(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
2017 年 9 月 21 日(21.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/159704 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 1/00 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010283

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 14 日(14.03.2017)

(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 2016-051703 2016 年 3 月 15 日(15.03.2016) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP). 住友電エプリントサーキット株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC PRINTED CIRCUITS, INC.) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 Shiga (JP).

(72) 発明者: 杉浦 元彦 (SUGIURA Motohiko); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 岡田 一誠 (OKADA Issei); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 岡良雄 (OKA Yoshio); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 木村 淳 (KIMURA Atsushi); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電エプリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 大木 健嗣 (OHKI Kenji); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電エプリントサーキット株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町１丁目１番１８号 富士興業西元町ビル６階 天野特許事務所内 Hyogo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

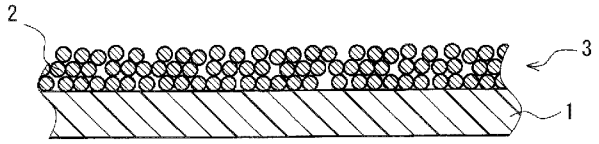
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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**: COATING LIQUID FOR FORMING CONDUCTIVE LAYER, METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE LAYER, AND CONDUCTIVE LAYER

(54) 発明の名称 : 導電層形成用塗布液、導電層の製造方法及び導電層



(57) **Abstract**: This coating liquid for forming a conductive layer contains fine metal particles, a dispersant and a dispersion medium. The fine metal particles are mainly composed of copper or a copper alloy; the dispersant is a polyethyleneimine-polyethylene oxide graft copolymer; the weight average molecular weight of the polyethyleneimine moiety of the graft copolymer is from 300 to 1,000 (inclusive); the molar ratio of the polyethylene oxide chain to the nitrogen atoms in the polyethyleneimine moiety is from 10 to 50 (inclusive); and the weight average molecular weight of the graft copolymer is from 3,000 to 54,000 (inclusive).

(57) 要約: 本発明の導電層形成用塗布液は、金属微粒子、分散剤及び分散媒を含有する導電層形成用塗布液であって、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、上記分散剤がポリエチレンイミン－ポリエチレンオキサイドグラフト共重合体であり、上記グラフト共重合体中のポリエチレンイミン部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ポリエチレンイミン部分の窒素原子に対するポリエチレンオキサイド鎖のモル比が１０以上５０以下、上記グラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である。

WO 2017/159704 A1

明　細　書

発明の名称 ： 導電層形成用塗布液、導電層の製造方法及び導電層

技術分野

[0001] 本発明は、導電層形成用塗布液、導電層の製造方法及び導電層に関する。

本出願は、２０１６年３月１５日出願の日本出願第２０１６－５１７０３号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化及び高性能化に伴い、プリント配線板の高密度化が要求されている。

[0003] このような要求に対し、絶縁性を有するベースフィルム上に金属微粒子の焼結層が積層されたプリント配線板が提案されている（特開２００８－３４３５８号公報参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００８－３４３５８号公報

発明の概要

[0005] 本発明の一態様に係る導電層形成用塗布液は、金属微粒子、分散剤及び分散媒を含有する導電層形成用塗布液であって、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、上記分散剤がポリエチレンイミン－ポリエチレンオキサイドグラフト共重合体であり、上記グラフト共重合体中のポリエチレンイミン部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ポリエチレンイミン部分の窒素原子に対するポリエチレンオキサイド鎖のモル比が１０以上５０以下、上記グラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である。

[0006] 本発明の他の一態様に係る導電層の製造方法は、金属微粒子、分散剤及び分散媒を含有する導電層形成用塗布液を用いた導電層の製造方法であって、

上記導電層形成用塗布液を塗布する塗布工程と、塗布後の導電層形成用塗布液を加熱する加熱工程とを備え、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、上記分散剤がポリエチレンイミン－ポリエチレンオキサイドグラフト共重合体であり、上記グラフト共重合体中のポリエチレンイミン部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ポリエチレンイミン部分の窒素原子に対するポリエチレンオキサイド鎖のモル比が１０以上５０以下、上記グラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である。

[0007] 本発明の他の一態様に係る導電層は、金属微粒子の焼結体を含む導電層であって、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、上記焼結体がポリエチレンイミン－ポリエチレンオキサイドグラフト共重合体由来の残存物を含み、上記グラフト共重合体の中のポリエチレンイミン部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ポリエチレンイミン部分の窒素原子に対するポリエチレンオキサイド鎖のモル比が１０以上５０以下、上記グラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の一実施形態に係る導電層の製造方法の塗布工程を示す模式的断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る導電層の製造方法の加熱工程を示す模式的断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る導電層の製造方法の第１金属めっき層形成工程を示す模式的断面図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る導電層の製造方法の第２金属めっき層形成工程を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] ［本発明が解決しようとする課題］

上記公報に記載のプリント配線板は、金属微粒子を含む塗布液をベースフィルム上に塗布した上、この塗布液を加熱することで、このベースフィルム

上に導電層（金属微粒子焼結層）を直接密着させることができる。そのため、このプリント配線板は、例えばベースフィルム上に接着剤を介して導電層を積層する場合と比べると一定程度の高密度化を図ることができる。しかしながら、一般に金属微粒子は塗布液中で凝集し易いため、この塗布液をベースフィルム上に塗布しても、金属微粒子がこのベースフィルム上に均一分散され難い。そのため、この塗布液を熱処理して得られる導電層は、部分的な粗密が生じ易く、緻密性及び表面の平滑性が不十分となり易い。

[0010] 本発明は、このような事情に基づいてなされたものであり、緻密性及び平滑性に優れる導電層を形成可能な導電層形成用塗布液及び導電層の製造方法の提供を目的とする。また、本発明は、緻密性及び平滑性に優れる導電層の提供を目的とする。

［本発明の効果］

[0011] 本発明の導電層形成用塗布液及び導電層の製造方法は、緻密性及び平滑性に優れる導電層を形成することができる。また、本発明の導電層は、緻密性及び平滑性に優れる。

[0012] ［本発明の実施形態の説明］

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

[0013] 本発明の一態様に係る導電層形成用塗布液は、金属微粒子、分散剤及び分散媒を含有する導電層形成用塗布液であって、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、上記分散剤がポリエチレンイミン－ポリエチレンオキサイドグラフト共重合体（以下、「ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体」ともいう。）であり、上記グラフト共重合体中のポリエチレンイミン（以下、「ＰＥＩ」ともいう。）部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ポリエチレンイミン部分の窒素原子に対するポリエチレンオキサイド（以下、「ＰＥＯ」ともいう。）鎖のモル比が１０以上５０以下、上記グラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である。

