

(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/157701 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062649
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 17 日(17.05.2012)
- (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 2011-111871 2011 年 5 月 18 日(18.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 戸田工業株式会社 (TODA KOGYO CORPORATION) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4 号 Hiroshima (JP). 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 八塚剛志 (YATSUKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4 号 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 伊藤千穂 (ITO, Chiho) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4 号 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 柿原康男 (KAKIHARA, Yasuo) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4 号 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 木津本博俊 (KIZUMOTO, Hirotoshi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株

式会社内 Shiga (JP). 小木浩二 (SHOKI, Koji) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社内 Shiga (JP).

- (74) 代理人: 岡田数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目 1 〇 番 1 号 九段勤業ビル 6 階 岡田国際特許事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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), ユーロシア (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, 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: METHOD FOR MANUFACTURING CONDUCTIVE COATING FILM AND CONDUCTIVE COATING FILM

(54) 発明の名称: 導電性塗膜の製造方法及び導電性塗膜

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a conductive coating film which is formed on a polyimide based insulating substrate using metal powder paste and which has good conductivity and adhesiveness with the insulating substrate. After a resin curing layer having 20 or less % by weight of soluble fraction content and thickness of 5 μm or less is provided on the polyimide based insulating substrate and a metal powder-containing coating film is formed thereon using the metal powder paste, heat treatment with superheated steam takes place. Thereby, a conductive coating film having good conductivity and good adhesiveness with the insulating substrate can be obtained.

(57) 要約: 本発明の目的は、金属粉ペーストを用いてポリイミド系絶縁基板上に形成した導電性及び絶縁基板との接着性が良好な導電性塗膜を提供する。ポリイミド系絶縁基板上に溶剤可溶分が 20 重量%以下かつ厚みが 5 μm 以下である樹脂硬化層を設け、その上に金属粉ペーストを用いて金属粉末含有塗膜を形成した後、過熱水蒸気による加熱処理を施すことにより導電性が良好であり、しかも絶縁基板との接着性が良好な導電性塗膜が得られる。



WO 2012/157701 A1

明 細 書

発明の名称：導電性塗膜の製造方法及び導電性塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド系絶縁基板との接着性や導電性に優れた、導電性塗膜の製造方法及びこの製造方法による導電性塗膜に関するものである。

背景技術

[0002] 導電回路は近年、急速に高密度化が進んでいる。従来、導電回路の形成に用いられてきた、絶縁基板に張り合わせた銅箔をエッチングしてパターンニングするサブトラクティブ法は、工程が長く複雑で、多量の廃棄物を生じる。そこで、サブトラクティブ法に代わって、導電回路の形成に導電粒子を含む導電性ペーストを用いる印刷法や塗布法が注目されている。例えば、回路印刷で汎用的に用いられるスクリーン印刷では、使用する導電粒子としては粒径が数 μm 以上のフレーク状金属粉等が用いられ、回路の厚みを10 μm 以上にして導電性を確保している。そして、より高密度な回路の形成を可能にするため、より微細な金属微粒子の開発がなされている。

[0003] 導電粒子には種々の金属を用いることができるが、導電性や経時安定性から銀が汎用的に用いられている。また、銀は高価であるだけでなく、資源量が少ないことや、高温高湿度下での回路間に発生するイオンマイグレーションの問題がある。銀に代わって導電粒子に用いられる金属としては銅が挙げられる。しかし、銅粉末は表面に酸化層を形成し易く、酸化層のため、導電性が悪くなるという欠点がある。また、酸化層の悪影響は粒子が小さくなるほど、顕著になる。そこで、銅粉末の酸化層を還元するために、水素等の還元性雰囲気下での300℃を超える温度での還元処理や、より高温での焼結処理が必要となる。焼結処理により、導電性はバルク銅に近くなるが、使用できる絶縁基板がセラミックスやガラス等の耐熱性の高い材料に限定される。

[0004] 高分子化合物を有機バインダーとする導電ペーストはポリマータイプ導電

ペーストとして知られている。ポリマータイプ導電ペーストは有機バインダーによって、導電粒子の固着と基板との接着性を確保できるが、有機バインダーが導電粒子間の接触を阻害するため、導電性を悪化させる。有機バインダーに対して導電粒子の割合を増やしていくと、一般的に基板との接着性は低下し、導電性は向上するが、さらに導電粒子の割合を増やすと、導電性は最大値に達した後、塗膜中の空隙が増えることにより低下する。

[0005] 高分子化合物を有機バインダーとする導電ペーストは、粒子間の接触により導電性が得られるが、銀粉末を用いたポリマータイプ導電ペーストでも導電性はバルク銀の $1/10 \sim 1/1000$ 程度に低下する。銅粉末を用いたポリマータイプ導電ペーストでは銀ペーストより更に導電性が悪化することが一般的である。

[0006] さらに、銅は高温では表面の酸化が速やかに進行する。酸化は体積変化を伴うため応力の発生が起こり、基板との接着性も悪化することも一般的である。高温下での接着性の低下は銅粒子の焼結が進むほど顕著になる。また、銅めっき層等の銅箔と基板との界面に生じる内部応力は、銅粉末含有層と基板との界面の場合より大きくなる。そのため、銅めっき層を基板に設けた場合は、高温下での接着性の低下は、銅粉末含有層より著しい。

[0007] 従来技術においても、ポリマータイプ導電ペーストから得られた塗膜の導電性を向上させるための提案がなされている。例えば特許文献1では粒径 100 nm 以下の金属微粒子を用いることにより、バルク金属の融点よりもはるかに低い温度で焼結でき、導電性の優れた金属薄膜が得られることが開示されている。また、特許文献2には金属粉ペーストを用いて形成した塗膜を過熱水蒸気処理することが開示されている。特許文献3には過熱水蒸気処理後にめっきを施すことにより金属薄膜が得られることが開示されている。

[0008] しかしながら、銅粉末あるいは銀粉末等の金属粉末を含有する導電ペーストから得られた塗膜の導電性はまだ不十分であり、さらなる向上が望まれている。さらに、過熱水蒸気処理では処理温度が高くなるほど、導電性の発現が良好となるが、絶縁基板との接着性が低下するという傾向がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平03-034211号公報

特許文献2：国際公開2010/095672号

特許文献3：特開2011-60653号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の課題は、金属粉末を含有するペーストを用いてポリイミド系絶縁基板上に導電性良好であり、過熱水蒸気処理を施しても絶縁基板との接着性を保持する導電性塗膜の製造方法を提供することである。本発明の好ましい実施態様においては、金属粉末と多量の樹脂バインダーを含有する金属粉ペーストから形成された塗膜についても導電性に優れる導電性塗膜を得ることができる。

[0011] また、本発明はめっきによって形成される導電性塗膜の絶縁基板との高温保持状態での接着力を向上させるめっき層含有導電性塗膜の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記のとおりのものである。

[0013] (1) ポリイミド系絶縁基板上に溶剤可溶分が20重量%以下かつ厚みが5 μ m以下である樹脂硬化層を設け、その上に金属粉ペーストを用いて金属粉末含有塗膜を形成した後、過熱水蒸気による加熱処理を施すことを特徴とする導電性塗膜の製造方法。

