

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/148091 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) C09D 139/06 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) C09D 171/02 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) H01B 1/00 (2006.01)
C08K 5/56 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) H05K 3/10 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) H05K 3/12 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051132
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 21 日(21.01.2014)
- (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 2013-056122 2013 年 3 月 19 日(19.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加納 丈嘉(KANO Takeyoshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 津山 博昭(TSUYAMA Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR CONDUCTIVE FILM FORMATION, AND METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE FILM USING SAME

(54) 発明の名称: 導電膜形成用組成物およびこれを用いる導電膜の製造方法

(57) Abstract: Provided is a composition for conductive film formation that enables the formation of a conductive film that can be in excellent contact with a base material, wherein the composition contains: copper nanoparticles having an average aggregated particle size of 50 to 200 nm; a copper filler having an average aggregated particle size of 1 to 10 μm ; and a copper formate complex formed with copper formate in which amine is arranged. Also provided is a method for producing a conductive film using the composition.

(57) 要約: 平均凝集粒子径が 50 ~ 200 nm である銅ナノ粒子と、平均凝集粒子径が 1 ~ 10 μm である銅フィラーと、ギ酸銅にアミンが配位してなるギ酸銅錯体とを含む、基材との密着性に優れた導電膜を形成することができる導電膜形成用組成物およびこれを用いる導電膜の製造方法が提供される。



WO 2014/148091 A1

明 細 書

発明の名称：

導電膜形成用組成物およびこれを用いる導電膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は導電膜形成用組成物に関する。より詳細には、本発明は、銅ナノ粒子と、銅フィラーと、ギ酸銅にアミンが配位してなるギ酸銅錯体とを含有する導電膜形成用組成物に関する。

背景技術

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

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

[0003] より具体的には、特許文献1においては、平均凝集粒子径が0.5～20 μm である銅フィラーと、平均凝集粒子径が50～200 nmである銅ナノ粒子と、脂肪族カルボン酸と、樹脂バインダとを含む導電性ペーストを、基材上に塗布、焼成して金属膜を形成する方法が開示されている。

また、特許文献2においては、平均粒子径が0.5～20 μm である銅フィラーの表面が、平均粒子径が50～100 nmである銅ナノ粒子で被覆された銅ナノ粒子被覆銅フィラーと、樹脂バインダとを含む銅ペーストを、基材上に塗布、焼成して金属膜を形成する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2010／032841号

特許文献2：国際公開2009／116349号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、近年、電子機器の小型化、高機能化の要求に対応するため、プリント配線板などにおいては配線のより一層の微細化および高集積化が進んでいる。それに伴って、基材と導電膜との密着性のより一層の向上が要求されている。

本発明者らが、特許文献1および特許文献2に記載された導電膜形成用組成物を用いて導電膜の作製を試みたところ、いずれの場合も、得られた導電膜は基材との密着性が昨今求められるレベルまで達しておらず、更なる改良が必要であった。

[0006] そこで、本発明は、上記実情に鑑みて、基材との密着性に優れた導電膜を形成することができる導電膜形成用組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、この導電膜形成用組成物を用いた導電膜の製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、従来技術の問題点について鋭意検討した結果、平均凝集粒子径が50～200nmである銅ナノ粒子と、平均凝集粒子径が1～10μmである銅フィラーと、ギ酸銅にアミンが配位してなるギ酸銅錯体（本明細書において、単に「ギ酸銅錯体」という場合がある。）とを使用することにより、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成できることを見出した。

[0008] （1）平均凝集粒子径が50～200nmである銅ナノ粒子と、平均凝集粒子径が1～10μmである銅フィラーと、ギ酸銅にアミンが配位してなるギ酸銅錯体とを含む導電膜形成用組成物。

（2）銅フィラーの表面が銅ナノ粒子によって被覆されている、（1）に記載の導電膜形成用組成物。

（3）ギ酸銅錯体の含有量が、銅フィラーの全質量に対して1～50質量％である、（1）または（2）に記載の導電膜形成用組成物。

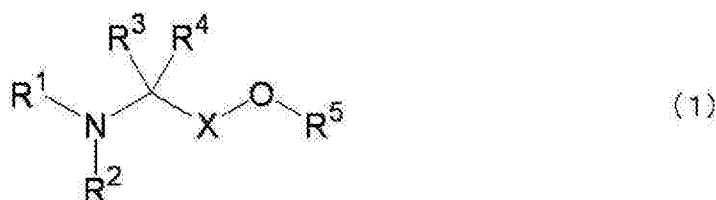
(4) 銅フィラーの含有量が、銅フィラー、銅ナノ粒子およびギ酸銅錯体の合計質量に対して45～80質量%である、(1)～(3)のいずれか1つに記載の導電膜形成用組成物。

(5) さらに、ポリマーバインダを含む、(1)～(4)のいずれか1つに記載の導電膜形成用組成物。

(6) ポリマーバインダの含有量が、銅フィラー、銅ナノ粒子およびギ酸銅錯体の合計質量に対して2～8質量%である、(5)に記載の導電膜形成用組成物。

(7) アミンが式(1)で表される第三級アミンを含む、(1)～(6)のいずれか1つに記載の導電膜形成用組成物。

[化1]



[式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基および2-メトキシエチル基からなる群から選択され、R³およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基およびヒドロキシ基からなる群から選択され、R⁵は水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分枝状アルキル基、炭素数3～6の環状アルキル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基および2-エトキシエチル基からなる群から選択され、Xはメチレン基、エチレン基およびプロピレン基からなる群から選択される。]

(8) さらに、低分子アミンを含む、(1)～(7)のいずれか1つに記載の導電膜形成用組成物。

(9) 低分子アミンの含有量が、銅フィラーおよび銅ナノ粒子の合計質量に対して1～15質量%である、(8)に記載の導電膜形成用組成物。

(10) さらに、カルボン酸を含む、(1)～(9)のいずれか1つに記載の導電膜形成用組成物。

(11) カルボン酸の含有量が、銅フィラーおよび銅ナノ粒子の合計質量に対して1～15質量%である、(10)に記載の導電膜形成用組成物。

(12) (1)～(11)のいずれか1つに記載の導電膜形成用組成物を基材上に付与して、塗膜を形成する塗膜形成工程と、塗膜に対して加熱処理および／または光照射処理を行い、導電膜を形成する導電膜形成工程とを備える導電膜の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、基材との密着性に優れた導電膜を形成することができる導電膜形成用組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、この導電膜形成用組成物を用いた導電膜の製造方法を提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0010] まず、本発明の従来技術と比較した特徴について記載する。

本発明の特徴の一つは、特定の平均凝集粒子径を有する銅ナノ粒子と、特定の平均凝集粒子径を有する銅粒子とに加えて、ギ酸銅にアミンが配位してなるギ酸銅錯体（本明細書において、単に「ギ酸銅錯体」という場合がある。）を含む導電膜形成用組成物である点にある。

[0011] ギ酸銅にアミンが配位してなるギ酸銅錯体を用いることにより、本発明の導電膜形成用組成物は、比較的低温で焼結することができ、焼結時にギ酸銅錯体の中心金属の Cu^{2+} が還元されて生成する Cu が導電性接着剤として働き、銅フィラー間、および銅ナノ粒子／銅フィラー間の融着を促進する効果がある。これにより、形成される銅膜の膜質が向上し、基板との密着性が向上する。

[0012] 以下では、本発明の導電膜形成用組成物およびこれを用いた導電膜の製造方法について詳細に説明する。

[0013] [導電膜形成用組成物]

本発明の導電膜形成用組成物は、平均凝集粒子径が1～10 μm である銅フィラーと、平均凝集粒子径が50～200nmである銅ナノ粒子と、ギ酸

銅にアミンが配位してなるギ酸銅錯体とを含む。

[0014] 本発明の導電膜形成用組成物は、後述する溶媒および／または分散媒を含有してもよい。溶媒および／または分散媒を含有する場合には、本発明の導電膜形成用組成物を、溶媒導電性ペーストまたは銅ペーストと呼んでもよい。

[0015] 本発明において、平均凝集粒子径は、走査型電子顕微鏡（以下「SEM」と記す。）によって測定される平均凝集粒子径（数平均凝集粒子径）をいう。

銅フィラーまたは銅ナノ粒子の平均凝集粒子径は、SEM像の中から無作為に選ばれた100個の銅ナノ粒子または銅フィラーの凝集粒子径を測定し、その平均をとることによって求めることができる。

以下、導電膜形成用組成物に含まれる各成分について詳述する。

[0016] 〈銅フィラー〉

銅フィラーとしては導電膜形成用組成物に用いられる公知の金属銅粒子が挙げられる。

[0017] 銅フィラーの平均凝集粒子径は1～10 μ mであり、3～10 μ mが好ましい。平均凝集粒子径が1 μ m以上の銅フィラーを含むことにより、導電膜形成用組成物の流動特性が良好となる。平均凝集粒子径が10 μ m以下の銅フィラーを含むことにより、微細配線が作製しやすくなる。2種類以上の銅フィラーを混合して得られる銅フィラーの平均凝集粒子径が上記範囲内であれば、その2種類以上の銅フィラーの混合物を、特に制限されることなく使用することができる。

[0018] 銅フィラーの含有量は、銅フィラーの体積と、これらの間に存在する空隙との比率に応じて適宜選択すればよく、特に限定されないが、銅フィラー、銅ナノ粒子、およびギ酸銅錯体の合計質量に対する銅フィラーの質量パーセンテージは、45～80質量%が好ましく、45～70質量%がより好ましい。銅フィラーの含有量を45質量%以上とすることにより、形成される銅膜の導電性をより良好なものとすることができる。銅フィラーの含有量を8

0質量%以下とすることにより、基材に対する導電性ペーストの塗布性をより良好なものとすることができる。

[0019] 〈銅ナノ粒子〉

銅ナノ粒子としては、優れた導電性を示すと共に、基材との密着性にも優れた導電膜を形成できる点から、金属銅ナノ粒子または水素化銅ナノ粒子が好ましい。水素化銅は、元素として銅の他に水素を含む化合物であって、銅原子は水素原子と結合した状態で存在し、60～100℃で金属銅と水素とに分解する性質を有する。

