

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/161201 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H01B 1/00* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063100
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 22 日(22.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-114604 2011 年 5 月 23 日(23.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (Asahi Glass Company, Limited) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 諏訪 久美子 (SUWA Kumiko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 平社 英之 (HIRAKOSO Hideyuki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外 (HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号

虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

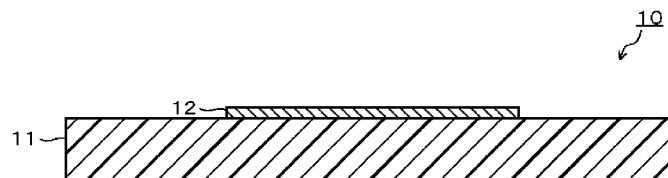
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE, BASE HAVING CONDUCTIVE FILM OBTAINED USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING BASE HAVING CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 導電ペーストおよびこれを用いた導電膜付き基材、ならびに導電膜付き基材の製造方法

【図1】



(57) Abstract: Provided is a conductive paste which is capable of forming a conductive film that is able to maintain low volume resistivity for a long period of time, while being suppressed in the formation of an oxide coating film. A conductive paste which contains (A) copper particles, (B) a chelating agent which is composed of a compound that has a stability constant $\log K_{cu}$ with copper ions of 5-15 at 25°C at an ionic strength of 0.1 mol/L, (C) a thermosetting resin and (D) an ester or amide of an organic acid having a pKa of 1-4. A conductive film is formed by applying the conductive paste onto a base and then heating and curing the conductive paste at a temperature of less than 150°C.

(57) 要約: 酸化被膜の形成が抑制され、低い体積抵抗率を長期間維持し得る導電膜を形成可能な導電ペーストを提供する。銅粒子 (A) と、25°C、イオン強度 0.1 mol/L における銅イオンとの安定度定数 $\log K_{cu}$ が 5~15 である化合物からなるキレート剤 (B) と、熱硬化性樹脂 (C) と、pKa が 1~4 の有機酸の、エステルまたはアミド (D) を含有する導電ペーストである。この導電ペーストを基材上に塗布した後、150°C 未満の温度で加熱し硬化させて導電膜を形成する。



WO 2012/161201 A1

明 細 書

発明の名称：

導電ペーストおよびこれを用いた導電膜付き基材、ならびに導電膜付き基材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電ペーストおよびこれを用いた導電膜付き基材、ならびに導電膜付き基材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子部品や印刷配線板（プリント基板）等の配線導体の形成に、導電ペーストを用いる方法が知られている。このうち、例えばプリント基板の製造は、ガラス、セラミックス等からなる絶縁性基材上に導電ペーストを所望のパターン形状に塗布した後、150℃以上に加熱して焼成し、配線パターンを形成することにより行われている。

[0003] 導電ペーストとしては、高い導電性を確保する観点から、銀（Ag）を主成分とした銀ペーストが主として適用されていた。しかしながら、銀ペーストは、高温高湿の環境下で通電すると、銀原子がイオン化して電界に引かれて移動するイオンマイグレーション（銀の電析）が生じ易い。配線パターンにイオンマイグレーションが生じると、配線間でショートが生じるなどの不具合が発生し、配線基板の信頼性が妨げられるおそれがある。

[0004] 電子機器や配線基板の信頼性を高める観点から、導電ペーストとして、銀ペーストに代えて銅ペーストを用いる技術が提案されている。銅ペーストは、マイグレーション現象が生じにくいため、電気回路の接続信頼性を高めることが可能である。

[0005] しかしながら、一般に銅は酸化し易いため、高湿度の環境下で大気中に放置すると、大気中の水分や酸素等との反応により酸化銅を生じやすい。このため、銅ペーストを焼成して形成した導電膜は、酸化被膜の影響で体積抵抗率が高くなり易いという問題がある。

[0006] このような問題を解決するため、銅ペーストに配合する銅粉末を湿式還元法により製造する技術が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。しかしながら、上述した従来からの技術によっても、配線導体用の導電ペーストにおける酸化被膜の形成による体積抵抗率の上昇は、十分に改善されていないのが実情であった。

[0007] 一方、近年、プリント基板の絶縁性基材として、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネートのような樹脂基材が使用されているため、このような基材の耐熱温度よりも十分に低い150℃未満の温度、具体的には120～140℃で加熱することにより配線パターンとなる導電膜を形成し得る導電ペーストが求められている。

[0008] しかしながら、前記した従来からの銅ペーストを120～140℃という低い温度で加熱した場合には、銅ペースト中の樹脂の硬化が不十分となり、熱硬化性樹脂中のメチロール基のOH基の残存率が高くなり、銅ペーストにより形成された膜の親水性が増大する。その結果、高湿度の環境下で銅ペーストにより形成された膜中に水蒸気が拡散しやすくなるため、拡散した水分や酸素等との反応により酸化銅を生じやすく、体積抵抗率が大きく上昇するという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特開2007-184143号公報

特許文献2：日本国特開平1-158081号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、従来よりも低い温度で硬化させて酸化被膜の形成を抑制することができ、低い体積抵抗率を長期間維持し得る導電膜を形成可能な導電ペーストの提供を目的とする

。また、本発明は、上記導電ペーストを用いた導電膜を有する導電膜付き基材の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、以下の導電ペースト、導電膜付き基材、及び、導電膜付き基材の製造方法を提供する。

(1) 銅粒子(A)と、25℃、イオン強度0.1mol/Lにおける銅イオンとの安定度定数 $\log K_{Cu}$ が5～15である化合物からなるキレート剤(B)と、熱硬化性樹脂(C)と、pKaが1～4の有機酸の、エステルまたはアミド(D)を含有することを特徴とする導電ペースト。

[0012] (2) 前記銅粒子(A)は、X線光電子分光法によって求められる表面酸素濃度比O/Cuが0.5以下である(1)記載の導電ペースト。

[0013] (3) 前記銅粒子(A)は、pH値が3以下の分散媒中で還元処理された表面改質銅粒子である(1)または(2)に記載の導電ペースト。

(4) 前記銅粒子(A)は、平均一次粒子径が0.3～20μmの金属銅粒子表面に、平均一次粒子径が1～20nmの金属銅微粒子が凝集して付着した複合金属銅粒子である(1)乃至(3)のいずれか1つに記載の導電ペースト。

