(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 8 月 7 日(07.08.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/119463 A1

(51) 国際特許分類:
H05K 1/09 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B41M 1/10 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) *H05K 3/12* (2006.01)
C09D 11/02 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051367

(22) 国際出願日: 2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)

(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 2013-015435 2013 年 1 月 30 日(30.01.2013) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社(DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 千手　康弘(SENTE Yasuhiro); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP). 菅野　勉(KANNO Tsutomu); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP). 岡本　朋子(OKAMOTO Tomoko); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP). 片山　嘉則(KATAYAMA Yoshinori); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP).

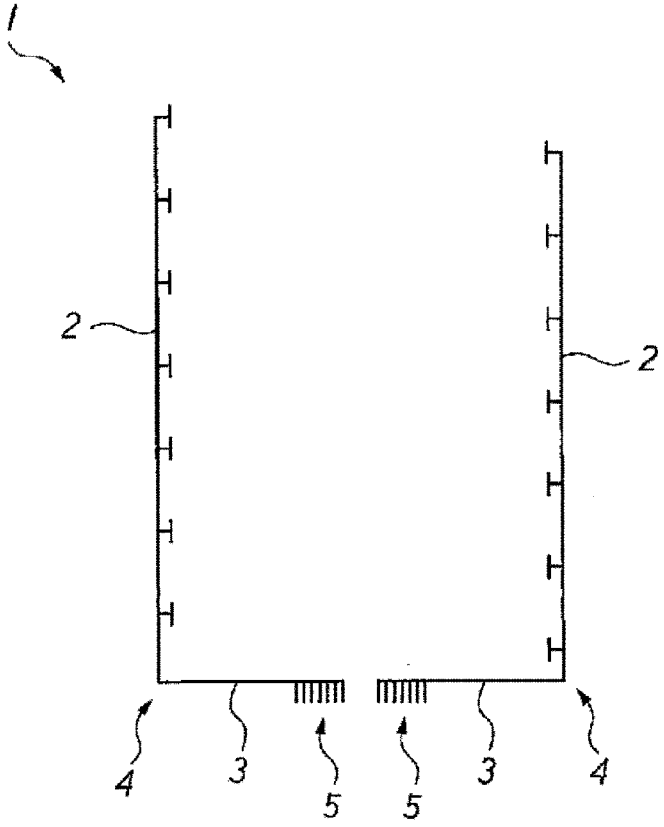
(74) 代理人: 河野　通洋(KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目１０１番地 ワテラスタワー　ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(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, 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.

[続葉有]

(54) **Title**: CONDUCTIVE PASTE, METHOD FOR FORMING CONDUCTIVE PATTERN, AND OBJECT WITH PRINTED CONDUCTIVE PATTERN

(54) 発明の名称 : 導電性ペースト、導電性パターンの形成方法及び導電性パターン印刷物



(57) **Abstract**: A conductive paste which, even when subjected to gravure offset printing with a gravure plate having a bezel pattern, can give an intended conductive pattern that has excellent linearity and is free from breakage, short circuits, etc. The conductive paste, which is for use in printing a bezel pattern by gravure offset printing, comprises: conductive metal particles (A); an organic compound (B) which is solid at 50ºC and has a boiling point exceeding 300ºC at ordinary pressure; an organic compound (C) which is liquid at 50ºC and has a boiling point exceeding 300ºC at ordinary pressure; and an organic solvent (D) which is neither the compound (B) nor (C), has no reactivity with the compounds (B) and (C), and has a boiling point of 170-300ºC at ordinary pressure. Also provided is a method for forming a conductive pattern by gravure offset printing, the method being characterized by using the conductive paste.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/119463 A1

(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)）

ベゼルパターンを有するグラビア版でグラビアオフセット印刷しても、直線性に優れ断線や短絡等の無い、意図した導電性パターンが得られる導電性ペーストを得る。導電性金属粒子（Ａ）と、５０℃において固体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｂ）と、５０℃において液体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｃ）と、前記（Ｂ）及び（Ｃ）以外の、前記（Ｂ）及び（Ｃ）と反応性を有さない常圧における沸点１７０～３００℃の有機溶剤（Ｄ）とを含有する、グラビアオフセット印刷法によるベゼルパターン印刷用導電性ペースト及びグラビアオフセット印刷法による導電性パターンの形成方法において、上記の導電性ペーストを用いることを特徴とする導電性パターンの形成方法。

明　細　書

発明の名称 ：

導電性ペースト、導電性パターンの形成方法及び導電性パターン印刷物

技術分野

[0001] 本発明は、導電性皮膜を形成するための導電性ペースト、導電パターンの形成方法及び導電性パターン印刷物に関する。

背景技術

[0002] タッチパネル、電子ペーパー、及び各種電子部品に用いられる導電回路、電極等の導電性パターンの形成方法としては、印刷法またはエッチング法が知られている。

エッチング法により導電パターンを形成する場合、各種金属膜を蒸着した基板上にフォトリソグラフィーによってパターン化されたレジスト膜を形成した後に、不要な蒸着金属膜を化学的あるいは電気化学的に溶解除去し、最後にレジスト膜を除去する必要がありその工程は非常に煩雑で量産性に乏しい。

[0003] 一方で印刷法では、所望のパターンを低コストで大量生産を行うことが可能であり、さらに印刷塗膜を乾燥又は硬化させることによって容易に導電性を付与できる。これら印刷方式としては、形成したいパターンの線幅、厚さ、生産速度に合わせてフレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、グラビアオフセット印刷、インクジェット印刷等が提案されている。最近では、印刷パターンとしては電子デバイスの小型化、意匠性向上等の観点から、現在多用されている、スクリーン印刷では印刷が困難な、例えば、線幅５０μｍ以下の高精細な導電性パターンの形成が求められている。

[0004] また、電子デバイスの薄型化、軽量化、フレキシブル化への要求の高まりや、生産性の高いロール・ツー・ロール印刷に対応するために、プラスチックフィルム上に印刷して低温短時間の焼成で高い導電性、基材密着性、膜硬度などが得られる導電性ペーストが求められている。さらにプラスチックフ

ィルムの中でも、安価で透明性の高いＰＥＴフィルムや、ＰＥＴフィルムの上にＩＴＯ膜が形成された透明導電フィルムの様な被印刷物上に印刷した際に、前記した物性が得られる導電性ペーストが求められている。

[0005] この様な観点から、上記した各種印刷方式の中でも、スクリーン印刷法に代えて、より高精細な導電性パターンをより生産性高く得るために、ペーストが充填される画線に対応する凹部が設けられたグラビア版と、ペーストをグラビア版の凹部に充填するドクターと、このグラビア版の凹部からペーストが受け渡されるブランケット胴と、このブランケット胴に対向されブランケット胴との間に被印刷物が供給される圧胴とを用い、微細配線パターンを印刷で行うグラビアオフセット印刷法が、注目されている。

[0006] この様な、樹脂成分を含有する導電性ペーストを用い、グラビアオフセット印刷方法で被印刷物上に印刷を行い、焼成して導電性パターンを形成する方法としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、エチルセルロースの様なそれ自体が５０℃で固体である樹脂を用いる方法（特許文献１～２参照）や、これら樹脂に、オキセタン系、エポキシ系或るいはビニルエーテル系モノマーといった５０℃で液体の樹脂とを併用する方法（特許文献３参照）が知られている。

[0007] しかしながら、これら特許文献１～３で用いられているグラビア版は、ペーストが充填される凹部が直線状であり、実際の電子部品に適用される様な、正Ｌ字型、逆Ｌ字型的、コの字型、逆コの字型或いはロの字型といった様な、二つ以上の直線状凹部が繋がって形成された、いわゆるベゼルパターンの凹部を有するグラビア版ではなかった。

[0008] 特許文献1：特開２０１０－１５９３５０公報

特許文献2：特開２０１０－２３５７８０公報

特許文献3：特開２０１１－３７９９９公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記した様なベゼルパターンの様な、複雑な形状の凹部を含むグラビア版

を用いて、実際に印刷適性を評価するということは、今まで行われて来ていない。

そのため、例えば、上記特許文献１～３で用いられている導電性ペーストを、そこに記載された直線などの単純な形状の凹部を有するグラビア版を用いた場合には、直線性に優れ断線や短絡等の無い、意図した導電性パターンが得られるものの、一方で、特許文献１～３で用いられている導電性ペーストを、実際の電子部品に適用される様な、ベゼルパターンの様な複雑な凹部を有するグラビア版での印刷に用いると、上記した所期の性能が得られないという不具合が頻発するという欠点があった。

[0010] 上記不具合は、従来より、更に狭い線幅のベゼルパターンの様な、より細線化された複雑な形状の凹部を含むグラビア版を用いたグラビアオフセット印刷において、特に顕著な現象であると推察される。

課題を解決するための手段

[0011] そこで、本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意研究の結果、前記有機化合物（Ｂ）の不揮発分含有率を、導電性金属粒子（Ａ）～有機溶剤（Ｄ）の４成分の合計に対し、従来より下げると共に、前記有機化合物（Ｂ）と前記有機化合物（Ｃ）の不揮発分と、前記導電性金属粒子（Ａ）との質量比Ｒ／Ｐも、従来より小さくして、複雑な形状の凹部を含むグラビア版に適合する様に、導電性ペーストを調整することで、上記した欠点が解消されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち本発明は、導電性金属粒子（Ａ）と、５０℃において固体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｂ）と、５０℃において液体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｃ）と、前記成分（Ｂ）及び（Ｃ）以外の、前記（Ｂ）及び（Ｃ）と反応性を有さない常圧における沸点１７０～３００℃の有機溶剤（Ｄ）とを含有する、グラビアオフセット印刷法によるベゼルパターン印刷用導電性ペーストであって、