[0020] 銅ナノ粒子の平均凝集粒子径は50～200nmであり、70～150nmが好ましい。平均凝集粒子径が50nm以上の銅ナノ粒子を含むことにより、銅ナノ粒子の融着・成長に伴う体積収縮により導電膜に生じるクラックが発生しにくい。平均凝集粒子径が200nm以下の銅ナノ粒子を含むことにより、表面融解温度が低下するため、表面融解が起こりやすくなり、また、緻密な導電膜を形成できることから導電性の向上が期待できる。2種類以上の銅ナノ粒子を混合して得られる銅ナノ粒子の平均凝集粒子径が上記範囲内であれば、その2種類以上の銅ナノ粒子の混合物を、特に制限されることなく使用することができる。

[0021] なお、本発明において、金属銅ナノ粒子および水素化銅ナノ粒子は凝集粒子として用いられる。これらの凝集粒子は、おおよそ平均一次粒子径が10～100nm、好ましくは20～50nmの一次粒子が凝集してなるものである。ナノ粒子の平均一次粒子径は透過型電子顕微鏡（以下「TEM」と記す。）像の中から無作為に選ばれた100個のナノ粒子の一次粒子径を測定し、その平均をとることにより求めることができる。

[0022] 本発明の導電膜形成用組成物中、銅ナノ粒子の含有量は、特に限定されないが、銅フィラーの全質量に対して、5～50質量%が好ましく、10～35質量%がより好ましい。銅ナノ粒子の含有量を5質量%以上とすることにより、銅フィラー間の導電パスをさらに増やすことができ、形成される導電膜の体積抵抗率をより低く抑えられる。また、銅ナノ粒子の含有量を50質

量％以下とすることにより、導電性ペーストの流動性をより高くすることができる。

[0023] (銅ナノ粒子の製造方法 1)

水素化銅ナノ粒子の製造方法は特に制限されないが、例えば、後述するように、下記工程 (a) ~ (d) を経て製造することができる。また、水素化銅ナノ粒子を熱分解してなる金属銅ナノ粒子は、さらに下記工程 (e) を経て製造することができる。

[0024] (a) 水溶性銅化合物を水に溶解して、銅イオンを含む水溶液を調製する工程。

(b) 調製した水溶液に酸を加えて pH を 3 以下に調整する工程。

(c) pH を 3 以下に調整した水溶液を攪拌しながら、その水溶液に還元剤を加えて、銅イオンを還元し、平均凝集粒子径が 50 ~ 200 nm である水素化銅ナノ粒子を生成させる工程。

(d) 所望により、生成させた水素化銅ナノ粒子を、水とメタノールとの混合分散媒で精製する工程。

(e) 得られた水素化銅ナノ粒子を熱分解させて金属銅ナノ粒子を生成させる工程。

[0025] 工程 (a) :

水溶性銅化合物としては、硫酸銅、硝酸銅、ギ酸銅、酢酸銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅等が挙げられる。水溶性銅化合物の濃度は、水溶液 100 質量％中、0.1 ~ 30 質量％が好ましく、1 ~ 20 質量％がより好ましい。水溶液中の水溶性銅化合物の濃度が 0.1 質量％以上であれば、水の量が抑えられ、また、水素化銅ナノ粒子の生産効率が良好となる。水溶液中の水溶性銅化合物の濃度が 30 質量％以下であれば、水素化銅ナノ粒子の収率の低下が抑えられる。

[0026] 工程 (b) :

水溶液の pH を 3 以下に調整することにより、水溶液中の銅イオンが還元剤により還元されやすくなり、水素化銅ナノ粒子が生成しやすくなる。水溶

液のpHが3を超えると、水素化銅ナノ粒子が生成せずに、金属銅ナノ粒子が生成するおそれがある。水溶液のpHは、水素化銅ナノ粒子を短時間で生成できる点では、0.5～2.0が好ましく、0.7～1.5がより好ましい。

なお、工程（a）および工程（b）は、同時に行ってもよい。

[0027] 工程（b）において用いられる酸としては、ギ酸、クエン酸、マレイン酸、マロン酸、酢酸、プロピオン酸、硫酸、硝酸、塩酸等が挙げられ、中でもギ酸が好ましい。これらの酸は、銅イオンを含む水溶液のpHを調整するために用いられるが、銅ナノ粒子の表面を被覆し、銅ナノ粒子の導電性にも影響を与える場合があると考えられる。ギ酸は還元作用を有する酸であり、工程（b）においてギ酸を用いることにより、得られる銅ナノ粒子の表面が酸化されることを抑制する効果がある。

[0028] 工程（c）：

銅イオンは酸性下で還元剤により還元され、徐々に水素化銅ナノ粒子が成長して、平均凝集粒子径が50～200nmである水素化銅ナノ粒子が生成する。

工程（b）において酸としてギ酸を用いた場合には、生成した水素化銅ナノ粒子は、ただちに共存しているギ酸により表面を覆われ、安定化する。

[0029] 還元剤としては、大きな還元作用があることから金属水素化物または次亜リン酸が好ましい。金属水素化物としては、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等が挙げられ、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウムまたは水素化ホウ素ナトリウムが好ましい。

[0030] 還元剤の添加量は、銅イオンに対して1.5～10倍当量数が好ましく、2.2～5倍当量数がより好ましい。還元剤の添加量が銅イオンに対して1.5倍当量数以上であれば、還元作用が十分となる。還元剤の添加量が銅イオンに対して10倍当量数以下であれば、水素化銅ナノ粒子に含まれる不純物（ナトリウム、ホウ素、リン等）の量が抑えられる。還元剤を加える際の水溶

液の温度は、5～60℃が好ましく、20～50℃がより好ましい。水溶液の温度が60℃以下であれば、水素化銅ナノ粒子の分解が抑えられる。

[0031] 工程（d）：

水素化銅ナノ粒子を含む懸濁液を静置すると、水素化銅ナノ粒子が凝集して沈殿する。この沈殿物を分離し、ついで分散媒に再分散させた後、水素化銅ナノ粒子を再び凝集させて沈殿させる方法で精製することにより、高純度化した水素化銅ナノ粒子が得られる。

[0032] 精製に用いる分散媒としては、水／メタノール混合分散媒または水／エタノール混合分散媒が好ましい。水のみでは、水の表面張力が大きいため、水素化銅ナノ粒子の凝集物の細孔に水が入っていくことができず、精製の効果が小さい。一方、メタノールのみでは、メタノールの誘電率が小さいため、不純物のナトリウムをイオンとして分散媒中に遊離できず、精製の効果が小さい。混合分散媒中の水の割合は、混合分散媒全体に対して、40～90質量％が好ましく、50～85質量％がより好ましい。水素化銅ナノ粒子に含まれるナトリウムの量は800ppm以下が好ましく、100ppm以下がより好ましい。

[0033] 工程（e）：

熱分解は不活性雰囲気下で行う。雰囲気中の酸素濃度は1000ppm以下が好ましい。1000ppmを超えると、酸化によって亜酸化銅を生じてしまう。熱分解の温度は、60～100℃が好ましく、70～90℃がより好ましい。温度が60℃以上であれば、熱分解が円滑に進行する。温度が100℃以下であれば、銅ナノ粒子同士の融着が抑えられる。

[0034] （銅ナノ粒子の製造方法2）

銅ナノ粒子は、また、下記工程（a'）～（d'）を経て製造することができる。

（a'）水溶性銅化合物を水に溶解して、銅イオンを含む水溶液を調製する工程。

（b'）調製した水溶液を30℃以上に加熱し、次亜リン酸によって銅イオ

ンを還元し、水素化銅ナノ粒子、または、場合によっては金属銅ナノ粒子を生成させる工程。

(c') 所望により、前記水素化銅ナノ粒子を、熱分解させて金属銅ナノ粒子を生成させる工程。

(d') 所望により、得られた銅ナノ粒子を精製する工程。

[0035] 工程 (a') :

上記工程 (a) と同様である。

[0036] 工程 (b') :

銅イオンは30℃以上の温度で次亜リン酸により酸性条件で還元され、徐々に水素化銅ナノ粒子が成長して、平均凝集粒子径が50～200nmである水素化銅ナノ粒子が生成する。また、反応を一定時間以上進行させると水素化銅の分解によって金属銅が生成する。工程 (b) における水溶液の温度は、30～80℃が好ましく、35～60℃がより好ましい。水溶液の温度が80℃以下であれば、水の蒸発による反応系の変化を抑制できる。

次亜リン酸は、水溶液にして添加することが好ましい。次亜リン酸の濃度は、水溶液100質量%中、30～80質量%が好ましく、40～60質量%がより好ましい。水溶液中の次亜リン酸の濃度が30質量%以上であれば、水の量が抑えられる。水溶液中の次亜リン酸の濃度が80質量%以下であれば、急激な反応が抑えられる。

[0037] 次亜リン酸の添加量は、銅イオンに対して1.5～10倍当量数が好ましい。次亜リン酸の添加量が銅イオンに対して1.5倍当量数以上であれば、還元作用が充分となる。還元剤の添加量が銅イオンに対して10倍当量数以下であれば、残存するリンによる悪影響を抑制できる。

[0038] 工程 (c') :

上記工程 (e) と同様である。

[0039] 工程 (d') :

所望により、得られた銅ナノ粒子を精製してもよい。精製方法としては、得られた銅ナノ粒子を水に分散させる方法等が挙げられる。

[0040] 〈銅ナノ粒子被覆銅フィラー〉

本発明の導電膜形成用組成物において、上記銅フィラーおよび上記銅ナノ粒子は、銅フィラーを銅ナノ粒子によって被覆した銅ナノ粒子被覆銅フィラーとして使用してもよい。

上記銅ナノ粒子被覆銅フィラーは、平均凝集粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である銅フィラーの表面が、平均凝集粒子径が $50 \sim 200 \text{nm}$ である銅ナノ粒子で被覆された銅ナノ粒子被覆銅フィラーである。