[0014] 当該導電層形成用塗布液は、上記分散剤としてＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体を含み、このＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体中のＰＥＩ部分の重量

平均分子量、ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比、及びＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量が上記範囲内であるので、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の分散媒中での均一分散性が高められる。また、かかる構成によると、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の窒素原子を上記金属微粒子側に配位させ、上記金属微粒子を分散媒中に均一分散させ易い。そのため、当該導電層形成用塗布液は、金属微粒子の分散性及び保存安定性に優れる。従って、当該導電層形成用塗布液は、プリント配線板用基材を構成するベースフィルムの一方側面に塗布された上、加熱されることでこのベースフィルムの一方側面に緻密性及び平滑性に優れる導電層（金属微粒子焼結層）を形成することができる。

[0015] 上記金属微粒子の平均粒子径D_{50}としては、１ｎｍ以上２００ｎｍ以下が好ましい。当該導電層形成用塗布液によると、金属微粒子の平均粒子径D_{50}が上記範囲内と比較的小さくてもこの金属微粒子を分散媒中に均一に分散させることができる。そのため、上記金属微粒子の平均粒子径D_{50}を上記範囲内とすることによって、緻密性及び平滑性に優れる導電層を容易かつ確実に形成することができる。

[0016] 当該導電層形成用塗布液のｐＨとしては、４以上８以下が好ましい。当該導電層形成用塗布液のｐＨが上記範囲内であることによって、金属微粒子の分散性をより向上することができる。

[0017] 上記金属微粒子に対する分散剤由来の窒素原子の含有割合としては、０．０１質量％以上１０質量％以下が好ましい。このように、上記金属微粒子に対する分散剤由来の窒素原子の含有割合を上記範囲内とすることによって、上記金属微粒子の分散性を向上すると共に導電層形成時に分散剤が金属微粒子の焼結を阻害することを抑制して、緻密かつ抵抗の小さい導電層を形成することができる。

[0018] 本発明の他の一態様に係る導電層の製造方法は、金属微粒子、分散剤及び分散媒を含有する導電層形成用塗布液を用いた導電層の製造方法であって、上記導電層形成用塗布液を塗布する塗布工程と、塗布後の導電層形成用塗布

液を加熱する加熱工程とを備え、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、上記分散剤がポリエチレンイミン－ポリエチレンオキサイドグラフト共重合体であり、上記グラフト共重合体中のポリエチレンイミン部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ポリエチレンイミン部分の窒素原子に対するポリエチレンオキサイド鎖のモル比が１０以上５０以下、上記グラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である。

[0019] 当該導電層の製造方法は、分散剤として所定のＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体を含むことで分散媒中での金属微粒子の分散性及び保存安定性に優れる導電層形成用塗布液を用いて導電層を製造する。そのため、当該導電層の製造方法は、緻密性及び平滑性に優れる導電層（金属微粒子焼結層）を形成することができる。

[0020] 本発明の他の一態様に係る導電層は、金属微粒子の焼結体を含む導電層であって、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、上記焼結体がポリエチレンイミン－ポリエチレンオキサイドグラフト共重合体由来の残存物を含み、上記グラフト共重合体の中のポリエチレンイミン部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ポリエチレンイミン部分の窒素原子に対するポリエチレンオキサイド鎖のモル比が１０以上５０以下、上記グラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である。

[0021] 当該導電層は、金属微粒子の焼結体が所定のＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体を含んでいる。つまり、当該導電層は、このＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体を含むことで塗布液中において均一分散された金属微粒子を焼結して形成されている。そのため、当該導電層は、緻密性及び平滑性に優れる。

[0022] なお、本明細書において、「主成分」とは、最も含有量の多い成分をいい、例えば含有量が５０質量％以上の成分をいい、好ましくは８０質量％以上の成分をいう。「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）装置を使用し、展開溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドンを用い、単分散ポリスチレンを標準として測定した値である。「金属微

粒子の平均粒子径D_{50}」とは、１次粒子の平均粒子径をいう。また、この「平均粒子径D_{50}」とは、レーザー回折法で測定した体積累積分布から算出される平均粒子径D_{50}をいう。

[0023] ［本発明の実施形態の詳細］

＜導電層形成用塗布液＞

当該導電層形成用塗布液は、プリント配線板基材の形成に用いられる。具体的には、当該導電層形成用塗布液は、プリント配線板を構成するベースフィルムの一方側面に塗布された上、加熱処理されることで、このベースフィルムに積層され、金属微粒子が焼結された導電層（金属微粒子焼結層）を形成する。

[0024] 当該導電層形成用塗布液は、金属微粒子、分散剤及び分散媒を含有している。上記金属微粒子の主成分としては、銅又は銅合金が用いられる。当該導電層形成用塗布液は、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であることによって、金属微粒子が銀、白金、パラジウム等の貴金属を主成分とする場合に比べて導電層のマイグレーションを抑制することができる。また、当該導電層形成用塗布液は、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であることによって、導電層の導電性及びベースフィルムとの密着力を高めることができる。なお、上記金属微粒子は、銅又は銅合金を主成分とする限り他の金属を含んでいてもよいが、上述の効果を的確に奏するためには不可避的に含有される場合を除き他の金属を含まないことが好ましい。

[0025] 当該導電層形成用塗布液は、上記分散剤がＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体であり、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体中のＰＥＩ部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比が１０以上５０以下、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である。

[0026] 当該導電層形成用塗布液は、上記分散剤としてＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体を含み、このＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体中のＰＥＩ部分の重量平均分子量、ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比、及びＰＥＩ

－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量が上記範囲内であるので、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の分散媒中での均一分散性が高められる。また、かかる構成によると、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の窒素原子を上記金属微粒子側に配位させ、上記金属微粒子を分散媒中に均一分散させ易い。そのため、当該導電層形成用塗布液は、金属微粒子の分散性及び保存安定性に優れる。従って、当該導電層形成用塗布液は、プリント配線板用基材を構成するベースフィルムの一方側面に塗布された上、加熱されることでこのベースフィルムの一方側面に緻密性及び平滑性に優れる導電層（金属微粒子焼結層）を形成することができる。

[0027]（金属微粒子）

上記金属微粒子は、上述のように銅又は銅合金を主成分とする。上記金属微粒子の平均粒子径D_{50}の下限としては、１ｎｍが好ましく、５ｎｍがより好ましく、１０ｎｍがさらに好ましい。一方、上記平均粒子径D_{50}の上限としては、２００ｎｍが好ましく、１００ｎｍがより好ましい。上記平均粒子径D_{50}が上記下限に満たないと、分散媒中における金属微粒子の分散性及び安定性が低下するおそれがある。逆に、上記平均粒子径D_{50}が上記上限を超えると、当該導電層形成用塗布液を塗布した際の金属微粒子の密度が不均一になり易く、その結果十分に緻密な導電層を形成し難くなるおそれがある。