[0014] (2) 金属粉ペーストが金属粉末と有機バインダーとを溶剤中に分散させたものである(1)に記載の導電性塗膜の製造方法。

[0015] (3) 金属粉ペーストがフェノール樹脂、アミノ樹脂、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、酸無水物の少なくとも1種類以

上を含有する（１）又は（２）に記載の導電性塗膜の製造方法。

[0016] （４）金属粉ペーストが分子量が５００未満のエポキシ化合物、オキセタン化合物、酸無水物の少なくとも１種類以上を含有する（１）～（３）の何れかに記載の導電性塗膜の製造方法。

[0017] （５）金属粉末が、銅、ニッケル、コバルト、銀、白金、金、モリブデン、チタンから選択される（１）～（４）の何れかに記載の導電性塗膜の製造方法。

[0018] （６）樹脂硬化層が、樹脂と硬化剤の反応物、反応性官能基を樹脂中に含有する樹脂の自己硬化物および光架橋物等のいずれかから成り、樹脂が、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド及びアクリルから選択させる請求項（１）～（５）の何れかに記載の導電性塗膜の製造方法。

[0019] （７）過熱水蒸気の温度が１５０～４５０℃である請求項（１）～（６）の何れかに記載の導電性塗膜の製造方法。

[0020] （８）（１）～（７）の何れかに記載の製造方法によって製造される導電性塗膜。

[0021] （９）（１）～（７）の何れかに記載の製造方法によって製造される導電性塗膜上にめっき層を形成するめっき層含有導電性塗膜の製造方法。

[0022] （１０）（９）に記載の製造方法によって製造されるめっき層含有導電性塗膜。

発明の効果

[0023] 本発明の導電性塗膜の製造方法は、ポリイミド系絶縁基板上に樹脂硬化層を設け、その上に金属粉ペーストを用いて金属粉末含有塗膜を形成した後、過熱水蒸気による加熱処理を施す工程を含む。過熱水蒸気処理を施すことにより、金属粒子間に存在する有機バインダー成分を効率的に除去するだけでなく、金属粒子表面の酸化物を還元できる。そして、特定の樹脂硬化層を設けることにより、過熱水蒸気処理による接着性の低下を減少できる。その結果、基板との接着性及び導電性の優れた導電性塗膜が得られる。

[0024] さらに、導電性塗膜を高温で長期に保存した際、金属粒子の酸化や結晶状態の変化等による、導電性塗膜の界面で発生する応力に起因する接着力の低下も防止できる。また、過熱水蒸気処理による導電性塗膜に、めっきにより金属めっき層を設けた場合にも、高温保持での接着力の低下を防止できる。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 本発明で用いる金属ペーストは、金属粉末と有機バインダーを主成分として溶剤中に分散させたものである。金属粉末は加熱処理により粒子間が融着するものでも融着しないものでもよい。金属の種類としては銅、ニッケル、コバルト、銀、白金、金、モリブデン、チタン等が挙げられ、特に銅および銀が好ましい。

[0026] 銅粉末は、銅を主成分とする金属粒子、又は銅の割合が80重量%以上の銅合金であり、該銅粉末の表面が銀で被覆された金属粉であってもよい。該銅粉末への銀の被覆は完全に被覆しても、一部の銅を露出させて被覆したものでよい。また、銅粉末はその粒子表面に導電性を損なわない程度の酸化被膜を有していてもよい。銅粉末の形状は、略球状、樹枝状、フレーク状等のいずれでも使用できる。銅粉末又は銅合金粉末としては、湿式銅粉、電解銅粉、アトマイズ銅粉、気相還元銅粉等を用いることができる。

[0027] 銀粉末は銀を主成分とする金属粒子が好ましい。銀粉末の形状としては、球状、フレーク状、樹枝状などがある。

[0028] 本発明で用いる金属粉末は平均粒径が0.01~20 μ mであることが好ましい。金属粉末の平均粒径が20 μ mより大きいと、絶縁性基板に微細な配線パターンを形成することが困難になる。また、平均粒径が0.01 μ mより小さい場合には加熱処理時の微粒子間融着による歪の発生により、絶縁基板との接着性が低下する。金属粉末の平均粒径は0.02 μ m~15 μ mの範囲がより好ましく、更により好ましくは0.04~4 μ m、更により好ましくは0.05~2 μ mである。平均粒径の測定は、透過電子顕微鏡、電界放射型透過電子顕微鏡、電界放射型走査電子顕微鏡のいずれかにより粒子100個の粒子径を測定して平均値をもとめる方法による。本発明で用いる

金属粉末は平均粒径が0.01～20 μ mであれば、異なる粒径のものを混合して使用してもかまわない。

[0029] 本発明で用いる金属粉ペーストに使用される溶剤は、有機バインダーを溶解するものから選ばれる。有機化合物であっても水であってもよい。溶媒は、金属粉ペースト中で金属粉末を分散させる役割に加えて、分散体の粘度を調整する役割がある。有機溶媒の例として、アルコール、エーテル、ケトン、エステル、芳香族炭化水素、アミド等が挙げられる。

[0030] 本発明で用いる金属粉ペーストに使用される有機バインダーとしては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミドあるいはアクリル等の樹脂が挙げられる。樹脂中にエステル結合、ウレタン結合、アミド結合、エーテル結合、イミド結合等を有するものが、金属粉末の安定性から、好ましい。

[0031] 本発明で用いる金属粉ペーストは通常、金属粉末、溶剤、有機バインダーから成る。各成分の割合は金属粉末を100重量部に対し、溶剤10～400重量部、有機バインダー3～30重量部の範囲が好ましい。金属粉ペースト中のバインダー樹脂量が金属粉末を100重量部に対し3重量部未満の場合、絶縁基板との接着性の低下が顕著になり、好ましくない。一方、30重量部を超えると金属粉末間の接触機会の減少により、導電性を確保できない。

[0032] 本発明で用いる金属粉ペーストには、必要に応じ、硬化剤や添加剤を配合しても良い。本発明に使用できる硬化剤や添加剤としてはフェノール樹脂、アミノ樹脂、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、酸無水物等が挙げられる。硬化剤や添加剤の使用量は有機バインダーの1～50重量%の範囲が好ましい。

[0033] 硬化剤や添加剤としては、ポリイミド系絶縁基板上に設けた樹脂硬化層中の官能基と反応性を有するものが望ましい。また、理由は不明確だが、硬化剤や添加剤の分子量が500以下の場合、過熱水蒸気処理の効果に悪影響を与えることが少ない。金属粉ペーストに配合する化合物としては、特に、分

子量が500未満の、エポキシ化合物やオキセタン化合物、酸無水物のうち少なくとも一種以上が望ましい。これらの化合物の配合により、高温下での銅膜と基材との接着力の低下を防止できる。具体的に望ましい化合物としては、エポキシ化合物としては、三菱化学社製、「827」、「828」等のビスフェノールAタイプ液状樹脂、三菱化学社製、「807」、「808」等のビスフェノールFタイプ液状樹脂、三菱化学社製、「604」、「630」等のアミン含有エポキシ化合物、ダイセル化学社製、「CEL2021P」、「CEL2000」等の脂環エポキシ化合物が挙げられる。オキセタン化合物としては、東亜合成社製「OXT-101」、「OXT-212」、「OXT-121」、「OXT-221」等が挙げられる。酸無水物としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0034] 本発明で用いる金属粉ペーストは、スルホン酸塩基やカルボン酸塩基等の金属への吸着能力のある官能基を含有するポリマーを有機バインダーとして含んでもよい。さらに分散剤を配合してもかまわない。分散剤としてはステアリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸等の高級脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩、燐酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。分散剤の使用量は有機バインダーの0.1～10重量%の範囲が好ましい。