前記（Ｂ）不揮発分を、前記（Ａ）～（Ｄ）の合計に対し、質量換算で１．０～３．０％とし、かつ、

不揮発分の質量換算で、前記有機化合物（Ｂ）と前記有機化合物（Ｃ）の合計使用量をＲ、前記導電性金属粒子（Ａ）の使用量をＰとした際の両者の質量比Ｒ／Ｐを、０．０７～０．１５とすることを特徴とする導電性ペーストことを特徴とする導電性ペーストを提供する。

また本発明は、ペーストが充填されるベゼルパターンを含む凹部が設けられたグラビア版と、ペーストをグラビア版の凹部に充填するドクターと、このグラビア版の凹部からペーストが受け渡されるブランケットと、このブランケットに対向させる様に被印刷物を供給して、両者を圧接させてブランケット上の微細配線パターンに対応するパターンを被印刷物に印刷し、次いで焼成を行う、グラビアオフセット印刷法による導電性パターンの形成方法において、前記ペーストとして、上記の導電性ペーストを用いることを特徴とする導電性パターンの形成方法を提供する。

更に本発明は、上記導電性ペーストで形成された導電性パターン印刷物を提供する。

発明の効果

[0013] 本発明の導電性ペーストは、前記有機化合物（Ｂ）の不揮発分含有率を、導電性金属粒子（Ａ）～有機溶剤（Ｄ）の４成分の合計に対し、従来より下げると共に、前記有機化合物（Ｂ）と前記有機化合物（Ｃ）の不揮発分と、前記導電性金属粒子（Ａ）との質量比Ｒ／Ｐも、従来より小さくなる様に調整されているので、ベゼルパターンの様な複雑な凹部を有するグラビア版を用いて印刷を行っても、直線性に優れ断線や短絡等の無い、意図した導電性パターンが得られるという格別顕著な効果を奏する。尚、本発明において、高精細とは、得る導電性パターンの形状にも依存するが、線幅で言えば、５０μｍ以下、なかでも１５～３５μｍといった従来よりも細い画線（細線）を言う。本発明の導電性パターンの形成方法は、上記した特定の導電性ペーストを用いているので、直線性に優れ断線や短絡等の無い、意図した導電性パターン及びその印刷物が得られるという格別顕著な効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明で得る、微細配線パターンであるベゼルパターンの一例を示す平面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明の導電性ペーストは、導電性金属粒子（Ａ）と、５０℃において固体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｂ）と、５０℃において液体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｃ）と、前記（Ｂ）及び（Ｃ）以外の、前記（Ｂ）及び（Ｃ）と反応性を有さない常圧における沸点１７０～３００℃の有機溶剤（Ｄ）とを含有する、グラビアオフセット印刷法によるベゼルパターン印刷用導電性ペーストであって、

前記（Ｂ）不揮発分を、前記（Ａ）～（Ｄ）の合計に対し、質量換算で１．０～３．０％とし、かつ、不揮発分の質量換算で、前記有機化合物（Ｂ）と前記有機化合物（Ｃ）の合計使用量をＲ、前記導電性金属粒子（Ａ）の使用量をＰとした際の両者の質量比Ｒ／Ｐを、０．０７～０．１５とすることを特徴とする導電性ペーストである。

[0016] （導電性金属粒子）

本発明で使用する導電性金属粒子（Ａ）としては、公知の物がいずれも使用できる。例えば、ニッケル、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、スズ、鉛、クロム、プラチナ、パラジウム、タングステン、モリブデン等、およびこれら２種以上の合金、混合体、あるいはこれら金属の化合物で良好な導電性を有するもの等が挙げられる。特に、銀粉は、安定した導電性を実現し易く、また熱伝導特性も良好なため好ましい。

[0017] （銀粉）

本発明における導電性金属粒子（Ｂ）として銀粉を用いる場合、平均粒子径としてメジアン粒径（Ｄ５０）が０．１～１０μｍである球状銀粉を用いることが好ましく、０．１～３μｍであることがより好ましい。この範囲は、グラビアオフセット印刷法において、印刷機上での連続的に印刷した場合においても、トラブルが起こり難く安定的に良好な導電性パターンを得やす

くなる。

[0018] このような銀粉としては、例えば、ＡＧ２－１Ｃ（ＤＯＷＡエレクトロニクス（株）製、平均粒径Ｄ５０：０．８μｍ）、ＳＰＱ０３Ｓ（三井金属鉱山（株）製、平均粒径Ｄ５０：０．５μｍ）、ＥＨＤ（三井金属鉱山（株）製、平均粒径Ｄ５０：０．５μｍ）、シルベストＣ－３４（（株）徳力化学研究所製、平均粒径Ｄ５０：０．３５μｍ）、ＡＧ２－１（ＤＯＷＡエレクトロニクス（株）製、平均粒径Ｄ５０：１．３μｍ）、シルベストＡｇＳ－０５０（（株）徳力化学研究所製、平均粒径Ｄ５０：１．４μｍ）などが挙げられる。

[0019] この導電性金属粒子（Ａ）は、表面被覆が全くされていない、金属面が露出したものであっても、予め、各種脂肪酸又はその塩、各極性または無極性の界面活性剤等にて表面被覆されたものであっても、或いは金属面の一部に金属酸化物が存在するものであっても良い。

[0020] 本発明の導電性ペーストは、不揮発分の有機化合物成分として、５０℃において固体である有機化合物（Ｂ）成分及び５０℃において液体である有機化合物（Ｃ）成分を含有する。これら各有機化合物成分は、印刷後は、一体となって乾燥皮膜を形成し、後記する被印刷物上に、導電性金属粒子（Ａ）を固着する。

[0021] （２５℃において固体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物）

本発明の導電性ペーストに用いる、５０℃において固体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物(Ｂ)は、当該有機化合物単独で良好な皮膜を形成でき、後記する様なブランケット上で良好な皮膜を形成すること、および当該ペースト皮膜がブランケットから被印刷物への完全転写することを可能にするものである。それ自体が５０℃において固体であると共に、常圧における沸点が３００℃を超え、後記する有機溶剤（Ｄ）に可溶で、焼成温度以下で溶融し流動しやすいものが好ましい。

[0022] この様な有機化合物（Ｂ）としては、各種の合成樹脂があり、例えば、ポ

リエステル、ポリ塩化ビニルや塩化ビニルと他の不飽和二重結合含有モノマーとの共重合体、（メタ）アクリル酸エステルの単独重合体や（メタ）アクリル酸エステルとその他の不飽和二重結合含有モノマーとの共重合体、ポリスチレンやスチレンモノマーとその他の不飽和二重結合含有モノマーとの共重合体、ケトン－ホルムアルデヒド縮合体やその水素添加物、多官能エポキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリウレタンなどが挙げられる、これらは、単独又はこれらから選ばれる１種以上を併用することが出来る。多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0023] 被印刷物が、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）である場合、この有機化合物(Ｂ)としては、それ自体のＰＥＴへの密着性が良好である、ケトン－ホルムアルデヒド縮合体やその水素添加物、ポリエステル、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセタールからなる群から選ばれる少なくとも一種の５０℃において固体である熱可塑性樹脂が好適に使用される。この様なケトン－ホルムアルデヒド縮合体やその水素添加物としては、エボニックデグサジャパン（株）ＴＥＧＯ（登録商標）ＶａｒｉＰｌｕｓシリーズ（ＳＫ，ＡＰなど）、ポリエステルとしては、東洋紡株式会社製のバイロン（登録商標）シリーズ（バイロン２００など）が、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体としては、日信化学工御油株式会社製のソルバイン（登録商標）シリーズ（ソルバインＡＬなど）が、ポリビニルアセタールとしては、積水化学工業株式会社製のエスレック（登録商標）シリーズ（エスレックＫＳ－１０など）が挙げられる。

[0024] 勿論、有機化合物（Ｂ）は、それ自体５０℃において固体であるため、後記する５０℃において液体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｃ）と必ずしも反応し共有結合させる必要はないが、この反応における共有結合を目的に、有機化合物（Ｂ）は、後記する５０℃において液体

であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｃ）と反応しうる官能基を含有するものであることが、被印刷物への導電性パターンの固着性や耐熱性の観点から好ましい。

[0025] 中でも、有機化合物（Ｃ）と反応しうる官能基を含有する有機化合物（Ｂ）としては、水酸基を含有する熱可塑性樹脂及び／又は多官能エポキシ化合物、中でも、ケトン－ホルムアルデヒド縮合体の水素添加物、水酸基含有ポリエステル、水酸基含有塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、水酸基含有スチレン系樹脂、水酸基含有アクリル系樹脂、水酸基含有ポリビニルアセタールからなる群から選ばれる少なくとも一種の水酸基を含有する熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