[0028] 上記金属微粒子の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による測定に基づいて算出される平均粒子径D_{50SEM}の下限としては、１ｎｍが好ましく、５ｎｍがより好ましく、１０ｎｍがさらに好ましい。一方、上記平均粒子径D_{50SEM}の上限としては、２５０ｎｍが好ましく、１５０ｎｍがより好ましい。上記平均粒子径D_{50SEM}が上記下限に満たないと、分散媒中における金属微粒子の分散性及び安定性が低下するおそれがある。逆に、上記平均粒子径D_{50SEM}が上記上限を超えると、当該導電層形成用塗布液を塗布した際の金属微粒子の密度が不均一になり易く、その結果十分に緻密な導電層を形成し難くなるおそれがある。なお、「平均粒子径D_{50SEM}」とは、金属微粒子の表面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、任意に抽出した金属微粒子１００個を測長して粒

子径の小さい順に体積を積算した際の累積体積が５０％となる粒子径をいう。

[0029] 上記金属微粒子の平均粒子径D_{50}に対するこの金属微粒子の走査型電子顕微鏡による測定に基づいて算出される平均粒子径D_{50SEM}の比（D_{50SEM}／D_{50}）の上限としては、２．０が好ましく、１．５がより好ましく、１．３がさらに好ましい。上記比（D_{50SEM}／D_{50}）が上記上限を超えると、個々の金属微粒子の形状が不均一となり易い。その結果、当該導電層形成用塗布液を塗布して形成される導電層表面の平滑性が不十分となるおそれがある。なお、上記比（D_{50SEM}／D_{50}）の下限としては、特に限定されるものではなく、例えば１とすることができる。

[0030] 当該導電層形成用塗布液における上記金属微粒子の含有量の下限としては、２０質量％が好ましく、２５質量％がより好ましい。一方、上記金属微粒子の含有量の上限としては、８０質量％が好ましく、５０質量％がより好ましく、３５質量％がさらに好ましい。上記金属微粒子の含有量が上記下限に満たないと、十分な厚さ及び密度を有する導電層を形成し難くなるおそれがある。逆に、上記金属微粒子の含有量が上記上限を超えると、上記金属微粒子を分散媒中に均一に分散させ難くなるおそれがある。

[0031]（分散剤）

上記分散剤としては、上述のようにＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体が用いられる。このＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体は、ＰＥＩ部分をコアとするデンドリマー構造を有することが好ましい。上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体は、分散媒中においてＰＥＩ部分の窒素原子を上記金属微粒子側に配位した状態で存在している。上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体は、ＰＥＩ部分の窒素原子を上記金属微粒子側に配位した状態で存在することで、上記金属微粒子の凝集を抑制し、この金属微粒子を分散媒中に均一分散させている。なお、当該導電層形成用塗布液は、上記分散剤としてＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体と共に他の分散剤を含んでいてもよいが、金属微粒子の均一分散性を効果的に向上するためには他の分散剤を含まないことが好まし

い。

[0032] 上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の重量平均分子量の下限としては、３００であり、４００がより好ましい。一方、上記重量平均分子量の上限としては、１，０００であり、８５０がより好ましい。上記重量分子量が上記下限に満たないと、上記金属微粒子の凝集を防止してこの金属微粒子の分散を維持する効果が十分に得られないおそれがあり、その結果十分に緻密な導電層を形成し難くなるおそれがある。逆に、上記重量平均分子量が上記上限を超えると、分散剤の嵩が大きくなり過ぎて、当該導電層形成用塗布液の塗布後に行う加熱処理において、上記金属微粒子同士の焼結を阻害してボイドを生じさせ、その結果緻密かつ抵抗の小さい導電層を形成することが困難になるおそれがある。また、分散剤の嵩が大き過ぎると、分散剤の分解残渣に起因して導電層の導電性が低下するおそれがある。

[0033] 上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比の下限としては、１０であり、１５がより好ましく、２０がさらに好ましい。一方、上記モル比の上限としては、５０であり、４０がより好ましく、３５がさらに好ましい。上記モル比が上記下限に満たないと、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の分散媒中での分散性が低下するおそれがある。逆に、上記モル比が上記上限を超えると、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の製造が困難になるおそれがある。

[0034] 上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量の下限としては、３，０００であり、４，０００がより好ましく、６，０００がさらに好ましい。一方、上記重量平均分子量の上限としては、５４，０００であり、４５，０００がより好ましく、３５，０００がさらに好ましい。上記重量平均分子量が上記下限に満たないと、上記金属微粒子の凝集を防止してこの金属微粒子の分散を維持する効果が十分に得られないおそれがあり、その結果十分に緻密な導電層を形成し難くなるおそれがある。逆に、上記重量平均分子量が上記上限を超えると、分散剤の嵩が大きくなり過ぎて、当該導電層形成用塗布液の塗布後に行う加熱処理において、上記金属微粒子同士の焼結を阻害

してボイドを生じさせ、その結果緻密かつ抵抗の小さい導電層を形成することが困難になるおそれがある。また、分散剤の嵩が大き過ぎると、分散剤の分解残渣に起因して導電層の導電性が低下するおそれがある。

[0035] 上記金属微粒子に対する分散剤（ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体）由来の窒素原子の含有割合の下限としては、０．０１質量％が好ましく、０．０５質量％がより好ましい。一方、上記含有割合の上限としては、１０質量％が好ましく、１質量％がより好ましく、０．５質量％がさらに好ましい。上記含有割合が上記下限に満たないと、上記金属微粒子を分散剤によって十分に取り囲むことができず、分散媒中における金属微粒子の凝集を十分に防止することができないおそれがある。逆に、上記含有割合が上記上限を超えると、当該導電層形成用塗布液の塗布後に行う加熱処理において、上記金属微粒子同士の焼結を阻害してボイドを生じさせ、その結果緻密かつ抵抗の小さい導電層を形成することが困難になるおそれがある。

[0036]（分散媒）

当該導電層形成用塗布液に含有される分散媒としては、特に限定されるものではないが、典型的には水が用いられる。

[0037] また、上記分散媒は、必要に応じて有機溶媒を含んでもよい。上記有機溶媒としては、水溶性である種々の有機溶媒が使用可能であり、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコールやその他のエステル類、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ブチルエーテル等のグリコールエーテル類等が挙げられる。

[0038] 上記分散媒が有機溶媒を含む場合、当該導電層形成用塗布液における上記有機溶媒の含有量の下限としては、２５質量％が好ましく、３０質量％がより好ましい。一方、上記有機溶媒の含有量の上限としては、７５質量％が好