[0041] 本発明の導電膜形成用組成物中、銅フィラーを被覆する銅ナノ粒子の含有量は、特に限定されないが、銅フィラーを被覆する銅ナノ粒子と銅フィラーを被覆していない銅ナノ粒子との合計が、銅フィラーの全質量に対して、 $5 \sim 50$ 質量%が好ましく、 $10 \sim 35$ 質量%がより好ましい。銅ナノ粒子の含有量を 5 質量%以上とすることにより、銅フィラー間の導電パスをさらに増やすことができ、形成される導電膜の体積抵抗率をより低く抑えられる。また、銅ナノ粒子の含有量を 50 質量%以下とすることにより、導電性ペーストの流動性をより高くすることができる。

また、導電膜形成用組成物が含有する銅ナノ粒子のうち、銅フィラーを被覆する銅ナノ粒子の質量割合は、大きいほど好ましく、銅ナノ粒子の全質量に対して、 50 質量%以上が好ましく、 70 質量%以上がより好ましく、 90 質量%以上がさらに好ましい。

[0042] (銅ナノ粒子被覆銅フィラーの製造方法)

銅ナノ粒子被覆銅フィラーの製造方法は、特に限定されないが、例えば、下記の工程(Ⅰ)および(Ⅱ)を有する製造方法が挙げられる。

(Ⅰ) 平均凝集粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である銅フィラーの表面に、平均凝集粒子径が $20 \sim 100 \text{nm}$ である水素化銅ナノ粒子を被覆させ、水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る工程。

(Ⅱ) 上記水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを、不活性ガス雰囲気下、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ で焼成し、銅フィラーの表面が、平均凝集粒子径が $50 \sim 200 \text{nm}$ である銅ナノ粒子で被覆された銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る工程

。

[0043] 工程 (1) :

工程 (1) は、下記工程 (1-1) ~ (1-2) からなることが好ましい

。

(1-1) 平均凝集粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である銅フィラーおよび平均凝集粒子径が $20 \sim 100 \text{nm}$ である水素化銅ナノ粒子を分散媒に分散させ、分散液を得る工程。

(1-2) 得られた分散液から分散媒を揮発させて取り除くことにより、銅フィラーの表面に水素化銅ナノ粒子を被覆させ、水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る工程。

[0044] 工程 (1-1) :

分散媒の比誘電率は、 $4 \sim 40$ が好ましく、 $10 \sim 30$ がより好ましい。分散媒の比誘電率が 4 以上であれば、水素化銅ナノ粒子の分散性が良好となる。分散媒の比誘電率が 40 以下であれば、銅フィラーの分散性が良好となる。

分散媒としては、例えば、メチルアルコール ($33.0 (20^\circ\text{C})$)、エチルアルコール ($25.3 (20^\circ\text{C})$)、1-プロパノール ($20.8 (20^\circ\text{C})$)、2-プロパノール ($20.2 (20^\circ\text{C})$)、1-ブタノール ($17.8 (20^\circ\text{C})$)、2-ブタノール ($17.3 (20^\circ\text{C})$)、イソブチルアルコール ($17.9 (20^\circ\text{C})$)、1-ペンタノール ($15.1 (25^\circ\text{C})$)、イソペンチルアルコール ($14.7 (20^\circ\text{C})$)、1-ヘキサノール ($13.3 (20^\circ\text{C})$)、1-オクタノール ($10.3 (20^\circ\text{C})$)、シクロヘキサノール ($16.4 (20^\circ\text{C})$)、シクロヘキサノン ($16.1 (20^\circ\text{C})$)、アセトン ($21.0 (20^\circ\text{C})$)、オクチルアルコール ($10.3 (20^\circ\text{C})$) および酢酸エチル ($6.1 (20^\circ\text{C})$) が挙げられる。括弧内は比誘電率である。

分散媒としては、銅フィラーと水素化銅ナノ粒子ともに分散性に優れる点から、1-プロパノール ($20.8 (20^\circ\text{C})$) または 2-プロパノール (

20. 2 (20℃)) が好ましい。

[0045] 工程 (I-1) における分散媒の量は、銅フィラーおよび水素化銅ナノ粒子の合計 100 質量%に対して、250～1250 質量%が好ましく、300～750 質量%がより好ましい。分散媒の量が 250 質量%以上であれば、分散媒中に水素化銅ナノ粒子と銅フィラーを均一に分散させることができる。分散媒の量が 1250 質量%以下であれば、分散媒を揮発させるのに要する時間が短く、製造コストを抑えることができる。

[0046] 水素化銅ナノ粒子は、銅原子が水素原子と結合した状態で存在し、50～100℃で金属銅と水素とに分解する性質を有する。水素化銅ナノ粒子としては、例えば、上記した水素化銅ナノ粒子の製造方法で得られるものが挙げられる。

[0047] 水素化銅ナノ粒子の平均凝集粒子径は、20～100 nm であり、25～80 nm が好ましい。水素化銅ナノ粒子の平均凝集粒子径が 20 nm 以上であれば、焼成時の水素化銅ナノ粒子同士の凝集を抑えることができる。水素化銅ナノ粒子の平均凝集粒子径が 100 nm 以下であれば、表面活性が十分に高い水素化銅ナノ粒子を得ることができる。

[0048] 工程 (I-2) :

分散媒の揮発は、450～600 mmHg の減圧下で徐々に行うことが好ましい。圧力が 450 mmHg 以上であれば、分散媒が完全に揮発する直前まで水素化銅ナノ粒子と銅フィラーを均一に分散させておくことができる。圧力が 600 mmHg 以下であれば、分散媒を揮発させるのに要する時間が短く、製造コストを抑えることができる。

銅フィラーの表面が水素化銅ナノ粒子で被覆されていることは、SEM 像を観察し、銅フィラーの表面の少なくとも一部に複数の水素化銅ナノ粒子が付着していることから確認できる。

[0049] 工程 (I-1) :

水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを不活性ガス雰囲気下、50～100℃で焼成することにより、銅フィラーの表面の水素化銅ナノ粒子が金属銅と水

素とに分解すると同時に、ナノ粒子同士が焼結し、平均凝集粒子径が50～200 nmの銅ナノ粒子が得られる。

[0050] 不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が挙げられ、窒素ガスまたはアルゴンが好ましい。焼成温度は、50～100℃であり、60～80℃が好ましい。焼成温度が50℃以上であれば、金属膜に生じるクラックの発生を抑制できる銅ナノ粒子被覆銅フィラーが得られる。焼成温度が100℃以下であれば、銅ナノ粒子表面の活性が失われていない銅ナノ粒子被覆銅フィラーが得られる。

[0051] 〈ギ酸銅にアミンが配位してなるギ酸銅錯体〉

ギ酸銅にアミンが配位してなるギ酸銅錯体（本明細書において、単に「ギ酸銅錯体」ともいう。）は、ギ酸銅とアミンとを混合することによって合成することができる。

ギ酸銅とアミンとはそのまま混合してもよく、水溶液、有機溶媒溶液または有機溶媒懸濁液として混合してもよい。ギ酸銅とアミンとの混合は、0～100℃程度の温度の下で、適切な攪拌機や混合機を用いて行うことが好ましい。

また、ギ酸銅とアミンは、ギ酸銅1当量に対してアミンを2～4当量加えることが好ましい。

ギ酸銅錯体を合成する際に加えるアミンが過少量であると、得られるギ酸銅錯体の保存安定性が低下し、錯体が析出することがある。ただし、この場合であっても、加温して錯体を溶解することにより、使用することができる。

[0052] ギ酸銅とアミンとを混合して得られる組成物中には、主成分としてギ酸アニオンおよびアミンを配位子として有するギ酸銅錯体が生成する。好ましいギ酸銅錯体は、中心金属である Cu^{2+} に、ギ酸アニオンおよびアミンが、それぞれ2分子ずつ配位することが好ましい。2つのアミンは同一種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。

[0053] ギ酸銅とアミンとを混合してなる組成物中には、混合条件に応じて、上記

ギ酸銅錯体の他に、溶媒や未反応のアミンが含まれ得るが、ギ酸銅とアミンとを無溶媒で 1 : 2 の当量比で混合した場合には、ほぼ上記ギ酸銅錯体のみからなる組成物が得られる。

[0054] 本発明の導電膜形成用組成物中、上記ギ酸銅錯体の含有量は、特に限定されるものではないが、銅フィラーの全質量に対して、1～70質量%が好ましく、1～50質量%がより好ましく、10～30質量%がさらに好ましい。ギ酸銅錯体を1質量%以上含有することによって、本発明の導電膜形成用組成物を用いて形成される導電膜の密着性がさらに向上し、70質量%以下含有することにより、本発明の導電膜形成用組成物を用いて形成される導電膜の体積収縮が小さく、厚膜を形成しやすい。

[0055] (ギ酸銅)

上記ギ酸銅としては、無水ギ酸銅(ⅠⅠ)、ギ酸銅(ⅠⅠ)・二水和物、ギ酸銅(ⅠⅠ)・四水和物などを用いることができる。

[0056] (アミン)

上記アミンとしては、第一級～第三級のアミンを使用することができる。

なかでも、アミンの沸点が低いという観点から、第三級アミンが好ましい。

また、得られるギ酸銅錯体の親水性が増すという観点から、分子内に1つ以上のヒドロキシ基を有するアミンが好ましい。

[0057] 上記第一級アミンとしては、例えば、アルキル基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいモノアルキルアミン、アリール基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいモノアリールアミン、ヘテロアリール基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいモノ(ヘテロアリール)アミン、およびアルキレン基またはアリーレン基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいジアミンが挙げられる。

