

(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
2015年3月19日(19.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/037512 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 3/38 (2006.01) H05K 3/12 (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01) H05K 3/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073383
- (22) 国際出願日: 2014年9月4日(04.09.2014)
- (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 2013-187334 2013年9月10日(10.09.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村川 昭(MURAKAWA Akira); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 白髪 潤(SHIRAKAMI Jun); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 富士川 亘(FUJIKAWA Wataru); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 斉藤 公恵(SAITOU Yukie); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

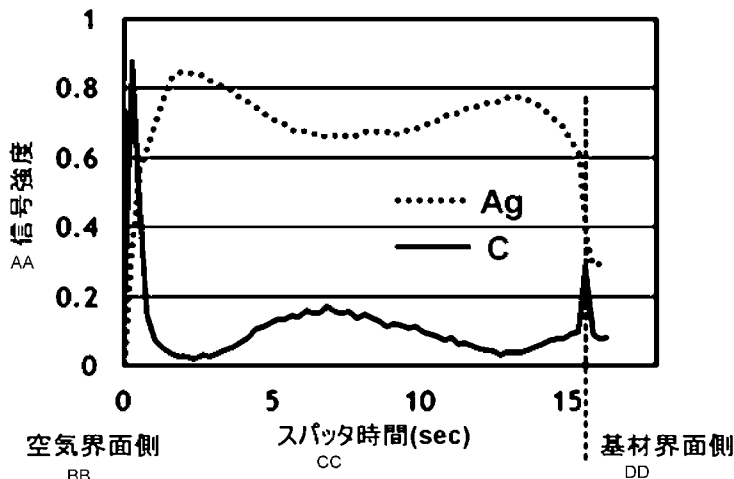
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地 ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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: ELECTROCONDUCTIVE PATTERN AND ELECTRONIC CIRCUIT

(54) 発明の名称: 導電性パターンおよび電子回路



AA Signal strength
BB Air interface side
CC Sputtering time (sec)
DD Substrate interface side

(57) Abstract: The present invention provides: an electroconductive pattern in which a fluid body (b) containing an electroconductive substance and a polymer dispersant is applied on a support body (A) and an electroconductive layer (B) is formed, wherein in the cross-section of the electroconductive layer (B), the polymer dispersant is disproportionately distributed towards the support body (A)-side (substrate interface); and an electronic circuit in which the electroconductive pattern is used. In this electroconductive pattern, the separation of the electroconductive layer containing the electroconductive substance from the support body surface over time is inhibited.

(57) 要約: 本発明は、支持体(A)の上に、導電性物質および高分子分散剤を含有する流動体(b)を塗布して導電層(B)を形成した導電性パターンであって、前記導電層(B)の断面において、前記支持体(A)側(基材界面)に、前記高分子分散剤が偏在している導電性パターンおよび該導電性パターンを用いた電子回路を提供する。本発明の導電性パターンは、導電性物質を含有する導電層が、経時的に支持体表面から剥離することを抑制したものである。

WO 2015/037512 A1

明 細 書

発明の名称：導電性パターンおよび電子回路

技術分野

[0001] 本発明は、プリント基板、電磁波シールド、集積回路、有機トランジスタ等の電子回路に供される導電性パターンに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の高性能化、小型化および薄型化にともなって、それに使用される電子回路、集積回路等の高密度化、小型化および薄型化が、強く求められている。

[0003] 上記の電子回路等に使用可能な導電性パターンとしては、例えば、導電性物質を含有する導電性インクを、各種印刷方式によって支持体表面に塗布（印刷）し、必要に応じて焼成等することによって製造したものが知られている。

[0004] しかし、前記導電性インクから形成された導電層は、各種支持体の表面との密着性が不十分であると、支持体表面から導電層が剥離し、最終的に得られる電子回路等の導電性の低下や断線を生じる問題があった。

[0005] 前記支持体としては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂からなるフィルムやシートは柔軟性があるため、折り曲げ可能なフレキシブルデバイスの生産に使用できるものとして注目されている。

[0006] しかし、前記ポリイミド等の樹脂からなる支持体は、前記導電性インクが特に密着しにくいため、前記支持体を折り曲げた際に導電性インクが剥離しやすく、その結果、最終的に得られる電子回路等の断線を生じる可能性がより高いという問題もあった。

[0007] 上記の問題を解決する方法としては、例えば、支持体の表面にラテックス層を設けたインク受容基材に、導電性インクを用いて、所定の方法によりパターンを描画することによって導電性パターンを作製する方法が知られ、前記ラテックス層としてアクリル樹脂を使用できることが知られている（例え

ば、特許文献 1 参照。) 。

[0008] しかし、前記方法で得られた導電性パターンは、前記ラテックス層と導電性インクとの密着性の点で未だ十分でない場合があるため、導電性インク中に含まれる導電性物質の剥離による導電性の低下や断線を生じる問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開 2 0 0 9 - 4 9 1 2 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明が解決しようとする課題は、導電性物質を含有する導電層が、支持体表面から剥離することを抑制できる密着性を有する導電性パターンを提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、支持体の上に導電層を有する導電性パターンにおいて、導電性物質および高分子分散剤を含有する流動体を用いて形成した導電層の断面における高分子分散剤の濃度に着目した結果、前記支持体（A）側（基材界面）に、前記高分子分散剤が偏在し、その濃度が高いものは、支持体と導電層との密着性が高くなることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] すなわち、本発明は、支持体（A）の上に、導電性物質および高分子分散剤を含有する流動体（b）を塗布して導電層（B）を形成した導電性パターンであって、前記導電層（B）の断面において、前記支持体（A）側（基材界面）に、前記高分子分散剤が偏在していることを特徴とする導電性パターンに関するものである。また、この導電性パターンを用いた電子回路に関するものである。

発明の効果

[0013] 本発明の導電性パターンは、支持体と導電層との密着性が極めて優れたものであるため、経時的に導電層の導電性が低下することなく、また、導電層を細くパターン化した場合においても断線することがない。したがって、例えば、導電性パターン、電子回路、有機太陽電池、電子端末、有機ＥＬ、有機トランジスタ、フレキシブルプリント基板、非接触ＩＣカード等のＲＦＩＤなどを構成する周辺配線の形成、プラズマディスプレイの電磁波シールドの配線、集積回路、有機トランジスタの製造等の、一般にプリントッド・エレクトロニクス分野の各種部材として好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図１は、実施例２で得られた導電性パターンの導電層（銀層）をグロー放電発光分光法（ＧＤ－ＯＥＳ）によって深さ方向で元素分析したチャート図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の導電性パターンは、支持体（Ａ）の上に、導電性物質および高分子分散剤を含有する流動体（ｂ）を塗布して導電層（Ｂ）を形成した導電性パターンであって、前記導電層（Ｂ）の断面において、前記支持体（Ａ）側（基材界面）に、前記高分子分散剤が偏在していることを特徴とするものである。

[0016] 前記支持体（Ａ）は、本発明の導電性パターンの基材となるものである。前記支持体（Ａ）の材質としては、例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン（ＡＢＳ樹脂）、アクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、セルロースナノファイバー、シリコン、セラミックス、ガラス、ガラス・エポキシ樹脂、ガラスポリイミド、紙フェノール等が挙げられる。

