

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 6 月 8 日(08.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/094264 A1

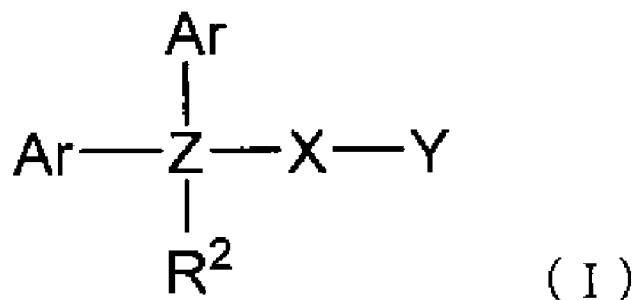
- (51) 国際特許分類:
B32B 7/02 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C09D 11/52* (2014.01)
C09D 4/00 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/005029
- (22) 国際出願日: 2016 年 11 月 30 日(30.11.2016)
- (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 2015-236366 2015 年 12 月 3 日(03.12.2015) JP
- (71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三枝 栄子(MIEDA, Eiko); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 2 番 1 9 号アドレスビル 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SUBSTRATE EQUIPPED WITH ELECTROCONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 導電膜付き基材



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a substrate equipped with an electroconductive film, the substrate having an electroconductive film in which the surface is devoid of irregularities, and the adhesion between the electroconductive film and a plastic substrate being excellent regardless of the type of electroconductive ink. A substrate equipped with an electroconductive film having a base film and the electroconductive film on the surface of a substrate in the stated order, wherein the base film is an object obtained by curing a coating agent containing a condensate of an organosilane compound represented by formula (II) $\text{R}^4\text{Si}(\text{R}^3)_2$ (II) (where: R^4 represents an epoxy group, etc.; and R^3 represents a hydroxyl group or a hydrolyzable group) and a compound represented by formula (I) (where: Ar represents a C6-C10 aryl group optionally having an electron-donating group; X represents a single bond, etc.; Y represents a polymerizable functional group; Z represents a carbon atom or a silicon atom; R^2 represents a hydrogen atom, etc.; and Ar may be identical or different to each other).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/094264 A1



本発明は、導電性インクの種類によらずプラスチック基材と導電膜との密着性が良好であり、表面にムラのない導電膜を有する導電膜付き基材を提供することを目的とする。基材の表面上に、下地膜及び導電膜を、この順で有する導電膜付き基材であって、前記下地膜が、式（I）（式中、Arは、電子供与性基を有していてもよいC₆～C₁₀のアリール基を示す。Xは、単結合等を示す。Yは、重合可能な官能基を示し、Zは、炭素原子又はケイ素原子を示す。R²は、水素原子等を示す。ここで、各Arは、同一でも相異なってもよい。）で表される化合物と、式（II） $R^4Si(R^3)_3$ （II）（式中、R⁴は、エポキシ基等を示す。R³は、水酸基又は加水分解性基を示す。）で表される有機シラン化合物の縮合物を含有するコーティング剤の硬化物である膜である、導電膜付き基材。

明 細 書

発明の名称：導電膜付き基材

技術分野

[0001] 本発明は、プラスチック基材表面に密着性よく導電膜が形成された導電膜付き基材に関する。

本願は、２０１５年１２月３日に出願された日本国特許出願第２０１５－２３６３６６号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、電子部品などの電極や回路、電磁波シールドなどを形成するために、金属粒子や導電性ポリマーを含有する導電性インク又はペーストを用いて形成される導電膜が広く利用されている。また、近年のデバイスや回路の小型化の要求により、例えば、プラスチック製の基板上に導電膜の配線を形成して、基板を折り畳んだ状態で収納可能にすることが試みられている。

[0003] しかし、このような基板は耐熱性が低く、導電膜を形成する際に、導電性インクを低温で焼成する必要がある。特に金属微粒子を含有する導電性インク又はペーストを基板上に塗布して焼成することにより導電膜を形成すると、導電膜と基板との密着性が低いため導電膜が基板から剥がれやすいという問題もある。

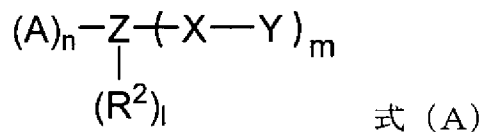
[0004] そこで、基板表面に下地膜を形成させることで、基板とその上に積層する導電膜との密着性を向上させる方法が知られている。例えば、特許文献１には、プラスチック基材上に、プライマー組成物として塩ビ・アクリル・ポリカーボネートを含むオーバーコート剤を塗布した後、８０℃で３０分間乾燥させることで下地膜を形成し、さらに該下地膜の上に酸化銀と脂肪酸銀塩からなる導電性組成物を塗布した後、１８０℃で３分間加熱することにより導電性膜付き基材を得る方法が記載されている。

また、特許文献２には、表面を酸素プラズマ処理したガラス基板上に、有機塩又は無機塩、及びポリビニルアルコールなどのバインダー樹脂を含有す

る下地膜を形成し、さらに該下地膜の上に、クエン酸ナトリウムを分散剤として含む銀ナノインクをインクジェット装置で円形ドットパターンを形成し150℃で30分間乾燥することにより、ムラがなく、基板への密着性のよい導電膜を形成する方法が記載されている。

[0005] 一方で、プラスチック基材との密着性に優れる以下に示す式(A)で表される化合物を含有するコーティング剤が知られている。(特許文献3を参照)

[0006] [化1]



[0007] 式中、Aは、置換基として電子供与性基を有してもよいフェニル基、ナフチル基を表す。Zは、炭素原子、又はケイ素原子、R²は、水素原子、水酸基、直鎖若しくは分岐のアルキル基、直鎖若しくは分岐のアルコキシ基、環状アルキル基、又は環状アルコキシ基、Xは、単結合；酸素原子、硫黄原子、セレン原子、-NR-、2価の脂肪族環基、アリーレン基、アミド構造若しくはウレタン構造を含んでもよいC1～C20のアルキレン基；2価の脂肪族環基；又はアリーレン基、Yは、重合可能な官能基、nは2又は3の整数、mは1又は2の整数、lは0又は1の整数であり、n+m+l=4である。nが2又は3の整数の場合、Aは同一でも相異なってもよい。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-252494号公報

特許文献2：特開2010-272402号公報

特許文献3：国際公開第WO2014/115210号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献１に記載の下地膜では、導電性組成物が酸化銀と脂肪酸銀塩を含む組成物に限定されており、導電性インク全般に使用できる汎用的なものではない。また、特許文献２に記載の方法は、インクジェット法で導電パターンを形成する際に、特定の物性の金属微粒子含有インクと特定の性質を有するプライマー層を組み合わせた場合において、導電膜の膜厚均一性や基板への密着性の効果が得られるものである。

[0010] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、導電性インクの種類によらずプラスチック基材と導電膜との密着性が良好であり、表面にムラのない導電膜を有する導電膜付き基材を提供することを目的とする。

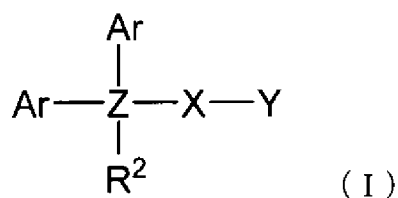
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定のコーティング剤から形成される下地膜を表面に設けた基材上に、導電膜を積層すると、基材と導電膜との密着性が良好であり、導電膜の表面にムラがない導電膜付き基材が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] すなわち、本発明は、

(１) 基材の表面上に、下地膜及び導電膜を、この順で有する導電膜付き基材であって、前記下地膜が、式(Ⅰ)

[化2]



(式中、Arは、電子供与性基を有していてもよいC6～C10のアリール基を示す。

Xは、単結合；酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-\text{NR}^1-$ (式中、 R^1 は水素原子又はC1～C6のアルキル基を表す。)、C3～C6の2価の脂肪族環基、C6～C10のアリーレン基、アミド構造若しくはウレタン構造を含んでいてもよいC1～C20のアルキレン基；C3～C6の2価の脂肪