ましく、７０質量％がより好ましい。上記有機溶媒の含有量が上記下限に満たないと、上記有機溶媒による粘度調整、蒸気圧調整等の効果が十分に得られないおそれがある。逆に、上記有機溶媒の含有量が上記上限を超えると、水による分散剤の膨潤効果が不十分となり、当該導電層形成用塗布液中で上記金属微粒子の凝集が生じるおそれがある。

[0039] （その他の成分）

当該導電層形成用塗布液は、塩化物イオンをさらに含むことが好ましい。当該導電層形成用塗布液は、塩化物イオンをさらに含むことで、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のポリエチレンオキサイド鎖の末端のＯＨ基が電離し難くなる。そのため、当該導電層形成用塗布液が塩化物イオンをさらに含むことで、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の分散媒中での分散性を向上させて上記金属微粒子の分散性をより高めることができる。

[0040] 当該導電層形成用塗布液に塩化物イオンが含まれる場合、当該導電層形成用塗布液における上記塩化物イオンの含有量の下限としては、０．２ｇ／Ｌが好ましく、０．５ｇ／Ｌがより好ましい。一方、上記塩化物イオンの含有量の上限としては、１０．０ｇ／Ｌが好ましく、７．０ｇ／Ｌがより好ましく、５．０ｇ／Ｌがさらに好ましい。上記塩化物イオンの含有量が上記下限に満たないと、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の分散媒中での分散性を十分に向上できないおそれがある。逆に、上記塩化物イオンの含有量が上記上限を超えると、上記金属微粒子同士の焼結を阻害するおそれがある。

[0041] また、当該導電層形成用塗布液は、上記塩化物イオン以外に、例えばナトリウムイオン等の他の成分を含んでいてもよい。

[0042] 当該導電層形成用塗布液のｐＨの下限としては、４が好ましく、４．３がより好ましく、４．５がさらに好ましい。一方、上記ｐＨの上限としては、８が好ましく、７がより好ましく、６．５がさらに好ましい。上記ｐＨが上記下限未満であると、上記金属微粒子のゼータ電位の絶対値が十分に高くならず金属微粒子の分散性が低下するおそれがある。逆に、上記ｐＨが上記上限を超えると、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の分散媒中での分散性

が不十分となることで金属微粒子の分散性が低下するおそれがある。

[0043] 当該導電層形成用塗布液の電気伝導率の下限としては、１００μＳ／ｃｍが好ましく、１５０μＳ／ｃｍがより好ましく、２００μＳ／ｃｍがさらに好ましい。一方、上記電気伝導率の上限としては、８００μＳ／ｃｍが好ましく、７００μＳ／ｃｍがより好ましく、６００μＳ／ｃｍがさらに好ましい。上記電気伝導率が上記下限に満たないと、金属微粒子が凝集し易くなるおそれがある。逆に、上記電気伝導率が上記上限を超えると、当該導電層形成用塗布液から形成される導電層中に分散剤等の分解残渣が不純物として残存し過ぎる場合があり、その結果この導電層の導電性が低下するおそれがある。なお、「電気伝導率」とは、ＪＩＳ－Ｋ０１３０：２００８に準拠して測定される値をいう。

[0044] 当該導電層形成用塗布液の２５℃における粘度の上限としては、１００ｍＰａ・ｓが好ましく、３０ｍＰａ・ｓがより好ましく、１５ｍＰａ・ｓがさらに好ましい。一方、上記粘度の下限としては、１ｍＰａ・ｓが好ましい。上記粘度が上記上限を超えると、塗布性が低下するおそれがある。逆に、上記粘度が上記下限に満たないと、塗膜の成形性が低下するおそれがある。なお、「粘度」とは、ＪＩＳ－Ｚ８８０３：２０１１に準拠して測定した値をいう。

[0045] ＜当該導電層形成用塗布液の製造方法＞

当該導電層形成用塗布液は、例えば高温処理法、液相還元法、気相法等によって金属微粒子を製造し、この金属微粒子を水洗浄した上、この金属微粒子を上記分散剤（ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体）が分散媒中に所定濃度で含有された溶液中に分散させることで製造することができる。

[0046] ＜導電層の製造方法＞

次に、図１～図４を参照しつつ、上記金属微粒子、分散剤及び分散媒を含有する当該導電層形成用塗布液を用いた導電層の製造方法を説明する。なお、以下では、当該導電層形成用塗布液を用いてプリント配線板用基材の導電層を製造する場合について説明する。

[0047] 当該導電層の製造方法は、当該導電層形成用塗布液を塗布する塗布工程と、塗布後の導電層形成用塗布液を加熱する加熱工程とを備える。また、当該導電層の製造方法は、上記加熱により金属微粒子が焼結して形成される金属微粒子焼結層の外面に金属めっき層を形成する金属めっき層形成工程をさらに備えてもよい。当該導電層の製造方法は、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、上記分散剤がＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体であり、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体中のＰＥＩ部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比が１０以上５０以下、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である。本実施形態における導電層の製造方法では、上記金属微粒子焼結層及び金属めっき層の積層体が導電層として形成される。

[0048] 当該導電層の製造方法は、分散剤が所定のＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体であることで分散媒中での金属微粒子の分散性及び保存安定性に優れる当該導電層形成用塗布液を用いて導電層を製造する。そのため、当該導電層の製造方法は、緻密性及び平滑性に優れる導電層（金属微粒子焼結層）を形成することができる。また、当該導電層の製造方法は、上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であることによって、金属微粒子が銀、白金、パラジウム等の貴金属を主成分とする場合に比べて導電層のマイグレーションを抑制することができる。

[0049]（塗布工程）

上記塗布工程では、図１に示すように、ベースフィルム１の一方側面に当該導電層形成用塗布液を塗布する。

[0050] ベースフィルム１は絶縁性を有する。ベースフィルム１の主成分としては、例えばポリイミド、液晶ポリマー、フッ素樹脂、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等の可撓性を有する合成樹脂、紙フェノール、紙エポキシ、ガラスコンポジット、ガラスエポキシ、テフロン（登録商標）、ガラス基材等のリジッド材、硬質材料と軟質材料とを複合したリジッ

ドフレキシブル材等を挙げられる。中でも、金属酸化物等との結合力が大きいことから、ポリイミドが好ましい。

[0051] 当該導電層形成用塗布液をベースフィルム１の一方側面に塗布する方法としては、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、スリットコート法、ロールコート法、ディップコート法等の従来公知の塗布法を用いることができる。また、スクリーン印刷、ディスペンサ等によりベースフィルム１の一方側面の一部のみに当該導電層形成用塗布液を塗布するようにしてもよい。当該導電層形成用塗布液の塗布後、例えば室温以上の温度で乾燥することによって金属微粒子２を含有する塗膜３が形成される。乾燥温度の上限としては、１００℃が好ましく、４０℃がより好ましい。乾燥温度が上記上限を超えると、塗膜３の急激な乾燥により、塗膜３に裂け目が発生するおそれがある。