[0017] また、前記支持体（Ａ）としては、絶縁性を有するものが好ましいことから、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、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、ガラス、ガラス・エポキシ樹脂、ガラスポリイミド、紙フェノール、セルロースナノファイバー、アルミナ、ムライト、ステアタイト、フォルステライト、ジルコニア等が好ましい。

[0018] また、前記支持体（A）としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維等の合成繊維；綿、麻等の天然繊維などからなる基材を用いることもできる。前記繊維には、予め加工が施されていてもよい。

[0019] 前記支持体（A）としては、本発明の導電性パターンが、折り曲げ可能な柔軟性を求められる用途に用いられる場合、柔軟でフレキシブルな支持体を用いることが好ましい。具体的には、フィルムまたはシート状の支持体を用いることが好ましい。

[0020] 前記フィルムまたはシート状の支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等が挙げられる。

[0021] また、前記支持体（A）は、後述する導電層（B）またはプライマー層（C）との密着性を向上するため、必要に応じて、その表面をサンドブラスト法、溶剤処理法等による表面の凹凸化処理、電氣的処理（コロナ放電処理、大気圧プラズマ処理）、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線・電子線照射処理、酸化処理等により処理をしたものを使用することができる。

[0022] 前記支持体（A）の形状がフィルム状またはシート状の場合、フィルム状またはシート状の支持体の厚さは、通常、1～5，000 μm 程度であることが好ましく、1～300 μm 程度の厚さであることがより好ましい。また、本発明の導電性パターンをフレキシブルプリント基板等の屈曲性を求められるものに用いる場合には、前記支持体（A）として、1～200 μm 程度の厚さのフィルム状のものを用いることが好ましい。

[0023] 前記導電層（B）は、導電性物質および高分子分散剤を含有する層であり、これらを含有する流動体（b）を用いて形成する。

[0024] 前記流動体（b）は、導電性物質および高分子分散剤を含有するものであ

るが、具体的には導電性インク等が挙げられる。また、導電性物質の代わりに、後述するめっき層（D）の形成に用いるめっき核剤を含有するものであってもよい。

[0025] 前記高分子分散剤の前記流動体（b）中の含有比率は、0.01～10質量%の範囲が好ましい。また、前記導電性物質の前記流動体（b）中の含有比率は、5～90質量%の範囲が好ましく、10～60質量%の範囲がより好ましく、10～40質量%の範囲がさらに好ましい。

[0026] 前記流動体（b）に含まれる高分子分散剤としては、例えば、ポリオキシアルキレングリコール鎖を有する（メタ）アクリル酸エステルと硫黄原子を有する連鎖移動剤との共重合体、リン酸エステル残基を有する（メタ）アクリル酸エステルと硫黄原子を有する連鎖移動剤との共重合体、ポリオキシアルキレングリコール鎖を有する（メタ）アクリル酸エステルとリン酸エステル残基を有する（メタ）アクリル酸エステルと硫黄原子を有する連鎖移動剤との共重合体、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のポリアルキレンイミン、前記ポリアルキレンイミンにポリオキシアルキレンを付加した化合物等が挙げられる。これらの中でも、流動体（b）中の導電性物質の分散安定性が向上し、前記導電層（B）中で、前記支持体（A）側（基材界面）に偏在しやすいことから、ポリオキシアルキレングリコール鎖を有する（メタ）アクリル酸エステルとリン酸エステル残基を有する（メタ）アクリル酸エステルと硫黄原子を有する連鎖移動剤との共重合体、ポリアルキレンイミンにポリオキシアルキレンを付加した化合物が好ましい。なお、前記「（メタ）アクリル酸エステル」とは、「メタクリル酸エステル」及び「アクリル酸エステル」の一方または両方をいう。

[0027] 前記ポリオキシアルキレンとしては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリ（オキシエチレンーオキシプロピレン）等のランダム構造またはブロック構造が挙げられる。

[0028] 前記ポリオキシアルキレンとしては、流動体（b）中の導電性物質の分散安定性がより向上することから、オキシエチレン単位を有するものが好まし

く、前記ポリオキシアルキレン全体中に、オキシエチレン単位を10～100質量%の範囲で有するものがより好ましい。

[0029] 前記ポリオキシアルキレングリコール鎖を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、重合度2～50のポリエチレングリコール、エチレンオキシドとしての繰り返し単位数が2～50のエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体等の（メタ）アクリレート、若しくは末端が炭素原子数1～6のアルキル基によってキャップされた重合度2～50のポリエチレングリコール、エチレンオキシドとしての繰り返し単位数が2～50のエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体等の（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0030] 前記S原子含有連鎖移動剤としては、例えば、 $-SR$ （Rは、炭素原子数1～18のアルキル基、ベンゼン環上に置換基を有していても良いフェニル基、または、ヒドロキシ基、炭素原子数1～18のアルコキシ基、炭素原子数1～18のアラルキルオキシ基、ベンゼン環上に置換基を有していても良いフェニルオキシ基、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、炭素原子数1～18の1価若しくは多価のアルキルカルボニルオキシ基および炭素原子数1～18の1価若しくは多価のアルコキシカルボニル基からなる群から選ばれる1つ以上の官能基を有する炭素原子数1～8のアルキル基である。）で表される官能基を有するものが挙げられる。

[0031] 前記リン酸エステル残基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、共栄社化学株式会社製「ライトエステルP-1M」、ユニケミカル株式会社製「ホスマーM」、「ホスマーPE」等の市販モノマーが挙げられる。また、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエステルと、オキシ塩化リンやジクロロリン酸フェニルのようなリン酸エステル化試薬を反応させることにより、任意の構造の（メタ）アクリル酸エステルホスファートを容易に得ることができるので、これらを用いることも可能である。これらは単独でも2種以上を併用して用いても良い。

[0032] 前記ポリアルキレンイミンにポリオキシアルキレンが付加した化合物とし

ては、例えば、ポリエチレンイミンからなる構造と、ポリエチレンオキサイド構造等の前記ポリオキシアルキレン構造とを有するものが挙げられる。

[0033] 前記ポリエチレンイミンと前記ポリオキシアルキレンとは、直鎖状の結合したものであってもよく、前記ポリエチレンイミンからなる主鎖に対して、その側鎖に前記ポリオキシアルキレンがグラフトし結合したものであってもよい。

[0034] 前記ポリアルキレンイミンにポリオキシアルキレンが付加した化合物の具体的としては、ポリエチレンイミンとポリオキシエチレンとの共重合体、その主鎖中に存在するイミノ基の一部と、エチレンオキサイドとが付加反応して得られた化合物等が挙げられる。それらはブロック共重合体であることが好ましい。

[0035] また、前記ポリアルキレンイミンにポリオキシアルキレンが付加した化合物としては、ポリアルキレンイミンが有するアミノ基と、ポリオキシエチレングリコールが有する水酸基と、エポキシ樹脂が有するエポキシ基とを反応させることによって得られたものを使用することもできる。

[0036] 前記ポリアルキレンイミンとしては、具体的には、株式会社日本触媒製の「エポミン（登録商標）PAOシリーズ」の「PAO2006W」、「PAO306」、「PAO318」、「PAO718」等が挙げられる。

[0037] 前記ポリアルキレンイミンとしては、3,000～30,000の範囲の数平均分子量であるものが好ましい。

[0038] また、前記導電性物質としては、遷移金属またはその化合物が挙げられ、前記遷移金属の中でもイオン性の遷移金属が好ましい。前記イオン性の遷移金属としては、例えば、銅、銀、金、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト等が挙げられる。前記イオン性の遷移金属の中でも、電気抵抗が低く、腐食に強い導電性パターンを形成できることから、銅、銀、金が好ましく、銀がより好ましい。