[0035] 次に、金属粉ペーストの製造方法について述べる。

[0036] 金属粉ペーストを得る方法としては、金属粉末を液体に分散する一般的な方法を用いることができる。例えば、金属粉末とバインダー樹脂溶液、必要により追加の溶媒からなる混合物を混合した後、超音波法、ミキサー法、3本ロール法、ボールミル法等で分散を施せばよい。これらの分散手段のうち、複数を組み合わせて分散を行うことも可能である。これらの分散処理は室温で行ってもよく、分散体の粘度を下げるために、加熱して行ってもよい。

[0037] 本発明で絶縁基板として用いるポリイミド系樹脂はポリイミド前駆体樹脂、溶剤可溶ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂が挙げられる。ポリイミ

ド系樹脂は、通常の重合法により得ることができる。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを溶液中、低温で反応させポリイミド前駆体溶液を得る方法、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを高温の溶液中で反応させ溶剤可溶性のポリイミド溶液を得る方法、原料としてイソシアネートを用いる方法、原料として酸クロリドを用いる方法などがある。

[0038] 絶縁基板としてのシートやフィルムは、ポリイミド前駆体樹脂の場合には前駆体樹脂溶液を湿式製膜後、より高温でのイミド化反応を行う一般的な方法で得られる。溶剤可溶ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂では溶液中で既にイミド化しているため、湿式製膜でシート化あるいはフィルム化ができる。

[0039] 絶縁基板はコロナ放電処理、プラズマ処理、アルカリ処理等の表面処理を行ったものでもよい。

[0040] ポリイミド前駆体樹脂や溶剤可溶ポリイミド樹脂に用いる原料としては、以下に示すような物がある。

[0041] 酸成分としてはピロメリット酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ジフェニルスルフォン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、水素添加ピロメリット酸、水素添加ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸等の一無水物、二無水物、エステル化物などを単独、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

[0042] また、アミン成分としてはp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフォン、3, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノ

ベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 6-トリレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロイソプロピリデン、p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、1, 4-ナフタレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、2, 7-ナフタレンジアミン、o-トリジン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、シクロヘキシル-1, 4-ジアミン、イソフォロンジアミン、水素添加4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、あるいはこれらに対応するジイソシアネート化合物等の単独あるいは2種以上の混合物を用いることができる。

[0043] また、これら酸成分、アミン成分の組み合わせで別途重合した樹脂を混合して使用することもできる。

[0044] ポリアミドイミド樹脂に用いる原料としては、酸成分としてトリメリット

酸無水物、ジフェニルエーテル-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ジフェニルスルホン-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ベンゾフェノン-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ナフタレン-1, 2, 4'-トリカルボン酸無水物、水素添加トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物類が単独あるいは混合物として挙げられる。また、トリカルボン酸無水物の他に、ポリイミド樹脂であげたテトラカルボン酸、それらの無水物やジカルボン酸等を併用して用いることもできる。

[0045] アミン成分としてはポリイミド樹脂であげたジアミン、あるいはジイソシアネートの単独あるいは混合物が挙げられる。

[0046] また、これら酸成分、アミン成分の組み合わせで別途重合した樹脂を混合して使用することもできる。

[0047] 本発明の導電性塗膜は、ポリイミド系絶縁基板上に樹脂硬化層を設けることにより、導電性だけでなく過熱水蒸気処理後の接着性も優れる。本発明において導電性が優れているとは、比抵抗で $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下を言う。また、接着性が優れているとは、導電性塗膜にセロハンテープを張り合わせて、急速に剥離するテストにおいて、絶縁基板と導電性塗膜間に剥離を生じないか、あるいは剥離が認められても、剥離はセロハンテープ張り合わせ部の10%以下の場合を言う。

[0048] ポリイミド系絶縁基板上に設けられる樹脂硬化層としては、樹脂と硬化剤の反応物、反応性官能基を樹脂中に含有する樹脂の自己硬化物、光架橋物等が挙げられる。

[0049] 用いられる樹脂としてはポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミドあるいはアクリル等が挙げられる。樹脂中にエステル結合、イミド結合、アミド結合等を有するものが、樹脂硬化層の耐熱性、絶縁基板との接着性から望ましい。

[0050] 具体的な樹脂硬化層が得られる例としては次のものが挙げられる。高酸価ポリエステルとエポキシ化合物、ビスフェノールAやレゾルシノール骨格を有するポリエステルと熱硬化フェノール樹脂（レゾール樹脂）、高水酸基含有

ポリウレタンとポリイソシアネート化合物、ポリエステルとエポキシ化合物およびテトラカルボン酸二無水物の組み合わせ等が挙げられる。また、反応性官能基を樹脂中に含有する樹脂の自己硬化物も樹脂硬化層を形成することができる。たとえば、オキセタン基とカルボキシル基を有するオキセタン含有樹脂、樹脂中にアルコキシシラン基を含有する樹脂、オキサゾリン含有樹脂等が挙げられる。また、ポリイミド前駆体のポリアミック酸に（メタ）アクリロイル基をエステル結合を介して導入した感光性ポリイミドや（メタ）アクリロイル基を持つアミン化合物をポリアミック酸に添加し、アミノ基とカルボキシル基をイオン結合させた感光性ポリイミド等の可視光やUV光で硬化する化合物からも容易に樹脂硬化層が得られる。

[0051] 本発明で形成される樹脂硬化層は前記樹脂の有機溶剤溶液あるいは水分散体をポリイミド系絶縁基板に塗布し、乾燥、必要により熱処理あるいは光照射で形成できる。

[0052] 樹脂硬化層の溶剤可溶分は20重量%以下、特に15重量%以下が望ましい。溶剤可溶分が20重量%を超えると、過熱水蒸気処理による接着性の低下が著しい。また、溶剤可溶分が20重量%を超える塗膜上に金属粉ペーストを塗布すると、金属粉ペーストの溶剤により樹脂硬化層が侵され、接着性や導電性が悪化することがある。樹脂硬化層の溶剤可溶分の下限值は好ましくは0.1重量%である。

[0053] 本発明で形成される樹脂硬化層は厚みが5 μm 以下、特に2 μm 以下が望ましい。5 μm を超えると、樹脂硬化層に発生する硬化歪等により、接着性が低下し、過熱水蒸気処理による接着性の低下が著しい。なお、厚みの下限値は、過熱水蒸気処理を施したときの接着性の向上効果を得る観点から、通常0.01 μm である。

[0054] 絶縁基板上に樹脂硬化層を設け、その上に金属粉ペーストを用いて導電性塗膜を形成する方法を説明する。なお、導電性塗膜は絶縁基板上に全面に設けられたものでも、導電回路等のパターン物でもかまわない。また、導電性塗膜は絶縁基板の片面に設けても、両面に設けてもかまわない。