[0026] 有機化合物(Ｂ)の不揮発分は、前記（Ａ）～（Ｄ）の各成分合計に対し、質量換算で１．０～３．０％とする。これは、本発明者が知見した、グラビアオフセット印刷法によりベゼルパターンを印刷する際に、不可欠な技術的要件である。一般的に、有機化合物(Ｂ)の不揮発分の含有率は、２～２０％が好ましいとされているが、これは、直線からなる凹部のみが設けられたグラビア版を用いて印刷する場合の好適範囲を意味しているに過ぎず、略Ｌ字状や略逆Ｌ字状の様な二つの直線が交わった形状や、それらが一対に組み合わさった形状に代表されるベゼルパターンの印刷では、上記範囲外の不揮発分含有率では、本発明における様な優れた印刷適性を得るのは難しい。１質量％以上の場合、ブランケット上で良好なベゼルパターンの導電性ペースト膜を形成することが容易になり、導電性ペースト膜がブランケットから被印刷物への完全転写することが容易になる。また、３質量％以下の場合、ペースト粘度がより適正になり、ベゼル形状の導電性パターンを有するグラビア版に導電性ペーストを供給する工程が容易になる。

[0027] （５０℃において液体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物）

本発明の導電性ペーストに用いる、５０℃において液体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物(Ｃ)は、なかでも、それ自体が５０℃

において液体であること、常圧における沸点が３００℃を超えると共に、後記する有機溶剤（Ｄ）に可溶で、流動しやすいものが好ましい。

[0028] この様なものとしては、各種の有機化合物があり、例えば、多官能エポキシ化合物、高分子ポリオール化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物などが挙げられる、これらは、単独又はこれらから選ばれる１種以上を併用することが出来る。

[0029] この様な多官能エポキシ化合物としては、例えば、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、３’，４’－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリス（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル等が、高分子ポリオール化合物としては、例えば、分子量８００以上の公知慣用のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等が、オキセタン化合物としては、例えば、３－エチル－３{[（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシ]メチル}オキセタン等が挙げられる。

[0030] 多官能エポキシ化合物の硬化剤（硬化触媒）としては、必要に応じて、公知慣用の酸無水物、アミン類、イミダゾール類、フェノール樹脂等を用いることが出来る。

[0031] ポリイソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族、脂環族ジイソシアネート、ジイソシアネートの変性による２または３量体、末端イソシアネート基含有化合物などがある。これらは単独で使用しても併用しても良い。芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、ｍ－キシリレンジイソシアネート、ｐ－キシリ

レンジイソシアネートなどが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、１，５－ペンタメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられ、さらにこれらジイソシアネートの変性による２または３量体が挙げられる。変性の方法としてはビウレット化、イソシアヌレート化等が挙げられる。あるいは前述のジまたはポリイソシアネート化合物と例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリアミド等の活性水素化合物を反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物などが挙げられる。

[0032] 有機化合物（Ｃ）は、印刷後の焼成工程における共有結合生成による熱硬化を目的とした、前記有機化合物（Ｂ）と反応しうる官能基を含有するものであること、或いは、二種以上の５０℃において液体であり常温において沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｃ）を用いた場合には、それらがいずれも反応しうる官能基を含有するものであることが、被印刷物への導電性パターンの固着性や耐熱性の観点から好ましい。５０℃において液体である有機化合物（Ｃ）は、上記した反応での一体化により、５０℃において固体となり、導電性パターンの固着性（接着性、密着性という場合もある）や耐熱性を発現する。

[0033] ポリイソシアネート化合物は、イソシアナト基が露出した状態（遊離イソシアナト基のまま）であると吸湿したり、水酸基を含有する有機化合物と共存させるとウレタン化反応が経時的に進行するため、導電性ペーストを調製したら直ちに使用する必要がある。

[0034] そこで、必要な時期に反応を行うに当たっては、ブロック剤において、そ

の遊離イソシアナト基を封止した、いわゆるブロックポリイソシアネート化合物を用いることが好ましい。後記する通り、有機化合物（Ｂ）と有機化合物（Ｃ）との間、或いは二種以上の有機化合物（Ｃ）同士の間における各有機化合物の組み合わせで、熱硬化系を選択する場合には、例えば、ブロックポリイソシアネート化合物と、遊離イソシアナト基と反応しうる官能基を含有する有機化合物を用いることで、導電性ペーストの保存安定性を向上させることが出来、調製後の必要な時期に加熱により、そのブロック剤を解離させ、両者の間で反応をさせることが可能となる。

[0035] ブロック化ポリイソシアネート化合物は、５０℃において液体であり、３００℃以下での加熱によりブロック剤が解離した後に生成するポリイソシアネート化合物も、常圧における沸点が３００℃を超えるので、本発明においては有機化合物（Ｃ）に分類する。

[0036] ブロック剤としては、例えば、フェノール、メチルエチルケトオキシム、重亜硫酸ソーダ等の公知慣用のブロック剤が挙げられる。本発明の導電性ペーストからの導電性パターンを、ガラス、金属、シリカ或いはセラミックス等の耐熱性基材上に設ける場合には、これらブロック剤としては如何なるものも使用することが出来るが、それをＰＥＴフィルムや透明ＩＴＯ電極フィルム等の非耐熱性基材上に設ける場合には、ブロック剤がより低温で解離してイソシアナト基が遊離するブロックポリイソシアネート化合物を用いることが好ましい。特に、プラスチックフィルムとして、ＰＥＴフィルムを基材に用いる場合には、イソシアナト基が生成する際の温度が７０～１２５℃となる様なブロック剤を用いたブロックポリイソシアネート化合物を導電性ペーストに含有させるようにすれば、ＰＥＴフィルムに反り等を発生させることなく、その上に導電性パターンを形成させることができる。

[0037] この様な、より低温で解離可能なブロック剤としては、活性メチレン化合物又はピラゾール化合物を挙げることが出来る。活性メチレン化合物としては、メルドラム酸、マロン酸ジアルキル、アセト酢酸アルキル、２－アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセチルアセトン、シアノ酢酸エチル等

が挙げられ、ピラゾール化合物としては、ピラゾール、３，５－ジメチルピラゾール、３－メチルピラゾール、４－ベンジル－３，５－ジメチルピラゾール、４－ニトロ－３，５－ジメチルピラゾール、４－ブロモ－３，５－ジメチルピラゾール、３－メチル－５－フェニルピラゾール等が挙げられる。中でもマロン酸ジエチル、３，５－ジメチルピラゾール等が好ましい。

[0038] ブロック剤が熱解離して遊離イソシアナト基を発生するブロックポリイソシアネート化合物は、遊離イソシアナト基を有するポリイソシアネート化合物に対して、赤外線吸収スペクトルを監視しながら、イソシアナト基に基づく固有吸収スペクトルが消失するまで、ブロック剤を反応させていくことで、容易に得ることができる。

[0039] 好適なブロックポリイソシアネートの市販品としては、ブロック剤が活性メチレン化合物のものではデュラネート（登録商標）ＭＦ－Ｋ６０Ｂ（旭化成ケミカルズ社製）、デスモジュール（登録商標）ＢＬ－３４７５（住化バイエルウレタン社製）が、一方、ブロック剤がピラゾール化合物であるものではＴＲＩＸＥＮＥ　ＢＩ－７９８２（バクセンデン社製）、活性メチレン化合物とピラゾール化合物の混合タイプではＴＲＩＸＥＮＥ　ＢＩ－７９９２（バクセンデン社製）が挙げられる。

[0040] 上記した様な、反応による被印刷物上での状態変化及それに基づいて得られる皮膜からなる印刷パターンの被印刷物へのより優れた固着性を期待できる点で、具体的に有機化合物（Ｃ）としては、ブロックポリイソシアネート化合物と、多官能エポキシ化合物及び／又は高分子ポリオールとを含む様にすることが好ましい。

[0041] 焼成することで導電性を発現する本発明の導電性ペーストは、前記有機化合物（Ｂ）と前記有機化合物（Ｃ）とを、或いは二種以上の有機化合物（Ｃ）同士において、共有結合を生成させるための硬化系として、紫外線や電子線の様な活性エネルギー線硬化系よりも、熱硬化系を選択することが好ましい。導電性金属粒子（Ａ）自体は、活性エネルギー線に対する光透過性がほとんど無い。従って、導電性金属粒子（Ａ）と各有機化合物（Ｂ）～（Ｃ）

とを含有するペーストは、皮膜化しても、活性エネルギー線が膜厚方向の深部までは到達せず、表面を硬化させるにとどまり、皮膜深部まで充分に硬化を行うことが困難となる。一方、熱で硬化させる場合には、硬化に必要なエネルギーが膜厚方向の深部まで到達する。

[0042] 熱硬化性導電性ペーストは、便宜的に、それだけでは硬化しない主剤と、硬化剤（硬化触媒）との組み合わせからなる。主剤と、硬化剤（触媒）とは、両方が混合されていても、常温では反応せずに、加熱することで初めて硬化する様に、それぞれが選択される。これら主剤と硬化剤は、上記した有機化合物（Ｂ）及び有機化合物（Ｃ）から選択することが出来る。

[0043] この様な熱硬化性導電性ペーストとしては、例えば、有機化合物（Ｂ）又は有機化合物（Ｃ）として多官能エポキシ化合物と、上記した様な硬化剤（硬化触媒）との組み合わせ、有機化合物（Ｂ）として水酸基を含有する塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、水酸基を含有するポリエステル樹脂、水酸基を含有するアクリル樹脂等の水酸基を含有する皮膜形成性の熱可塑性樹脂と、有機化合物（Ｃ）としてブロックポリイソシアネート化合物との組み合わせを挙げることが出来る。勿論、有機化合物（Ｂ）として上記水酸基を含有する皮膜形成性の熱可塑性樹脂と、有機化合物（Ｃ）として多官能エポキシ化合物とブロックポリイソシアネート化合物とを組み合わせて、本発明の導電性ペーストを調製しても良い。