族環基；又はC 6～C 10のアリーレン基を示す。

Yは、重合可能な官能基を示し、

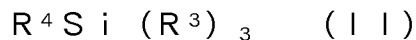
Zは、炭素原子又はケイ素原子を示す。

R²は、水素原子、水酸基、C 1～C 6のアルキル基、C 1～C 6のアルコキシ基、C 3～C 6のシクロアルキル基、C 3～C 6のシクロアルコキシ基、電子供与性基を有していてもよいC 6～C 10のアリール基、又は式：—X—Yで表される基を示す。

ここで、各A_rは、同一でも相異なってもよい。）

で表される化合物と、

式（I I）



（式中、R⁴は、エポキシ基、グリシジルオキシ基若しくは（メタ）アクリロキシ基で置換されていてもよいC 1～C 30のアルキル基、C 2～C 8のアルケニル基、又はC 6～C 10のアリール基を示す。R³は、水酸基又は加水分解性基を示す。）で表される有機シラン化合物の縮合物を含有するコーティング剤の硬化物である膜である、導電膜付き基材、

（2）下地膜に用いるコーティング剤に、更に金属化合物を含有することを特徴とする（1）に記載の導電膜付き基材、

（3）前記基材がプラスチック基材である、（1）又は（2）に記載の導電膜付き基材、

（4）前記導電膜が金属微粒子の焼結体を含有する、（1）～（3）のいずれかに記載の導電膜付き基材、

（5）前記金属微粒子の焼結体が銀微粒子の焼結体である、（4）に記載の導電膜付き基材、及び、

（6）前記導電膜が、溶媒又は樹脂に分散した金属微粒子を含む導電性インク又は導電性ペーストの焼成物である膜である、（1）～（5）のいずれかに記載の導電膜付き基材

に関する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、基材上に特定のコーティング剤を塗布して得られる下地膜を予め設けておくことにより、導電性組成物の種類によらず、プラスチック基材との密着性が良好で、表面にムラがない導電膜を有する導電膜付き基材を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0014]〔1〕下地膜

本発明の下地膜は、基材表面に形成されており、基材表面をガラス様に改質することにより導電膜と基材との密着性や導電膜の成膜性を向上させる目的で形成する膜である。

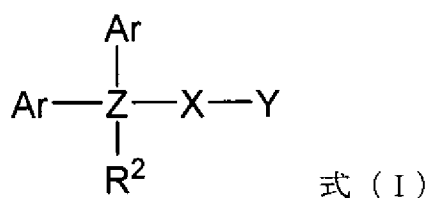
[0015] まずは、下地膜の形成に用いるコーティング剤について詳述する。

(1) コーティング剤

(a) 式(1)で表される化合物

本発明に用いるコーティング剤は、以下の式(1)で表される化合物を含有する。式(1)で表わされる化合物は一種のみであってもよく、2種以上の混合物であってもよい。

[0016] [化3]



[0017] 式中、Arは、電子供与性基を有していてもよいC6～C10のアリール基を示す。

Xは、単結合；酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-\text{NR}^1-$ （式中、 R^1 は水素原子又はC1～C6のアルキル基を表す。）、C3～C6の2価の脂肪族環基、C6～C10のアリーレン基、アミド構造若しくはウレタン構造を含んでもよいC1～C20のアルキレン基；C3～C6の2価の脂肪族環基；又はC6～C10のアリーレン基を示す。

Yは、重合可能な官能基を示す。

Zは、炭素原子又はケイ素原子を示す。

R²は、水素原子、水酸基、C 1～C 6のアルキル基、C 1～C 6のアルコキシ基、C 3～C 6のシクロアルキル基、C 3～C 6のシクロアルコキシ基、電子供与性基を有していてもよいC 6～C 10のアリール基、又は式：—X—Yで表される基を示す。

ここで、各A_rは、同一でも相異なってもよい。

[0018] (A_r)

A_rにおける「C 6～C 10のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

A_rにおける電子供与性基としては、水酸基、C 1～C 6のアルキル基、C 1～C 6のアルコキシ基、C 1～C 6のアルキルチオ基、C 6～C 10のアリール基、C 6～C 10のアリールオキシ基が挙げられる。

[0019] 電子供与性基を具体的に例示すると以下のとおりである。

「C 1～C 6のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、n—プロピル基、i—プロピル基、n—ブチル基、s—ブチル基、i—ブチル基、t—ブチル基、n—ペンチル基、n—ヘキシル基等が挙げられる。

「C 1～C 6のアルコキシ基」としては、メトキシ基、エトキシ基、n—プロポキシ基、i—プロポキシ基、n—ブトキシ基、s—ブトキシ基、i—ブトキシ基、t—ブトキシ基、n—ペントキシ基、n—ヘキトキシ基等が挙げられる。

「C 1～C 6のアルキルチオ基」としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n—プロピルチオ基、i—プロピルチオ基、n—ブチルチオ基、s—ブチルチオ基、i—ブチルチオ基、t—ブチルチオ基、n—ペンチルチオ基、n—ヘキシルチオ基等が挙げられる。

「C 6～C 10のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

「C 6～C 10のアリールオキシ基」としては、フェノキシ基、ナフトキ

シ基等が挙げられる。

[0020] (X)

Xは、単結合；酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-NR^1-$ （式中、 R^1 は水素原子又はC1～C6のアルキル基を表す。）、C3～C6の2価の脂肪族環基、C6～C10のアリーレン基、アミド構造若しくはウレタン構造を含んでいてもよいC1～C20のアルキレン基；C3～C6の2価の脂肪族環基；又はC6～C10のアリーレン基を示す。

ここで、「酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-NR^1-$ （式中、 R^1 は水素原子又はC1～C6のアルキル基を表す。）、C3～C6の2価の脂肪族環基、C6～C10のアリーレン基、アミド構造若しくはウレタン構造を含んでいてもよい」とは、これらの基の1種又は2種以上を含んでいてもよい」という意味である。

[0021] Xを具体的に例示すると以下のとおりである。

「C1～C20のアルキレン基」は、二価の炭化水素基であり、例えば、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、メチルジメチレン基、テトラメチレン基、1,2-ジメチルジメチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、イコサメチレン基等が挙げられる。

$-NR^1-$ 中の R^1 の「C1～C6のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。

「C3～C6の2価の脂肪族環基」としては、1,1-シクロプロピレン基、1,2-シクロプロピレン基、1,2-シクロブチレン基、1,3-シクロブチレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基等が挙げられる。

「C6～C10のアリーレン基」としては、1,2-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基等が挙げ

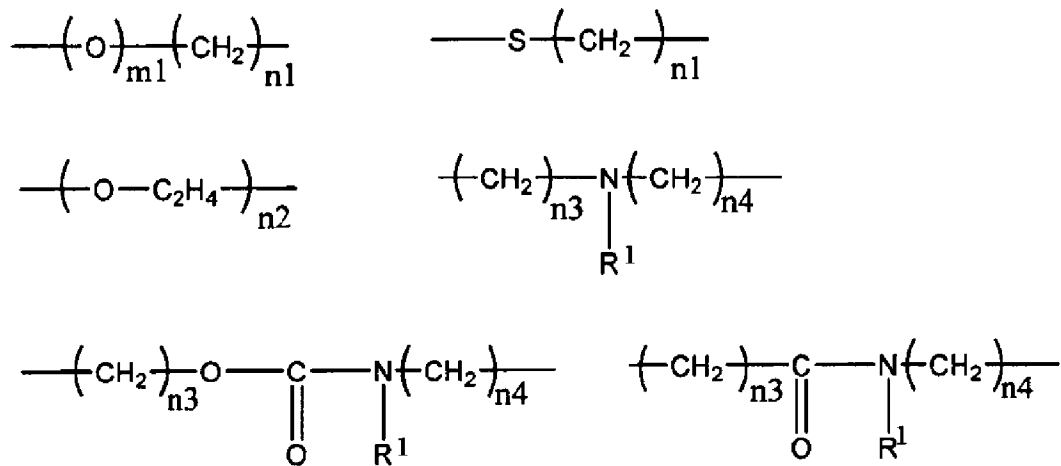
られる。

酸素原子、硫黄原子、セレン原子は、例えば、酸素原子の場合、 $-\text{O}-$ 及び $-\text{CO}-$ の場合を包含する。

[0022] 「酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-\text{NR}^1-$ （式中、 R^1 は水素原子または $\text{C}1\sim\text{C}6$ のアルキル基を表す。）、 $\text{C}3\sim\text{C}6$ の2価の脂肪族環基、 $\text{C}6\sim\text{C}10$ のアリーレン基、アミド構造若しくはウレタン構造を含んでもよい $\text{C}1\sim\text{C}20$ のアルキレン基」である X として具体的には、以下が挙げられる。