[0039] また、前記流動体（b）に含まれる導電性物質に代えて、めっき核剤を用いる場合には、前記遷移金属の酸化物、有機物によって表面被覆された金属

等を使用することができる。これらの導電性物質またはめっき核剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0040] 前記遷移金属の酸化物は、通常、不活性（絶縁）な状態であるが、例えば、ジメチルアミノボラン等の還元剤を用いて処理することによって金属を露出させ、活性（導電性）を付与することができる。

[0041] また、前記有機物によって表面被覆された金属としては、乳化重合法等によって形成した樹脂粒子（有機物）中に金属を内在させたものが挙げられる。これらは、通常、不活性（絶縁）な状態であるが、例えば、レーザー等を用いて前記有機物を除去することによって、金属を露出させ、活性（導電性）を付与することができる。

[0042] 前記導電性物質としては、1～100nm程度の平均粒子径を有する粒子状のものを使用することが好ましく、1～50nmの平均粒子径を有するものを使用することが、マイクロメートルオーダーの平均粒子径を有する導電性物質を用いる場合と比較して、微細な導電性パターンを形成でき、後述する焼成後の抵抗値をより低下できることからより好ましい。なお、前記「平均粒子径」は、前記導電性物質を分散良溶媒にて希釈し、動的光散乱法により測定した体積平均値である。この測定にはマイクロトラック社製「ナノトラックUPA-150」を用いることができる。

[0043] また、前記流動体（b）に使用可能な溶媒としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水等の水性媒体をはじめ、アルコール、エーテル、エステル、ケトン等の有機溶剤が挙げられる。

[0044] 前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、ヘプタノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ステアリルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、テルピネオール、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピ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ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0045] また、前記流動体（b）には、物性調整のため、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤を組み合わせ使用することができる。その他、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート等のエステル溶剤、トルエン等の炭化水素溶剤、特に炭素原子数が8以上の炭化水素溶剤が挙げられる。

[0046] 前記炭素原子数が8以上の炭化水素溶剤は、例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、シクロオクタン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ドデシルベンゼン、テトラリン、トリメチルベンゼンシクロヘキササン等の非極性溶剤を、必要に応じて組み合わせ使用することもできる。さらに、混合溶剤であるミネラルスピリット、ソルベントナフサ等の溶媒を併用することもできる。

[0047] また、前記溶媒としては、例えば、2-エチル1,3-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、グリセリン、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、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モノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル

アセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、グリセリン等が挙げられる。

[0048] 前記流動体（b）は、例えば、前記高分子分散剤と、前記導電性物質と、必要に応じて前記溶媒とを混合することによって製造することができる。具体的には、ポリオキシアルキレングリコール鎖、リン酸エステル残基および末端に硫黄原子を有するアクリル酸エステル共重合体、または分岐状ポリアルキレンイミン鎖と、親水性セグメントと、疎水性セグメントとを有する化合物を分散した媒体中に、予め調製した前記導電性物質のイオン溶液を加え、該金属イオンを還元することによって製造することができる。

[0049] 前記導電性物質と前記溶媒とを含む組成物としては、前記水性媒体、有機溶剤等の溶媒中に、前記導電性物質が分散した分散体が挙げられる。

[0050] 前記分散体は、前記導電性物質と前記溶媒とを混合し、攪拌することによって製造することができる。前記分散体としては、具体的には、「SW1000」（バンドー化学株式会社製）、「シルクオートA-1」（三菱マテリアル株式会社製）、「MDot-SLP」（三ツ星ベルト株式会社製）等が挙げられる。

[0051] 前記の溶媒中に導電性物質が分散した分散体に前記高分子分散剤を加えて、前記流動体（b）を製造することもできる。この製造は、常温下でそれらを混合することができ、混合の際には、必要に応じスリーワンモーター等の攪拌機を用いることもできる。

[0052] また、前記流動体（b）には、水性媒体、有機溶剤等の溶媒中における導電性物質の分散安定性、被塗布面への濡れ性を向上するために、必要に応じて、界面活性剤、消泡剤、レオロジー調整剤等を加えてもよい。

[0053] さらに、前記流動体（b）としては、製造工程で混入する不純物を除去するため、必要に応じてマイクロポアフィルター等を用いて濾過したもの、遠心分離器等を用いて処理したものをすることもできる。

[0054] 前記流動体（b）の粘度（25℃でB型粘度計を用いて測定した値）は、

0.1～500, 000 mPa・sの範囲が好ましく、0.5～10, 000 mPa・sの範囲がより好ましい。また、前記流動体（b）を、後述するインクジェット印刷法、凸版反転印刷等の方法によって塗布（印刷）する場合には、その粘度は5～20 mPa・sの範囲が好ましい。

[0055] 前記支持体（A）の上に前記流動体（b）を塗布する方法としては、例えば、インクジェット印刷法、反転印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、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が挙げられる。

[0056] これらの塗布方法の中でも、電子回路等の高密度化を実現する際に求められる0.01～100 μm程度の幅の細線状でパターン化された前記導電層（B）を形成する場合には、インクジェット印刷法、反転印刷法を用いることが好ましい。

[0057] 前記インクジェット印刷法としては、一般にインクジェットプリンターといわれるものを使用することができる。具体的には、「コニカミノルタEB100、XY100」（コニカミノルタ株式会社製）、「ダイマティックス・マテリアルプリンターDMP-3000、DMP-2831」（富士フィルム株式会社製）等が挙げられる。

[0058] また、反転印刷法としては、凸版反転印刷法、凹版反転印刷法が知られており、例えば、各種ブランケットの表面に前記流動体（b）を塗布し、非画線部が突出した版と接触させ、前記非画線部に対応する流動体（b）を前記版の表面に選択的に転写させることによって、前記ブランケット等の表面に前記パターンを形成し、次いで、前記パターンを、前記支持体層（A）の上（表面）に転写させる方法が挙げられる。

[0059] 前記導電層（B）は、前記支持体（A）の上に形成されるが、前記支持体（A）の表面と前記導電層（B）との密着性をより向上するため、前記支持体（A）の表面にプライマーを塗布、乾燥してプライマー層（C）を形成した後に、このプライマー層（C）の上に前記導電層（B）を形成しても構わない。

- [0060] 前記プライマーとしては、例えば、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、ウレタンービニル複合樹脂、エポキシ樹脂、イミド樹脂、アミド樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の各種樹脂と溶媒とを含有するものが挙げられる。
- [0061] 前記プライマーとして用いる樹脂の中でも、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、ウレタンービニル複合樹脂を使用することが好ましく、ポリエーテル構造を有するウレタン樹脂、ポリカーボネート構造を有するウレタン樹脂、ポリエステル構造を有するウレタン樹脂、アクリル樹脂、および、ウレタンーアクリル複合樹脂からなる群より選ばれる１種以上の樹脂がより好ましく、ウレタンーアクリル複合樹脂は、密着性、導電性、細線性に優れた導電性パターンが得られるのでさらに好ましい。
- [0062] 前記プライマー中の前記樹脂の含有比率は、塗布のしやすさを考慮すると、１０～７０質量％の範囲が好ましく、１０～５０質量％の範囲がより好ましい。
- [0063] また、前記プライマーに用いる溶媒としては、有機溶剤や水性媒体が挙げられる。
- [0064] 前記有機溶剤としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等が挙げられ、前記水性媒体としては、水、水と混和する有機溶剤、および、これらの混合物が挙げられる。
- [0065] 水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル；Ｎ－メチルー２－ピロリドン等のラクタムなどが挙げられる。
- [0066] 前記プライマー中の前記溶媒の含有比率は、塗布のしやすさを考慮すると、２５～８５質量％の範囲が好ましく、４５～８５質量％の範囲がより好ましい。