[0044] 特に、ブロックポリイソシアネート化合物と、水酸基を含有する皮膜形成性の熱可塑性樹脂との組み合わせは、導電性金属粒子（Ａ）の分散性に優れより多くのそれをペースト中に含有させることが出来、その結果導電性をより高めることが可能であり、しかも硬化時における被印刷物への密着性に優れるので好ましい。この密着性は、導電性パターンを形成する対象である被印刷物が、フレキシブルな非耐熱性の素材である場合に、導電性回路が設けられた電気電子部品の屈曲性を高められる点、高集積化が可能な点で極めて有利である。

[0045] 水酸基を含有する皮膜形成性の熱可塑性樹脂と、ブロックポリイソシアネ

ート化合物の様なイソシアネート硬化剤との組み合わせを必須成分とする熱硬化性導電性ペーストにおいては、質量換算で、ブロック剤を除いたポリイソシアネート化合物の不揮発分１００部当たり、水酸基を含有する皮膜形成性の熱可塑性樹脂の不揮発分が５～５０部であることが、印刷適性に優れる点でより好ましい。

[0046] 本発明で使用するブロックポリイソシアネート化合物には、必要なら硬化触媒を併用することが出来る。この硬化触媒としては、特に限定されるものではないが、有機アンモニウム塩又は有機アミジン塩であることが好ましい。具体的には、有機アンモニウム塩ではテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物、テトラアルキルアンモニウム水酸化物、テトラアルキルアンモニウム有機酸塩等、有機アミジン塩では１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７（以下ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノネン－５（以下ＤＢＮ）のフェノール塩、オクチル酸塩、オレイン酸塩、ｐ－トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩などを使用することができる。中でも、ＤＢＵ－フェノール塩、ＤＢＵ－オクチル酸塩、ＤＢＮ－オクチル酸塩等を使用することが好ましい。市販品としては、有機アンモニウム塩ではＴＯＹＯＣＡＴ－ＴＲ２０（東ソー社製）、有機アミジン塩ではＵ－ＣＡＴ　ＳＡ１、Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ１０２、Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ１０６、Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ５０６、Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ６０３、Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ１１０２（サンアプロ社製）が挙げられる。有機アンモニウム塩又は有機アミジン塩は、ブロックポリイソシアネート化合物のブロック剤解離触媒として作用するのみならず、上記した多官能エポキシ化合物のエポキシ基の開環触媒としても作用する。

[0047] ブロックポリイソシアネート化合物の反応触媒は、質量換算で、ブロックポリイソシアネート化合物１００部当たり３～３０部であることが、最終的に得られる導電性、耐溶剤性などの導電性パターンの性能を高められる点から好ましい。

[0048] 本発明の導電性ペーストにおいて、導電性金属粒子（Ａ）と有機化合物（Ｂ）と有機化合物（Ｃ）との割合は特に制限されるものではないが、不揮発

分の質量換算で、前記有機化合物（Ｂ）と前記有機化合物（Ｃ）の合計使用量をＲ、前記導電性金属粒子（Ａ）の使用量をＰとした際の両者の質量比Ｒ／Ｐを、０．０７～０．１５となる様に調製することが、得られる導電性パターンの導電性の観点から好ましい。

[0049] 本発明の導電性ペーストにおいては、二種以上の有機化合物（Ｃ）同士の間における各有機化合物の組み合わせで、熱硬化系を選択する場合には、有機化合物（Ｂ）が含まれていても、用いた二種以上の有機化合物（Ｃ）同士の反応しうる官能基が全て消費されることのみを考慮して、それぞれの当量が化学量論的に等しくなるように、それぞれの有機化合物（Ｃ）の不揮発分使用量を選択すれば良い。

[0050] しかしながら、有機化合物（Ｂ）と有機化合物（Ｃ）との間、或いは、それと、二種以上の有機化合物（Ｃ）同士の間における各有機化合物の組み合わせで、熱硬化系を選択する場合には、用いる有機化合物（Ｂ）及び有機化合物（Ｃ）の反応しうる官能基が全て消費される様に、それぞれの当量が化学量論的に等しくなるように、それぞれの有機化合物（Ｂ）と有機化合物（Ｃ）の不揮発分使用量を選択することが好ましい。

[0051] 勿論、官能基を化学量論的に当量となる様に、有機化合物（Ｂ）と有機化合物（Ｃ）の不揮発分使用量を選択したのでは、反応率の関係で充分な反応が生起し難い場合には、最もこの反応の反応率が高くなる様に、当量を中心に、有機化合物の不揮発分の使用量を増減しても良い。

[0052] 本発明で適用するグラビアオフセット印刷法では、所望の印刷パターンに対応する凹部が形成されたグラビア版と、ペーストをグラビア版の凹部に充填するドクターと、表面が、例えばシリコーンゴムからなるブランケットとが用いられる。このグラビア版には、導電性ペーストが充填されるベゼルパターンに対応した凹部を有する溝が設けられる。このグラビア版の溝である凹部から導電性ペーストがブランケットに受け渡される。このブランケットに対向させる様に被印刷物を供給して、両者を圧接させて、ブランケット上の微細配線パターンに対応するパターンを被印刷物に印刷することで、印刷

パターンが形成される。この印刷パターンは、焼成することで導電性を有する微細配線パターン（導電性パターン）となる。

[0053] すなわち、グラビアオフセット印刷の工程は、大きく分けて、グラビア版の溝である凹部に導電性ペーストを充填するドクタリング工程と、凹部に充填された導電性ペーストをブランケットの表面に転移するオフ工程と、ブランケットに移った導電性ペーストを被印刷物に転写するセット工程とを備える。この印刷法によれば、凹部の形状によって印刷パターンの形状を自在に設定でき、また、ブランケットから被印刷物への導電性ペーストの転写率も高いため、微細配線パターンに対応する印刷パターンを精度良く形成することが可能である。

[0054] グラビアオフセット印刷法では、公知慣用の凹版、ガラス板上の感光性樹脂を露光、現像、洗浄により形成した凹版、ガラス板、金属板、金属ロールをケミカルエッチングおよびレーザーエッチングにより形成した凹版が使用できる。

[0055] またグラビア版としては、公知慣用の線幅、深さの、ベゼルパターンに対応する溝に相当する凹部を含む版を用いることが出来るが、より高密度の配線パターンにおいて、より多数の印刷においても優れた直線性が確保でき、かつ断線等の不具合も見られない点で、ベゼルパターンに対応する線幅１０～５０μｍ、深さ５～２０μｍの凹部を有するグラビア版を用いることが好ましい。

[0056] グラビアオフセット印刷法においては、枚葉の被印刷物を、グラビア版として平面状の版を、ブランケットとして円筒状のブランケットを、それぞれ用いて、ブランケットを被印刷物に圧接して、ブランケット上のパターンを被印刷物に転写印刷する様にしても良いし、ロール状に巻いた長尺の被印刷物を、グラビア版として円筒状の版を、ブランケットとして円筒状のブランケットを、円筒状の圧胴をそれぞれ用いて、ブランケットを被印刷物に圧接して、連続的にブランケット上のパターンを被印刷物に転写印刷する様にしても良い。

[0057] また、凹部に充填された導電性ペーストをブランケットの表面に転移するオフ工程においては、導電性ペースト中に含まれる有機溶剤（Ｄ）がブランケットに吸収され、より不揮発分が高まり、それが、セット工程で被印刷物に転写される。従って、印刷サイクルを繰り返すことにより、導電性ペースト中の有機溶剤（Ｄ）が、印刷毎にブランケットに蓄積することになる。ブランケットが吸収できる有機溶剤（Ｄ）の体積はおのずと限界があるため、この限界を超えると、セット工程において被印刷物に適正な転写が行われなくなり、印刷パターンが乱れる等の不具合が生じることがある。よって、一つのブランケットを使って、多数の印刷を行う場合には、被印刷物への印刷後に、有機溶剤（Ｄ）を吸収したブランケットを乾燥させる工程を含ませることが好ましい。この乾燥工程は、１回の印刷サイクル毎に行ってもよいし、間隔を開けて、５～２０回の印刷サイクル毎に行っても良い。

[0058] 本発明では、前記有機化合物（Ｂ）不揮発分を、前記（Ａ）～（Ｄ）の合計に対し、質量換算で１．０～３．０％とし、かつ、不揮発分の質量換算で、前記有機化合物（Ｂ）と前記有機化合物（Ｃ）の合計使用量をＲ、前記導電性金属粒子（Ａ）の使用量をＰとした際の両者の質量比Ｒ／Ｐを、０．０７～０．１５とすることで、初めてベゼルパターン印刷において、優れた導電性を有する微細配線パターンを、ピンホール、断線、短絡等の不具合を発生させることなく、形成することが出来る。

[0059] （前記（Ｂ）及び（Ｃ）以外の、前記（Ｂ）及び（Ｃ）と反応性を有さない常圧における沸点１７０～３００℃の有機溶剤）

本発明で使用される有機化合物（Ｂ）及び有機化合物（Ｃ）は、グラビアオフセット印刷法に適する様に、通常は、溶媒に溶解し、かつ導電性金属粒子（Ａ）はこれらの混合物に分散しペースト化した上で、被印刷物上に導電性ペーストの細線パターンを塗布したり印刷したりすることが必要となる。そのため、熱硬化性導電性ペースト構成する主剤及び硬化剤の選択に当たっては、溶媒への溶解性を考慮することが好ましい。

[0060] このような観点から、上記溶媒として、前記（Ｂ）及び（Ｃ）以外の、前

記（Ｂ）及び（Ｃ）と反応性を有さない常圧における沸点１７０～３００℃の有機溶剤（Ｄ）を使用する。有機溶剤（Ｄ）は、上記を満たす公知慣用の有機溶剤をいずれも使用し得る。有機溶剤（Ｄ）は、一種を単独で用いても、二種以上を併用しても良い。