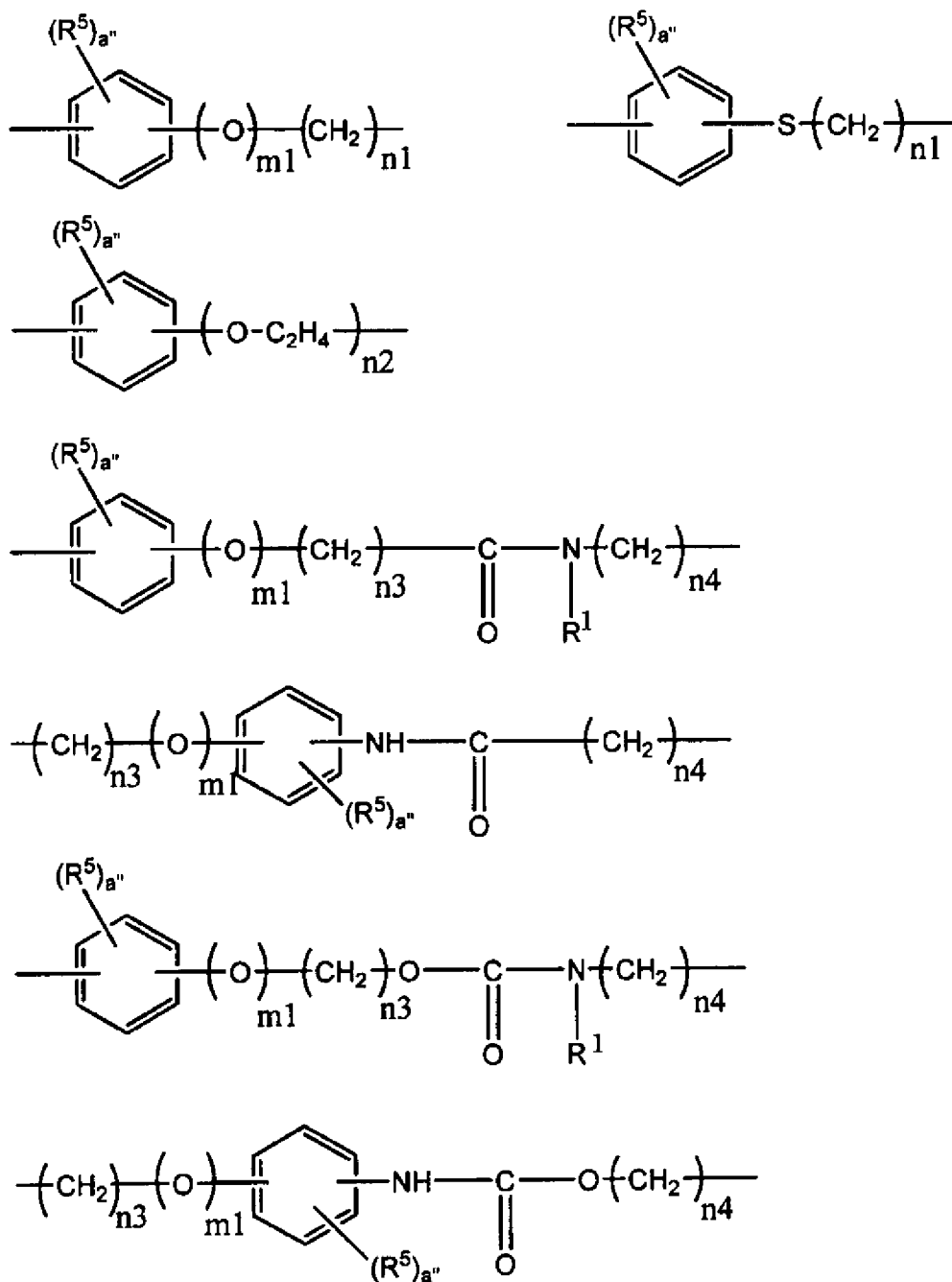
まずは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-\text{NR}^1-$ 、 $\text{C}6\sim\text{C}10$ のアリーレン基、アミド構造又はウレタン構造を含む X としては、以下の構造が挙げられる。

[0023] [化4]



[0024]

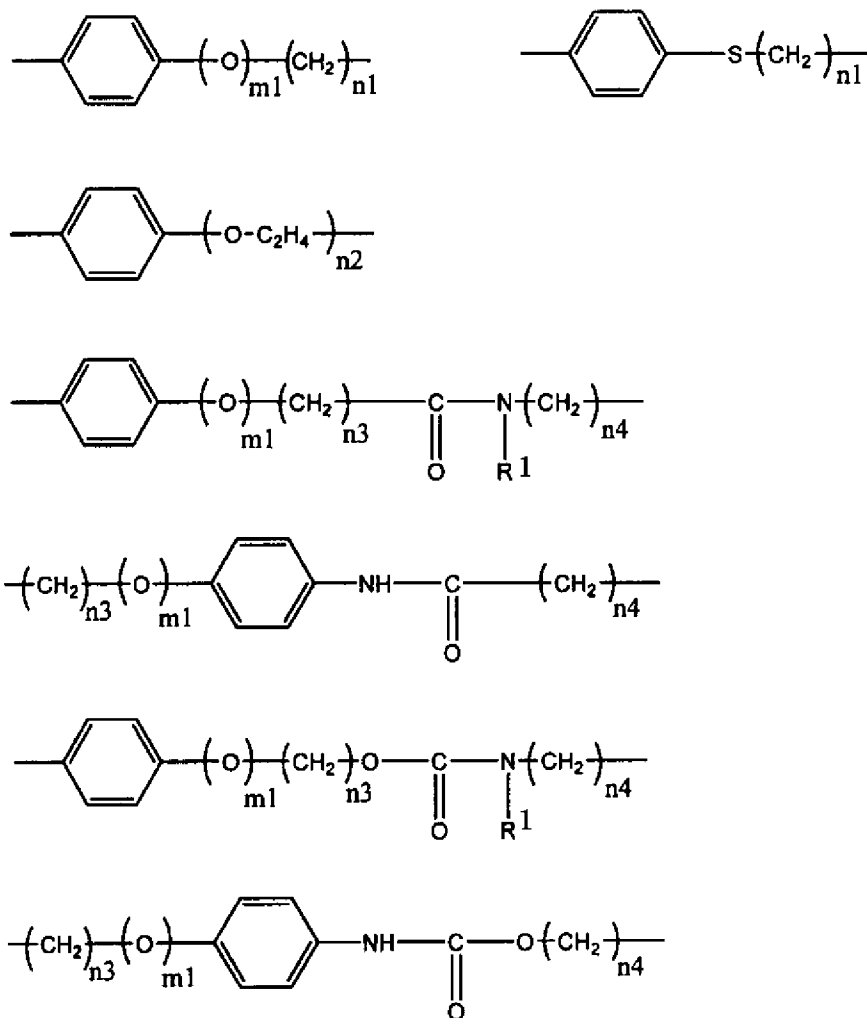
[化5]



[0025] 上記構造中、

[0026]