- [0055] 絶縁基板上に形成した樹脂硬化層上に、液状の金属粉ペーストを用いて金属粉末含有塗膜を形成するには、金属粉ペーストをフィルムやシートに塗布あるいは印刷する場合に用いられる一般的な方法を用いることができる。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、ロールコート法、ダイコート法、インクジェット法、凸版印刷法、凹版印刷法等が挙げられる。印刷あるいは塗布により形成された塗膜から加熱あるいは減圧等により溶剤を蒸発させることにより、金属粉末含有塗膜を形成することができる。一般的に、金属粉末が銅粉末の場合、この段階での金属粉末含有塗膜は $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗で、導電回路として必要な導電性は得られていない。
- [0056] 絶縁基板として用いるポリイミド系樹脂のポリイミド前駆体溶液の一次乾燥品やポリイミド溶液やポリアミドイミド溶液の一次乾燥品に樹脂硬化層を形成した後、乾燥を完結させてもよいし、または、さらに金属粉ペーストを塗布した後に乾燥を完結してもよい。ポリイミド系前駆体溶液やポリイミド系溶液の一次乾燥品に 10～30 重量%の溶剤を残留させた状態のままで、引き続いてその上に、樹脂硬化層と金属粉ペーストを塗布し乾燥を完結することにより、ポリイミド系樹脂層と樹脂硬化層および樹脂硬化層と金属粉末含有塗膜との接着が強固になる。
- [0057] ポリイミド系前駆体溶液やポリイミド系溶液の溶剤は一般的にアミド系溶剤が使われる。アミド系溶剤は乾燥性が悪いため乾燥温度を 150°C 以上に上げることが必要になる。その際、金属粉末が銅粉末の場合には、酸化が起るため、窒素等の不活性ガスあるいは過熱水蒸気のような無酸素状態での加熱が望ましい。
- [0058] 本発明の製造方法では熱処理する熱源として、空気よりも熱容量、比熱が大きい過熱水蒸気を用いる。過熱水蒸気とは飽和水蒸気を更に加熱して温度を上げた水蒸気である。
- [0059] 過熱水蒸気処理は金属含有塗膜を加熱あるいは真空下で脱溶剤した後に行うことが好ましい。この一次乾燥なしに直接、過熱水蒸気処理を行うと、塗

膜中の溶剤の突沸が起こることがある。

[0060] 一次乾燥後、過熱水蒸気による乾燥・熱処理を行う。過熱水蒸気による処理は熱風乾燥や赤外線や遠赤外線乾燥と併用してもかまわない。用いる過熱水蒸気の温度は150～450℃、好ましくは200～380℃の範囲にする。150℃未満では十分な効果が得られない恐れがある。450℃を超える場合では樹脂の劣化の恐れもある。過熱水蒸気の温度は、導電性の目標範囲や金属粒子や有機バインダー樹脂により最適範囲は異なる。

[0061] 過熱水蒸気はほぼ完全な無酸素状態ではあるが、乾燥熱処理時には150℃以上の高温になるため、空気の混入が起こる場合には、必要により酸素濃度を下げることが必要となる。特に金属粉末が銅の場合には、高温では酸素により容易に酸化が起こり、導電性が悪化する。銅粉末を使用する場合は酸素濃度を1%以下、好ましくは0.1%以下に下げることが望ましい。

実施例

[0062] 本発明をさらに詳細に説明するために以下に実施例を挙げるが、本発明は実施例になんら限定されるものではない。なお、実施例に記載された測定値は以下の方法によって測定したものである。

[0063] 比抵抗：三菱化学社製低抵抗率計ロレスターGPとASPプローブを用いて測定した。電気抵抗値は比抵抗で記載した。

[0064] 溶剤可溶分：樹脂硬化層の溶剤可溶分である。得られた樹脂硬化層付きポリイミド系フィルムから一定面積を切り出し、樹脂硬化層に用いる樹脂の溶解に使用したものと同一溶剤中に25℃で1時間浸漬後、乾燥し、溶剤可溶分を下式により求めた。

$$\text{溶剤可溶分} = (W1 - W2) / (W1 - W0) \times 100 (\%)$$

W0：樹脂硬化層付きポリイミドフィルムから樹脂硬化層を完全にこすり取ったポリイミドフィルムの重量

W1：溶剤浸漬前の樹脂硬化層付きポリイミドフィルム

W2：溶剤浸漬後の樹脂硬化層付きポリイミドフィルム

[0065] 接着性：金属粉末含有塗膜にセロハンテープを張り合わせて、急速に剥離

した。評価は以下の基準に基づいた。

○――絶縁基板と導電性塗膜間に剥離を生じない。

△――剥離が認められるが、剥離はセロハンテープ張り合わせ部の10%未満。

×――剥離が認められ、剥離はセロハンテープ張り合わせ部の10%以上。

[0066] 剥離強度：金属粉末含有塗膜を過熱水蒸気処理した後にめっきを施した場合に、めっき層を基板から剥離する方法により、接着力を測定した。剥離は試験片のめっき層の一端をはがし、めっき層が180度折れ曲がる方向に引っ張り速度100mm/分で引き剥がして行った。

[0067] <用いた銅粉末>

銅粉末1：水中にて、硫酸銅（II）水溶液を水酸化ナトリウムによりpH12.5に調整し無水ブドウ糖で亜酸化銅に還元後、さらに水和ヒドラジンにより銅粉末まで還元した。透過型電子顕微鏡により観察したところ、平均粒径0.07μmの球状の粒子である。

銅粉末2：酒石酸を含有する水に亜酸化銅を懸濁させ、水和ヒドラジンにより銅粉末まで還元した。透過型電子顕微鏡により観察したところ、平均粒径1.5μmの球状の粒子である。

[0068] <用いた銀粉末>

銀粉末1：硝酸銀水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、酸化銀スラリーを得た後、ミリスチン酸ナトリウムを有機保護剤として加えた後、ホルマリンにより銀粉末まで還元した。透過型電子顕微鏡により観察したところ、平均粒径0.12μmの球状の粒子である。

銀粒子2：三井金属鉱業社製 湿式銀粉末「SPN10J」平均粒径2μmの球状粒子。

[0069] <樹脂硬化層付きポリイミドフィルム>

AC-1、2：使用したポリエステル（Pes-1）は次のようにして重合した。ポリエステル重合用のオートクレーブに、エチレングリコール49

、 6 部、ネオペンチルグリコール 125 部、ジメチルテレフタレート 97 部、ジメチルイソフタレート 97 部、テトラブトキシチタン 0.068 部を仕込み 150℃～230℃で 60 分間エステル交換反応させた。更に 30 分間かけて 260℃まで昇温をしながら、系内を徐々に減圧し脱グリコールを開始した。最終的に 260℃、0.1 mmHg まで到達した後、30 分間高温高真空を維持した。引き続き窒素を導入し常圧に戻し、230℃で系内に無水トリメリット酸 9.6 部を投入し酸末端ポリエステル (Pes-1) を得た。組成を NMR、官能基の価数を酸塩基滴定、分子量を GPC 分析によって分析した結果を表 1 に示す。