[0061] グラビアオフセット印刷法では、ブランケットが用いられる。ブランケットとしては、例えば、シリコーンゴム層、ＰＥＴ層、スポンジ層の様な層構造を有するシートが挙げられる。通常、ブランケット胴と称される剛性のある円筒に巻きつけた状態で使用される。

[0062] グラビアオフセット印刷法では、ブランケットが用いられる。ブランケットとしては、例えば、シリコーンゴム層、ＰＥＴ層、スポンジ層の様な層構造を有するシートが挙げられる。通常、ブランケット胴と称される剛性のある円筒に巻きつけた状態で使用される。

[0063] 本発明では、グラビアオフセット印刷法を採用するため、有機溶剤（Ｄ）としては、ブランケット膨潤率が５～２０％である有機溶剤を用いることが好ましい。この様な有機溶剤としては、下表に記載のものが挙げられる。

[0064] ここで、表中の沸点は、常圧における沸点であり、一方、ブランケット膨潤率とは、ブランケットを２ｃｍ角に切り出し測量しておき、各種有機溶剤にブランケットを浸漬させ、１時間後にブランケットを有機溶剤中から取り出し、再び測量し、浸漬前後における重量増加率を求めたものである。

[0065]

[表1]

略称	沸点 (℃)	ブランケット膨潤率（%）	化学名
TPNB	274	15.2	トリプロピレングリコールnブチルエーテル
BDGAC	247	11.0	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート
TPM	242	7.1	トリプロピレングリコールメチルエーテル
EDGAC	217	6.9	ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート
メチルトリグライム	216	9.3	トリエチレングリコールジメチルエーテル
DPMA	213	7.7	ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート
DBE *1	211	5.3	二塩基酸エステル
キョウワノールHX *2	208	11.5	エチレングリコールモノヘキシルエーテル
ハイソルブDPM *3	190	7.5	ジプロピレングリコールメチルエーテル

[0066] ＊１）三協化学（株）製品名

＊２）ＫＨネオケム（株）製品名

＊３）東邦化学工業（株）製品名

[0067] [表2]

略称	沸点 (℃)	ブランケット膨潤率（%）	化学名
PGDA	190	7.1	プロピレングリコールジアセテート
ソルフィット *4	174	5.3	３－メトキシ－３－メチルブタノール
BMG (ブチセル)	171	11.7	エチレングリコールモノブチルエーテル
MMGAC	145	11.0	エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0068] ＊４）登録商標（株）クラレ製品名

[0069] 上記した有機溶剤（Ｄ）としては、ベゼルパターンの最初の印刷時と、より多数の印刷時とにおいて、いずれも、直線性に優れ断線等が起こり難い印刷パターンが得られる点で、プロピレングリコールジアセテート（ＰＤＧＡ

）、３－メトキシ－３－メチルブタノール（ソルフィット）等が好ましく、中でも、ベゼルパターンの最初の印刷時よりも、より多数の印刷を行った際の方が、直線性に優れ断線等が起こり難い印刷パターンが得られる点で、なかでも、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（ＢＤＧＡＣ）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（ＥＤＧＡＣ）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（メチルトリグライム）、二塩基酸エステル（ＤＢＥ）等が特に好ましい。

[0070] 本発明の導電性ペースト中における有機溶剤（Ｄ）の含有率は、グラビアオフセット印刷法において、上記した効果が得られる範囲であれば特に制限は無いが、５～３０質量％であるが好ましく、中でも７～１５質量％であればさらに好ましい。この範囲であると、ペースト粘度がより適正になり、特に、グラビアオフセット印刷において、画線のコーナー部分やマトリックスの交差点にピンホール欠陥を起こすことなく、より高精細な印刷パターンを形成することができる。

[0071] 本発明の導電性ペーストには、上記した様な公知慣用の原料成分の他に、更に、リン酸基、リン酸塩基、リン酸エステル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの官能基を含有する有機化合物を含有させることが出来る。

[0072] 導電性ペーストからの導電性パターン形成において、上記グラビアオフセット印刷方法を採用した場合、ブランケットには、凹版からの転写性、及び、被印刷物への転写性が求められる。被印刷物への十分な転写性を得るためには、ブランケット表面で、導電性ペースト中の液体成分を一定割合で吸収することが必要である。吸収が不十分であると被印刷物への転写時に導電性ペースト層が層間剥離を起こし易く、逆に、一定割合を超えて吸収するとブランケット表面で導電性ペーストが乾燥し、被印刷物への転写不良を起こし易い。

[0073] 中でも、ベゼルパターンの印刷を目的としたグラビアオフセット印刷を行うに当たって、それに適用する導電性ペーストは、シェアレート１ｓ$^{-1}$でのペースト粘度を１００Ｐａ・s以下、かつ同シェアレート１００ｓ$^{-1}$でのペー

スト粘度を２．０～５．０Ｐａ・sとすることが、上記した直線性に優れ、断線等の欠陥のな印刷パターンを得る上で好ましい。この様な好適なペースト粘度は、上記した公知慣用の原料成分の選択だけでも調整可能であるが、リン酸基、リン酸塩基、リン酸エステル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの官能基を含有する有機化合物を、更に併用することで、より容易に調整することが出来る。本発明においては、有機化合物（Ｂ）及び有機化合物（Ｃ）の定義には、リン酸基、リン酸塩基、リン酸エステル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの官能基を含有する有機化合物は含めないものとする。

[0074] リン酸基とは、－H_2PO_4で表される基（Ｐ原子は５価）であり、リン酸塩基とは、－H_2PO_4における水素原子の少なくとも一つがアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンで置換された塩の形となった基である。また、リン酸エステル基は、－H_2PO_4における水素原子の少なくとも一つがアルキル基やフェニル基で置換された基である。以下、リン酸基を含有する有機化合物、リン酸塩基を含有する有機化合物、リン酸エステル基を含有する有機化合物は、まとめて、リン酸基含有有機化合物と略記する。

[0075] この様なリン酸基を含有する有機化合物としては、例えば、ポリアルキレングリコールモノリン酸エステル、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノリン酸エステル、パーフルオロアルキルポリオキシアルキレンリン酸エステル、パーフルオロアルキルスルホンアミドポリオキシアルキレンリン酸エステルの様な低分子化合物、ビニルホスホン酸、アシッドホスホシキエチルモノ（メタ）アクリレート、アシッドホスホシキプロピルモノ（メタ）アクリレート、アシッドホスホキシポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートのホモポリマー又は前記モノマーとその他のコモノマーとのコポリマーの様なリン酸基含有ポリマーが高分子化合物として挙げられる。

[0076] 尚、上記には、具体例として、リン酸基を含有する有機化合物のみを例示したが、リン酸塩基を含有する有機化合物は、リン酸基を含有する有機化合

物に、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物を反応させることにより、容易に得ることが出来るし、リン酸エステル基を含有する有機化合物は、リン酸塩化物基を含有する有機化合物とアルコールとの脱水縮合により、やはり容易に得られる。

[0077] リン酸基含有有機化合物としては、同量の不揮発分使用量における対比において、より低い粘度及びより低い体積抵抗率を兼備できる点で、リン酸エステル基を含有する有機化合物に比べれば、リン酸基を含有する有機化合物やリン酸塩基を含有する有機化合物の方が、好ましい。

[0078] 上記した低分子化合物としては、例えばチバスペシャルティー社製ＥＦＫＡシリーズや第一工業製薬社プライサーフシリーズから、一方、高分子化合物としては、例えばビックケミー社製ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ（登録商標）シリーズから、それぞれ選択して用いることが出来る。

[0079] 上記高分子化合物としては、数平均分子量１，０００以上、中でも数平均分子量１，０００～１０，０００のリン酸基含有ポリマーが、同一使用量においては、上記した低分子化合物に比べて、導電性を損なうことなく導電性インキ組成物の流動性の改良効果が高いので好ましい。

[0080] 本発明で用いるリン酸基含有有機化合物の使用量は、導電性金属粒子（Ａ）、有機化合物（Ｂ）、有機化合物（Ｃ）及び有機溶剤（Ｄ）の質量換算合計１００部当たり、０．１～３部とすることが好ましい。

[0081] 本発明の導電性ペーストには、上述の成分以外にも、必要に応じて、分散剤、消泡剤、剥離剤、レベリング剤、可塑剤などの各種添加剤を適宜適量配合することができる。

[0082] 本発明の導電性ペーストは、任意の方法で、例えば、プラスチックフィルム、セラミックフィルム、シリコンウエハ、ガラス又は金属プレートの何れかの被印刷物上に、塗布または印刷することで印刷パターンを形成することができる。しかしながら、本発明の導電性ペーストの真価が如何なく発揮できるのは、導電性パターンを得る際に、被印刷物として、高温に曝すことが出来ないＰＥＴフィルム或いはそれを支持体とした、ＩＴＯフィルムの様な

透明導電性フィルムである。

[0083] 本発明の導電性ペーストを調製するに当たっては、印刷すべき被印刷物がプラスチックフィルムの様に耐熱性に劣る場合には、有機化合物（Ｂ）の分解温度以上、導電性金属粒子（Ａ）の融点未満で溶融して、前記導電性金属粒子（Ａ）を被印刷物へ結着させる機能を有する、例えばガラスフリットの様な無機結着剤を含有させないことが好ましい。本発明の導電性ペーストにおいては、専ら有機化合物（Ｂ）及び有機化合物（Ｃ）に基づいて、導電性金属粒子（Ａ）を被印刷物に固着させることを意図しており、この無機結着剤を含有させることにより、導電性金属粒子（Ａ）自体の含有率を低下させざるを得なくなり、それに基づく優れた導電性が達成し難くなると共に、被印刷物への固着性が低下することは好ましくない。