[0014] (5) 前記キレート剤(B)は、窒素原子を含む官能基(a)と、窒素原子以外の孤立電子対を有する原子を含む官能基(b)とが、芳香環のオルト位に配置された芳香族化合物である(1)乃至(4)のいずれか1つに記載の導電ペースト。

(6) 前記窒素原子以外の孤立電子対を有する原子を含む官能基(b)は、水酸基またはカルボキシル基である(5)記載の導電ペースト。

(7) 前記窒素原子と前記窒素原子以外の孤立電子対を有する原子とは、2個または3個の原子を介在して結合している(5)または(6)記載の導電ペースト。

(8) 前記キレート剤(B)は、サリチルヒドロキシサム酸、サリチルアルドキシムおよびo-アミノフェノールからなる群から選択される少なくとも

1種である（１）乃至（７）のいずれか１つに記載の導電ペースト。

[0015] （９）前記熱硬化性樹脂（Ｃ）は、フェノール樹脂、メラミン樹脂および尿素樹脂からなる群から選択される少なくとも１種である（１）乃至（８）のいずれか１つに記載の導電ペースト。

（１０）前記有機酸のエステルまたはアミド（Ｄ）は、ホルムアミド、サリチル酸メチル、シュウ酸ジメチル、マロン酸ジメチルおよびマレイン酸ジメチルからなる群から選択される少なくとも１種である（１）乃至（９）のいずれか１つに記載の導電ペースト。

[0016] （１１）前記キレート剤（Ｂ）の含有量は、前記銅粒子（Ａ）１００質量部に対して０．０１～１質量部である（１）乃至（１０）のいずれか１つに記載の導電ペースト。

（１２）前記熱硬化性樹脂（Ｃ）の含有量は、前記銅粒子（Ａ）１００質量部に対して５～５０質量部である（１）乃至（１１）のいずれか１つに記載の導電ペースト。

（１３）前記有機酸のエステルまたはアミド（Ｄ）の含有量は、前記熱硬化性樹脂（Ｃ）１００質量部に対して０．５～１５質量部である（１）乃至（１２）のいずれか１つに記載の導電ペースト。

[0017] （１４）基材と、該基材上に（１）乃至（１３）のいずれか１つに記載の導電ペーストを硬化させて形成された導電膜を有する導電膜付き基材。

（１５）前記基材は、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）およびポリカーボネートからなる群から選択される少なくとも１種である（１４）記載の導電膜付き基材。

（１６）前記導電膜の体積抵抗率が $1.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下である（１４）または（１５）記載の導電膜付き基材。

[0018] （１７）（１）乃至（１３）のいずれか１つに記載の導電ペーストを基材上に塗布する工程と、前記導電ペーストを１５０℃未満の温度で加熱し硬化させて導電膜を形成する工程と、を含む導電膜付き基材の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明の導電ペーストによれば、150℃未満という従来より低い温度で硬化させることが可能であり、高湿度の環境下で酸化銅の形成が抑制され、低い体積抵抗率を長期間維持し得る導電膜を形成することができる。また、このような導電ペーストを用いることで、絶縁基材として樹脂等が使用し、配線基板等としての信頼性が高く、また酸化被膜の形成による体積抵抗率の上昇が抑制された導電膜付き基材を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の導電膜付き基材の一例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の実施形態である導電ペーストは、銅粒子（A）と、25℃、イオン強度0.1mol/Lにおける銅イオンとの安定度定数 $\log K_{Cu}$ が5～15である化合物からなるキレート剤（B）と、熱硬化性樹脂（C）と、 pK_a が1～4の有機酸のエステルまたはアミド（D）をそれぞれ含有する。

[0022] 本発明の実施形態の導電ペーストによれば、銅粒子（A）とともに、キレート剤（B）として、25℃、イオン強度0.1mol/Lにおける銅イオンとの安定度定数 $\log K_{Cu}$ が所定範囲にある化合物が配合されているので、大気中に含まれる酸素等と反応する銅イオンの量を低減でき、酸化銅の形成が抑制された導電ペーストとすることができる。

[0023] また、熱硬化性樹脂（C）の硬化剤（硬化促進剤）として、 pK_a が1～4の有機酸のエステルまたはアミド（D）が配合されているので、150℃未満より具体的には120～140℃の低い温度で加熱することで、導電ペーストを十分に硬化することができ、大気中に含まれる酸素と反応する銅イオンの量を低減でき、酸化銅の形成が抑制された導電ペーストとすることができる。

[0024] さらに、このような導電ペーストで形成された導電膜においては、酸化銅を主成分とする酸化被膜が形成されにくいため、高湿度の環境下でも、体積抵抗率の上昇が抑制された導電膜付き基材とすることができる。

[0025] [導電ペースト]

実施形態の導電ペーストは、銅粒子（A）とキレート剤（B）と熱硬化性樹脂（C）、および pK_a が1～4の有機酸の、エステルまたはアミド（D）を含有する。以下、導電ペーストを構成する各成分について説明する。

[0026] <銅粒子（A）>

銅粒子（A）は、導電ペーストの導電成分となるものであり、X線光電子分光法によって求められる表面酸素濃度比 O/Cu が0.5以下である。以下、X線光電子分光法によって求められる表面酸素濃度比 O/Cu を、単に「表面酸素濃度比 O/Cu 」と示す。

[0027] 表面酸素濃度比 O/Cu は、X線光電子分光分析により測定した、銅粒子の表面銅濃度（原子%）に対する表面酸素濃度（原子%）の比で表される。本明細書において、「表面銅濃度（原子%）」および「表面酸素濃度（原子%）」は、それぞれ、銅粒子表面から中心に向けて約3 nmの深さまでの範囲の粒子表層域に対して、X線光電子分光分析を行って得た測定値である。銅粒子表面から中心に向けて約3 nmの深さまでの範囲は、この範囲の粒子領域について各成分の濃度測定を行うことで、銅粒子の表面状態が十分に把握される範囲である。

