

[0053] 表１に示すように、本発明の導電膜の製造方法を使用した実施例１～６においては、導電性および密着性に優れる導電膜が製造された。

一方、比較例１～３に示すように走査速度が遅い場合や、比較例４～５に示すようにレーザパワーが小さい場合は、所望の効果が得られなかった。

符号の説明

[0054] １０ 基材

１２ 前駆体膜

１４ レーザ光源

１６ レーザ光

１８ 導電膜

請求の範囲

[請求項1] 金属酸化物の粒子を含む分散液を基材上に塗布して、前記粒子を含む前駆体膜を形成する工程と、

前記前駆体膜に対して、連続発振レーザ光を相対的に走査させつつ照射し、前記連続発振レーザ光の照射領域における金属酸化物を還元して金属を含有する導電膜を形成する工程とを備え、

前記走査の速度が１．０ｍ／ｓ以上であり、

前記連続発振レーザ光のレーザパワーが６．０Ｗ以上であり、

前記前駆体膜表面の一地点あたりの照射時間が１．０μｓ以上である、導電膜の製造方法。

[請求項2] 前記照射時間が２．０μｓ以上である、請求項１に記載の導電膜の製造方法。

[請求項3] 前記連続発振レーザ光の波長が２．０μｍ以上である、請求項１または２に記載の導電膜の製造方法。

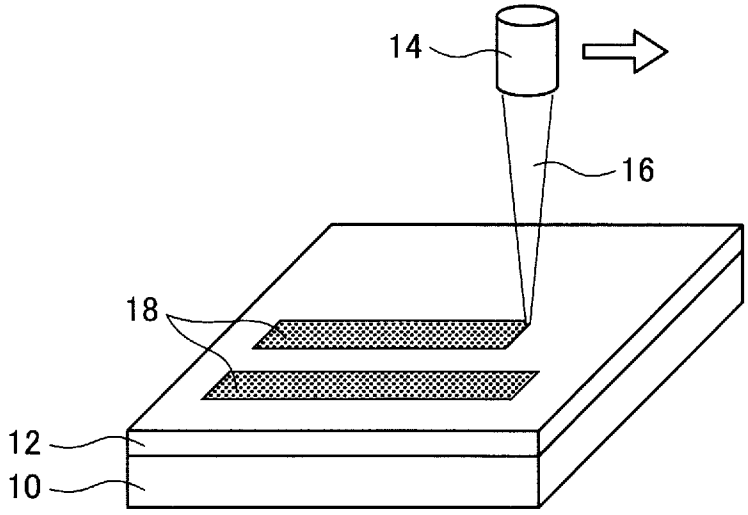
[請求項4] 前記基材がポリイミドを含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の導電膜の製造方法。

[請求項5] 前記前駆体膜の厚みが１０μｍ以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載の導電膜の製造方法。

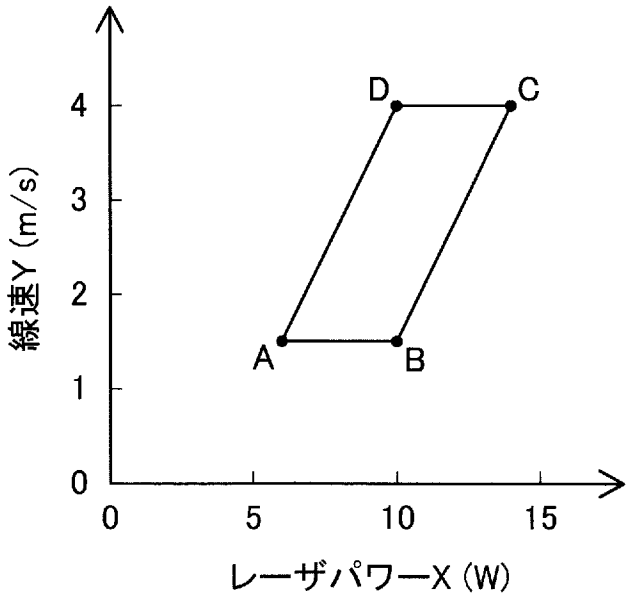
[請求項6] 前記金属酸化物の粒子に含まれる金属元素が、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｂｉ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、ＴＩ、Ｃｒ、Ｖ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｍｏ、Ｗ、ＴｉおよびＡＩからなる群から選択される少なくとも一つの金属元素である、請求項１～５のいずれか１項に記載の導電膜の製造方法。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の導電膜の製造方法より製造された導電膜を有するプリント配線基板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/082255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B13/00(2006.01)i, *H01B5/14*(2006.01)i, *H05K3/10*(2006.01)i