- [0067] 前記プライマーには、必要に応じて、架橋剤、pH調整剤、皮膜形成助剤、レベリング剤、増粘剤、撥水剤、消泡剤等の添加剤を加えてもよい。
- [0068] 前記プライマー層（C）は、前記支持体（A）の表面の一部または全部にプライマーを塗布し、前記プライマー中に含まれる水性媒体、有機溶剤等の溶媒を除去することによって形成することができる。
- [0069] 前記プライマーを前記支持体（A）の表面に塗布する方法としては、例えば、グラビア方式、コーティング方式、スクリーン方式、ローラー方式、ロータリー方式、スプレー方式等が挙げられる。
- [0070] 前記プライマー層（C）の表面は、前記導電層（B）との密着性をより向上するため、例えばコロナ放電処理等のプラズマ放電処理法、紫外線処理法等の乾式処理法、水、酸性またはアルカリ性薬液、有機溶剤等を用いた湿式処理法によって、表面処理されていてもよい。
- [0071] 前記プライマーを前記支持体（A）の表面に塗布した後、その塗布層に含まれる溶媒を除去する方法としては、例えば乾燥機を用いて乾燥させ、前記溶媒を揮発させる方法が一般的である。乾燥温度としては、前記溶媒を揮発させることが可能で、かつ支持体（A）に悪影響を与えない範囲の温度に設定することが好ましい。
- [0072] 前記プライマーを用いて形成するプライマー層（C）の厚さは、本発明の導電性パターンを用いる用途によって異なるが、前記支持体（A）と前記導電層（B）との密着性をより向上できることから、10～300 μm の範囲が好ましく、10～500 nmの範囲がより好ましい。
- [0073] また、前記支持体（A）の上にプライマー層（C）を設ける場合には、前記支持体（A）と前記プライマー層（C）との密着性を向上できることから、前記支持体（A）の表面に、微細な凹凸の形成、その表面に付着した汚れの洗浄、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシル基等の官能基の導入のための表面処理等が施されていてもよい。具体的にはコロナ放電処理等のプラズマ放電処理、紫外線処理等の乾式処理、水、酸・アルカリ等の水溶液または有機溶剤等を用いる湿式処理等が施されていてもよい。

- [0074] 前記導電層（B）を形成するために、導電性物質を含有する前記流動体（b）を塗布した後に行う焼成工程は、前記流動体（b）中に含まれる導電性物質同士を密着し接合することで導電性を有する導電層（B）を形成するために行う。前記焼成は、80～300℃の温度範囲で、2～200分程度行うことができる。ここで、前記支持体（A）側（基材界面）に、前記高分子分散剤を効率よく偏在させるためには、前記焼成の温度を150～300℃の範囲にすることが好ましい。
- [0075] 前記焼成は大気中で行っても良いが、金属粉のすべてが酸化することを防止するため、焼成工程の一部または全部を還元雰囲気下で行ってもよい。
- [0076] また、前記焼成工程は、例えば、オーブン、熱風式乾燥炉、赤外線乾燥炉、レーザー照射、マイクロウェーブ、フラッシュ照射装置等を用いて行うことができる。
- [0077] 上記のような方法により、前記流動体（b）を用いて形成された前記導電層（B）は、前記導電層（B）中に80～99.9質量%の範囲で導電性物質を含有し、0.1～20質量%の範囲で高分子分散剤を含有するものであることが好ましい。
- [0078] 前記高分子分散剤が、前記導電層（B）の断面において、前記支持体（A）側（基材界面）に偏在化していることは、グロー放電発光分光法（GDOES）による深さ方向の元素分析、X線光電子分光分析法（XPS）による導電層の基材界面の元素分析から確認できる。
- [0079] 前記導電層（B）は、前記支持体（A）の表面全体に設けてもよく、また、前記支持体（A）の表面の一部に設けてもよい。前記支持体（A）の表面の一部に設けた前記導電層（B）としては、具体的には、前記支持体（A）の表面に画線され形成された細線状のものが挙げられる。前記導電層（B）を細線とすることで、本発明の導電性パターンを電気回路等に使用する場合に好適である。
- [0080] 前記細線の幅（線幅）は、導電性パターンの高密度化を図ることができることから、0.01～200μm程度が好ましく、0.01～150μm程

度がより好ましい。

[0081] 前記導電層（B）の厚さは、低抵抗で導電性に優れた導電性パターンを形成できることから、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。また、前記導電層（B）が細線状のものである場合、その厚さは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

[0082] 本発明の導電性パターンには、長期間にわたり断線等を引き起こすことなく、良好な通電性を維持可能な信頼性の高い配線パターンを形成することを目的として、前記導電層（B）の上に、めっき層（D）を形成してもよい。

[0083] 前記めっき層（D）の形成方法としては、めっき処理によって形成する方法が好ましい。このめっき処理としては、例えば、電解めっき法、無電解めっき法等の湿式めっき法、スパッタリング法、真空蒸着法等の乾式めっき法などが挙げられる。また、これらのめっき法を2つ以上組み合わせて、前記めっき層（D）を形成しても構わない。

[0084] 上記のめっき処理の中でも、前記導電層（B）と前記めっき層（D）との密着性がより向上し、また、導電性に優れた導電性パターンが得られることから、電解めっき法、無電解めっき法等の湿式めっき法が好ましく、電解めっき法がより好ましい。

[0085] 上記の無電解めっき法は、例えば、前記導電層（B）を構成する金属に、無電解めっき液を接触させることで、無電解めっき液中に含まれる銅等の金属を析出させ金属皮膜からなる無電解めっき層（被膜）を形成する方法である。

[0086] 前記無電解めっき液としては、例えば、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の金属と、還元剤と、水性媒体、有機溶剤等の溶媒とを含有するものが挙げられる。

[0087] 前記還元剤としては、例えば、ジメチルアミノボラン、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、フェノール等が挙げられる。

[0088] また、前記無電解めっき液としては、必要に応じて、酢酸、蟻酸等のモノ

カルボン酸；マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸化合物；リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸化合物；グリシン、アラニン、イミノジ酢酸、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸化合物；ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンジ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸等のアミノポリカルボン酸化合物などの有機酸、またはこれらの有機酸の可溶性塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等のアミン化合物等の錯化剤を含有するものを使用することができる。

[0089] 前記無電解めっき液は、20～98℃の範囲で使用する事が好ましい。

[0090] 前記電解めっき法は、例えば、前記導電層（B）を構成する金属、または、前記無電解処理によって形成された無電解めっき層（被膜）の表面に、電解めっき液を接触した状態で通電することにより、前記電解めっき液中に含まれる銅等の金属を、負極に設置した前記導電層（B）を構成する導電性物質または前記無電解処理によって形成された無電解めっき層（被膜）の表面に析出させ、電解めっき層（金属被膜）を形成する方法である。