[0028] 銅粒子（A）の表面酸素濃度比 O/Cu が0.5を超えると、銅粒子（A）表面の酸化銅の存在量が過多であり、導電膜としたときに、粒子間の接触抵抗が大きく、体積抵抗率が高くなるおそれがある。表面酸素濃度比 O/Cu が0.5以下である銅粒子（A）を用いることで、銅粒子間の接触抵抗を低減でき、導電膜としたときの導電性を向上させることができる。銅粒子（A）の表面酸素濃度比 O/Cu は、0.3以下であることが好ましい。

[0029] また、銅粒子（A）は、粒子全体に含まれる酸素濃度が700 ppm以下であることが好ましい。銅粒子に含まれる酸素濃度は、例えば酸素濃度計を用いて測定できる。

[0030] 銅粒子（A）としては、表面酸素濃度比 O/Cu が0.5以下のものであれば、種々の銅粒子を使用できる。銅粒子（A）は、金属銅粒子であっても

よく、水素化銅微粒子、または水素化銅微粒子を加熱した金属銅微粒子（以下、銅微粒子ともいう）であってもよい。また、銅粒子（A）としては、これら金属銅粒子と銅微粒子とが複合した形の複合粒子であってもよい。複合粒子としては、例えば金属銅粒子の表面に銅微粒子が付着または結合した形態のものを挙げることができる。複合粒子については、詳細は後述する。

[0031] 銅粒子（A）の平均粒子径は $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。銅粒子（A）の平均粒子径は、銅粒子（A）の形状に応じて、 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内において適宜調整できる。銅粒子（A）の平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば、この銅粒子を含む導電ペーストの流動特性が良好となる。また、銅粒子（A）の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 以下であれば、この銅粒子を含む導電ペーストにより、微細配線を作製し易くなる。

[0032] 銅粒子（A）が金属銅粒子を含む場合、その平均粒子径（平均一次粒子径）は $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、銅粒子（A）が銅微粒子のみからなる場合、その凝集粒子の平均粒子径は $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

銅粒子（A）が金属銅粒子を含む場合にその平均粒子径（平均一次粒子径）が $0.3 \mu\text{m}$ 以上の場合、この銅粒子を含む導電ペーストの流動特性が良好となる。また、銅粒子（A）が銅微粒子のみからなる場合にその凝集粒子の平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上の場合には、この銅粒子を含む導電ペーストの流動特性が良好となる。

[0033] また、銅粒子（A）が金属銅粒子を含む場合にその平均粒子径（平均一次粒子径）が $20 \mu\text{m}$ 以下の場合には、この銅粒子を含む導電ペーストにより、微細配線を作製しやすくなる。また、銅粒子（A）が銅微粒子のみからなる場合にその凝集粒子の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の場合には、この銅粒子を含む導電ペーストにより、微細配線を作製しやすくなる。

[0034] 表面酸素濃度比 O/Cu が 0.5 以下の銅粒子（A）としては、例えば、下記銅粒子（A1）～（A5）を好適に使用できる。

（A1）金属銅粒子であって、その平均一次粒子径が $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ で

ある金属銅粒子。

(A2) 金属銅粒子であって、その平均一次粒子径が $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ である金属銅粒子と、上記金属銅粒子表面に付着した水素化銅微粒子であって、その凝集粒子の平均粒子径が $20 \sim 400 \text{nm}$ である水素化銅微粒子と、を有する銅複合粒子。

(A3) 水素化銅微粒子であって、その凝集粒子の平均粒子径が $10 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ である水素化銅微粒子。

(A4) 金属銅粒子であって、その平均一次粒子径が $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ である金属銅粒子と、上記金属銅粒子表面に付着した水素化銅微粒子を加熱した金属銅微粒子であって、その凝集粒子の平均粒子径が $20 \sim 400 \text{nm}$ である金属銅微粒子と、を有する複合金属銅粒子。

(A5) 金属銅微粒子であって、その凝集粒子の平均粒子径が $10 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ である金属銅微粒子。

[0035] なお、複合金属銅粒子(A4)は、銅複合粒子(A2)の水素化銅微粒子が、加熱処理により金属銅微粒子に変換されたものである。また、金属銅微粒子(A5)は、水素化銅微粒子(A3)が加熱処理により変換されたものである。

[0036] 本明細書中において、平均粒子径は、以下のようにして求めたものである。

すなわち、金属銅粒子についての平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡(以下、「SEM」と記す。)像の中から無作為に選んだ100個の粒子のFeret径を測定し、これらの粒子径を平均して算出したものである。

また、銅微粒子からなる凝集粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡(以下、「TEM」と記す。)像の中から無作為に選んだ100個の粒子のFeret径を測定し、これらの粒子径を平均して算出したものである。

また、例えば銅複合粒子(A2)のように、金属銅粒子である銅粒子と、この銅粒子表面に付着した水素化銅微粒子とを含む複合粒子の場合には、この複合粒子全体をSEMによって観察し、銅微粒子も含む粒子全体のFeret

et 径を測定し、得られた粒子径を平均して算出したものである。

[0037] 本発明における複合金属銅粒子（A4）は、既に述べたように、金属銅粒子表面の少なくとも一部に、金属銅微粒子を付着させたものである。「複合金属銅粒子」は、金属銅粒子表面に水素化銅微粒子が付着してなる「銅複合粒子」を加熱し、水素化銅微粒子を金属銅微粒子に変換して得られるものである。なお、金属銅粒子表面の微粒子の付着の有無は、SEM像を観察して確認できる。また、金属銅粒子の表面に付着した水素化銅微粒子の同定は、X線回折装置（リガク社製、TTR-III）を用いて行うことができる。

[0038] 銅複合粒子の金属銅粒子は、導電ペーストに一般的に用いられる公知の銅粒子を使用できる。金属銅粒子の粒子形状は、球状であってもよく、板状であってもよい。