[0070] Pes-1 のメチルエチルケトン／トルエン (1／1 重量比) 溶液に三菱化学社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂「152」、トリフェニルフォスフィン (TPP) を表 2 に記載の配合比で加えた。この組成物をカネカ社製ポリイミドフィルム「アピカル NP1 厚み 25 μm」に乾燥後の厚みで 0.5 μm になるように塗布し、180℃で 5 分間乾燥・熱処理をした。得られた樹脂硬化層付きポリイミドフィルムから一定面積を切り出し、25℃のメチルエチルケトン／トルエン (1／1 重量比) に 1 時間浸漬後、乾燥し、溶剤可溶分を求めた。評価結果を表 2 に示す。

[0071] AC-3、4：使用したポリエステル (Pes-2) は次のようにして重合した。脂肪族ポリエステルジオール (クラレ社製クラポール「P-2010」(ポリ(3-メチルー1,5-ペンタンアジペート)分子量 2000)) とベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) 及び反応触媒としてトリエチルアミンを、溶剤としてメチルエチルケトン／トルエン (1／1 重量比) を用いて 60℃で反応させ、表 1 に記載のポリエステル (Pes-2) を得た。AC-1 と同様に三菱化学社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂「152」、トリフェニルフォスフィン (TPP) を加え、ポリイミドフィルムに乾燥後の厚みで 1 μm になるように塗布し、180℃で 5 分間乾燥・熱処理をした。評価結果を表 2 に示す。

[0072] AC-5、6：Pes-1 と同様の高温高真空下での溶融重合により表 1

に示すポリエステル（P e s - 3）を得た。P e s - 3のメチルエチルケトン／トルエン（1／1重量比）溶液と熱硬化性フェノール樹脂（群栄化学社製レヂトップPL-2407、反応触媒としてp-トルエンスルホン酸（p-T S））からなる組成物をポリイミドフィルムに塗布し、200℃で2分間乾燥・熱処理した。P e s - 3はポリエステルのジオール成分としてビスフェノールAの各水酸基にエチレンオキサイドが1分子付加したジオール（B A - 2 E O）を含有する。評価結果を表2に示す。

[0073] A C - 7 : P e s - 1と同様の高温高真空下での溶融重合により表-1に示すポリエステル（P e s - 4）を得た。P e s - 4のメチルエチルケトン／トルエン（1／1重量比）と熱硬化性フェノール樹脂（群栄化学社製レヂトップPL-2407、反応触媒としてp-トルエンスルホン酸（p-T S））からなる組成物をポリイミドフィルムに塗布し、200℃で2分間乾燥・熱処理した。P e s - 4はポリエステルのジオール成分としてレゾルシノールの各水酸基にエチレンオキサイドが1分子付加したジオール（R S - 2 E O）を含有する。評価結果を表2に示す。

[0074] A C - 8、9 : P e s - 1と同様の高温高真空下での溶融重合により表-1に示すポリエステル（P e s - 5）を得た。P e s - 5のメチルエチルケトン／トルエン（1／1重量比）と三菱化学社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂「152」、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（B T D A）、反応触媒としてトリフェニルフォスフィン（T P P）からなる組成物をポリイミドフィルムに塗布し、220℃で5分間乾燥・熱処理した。P e s - 5は水酸基末端のポリエステルである。評価結果を表2に示す。

[0075] A C - 10、11 : 使用したポリウレタン樹脂（P u - 1）は次のようにして重合した。脂肪族ポリエステルジオール（クラレ社製クラポール「P-2010」（ポリ（3-メチルー1,5-ペンタンアジペート）分子量2000）とジフェニルメタンジイソシアネート（M D I）から得たイソシアネート末端プレポリマーをN-（β-アミノエチル）エタノールアミン（E A）を含有するメチルエチルケトン／トルエン（1／1重量比）に投入して水

酸基含有ポリウレタンウレア（P u - 1）溶液を得た。得られた溶液にポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製「コロネートHX」）を配合した後、ポリイミドフィルムに乾燥後の厚みで1 μ mになるように塗布し、150℃で10分間乾燥・熱処理をした。評価結果を表2に示す。

[0076] AC-12：使用したポリウレタン樹脂（P u - 2）は次のようにして重合した。脂肪族ポリエステルジオール（クラレ社製クラポール「P-2010」（ポリ（3-メチルー1, 5-ペンタンアジペート）分子量2000）とジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）から得たイソシアネート末端プレポリマーをN-（ β -アミノエチル）エタノールアミン（EA）を含有するメチルエチルケトン／トルエン（1／1重量比）に投入して水酸基含有ポリウレタンウレア樹脂を得た。さらに信越化学社製イソシアネート基含有シランカップリング剤「KBE-9007」を加え、ポリウレタンウレア樹脂の水酸基に反応させた。得られたエトキシシラン含有ポリウレタンウレア（P u - 2）溶液に微量の1N-塩酸を加えた後、ポリイミドフィルムに乾燥後の厚みで1 μ mになるように塗布し、180℃で10分間乾燥・熱処理をした。評価結果を表2に示す。

[0077] AC-13：使用したポリウレタン樹脂（P u - 3）は次のようにして重合した。メチルエチルケトン／トルエン（1／1重量比）中で、脂肪族ポリエステルジオール（クラレ社製クラポールP-2010（ポリ（3-メチルー1, 5-ペンタンアジペート）分子量2000）とジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、3, 3-ビス（ヒドロキシメチル）オキセタン（BHO）、ジメチロールブタン酸（DMBA）からオキセタン基とカルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂（P u - 3）溶液を得た。これをAC-11と同様にポリイミドフィルムに塗布し、乾燥・硬化させた。評価結果を表2に示す。

[0078]

[表1]

	組成	組成比	分子量 (-)	官能基	
				官能基種類	価数 (当量/トン)
Pes-1	テレフタル酸 / イソフタル酸 // エチレンジグリコール / ネオペンチルグリコール // トリメリット酸	50 / 50 // 50 / 50 // 5 (モル比)	7500	酸基	450
Pes-2	ポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジペート) / BTDA	100 / 15 (重量比)	12000	酸基	810
Pes-3	テレフタル酸 / イソフタル酸 // エチレンジグリコール / ネオペンチルグリコール / BA-2EO	50 / 50 // 20 / 20 / 80 (モル比)	16000	酸基	5
Pes-4	テレフタル酸 / イソフタル酸 // エチレンジグリコール / ネオペンチルグリコール / RS-2EO	50 / 50 // 20 / 30 / 50 (モル比)	28000	酸基	3
Pes-5	イソフタル酸 / セバシン酸 // 2-メチル-1,3-プロパンジオール	50 / 50 // 100 (モル比)	18000	酸基	3
Pu-1	ポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジペート) / MDI / EA	100 / 25 / 5.5 (重量比)	9100	水酸基	405
Pu-2	ポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジペート) / MDI / EA / 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン	100 / 25 / 5.5 / 12 (重量比)	11900	トリエトキシシラン基	330
Pu-3	ポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジペート) / BHO / DMBA / MDI	100 / 25 / 5.5 / 12 (重量比)	34900	オキシタン基	640