[0058] 上記モノアルキルアミンを構成するアルキル基は、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基のいずれでもよく、炭素数1～19の直鎖状アルキル基、炭素数3～19の分枝状アルキル基、または炭素数3～7の環状アルキル基

が好ましい。

[0059] 直鎖状または分枝状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、*n*-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1, 1-ジメチルペンチル基、2, 2-ジメチルペンチル基、2, 3-ジメチルペンチル基、2, 4-ジメチルペンチル基、3, 3-ジメチルペンチル基、4, 4-ジメチルペンチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、4-エチルペンチル基、2, 2, 3-トリメチルブチル基、1-プロピルブチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、5-エチルヘキシル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、2, 2-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキシル基、4, 4-ジメチルヘキシル基、5, 5-ジメチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、2-プロピルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基およびイコシル基が挙げられる。

[0060] 環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、

ル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基およびトリシクロデシル基が例示できる。

[0061] 好ましいモノアルキルアミンとしては、具体的には、*n*-プロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-オクタデシルアミン（ステアリルアミン）およびシクロヘキシルアミンが挙げられる。

[0062] 上記モノアリールアミンを構成するアリール基は、フェニル基、1-ナフチル基または2-ナフチル基が好ましい。

[0063] 上記第二級アミンとしては、例えば、アルキル基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいジアルキルアミン、アリール基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいジアリールアミン、およびヘテロアリール基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいジ（ヘテロアリール）アミンが挙げられる。

[0064] 上記ジアルキルアミンを構成するアルキル基は、上記モノアルキルアミンを構成するアルキル基と同様であり、炭素数が1～9の直鎖状アルキル基、炭素数3～9の分枝状アルキル基、または炭素数3～7の環状アルキル基が好ましい。また、ジアルキルアミンの2つのアルキル基の種類は、同一であってもよいし、互いに相違してもよい。

[0065] 好ましいジアルキルアミンとしては、具体的には、*N*-メチルエタノールアミン、*N*-エチルエタノールアミン、ジエチルアミンおよびモルホリンが挙げられる。

[0066] 上記第三級アミンとしては、例えば、アルキル基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいトリアルキルアミン、およびアルキル基および／またはアリール基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいジアルキルモノアリールアミンが挙げられる。

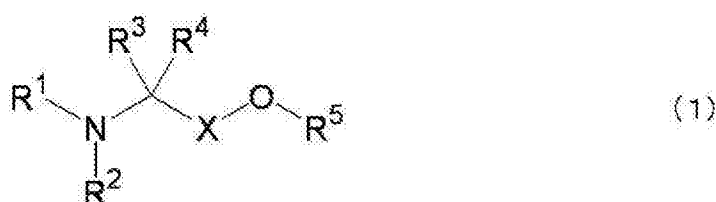
[0067] 上記トリアルキルアミンを構成するアルキル基は、上記モノアルキルアミンを構成するアルキル基と同様であり、炭素数が1～19の直鎖状アルキル基、炭素数3～19の分枝状アルキル基、または炭素数3～7の環状アルキ

ル基が好ましい。また、トリアルキルアミンの3つのアルキル基の種類は、同一であってもよいし、2つが同一であってもよいし、3つが互いに相違してもよい。すなわち、3つのアルキル基は、すべてが同じでもよいし、すべてが異なってもよいし、一部だけが異なってもよい。

[0068] 上記トリアルキルアミンとしては、例えば、トリエチルアミン、N，N－ジメチル－n－オクタデシルアミン、N，N－ジメチルシクロヘキシルアミン、N，N－ジメチルエタノールアミン、N，N－ジエチルエタノールアミン、N－メチルジエタノールアミン、N－メチルモルホリン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、トリステアリルアミン、トリオレイルアミン、トリベンジルアミン、ジオレイルモノエタノールアミン、ジラウリルモノプロパノールアミン、ジオクチルモノエタノールアミン、ジヘキシルモノプロパノールアミン、ジブチルモノプロパノールアミン、オレイルジエタノールアミン、ステアリルジプロパノールアミン、ラウリルジエタノールアミン、オクチルジプロパノールアミン、ブチルジエタノールアミン、ベンジルジエタノールアミン、フェニルジエタノールアミン、トリルジプロパノールアミン、キシリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、およびトリプロパノールアミンが挙げられる。

[0069] 特に好ましい第三級アミンとして、下記式（1）で表される第三級アミンが挙げられる。

[化2]



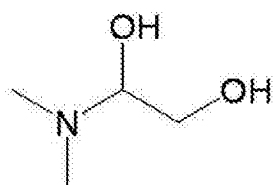
[式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、2－ヒドロキシエチル基および2－メトキシエチル基からなる群から選択され、R³およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基およびヒドロキシ基からなる群から選択され、R⁵は水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素

数3～6の分枝状アルキル基、炭素数3～6の環状アルキル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基および2-エトキシエチル基からなる群から選択され、Xはメチレン基、エチレン基およびプロピレン基からなる群から選択される。R³およびR⁴は、同時にヒドロキシ基ではないことが好ましい。]

[0070] 上記式(1)で表される第三級アミンとしては、例えば、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジメチル-2-メトキシエチルアミン、N,N-ジメチル-2-エトキシエチルアミン、N,N-ジメチル-2-n-プロポキシエチルアミン、N,N-ジメチル-2-イソプロポキシエチルアミン、N,N-ジメチル-2-n-ブトキシエチルアミン、N,N-ジメチル-2-(2-ヒドロキシエチルオキシ)エチルアミン、N,N-ジメチル-2-(2-メトキシエチルオキシ)エチルアミン、N,N-ジメチル-2-(2-エトキシエチルオキシ)エチルアミン、N,N-ジメチル-1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチルアミン、N,N-ジメチル-1,1-ジメチル-2-メトキシエチルアミン、N,N-ジメチル-1,1-ジメチル-2-エトキシエチルアミン、N,N-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアミン、N,N-ジメチル-3-メトキシプロピルアミン、N,N-ジメチル-3-エトキシプロピルアミン、N,N-ジメチル-3-イソプロポキシプロピルアミン、N,N-ジメチル-3-n-ブトキシプロピルアミンおよびN,N-ジメチル-2-ヒドロキシエタノールアミン(N,N-ジメチル-1,2-ジヒドロキシエチルアミン)が挙げられる。

[0071] これらのうちでも、特に、下記式(2)で表されるN,N-ジメチル-2-ヒドロキシエタノールアミン(N,N-ジメチル-1,2-ジヒドロキシエチルアミン)が好ましい。

[化3]



(2)

[0072] 〈ポリマーバインダ〉

本発明の導電膜形成用組成物は、さらに、ポリマーバインダを含んでもよい。ポリマーバインダとしては、1種類または2種類以上の高分子化合物を使用することができる。ポリマーバインダは、形成される導電膜において、金属銅と基材との密着を助けるプライマーとしての役割を果たす。

[0073] ポリマーバインダとしては、例えば、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ロジン配合物、およびビニル系ポリマー等が好適に挙げられる。ビニル系ポリマーとしては、例えば、ポリビニルピロリドンおよびポリビニルアルコールが挙げられる。

[0074] ポリマーバインダの導電膜形成用組成物中の含有量は、金属銅と基材との密着を助けるプライマーとしての役割を果たすことができ、かつ、形成される導電膜の導電性を悪化させない程度であれば、特に限定されない。具体的には、ポリマーバインダの含有量は、銅フィラー、銅ナノ粒子およびギ酸銅錯体の合計質量に対して、2～8質量%が好ましく、2～6質量%がより好ましい。ポリマーバインダと金属銅とは相分離状態を形成しやすいため、過剰量のポリマーバインダを含有すると、金属銅が相互に独立したドメイン（領域）を形成しやすく、導電性を悪化させるおそれがある。

[0075] 〈低分子アミン〉

本発明の導電膜形成用樹脂組成物は、さらに、低分子アミンを含んでもよい。酸化銅（ⅠⅠ）は水に溶けないが、水および低分子アミンの存在下で、銅（ⅠⅠ）イオン1個にアミンが4分子配位した銅ーアミン錯体を形成し水溶化する。この反応により、銅フィラーおよび銅ナノ粒子表面の酸化銅が水溶化され、粒子表面から除去される。その結果、得られる導電膜の導電性および密着性が向上する。

[0076] 低分子アミンは、形成される導電膜中に残存すると導電性および密着性を低下させるおそれがあるため、焼成時に揮発または分解して、形成される導電膜中に残存しないことが好ましい。このため、低分子アミンの沸点または

分解温度は、焼成温度以下であることが好ましい。また、常温で気体または液体であることが好ましく、導電性ペーストの製造がより容易になるという観点から、液体であることがより好ましい。

[0077] 低分子アミンの沸点または分解温度は、250℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましく、150℃以下がさらに好ましい。また、常温（20±15℃、JIS Z 8703：1983）で気体または液体であってもよい。

[0078] 低分子アミンは、第一級アミン、第二級アミンまたは第三級アミンのいずれであってもよく、上述したギ酸銅錯体の配位子となり得るアミンも使用することができる。低分子アミンとしては、具体的には、例えば、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール等が挙げられる。

[0079] 低分子アミンは、配位子としてギ酸銅錯体に含まれるアミンと同じ種類のアミンであってもよいし、異なる種類のアミンであってもよいが、異なる種類のアミンであることが好ましく、ギ酸銅錯体に配位しているアミンよりも沸点または分解温度が低いアミンであることがより好ましい。本発明の導電膜形成用組成物を焼成する際に揮発または分解して、形成される導電膜中に出来る限り残存しないことが好ましいからである。

[0080] 低分子アミンの導電膜形成用組成物中の含有量は、特に限定されないが、銅フィラーおよび銅ナノ粒子の合計質量に対して1～15質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。この範囲内であると、低分子アミンによる銅ナノ粒子および銅フィラーの表面の酸化銅を溶解する効果が十分に発揮されて導電性が向上し、かつ、形成される導電膜の密着性を悪化させない。