[0052] 塗膜３の平均厚さ（当該導電層形成用塗布液を１回塗布した場合の平均厚さ）の下限としては、０．１μｍが好ましく、０．２μｍがより好ましい。一方、塗膜３の平均厚さの上限としては、０．５μｍが好ましく、０．４μｍがより好ましい。塗膜３の平均厚さが上記下限に満たないと、後述する加熱工程によって得られる金属微粒子焼結層４の厚さを十分に厚くできないおそれがある。逆に、塗膜３の平均厚さが上記上限を超えると、塗膜３における金属微粒子の密度が不均一になり易く、その結果十分に緻密な金属微粒子焼結層４を形成し難くなるおそれがある。なお、「平均厚さ」とは、塗膜における金属微粒子の存在部分の厚さを蛍光Ｘ線によって測定した平均値をいう。また、上記平均値は、例えば１０ｃｍ^{2}当たり１箇所の割合で１０箇所の厚さを測定し、この１０箇所の厚さを平均することで求めることができる。

[0053] 塗膜３の表面粗さＳａの上限としては、０．１２μｍが好ましく、０．０８μｍがより好ましい。塗膜３の表面粗さＳａが上記上限を超えると、十分に緻密な金属微粒子焼結層４を形成し難くなるおそれがある。一方、塗膜３の表面粗さＳａの下限としては、特に限定されるものではなく、例えば０．０１μｍとすることができる。なお、「表面粗さＳａ」とは、ＩＳＯ２５１

７８に準拠した値をいう。

[0054] （加熱工程）

上記加熱工程では、図２に示すように、塗膜３を焼成することで金属微粒子焼結層４を形成する。上記加熱工程では、塗膜３の焼成によって金属微粒子２同士を焼結すると共に、金属微粒子２の焼結体をベースフィルム１の一方側面に固着させる。なお、塗膜３に含まれる分散剤等やその他の有機物はこの焼成によってほぼ全量が揮発又は分解される。

[0055] また、金属微粒子焼結層４のベースフィルム１との界面近傍では、加熱によって金属微粒子が酸化して、この金属微粒子の金属に基づく金属水酸化物又はその金属水酸化物に由来する基の生成を抑えつつ、上記金属に基づく金属酸化物又はその金属酸化物に由来する基が生成される。具体的には、金属微粒子として銅を用いた場合、金属微粒子焼結層４のベースフィルム１との界面近傍に酸化銅及び水酸化銅が生成するが、酸化銅の方が多く生成する。この金属微粒子焼結層４の界面近傍に生成した酸化銅は、例えばベースフィルム１の主成分として含まれるポリイミドと強く結合するため、金属微粒子焼結層４とベースフィルム１との間の密着力が大きくなる。

[0056] 上記加熱工程は、一定量の酸素が含まれる雰囲気下で行う。加熱処理時の雰囲気の酸素濃度の下限としては、１ｐｐｍが好ましく、１０ｐｐｍがより好ましい。一方、上記酸素濃度の上限としては、１０，０００ｐｐｍが好ましく、１，０００ｐｐｍがより好ましい。上記酸素濃度が上記下限に満たないと、金属微粒子焼結層４の界面近傍における酸化銅の生成量が少なくなり、金属微粒子焼結層４とベースフィルム１との密着力が十分に得られないおそれがある。一方、上記酸素濃度が上記上限を超えると、金属微粒子が過剰に酸化してしまい金属微粒子焼結層４の導電性が低下するおそれがある。

[0057] 加熱温度の下限としては、１５０℃が好ましく、２００℃がより好ましい。一方、加熱温度の上限としては、５００℃が好ましく、４００℃がより好ましい。加熱温度が上記下限に満たないと、金属微粒子焼結層４の界面近傍における酸化銅の生成量が少なくなり、金属微粒子焼結層４とベースフィル

ム１との密着力が十分に得られないおそれがある。逆に、加熱温度が上記上限を超えると、ベースフィルム１がポリイミド等の有機樹脂の場合にベースフィルム１が変形するおそれがある。

[0058]（金属めっき層形成工程）

上記金属めっき層形成工程は、第１金属めっき層形成工程と、第２金属めっき層形成工程とを有する。

[0059]（第１金属めっき層形成工程）

上記第１金属めっき層形成工程では、図３に示すように、金属微粒子焼結層４の外面（一方側面）に第１金属めっき層５を形成する。具体的には、上記第１金属めっき層形成工程では、金属微粒子焼結層４の空隙をめっき金属で充填すると共に、このめっき金属を金属微粒子焼結層４の一方側面に積層する。当該導電層の製造方法は、上記第１金属めっき層形成工程を有することによって、導電層とベースフィルム１との密着力を高めることができる。

[0060] 第１金属めっき層５を形成するためのめっき方法は、特に限定されず、無電解めっきであっても電気めっきであってもよいが、金属微粒子焼結層４を形成する金属微粒子間の空隙をより的確に埋めることで、金属微粒子焼結層４及びベースフィルム１の剥離強度を容易かつ確実に向上できる無電解めっきが好ましい。

[0061] 上記無電解めっきを採用する場合の手順は特に限定されず、例えばクリーナ工程、水洗工程、酸処理工程、水洗工程、プレディップ工程、アクチベータ工程、水洗工程、還元工程、水洗工程等の処理と共に、公知の手段で無電解めっきを行えばよい。

[0062] 上記電気めっきを採用する場合についても、手順は特に限定されず、例えば公知の電解めっき浴及びめっき条件から適宜選択すればよい。

[0063] また、金属微粒子焼結層４の空隙をめっき金属で充填した後、さらに熱処理を行うことが好ましい。この熱処理により、金属微粒子焼結層４とベースフィルム１との界面近傍における酸化銅がさらに増加するため、金属微粒子焼結層４とベースフィルム１との間の密着力をより向上させることができる

。

[0064] （第２金属めっき層形成工程）

上記第２金属めっき層形成工程では、図４に示すように、第１金属めっき層５の外面（一方側面）に第２金属めっき層６を形成する。当該導電層の製造方法は、上記第２金属めっき層形成工程を有することによって、導電層の厚さを容易かつ確実に調整することができる。

[0065] 第２金属めっき層６を形成するためのめっき方法は、特に限定されるものではなく、無電解めっきであっても電気めっきであってもよいが、厚さの調整を容易かつ正確に行うことができると共に、比較的短時間で第２金属めっき層６を形成することができる電気めっきが好ましい。