[0039] 銅複合粒子の金属銅粒子の平均粒子径は、 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

金属銅粒子の平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満であると、導電ペーストとしたときに、十分な流動特性を得られない。一方、金属銅粒子の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を超えると、得られる導電ペーストによる、微細配線の作製が困難となるおそれがある。金属銅粒子の平均粒子径は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。なお、金属銅粒子の平均粒子径は、SEM像の中から無作為に選出した100個の金属銅粒子のFeret径を測定し、この測定値を平均して算出したものである。

[0040] 銅複合粒子の水素化銅微粒子は、主として $1 \sim 20 \text{nm}$ 程度の水素化銅微粒子が凝集した状態で存在している。水素化銅微粒子の粒子形状は球状であってもよく、板状であってもよい。水素化銅微粒子の凝集粒子の平均粒子径は、 $20 \sim 400 \text{nm}$ であることが好ましく、 $30 \sim 300 \text{nm}$ であることがより好ましく、 $50 \sim 200 \text{nm}$ であることがより好ましい。特に好ましくは $80 \sim 150 \text{nm}$ である。水素化銅微粒子の凝集粒子の平均粒子径が 20nm 未満であると、水素化銅微粒子の融着・成長が生じ易くなり、導電膜としたときに、体積収縮に伴うクラック等の不具合が発生するおそれがある。

。一方、水素化銅微粒子の凝集粒子の平均粒子径が400nmを超えると、粒子表面積が十分でなく、表面融解現象が生じ難くなり、緻密な導電膜を形成するのが難しくなるおそれがある。水素化銅微粒子の平均粒子径は、TEM像の中から無作為に選出した100個の水素化銅微粒子のFerret径を測定し、その測定値を平均して算出したものである。

[0041] 金属銅粒子表面に付着する水素化銅微粒子の量は、金属銅粒子の量の5～50質量%であることが好ましく、10～35質量%であることがより好ましい。

水素化銅微粒子の量が、金属銅粒子の量に対して5質量%未満であると、金属銅粒子間に導電パスが十分に形成されず、導電膜の体積抵抗率を低減する効果を十分に得られないおそれがある。一方、水素化銅微粒子の量が、金属銅粒子の量に対して50質量%を超えると、導電ペーストとして十分な流動性を確保するのが困難となる。

なお、金属銅粒子の表面に付着した水素化銅微粒子の量は、例えば、還元剤を加える前の水溶性銅化合物溶液中の銅イオン濃度と、水素化銅微粒子生成終了後の反応液中に残存する銅イオン濃度との差から算出できる。

[0042] 複合金属銅粒子は、金属銅粒子間に存在する金属銅微粒子によって、導電パスを確実に形成でき、導電膜としたときの体積抵抗率を低減できる。また、上記のように、水素化銅微粒子を金属銅微粒子に変換することで、金属銅粒子からの金属銅微粒子の剥離を生じ難いものとできる。従って、導電ペースト中に金属銅微粒子が遊離することによる、導電ペーストの粘度上昇が抑制された導電ペーストとできる。

[0043] 銅複合粒子の加熱処理は、60～120℃の温度で行うことが好ましく、60～100℃で行うことがより好ましく、60～90℃で行うことがさらに好ましい。加熱温度が120℃を超えると、金属銅微粒子同士の融着が生じ易くなり、導電膜としたときの体積抵抗率が高くなるおそれがある。一方、加熱温度が60℃未満であると、加熱処理に要する時間が長くなり、製造コストの面から好ましくない。なお、加熱処理後に得られた複合金属銅粒子

の残存水分量は、3質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましい。

[0044] 銅複合粒子の加熱処理は、相対圧力で $-101 \sim -50 \text{ kPa}$ の減圧下で行うことが好ましい。 -50 kPa より大きい圧力下で加熱処理を行うと、乾燥に要する時間が長くなり、製造コストの面から好ましくない。一方、加熱処理時の圧力を -101 kPa 未満とすると、例えば水等の余分な溶媒の除去、乾燥に、大型の装置を用いることが必要となり、かえって製造コストが高くなる。

[0045] 「複合金属銅粒子」の金属銅粒子の平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満であると、導電ペーストとしたときに、十分な流動特性を得られないおそれがある。一方、金属銅粒子の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を超えると、得られる導電ペーストによる、微細配線の作製が難しくなるおそれがある。「複合金属銅粒子」における金属銅粒子の平均粒子径は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0046] 「複合金属銅粒子」の銅微粒子は、銅複合粒子における水素化銅微粒子と同様に、主として $1 \sim 20 \text{ nm}$ 程度の銅微粒子が凝集した状態で存在している。銅微粒子の粒子形状は球状であってもよく、板状であってもよい。銅微粒子の凝集粒子の平均粒子径が 20 nm 未満であると、銅微粒子の融着・成長が生じ易くなり、導電膜としたときに、体積収縮に伴うクラック等の不具合が発生するおそれがある。一方、銅微粒子の凝集粒子の平均粒子径が 400 nm を超えると、粒子表面積が十分でなく、表面融解現象が生じ難くなり、緻密な導電膜を形成するのが困難となる。銅微粒子の凝集粒子の平均粒子径は、 $30 \sim 300 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $50 \sim 200 \text{ nm}$ であることがより好ましい。特に好ましくは $80 \sim 150 \text{ nm}$ である。

[0047] なお、金属銅粒子の平均粒子径は、SEM像の中から無作為に選出した100個の金属銅粒子のFeret径を測定し、この測定値を平均して算出したものである。また、銅微粒子の平均粒子径は、TEM像の中から無作為に選出した100個の水素化銅微粒子のFeret径を測定し、その測定値を

平均して算出したものである。

[0048] また、銅粒子（A）としては、例えば銅粒子表面を還元処理してなる「表面改質銅粒子」が好適に使用できる。

本発明における「表面改質銅粒子」は、銅粒子表面を、pH値が3以下の分散媒中で還元処理して得られる。「表面改質銅粒子」は、例えば、（1）銅粒子を分散媒に分散して「銅分散液」とする工程、（2）銅分散液のpH値を所定値以下に調整する工程、（3）銅分散液に還元剤を添加する工程、下記の（1）～（3）の工程を有する、湿式還元法により製造できる。