[0084] 上記したグラビアオフセット印刷において被印刷物上に形成された、ベゼルパターンを含む微細配線パターンに対応する印刷パターンを焼成することで、導電性を有する微細配線パターンを得ることが出来る。この焼成に当たっては、当該ペーストに含有されている有機溶剤（Ｄ）の除去と、有機化合物（Ｂ）と有機化合物（Ｃ）の硬化反応の生起とをこの順に行っても良いし、これらを同時に行っても良い。

[0085] 有機溶剤（Ｄ）の除去と、有機化合物（Ｂ）と有機化合物（Ｃ）との間、或いは、それと、二種以上の有機化合物（Ｃ）同士の間における各有機化合物の組み合わせでの硬化反応の生起に当たっては、熱源による加熱、キセノンフラッシュランプの照射、極超短波の照射、近赤外線の照射、遠赤外線の照射等、極超短波の照射公知慣用の手段を採用し得る。被印刷物として、高温に曝すことが出来ないＰＥＴフィルム或いはそれを支持体とした、ＩＴＯフィルムの様な透明導電性フィルムを用いる様な場合には、上記した硬化反応が１５０℃以下で生起する様に、ペースト原料を選定し、１５０℃以下で焼成を行うことが好ましい。

[0086] 有機化合物（Ｂ）と有機化合物（Ｃ）との間、或いは、それと、二種以上の有機化合物（Ｃ）同士の間における各有機化合物の組み合わせでは、被印

刷物として、ガラス等の様な耐熱性に優れる被印刷物を用いる場合には、比較的高い温度での硬化が行えるため、本発明の導電性ペーストとして、有機化合物（Ｂ）としての多官能エポキシ化合物と有機化合物（Ｃ）としての多官能エポキシ化合物と、硬化触媒とを含む熱硬化性導電性ペーストを用いることが出来るが、ＰＥＴフィルムの様な耐熱性が劣る被印刷物を用いる場合は、反応が１５０℃以下、なかでも１００～１４０℃にて生起する本発明の導電性ペーストとして、有機化合物（Ｂ）としての水酸基を含有する皮膜形成性の熱可塑性樹脂と、有機化合物（Ｂ）、有機化合物（Ｃ）のいずれか一方又は両方としての多官能エポキシ化合物と、有機化合物（Ｃ）としての活性メチレン化合物又はピラゾール化合物をブロック剤として用いたブロックポリイソシアネート化合物及び必要に応じて硬化触媒を含む熱硬化性導電性ペーストを用いることが出来る。

[0087] 本発明の導電性ペーストには、有機溶剤（Ｄ）が含まれているが、ドクタリング工程でペーストが薄膜化され、その表面からは沸点未満であっても揮発が進行する上、次のオフ工程では、グラビア版から転写された印刷パターン自体からブランケットが更に当該有機溶剤（Ｄ）を吸収することから、セット工程で、ブランケットから被印刷物上に転写された印刷パターン中の有機溶剤（Ｄ）は、ドクタリング工程前のペースト中に比べて、その含有率が大幅に低減されている。従って、実際に用いた導電性ペーストに含有された有機溶剤（Ｄ）の沸点以上まで加熱を行わなくても、当該有機溶剤（Ｄ）を除去することは可能である。

[0088] こうして、本発明において好適な熱硬化性導電性ペーストを用いて被印刷物上に設けられた印刷パターンは、例えば、１００～１４０℃で３０～５分加熱することで硬化皮膜となり、導電性パターンとなり導電性を発現する。

[0089] 上記した通り、本発明の好適な導電性ペーストからの導電性パターンは、従来より低温かつ短時間で形成できることから、本発明の好適な導電性ペーストの特徴は、セラミックフィルム、ガラス又は金属プレートの様な耐熱性の高い被印刷物よりも、耐熱性がより低く熱変形しやすい、非耐熱性の被印

刷物上に導電性パターンを形成する際に、特に顕著に発揮される。こうして、本発明の好適な導電性ペーストの硬化皮膜が非耐熱性の被印刷物上に形成された導電性パターンは、非耐熱性の被印刷物上に形成された導電性回路として好適に用いることができる。

[0090] こうして本発明の導電性ペーストで、グラビアオフセット印刷法にて形成されたベゼルパターンを含む導電性を有する微細配線パターンが設けられた各種被印刷物は、導電性回路として、必要に応じて更に配線等を行うことで、各種の電気部品、電子部品とすることができる。本発明の導電性ペーストに基づいて得られた導電性を有する微細配線パターンは、透明ＩＴＯ電極の様な透明導電フィルムへの密着性にも優れている。

[0091] 本発明の導電性ペーストで、被印刷物上に形成する微細配線パターンとしては、例えば電極部と配線部とを有し、タッチパネルの表示領域の縁部に沿って形成される、いわゆるベゼルパターン１が挙げられる。

[0092] ベゼルパターン１は、例えば透明電極と接続される細線の集合体であり、例えば図１に示すように、所定の方向に延びる第１の細線パターン２と、第１の細線パターン２と略直交する方向に第１の細線パターン２の一端部から延びる第２の細線パターン３とからなる一対の略Ｌ字状の配線パターン４，４を有している。第２の細線パターン３の先端部には、第１の細線パターン２と反対側に延びる複数の細線によって電極パターン５が形成されており、一対の略Ｌ字状の配線パターン４，４は、電極パターン５，５同士が所定の間隔をもって対向し、かつ第１の細線パターン２，２同士が略平行となるように配置されている。第１の細線パターン２及び第２の細線パターン３の線幅は、例えば１０μｍ～１００μｍとすることが出来る。また、電極パターン５は、例えば幅２００μｍ×長さ２０００μｍ程度の略長方形状の領域に形成することが出来る。図１においては、垂直方向に印刷が行われる場合は、第１の細線パターン２，２はMachine Direction（ＭＤ）方向の細線となり、一方、それに直交する方向の第２の細線パターン３，３は、Transverse Direction（ＴＤ）方向の細線となる。

[0093] 本発明の導電性ペーストは、略Ｌ字状、略逆Ｌ字状、これらの組み合わせ或いは略ロ字状といった様な、二つ以上の直線状凹部が繋がって形成されたベゼルパターンだけでなく、従来の直線パターンを得るのにも適用できる。本発明の導電性ペーストにより、単純な直線パターンの形成と、それらの交差部分の様な複雑パターンの形成とで、性質の異なる最適な導電性ペースト二つ以上を準備し、それらペーストを印刷すべきパターンの複雑さに応じて使い分けるという手間が不要となり、本発明の導電性ペースト一つで、一回の印刷で、複雑なベゼルパターンと、それ以外の単純な直線パターンを一度に形成することも可能となった。

[0094] 最終製品としては、例えばタッチパネルの取り出し電極やディスプレイの取り出し電極、電子ペーパー、太陽電池、その他の配線品等が挙げられる。

実施例

[0095] 以下、実施例をもって本発明を具体的に説明する。ここで「％」は、特に断らない限り「質量％」である。

[0096] 各原料を表１に記載の質量部数となるように用いて、これら原料を充分に混合して、実施例である本発明の各導電性ペースト及び比較例である従来の各導電性ペーストを調製した。

[0097] これらの各導電性ペーストについて、以下の測定項目にて、導電ペースト自体の特性及びそれから得られる導電性パターンの特性を評価した。その評価結果も以下の各表にまとめて示した。

[0098] （シェアレート）

回転式レオメータを用いて、２５℃で、各導電性ペーストの１ｓ$^{-1}$及び１００ｓ$^{-1}$のシェアレートでの各粘度を測定した。

[0099] （印刷適性）

実施例及び比較例の各導電性ペーストを用いて、下記の方法によりグラビアオフセット印刷を行い、ベゼルパターンを含む導電性パターンを、それぞれ作成した。

[0100] 溝の線幅３０μｍかつ溝の深さ１０μｍの、図１のベゼルパターンに対応

する溝が設けられた、ガラス製の平板状の凹版に各導電性ペーストをドクターブレードによりインキングした後に、シリコーンブランケットを巻きつけたシリンダーに押圧、接触させ、所望のパターンをブランケット上に転移させた。その後、該ブランケット上の塗膜を、平板状の被印刷物である、枚葉の透明導電性フィルムのＩＴＯ膜面に押圧、転写して印刷し、線幅約３０μｍの印刷パターンを作成した。印刷された線幅約３０μｍのベゼルパターンのＴＤ方向に相当する線（図１における第２の細線パターン３，３）を顕微鏡観察し、細線再現性を以下の基準に従って、初回印刷後として評価した。印刷を繰り返し、印刷１００回（１００枚）後における印刷物についても、連続印刷後として上記と同様に評価した。印刷５回毎（５枚毎）に、シリコーンブランケットにドライヤーで熱風を送風し、ブランケットに浸透した有機溶剤が揮散したことを確認の上で、次の印刷を行うようにした。