BTDA : ペンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物
BA-2EO : ビスフェノールAの各水酸基にエチレンオキサイドが1分子付加したジオール
RS-2EO : レゾルシノールの各水酸基にエチレンオキサイドが1分子付加したジオール
MDI : ジフェニルメタンジイソシアネート
EA : N-(β -アミノエチル)エタノールアミン
BHO : 3,3-ビス(ヒドロキシメチル)オキセタン
DMBA : ジメチロールブタン酸
ポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジペート) : クラレ社製クラポール「P-2010」
3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン : 信越化学社製イソシアネート基含有シランカップリング剤「KBE-9007」

[表2]

樹脂硬化層付きポリイミドフィルム		AC-1	AC-2	AC-3	AC-4	AC-5	AC-6	AC-7	AC-8	AC-9	AC-10	AC-11	AC-12	AC-13
樹脂	Pes-1	100	100											
	Pes-2			100	100									
	Pes-3					100	100							
	Pes-4							100						
	Pes-5								100	100				
硬化剤	PU-1										100	100		
	PU-2												100	
	PU-3													100
	エポキシ樹脂-1	10	20	20	40				20	30				
	NCO-1										10	30		
触媒	フェノール樹脂-1					25	25	25						
	BTDA								5	5				
	TPP	0.1	0.2	0.2	0.2				0.5	0.5				
	p-TS					0.3	0.3	0.3						
	DBTDL										0.01	0.01		
熱処理条件	1N-HCl												0.01	
	温度 (°C)	180	180	180	180	200	200	200	220	220	150	150	180	180
	時間 (分)	5	5	5	5	2	2	2	5	5	10	10	10	5
	厚み (μm)	0.5	0.5	1	1	1	4.5	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	溶剤可溶分(%)	12	5.1	2.5	17	2.2	2.7	1.4	13	18	3.6	12	11	4.1

エポキシ樹脂-1 : 三菱化学社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂「152」
 NCO-1 : 日本ポリウレタン社製ポリイソシアネート化合物「コロネートHX」
 フェノール樹脂-1 : 群衆化学社製レゾールタイプフェノール樹脂「レゾトップPL-2407」
 BTDA : ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物
 TPP : トリフェニルフォスフィン
 p-TS : p-トルエンスルホン酸
 DBTDL : ジラウリン酸ジブチル錫
 1N-HCl : 1規定塩酸水溶液

[0080]

＜比較樹脂硬化層付きポリイミドフィルム＞

AC-14～18 : 表3に記載したように、AC-1で用いたポリエステ

ル（Pes-1）あるいはAC-3で用いたポリエステル（Pes-2）と硬化剤としてエポキシ樹脂、反応触媒としてトリフェニルフォスフィン（TPP）を配合し、カネカ社製ポリイミドフィルム「アピカルNP1厚み25 μ m」に塗布した後、乾燥硬化させ、樹脂硬化層を形成した。評価結果を表3に示す。

[0081] [表3]

樹脂硬化層付きポリイミドフィルム			AC-14	AC-15	AC-16	AC-17	AC-18
樹脂硬化層(固形重量比)	樹脂	Pes-1	100	100	100		
		Pes-2				100	100
	硬化剤	エポキシ樹脂-1	5	5	40	50	20
	触媒	TPP	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
熱処理条件		温度 (°C)	180	180	180	180	180
		時間 (分)	5	20	5	5	5
測定結果		厚み (μ m)	0.5	0.5	0.5	1	10
		溶剤可溶分(%)	32	29	26	35	4.1

エポキシ樹脂-1：三菱化学社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂「152」 TPP：トリフェニルフォスフィン

[0082] 実施例1：

下記の配合割合の組成物をサンドミルにいれ、800rpmで、2時間分散した。メディアは半径0.2mmのジルコニアビーズを用いた。得られた銅ペーストをアプリーケーターにより、樹脂硬化層（AC-1）付きポリイミドフィルムの樹脂硬化層上に、乾燥後の厚みが2 μ mになるように塗布し、120°Cで5分熱風乾燥して銅粉末含有塗膜を得た。

分散液組成

共重合ポリエステルの溶液

2.5部

(トルエン/シクロヘキサノン=1/1(重量比)の40重量%溶

液)

銅粉末1(平均粒径0.07 μ m)

9部

 γ -ブチロラクトン(希釈溶剤)

3.5部

メチルエチルケトン(希釈溶剤)

5部

ブロックイソシアネート

0.2部

(共重合ポリエステル：東洋紡績社製「バイロン300」)

ブロックイソシアネート：日本ポリウレタン社製「コロネート 2546」)

[0083] 得られた銅粉末含有塗膜の過熱水蒸気処理を 350℃で5分間、行った。過熱水蒸気の発生装置として蒸気加熱装置（第一高周波工業社製「DHF Super-Hi10」）を用い、10kg／時間の過熱水蒸気を熱処理炉に供給して行った。得られた導電性塗膜の評価結果を表4に示す。

[0084] 実施例 2～4：

絶縁基板に AC-2 を用い、過熱水蒸気処理条件を表4に記載したものに変更した以外は実施例1と同様にして導電性塗膜を得た。得られた導電性塗膜の評価結果を表4に示す。

[0085] 実施例 5～6：

絶縁基板を表4に記載したものに変更した以外は実施例1と同様にして導電性塗膜を得た。得られた導電性塗膜の評価結果を表4に示す。

[0086] 実施例 7～9：

絶縁基板を表4に記載したものに変更し銅粉末を銅粉末-2に変更した以外は実施例1と同様にして導電性塗膜を得た。得られた導電性塗膜の評価結果を表4に示す。

[0087] 実施例 10～11：

絶縁基板を表4に記載したものに、銅粉末を銀粉末-1に変更し、さらに、過熱処理条件を表4に記載したように変更した以外は実施例1と同様にして導電性塗膜を得た。得られた導電性塗膜の評価結果を表4に示す。

[0088] 実施例 12～13：

絶縁基板を表4に記載したものに、銅粉末を銀粉末-2に変更し、さらに、過熱処理条件を表4に記載したように変更した以外は実施例1と同様にして導電性塗膜を得た。得られた導電性塗膜の評価結果を表4に示す。

[0089] 実施例 14～15：

絶縁基板を表4に記載したものに変更した以外は実施例1と同様にして導電性塗膜を得た。得られた導電性塗膜の評価結果を表4に示す。

また、実施例 14、15 で得られた導電性塗膜を 130℃の乾燥器中に 10 日間放置した。乾燥器から取り出したサンプルは、黒青色に変色し、カーリングが発生していたが、実施例 1 と同様に接着性を調べるところ、実施例 14、15 共にテープ剥離テストは初期と同様に合格した。

[0090]

[表4]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
樹脂硬化層付きポリイミドフィルム	AC-1	AC-2	AC-2	AC-2	AC-3	AC-4	AC-5	AC-6	AC-7	AC-8	AC-9	AC-10	AC-11	AC-12	AC-13
ハイダー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
金属粉末含有層	9	9	9	9	9	9	9	9	9					9	9
銅粉末-1															
銅粉末-2															
銀粉末-1										9	9				
銀粉末-2												9	9		
硬化剤添加剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
過熱水蒸気処理前 比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	74	88	79	74	10000以上	10000以上
過熱水蒸気処理 (温度($^{\circ}\text{C}$) $\times$ 時間(分))	350 $\times$ 5	280 $\times$ 5	350 $\times$ 10	400 $\times$ 5	350 $\times$ 5	350 $\times$ 5	350 $\times$ 5	350 $\times$ 5	350 $\times$ 5	250 $\times$ 30	250 $\times$ 30	250 $\times$ 30	250 $\times$ 30	350 $\times$ 5	350 $\times$ 5
評価結果	○	○	○	△	○	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○
接着性	25	35	7.8	8.1	7.4	39	12	16	8.3	7.1	17	12	35	8.9	6.6
比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)															