[0049] 上記（1）～（3）の工程により得られる表面改質銅粒子は、主に金属銅粒子で構成されるものである。表面改質銅粒子の平均一次粒子径は0.3～20 μ mであることが好ましい（金属銅粒子（A1））。表面改質銅粒子において、その平均一次粒子径が0.3 μ m以上であれば、この銅粒子を含む導電ペーストの流動特性が良好となる。また、表面改質銅粒子の平均一次粒子径が20 μ m以下であれば、この銅粒子を含む導電ペーストにより、微細配線を作製しやすくなる。

[0050] 以下に、表面改質銅粒子を製造する工程（1）～（3）について説明する。

[0051] （1）銅分散液の作製

銅分散液に分散させる銅粒子は、導電ペーストとして一般に用いられる銅粒子を用いることができる。銅分散液に分散させる銅粒子の粒子形状は球状であってもよく、板状であってもよい。

[0052] 銅分散液に分散させる銅粒子の平均粒子径は、0.3～20 μ mであることが好ましく、1～10 μ mであることがより好ましい。銅粒子の平均粒子径が0.3 μ m未満であると、導電ペーストの流動性を低下させるおそれがある。一方、銅粒子の平均粒子径が20 μ mを超えると、得られる導電ペーストでの微細配線の作製が困難となる。銅粒子の平均粒子径を0.3～20 μ mとすることで、流動性が良好で、かつ微細配線の作製に適した導電ペーストとできる。

なお、銅粒子の平均粒子径は、SEM像の中から無作為に選出した100個の金属銅粒子のFeret径を測定し、その平均値を算出して得たものである。

[0053] 銅分散液は、上記の銅粒子を粉末状としたものを、分散媒に投入して得ることができる。銅分散液の銅粒子の濃度は、0.1～50質量%であることが好ましい。銅粒子の濃度が0.1質量%未満であると、銅分散液に含まれる分散媒量が過多となり、生産効率を十分なレベルに維持できないおそれがある。一方、銅粒子の濃度が50質量%を超えると、粒子同士の凝集の影響が過大となり、表面改質銅粒子の収率が低減するおそれがある。銅分散液の銅粒子の濃度を0.1～50質量%の範囲とすることで、表面改質銅粒子を高収率で得ることができる。

[0054] 銅分散液の分散媒としては、銅粒子を分散可能なものであれば特に限定されないが、高極性を有するものが好適に使用できる。高極性の分散媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、エチレングリコール等のグリコール類、およびこれらを混合した混合媒体等を使用できる。高極性の分散媒としては、特に水を好適に使用できる。

[0055] (2) 銅分散液のpH値の調整

上記(1)で得られた銅分散液のpH値を調整する。pH値の調整は、銅分散液にpH調整剤を添加して行うことができる。

銅分散液のpH調整剤としては、酸を使用できる。銅分散液のpH調整剤としては、例えばギ酸、クエン酸、マレイン酸、マロン酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸や、硫酸、硝酸、塩酸等の無機酸を好適に使用できる。

[0056] 銅分散液のpH値は3以下とすることが好ましい。銅分散液のpH値を3以下とすることで、後の還元処理工程で、粒子表面の酸化膜の除去を円滑に行うことができ、得られる表面改質銅粒子の表面酸素濃度を低減できる。分散液のpH値が3を超えると、銅粒子表面に形成された酸化膜を除去する効果を十分に得ることができず、銅粒子表面の酸素濃度を十分に低減できない

おそれがある。一方、分散液のpH値は0.5以上とすることが好ましい。分散液のpH値が0.5未満であると、銅イオンが過度に溶出し、銅粒子の表面改質が円滑に進行し難くなるおそれがある。分散液のpH値は、0.5以上2以下とすることがより好ましい。なお、分散液のpH値が3以下の場合、この分散液をそのまま還元処理してもよい。

[0057] (3) 銅分散液の還元処理

pH値を調整した銅分散液に還元剤を添加して還元処理を行う。

銅分散液に添加する還元剤としては、金属水素化物、ヒドリド還元剤、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウムなどの次亜リン酸塩、ジメチルアミンボラン等のアミンボラン、およびギ酸から選ばれる少なくとも1種を使用できる。金属水素化物としては、水素化リチウム、水素化カリウム、および水素化カルシウムが挙げられる。ヒドリド還元剤としては、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム、および水素化ホウ素ナトリウムが挙げられる。これらのうち、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウムを好適に用いることができる。

[0058] 上記工程(1)～(3)の表面処理を行うことで、出発原料としての銅粒子表面に存在していた酸化銅(Cu_2O 、 CuO)を、銅原子に還元でき、導電性を阻害する要因となる酸化銅の存在量を低減できる。

[0059] <キレート剤(B)>

本発明の実施形態の導電ペーストに含有されるキレート剤(B)は、銅イオンに配位し、下記式(1)で示す反応により銅イオンと錯体を形成し得る化合物からなるものである。

[0060] [数1]



[0061] ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

M：銅イオン

Z：キレート剤(B)

MZ：錯塩

x：銅1個と結合するキレート剤（B）の数

[0062] キレート剤（B）は、25℃、イオン強度0.1mol/Lでの、上記式（1）のx=1の場合における銅イオンとの安定度定数 $\log K_{Cu}$ が5～15である化合物からなるものである。安定度定数 $\log K_{Cu}$ は、キレート剤と金属との結合力の強さを示す指標であり、上記式（1）で示した反応式の平衡定数 K_{Cu} の対数値として求めることができる。 K_{Cu} は、具体的には、下記式（2）により求めることができる。