[0066] 上記無電解めっきを採用する場合の手順は特に限定されず、上述の第１金属めっき層５を形成する場合と同様の手順で行うことができる。また、上記電気めっきを採用する場合についても、手順は特に限定されず、上述の第１金属めっき層５を形成する場合と同様の手順で行うことができる。

[0067] なお、当該導電層の製造方法で製造された導電層は、パターニングによりベースフィルム１の一方の面に積層される導電パターンとして形成される。これにより、ベースフィルム１及びベースフィルム１の一方の面に積層される導電パターンを備えるプリント配線板が製造される。

[0068] ＜導電層＞

当該導電層は、上述の当該導電層の製造方法によって得られる。当該導電層は、金属微粒子の焼結体（金属微粒子焼結層４）を含む。この金属微粒子は銅又は銅合金を主成分とする。また、金属微粒子焼結層４は、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体由来の残存物を含み、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の中のＰＥＩ部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比が１０以上５０以下、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である。

[0069] 当該導電層は、金属微粒子の焼結体が所定のＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重

合体を含んでいる。つまり、当該導電層は、このＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体を含むことで塗布液中において均一分散された金属微粒子を焼結して形成されている。そのため、当該導電層は、緻密性及び平滑性に優れる。

[0070] ［その他の実施形態］

今回開示された実施の形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記実施形態の構成に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0071] 例えば、当該導電層形成用塗布液は、必ずしもプリント配線板用基材を形成するために用いられる必要はない。また、当該導電層の製造方法は、必ずしもプリント配線板用基材の導電層の製造方法として実施される必要はない。

[0072] 当該導電層の製造方法は、プリント配線板用基材の導電層の製造方法として実施される場合であっても、必ずしも金属めっき層形成工程を備える必要はない。また、当該導電層の製造方法は、例えば上述の塗布工程及び加熱工程を複数回行うことで導電層を製造してもよい。さらに、当該導電層の製造方法は、金属めっき層形成工程を備える場合でも、必ずしも第１金属めっき層形成工程及び第２金属めっき層形成工程を共に備える必要はなく、第１金属めっき層形成工程のみを備えていてもよい。加えて、当該導電層の製造方法は、ベースフィルムの一方側面にのみ導電層を形成する必要はなく、ベースフィルムの両側面に導電層を形成してもよい。

[0073] 当該導電層は、必ずしも金属めっき層を備える必要はなく、金属微粒子の焼結体（金属微粒子焼結層）のみから構成されてもよい。また、当該導電層は、金属めっき層を備える場合でも、第１めっき層及び第２めっき層を共に備える必要はなく、第１めっき層のみを備えていてもよい。

実施例

[0074] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0075] ［実施例］

［Ｎｏ．１］

還元剤としての三塩化チタン溶液８０ｇ（０．１Ｍ）、ｐＨ調整剤としての炭酸ナトリウム５０ｇ、錯化剤としてのクエン酸ナトリウム９０ｇ、及び分散剤としてのＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体１ｇをビーカー内で純水１Ｌに溶解させ、この水溶液を３５℃に保温した。また、この水溶液に同温度（３５℃）で保温した硝酸銅三水和物１０ｇ（０．０４Ｍ）の水溶液を添加し撹拌させることで銅微粒子を析出させた。さらに、遠心分離により分離した銅微粒子に対し、２００ｍＬの純水による洗浄工程を２回繰り返した上、この銅微粒子を乾燥させることで粉末状の銅微粒子を得た。この銅微粒子の平均粒子径$Ｄ_{50}$は３０ｎｍであった。続いて、この粉末状の銅微粒子に純水を加えて濃度調整を行うことで、銅微粒子の含有割合が３０質量％である導電層形成用塗布液を製造した。この導電層形成用塗布液に含まれるＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の重量平均分子量（Ｍｗ）、ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比、上記ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）を表１に示す。また、この導電層形成用塗布液のｐＨ、金属微粒子に対する分散剤（ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体）由来の窒素原子の含有割合、塩化物イオンの含有量を表１に示す。さらに、この導電層形成用塗布液３００μＬを親水化処理を行ったポリイミドフィルム（１０ｃｍ角）上にバーコート法により塗布して塗膜を形成した。そして、この塗膜を２５０℃で焼成することで金属微粒子の焼結体からなる導電層を形成した。

[0076] なお、上記「平均粒子径$Ｄ_{50}$」は、マイクロトラック・ベル株式会社製の粒度分布系「Ｎａｎｏｔｒａｃ　Ｗａｖｅ－ＥＸ１５０」を用い、体積累積分布から算出される平均粒子径$Ｄ_{50}$によって測定した。

[0077] また、上記「重量平均分子量（Ｍｗ）」は、以下の測定条件によって測定した。

測定装置：東ソー社の「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」

カラム：ＧＭＨ－ＨＲ－Ｈ

移動相：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

カラム温度：４０℃

流速：０．５ｍＬ／分

試料濃度：１．０質量％

試料注入量：１０μＬ

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0078] また、上記「金属微粒子に対する分散剤由来の窒素原子の含有割合」は、酸素循環法による全窒素分析によって測定した。

[0079] ［Ｎｏ．２～Ｎｏ．１１］

銅微粒子の平均粒子径$Ｄ_{50}$、導電層形成用塗布液に含まれるＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の重量平均分子量（Ｍｗ）、ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）、銅微粒子の含有割合、導電層形成用塗布液のｐＨ、金属微粒子に対する分散剤由来の窒素原子の含有割合及び塩化物イオンの含有量が表１の通りである導電層形成用塗布液を製造した。なお、Ｎｏ．２～Ｎｏ．１１では、導電層形成用塗布液における分散剤の濃度を調整するために純水（分散媒）中に適宜ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体を添加した以外はＮｏ．１と同様の方法で導電層形成用塗布液を製造した。これらの導電層形成用塗布液３００μＬをそれぞれ親水化処理を行ったポリイミドフィルム（１０ｃｍ角）上にバーコート法により塗布して塗膜を形成した。さらに、これらの塗膜を２５０℃で焼成することで金属微粒子の焼結体からなる導電層を形成した。

[0080] ［比較例］

［Ｎｏ．１２～Ｎｏ．１５］

銅微粒子の平均粒子径$Ｄ_{50}$、導電層形成用塗布液に含まれるＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の重量平均分子量（Ｍｗ）、ＰＥＩ部分の

窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）、銅微粒子の含有割合、導電層形成用塗布液のｐＨ、金属微粒子に対する分散剤由来の窒素原子の含有割合及び塩化物イオンの含有量が表１の通りである導電層形成用塗布液を製造した。なお、Ｎｏ．１２～Ｎｏ．１５では、導電層形成用塗布液における分散剤の濃度を調整するために純水（分散媒）中に適宜ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体を添加した以外はＮｏ．１と同様の方法で導電層形成用塗布液を製造した。これらの導電層形成用塗布液３００μＬをそれぞれ親水化処理を行ったポリイミドフィルム（１０ｃｍ角）上にバーコート法により塗布して塗膜を形成した。さらに、これらの塗膜を２５０℃で焼成することで金属微粒子の焼結体からなる導電層を形成した。