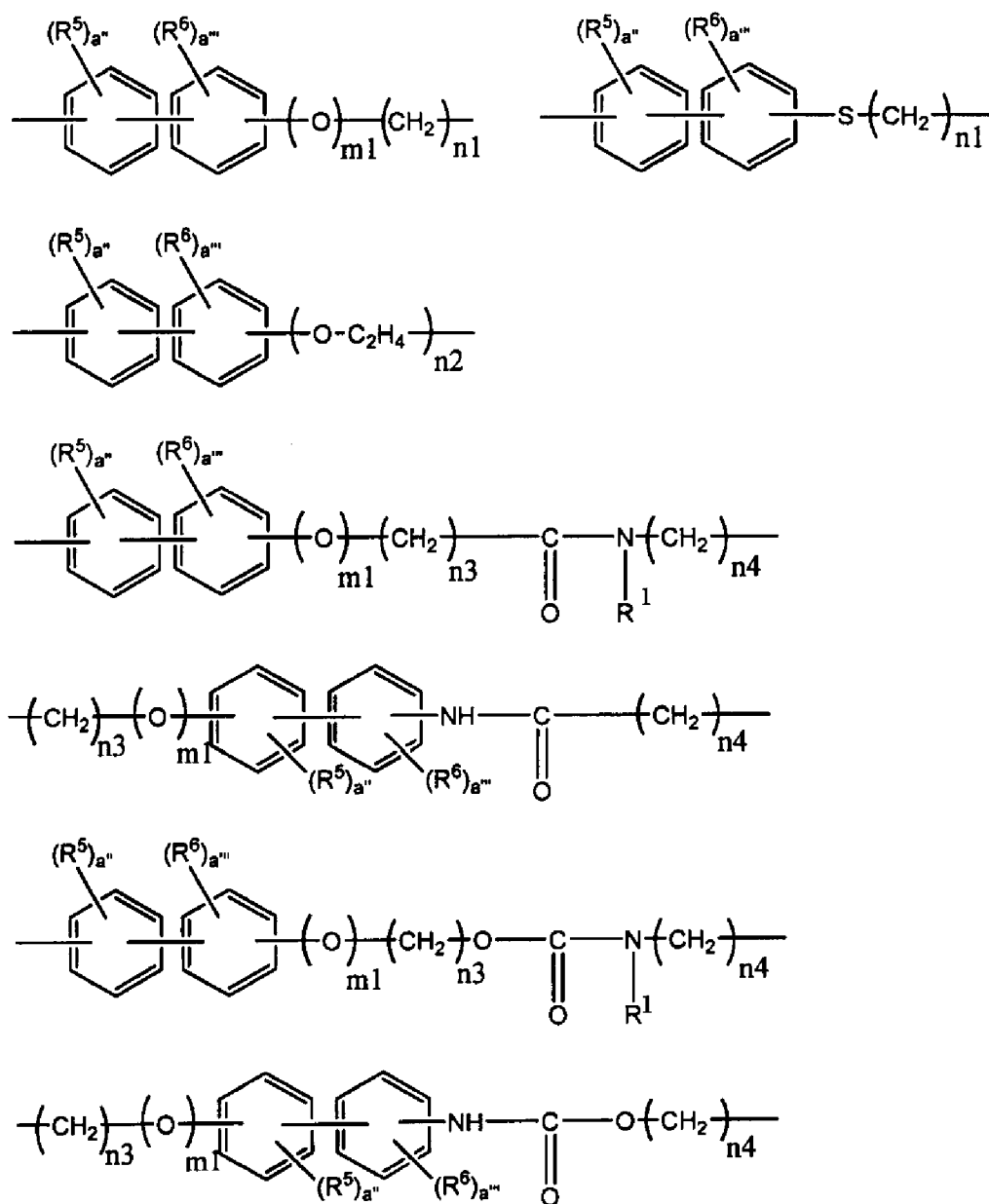
[化6]



[0027] で表される構造が好ましい。また、ビフェニレン基、ナフチレン基を含むXとしては、以下の構造が挙げられる。

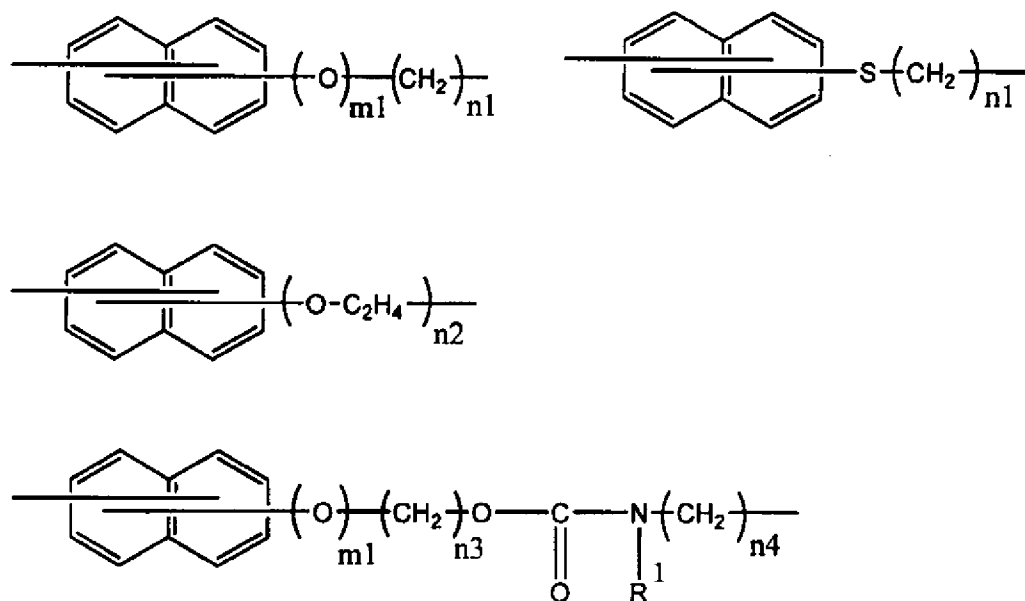
[0028]

[化7]



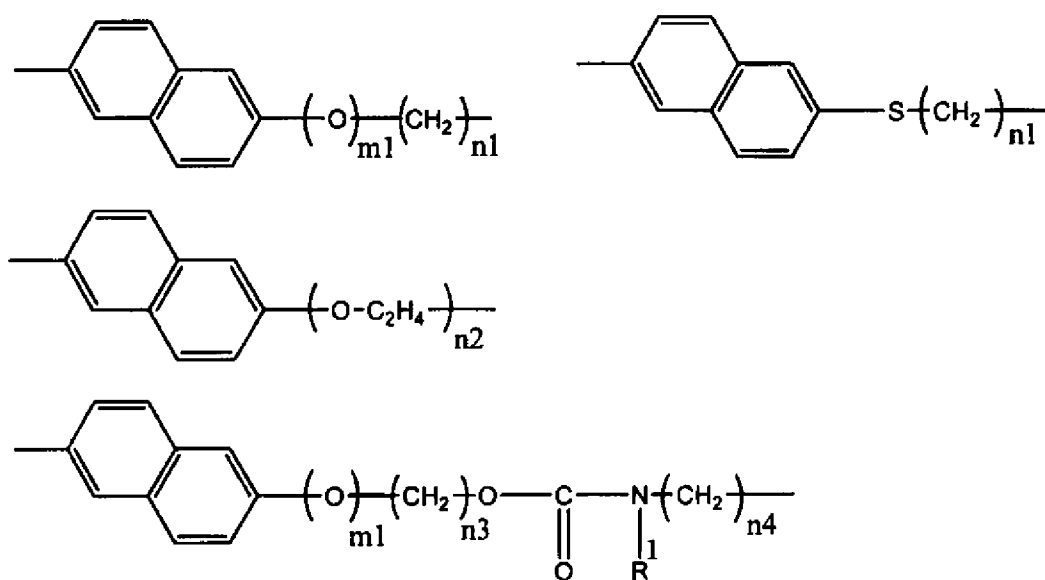
[0029]

[化8]



[0030] 上記構造中、

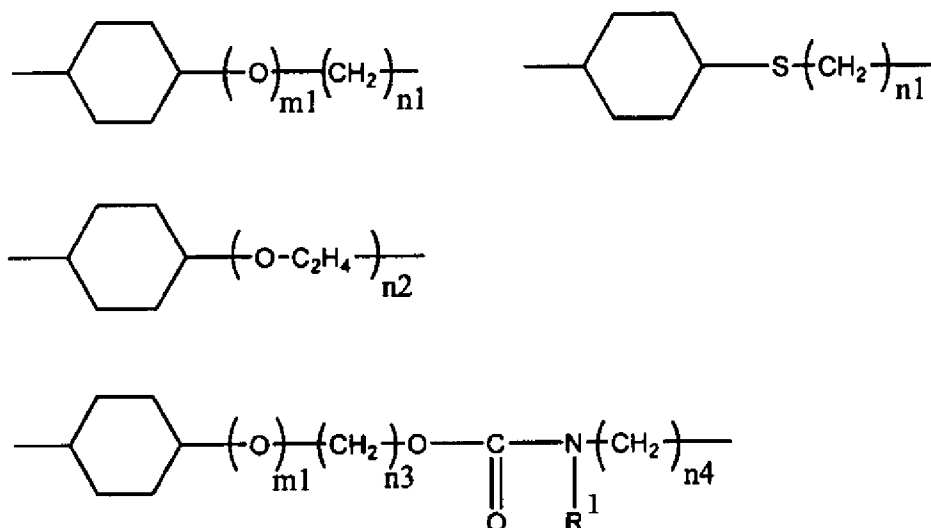
[0031] [化9]