[0091] 実施例 1 6

下記の配合割合の組成物をサンドミルにいれ、800rpmで、2時間分散

した。メディアは半径0.2 mmのジルコニアビーズを用いた。得られた銅ペーストをアプリーケーターにより、樹脂硬化層（AC-2）付きポリイミドフィルの樹脂硬化層上に、乾燥後の厚みが2 μ mになるように塗布し、120°Cで5分熱風乾燥して銅粉末含有塗膜を得た。

分散液組成

共重合ポリエステルの溶液 2.5部
 （トルエン／シクロヘキサノン＝1／1（重量比）の40重量%溶液）

銅粉末1（平均粒径0.07 μ m） 9部
 γ -ブチロラクトン（希釈溶剤） 3.5部
 メチルエチルケトン（希釈溶剤） 5部
 オキセタン化合物 0.3部

（共重合ポリエステル：東洋紡績社製「バイロン300」

オキセタン化合物：東亜合成社製「OXT-221」

[0092] 得られた銅粉末含有塗膜の過熱水蒸気処理を320°Cで5分間、行った。過熱水蒸気の発生装置として蒸気加熱装置（第一高周波工業社製「DHF Super-Hi10」）を用い、10kg／時間の過熱水蒸気を熱処理炉に供給して行った。過熱水蒸気処理後、下記の硫酸銅めっき浴に浸漬し、2A／dm²の電流密度で電気銅めっきを行い、15 μ mの銅めっき層を銅粉末含有塗膜上に形成した。未処理として、1日後のめっき層の剥離強度を、耐熱試験として銅めっき層含有導電塗膜を150°Cで10日間放置後のめっき層の剥離強度を測定した。結果を表5に示す。

硫酸銅めっき浴

硫酸銅5水和物 70部
 硫酸 200部
 食塩 0.1部
 水 800部
 光沢剤 5部

(光沢剤：奥野製薬社製トップルチナ)

[0093] 実施例 17～18

銅ペースト中の添加化合物として表5に記載したものに変更した以外は実施例16と同様にして銅めっき層付き導電性塗膜を得た。実施例16と同様に評価した。評価結果を表5に示す。

[0094] [表5]

				実施例16	実施例17	実施例18
樹脂硬化層付きポリイミドフィルム				AC-3	AC-3	AC-3
金属粉末含有層	バインダー	共重合ポリエステル		1	1	1
	金属粉末	銅粉末-1		9	9	9
	硬化剤 添加剤	オキタセン		0.3		
		エポキシ樹脂-2			0.3	
		エポキシ樹脂-3				0.3
		酸無水物				0.2
過熱水蒸気処理前 比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)				10000以上	10000以上	10000以上
過熱水蒸気処理 (温度(°C)×時間(分))				320×5	320×5	320×5
評価結果	導電性塗膜	接着性		○	○	○
		比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)		6.1	7.1	5.8
		銅めつき厚み (μm)		15	15	15
	めつき層含有 導電性塗膜	剥離強度 (N/cm)	未処理	5.7	6.8	7.1
			150°C10日後	6.4	6.7	7.9

オキセタン：東亜合成社製「OXT-221」

エポキシ-2：三菱化学社製ビスフェノールAタイプ液状エポキシ「828」

エポキシ-3：ダイセル社製脂環エポキシ「CEL2021P」

酸無水物：新日本理化社製「HM-700G」

[0095] 比較例 1：

下記の配合割合の組成物をサンドミルにいれ、800rpmで、2時間分散した。メディアは半径0.2mmのジルコニアビーズを用いた。得られた銅ペーストをアプリケーションにより、カネカ社製ポリイミドフィルム「アピカルNP1 厚み25 μm 」に乾燥後の厚みが2 μm になるように塗布し、12

0℃で5分熱風乾燥して銅粉末含有塗膜を得た。

分散液組成

共重合ポリエステルの溶液 2.5部
 (トルエン/シクロヘキサノン=1/1 (重量比) の40重量%溶液)

銅粉末1 (平均粒径0.07 μm) 9部

γ-ブチロラクトン (希釈溶剤) 3.5部

メチルエチルケトン (希釈溶剤) 5部

ブロックイソシアネート 0.2部

(共重合ポリエステル: 東洋紡績社製「バイロン300」

ブロックイソシアネート: 日本ポリウレタン社製「コロネート2546」)

[0096] 得られた銅粉末含有塗膜の過熱水蒸気処理を350℃で5分間、行った。過熱水蒸気の発生装置として蒸気加熱装置 (第一高周波工業社製「DHF Super-Hi10」) を用い、10kg/時間の過熱水蒸気を熱処理炉に供給して行った。得られた導電性塗膜の評価結果を表6に示す。

また、実施例14、15と同様に、導電性塗膜を130℃で10日間、乾燥器中に放置した。乾燥器から取り出したサンプルは、黒青色に変色し、カールが発生しており、実施例1と同様に接着性を調べたところ、テープ剥離は全面に起こり、不良であった。

[0097] 比較例2～4:

比較例1と同様に、但し比較例1での過熱水蒸気処理条件を変更して導電性塗膜を得た。評価結果を表6に示す。

[0098] 比較例5～7:

比較例1と同様に、但し、銅粉末-1を表6に記載の金属粉末に変更して導電性塗膜を得た。評価結果を表6に示す。

[0099] 比較例8～12:

実施例1と同様に、ただし、樹脂硬化層付きポリイミドフィルムを表6に

記載のものに変更した。得られた導電性塗膜の評価結果を表6に示す。

[0100] [表6]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
樹脂硬化層付きポリイミドフィルム	-	-	-	-	-	-	-	AC-14	AC-15	AC-16	AC-17	AC-18
バインダー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
金属粉末含有層	9	9	9	9				9	9	9	9	9
銅粉末-1					9							
銅粉末-2												
銀粉末-1						9						
銀粉末-2							9					
硬化剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ブロッケイジアネート												
過熱水蒸気処理前 比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	62	82	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上
過熱水蒸気処理 (温度(°C)×時間(分))	350×5	280×5	350×10	400×5	350×5	250×5	250×5	350×5	350×5	350×5	350×5	350×5
評価結果	×	×	×	×	×	×	△	×	△	×	×	×
比抵抗($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	19	33	8.1	7.9	14	6.8	14	65	51	48	86	8.3

[0101] 比較例 1 3

下記の配合割合の組成物をサンドミルにいれ、800 rpmで、2時間分散した。メディアは半径0.2 mmのジルコニアビーズを用いた。得られた銅ペーストをアプリーケーターにより、カネカ社製ポリイミドフィルム「アピカルNP1 厚み25 μm 」に乾燥後の厚みが2 μm になるように塗布し、120°Cで5分熱風乾燥して銅粉末含有塗膜を得た。