[0091] 前記電解めっき液としては、例えば、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の金属の硫化物と、硫酸と、水性媒体とを含有するもの等が挙げられる。具体的には、硫酸銅と硫酸と水性媒体とを含有するものが挙げられる。

[0092] 前記電解めっき液は、20～98℃の範囲で使用する事が好ましい。

[0093] 上記電解めっき処理法では、毒性の高い物質を用いることなく、作業性がよいため、電解めっき法を用いて銅からなるめっき層（D）を形成することが好ましい。

[0094] また、前記乾式めっき処理工程としては、スパッタリング法、真空蒸着法等を用いることができる。前記スパッタリング法は、真空中で不活性ガス（主にアルゴン）を導入し、めっき層（D）を形成材料に対して電圧を印加してグロー放電を発生させ、次いで、前記不活性ガス原子をイオン化し、高速

で前記めっき層（D）の形成材料の表面にガスイオンを激しく叩きつけ、めっき層（D）の形成材料を構成する原子および分子を弾き出し勢いよく前記導電層（B）の表面に付着させることによりめっき層（D）を形成する方法である。

[0095] スパッタリング法による前記めっき層（D）の形成材料としては、例えば、クロム、銅、チタン、銀、白金、金、ニッケルクロム合金、ステンレス、銅－亜鉛合金、インジウムチンオキサイド（ITO）、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ニオブ、酸化亜鉛等が挙げられる。

[0096] 前記スパッタリング法によりめっき処理するには、例えば、マグネトロンスパッタ装置等を使用することができる。

[0097] 前記めっき層（D）の厚さは、1～50 μm の範囲が好ましい。前記めっき層（D）の厚さは、前記めっき層（D）の形成する際のめっき処理工程における処理時間、電流密度、めっき用添加剤の使用量等を制御することによって調整することができる。

[0098] 上記の方法により得られた本発明の導電性パターンは、形成しようとする所望のパターン形状に対応した位置に、前記導電層（B）を形成するため、前記導電性物質を含有する流動体（b）を塗布して焼成することによって、所望のパターンを有する導電性パターンを製造することができる。

[0099] また、前記導電性パターンは、例えば、サブトラクティブ法、セミアディティブ法等のフォトリソエッチング法や、導電層（B）の印刷パターン上にめっきする方法によって製造することができる。

[0100] 前記サブトラクティブ法は、予め製造した前記導電層（B）の上に、または導電層（B）の上に設けた前記めっき層（D）の上に、所望のパターン形状に対応した形状のエッチングレジスト層を形成し、その後の現像処理によって、前記レジストの除去された部分の前記めっき層（D）および導電層（B）を薬液で溶解し除去することによって、所望のパターンを形成する方法である。前記薬液としては、塩化銅、塩化鉄等を含有する薬液を使用することができる。

- [0101] 前記セミアディティブ法は、前記支持体（Ａ）の上に前記導電層（Ｂ）を形成し、必要に応じてプラズマ放電処理等により前記導電層（Ｂ）の表面を処理した後、前記導電層（Ｂ）の表面に、所望のパターンに対応した形状のめっきレジスト層を形成し、次いで、電解めっき法、無電解めっき法によってめっき層（Ｄ）を形成し、その後、前記めっきレジスト層とそれに接触した前記導電層（Ｂ）とを薬液等に溶解し除去することによって、所望のパターンを形成する方法である。
- [0102] また、導電層（Ｂ）の印刷パターン上にめっきする方法は、前記支持体（Ａ）に、インクジェット法、反転印刷法等で前記導電層（Ｂ）のパターンを印刷し、必要に応じてプラズマ放電処理等により前記導電層（Ｂ）の表面を処理した後、前記導電層（Ｂ）の表面に、電解めっき法、無電解めっき法によって前記めっき層（Ｄ）を形成することによって、所望のパターンを形成する方法である。
- [0103] 上記の方法で得られた導電性パターンは、前記導電層（Ｂ）中で、前記支持体（Ａ）側に高分子分散剤が偏在することによって、その偏在部分と接触している前記支持体（Ａ）の表面または前記プライマー層（Ｃ）の表面との密着性が大幅に向上する。これによって、前記支持体（Ａ）と前記導電層（Ｂ）との間の密着性が極めて高いため、層間剥離を抑制でき、良好な通電性を維持可能な優れた耐久性を有していることから、電子回路、集積回路等を使用される回路形成用基板の形成、有機太陽電池、電子端末、有機ＥＬ、有機トランジスタ、フレキシブルプリント基板、ＲＦＩＤ等を構成する周辺配線の形成、プラズマディスプレイの電磁波シールドの配線等に使用することができる。特に、高い耐久性の求められる用途には好適に使用することができ、例えば、プリント配線板（ＰＷＢ）、フレキシブルプリント基板（ＦＰＣ）、テープ自動ボンディング（ＴＡＢ）、チップオンフィルム（ＣＯＦ）等に使用することが可能である。

実施例

- [0104] 以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

[0105] [流動体(1)の調製]

[ポリオキシアルキレングリコール鎖、リン酸エステル残基および末端に硫黄原子を有するアクリル酸エステル共重合体の合成]

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、メチルエチルケトン（以下、「MEK」と略記する。）32質量部およびエタノール32質量部を仕込んで、窒素気流中、攪拌しながら80℃に昇温した。次に、ホスホオキシエチルメタクリレート（共栄社化学株式会社製「ライトエステルP-1M」）20質量部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（日油株式会社「ブレンマー〔登録商標〕PME-1000」、分子量1,000）80質量部、メルカプトプロピオン酸メチル4.1質量部、MEK80質量部からなる混合物と、重合開始剤「2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬株式会社製「V-65」）0.5質量部およびMEK5質量部からなる混合物とをそれぞれ2時間かけて滴下した。滴下終了後、4時間ごとに重合開始剤（日油株式会社製「パーブチル（登録商標）O」）0.3質量部を2回添加し、80℃で12時間攪拌した。得られた樹脂溶液に水を加え転相乳化し、減圧脱溶剤した後、水を加えて、不揮発物76.8質量%のポリオキシアルキレングリコール鎖、リン酸エステル残基および末端に硫黄原子を有するアクリル酸エステル共重合体（以下、「高分子分散剤(1)」と略記する。）の水溶液を得た。得られた高分子分散剤(1)のゲルパーミエーション・クロマトグラフィーにより測定された重量平均分子量はポリスチレン換算で4,300であり、酸価は97.5であった。

[0106] [銀分散液(1)の製造]

85質量%のN,N-ジエチルヒドロキシルアミン463g（4.41mol）、上記で得られた高分子分散剤(1)（不揮発物23.0g相当）、および水1,250gからなる還元剤溶液を調製した。別に、不揮発物11.5g相当の上記で得られた高分子分散剤(1)を水333gに溶解し、これに硝酸銀500g（2.94mol）を水833gに溶かした溶液を加え

て、よく攪拌した。この混合物に前記の還元剤溶液を室温（25℃）で2時間かけて滴下した。得られた反応混合物をメンブレンフィルター（細孔径0.45 μm）で濾過し、濾液を中空糸型限外濾過モジュール（ダイセンメンブレンシステムズ社製「MOLSEPモジュールFB-02型」、分画分子量15万）中を循環させ、流出する濾液の量に対応する量の水を随時添加して精製した。濾液の電導度が100 μS/cm以下になったことを確認した後、注水を中止して濃縮した。濃縮物を回収して、不揮発物36.7質量部の銀分散液（1）742.9 g（分散媒体：水）を得た。