[0032] で表される構造が好ましい。また、C 3～C 6の2価の脂肪族環基を含むXとしては、以下の構造が挙げられる。

[0033]

[化10]



[0034] ここで、 R^5 、 R^6 は、電子供与性基を表し、 $C1 \sim C6$ のアルキル基、 $C1 \sim C6$ のアルコキシ基、 $C1 \sim C6$ のアルキルチオ基、 $C6 \sim C10$ のアリール基、 $C6 \sim C10$ のアリールオキシ基が挙げられる。

[0035] R^5 、 R^6 の電子供与性基を具体的に例示すると以下のとおりである。

「 $C1 \sim C6$ のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等が挙げられる。

「 $C1 \sim C6$ のアルコキシ基」としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペントキシ基、 n -ヘキトキシ基等が挙げられる。

「 $C1 \sim C6$ のアルキルチオ基」としては、メチルチオ基、エチルチオ基、 n -プロピルチオ基、 i -プロピルチオ基、 n -ブチルチオ基、 s -ブチルチオ基、 i -ブチルチオ基、 t -ブチルチオ基、 n -ペンチルチオ基、 n -ヘキシルチオ基等が挙げられる。

「 $C6 \sim C10$ のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

「C6～C10のアリールオキシ基」としては、フェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

[0036] また、 a' 、 a'' は、独立して0～4の整数であり、好ましくは0あるいは1であり、 n_1 は1～20の整数であり、好ましくは1～10の整数であり、より好ましくは1～5の整数である。

n_2 は、1～10の整数であり、好ましくは1～5の整数であり、より好ましくは1～2の整数である。

n_3 と n_4 は、独立して1～10の整数であり、好ましくは1～5の整数である。

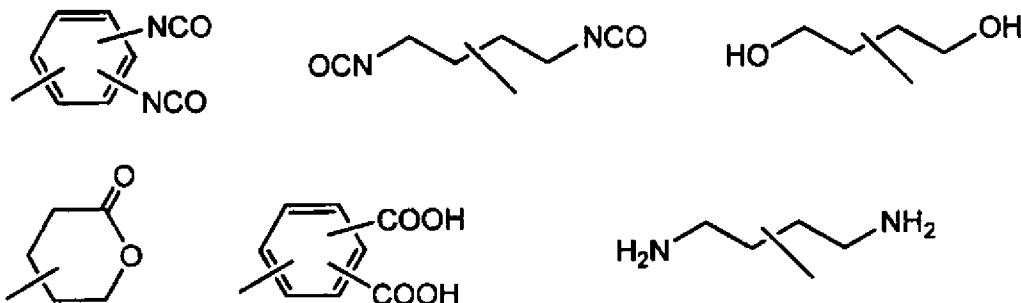
m_1 は、0又は1の整数である。

[0037] (Y)

Yは、重合可能な官能基を示し、重合可能な官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニルオキシカルボニルオキシ基、ビニル基、アリルオキシ基、アリルオキシカルボニルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

さらには、以下に示す、ポリエステル、ポリウレタン、ポリイソシアネート又はポリカーボネートを形成するために用いられる官能基等も挙げられる。

[0038] [化11]



[0039] (Z)

Zは、炭素原子又はケイ素原子を示す。式(1)で表される化合物としては、Zは炭素原子が好ましい。

[0040] (R^2)

R^2 は、水素原子、水酸基、C 1～C 6のアルキル基、C 1～C 6のアルコキシ基、C 3～C 6のシクロアルキル基、C 3～C 6のシクロアルコキシ基、電子供与性基を有していてもよいC 6～C 10のアリール基、又は式： $-X-Y$ で表される基を示す。

[0041] 「C 1～C 6のアルキル基」、「C 1～C 6のアルコキシ基」、「電子供与性基を有していてもよいC 6～C 10のアリール基」は、上記のAr、Xにて例示した基と同様の基が該当する。

「式： $-X-Y$ で表される基」における、X及びYは、上記のX、Yにて例示したものと同様のものが該当する。

[0042] 「C 3～C 6のシクロアルキル基」としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

「C 3～C 6のシクロアルコキシ基」としては、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

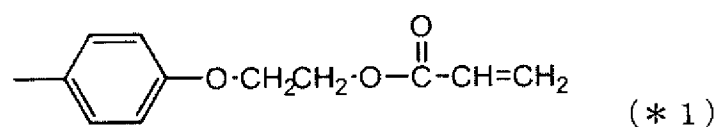
[0043] ここで、 R^2 としては、電子供与性基を有していてもよいC 6～C 10のアリール基が好ましい。

[0044] 本発明に用いる式(1)で表される化合物について、特に好ましい化合物を以下の表1に示す。

表中の記号、Ar、 R^2 、Z、X、及びYは、式(1)のそれぞれに対応する。Xを示す構造中の*は、Yと結合する位置を示す。

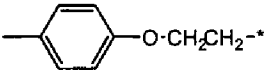
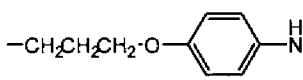
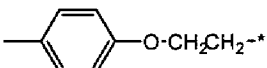
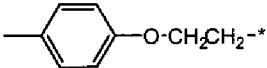
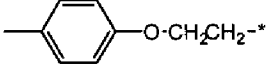
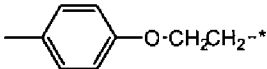
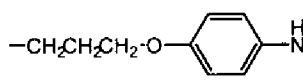
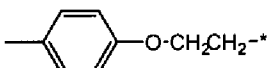
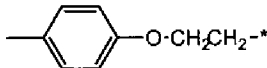
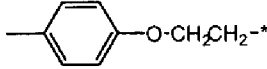
化合物23及び化合物24における R^2 の構造は、下記式(*1)を示す。

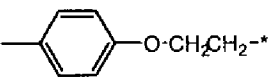
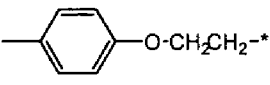
[化12]



[0045]

[表1]

	Ar	R ²	Z	X	Y
1	Ph	Me	Si	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
2	Ph	Me	Si		$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
3	Ph	Ph	Si	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
4	Ph	Ph	Si	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$
5	Ph	Ph	Si	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$
6	Ph	Ph	Si	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
7	Ph	Ph	Si	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
8	Ph	Ph	Si		$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
9	Ph	Ph	Si		$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
10	4-MeOPh	4-MeOPh	Si		$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
11	4-MePh	4-MePh	Si		$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
12	Ph	Me	C	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
13	Ph	Me	C		$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
14	Ph	Ph	C	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
15	Ph	Ph	C	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$
16	Ph	Ph	C	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$
17	Ph	Ph	C	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
18	Ph	Ph	C	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^*$	$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
19	Ph	Ph	C		$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
20	Ph	Ph	C		$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
21	4-MeOPh	4-MeOPh	C		$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
22	4-MePh	4-MePh	C		$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$

23	Ph	*1	Si		O-CO-CH=CH ₂
24	Ph	*1	C		O-CO-CH=CH ₂

[0046] 本発明に用いる式(1)で表される化合物は、公知の方法により製造できるが、例えばWO2014/115210号パンフレットなどに記載の方法により製造することができる。

[0047] (b) 有機シラン化合物の縮合物

本発明に用いるコーティング剤は、更に以下の式(11)で表わされる有機シラン化合物の縮合物を含有する。有機シラン化合物の縮合物を含有することで、密着性の向上が期待できる。

式(11)で表わされる有機シラン化合物は1種のみであってもよく、2種以上の混合物であってもよい。

[0048] $R^4Si(R^3)_3$ (11)

[0049] 式中、 R^4 は、エポキシ基、グリシジルオキシ基若しくは(メタ)アクリロキシ基で置換されていても良いC1～C30のアルキル基、C2～C8のアルケニル基、又はC6～C10のアリール基を示す。