分散液組成

共重合ポリエステルの溶液 2.5部
(トルエン/シクロヘキサノン=1/1 (重量比) の40重量%溶

液)

銅粉末1 (平均粒径0.07 μm) 9部

γ -ブチロラクトン (希釈溶剤) 3.5部

メチルエチルケトン (希釈溶剤) 5部

オキセタン化合物 0.3部

(共重合ポリエステル: 東洋紡績社製「バイロン300」)

オキセタン化合物: 東亜合成社製「OXT-221」

[0102] 得られた銅粉末含有塗膜の過熱水蒸気処理を320°Cで5分間、行った。

過熱水蒸気の発生装置として蒸気加熱装置 (第一高周波工業社製「DHF Super-Hi10」) を用い、10kg/時間の過熱水蒸気を熱処理炉に供給して行った。得られた導電性塗膜を下記の硫酸銅めっき浴に浸漬し、2A/dm²の電流密度で電気銅めっきを行い、15 μm の銅めっき層を導電性塗膜上に形成した。未処理として、1日後のめっき層の剥離強度を、耐熱試験として銅めっき層含有導電性塗膜を150°Cで10日間放置後のめっき層の剥離強度を測定した。導電性塗膜及びめっき層含有導電性塗膜の評価結果を表7に示す。

硫酸銅めっき浴

硫酸銅5水和物 70部

硫酸 200部

食塩	0.1部
水	800部
光沢剤	5部

(光沢剤：奥野製薬社製トップルチナM)

[0103] 比較例14～15

実施例16と同様に、ただし、樹脂硬化層付きポリイミドフィルムと配合剤を表7に記載のものに変更した。得られた導電性塗膜及びめっき層含有導電性塗膜の評価結果を表7に示す。

[0104] [表7]

				比較例13	比較例14	比較例15
樹脂硬化層付きポリイミドフィルム				—	AC-17	AC-17
金属粉末含有層	バインダー	共重合ポリエステル		1	1	1
	金属粉末	銅粉末-1		9	9	9
	硬化剤 添加剤	オキタセン		0.3	0.3	
		エポキシ樹脂-3				0.3
		酸無水物				0.2
過熱水蒸気処理前 比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)				10000以上	10000以上	10000以上
過熱水蒸気処理 (温度($^{\circ}\text{C}$) $\times$ 時間(分))				320 $\times$ 5	320 $\times$ 5	320 $\times$ 5
評価結果	導電性塗膜	接着性		×	×	×
		比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)		6.3	75	53
		銅めっき厚み (μm)		15	15	15
	めっき層含有 導電性塗膜	剥離強度 (N/cm)	未処理	0.5	1.5	1.2
			150 $^{\circ}\text{C}$ 10日後	0	0.5	0.4

オキセタン：東亜合成社製「OXT-221」

エポキシ-3：ダイセル社製脂環エポキシ「CEL2021P」

酸無水物：新日本理化社製「HM-700G」

産業上の利用可能性

[0105] 本発明で得られる導電性塗膜及びめっき層含有導電性塗膜は、樹脂硬化層を介してポリイミド系絶縁基板に積層された構造を有し、過熱水蒸気による

処理を施すことにより、導電性が優れるだけでなく、絶縁基板との接着性も向上する。これらの導電性塗膜は、金属／樹脂積層体、電磁シールド金属薄膜等の金属薄膜形成材料、金属配線材料、導電材料等に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミド系絶縁基板上に溶剤可溶分が20重量%以下かつ厚みが5 μ m以下である樹脂硬化層を設け、該樹脂硬化層上に金属粉ペーストを用いて金属粉末含有塗膜を形成した後、過熱水蒸気による加熱処理を施すことを特徴とする導電性塗膜の製造方法。
- [請求項2] 金属粉ペーストが金属粉末と有機バインダーとを溶剤中に分散させたものである請求項1に記載の導電性塗膜の製造方法。
- [請求項3] 金属粉ペーストがフェノール樹脂、アミノ樹脂、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、酸無水物の少なくとも1種類以上を含有する請求項1又は2に記載の導電性塗膜の製造方法。
- [請求項4] 金属粉ペーストが分子量が500未満のエポキシ化合物、オキセタン化合物、酸無水物の少なくとも1種類以上を含有する請求項1～3の何れかに記載の導電性塗膜の製造方法。
- [請求項5] 金属粉末が、銅、ニッケル、コバルト、銀、白金、金、モリブデン、チタンから選択される請求項1～4の何れかに記載の導電性塗膜の製造方法。
- [請求項6] 樹脂硬化層が、樹脂と硬化剤の反応物、反応性官能基を樹脂中に含有する樹脂の自己硬化物および光架橋物等のいずれかから成り、樹脂が、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド及びアクリルから選択させる請求項1～5の何れかに記載の導電性塗膜の製造方法。
- [請求項7] 過熱水蒸気の温度が150～450℃である請求項1～6の何れかに記載の導電性塗膜の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～7の何れかに記載の製造方法によって製造される導電性塗膜。
- [請求項9] 請求項1～7の何れかに記載の製造方法によって製造される導電性塗膜上にめっき層を形成するめっき層含有導電性塗膜の製造方法。
- [請求項10] 請求項9に記載の製造方法によって製造されるめっき層含有導電性

塗膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/00(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(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)

C09D201/00, B32B15/088, C09D5/24, C09D7/12, H01B5/14, H01B13/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y	JP 2006-062135 A (Asahi Kasei Corp.), 09 March 2006 (09.03.2006), paragraphs [0011] to [0045] (Family: none)	8, 10 1-10
Y	JP 2004-171658 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), paragraph [0045] (Family: none)	1-10
Y	JP 7-242833 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 19 September 1995 (19.09.1995), paragraphs [0023] to [0025] (Family: none)	1-10



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
07 August, 2012 (07.08.12)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-073812 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 19 March 1996 (19.03.1996), paragraph [0013] (Family: none)	1-10
Y	JP 2011-082145 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), paragraphs [0021] to [0041] (Family: none)	1-10
A	JP 2011-093297 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), paragraphs [0012] to [0164] (Family: none)	1-10
A	JP 2010-199285 A (Ricoh Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), paragraph [0074] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(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 (I P C))

Int.Cl. C09D201/00, B32B15/088, C09D5/24, C09D7/12, H01B5/14, H01B13/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	JP 2006-062135 A (旭化成株式会社) 2006.03.09, 段落【0011】 - 【0045】 (ファミリーなし)	8, 10 1-10
Y	JP 2004-171658 A (富士電機ホールディングス株式会社) 2004.06.17, 段落【0045】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 7-242833 A (日本パーカライジング株式会社) 1995.09.19, 段落 【0023】 - 【0025】 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

内藤 康彰

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 8 6 4

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
Y	JP 8-073812 A (東洋インキ製造株式会社) 1996.03.19, 段落【0013】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2011-082145 A (東洋紡績株式会社) 2011.04.21, 段落【0021】 - 【0041】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2011-093297 A (三ツ星ベルト株式会社) 2011.05.12, 段落【0012】 - 【0164】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-199285 A (株式会社リコー) 2010.09.09, 段落【0074】 (ファミリーなし)	1-10