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)
H01B13/00, H01B5/14, H05K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	Bongchul Kang et al., One-Step Fabrication of Copper Electrode by Laser-Induced Direct Local Reduction and Agglomeration of Copper Oxide Nanoparticle, The Journal of Physical Chemistry C, 2011, Volume 115, Issue 48, pp.23664-23670	1-7
A	JP 2012-178486 A (Hitachi Computer Peripherals Co., Ltd.), 13 September 2012 (13.09.2012), claims 4, 5; paragraphs [0040], [0053] to [0062] (Family: none)	1-7
A	JP 5-37126 A (Toshiba Corp.), 12 February 1993 (12.02.1993), paragraphs [0017] to [0018], [0027] to [0028] (Family: none)	1-7

☒ 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 21 February, 2014 (21.02.14)	Date of mailing of the international search report 04 March, 2014 (04.03.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/082255

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-33084 A (TDK Corp.), 02 February 1989 (02.02.1989), page 3, lower left column, line 15 to lower right column, line 1; page 3, lower right column, lines 15 to 18; tables 1, 2 (Family: none)	1-7
A	JP 2010-534932 A (LG Chem, Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims; paragraphs [0031], [0037] & US 2010/0129566 A1 & EP 2183767 A2 & WO 2009/014391 A2 & KR 10-2009-0012029 A & CN 101790777 A & AT 529886 T	1-7
A	JP 2011-47021 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), paragraph [0042]; table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2010-528428 A (Applied Nanotech Holdings, Inc.), 19 August 2010 (19.08.2010), paragraph [0091] & US 2008/0286488 A1 & EP 2150417 A1 & WO 2008/144504 A1 & KR 10-2010-0040803 A & CN 101801674 A & TW 200911558 A	1-7
A	JP 2007-330930 A (TDK Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), paragraph [0031] (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８２２５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B13/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H05K3/10(2006.01)i

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））

Int.Cl.　H01B13/00, H01B5/14, H05K3/10

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	Bongchul Kang et al., One-Step Fabrication of Copper Electrode by Laser-Induced Direct Local Reduction and Agglomeration of Copper Oxide Nanoparticle, The Journal of Physical Chemistry C, 2011, Volume 115, Issue 48, pp.23664-23670	1-7
A	JP 2012-178486 A (日立コンピュータ機器株式会社) 2012.09.13, 請求項4,5, 【0040】, 【0053】-【0062】 (ファミリーなし)	1-7

☑　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
２１．０２．２０１４	０４．０３．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９８３６
松嶋　秀忠
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　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 5-37126 A (株式会社東芝) 1993.02.12, 【0017】-【0018】,【0027】-【0028】（ファミリーなし）	1-7
A	JP 64-33084 A（ティーディーケイ株式会社）1989.02.02, 第3頁左下欄15行～右下欄1行,第3頁右下欄15行～18行,表1,2（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2010-534932 A（エルジー・ケム・リミテッド）2010.11.11, 特許請求の範囲,【0031】,【0037】 & US 2010/0129566 A1 & EP 2183767 A2 & WO 2009/014391 A2 & KR 10-2009-0012029 A & CN 101790777 A & AT 529886 T	1-7
A	JP 2011-47021 A (石原産業株式会社) 2011.03.10, 【0042】,表1（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2010-528428 A（アプライド・ナノテック・ホールディングス・インコーポレーテッド）2010.08.19, 【0091】 & US 2008/0286488 A1 & EP 2150417 A1 & WO 2008/144504 A1 & KR 10-2010-0040803 A & CN 101801674 A & TW 200911558 A	1-7
A	JP 2007-330930 A（ＴＤＫ株式会社）2007.12.27, 【0031】（ファミリーなし）	1-7