[0107] 上記で得られた銀分散液（1）にイソプロピルアルコール200 mlとヘキサン200 mlとの混合溶剤を加え2分間攪拌した後、3000 rpmで5分間遠心濃縮を行った。上澄みを除去した後、沈殿物にイソプロピルアルコール50 mlとヘキサン50 mlとの混合溶剤を加えて2分間攪拌した後、3000 rpmで5分間遠心濃縮を行った。上澄みを除去した後、沈殿物にさらに水20 gを加えて2分間攪拌して、減圧下有機溶剤を除去した。さらに水10 gを加えて攪拌分散した後、-40℃の冷凍機に24時間放置して凍結し、これを凍結乾燥機（東京理化器械株式会社製「FDU-2200」）で24時間処理することによって、灰緑色の金属光沢があるフレーク状の塊からなる銀含有粉体（1）を得た。

[0108] 上記で得た銀含有粉体（1）25.9 gに、エチレングリコール45 gおよびイオン交換水55 gを加えて3時間攪拌して、インクジェット印刷用の導電性インクに使用可能な流動体（1）を得た。得られた流動体（1）中の銀の含有量は20質量%であり、高分子分散剤（1）の含有量は1質量%であった。また、流動体（1）の粘度は10 mPa・sであった。

[0109] [流動体（2）の調製]

窒素雰囲気下、メトキシポリエチレングリコール（数平均分子量2,000）20 g、ピリジン8.0 gおよびクロロホルム20 mlからなる混合物に、p-トルエンスルホン酸クロライド9.6 gを含むクロロホルム溶液30 mlを、氷冷攪拌しながら30分間滴下した後、浴槽温度40℃で4時間

攪拌し、クロロホルム 50 ml を混合した。

[0110] 上記で得られた生成物を、5 質量%塩酸水溶液 100 ml で洗浄し、次いで飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100 ml で洗浄し、さらに飽和食塩水溶液 100 ml で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、濾過、減圧濃縮した。減圧濃縮した物をヘキサンで数回洗浄した後、濾過し、80 °C で減圧乾燥することによって、p-トルエンスルホニルオキシ基を有するメトキシポリエチレングリコールを得た。

[0111] 上記で得られた p-トルエンスルホニルオキシ基を有するメトキシポリエチレングリコール 5.39 g、ポリエチレンイミン（アルドリッチ社製、分子量 25,000）20 g、炭酸カリウム 0.07 g および N,N-ジメチルアセトアミド 100 ml を混合し、窒素雰囲気下、100 °C で 6 時間攪拌した。

[0112] 次いで、酢酸エチルとヘキサンとの混合溶液（酢酸エチル／ヘキサンの体積比 = 1 / 2）300 ml を加え、室温で強力攪拌した後、生成物の固形物を濾過した。その固形物を、酢酸エチルとヘキサンの混合溶液（酢酸エチル／ヘキサンの体積比 = 1 / 2）100 ml を用いて洗浄した後、減圧乾燥することによって、ポリエチレンイミンにポリエチレングリコールが結合した化合物（以下、「高分子分散剤（2）」と略記する。）を得た。

[0113] 上記で得られた高分子分散剤（2）を 0.592 g 含む水溶液 138.8 g と、酸化銀 10 g とを混合し、25 °C で 30 分間攪拌した。次いで、ジメチルエタノールアミン 46 g を攪拌しながら徐々に加え、25 °C で 30 分間攪拌した。その後、10 質量%アスコルビン酸水溶液 15.2 g を攪拌しながら徐々に加え 20 時間攪拌を続けることによって銀分散液（2）を得た。

[0114] 上記で得られた銀分散液（2）に、イソプロピルアルコール 200 ml およびヘキサン 200 ml の混合溶剤を加え 2 分間攪拌した後、3000 rpm で 5 分間遠心濃縮を行った。上澄みを除去した後、沈殿物にイソプロピルアルコール 50 ml およびヘキサン 50 ml の混合溶剤を加えて 2 分間攪拌した後、3000 rpm で 5 分間遠心濃縮を行った。上澄みを除去した後、

沈殿物にさらに水 20 g を加えて 2 時間攪拌して、減圧下有機溶剤を除去した。さらに水 10 g を加えて攪拌分散した後、該分散体を -40°C の冷凍機に 24 時間放置して凍結し、これを凍結乾燥機（東京理化器械株式会社製「FDU-2200」）で 24 時間処理することによって、灰緑色の金属光沢があるフレーク状の塊からなる銀含有粉体（2）を得た。

[0115] 上記で得られた銀含有粉体（2）25.9 g に、エチレングリコール 45 g およびイオン交換水 55 g を加えて 3 時間攪拌して、インクジェット印刷の導電性インクに使用可能な流動体（2）を得た。得られた流動体（2）中の銀の含有量は 20 質量％であり、高分子分散剤（2）の含有量は 1 質量％であった。また、流動体（2）の粘度は $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0116] [合成例 1：ウレタン-アクリル複合樹脂の製造]

温度計、窒素ガス導入管および攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエステルポリオール 100 質量部（1, 4-シクロヘキサジメタノールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール、水酸基当量 $1000\text{ g}/\text{当量}$ ）と 2, 2-ジメチロールプロピオン酸 17.4 質量部と 1, 4-シクロヘキサジメタノール 21.7 質量部とジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 106.2 質量部とを、メチルエチルケトン 178 質量部中で混合し反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。

[0117] 次いで、上記で得られたウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液に、トリエチルアミンを 13.3 質量部加えることで前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水 277 質量部を加え十分に攪拌することにより、カルボキシル基を有するウレタン樹脂の水分散液を得た。

[0118] 次いで、上記で得られたウレタン樹脂の水分散液に、25 質量％のエチレンジアミン水溶液を 8 質量部加え、攪拌することによって、ウレタン樹脂を鎖伸長させ、次いでエージング・脱溶剤することによって、固形分濃度 30

質量%のウレタン樹脂（B）－2の水分散液を得た。ここで得られたウレタン樹脂は、酸価が30であり、重量平均分子量が55,000であった。

[0119] 攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗および重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に、脱イオン水280質量部、前記で得たウレタン樹脂の水分散液333質量部を入れ、窒素を吹き込みながら80℃まで昇温した。

[0120] 80℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、コア層を構成するビニル重合体を得るため、メタクリル酸メチル46質量部、アクリル酸n-ブチル46質量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル4質量部およびN-n-ブトキシメチルアクリルアミド4質量部を含有するビニル単量体混合物と、過硫酸アンモニウム水溶液（濃度：0.5質量%）20質量部を別々の滴下漏斗から、反応容器内温度を80±2℃に保ちながら120分間かけて滴下し重合した。

[0121] 滴下終了後、同温度にて60分間攪拌した後、前記反応容器内の温度を40℃に冷却し、次いで、不揮発分が20質量%になるように脱イオン水を使用した後、200メッシュ濾布で濾過することによって、前記ウレタン樹脂からなるシェル層と、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド基を有するビニル重合体からなるコア層とによって構成される複合樹脂粒子の水分散体を得た。