[0081] 〈カルボン酸〉

本発明の導電膜形成用組成物は、さらに、カルボン酸を含んでもよい。カルボン酸としては、モノカルボン酸、ポリカルボン酸のいずれも使用できる

。ポリカルボン酸としては、ジカルボン酸またはトリカルボン酸が好ましい。

[0082] 上記モノカルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、乳酸、ピルビン酸等が挙げられる。また、上記ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、リンゴ酸等が挙げられる。また、上記トリカルボン酸としては、例えば、プロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、クエン酸（2-ヒドロキシプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸）、イソクエン酸（1-ヒドロキシプロパン-1, 2-3-トリカルボン酸）等が挙げられる。カルボン酸は1種類を単独で、または2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0083] カルボン酸としては、ギ酸、マレイン酸およびクエン酸からなる群から選択される少なくとも1つが好ましく、ギ酸、マレイン酸およびクエン酸から選択されるいずれか1つがより好ましい。

[0084] 本発明の導電膜形成用組成物がカルボン酸を含有する場合には、耐酸化性に優れ、かつ焼結しやすい導電膜形成用組成物を得ることができる。カルボン酸は、銅フィラーおよび銅ナノ粒子の表面の酸化物皮膜を分解・除去するものと考えられる。このため、本発明の導電膜形成用組成物にあっては、カルボン酸を含むことによって、形成される導電膜の体積抵抗率をさらに低下させることができる。

[0085] カルボン酸の導電膜形成用組成物中の含有量は、特に限定されないが、銅フィラーおよび銅ナノ粒子の合計質量に対して1～15質量%が好ましく、3～15質量%がより好ましく、3～10質量%がさらに好ましい。この範囲内であると、カルボン酸による銅ナノ粒子および銅フィラーの表面の酸化物皮膜を除去する効果が十分に発揮されて導電性が向上し、かつ、形成され

る導電膜の密着性を悪化させない。

[0086] なお、本発明においては、水素化銅ナノ粒子を製造する工程（前記工程（b））においてもカルボン酸を使用する場合があります、この場合、前記工程（b）で使用するカルボン酸は、導電膜形成用組成物を製造する際に使用されるカルボン酸を兼ねてもよい。

カルボン酸は、工程（b）では水溶性であることが求められ、導電膜形成用組成物の製造工程では、銅ナノ粒子や銅フィラーの酸化抑制およびポリマーバインダ中での分散性改善に寄与するものと考えられる。この両方の特性を満たすカルボン酸であれば、工程（b）で使用したカルボン酸を含む本発明の導電膜形成用組成物に、改めて他のカルボン酸を混合することなく、ポリマーバインダと混合して、本発明の導電膜形成用組成物を調製してもよい。

ただし、一般的には、工程（b）で用いるカルボン酸と導電膜形成用組成物の製造工程で用いるカルボン酸とは、異なるものを選択することが好ましい。具体的には、工程（b）では還元作用を有するギ酸を用い、導電膜形成用組成物の製造工程では炭素数4～20の炭化水素基を有する脂肪族カルボン酸を用いることが好ましい。

[0087] 〈溶媒・分散媒〉

本発明の導電膜形成用組成物は溶媒または分散媒（以下、単に「溶媒」という。）を含有して、導電性ペーストまたは銅ペーストとしてもよい。

溶媒は、銅フィラーおよび銅ナノ粒子、または銅ナノ粒子被覆銅フィラーの分散媒として機能し、ギ酸銅錯体を溶解するものであれば特に制限されない。

溶媒としては、例えば、水や、アルコール類、エーテル類、エステル類などの有機溶媒などを使用することができる。なかでも、ギ酸銅錯体、銅フィラーおよび銅ナノ粒子との相溶性がより優れる点から、水、1～3価のヒドロキシ基を有する脂肪族アルコール、この脂肪族アルコール由来のアルキルエーテル、この脂肪族アルコール由来のアルキルエステル、またはこれらの

混合物が好ましく用いられる。

[0088] 溶媒として、水を用いる場合には、イオン交換水のレベルの純度を有するものが好ましい。

1～3価のヒドロキシ基を有する脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、グリシドール、メチルシクロヘキサノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、イソプロピルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-n-ブトキシエタノール、カルビトール、エチルカルビトール、n-ブチルカルビトール、ジアセトンアルコール、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、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

なかでも、1～3価のヒドロキシ基を有する炭素数1～6の脂肪族アルコールは、沸点が高すぎず導電膜形成後に残存しにくいことから好ましく、具体的には、メタノール、エチレングリコール、グリセリン、2-メトキシエタノール、ジエチレングリコール、イソプロピルアルコールがより好ましい。

[0089] エーテル類としては、上記アルコール由来のアルキルエーテルが挙げられ、ジエチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル

、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン等が例示される。なかでも、1～3価のヒドロキシ基を有する炭素数1～4の脂肪族アルコール由来の炭素数2～8のアルキルエーテルが好ましく、具体的には、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランがより好ましい。

[0090] エステル類としては、上記アルコール由来のアルキルエステルが挙げられ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、γ-ブチロラクトン等が例示される。なかでも、1～3価のヒドロキシ基を有する炭素数1～4の脂肪族アルコール由来の炭素数2～8のアルキルエステルが好ましく、具体的には、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチルがより好ましい。

[0091] 上記溶媒の中でも、沸点が高すぎないことから、特に水を主溶媒として用いることが好ましい。主溶媒とは、溶媒の中で含有率が最も多い溶媒である。

[0092] 〈その他成分〉

本発明の導電膜形成用組成物には、上記したもの以外にも他の成分が含まれていてもよい。

例えば、導電膜形成用組成物には、界面活性剤が含まれていてもよい。界面活性剤は、酸化銅粒子の分散性を向上させる役割を果たす。界面活性剤の種類は特に制限されず、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。これら界面活性剤は、1種を単独、または2種以上を混合して用いることができる。

[0093] [導電膜形成用組成物の製造方法]

本発明の導電膜形成用組成物の製造方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、溶媒中に銅フィラーおよび銅ナノ粒子、または銅ナノ粒子被覆銅フィラーと、ギ酸銅錯体と、所望により、低分子アミン、ポリマ

ーバイнда、脂肪族カルボン酸等を添加した後、超音波法（例えば、超音波ホモジナイザーによる処理）、ミキサー法、3本ロール法、ボールミル法などの公知の手段により成分を分散させることによって、組成物を得ることができる。

[0094] [導電膜の製造方法]

本発明の導電膜の製造方法は、上述した導電膜形成用組成物を基材上に付与して、塗膜を形成する塗膜形成工程と、前記塗膜に対して加熱処理および／または光照射処理を行い、導電膜を形成する導電膜形成工程とを備える。以下に、それぞれの工程について詳述する。

[0095] (塗膜形成工程)

本工程は、上述した導電膜形成用組成物を基材上に付与して、塗膜を形成する工程である。本工程により還元処理が施される前の前駆体膜が得られる。

使用される導電膜形成用組成物については、上述の通りである。

[0096] 本工程で使用される基材としては、公知のものを用いることができる。基材に使用される材料としては、例えば、樹脂、紙、ガラス、シリコン系半導体、化合物半導体、金属酸化物、金属窒化物、木材、またはこれらの複合物が挙げられる。

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

Te、GaAs等の化合物半導体基材；銅板、鉄板、アルミ板等の金属基材；アルミナ、サファイア、ジルコニア、チタニア、酸化イットリウム、酸化インジウム、ITO（インジウム錫酸化物）、IZO（インジウム亜鉛酸化物）、ネサ（酸化錫）、ATO（アンチモンドープ酸化錫）、フッ素ドープ酸化錫、酸化亜鉛、AZO（アルミドープ酸化亜鉛）、ガリウムドープ酸化亜鉛、窒化アルミニウム基材、炭化ケイ素等のその他無機基材；紙ーフェノール樹脂、紙ーエポキシ樹脂、紙ーポリエステル樹脂等の紙ー樹脂複合物、ガラス布ーエポキシ樹脂、ガラス布ーポリイミド系樹脂、ガラス布ーフッ素樹脂等のガラスー樹脂複合物等の複合基材等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステル樹脂基材、ポリエーテルイミド樹脂基材、紙基材、ガラス基材が好ましく使用される。

[0097] 導電膜形成用組成物を基材上に付与する方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、スクリーン印刷法、ディップコーティング法、スプレー塗布法、スピンのコーティング法、インクジェット法などの塗布法が挙げられる。

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

基材上への導電膜形成用組成物の塗布量としては、所望する導電膜の膜厚に応じて適宜調整すればよいが、通常、塗膜の膜厚は0.01～5000 μ mが好ましく、0.1～1000 μ mがより好ましい。

[0098] 本工程においては、必要に応じて、導電膜形成用組成物を基材へ塗布した後に乾燥処理を行い、溶媒を除去してもよい。残存する溶媒を除去することにより、後述する導電膜形成工程において、溶媒の気化膨張に起因する微小なクラックや空隙の発生を抑制することができ、導電膜の導電性および導電膜と基材との密着性の点で好ましい。

乾燥処理の方法としては温風乾燥機などを用いることができ、温度としては、40℃～200℃で加熱処理を行うことが好ましく、50℃以上150℃未満で加熱処理を行なうことがより好ましく、70℃～120℃で加熱処

理を行うことがさらに好ましい。本発明では金属銅を用いるため、酸化を抑制するような条件が好ましく、例えば窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下がより好ましく、水素等の還元性ガス雰囲気下で乾燥することがさらに好ましい。

[0099] (導電膜形成工程)

本工程は、上記塗膜形成工程で形成された塗膜に対して加熱処理および／または光照射処理を行い、金属銅を含有する導電膜を形成する工程である。

加熱処理および／または光照射処理を行うことにより、上記ギ酸銅錯体中の銅(Ⅱ)が銅(Ⅰ)に還元される。

より具体的には、例えば、上記処理を実施することにより、ギ酸銅錯体から生成した金属銅と銅フィラーおよび／または銅ナノ粒子とが互いに融着してグレインを形成し、さらにグレイン同士が接着・融着して薄膜を形成する。