[0101] ◎： 線の直線性に特に優れ、断線箇所なし

○： 線の直線性に優れ、断線箇所なし

△： 線の直線性に劣り、断線箇所なし

×： 線の直線性に劣り、断線箇所あり

[0102] （体積抵抗率）

アプリケーターを用いて透明導電性フィルム上（ＩＴＯ膜面）に導電性ペーストを焼成後の膜厚が４μｍになるように塗布し１２５℃で３０分焼成させた。この焼成塗膜を用いて、ロレスタＧＰ　ＭＣＰ－Ｔ６１０（三菱化学（株）製）で四端子法にて測定した。体積抵抗率は、導電性の高低の尺度である。尚、実施例６の導電性ペーストについては、上記焼成条件では充分な体積抵抗率が得られなかったため、透明導電性フィルムに代えてガラス板を用いて、塗布し１８０℃で３０分焼成させた後に、上記と同様に評価した。

[0103] ○： ５×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下

△： ５～１０×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ

×： １０×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以上

[0104]

[表3]

	原料	実施例１	比較例１	比較例２
導電性金属粒子（A）	AG2－1C	８０	８０	７５
有機化合物（B）	TEGO（登録商標）VARIPLUS SK	２．０	３．５	２．０
有機化合物（C）	TRIXENE BI 7982	６．５	４．５	９．０
	デナコール（登録商標）EX－３２１	２．０	２．０	３．０
有機溶剤（D）	BDGAC	９．０	１１．０	１０．０
触媒	U－CAT SA－１０２	０．５	０．５	０．５
有機化合物（B）不揮発分含有率*1（%）		２．０	３．５	２．０
金属粒子に対する有機化合物不揮発分の比　R／P*2		０．１１	０．１２	０、１６
粘度（Pa・s）	シェアレート１s^{-1}時	１８８	１７６	１６２
	シェアレート１００s^{-1}時	４．１２	４．０１	４．４４
印刷適性	初回印刷時	◎	×	×
	連続印刷後	△	×	×
体積抵抗		○	○	△

[0105] ＊１）導電性金属粒子（Ａ）、有機化合物（Ｂ）不揮発分、有機化合物（Ｃ）不揮発分及び有機溶剤（Ｄ）の合計に対する有機化合物（Ｂ）不揮発分の質量割合（以下、同様。）。

＊２）不揮発分の質量換算で、前記有機化合物（Ｂ）と前記有機化合物（Ｃ）の合計使用量をＲ、前記導電性金属粒子（Ａ）の使用量をＰとした際の両者の質量比（Ｒ／Ｐ）（以下、同様。）。

[0106]

[表4]

	原料	実施例２	実施例３	実施例４
導電性金属粒子（A）	AG２－１C	８０		
有機化合物（B）	TEGO（登録商標）VARIPLUS SK	２．０	２．５	
	バイロン（登録商標）２００			２．５
有機化合物（C）	TRIXENE BI ７９８２	６．５	２．５	２．５
	デナコール（登録商標）EX－３２１	２．０		
	ポリライト（登録商標）OD－X－２９００		４．０	４．０
有機溶剤（D）	BDGAC	８．５	１０．０	１２．０
リン酸基含有有機化合物	DISPERBYK（登録商標）１１１	０．５		
触媒	U－CAT SA－１０２	０．５		
有機化合物（B）不揮発分含有率*1（%）		２．０	２．５	２．５
金属粒子に対する有機化合物不揮発分の比　R／P*2		０．１２	０．１１	０．１１
粘度（Pa・s）	シェアレート１s^{-1}時	６１．２	７６．６	６２．８
	シェアレート１００s^{-1}時	３．９６	４．５３	３．３３
印刷適性	初回印刷時	◎	◎	○
	連続印刷後	◎	◎	○
体積抵抗		○	△	△

[0107]

[表5]

	原料	実施例５	実施例６
導電性金属粒子（A）	ＡＧ２－１Ｃ	８０	
有機化合物（B）	エスレック（登録商標）ＫＳ－１０	２．５	
	ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）５８００		２．５
有機化合物（C）	ＴＲＩＸＥＮＥ ＢＩ ７９８２	６．５	
	デナコール（登録商標）ＥＸ－３２１	２．０	２．５
	ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）８３０		３．０
有機溶剤（D）	ＢＤＧＡＣ	８．０	１１．０
リン酸基含有有機化合物	ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ（登録商標）１１１	０．５	
触媒	Ｕ－ＣＡＴ ＳＡ－１０２	０．５	
	キュアゾール（登録商標）２Ｅ４ＭＺ		０．５
有機化合物（Ｂ）不揮発分含有率*1（％）		２．５	２．５
金属粒子に対する有機化合物不揮発分の比　Ｒ／Ｐ*2		０．１２	０．１１
粘度（Ｐａ・ｓ）	シェアレート１ｓ$^{-1}$時	７４．７	７３．１
	シェアレート１００ｓ$^{-1}$時	４．６９	３．３９
印刷適性	初回印刷時	○	○
	連続印刷後	○	○
体積抵抗		○	○

[0108] 上記表における導電性ペーストの調製に用いる各原料の略称の意味するところは、以下の通りである。

＜導電性金属粒子＞

・ＡＧ２－１Ｃ：ＤＯＷＡエレクトロニクス（株）の、平均粒径Ｄ５０が０．８μｍである銀粉。

＜有機化合物（Ｂ）＞

・ＴＥＧＯ（登録商標）ＶＡＲＩＰＬＵＳ　ＳＫ：エボニックデグサジャパ

ン（株）の、ケトン－ホルムアルデヒド縮合体の水素添加物。水酸基を含有する。

・バイロン（登録商標）２００：東洋紡績（株）の、水酸基を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂。

・エスレック（登録商標）ＫＳ－１０：積水化学工業（株）の、水酸基を含有するポリビニルアセタール樹脂。

・ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）５８００：ＤＩＣ（株）の、ノボラック型エポキシ樹脂。

＜有機化合物（Ｃ）＞

・ＴＲＩＸＥＮＥ　ＢＩ　７９８２：バクセンデン社の、ブロック剤が３，５－ジメチルピラゾールのブロックポリイソシアネート。

・デナコール（登録商標）ＥＸ－３２１：ナガセケムテックス（株）の、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル。

・ポリライト（登録商標）ＯＤ－Ｘ－２９００：ＤＩＣ（株）の、平均分子量８００以上の芳香族ポリエステルポリオール

・ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）８３０：ＤＩＣ（株）の、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

＜有機溶剤（Ｄ）＞

・ＢＤＧＡＣ：ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート

＜リン酸基含有化合物＞

・ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ（登録商標）－１１１：ビックケミー社の数平均分子量１，０００～１０，０００の範囲にあるリン酸基含有ポリマー。

＜硬化剤（硬化触媒）＞

・Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ　１０２：サンアプロ（株）のＤＢＵ－オクチル酸塩。

・キュアゾール（登録商標）２Ｅ４ＭＺ：四国化成工業（株）の２－エチル－４－メチルイミダゾール

[0109] 表の実施例１と比較例１～２の評価結果からわかる通り、本発明における前記（Ｂ）不揮発分を、前記（Ａ）～（Ｄ）の合計に対し、質量換算で１．

０～３．０％とする規定と、不揮発分の質量換算で、前記有機化合物（Ｂ）と前記有機化合物（Ｃ）の合計使用量をＲ、前記導電性金属粒子（Ａ）の使用量をＰとした際の両者の質量比Ｒ／Ｐを、０．０７～０．１５とする規定のうち、どちら一方が規定する数値限定の範囲外である比較例１～２の導電性ペーストは、上記両方のいずれもが数値限定の範囲内である実施例１の同導電性ペーストの様に、線の直線性に優れ、断線箇所がない、ベゼルパターン形状の導電性パターンは得られないことがわかる。

[0110] また表の実施例１と実施例２の評価結果からわかる通り、リン酸基、リン酸塩基、リン酸エステル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの官能基を含有する有機化合物を含有し、シェアレート１ｓ$^{-1}$での粘度が１００Ｐａ・s以下、かつシェアレート１００ｓ$^{-1}$での粘度が２．０～５．０Ｐａ・sの範囲にある実施例２の導電性ペーストは、上記したリン酸基含有有機化合物を含有せず、シェアレート１ｓ$^{-1}$での粘度が１００Ｐａ・sを超えた実施例１の導電性ペーストに比べて、連続印刷後の印刷適性により優れていることがわかる。

[0111] 更に、有機化合物（Ｂ）として水酸基を含有する熱可塑性樹脂を用いた各実施例の導電性ペーストは、有機化合物（Ｂ）として多官能エポキシ化合物を用いた実施例６の導電性ペーストに比べて、より低い温度で焼成することが可能であり、焼成に要するエネルギーを削減できる上、耐熱性に劣るプラスチックフィルムやそれを支持体とした透明導電性フィルムに対しても、直線のみより複雑な、導電性を有するベゼルパターンを形成することが出来ることがわかる。

[0112] 本発明のブロックポリイソシアネート化合物を用いた実施例の各導電性ペーストは、従来よりも、より低温でブロック剤を解離させることが出来ることから、透明導電性フィルムやＰＥＴフィルムの様な非耐熱性の被印刷物上にでも、反り等なく低温短時間で硬化皮膜からなる導電性パターンを形成でき、得られた導電性パターンは、導電性、基材密着性でも充分に満足いくものであった。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明の導電性ペーストは、各種の電気部品・電子部品の導電性パターン形成用として利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 導電性金属粒子（Ａ）と、５０℃において固体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｂ）と、５０℃において液体であり常圧における沸点が３００℃を超える有機化合物（Ｃ）と、前記（Ｂ）及び（Ｃ）以外の、前記（Ｂ）及び（Ｃ）と反応性を有さない常圧における沸点１７０～３００℃の有機溶剤（Ｄ）とを含有する、グラビアオフセット印刷法によるベゼルパターン印刷用導電性ペーストであって、