[0063] [数2]

$$K_{Cu} = \frac{[MZ_x]}{[M] \cdot [Z]^x} \dots\dots\dots (2)$$

[0064] （上記式（2）において、[]は括弧内の各成分の濃度を表す。）

[0065] 本発明における「安定度定数 $\log K_{Cu}$ 」に関し、種々の化合物についての具体的な数値としては、例えば、化学便覧（丸善）、Stability Constants of Metal-Ion Complexes (PERGAMON PRESS)、Journal of Chemical Engineering Data (ACS Publications)等の文献に記載されている。

[0066] キレート剤（B）として、銅イオンとの前記安定度定数 $\log K_{Cu}$ が5以上の化合物を配合することで、ペースト内で生じた銅イオンの少なくとも一部は、キレート剤（B）と錯体を形成すると考えられる。そのため、大気中の水分や酸素等（例えば O_2 、 H_2O 等。）と反応する銅イオンの量を低減でき、ペースト内での酸化銅の形成を抑制できる。また、キレート剤（B）は、銅イオンと解離しにくいため、高湿度の環境下で放置しても錯体の状態を長期間維持することができる。そのため、酸化被膜が形成されにくく、体積抵抗率の上昇が抑制された導電膜を形成可能な導電ペーストとできる。

[0067] キレート剤（B）の前記安定度定数 $\log K_{Cu}$ が5未満であると、銅イオ

ンに対する結合力が十分でないため、大気中の水分や酸素等と反応する銅イオンの量を十分に低減できず、酸化銅の生成を抑制することが困難となる。また、キレート剤（B）の前記安定度数 $\log K_{Cu}$ が 15 を超えると、キレート剤（B）の銅イオンに対する結合力が強すぎて、銅粒子同士の接触を阻害し、導電性を低下させるおそれがある。これは、キレート剤（B）が、銅粒子表面に存在する銅イオンだけでなく、銅（金属銅）にも作用するためと推定される。安定度定数 $\log K_{Cu}$ は、より好ましくは 7～14 である。

[0068] キレート剤（B）としては、窒素原子を含む官能基（a）と、窒素原子以外の孤立電子対を有する原子を含む官能基（b）とが、芳香環のオルト位に配置されており、官能基（a）の「窒素原子」と官能基（b）の「孤立電子対を有する原子」とが、2個または3個の原子を介在して結合した芳香族化合物を好適に使用できる。

上記の分子構造を有する化合物を、キレート剤（B）として配合することで、銅イオンと安定した錯体を形成できる。

[0069] 官能基（a）の「窒素原子」と官能基（b）の「孤立電子対を有する原子」との間に介在する原子としては、炭素原子が挙げられる。すなわち、キレート剤（B）としては、前記芳香族化合物の中でも、官能基（a）の窒素原子と官能基（b）の孤立電子対を有する原子とが、2個または3個の炭素原子を介在して結合しているものが、好適に用いられる。

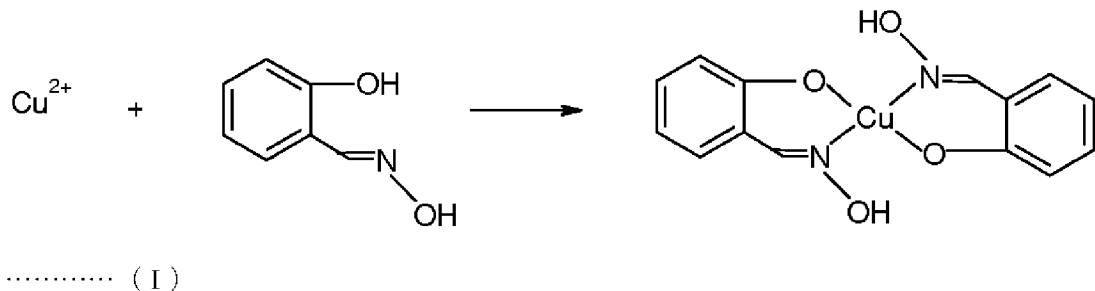
[0070] 孤立電子対を有する、窒素原子以外の原子を含む官能基（b）として好適なものとしては、例えば、水酸基、カルボキシル基等を挙げることができる。

[0071] キレート剤（B）として、具体的には、サリチルヒドロキサム酸、サリチルアルドキシム、 α -アミノフェノールから選択される少なくとも1種を使用できる。

[0072] キレート剤（B）として、サリチルアルドキシムを用いた場合には、下記式（I）で示す反応により、銅イオンとの錯体が形成される。

[0073]

[化1]



[0074] 導電ペーストにおけるキレート剤（Ｂ）の含有量は、前記銅粒子（Ａ）１００質量部に対して、０．０１～１質量部であることが好ましく、０．０５～０．５質量部がより好ましい。

キレート剤（Ｂ）の含有量が０．０１質量部未満であると、導電膜としたとき、体積抵抗率の上昇を抑制する効果を十分に得られないおそれがある。一方、キレート剤（Ｂ）の含有量が１質量部を超えると、銅粒子同士の接触を阻害し、導電性を低下させるおそれがある。

[0075] ＜熱硬化性樹脂（Ｃ）＞

本発明の実施形態の導電ペーストに含有される熱硬化性樹脂（Ｃ）としては、通常の導電ペーストの樹脂バインダとして用いられる公知の熱硬化性樹脂を用いることができる。

[0076] 熱硬化性樹脂（Ｃ）としては、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂等を好適に使用できる。これらの中でも、フェノール樹脂が特に好適に使用できる。フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂を使用できるが、これらの中でも、レゾール型フェノール樹脂を特に好適に使用できる。

なお、樹脂のガラス転移点（ T_g ）を調節するために、上述の熱硬化性樹脂中に、ジアリルフタレート樹脂、不飽和アルキド樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、ビスマレイドトリアジン樹脂、シリコーン樹脂およびアクリル樹脂から選択される少なくとも一種を適宜含有してもよい。

[0077] 熱硬化性樹脂（Ｃ）は、硬化後の樹脂成分が導電性を阻害しない範囲で添

加できる。

導電ペーストにおける熱硬化性樹脂（C）の含有量は、銅粒子の体積と、銅粒子間に存在する空隙の体積との比率に応じて適宜選択できる。銅粒子（A）100質量部に対して5～50質量部であることが好ましく、5～20質量部であることがより好ましい。熱硬化性樹脂（C）の含有量が5質量部未満であると、導電ペーストとして十分な流動特性を得るのが困難となる。一方、熱硬化性樹脂（C）の含有量が50質量部を超えると、硬化後の樹脂成分により銅粒子間の接触が妨げられて、導電体の体積抵抗率を上昇させるおそれがある。