R^3 は、水酸基又は加水分解性基を示す。

[0050] R^4 におけるC1～C30のアルキル基としては、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、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、パルミチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

C2～C8のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、2-プロペニル基等が挙げられる。

C 6 ~ C 1 0 のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0051] R³の加水分解性基とは、例えば、無触媒、過剰の水の共存下、25℃~100℃で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基や、シロキサン縮合物を形成することができる基を意味し、具体的には、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲノ基、イソシアネート基等を挙げることができ、C 1 ~ C 4 のアルコキシ基又はC 1 ~ C 6 のアシルオキシ基が好ましい。

[0052] ここで、C 1 ~ C 4 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられ、C 1 ~ C 6 のアシルオキシ基としては、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。ハロゲノ基としてはフルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基等が挙げられる。

[0053] 式 (11) で表される有機ケイ素化合物としては、具体的には、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシー-n-プロピルトリメトキシシラン、3-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)-n-プロピルトリメトキシシラン、4-オキサシクロヘキシルトリメトキシシラン、メチルトリス[(メタ)アクリロキシ]シラン、メチルトリス[2-(メタ)アクリロキシエトキシ]シラン、メチルトリグリシジロキシシラン、メチルトリス(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)シラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシー-n-プロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシー-n-プロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3

ーメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0054] 本発明に用いる有機シラン化合物の縮合物の好ましい態様は、下記の数式(1)を満たす量の式(11-1)で表される有機シラン化合物の少なくとも1種以上と、式(11-2)で表される有機シラン化合物の少なくとも1種以上との縮合物である。

[0055] $R^{41}Si(R^3)_3$ (11-1)

$R^{42}Si(R^3)_3$ (11-2)

[0056] $30\text{モル}\% \leq \{ \text{〔式(11-1)の化合物〕} \} / \{ \text{〔式(11-1)の化合物〕} + \text{〔式(11-2)の化合物〕} \} \times 100 < 100\text{モル}\% \cdots (1)$

[0057] 式(11-1)中、 R^{41} は、C2～C8のアルケニル基を表す。

式(11-2)中、 R^{42} は、エポキシ基、グリシジルオキシ基、又は(メタ)アクリロキシ基で置換されていても良いC1～C30のアルキル基を表す。

[0058] 上記の数式(1)は、有機シラン化合物の縮合物を調製する際の、式(11-1)で表される有機シラン化合物と、式(11-2)で表される有機シラン化合物の配合比を示す。

[0059] 式(11-1)で表される化合物としては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-ブテニルトリメトキシシラン、アリルエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0060] 式(11-2)で表される化合物としては、具体的には、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、3-(メタ)アクリロキシ-n-プロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシ-n-プロピルトリメトキシシラン、3-

3-メチル-3-オキセタンメトキシ)-n-プロピルトリメトキシシラン、オキサシクロヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0061] 有機シラン化合物を組み合わせる場合、例えば、ビニルトリメトキシシランと3-メタクリロキシ-n-プロピルトリメトキシシランの組み合わせ、ビニルトリメトキシシランと3-グリシドキシ-n-プロピルトリメトキシシランの組み合わせ等が好ましい。

[0062] 有機シラン化合物の縮合物とは、有機シラン化合物同士が縮合又は加水分解縮合してシロキサン結合を形成した2量体等である。

有機シラン化合物の縮合物は、式(11)で表わされる有機シラン化合物の1種類を縮合又は加水分解縮合したものでも、式(11)で表わされる有機シラン化合物の2種以上を縮合又は加水分解縮合したものでもよい。

[0063] 有機シラン化合物の縮合物は、無触媒であっても、過剰の水存在下25℃～100℃に加熱することで得られるが、シラノール縮合触媒を用いて縮合させてもよい。

シラノール縮合触媒としては、式(11)で表される化合物中の加水分解性基を加水分解し、シラノールを縮合してシロキサン結合とするものであれば特に制限されず、有機金属、有機酸金属塩、金属水酸化物、酸、塩基、金属キレート化合物等が挙げられる。また、それらの加水分解物、それらの縮合物も、用いることができる。

シラノール縮合触媒は上記の1種を単独で、又は2種以上を混合・併存させて用いることができる。

[0064] 有機金属としては、例えば、テトラメチルチタン、テトラプロピルジルコニウム等のアルキル金属化合物；金属プロポキシド、金属イソプロポキシド、金属n-ブトキシド、具体的にはテトライソプロポキシチタン、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコラート等が挙げられる。

[0065] 有機酸金属塩は、金属イオンと有機酸から得られる塩からなる化合物であり、有機酸としては、酢酸、シュウ酸、酒石酸、安息香酸等のカルボン酸類；スルホン酸、スルフィン酸等の含硫黄有機酸；フェノール化合物；エノ

ール化合物；オキシム化合物；イミド化合物；芳香族スルホンアミド；等の酸性を呈する有機化合物が挙げられる。具体的にはカルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、フェノール金属塩等が挙げられる。

[0066] 金属水酸化物は、陰イオンとして水酸化物イオンをもつ金属化合物である。

[0067] 金属キレート化合物としては、水酸基若しくは加水分解性基を有する金属キレート化合物であることが好ましく、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属キレート化合物であることがより好ましい。なお、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有するとは、加水分解性基及び水酸基の合計が2以上であることを意味する。加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲノ基、イソシアネート基が挙げられ、C1～C4のアルコキシ基、C1～C4のアシルオキシ基が好ましい。

[0068] また、前記金属キレート化合物としては、 β -ケトカルボニル化合物、 β -ケトエステル化合物、及び α -ヒドロキシエステル化合物が好ましく、具体的には、アセチルアセトン、ヘキサン-2,4-ジオン、ヘプタン-2,4-ジオン、ヘプタン-3,5-ジオン、オクタン-2,4-ジオン、ノナン-2,4-ジオン、5-メチルヘキサン-2,4-ジオン等の β -ジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸sec-ブチル、アセト酢酸t-ブチル等の β -ケトエステル類；グリコール酸、乳酸等の α -ヒドロキシカルボン酸等が配位した化合物が挙げられる。

[0069] また、これら有機金属、有機酸金属塩、金属水酸化物、金属キレート化合物における金属としては、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、インジウム(In)、スズ(Sn)、タンタル(Ta)、亜鉛(Zn)、タングステン(W)、鉛(Pb)等が挙げられ、これらの中でもチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、アルミニウム(Al)、スズ(Sn)が好ましく、特にチタン(Ti)が好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上用いる

こともできる。

[0070] 酸としては、有機酸、鉱酸が挙げられ、具体的には例えば、有機酸としては酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、フタル酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等、鉱酸としては、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等が挙げられる。

塩基としては、テトラメチルグアニジン、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン等の強塩基類；有機アミン類、有機アミンのカルボン酸中和塩、4級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0071] 有機シラン化合物の縮合物は、有機シラン化合物の他、適宜、シラノール縮合触媒、水、有機溶媒を混合して調製できる。シラノール縮合触媒を配合する場合、その配合比は、有機シラン化合物の質量に対して、1：99～99：1、好ましくは1：99～50：50である。

本発明に用いるコーティング剤は、有機シラン化合物の縮合物を混合する際、有機シラン化合物の縮合物は、上記の方法にてあらかじめ調製したものをを用いることが好ましい。

[0072] (c) その他の成分

(有機溶媒)

本発明に用いるコーティング剤には、有機溶媒を含むことができる。使用可能な代表的有機溶媒としては、アルコール系、エーテル系、エステル系、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系、ケトン系、有機ハロゲン化物系などがあるが、中でも安全性などの点から、アルコール系、エーテル系、エステル系、脂肪族炭化水素系が好ましい。アルコール系の溶媒としては、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；エーテル系の溶媒としてはジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル；エステル系の溶媒としてはエチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、アミルアセテート、ヘプチルアセテート、エチルブチレート、イソアミルイソバリレート；脂肪族系炭化水素系の溶媒としてはノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、シクロヘキサン；芳香族系の

溶媒としてはトルエン、キシレン；ケトン系の溶媒としてはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン；有機ハロゲン化物系の溶媒としてはトリクロロエタン、トリクロロエチレン等が挙げられる。

[0073] (重合開始剤)