[0081] [表1]

	導電層形成用塗布液							
	分散剤			金属微粒子		pH	金属微粒子に対する分散剤由来の窒素原子の含有割合 [wt%]	塩化物イオンの含有量 [g/L]
	PEI部分の重量平均分子量 (Mw)	PEI部分の窒素原子に対するPEO鎖のモル比	PEI-PEOグラフト共重合体の重量平均分子量 (Mw)	銅微粒子の平均粒子径D_{50} [nm]	含有割合 [質量%]			
No.1	800	20	17,600	30	30	5.2	0.20	3.62
No.2	800	10	9,200	34	30	6.2	0.20	1.13
No.3	800	35	30,100	28	30	4.6	0.28	4.56
No.4	300	10	3,400	48	20	6.2	0.16	1.52
No.5	300	20	6,500	38	20	5.8	0.28	2.63
No.6	300	35	11,300	34	20	4.8	0.20	3.78
No.7	800	20	17,600	30	30	8.2	0.80	9.86
No.8	800	20	17,600	30	30	3.8	0.008	0.53
No.9	800	10	9,200	180	30	6.2	0.04	1.02
No.10	800	10	9,200	34	30	6.5	0.95	1.45
No.11	800	30	25,900	17	30	5.2	0.24	3.65
No.12	200	35	7,500	82	30	4.4	0.16	2.13
No.13	300	7	2,500	60	30	7.1	0.02	0.76
No.14	800	7	6,700	54	30	6.4	0.16	0.82
No.15	1200	35	45,200	50	30	5.3	0.20	2.65

[0082] ＜平均粒子径D_{50SEM}＞

金属微粒子の表面を１００ｋ～３００ｋ倍の倍率で走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）にて観察し、任意に抽出した金属微粒子１００個を測長して粒子径の

小さい順に体積を積算した際の累積体積が５０％となる粒子径［ｎｍ］を測定した。この測定結果を表２に示す。

[0083] ＜表面粗さ＞

株式会社キーエンス製のレーザー電子顕微鏡「ＶＫ－Ｘ１５０」を用い、対物レンズ１００倍、デジタルズーム１倍で、塗膜の表面を観察し、高さカットレベル９０として３０×３０μｍの範囲を分析し、ＩＳＯ２５１７８に準拠して表面粗さＳａ［μｍ］を測定した。この測定結果を表２に示す。

[0084] ＜比抵抗値＞

株式会社三菱化学アナリテック製の「ロレスタＧＰ　ＭＣＰ－Ｔ６１０型」を用い、ＪＩＳ－Ｋ７１９４：１９９４に準拠して導電層の比抵抗値［μΩ・ｃｍ］を測定した。この測定結果を表２に示す。なお、この比抵抗値の上限値は１０，０００［μΩ・ｃｍ］である。

[0085] [表2]

	導電層形成用塗布液		塗膜	導電層
	金属微粒子			
	銅微粒子の平均粒子径D_{50SEM} [nm]	平均粒子径D_{50SEM}／平均粒子径D_{50}	表面粗さ [nm]	比抵抗値 [μΩ・cm]
No.1	33	1.1	45	35
No.2	54	1.8	61	910
No.3	31	1.1	30	4
No.4	86	1.8	65	1,200
No.5	57	1.5	57	210
No.6	44	1.3	47	6
No.7	51	1.7	89	7,600
No.8	54	1.8	82	5,200
No.9	198	1.1	110	7,200
No.10	46	1.4	53	9,700
No.11	19	1.1	27	6
No.12	197	2.4	122	＞10,000
No.13	156	2.6	141	＞10,000
No.14	167	3.1	136	＞10,000
No.15	60	1.2	61	＞10,000

[0086] ［評価結果］

表１及び表２に示すように、Ｎｏ．１～Ｎｏ．１１は、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の重量平均分子量（Ｍｗ）、ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比及びＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量

平均分子量（Ｍｗ）が適切に調整されているので、導電層形成用塗布液中での金属微粒子の凝集が抑制されており、その結果金属微粒子の平均粒子径D_{50}に対する平均粒子径D_{50SEM}の比が低く抑えられていることが分かる。また、Ｎｏ．１～Ｎｏ．１１は、金属微粒子の平均粒子径D_{50SEM}が小さく抑えられると共に、導電層形成用塗布液中での金属微粒子の均一分散性に優れているので、表面粗さが十分に小さい緻密な塗膜が得られ、これにより緻密な導電層が得られていることが分かる。特に、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の重量平均分子量（Ｍｗ）、ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比及びＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）が十分に調整されると共に、金属微粒子の平均粒子径D_{50}が十分に小さく、平均粒子径D_{50}に対する平均粒子径D_{50SEM}の比が十分に低いＮｏ．１、Ｎｏ．３、Ｎｏ．５、Ｎｏ．６及びＮｏ．１１は、均一で微小な金属微粒子が導電層形成用塗布液中に均一分散されているので、得られる塗膜の表面粗さが特に小さく抑えられており、導電層の比抵抗値も低くなっていることが分かる。

[0087] これに対し、Ｎｏ．１２は、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の重量平均分子量（Ｍｗ）が小さいので、導電層形成用塗布液中での金属微粒子の凝集が促進され、この金属微粒子の平均粒子径D_{50}に対する平均粒子径D_{50SEM}の比が大きくなっている。そのため、Ｎｏ．１２は、塗膜の緻密性が不十分となり塗膜の表面粗さが大きくなることで、導電層の緻密さが不十分となり導電層の比抵抗値が高くなっている。また、Ｎｏ．１３は、ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比が低いと共に、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）が小さいので、導電層形成用塗布液中での金属微粒子の凝集が促進され、この金属微粒子の平均粒子径D_{50}に対する平均粒子径D_{50SEM}の比が大きくなっている。そのため、Ｎｏ．１３は、塗膜の緻密性が不十分となり塗膜の表面粗さが大きくなることで、導電層の緻密さが不十分となり導電層の比抵抗値が高くなっている。