[0100] 加熱処理の条件は、使用されるギ酸銅錯体や溶媒の種類によって適宜最適な条件が選択される。なかでも、短時間で、導電性により優れる導電膜を形成することができる点で、加熱温度は100～400℃が好ましく、250～400℃がより好ましく、また、加熱時間は5～120分が好ましく、5～60分がより好ましい。

なお、加熱手段は特に制限されず、オーブン、ホットプレート等公知の加熱手段を用いることができる。

本発明では、比較的低温の加熱処理により導電膜の形成が可能であり、従って、プロセスコストが安いという利点を有する。

[0101] 光照射処理は、上述した加熱処理とは異なり、室温にて塗膜が付与された部分に対して光を短時間照射することで金属銅への還元および焼結が可能となり、長時間の加熱による基材の劣化が起こらず、導電膜の基材との密着性がより良好となる。

[0102] 光照射処理で使用される光源は特に制限されず、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等が

ある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また、g線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。

具体的な態様としては、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光、赤外線ランプ露光などが好適に挙げられる。

[0103] 光照射は、フラッシュランプによる光照射が好ましく、フラッシュランプによるパルス光照射であることがより好ましい。高エネルギーのパルス光の照射は、塗膜を付与した部分の表面を、極めて短い時間で集中して加熱することができるため、基材への熱の影響を極めて小さくすることができる。

パルス光の照射エネルギーとしては、 $1 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ が好ましく、 $1 \sim 30 \text{ J/cm}^2$ がより好ましく、パルス幅としては $1 \mu\text{s} \sim 100 \text{ ms}$ が好ましく、 $10 \mu\text{s} \sim 10 \text{ ms}$ がより好ましい。パルス光の照射時間は、 $1 \sim 100 \text{ ms}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \text{ ms}$ がより好ましく、 $1 \sim 20 \text{ ms}$ が更に好ましい。

[0104] 上記加熱処理および光照射処理は、単独で実施してもよく、両者を同時に実施してもよい。また、一方の処理を施した後、さらに他方の処理を施してもよい。

[0105] 上記加熱処理および光照射処理を実施する雰囲気は特に制限されず、大気、雰囲気下、不活性雰囲気下、または還元性雰囲気下などが挙げられる。なお、不活性雰囲気とは、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、窒素等の不活性ガスで満たされた雰囲気であり、また、還元性雰囲気とは、水素、一酸化炭素等の還元性ガスが存在する雰囲気を指す。

[0106] （導電膜）

上記工程を実施することにより、金属銅を含有する導電膜（銅膜）が得られる。

導電膜の膜厚は特に制限されず、使用される用途に応じて適宜最適な膜厚が調整される。なかでも、プリント配線基板用途の点からは、 $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましい。

なお、膜厚は、導電膜の任意の点における厚みを3箇所以上測定し、その値を算術平均して得られる値（平均値）である。

[0107] 導電膜の密着性は、従来公知の方法により評価することができるが、例えば、Hの鉛筆を用いて、荷重 $750\text{ g} \pm 10\text{ g}$ で、JIS K 5600-5-4:1999「引っかき硬度（鉛筆法）」の試験方法に準拠して行うことが好ましい。この場合には、引掻き試験を10回繰り返して行い、引掻き時の傷発生が10回中6回以下であるものが好ましく、5回以下であるものがより好ましく、2回以下であるものがさらに好ましい。

[0108] 導電膜の体積抵抗値は、導電特性の点から、 $1.0 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 以下が好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下がより好ましく、 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下がさらに好ましい。

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

[0109] 導電膜は基材の全面、または、パターン状に設けられてもよい。パターン状の導電膜は、プリント配線基板などの導体配線（配線）として有用である。

パターン状の導電膜を得る方法としては、上記導電膜形成用組成物をパターン状に基材に付与して、上記加熱処理および／または光照射処理を行う方法や、基材全面に設けられた導電膜をパターン状にエッチングする方法などが挙げられる。

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

[0110] パターン状の導電膜を多層配線基板として構成する場合、パターン状の導電膜の表面に、さらに絶縁層（絶縁樹脂層、層間絶縁膜、ソルダーレジスト）を積層して、その表面にさらなる配線（金属パターン）を形成してもよい。

[0111] 絶縁膜の材料は特に制限されないが、例えば、エポキシ樹脂、ガラスエポキシ樹脂、アラミド樹脂、結晶性ポリオレフィン樹脂、非晶性ポリオレフィ

ン樹脂、フッ素含有樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、全フッ素化ポリイミド、全フッ素化アモルファス樹脂など）、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶樹脂など挙げられる。

これらの中でも、密着性、寸法安定性、耐熱性、電気絶縁性等の観点から、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、または液晶樹脂を含有するものであることが好ましく、より好ましくはエポキシ樹脂である。具体的には、味の素ファインテクノ（株）製、A B F G X - 1 3 などが挙げられる。

[0112] また、配線保護のために用いられる絶縁層の材料の一種であるソルダーレジストについては、例えば、特開平 1 0 - 2 0 4 1 5 0 号公報や、特開 2 0 0 3 - 2 2 2 9 9 3 号公報等に詳細に記載され、ここに記載の材料を所望により本発明にも適用することができる。ソルダーレジストは市販品を用いてもよく、具体的には、例えば、太陽インキ製造（株）製 P F R 8 0 0、P S R 4 0 0 0（商品名）、日立化成工業（株）製 S R 7 2 0 0 G、などが挙げられる。

[0113] 上記で得られた導電膜を有する基材（導電膜付き基材）は、種々の用途に使用することができる。例えば、プリント配線基板、T F T、F P C、R F I D などが挙げられる。

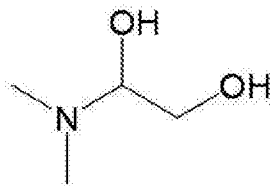
実施例

[0114] 以下、実施例により、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0115]（合成例 1：ギ酸銅錯体 1 の合成）

1 L 容ナスフラスコに、メタノール（1 0 0 m L）と、ギ酸銅（I I）四水和物（1 1. 3 g；0. 0 5 m o l）とを加え、懸濁液を作製した。その懸濁液に、N，N－ジメチル－1，2－ジヒドロキシエチルアミン（下記式参照、以下「アミン A」という場合がある。）（1 1. 9 g；0. 1 1 m o l）を加え、室温で 1 時間攪拌した。得られた溶液を減圧留去して、ギ酸銅錯体（2 2 g）を得た。このギ酸銅錯体を「ギ酸銅錯体 1」という。

[化4]



[0116] (合成例2：ギ酸銅錯体2の合成)

アミンAの添加量を11.9g (0.11mol) から6.0g (0.057mol) に変更した点を除き、合成例1と同様にして、ギ酸銅錯体(17.5g)を得た。このギ酸銅錯体を「ギ酸銅錯体2」という。

[0117] (合成例3：ギ酸銅錯体3の合成)

アミンAの添加量を11.9g (0.11mol) から9.0g (0.086mol) に変更した点を除き、合成例1と同様にして、ギ酸銅錯体(20.4g)を得た。このギ酸銅錯体を「ギ酸銅錯体3」という。

[0118] (合成例4：ギ酸銅錯体4の合成)

アミンAの添加量を11.9g (0.11mol) から15.0g (0.14mol) に変更した点を除き、合成例1と同様にして、ギ酸銅錯体(25.8g)を得た。このギ酸銅錯体を「ギ酸銅錯体4」という。

[0119] (合成例5：ギ酸銅錯体5の合成)

アミンA (11.9g ; 0.11mol) に代えてヘキシルアミン (下記式参照、以下「アミンB」という場合がある。) (10.1g ; 0.1mol) を使用した点を除き、実施例1と同様にして、ギ酸銅錯体(21g)を得た。このギ酸銅錯体を「ギ酸銅錯体5」という。

[化5]



[0120] (製造例1：水素化銅ナノ粒子1の製造)

100mL容三つ口フラスコに、硫酸銅(II)五水和物(5.2g)と、蒸留水(30g)と、ギ酸(3g)とを溶解して、銅イオンを含む水溶液を調製した。調製した水溶液を激しく攪拌しながら、この水溶液に、20℃

で、4質量%の水素化ホウ素ナトリウム水溶液（23 g）をゆっくり滴下した。滴下終了後、10分間そのまま撹拌を続け、懸濁液を得た。懸濁液中の凝集物を遠心分離法によって沈殿させ、沈殿物を分離した。分離した沈殿物を2-プロパノール（30 g）に再分散させた後、遠心分離法によって凝集物を沈殿させ、沈殿物を分離し、水素化銅ナノ粒子（水素化銅ナノ粒子1）を得た。

[0121]（製造例2：銅ナノ粒子被覆銅フィラー1の製造）

水素化銅ナノ粒子1（1 g）と、銅フィラー（三井金属鉱業社製、140 OYP；平均凝集粒子径7 μm 、凝集粒子径の範囲=3~10 μm ）（以下「銅フィラー1」という。）（3 g）とを、2-プロパノール（20 g）に加え、撹拌して、分散液を得た。得られた分散液を-35 kPaの減圧下で80℃に加熱し、分散液から2-プロパノールを揮発させて徐々に除去した。このとき、水素化銅ナノ粒子は、金属銅ナノ粒子へと分解（還元）され、銅フィラーの表面が銅ナノ粒子で被覆された導電性フィラー（銅ナノ粒子被覆銅フィラー1）を得た。銅フィラーの表面を被覆する銅ナノ粒子（以下「銅ナノ粒子1」という。）のSEMによって測定された平均凝集粒子径は100 nmであった。