本発明に用いるコーティング剤は、重合開始剤を含んでいてもよい。ここで、重合反応としては、光重合反応や熱重合反応などが挙げられるが、プラスチック基材への熱的影響を考慮しないで済む光重合反応の方が好ましい。光重合反応に用いる光線としては、紫外線または可視光線が挙げられるが、重合速度が速いことから紫外線が好ましい。

[0074] 光重合開始剤としては、(a) 光照射によりカチオン種を発生させる化合物及び(b) 光照射により活性ラジカル種を発生させる化合物等を挙げることができる。

[0075] 光照射によりカチオン種を発生させる化合物としては、例えば、カチオン部分が、スルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) [(1-メチルエチル) ベンゼン]-F⁺e カチオンであり、アニオン部分が、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、[BX₄]⁻ (ただし、Xは少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基) で構成されるオニウム塩が挙げられる。

[0076] 光照射により活性ラジカル種を発生させる化合物としては、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエ

チルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルホルノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-ブタノン-1, 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)等を挙げることができる。

[0077] 本発明において用いられる重合開始剤の配合量は、全重合性化合物の総量に対して、0.01～20質量%配合することが好ましく、0.1～10質量%が、さらに好ましい。

[0078] (その他の共重合性化合物)

本発明に用いるコーティング剤は、式(1)で表わされる化合物以外のその他の共重合性化合物を含んでいてもよい。式(1)で表わされる化合物以外のその他の共重合性化合物は、融点、粘度または屈折率などの調整目的に応じて適宜選定すればよく、特に限定されるものではないが、たとえば、以下のものが挙げられる。

[0079] メチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ブromoフェニル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリス(2-(メタ)アクリロキシエチル)イソシアネート等の(メタ)アクリル酸エステル類、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリルエステル類、スチレン、クロロスチレン、ブromosチレン等の芳香族オレフィン類等が挙げられる。

[0080] (金属化合物)

本発明に用いるコーティング剤には、形成される下地膜の屈折率や硬度をあげることを目的として、金属化合物を添加することができる。金属化合物としては、前述の有機シラン化合物や、シラノール縮合触媒として例示された有機金属、有機酸金属塩、金属水酸化物、金属キレート化合物が挙げられるが、それら以外の金属化合物としては、金属酸化物が挙げられ、具体的には、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化コバルトの金属酸化物粒子等が挙げられる。特に酸化ジルコニウムが好ましい。

粒子の形状としては、球状、多孔質粉末、鱗片状、繊維状等が挙げられるが、多孔質粉末状であることがより好ましい。

金属酸化物粒子としては、コロイド状金属酸化物粒子も使用できる。具体的には、コロイド状シリカ、コロイド状ジルコニウムを挙げることができ、水分散コロイド状、あるいはメタノール若しくはイソプロピルアルコール等の有機溶媒分散コロイド状の金属酸化物粒子を挙げることができる。

[0081]〔2〕基材

本発明の導電膜付き基材は、基材上に本発明に用いるコーティング剤をコーティングし、硬化させた下地膜を直接設けたものである。

本発明に用いる基材としては、プラスチック基材が好ましく、例えば、シクロオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、液晶ポリマー樹脂、ポリエーテルスルホンが挙げられるが、特に、シクロオレフィン樹脂が好適に用いられる。

その形状は、フィルム状、シート状、板状等、どのような形状であってもかまわないが、特にフィルム状であるのが好ましい。フィルム状の基材は、未延伸フィルムからなるものであっても、延伸フィルムからなるものであってもよい。また、単層フィルムであっても、二層以上をラミネート、コーティング等の手段によって積層させた積層フィルムであってもかまわない。

フィルム状の基材の厚みは、特に制限されるものではないが、通常1～1

000 μm 、好ましくは3～500 μm である。ロールツーロールでのプロセスに対応できるだけの可撓性を有するのが好ましい。

[0082]〔3〕下地膜の形成

(1) コーティング剤の調製

本発明に用いるコーティング剤は、通常、有機溶媒中に前記式(1)で表される化合物と前記式(11)で表わされる有機シラン化合物の縮合物のほか、必要に応じて、光重合開始剤、金属化合物等を混合して調製される。

用いる溶媒としては、前述の有機溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

本発明に用いるコーティング剤中の固形分としては、1～90質量%であることが好ましく、5～60質量%であることがより好ましい。式(1)で表わされる化合物と式(11)で表わされる有機シラン化合物の縮合物の配合量は、式(1)で表わされる化合物／式(11)で表わされる有機シラン化合物の縮合物＝95／5～50／50(質量比)である。

[0083] (2) 下地膜の形成

本発明における下地膜は、光重合開始剤を使用する場合には、(A)上述したコーティング剤を基材上に塗布し、乾燥する工程、(B)紫外線を含む光を照射し、コーティング剤を硬化する工程を経ることにより製造できる。

本発明における下地膜は上記(B)工程を経ることで、式(1)で表わされる化合物の重合が行われ、さらに、膜表面に式(11)で表わされる有機シラン化合物の縮合物が濃縮した層が形成され、膜表面部の炭素原子含有量が膜の内部(基材との接合部付近)の炭素原子含有量に比して少ない構成となる。

[0084] コーティング剤の塗布方法としては、公知の塗布方法を用いることができ、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、インクジェット法等を挙げることができる。

また、形成される下地膜の膜厚としては、特に制限されるものではなく、

例えば、 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度である。

塗布後の下地膜の乾燥処理としては、例えば、 $40 \sim 200^\circ\text{C}$ で、 $0.5 \sim 120$ 分程度行うことが好ましく、 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 60$ 分程度行うことがより好ましい。

紫外線の照射は、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーランプ等の公知の装置を用いて行うことができる。

[0085] [4] 導電膜

(1) 導電性インク

本発明における導電膜は、表面に下地膜の形成された基材上に設けられており、導電性インクを塗布し、加熱又は焼結することで得られる膜である。好ましくは金属微粒子の焼結体を含む。

[0086] 本発明に用いる導電性インクとしては、特に制限されないが、有機材料を用いることが好ましく、例えば、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）／ポリスチレンスルホン酸（PSS）等の導電性高分子化合物を含むインク、金属微粒子を溶媒又は樹脂に分散させたインクやペースト等が挙げられる。中でも、金属微粒子を分散させたインクを用いることが好ましい。

[0087] 導電性インクに含まれる金属微粒子としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、イリジウム、銅、ニッケル、コバルト、鉄、錫、クロム、チタン、タンタル、タングステン、インジウムなどの金属、あるいはこれらの合金を用いることができ、特に、金、銀、パラジウム、銅を用いることが好ましい。金属微粒子の形状や大きさは特に限定されるものではないが、平均粒径が 1 nm 以上 100 nm 以下のものが好ましく用いられる。

[0088] 導電性インクは、水系導電性インクと有機系導電性インクとが挙げられるが、金属微粒子を有機分散媒に分散した有機系導電性インクであることが特に好ましい。導電性インクにおける金属微粒子の含有量は $10 \sim 60$ 質量％であり、必要に応じてその他の成分として分散剤、樹脂、又は溶媒等を含む。

[0089] (2) 導電膜の形成

本発明における導電膜は、表面に前記下地膜が設けられた基材上に導電性インクからなる塗膜を積層し、該塗膜を加熱又は焼結することにより得られる。導電性インクからなる塗膜は、スクリーン印刷、インクジェット印刷、スピンコート、ロールコート、スプレーコート等の公知のコーティング方法を用いて形成することができる。

加熱又は焼結の雰囲気は常圧の酸化雰囲気（例えば大気）とすればよい。加熱又は焼結の温度は100℃～300℃の範囲、好ましくは、100℃～200℃の範囲である。加熱又は焼結時間は、30秒～24時間、好ましくは10分～10時間程度行なう。

導電膜の膜厚は、好ましくは2000nm以下であり、さらに好ましくは1000nm以下であり、最も好ましくは500nm以下である。

[0090] 本発明の導電膜付き基材は、例えば、電子回路、アンテナ等の回路の作製、電磁波吸収体、光反射体などに好適に用いることができる。

以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらに限定されるものではない。

実施例

[0091] (1) コーティング剤の調製

(A) 工程1

2-（4-（トリフェニルメチル）フェノキシ）エチルアクリレート1gにシクロヘキサン4gを溶解させて、完全に溶解するまで攪拌した。その後、光重合開始剤 Irgacure（登録商標）907（BASF社製、UV重合開始剤、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン）0.04gを添加し、組成物（A-1）を得た。