前記（Ｂ）不揮発分を、前記（Ａ）～（Ｄ）の合計に対し、質量換算で１．０～３．０％とし、かつ、

不揮発分の質量換算で、前記有機化合物（Ｂ）と前記有機化合物（Ｃ）の合計使用量をＲ、前記導電性金属粒子（Ａ）の使用量をＰとした際の両者の質量比Ｒ／Ｐを、０．０７～０．１５とすることを特徴とする導電性ペースト。

[請求項2] 前記有機溶剤（Ｄ）が、ブランケット膨潤率５～２０％の有機溶剤である請求項１記載の導電性ペースト。

[請求項3] シェアレート１ｓ$^{-1}$でのペースト粘度を１００Ｐａ・s以下、かつシェアレート１００ｓ$^{-1}$でのペースト粘度を２．０～５．０Ｐａ・sである請求項１または２記載の導電性ペースト。

[請求項4] 更にリン酸基、リン酸塩基、リン酸エステル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの官能基を含有する有機化合物を含有する請求項１または２記載の導電性ペースト。

[請求項5] 前記有機化合物（Ｂ）が、水酸基を含有する熱可塑性樹脂を含む請求項１～４のいずれか一項に記載の導電性ペースト。

[請求項6] 前記有機化合物（Ｂ）が、水酸基を含有する熱可塑性樹脂を含み、かつ、前記有機化合物（Ｃ）が、ブロックポリイソシアネート化合物と、多官能エポキシ化合物及び／又は高分子ポリオール化合物とを含む請求項１～５のいずれか一項に記載の導電性ペースト。

[請求項7] 有機化合物（Ｂ）の分解温度以上、導電性金属粒子の融点未満で溶融する、前記導電性金属粒子を被印刷物へ結着させる無機結着剤を含有しない上記１～６のいずれか一項記載の導電性ペースト。

[請求項8] ペーストが充填されるベゼルパターンを含む凹部が設けられたグラビア版と、ペーストをグラビア版の凹部に充填するドクターと、このグラビア版の凹部からペーストが受け渡されるブランケットと、このブランケットに対向させる様に被印刷物を供給して、両者を圧接させてブランケット上の微細配線パターンに対応するパターンを被印刷物に印刷し、次いで焼成を行う、グラビアオフセット印刷法による導電性パターンの形成方法において、前記ペーストとして、上記１～７のいずれか一項に記載の導電性ペーストを用いることを特徴とする導電性パターンの形成方法。

[請求項9] グラビア版が、ベゼルパターンに対応する、線幅１０～５０μｍ、深さ５～２０μｍの凹部を含むグラビア版である請求項８記載の導電性パターンの形成方法。

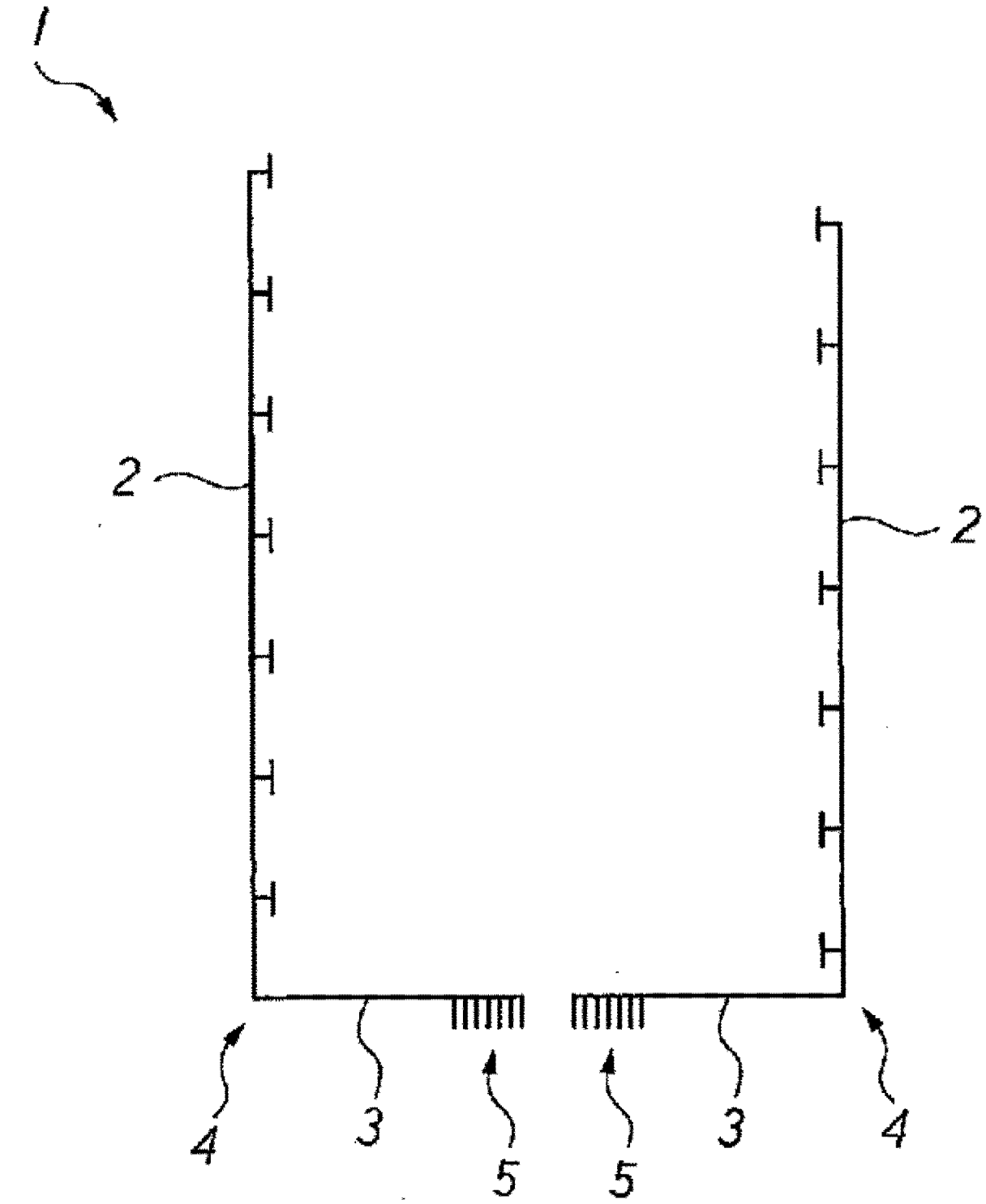
[請求項10] 被印刷物への印刷後に、有機溶剤（Ｄ）を吸収したブランケットを乾燥させる工程を含ませる請求項８または９記載の導電性パターンの形成方法。

[請求項11] 焼成を１５０℃以下で行う請求項８～１０のいずれか一項に記載の導電性パターンの形成方法。

[請求項12] 被印刷物が、ポリエチレンテレフタレートフィルム又はそれを支持体とした透明導電性フィルムである請求項１０記載の導電性パターンの形成方法。

[請求項13] 請求項１～７のいずれか一項に記載の導電性ペーストで形成された導電性パターン印刷物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/051367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05K1/09(2006.01)i, *B41M1/10*(2006.01)i, *C09D5/24*(2006.01)i, *C09D11/02*(2014.01)i, *H01B1/22*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i, *H05K3/12*(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)
H05K1/09, B41M1/10, C09D5/24, C09D11/02, H01B1/22, H01B13/00, 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.
A	JP 2012-41517 A (Taiyo Holdings Co., Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), examples 1 to 6 & WO 2012/011398 A1 & TW 201219483 A & CN 103025782 A	1-13
A	JP 2012-38614 A (DIC Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), examples 3 to 4 (Family: none)	1-13
A	JP 2012-38615 A (DIC Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), examples 1 to 3 (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 April, 2014 (11.04.14)	22 April, 2014 (22.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/051367

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-273273 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 27 November 1987 (27.11.1987), examples 27 to 33 (Family: none)	1-13
A	JP 62-260877 A (Kawakami Paint Mfg. Co., Ltd.), 13 November 1987 (13.11.1987), examples 1 to 15 (Family: none)	1-13
A	JP 62-232467 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 12 October 1987 (12.10.1987), examples 1 to 6 (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５１３６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05K1/09(2006.01)i, B41M1/10(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D11/02(2014.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K3/12(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.　H05K1/09, B41M1/10, C09D5/24, C09D11/02, H01B1/22, H01B13/00, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2012-41517 A（太陽ホールディングス株式会社）　2012.03.01, 実施例１-６ & WO 2012/011398 A1 & TW 201219483 A & CN 103025782 A	１－１３
A	JP 2012-38614 A（ＤＩＣ株式会社）　2012.02.23, 実施例３-４（ファミリーなし）	１－１３
A	JP 2012-38615 A（ＤＩＣ株式会社）　2012.02.23, 実施例１-３（ファミリーなし）	１－１３

☑　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 １１．０４．２０１４	国際調査報告の発送日 ２２．０４．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　３Ｓ　３３０９ 井上　信 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３９１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 62-273273 A（東邦化学工業株式会社） 1987.11.27, 実施例 27-33 （ファミリーなし）	１－１３
Ａ	JP 62-260877 A（川上塗料株式会社） 1987.11.13, 実施例 1-15 （ファミリーなし）	１－１３
Ａ	JP 62-232467 A（触媒化成工業株式会社） 1987.10.12, 実施例 1-6 （ファミリーなし）	１－１３