[0122] （実施例1）

支持体として無アルカリガラス（日本電気硝子株式会社製「OA-10」）を用い、その表面に、上記で得られた流動体（1）をインクジェット印刷機（コニカミノルタ株式会社製インクジェット試験機「EB100」、評価用プリンタヘッドKM512L、吐出量42pl）を用いて、線幅100μm、膜厚0.5μmの直線を約1cm印刷し、次いで200℃の条件下で30分間焼成することによって、支持体に導電層が積層した導電性パターンを得た。

[0123] （実施例2）

実施例1で用いた流動体(1)の代わりに、上記で得られた流動体(2)を用いた以外は実施例1と同様の方法によって、導電性パターンを得た。

[0124] (実施例3)

実施例1で支持体として用いた無アルカリガラスの代わりに、ポリイミドフィルム(東レ・デュポン株式会社製「Kapton 150ENC」、厚さ $50\mu\text{m}$)を用い、実施例1で用いた流動体(1)の代わりに、上記で得られた流動体(2)を用いた以外は実施例1と同様の方法によって、導電性パターンを得た。

[0125] (実施例4)

支持体として無アルカリガラス(日本電気硝子株式会社製「OA-10」)を用い、その表面に、合成例1で得られたウレタン-アクリル複合樹脂の水分散液を、乾燥膜厚が $1\mu\text{m}$ になるようにスピンコーターを用いて塗工し、熱風乾燥機を用いて 120°C で3分間乾燥することによって得られたプライマー層を有する無アルカリガラスからなる支持体を得た。得られた支持体のプライマー層の表面に、上記で得られた流動体(1)をインクジェット印刷機(コニカミノルタ株式会社製インクジェット試験機「EB100」、評価用プリンタヘッドKM512L、吐出量 42pl)を用いて、線幅 $100\mu\text{m}$ 、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ の直線を約 1cm 印刷し、次いで 200°C の条件下で30分間焼成することによって、支持体に導電層が積層した導電性パターンを得た。

[0126] (実施例5)

実施例4で用いた流動体(1)の代わりに、上記で得られた流動体(2)を用いた以外は実施例4と同様の方法によって、導電性パターンを得た。

[0127] (実施例6)

支持体としてポリイミドフィルム(東レ・デュポン株式会社製「Kapton 150ENC」、厚さ $50\mu\text{m}$)を用い、その表面に、合成例1で得られたウレタン-アクリル複合樹脂の水分散液を、乾燥膜厚が $1\mu\text{m}$ になるようにスピンコーターを用いて塗工し、熱風乾燥機を用いて 120°C で3分間

乾燥することによって得られたプライマー層を有するポリイミドフィルムからなる支持体を得た。得られた支持体のプライマー層の表面に、上記で得られた流動体（１）をインクジェット印刷機（コニカミノルタ株式会社製インクジェット試験機「EB100」、評価用プリンタヘッドKM512L、吐出量42pl）を用いて、線幅100 μ m、膜厚0.5 μ mの直線を約1cm印刷し、次いで200℃の条件下で30分間焼成することによって、支持体に導電層が積層した導電性パターンを得た。

[0128]（比較例１）

[流動体（３）の調製]

テトラデカン70質量部中に、オレイン酸を用いて平均粒径30nmの銀粒子を分散させ、その粘度を10mPa $\cdot$ sに調整することによって、インクジェット印刷用の導電性インクに使用可能な流動体（３）を調製した。

[0129] 支持体として無アルカリガラスを用い、実施例１で用いた流動体（１）の代わりに、上記で得られた流動体（３）を用いた以外は実施例１と同様の方法によって、導電性パターンを得た。

[0130]（比較例２）

支持体としてポリイミドフィルム（東レ・デュポン株式会社製「Kapton150ENC」、厚さ50 μ m）を用い、実施例１で用いた流動体（１）の代わりに、上記で得られた流動体（３）を用いた以外は実施例１と同様の方法によって、導電性パターンを得た。

[0131] 上記の実施例１～６および比較例１～２で得られた導電性パターンについて、導電層と支持体との密着性を評価した。なお、支持体にプライマー層を有するものについては、導電層とプライマー層との密着性を評価した。

[0132] [導電層と支持体との密着性評価]

導電性パターンの導電層の表面にセロハン粘着テープ（ニチバン株式会社製「CT405AP-24」、幅24mm）を指で圧着した後、圧着したセロハン粘着テープを、前記導電性パターンの表面に対して90度方向に剥離した。剥離したセロハン粘着テープの粘着面を目視で観察し、下記の基準に

したがって導電層と支持体との密着性を評価した。

[0133] A：セロハン粘着テープの粘着面に、銀を含む導電層が全く付着していなかったもの

B：導電層と粘着テープとが接触した面積に対して3%未満の範囲の導電層がプライマー層から剥離し、粘着テープの粘着面に付着したもの

C：導電層と粘着テープとが接触した面積に対して3%以上30%未満の範囲の導電層がプライマー層から剥離し、粘着テープの粘着面に付着したもの

D：導電層と粘着テープとが接触した面積に対して30%以上の範囲の導電層がプライマー層から剥離し、粘着テープに付着したもの

[0134] [X線光電子分光分析（XPS）による導電層の基材界面の元素分析]

導電性パターンの導電層と支持体との界面で導電層を剥離し、支持体と接していた面（基材界面）を、X線光電子分光分析装置（株式会社島津製作所製「クレイトスAXIS-HS」、X線：モノクロAl-K α 、電圧：12KV、電流：10mA、測定径：400 μ m $\times$ 600 μ m）を用いて、炭素原子の元素分析を行った。炭素原子量は、atom%で数値化した。

[0135] X線光電子分光分析装置での元素分析により、実施例1～3の導電性パターンでは、導電層の基材界面での炭素原子量は80～89atom%と高い値であり、導電層の基材界面に高分子分散剤が偏析していることが確認できた。一方、実施例1～3の導電性パターンでは、導電層の基材界面での炭素原子量は15～71atom%と低い値であり、導電層の基材界面に高分子分散剤が偏析していないことが確認できた。なお、支持体にプライマー層を形成した実施例4～6については、導電層と支持体との界面で導電層を剥離できなかったため、X線光電子分光分析装置での元素分析を行うことはできなかったが、プライマー層の有無しか条件が異なる実施例1～3の元素分析結果から、導電層の基材界面に高分子分散剤が偏析しているものと推定できる。

[0136] [グロー放電発光分光法（GD-OES）による導電層の基材界面の元素分

析]

上記の実施例2で得られた導電性パターンの導電層（銀層）について、マーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置（株式会社堀場製作所製「GD-Profiler 2」、ガス種：Ar、放電圧力：200Pa、放電電力：20W、パルス放電：On、パルス周波数：50Hz、取り込み：5ms毎、測定径：4mm）によって深さ方向で、炭素原子および銀原子の元素分析したチャート図を図1に示す。このチャート図から、導電層の断面において、支持体側（基材界面）およびその反対側（空気界面側）に炭素原子の信号強度が高く、銀原子の信号強度が低いことから、支持体側（基材界面）に高分子分散剤が偏析していることが確認できた。

[0137] 上記で評価した結果をまとめたものを表1に示す。

[0138] [表1]