[0092] (B) 工程2

ジイソプロポキシビスアセチルアセトナートチタン（日本曹達製、T-50、酸化チタン換算固形分量：16.5重量%）303.03gをエタノール

584.21 gに溶解した後、攪拌しながらイオン交換水112.76 gを加えた。この溶液を40°Cに加熱しながら2時間攪拌し加水分解させた。次に、溶液をろ過し、黄色透明な酸化チタン換算濃度5重量%の酸化チタンナノ分散液(B-1)を得た。酸化チタンの平均粒径は4.1 nmで単分散性であった。

有機シラン化合物として、ビニルトリメトキシシラン264.76 g(信越化学工業株式会社製、KBM-1003)と3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン190.19 g(信越化学工業株式会社製、KBM-503)を(ビニルトリメトキシシラン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=70/30:モル比)混合させた液(C-1)を使用した。

次に、元素比(Ti/Si=1/9)となるように(B-1)453.09 gと(C-1)454.95 gを混合し、さらにイオン交換水を91.96 g加え、24時間攪拌した液(D-1)を作製した。

[0093] (C) コーティング剤[A-2]の調製

固形分の割合が10重量%/90重量%=D-1/A-1となるように上記[D-1]液と[A-1]液を混合させ、コーティング剤[A-2]を作製した。

[0094] (2) 下地膜の形成

厚さ188 μm、のシクロオレフィンポリマー(COP)基板を20 mm×20 mmにカットし、コーティング剤[A-2]をバーコートで成膜した。コートした基板はオープン内で乾燥し(130°C、3分)、集光型高圧水銀灯(365 nm、313 nm、254 nmの波長光を主成分とするUV光、アイグラフィックス社製、120 W/cm、ランプ高9.8 cm、コンベア速度5 m/分)により積算照射量400 mJ/cm²の紫外線を照射して下地膜つき基板(E-1)を得た。

[0095] (3) 銀導電膜の形成

下地膜つき基板(E-1)上に銀インク(製品名「SR6000」、バンダー化学社製、銀40質量%テトラデカン分散)をスピンコート法(回転速

度1500rpm、60秒)により塗布した後、オーブン内で乾燥して(100℃、60分)、銀導電膜つき基板(F-1)を得た。

[0096] (4) 密着性の評価

得られた銀導電膜つき基板(F-1)の基盤目剥離試験をJIS K-5400(1999年)に記載された基盤目テープ剥離試験法に準じて行った。COP樹脂基板上の銀導電膜を1mm×1mmの基盤目状にクロスカットし、透明粘着テープを用いて剥離試験を行なった。各基盤目の銀導電膜について、光学顕微鏡により評価したところ、非剥離数/試験数=90/100であった。したがって、COP基板と銀導電膜が良く密着していることがわかった。

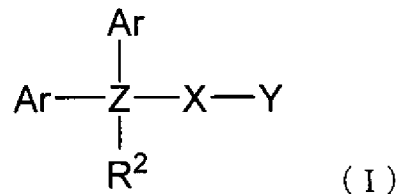
比較のため、下地膜を形成していないCOP基板上に銀導電膜を形成した基板においても、同様の基盤目テープ剥離試験を行ったところ、より多く剥離が見られた(非剥離数/試験数=30/100)。

請求の範囲

[請求項1] 基材の表面上に、下地膜及び導電膜を、この順で有する導電膜付き基材であって、

前記下地膜が、式 (I)

[化1]



(式中、Arは、電子供与性基を有していてもよいC6～C10のアリール基を示す。

Xは、単結合；酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-\text{NR}^1-$ (式中、 R^1 は水素原子又はC1～C6のアルキル基を表す。)、C3～C6の2価の脂肪族環基、C6～C10のアリーレン基、アミド構造若しくはウレタン構造を含んでいてもよいC1～C20のアルキレン基；C3～C6の2価の脂肪族環基；又はC6～C10のアリーレン基を示す。

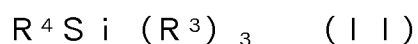
Yは、重合可能な官能基を示し、

Zは、炭素原子又はケイ素原子を示す。

R^2 は、水素原子、水酸基、C1～C6のアルキル基、C1～C6のアルコキシ基、C3～C6のシクロアルキル基、C3～C6のシクロアルコキシ基、電子供与性基を有していてもよいC6～C10のアリール基、又は式： $-\text{X}-\text{Y}$ で表される基を示す。

ここで、各Arは、同一でも相異なってもよい。) で表される化合物と、

式 (II)



(式中、 R^4 は、エポキシ基、グリシジルオキシ基若しくは(メタ)アクリロキシ基で置換されていても良い $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_8$ のアルケニル基、又は $C_6 \sim C_{10}$ のアリール基を示す。 R^3 は、水酸基又は加水分解性基を示す。)で表される有機シラン化合物の縮合物を含有するコーティング剤の硬化物である膜である、導電膜付き基材。

- [請求項2] 下地膜に用いるコーティング剤に、更に金属化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の導電膜付き基材。
- [請求項3] 前記基材がプラスチック基材である、請求項1又は2に記載の導電膜付き基材。
- [請求項4] 前記導電膜が金属微粒子の焼結体を含有する、請求項1～3のいずれかに記載の導電膜付き基材。
- [請求項5] 前記金属微粒子の焼結体が銀微粒子の焼結体である、請求項4に記載の導電膜付き基材。
- [請求項6] 前記導電膜が、溶媒又は樹脂に分散した金属微粒子を含む導電性インク又は導電性ペーストの焼成物である膜である、請求項1～5のいずれかに記載の導電膜付き基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/005029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/52(2014.01)i, C09D183/04(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/14(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)

B32B7/02, B32B27/00, C09D4/00, C09D5/00, C09D5/24, C09D7/12, C09D11/52, C09D183/04, H01B1/22, H01B5/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/115210 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 31 July 2014 (31.07.2014), claims 1 to 9; paragraphs [0117], [0118] & US 2015/0353738 A1 claims 1 to 9; paragraphs [0154], [0155] & EP 2949716 A1 & KR 10-2015-0095776 A & CN 104937055 A	1-3 4-6
Y	JP 10-66861 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 10 March 1998 (10.03.1998), claims & US 5957828 A claims & EP 826415 A1 & KR 10-0414387 B	4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 February 2017 (20.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/005029

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 2015-156260 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 27 August 2015 (27.08.2015), claims; paragraphs [0002], [0016] (Family: none)	4-6
Y	JP 2010-272402 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims; paragraph [0039] (Family: none)	4-6
A	WO 2014/006874 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 09 January 2014 (09.01.2014), entire text; all drawings & CN 104380150 A & KR 10-2015-0013293 A	1-6
A	JP 2015-149399 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 20 August 2015 (20.08.2015), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i,
C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/52(2014.01)i, C09D183/04(2006.01)i,
H01B1/22(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B7/02, B32B27/00, C09D4/00, C09D5/00, C09D5/24, C09D7/12, C09D11/52, C09D183/04, H01B1/22,
H01B5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	W0 2014/115210 A1 (日本曹達株式会社) 2014.07.31, 請求項1-9、 [O 1 1 7]、[O 1 1 8] & US 2015/0353738 A1 請求項1-9, [0154], [0155] & EP 2949716 A1 & KR 10-2015-0095776 A & CN 104937055 A	1-3 4-6
Y	JP 10-66861 A (三井金属鉱業株式会社) 1998.03.10, 特許請求の範 囲 & US 5957828 A 特許請求の範囲 & EP 826415 A1 & KR 10-0414387 B	4-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

20.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

馳平 裕美

4 S

6290

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 2015-156260 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2015.08.27, 特許請求の範囲、[0002]、[0016] (ファミリーなし)	4-6
Y	JP 2010-272402 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.12.02, 特許請求の範囲、[0039] (ファミリーなし)	4-6
A	WO 2014/006874 A1 (日本曹達株式会社) 2014.01.09, 全文、全図 & CN 104380150 A & KR 10-2015-0013293 A	1-6
A	JP 2015-149399 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2015.08.20, 全文 (フ ァミリーなし)	1-6