[0122]（製造例3：銅ナノ粒子被覆銅フィラー2の製造）

水素化銅ナノ粒子1（1 g）と、銅フィラー（三井金属鉱業社製、MACJF；平均凝集粒子径18 μm ）（以下「銅フィラー2」という。）（3 g）とを、2-プロパノール（20 g）に加え、撹拌して、分散液を得た。得られた分散液を-35 kPaの減圧下で80℃に加熱し、分散液から2-プロパノールを揮発させて徐々に除去した。このとき、水素化銅ナノ粒子は、金属銅ナノ粒子へと分解（還元）され、銅フィラーの表面が銅ナノ粒子で被覆された導電性フィラー（銅ナノ粒子被覆銅フィラー2）を得た。銅フィラーの表面を被覆する銅ナノ粒子（以下「銅ナノ粒子2」という。）のSEMによって測定された平均凝集粒子径は100 nmであった。

[0123]（実施例1）

銅ナノ粒子被覆銅フィラー１（１．０ｇ；銅フィラー１（０．７５ｇ）および銅ナノ粒子１（０．２５ｇ）を含む。）と、ギ酸銅錯体１（０．２５ｇ）と、ポリビニルピロリドン（和光純薬社製、Ｋ－６０）（０．０４ｇ）と、水（０．６４ｇ）とを混合し、超音波ホモジナイザーで３０分間処理して、銅ペースト（銅ペースト１）を調製した。

粗面化したガラスエポキシ基板の２ｃｍ×２ｃｍの面上に銅ペースト１を２０μｍ厚で塗布し、グローブボックス中（酸素濃度＜１００ｐｐｍ）、ホットプレートにて１００℃、１０分間乾燥した後、アルゴン雰囲気下、３００℃で２０分間焼結することで銅膜を形成した。形成された銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表１に示す。

[0124]（実施例２）

銅ナノ粒子被覆銅フィラー１（１．０ｇ）に代えて銅フィラー１（０．７５ｇ）および銅ナノ粒子３（イオックス社製、Ｃｕ－００１；平均凝集粒子径７０ｎｍ：銅ナノ粒子３）（０．３０ｇ）を使用した点を除き、実施例１と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表１に示す。

[0125]（実施例３）

ギ酸銅錯体１に代えてギ酸銅錯体５を使用した点を除き、実施例１と同様にして、銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表１に示す。

[0126]（実施例４）

ギ酸銅錯体１の配合量を０．２５ｇから０．０４ｇに変更した点を除き、実施例１と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表１に示す。

[0127]（実施例５）

ギ酸銅錯体１の配合量を０．２５ｇから０．０７ｇに変更した点を除き、実施例１と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表１に示す。

[0128] (実施例 6)

ギ酸銅錯体 1 の配合量を 0.25 g から 0.12 g に変更した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0129] (実施例 7)

ギ酸銅錯体 1 の配合量を 0.25 g から 0.50 g に変更した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0130] (実施例 8)

ギ酸銅錯体 1 に代えてギ酸銅錯体 2 を使用した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

なお、調製した銅ペーストを冷蔵（4℃）で 1 日保存し、錯体の析出状況を観察したところ、析出が観察された。析出は、この銅ペーストを 60℃に加温することで再溶解し、銅膜を形成することができた。

[0131] (実施例 9)

ギ酸銅錯体 1 に代えてギ酸銅錯体 3 を使用した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

なお、調製した銅ペーストを冷蔵（4℃）で 1 日保存し、錯体の析出状況を観察したところ、析出が観察された。析出は、この銅ペーストを 60℃に加温することで再溶解し、銅膜を形成することができた。

[0132] (実施例 10)

ギ酸銅錯体 1 に代えてギ酸銅錯体 4 を使用した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

なお、調製した銅ペーストを冷蔵（4℃）で 1 日保存し、錯体の析出状況を観察したところ、析出が観察されなかった。

[0133] (実施例 1 1)

ポリビニルピロリドン（和光純薬製社製、K-60）の含有量を 0.04 g から 0.02 g に変更した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

なお、塗膜の強度が低く、銅膜形成時に膜に欠けが見られた。

[0134] (実施例 1 2)

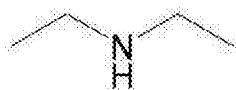
ポリビニルピロリドン（和光純薬製社製、K-60）の含有量を 0.04 g から 0.12 g に変更した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

なお、ポリマーの含有量が多かったため、得られた銅膜にムラが認められた。

[0135] (実施例 1 3)

ジエチルアミン（下記式参照、以下「アミン C」という場合がある。）（0.13 g）を含有した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[化6]



[0136] (実施例 1 4)

クエン酸（0.15 g）を含有した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0137] (比較例 1)

ギ酸銅錯体 1 を使用しなかった点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を

実施した。結果を表 1 に示す。

[0138] (比較例 2)

銅ナノ粒子被覆銅フィラー 1 (1.0 g) に代えて銅ナノ粒子被覆銅フィラー 2 (1.0 g ; 銅フィラー 2 (0.75 g) および銅ナノ粒子 2 (0.25 g) を含む。) を使用した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

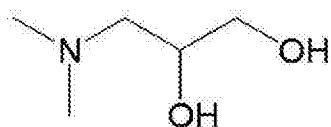
[0139] (比較例 3)

銅ナノ粒子被覆銅フィラー 1 (1.0 g) に代えて銅フィラー 1 (1.0 g) を使用した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0140] (比較例 4)

ギ酸銅錯体 1 (0.25 g) に代えてアセチルアセトン銅 (以下「銅錯体 A」という場合がある。) (0.20 g) を使用した点、および N, N-ジメチルー 2, 3-ジヒドロキシプロピルアミン (以下「アミン D」という場合がある。) (下記式参照) (0.50 g) を含有した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[化 7]



[0141] (比較例 5)

ギ酸銅錯体 1 (0.25 g) に代えて酢酸銅 (0.20 g ; 0.01 mol) を使用した点、およびアミン D (0.50 g) を含有した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0142] (比較例 6)

ギ酸銅錯体 1 (0.25 g) を含有しない点、およびクエン酸 (0.20 g) を含有した点を除き、実施例 1 と同様にして銅ペーストを調製し、銅膜を形成した。形成した銅膜に対して、以下の密着性評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0143] (密着性評価)

形成した銅膜について、引掻き試験により、密着性を評価した。引掻き試験は 10 回繰り返して行い、以下の基準によって銅膜の密着性をグレード付けし、評価した。実用上、A～C であることが好ましい。

A : 引掻き時の傷発生が 10 回中 2 回以下であるもの。

B : 引掻き時の傷発生が 10 回中 3～4 回であるもの。

C : 引掻き時の傷発生が 10 回中 5～6 回であるもの。

D : 引掻き時の傷発生が 10 回中 7 回以上であるもの。

評価 (グレード) を表 1 に示す。

なお、引掻き試験は、H の鉛筆 (三菱鉛筆社製) および鉛筆引っかかり試験器 (コーテック社製) を用いて、荷重 $750\text{ g} \pm 10\text{ g}$ で、JIS K 5600-5-4 : 1999 「引っかかり硬度 (鉛筆法)」の試験方法に準拠して行った。ここで、鉛筆の芯の硬さ H は JIS S 6006 : 2007 「鉛筆、色鉛筆及びそれらに用いるしん」で規定されるものである。

[0144] (導電性評価)

形成した銅膜のうち、密着性評価 (グレード) が A または B であったものについて、体積抵抗率 (単位 : $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) を測定した。体積抵抗率測定は、四探針法抵抗率計 (三菱化学社製、ロレスター GP) を用いて行い、銅膜の任意の 4 箇所の体積抵抗率を測定して得られた値の算術平均値を銅膜の体積抵抗率とした。得られた体積抵抗率を表 1 に示す。

[0145]

[表1]

【表1】

表1

銅ペースト															銅膜		
銅フライアー		銅ナノ粒子		ギ酸銅錯体		ポリマーバインダー		低分子アミン		カルボン酸		溶媒	密着性	導電性			
平均凝集 粒子径	含有量	平均凝集 粒子径	含有量	種類	含有量	割合	種類	含有量	割合	種類	含有量	割合					
[μm]	[g]	[nm]	[g]		[g]	[質量%]		[g]	[質量%]		[g]	[質量%]	(グレート)	(Ω・cm)			
1	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体1	0.25	33.3	PVP	0.04	3.2	-	-	A	2.0×10 ⁻⁵			
2	7	70	70	0.30	ギ酸銅錯体1	0.25	35.7	PVP	0.04	3.2	-	-	B	4.0×10 ⁻⁵			
3	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体5	0.25	33.3	PVP	0.04	3.2	-	-	B	8.2×10 ⁻⁵			
4	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体1	0.04	5.3	PVP	0.04	3.8	-	-	B	9.4×10 ⁻⁵			
5	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体1	0.07	9.3	PVP	0.04	3.7	-	-	B	8.4×10 ⁻⁵			
6	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体1	0.12	16.0	PVP	0.04	3.6	-	-	A	5.0×10 ⁻⁵			
7	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体1	0.50	66.7	PVP	0.04	2.7	-	-	C	-			
8	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体2	0.25	33.3	PVP	0.04	3.2	-	-	A	2.7×10 ⁻⁵			
9	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体3	0.25	33.3	PVP	0.04	3.2	-	-	A	2.4×10 ⁻⁵			
10	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体4	0.25	33.3	PVP	0.04	3.2	-	-	A	1.8×10 ⁻⁵			
11	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体1	0.25	33.3	PVP	0.02	1.6	-	-	C	-			
12	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体1	0.25	33.3	PVP	0.12	9.6	-	-	C	-			
13	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体1	0.25	33.3	PVP	0.04	3.2	アミンC	0.13	13	A	1.8×10 ⁻⁵		
14	7	75	100	0.25	ギ酸銅錯体1	0.25	33.3	PVP	0.04	3.2	-	-	クエン酸	0.15	15	A	1.9×10 ⁻⁵
1	7	75	100	0.25	-	-	-	PVP	0.04	4.0	-	-	-	D	-	-	
2	18	75	100	0.25	ギ酸銅錯体1	0.25	33.3	PVP	0.04	3.2	-	-	-	(塗布不能)	-	-	
3	7	100	-	-	ギ酸銅錯体1	0.25	25.0	PVP	0.04	3.2	-	-	-	D	-	-	
4	7	75	100	0.25	(銅錯体A)	0.20	-	PVP	0.04	3.3	アミンD	0.5	50.0	D	-	-	
5	7	75	100	0.25	(酢酸銅)	0.20	-	PVP	0.04	3.3	アミンD	0.5	50.0	D	-	-	
6	7	75	100	0.25	-	-	-	PVP	0.04	4.0	-	-	クエン酸	0.20	20	D	-