[0088] また、Ｎｏ．１４は、ＰＥＩ部分の窒素原子に対するＰＥＯ鎖のモル比が

低いので、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体の導電層形成用塗布液中での分散性が低下し、これにより導電層形成用塗布液中での金属微粒子の凝集を十分に抑制することができず、金属微粒子の平均粒子径D_{50}に対する平均粒子径D_{50SEM}の比が大きくなっている。そのため、Ｎｏ．１４は、塗膜の緻密性が不十分となり塗膜の表面粗さが大きくなることで、導電層の緻密さが不十分となり導電層の比抵抗値が高くなっている。さらに、Ｎｏ．１５は、ＰＥＩ－ＰＥＯグラフト共重合体のＰＥＩ部分の重量平均分子量（Ｍｗ）が大きいので、分散剤の嵩が大きくなり過ぎて導電層形成時に金属微粒子同士の焼結が阻害されている。そのため、Ｎｏ．１５は、導電層の緻密性が不十分となり比抵抗値も高くなっている。

符号の説明

[0089] １　ベースフィルム

２　金属微粒子

３　塗膜

４　金属微粒子焼結層

５　第１金属めっき層

６　第２金属めっき層

請求の範囲

[請求項1] 金属微粒子、分散剤及び分散媒を含有する導電層形成用塗布液であって、

上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、

上記分散剤がポリエチレンイミン－ポリエチレンオキサイドグラフト共重合体であり、

上記グラフト共重合体中のポリエチレンイミン部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ポリエチレンイミン部分の窒素原子に対するポリエチレンオキサイド鎖のモル比が１０以上５０以下、上記グラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である導電層形成用塗布液。

[請求項2] 上記金属微粒子の平均粒子径D_{50}が１ｎｍ以上２００ｎｍ以下である請求項１に記載の導電層形成用塗布液。

[請求項3] ｐＨが４以上８以下である請求項１又は請求項２に記載の導電層形成用塗布液。

[請求項4] 上記金属微粒子に対する分散剤由来の窒素原子の含有割合が０．０１質量％以上１０質量％以下である請求項１、請求項２又は請求項３に記載の導電層形成用塗布液。

[請求項5] 金属微粒子、分散剤及び分散媒を含有する導電層形成用塗布液を用いた導電層の製造方法であって、

上記導電層形成用塗布液を塗布する塗布工程と、

塗布後の導電層形成用塗布液を加熱する加熱工程と

を備え、

上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、

上記分散剤がポリエチレンイミン－ポリエチレンオキサイドグラフト共重合体であり、

上記グラフト共重合体中のポリエチレンイミン部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ポリエチレンイミン部分の窒素

原子に対するポリエチレンオキサイド鎖のモル比が１０以上５０以下、上記グラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である導電層の製造方法。

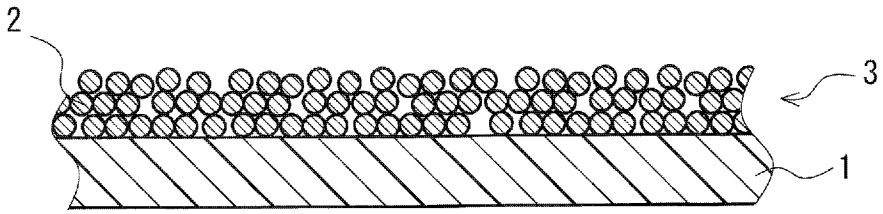
[請求項6] 金属微粒子の焼結体を含む導電層であって、

上記金属微粒子の主成分が銅又は銅合金であり、

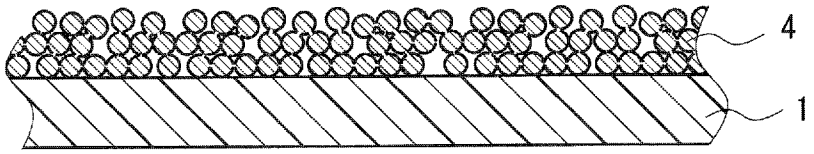
上記焼結体がポリエチレンイミン－ポリエチレンオキサイドグラフト共重合体由来の残存物を含み、

上記グラフト共重合体の中のポリエチレンイミン部分の重量平均分子量が３００以上１，０００以下、上記ポリエチレンイミン部分の窒素原子に対するポリエチレンオキサイド鎖のモル比が１０以上５０以下、上記グラフト共重合体の重量平均分子量が３，０００以上５４，０００以下である導電層。

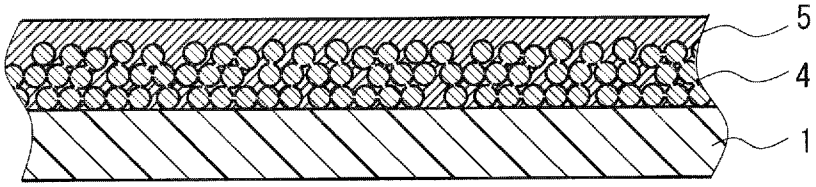
[図1]



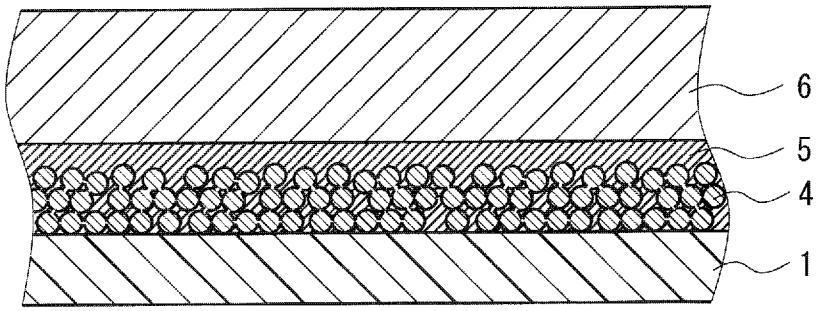
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D1/00(2006.01)i, *C09D5/24*(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *H01B1/22*(2006.01)i, *H01B5/14*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i, *H05K1/09*(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)
C09D1/00-201/10, H01B1/22, H01B5/14, H01B13/00, H05K1/09, B22F9/00-9/30

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2005-089784 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2013-194290 A (DIC Corp.), 30 September 2013 (30.09.2013), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2005-330552 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 02 December 2005 (02.12.2005), claims; examples (Family: none)	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	Date of mailing of the international search report
12 May 2017 (12.05.17)	23 May 2017 (23.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010283

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 2012-114152 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraph [0061]; examples (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１０２８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D1/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K1/09(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.　C09D1/00-201/10, H01B1/22, H01B5/14, H01B13/00, H05K1/09, B22F9/00-9/30

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　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１７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
A	JP 2005-089784 A (住友電気工業株式会社) 2005.04.07 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-194290 A (ＤＩＣ株式会社) 2013.09.30 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6

☑　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
１２．０５．２０１７	２３．０５．２０１７

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）　４Ｚ　３３４３
牟田　博一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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 2005-330552 A (住友金属鉱山株式会社) 2005.12.02 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-114152 A (住友電気工業株式会社) 2012.06.14 特許請求の範囲、[0061]、実施例 (ファミリーなし)	1-6