表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
流動体	(1)	(2)	(2)	(1)	(2)	(2)	(3)	(3)
流動体中の分散剤	高分子分散剤(1)	高分子分散剤(2)	高分子分散剤(2)	高分子分散剤(1)	高分子分散剤(2)	高分子分散剤(2)	オレイン酸	オレイン酸
支持体	ガラス	ガラス	ポリイミド	ガラス	ガラス	ポリイミド	ガラス	ポリイミド
プライマー層	なし	なし	なし	あり	あり	あり	なし	なし
導電層の焼成温度(°C)	200	200	200	200	200	200	200	120
導電層の基材界面の炭素原子量(atom%)	83	89	80	未測定	未測定	未測定	15	12
高分子分散剤の偏在の有無	あり	あり	あり	あり*	あり*	あり*	なし	なし
導電層と支持体との密着性評価	B	B	B	A	A	A	D	D

[0139] *上記の表1中の実施例4～6の「高分子分散剤の偏在の有無」は、実施例1～3の導電層の基材界面の炭素原子量からの推定で「あり」とした。

[0140] 導電層の断面において、支持体（A）側（基材界面）に、高分子分散剤が偏在している実施例1～6の本発明の導電性パターンは、支持体と導電層との密着性が非常に高いことが確認できた。

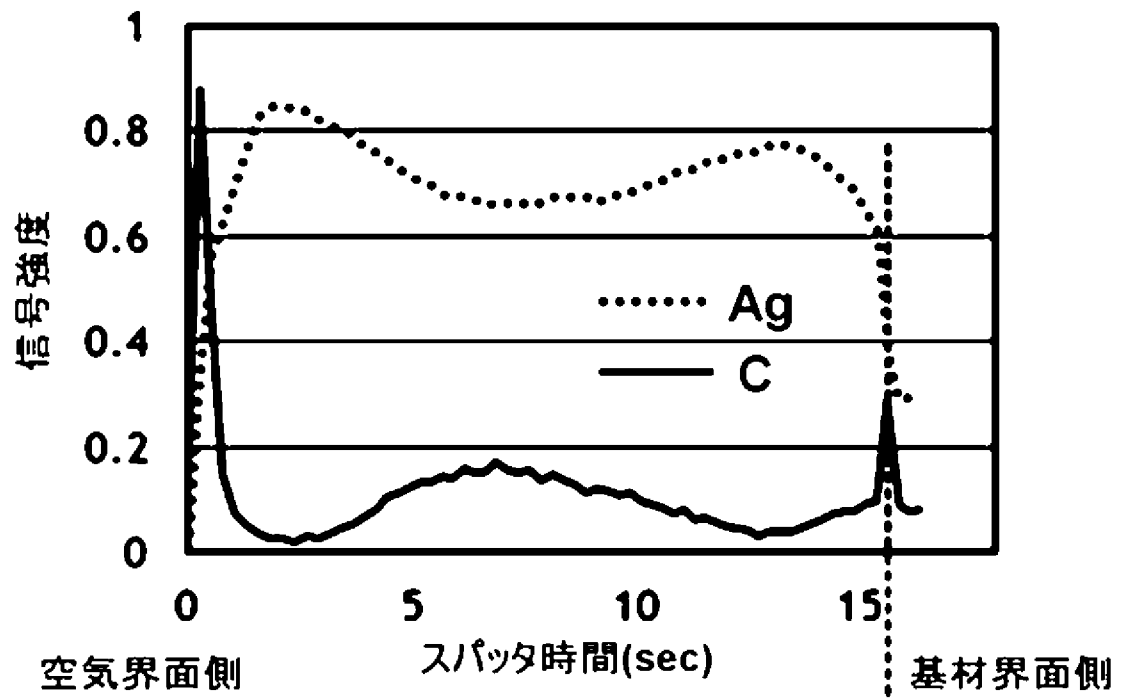
[0141] 一方、比較例1および2の導電性パターンは、導電層の支持体側（基材界

面)に、分散剤に相当する界面活性剤であるオレイン酸が少量しか存在しないものであるが、支持体と導電層との密着性が不十分であることが確認できた。

請求の範囲

- [請求項1] 支持体（A）の上に、導電性物質および高分子分散剤を含有する流動体（b）を塗布して導電層（B）を形成した導電性パターンであって、前記導電層（B）の断面において、前記支持体（A）側（基材界面）に、前記高分子分散剤が偏在していることを特徴とする導電性パターン。
- [請求項2] 前記高分子分散剤が、ポリオキシアルキレングリコール鎖を有する（メタ）アクリル酸エステルと硫黄原子を有する連鎖移動剤との共重合体、リン酸エステル残基を有する（メタ）アクリル酸エステルと硫黄原子を有する連鎖移動剤との共重合体、ポリオキシアルキレングリコール鎖を有する（メタ）アクリル酸エステルとリン酸エステル残基を有する（メタ）アクリル酸エステルと硫黄原子を有する連鎖移動剤との共重合体、ポリアルキレンイミン、または、オキシエチレン単位を含むポリオキシアルキレン構造を有するポリアルキレンイミンからなる群から選ばれる少なくとも1種以上のものである請求項1記載の導電性パターン。
- [請求項3] 支持体（A）と導電層（B）との間にプライマー層（C）を設けた請求項1記載の導電性パターン。
- [請求項4] 前記導電層（B）の表面に、さらにめっき層（D）を積層したものである請求項1記載の導電性パターン。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項記載の導電性パターンを有することを特徴とする電子回路。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K3/38(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/12(2006.01)i, H05K3/24(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)

H05K3/38, H05K1/09, H05K3/12, H05K3/24

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 Y	JP 2006-321948 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 30 November 2006 (30.11.2006), paragraphs [0044], [0053] to [0059] (Family: none)	1-2, 5 3-4
X Y	JP 2010-80438 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraphs [0055], [0106] to [0108], [0110], [0112] (Family: none)	1-2, 5 3-4

☒ 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 November, 2014 (07.11.14)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2014 (18.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073383

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/040189 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims 2 to 4, 10, 13; paragraphs [0074], [0092], [0098] & US 2012/0267151 A1 & CN 102596455 A & KR 10-2012-0090987 A & CN 103170618 A	1-2, 5 3-4
Y	JP 2010-31318 A (Achilles Corp.), 12 February 2010 (12.02.2010), claim 1 (Family: none)	3-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K3/38(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/12(2006.01)i, H05K3/24(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. H05K3/38, H05K1/09, H05K3/12, H05K3/24

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 - 321948 A（住友電気工業株式会社） 2006. 11. 30, 【0044】 , 【0053】 ～ 【0059】 （ファミリーなし）	1 - 2 , 5 3 - 4
X Y	JP 2010 - 80438 A（三ツ星ベルト株式会社） 2010. 04. 08, 【0055】 , 【0106】 ～ 【0108】 , 【0110】 , 【0112】 （ファミリーなし）	1 - 2 , 5 3 - 4
X Y	WO 2011/040189 A1（大日本印刷株式会社） 2011. 04. 07, 請求項 2 ～ 4, 10, 13, [0074] , [0092] , [0098] & US 2012/0267151 A1 & CN 102596455 A & KR 10-2012-0090987 A & CN 103170618 A	1 - 2 , 5 3 - 4

☒ 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 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 1 . 2 0 1 4

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）

井上 信

3 S

3 3 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 1

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 2010 - 31318 A (アキレス株式会社) 2010.02.12, 請求項 1 (ファミリーなし)	3 - 4