[0078] <有機酸の、エステルまたはアミド（D）>

本発明の実施形態の導電ペーストに含有される有機酸の、エステルまたはアミド（D）は、前記熱硬化性樹脂（C）の硬化を促進することで、150℃未満の温度で硬化させるために配合される。エステルまたはアミドを構成する有機酸は、 pK_a が1～4のものとする。有機酸の pK_a が1未満であると、導電ペーストの保存性に悪影響を及ぼすおそれがある。また、有機酸の pK_a が4を超えると、前記熱硬化性樹脂（C）の硬化を促進する中間体の生成が遅くなり、結果として樹脂の硬化促進効果が得られないおそれがある。有機酸の pK_a は、より好ましくは1～3である。

[0079] pK_a が1～4である有機酸としては、シュウ酸（1.27）、マレイン酸（1.92）、マロン酸（2.86）、サリチル酸（2.97）、フマル酸（3.02）、酒石酸（3.06）、クエン酸（3.16）、ギ酸（3.76）等が挙げられる。

これらの pK_a が1～4である有機酸の中で、エステルまたはアミドが好適に使用できる理由としては、以下のことが挙げられる。

[0080] （1） pK_a が1～4の有機酸の、エステルまたはアミドを用いると、熱硬化性樹脂（例えば、フェノール樹脂やメラミン樹脂、尿素樹脂）の中間体を安定に存在させる効果が大きい。なぜならば、上述のエステルまたはアミドは、前記熱硬化性樹脂の中間体であるジメチレンエーテル型の中間体に配

位する。この配位により、反応部位の一方のメチロール基の酸素上の電子密度が増大し、相対するメチロール基の炭素上の電子密度が減少する。そのため、ジメチレンエーテル型の中間体が安定に存在するので、中間体の反応確率が上昇し硬化が促進される。その結果、硬化後の導電膜の高温高湿時の耐久性を向上させることができる。

[0081] (2) pK_a が 1～4 の有機酸の、エステルまたはアミドの配位により、上述の中間体のメチレンカルボニウムイオンの反応性を大きく向上させることが可能である。そのため、硬化促進への寄与が大きく、硬化後の導電膜の高温高湿時の耐久性を向上させることができる。

[0082] (3) 有機酸のエステルやアミドは、有機酸と比較して金属との反応性が小さいために金属を腐食する効果が小さく、硬化後の導電膜の体積抵抗率の上昇を抑えることができる。 pK_a が 1～4 である有機酸単体を使用した場合、導電ペースト中の金属を腐食して硬化後の導電膜の体積抵抗率を上昇させるおそれがある。

[0083] (4) 有機酸のエステルやアミドは、ペースト保存時にペースト中の熱硬化性樹脂の硬化を促進する効果が小さいので、導電ペーストの保存性（ポットライフ）に与える悪影響が小さい。

[0084] (5) 有機酸のエステルやアミドは、硬化後の導電膜の耐久性向上に寄与するキレート剤の働きを阻害しないので、耐久性を十分に維持できる。

[0085] 前記した pK_a が 1～4 である有機酸の、エステルまたはアミドとしては、例えば、ホルムアミド、サリチル酸メチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、シユウ酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、マロン酸ジメチル等が挙げられる。これらに限定されるものではないが、これらから選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

これらの pK_a が 1～4 である有機酸の、エステルまたはアミドの中でも、硫黄（S）を含有しない有機酸の、エステルまたはアミドを好適に使用できる。この理由としては、S が銅と反応して硫化物を生成するおそれがあるので、有機酸のエステルやアミドであってもペースト保存性に悪影響を与え

るおそれがあるからである。具体的には、ホルムアミド、サリチル酸メチル、シュウ酸ジメチル、マロン酸ジメチル、マレイン酸ジメチルを好適に使用できる。

[0086] 導電ペーストにおける前記有機酸エステルまたはアミド（D）の含有量は、前記熱硬化性樹脂（C）100質量部に対して、0.5～15質量部であることが好ましく、1～10質量部がより好ましい。前記有機酸エステルまたはアミド（D）の含有量が0.5質量部未満であると、樹脂の硬化を促進する効果を十分に得られないおそれがある。一方、前記有機酸エステルまたはアミド（D）の含有量が15質量部を超えると、銅粒子同士の接触を阻害し、導電性を低下させるおそれがある。

[0087] <その他の成分>

本発明の導電ペーストは、必要に応じて、前記（A）～（D）の各成分に加えて溶剤や各種添加剤（レベリング剤、カップリング剤、粘度調整剤、酸化防止剤、密着剤等。）等のその他の成分を、本発明の効果を損なわない範囲で含んでいてもよい。特に、適度な流動性を有するペースト体を得るために、熱硬化性樹脂を溶解し得る溶剤を含有させることが好ましい。

[0088] 導電ペーストに含有させる溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、テルピネオール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等を好適に使用できる。

印刷用ペースト体として適度な粘度範囲とする観点から、導電ペーストに含有させる溶剤の量は、銅粒子（A）に対して1～10質量%が好ましい。

[0089] 本発明の実施形態の導電ペーストは、前記（A）～（D）の各成分を、溶剤等のその他の成分と混合して得ることができる。

[0090] 前記（Ａ）～（Ｄ）の各成分を混合する時には、熱硬化性樹脂の硬化や溶剤の揮発が生じない程度の温度で、加熱しながら行うことができる。混合、攪拌時の温度は、１０～４０℃とすることが好ましい。より好ましくは２０～３０℃とする。導電ペーストを形成するとき、１０℃以上の温度にすることで、ペーストの粘度を十分に低下させることができ、攪拌を円滑かつ十分に行うことができる。また、銅粒子表面に生成した水素化銅を銅原子とすることができる。一方、導電ペーストを形成するときの温度が４０℃を超えると、ペースト中で熱硬化性樹脂（Ｃ）の硬化が生じたり、粒子同士の融着が生じたりするおそれがある。