[0146] 表 1 中、実施例 1、3～14 および比較例 1、4～6 の銅フィラーおよび銅ナノ粒子は、製造例 2 で製造した銅ナノ粒子被覆銅フィラー 1 を配合したものであり、比較例 2 の銅フィラーおよび銅ナノ粒子は、製造例 3 で製造した銅ナノ粒子被覆銅フィラー 2 を配合したものである。なお、銅フィラーおよび銅ナノ粒子の平均凝集粒子径を表 1 に記載している。

また、表 1 中、ギ酸銅錯体の欄の「割合〔質量％〕」は、銅フィラーの全質量に対するギ酸銅錯体の質量パーセンテージであり、ポリマーバインダの欄の「割合〔質量％〕」は、銅フィラー、銅ナノ粒子およびギ酸銅錯体の合計質量に対するポリマーバインダの質量パーセンテージであり、アミンの欄の「割合〔質量％〕」は、銅フィラーおよび銅ナノ粒子の合計質量に対するアミンの質量パーセンテージであり、カルボン酸の欄の「割合〔質量％〕」は、銅フィラーおよび銅ナノ粒子の合計質量に対するカルボン酸の質量パーセンテージである。

また、表 1 中、「銅錯体 A」はアセチルアセトン銅を意味し、「PVP」はポリビニルピロリドンを意味し、「アミン A」は N，N-ジメチル-1，2-ジヒドロキシエチルアミンを、「アミン C」はジエチルアミンを、「アミン D」は N，N-ジメチル-1，2-ジヒドロキシプロピルアミンを、それぞれ意味する。

また、表 1 中、「塗布不能」は、銅ペースト中の銅フィラーの沈降が激しく、塗布できなかったことを意味する。

[0147] 実施例 1～14 と比較例 1～6 とを対比すると、本発明の導電膜形成用組成物（銅ペースト）を使用した実施例 1～14 では、優れた密着性を有する銅膜を得ることができた。

実施例 1 と実施例 2 とを対比すると、銅フィラーを銅ナノ粒子で被覆した銅ナノ粒子被覆銅フィラーを使用した実施例 1 は、銅フィラーを銅ナノ粒子で被覆せず、銅フィラーおよび銅ナノ粒子を別々に混合した実施例 2 に比べて、密着性および導電性が優れていた。

また、実施例 1 と実施例 3 とを対比すると、ギ酸銅錯体の配位子となるア

ミン化合物が第三級アミンである実施例 1の方が密着性および導電性に優れていた。

また、実施例 1、4～7の比較からわかるように、導電膜形成用組成物中の銅フィラーに対するギ酸銅錯体の含有量を変化させた場合であっても、優れた密着性を有する銅膜を得ることができた。さらに、ギ酸銅錯体の含有量が1～50質量%である実施例 1、4～7は、ギ酸銅錯体の含有量が50質量%を超える実施例 7に比べて、密着性がより優れていた。

また、実施例 1、8～10の比較からわかるように、ギ酸銅錯体の配位子となるアミンのモル数が異なる場合であっても、優れた密着性を有する銅膜を得ることができた。

また、実施例 1と実施例 12、13とを対比すると、ポリマーバインダであるPVPの含有量が銅フィラー、銅ナノ粒子およびギ酸銅錯体の合計質量の3.2質量%である実施例 1は、2質量%未満の実施例 12および合計質量の8質量%超の実施例 13に比べて密着性がより優れていた。

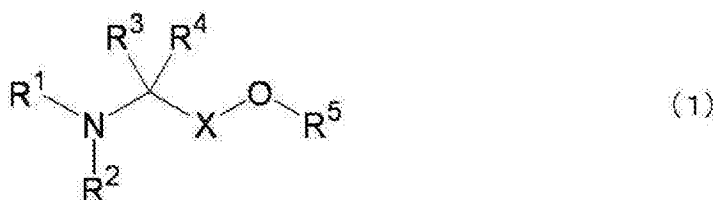
また、実施例 1と実施例 14とを対比すると、クエン酸を含有する実施例 14の方が、含有しない実施例 1に比べて、導電性が優れていた。

[0148] なお、平均粒子径が所定の範囲を超える銅フィラーを含有する導電膜形成用組成物を用いる比較例 2では、銅フィラーの沈降が激しく、基板上に組成物を塗布することができなかったため、銅膜を形成することができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 平均凝集粒子径が50～200nmである銅ナノ粒子と、平均凝集粒子径が1～10μmである銅フィラーと、ギ酸銅にアミンが配位してなるギ酸銅錯体とを含む導電膜形成用組成物。
- [請求項2] 前記銅フィラーの表面が前記銅ナノ粒子によって被覆されている、請求項1に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項3] 前記ギ酸銅錯体の含有量が、前記銅フィラーの全質量に対して1～50質量%である、請求項1または2に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項4] 前記銅フィラーの含有量が、前記銅フィラー、前記銅ナノ粒子および前記ギ酸銅錯体の合計質量に対して45～80質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項5] さらに、ポリマーバインダを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項6] 前記ポリマーバインダの含有量が、前記銅フィラー、前記銅ナノ粒子および前記ギ酸銅錯体の合計質量に対して2～8質量%である、請求項5に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項7] 前記アミンが下記式(1)で表される第三級アミンを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物。

[化1]



[式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基および2-メトキシエチル基からなる群から選択され、R³およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基およびヒドロキシ基からなる群から選択され、R⁵は水素原子、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分枝状アルキル基、炭

素数 3～6 の環状アルキル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基および2-エトキシエチル基からなる群から選択され、X はメチレン基、エチレン基およびプロピレン基からなる群から選択される。]

[請求項8] さらに、低分子アミンを含む、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物。

[請求項9] 前記低分子アミンの含有量が、前記銅フィラーおよび前記銅ナノ粒子の合計質量に対して 1～15 質量%である、請求項 8 に記載の導電膜形成用組成物。

[請求項10] さらに、カルボン酸を含む、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物。

[請求項11] 前記カルボン酸の含有量が、前記銅フィラーおよび前記銅ナノ粒子の合計質量に対して 1～15 質量%である、請求項 10 に記載の導電膜形成用組成物。

[請求項12] 請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物を基材上に付与して、塗膜を形成する塗膜形成工程と、

前記塗膜に対して加熱処理および／または光照射処理を行い、導電膜を形成する導電膜形成工程と
を備える導電膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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, C08K3/08, C08K5/09, C08K5/56, C08K9/02, C08L101/00, C09D5/00, C09D5/24, C09D7/12, C09D139/06, C09D171/02, H01B1/00, H01B1/22, H01B13/00, H05K1/09, H05K3/10, H05K3/12

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.
Y	WO 2010/032841 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims 1 to 13; examples 1 to 17 (Family: none)	1-12
Y	WO 2009/116349 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims 1 to 12; examples 1 to 9 (Family: none)	1-12
Y	JP 2010-242118 A (ADEKA Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims 1 to 5; paragraph [0010]; examples 1, 2 (Family: none)	1-12

☒ 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
14 April, 2014 (14.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051132

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 2012-112022 A (ADEKA Corp.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims 1 to 5; paragraph [0013]; examples 1 to 6 (Family: none)	1-12
Y	JP 2009-256218 A (Toray Industries, Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims 1 to 7; paragraph [0017]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-12
Y	JP 2009-158441 A (Namics Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims 1 to 10; paragraphs [0010], [0032]; examples 1 to 15 (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051132

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C09D201/00(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i,
C08K5/56(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i,
C09D5/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i,
C09D139/06(2006.01)i, C09D171/02(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i,
H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i,
H05K3/10(2006.01)i, H05K3/12(2006.01)i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

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, C08K3/08, C08K5/09, C08K5/56, C08K9/02, C08L101/00, C09D5/00, C09D5/24, C09D7/12, C09D139/06, C09D171/02, H01B1/00, H01B1/22, H01B13/00, H05K1/09, H05K3/10, H05K3/12

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
Y	WO 2010/032841 A1（旭硝子株式会社）2010.03.25, 請求項 1 - 1 3、例 1 - 1 7（ファミリーなし）	1-12
Y	WO 2009/116349 A1（旭硝子株式会社）2009.09.24, 請求項 1 - 1 2、例 1 - 9（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 2010-242118 A（株式会社 A D E K A）2010.10.28, 請求項 1 - 5、段落【0 0 1 0】、実施例 1、2（ファミリーなし）	1-12

☒ 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

1 4 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 4 . 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）

増永 淳司

4 V

4 5 1 1

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

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 2012-112022 A (株式会社 A D E K A) 2012. 06. 14, 請求項 1 - 5、段落【0 0 1 3】、実施例 1 - 6 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2009-256218 A (東レ株式会社) 2009. 11. 05, 請求項 1 - 7、段落【0 0 1 7】、実施例 1 - 4 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2009-158441 A (ナミックス株式会社) 2009. 07. 16, 請求項 1 - 1 0、段落【0 0 1 0】、【0 0 3 2】、実施例 1 - 1 5 (ファミリーなし)	1-12

発明の属する分野の分類

C09D201/00(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K5/56(2006.01)i,
C08K9/02(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i,
C09D7/12(2006.01)i, C09D139/06(2006.01)i, C09D171/02(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i,
H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/10(2006.01)i,
H05K3/12(2006.01)i