なお、混合時に銅粒子が酸化されるのを防止するため、不活性ガスで置換した容器内で混合することが好ましい。

[0091] 以上説明した本発明の導電ペーストによれば、空気中でも酸化されにくく、従来の導電ペーストと比較して、酸化銅の生成による体積抵抗率の上昇が抑制された導電膜を形成できる。

[0092] [導電膜付き基材]

例えば図１に示すように、本発明の導電膜付き基材１０は、基材１１上に上述した導電ペーストを硬化させて形成された導電膜１２を有する。この導電膜付き基材１０は、前記導電ペーストを基材１１の表面に塗布して導電ペースト膜を形成し、溶剤等の揮発性成分を除去した後、導電ペースト中の熱硬化性樹脂（Ｃ）を硬化させて導電膜１２を形成することにより、製造できる。

[0093] 基材１１としては、ガラス基板、プラスチック基材（例えば、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム等からなるフィルム状の基材。）、繊維強化複合材料（ガラス繊維強化樹脂基板等。）、セラミックス基板等を用いることができる。本発明の導電ペーストを使用した場合には、後述するように、１５０℃未満（例えば、１２０～１４０℃）の温度での加熱により熱硬化性樹脂（Ｃ）を硬化させて導電膜１２を形成することができるので、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）やポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）の

ようなポリエステル、ポリカーボネート等のプラスチック基材を特に好適に使用できる。

[0094] 導電ペーストの塗布方法としては、スクリーン印刷法、ロールコート法、エアナイフコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビアコート法、ダイコート法、スライドコート法等の公知の方法が挙げられる。

これらの中でも、表面および側面における凹凸の発生が抑制された滑らかな配線形状を、基材 11 上に効率的に形成することができるので、スクリーン印刷法が好適に用いられる。

[0095] 熱硬化性樹脂 (C) の硬化は、導電ペースト膜を形成した基材を 150℃ 未満（例えば、120～140℃）の温度で保持することにより行うことができる。硬化温度を 120℃ 以上とすることにより、熱硬化性樹脂を十分に硬化させることができる。一方、硬化温度を 140℃ 以下とすることにより、プラスチックフィルム等の基材を用いた場合でも、基材を変形させずに硬化を行うことができる。加熱方法としては、温風加熱、熱輻射、IR 加熱等の方法が挙げられる。なお、導電膜の形成は、空気中で行ってもよく、また酸素量が少ない窒素雰囲気下等で行ってもよい。

[0096] 基材 11 上の導電膜 12 の厚さは、安定な導電性を確保し、かつ配線形状を維持し易くする観点から、1～200 μm であることが好ましく、5～100 μm であることがより好ましい。また、導電膜 12 の体積抵抗率は、 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下であることが好ましい。導電膜 12 の体積抵抗率が $1.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ を超えると、電子機器用の導電体として、十分な導電性を得られないおそれがある。

[0097] 本発明に係る導電膜付き基材 10 においては、上述した本発明の導電ペーストを用いて導電膜 12 を形成しているため、酸化銅による酸化被膜が生成しにくく、従来の導電膜付き基材と比較して、体積抵抗率が低く、また高湿度の環境下で長期間使用しても体積抵抗率の上昇が抑制された導電膜付き基材とできる。

[0098] 以上、本発明の導電膜付き基材について一例を挙げて説明したが、本発明

の趣旨に反しない限度において、また必要に応じて適宜構成を変更することができる。また、本発明の導電膜付き基材の製造方法では、各部の形成順序等についても、導電膜付き基材の製造が可能な限度において適宜変更することができる。

実施例

[0099] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。例 1～4 は本発明の実施例であり、例 5～10 は比較例である。

[0100] 銅粒子に還元処理を施し、銅粒子 (A) (表面改質銅粒子) を得た。

すなわち、まず、ガラス製ビーカーにギ酸 3.0 g と 50 質量%次亜リン酸水溶液 9.0 g とを投入し、このビーカーをウォーターバスに入れて 40℃に保持した。

[0101] 次いで、このビーカー内に、銅粒子 (三井金属鉱業社製、商品名:「1400YP」、平均一次粒子径 7 μm) 5.0 g を徐々に添加し、30 分間攪拌して「銅分散液」を得た。得られた「銅分散液」から、遠心分離器を使用し回転数 3000 rpm で 10 分間遠心分離して、沈殿物を回収した。この沈殿物を蒸留水 30 g に分散させ、遠心分離によって再び凝集物を沈殿させ、沈殿物を分離した。得られた沈殿物を、-35 kPa の減圧下、80℃で 60 分間加熱し、残留水分を揮発させて徐々に除去して、粒子表面が改質された銅粒子 (A-1) を得た。

[0102] 得られた銅粒子 (A-1) について、X線光電子分光分析装置 (アルバック・ファイ社製、商品名:「ESCA5500」) により、下記の条件で表面酸素濃度 [原子%] および表面銅濃度 [原子%] の測定を行った。

- ・分析面積: 800 mm²φ
- ・Pass Energy: 93.9 eV
- ・Energy Step: 0.8 eV/step

[0103] 得られた表面酸素濃度を表面銅濃度で除して、表面酸素濃度比 O/Cu を算出したところ、銅粒子 (A-1) の表面酸素濃度比 O/Cu は 0.16 であった。

なお、銅粒子（A-1）中の酸素量を、酸素量計（LECO社製、商品名：「ROH-600」）を用いて測定したところ、460 ppmであった。

[0104]（例1）

フェノール樹脂（群栄化学社製、商品名：「レジトップPL6220」、樹脂固形分58質量%）0.74gとエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート0.43gとを混合した樹脂溶液に、サリチルヒドロキシム酸0.005gを加えて溶解させた後、ホルムアミド0.0215gを加えて溶解させた。次いで、得られた樹脂溶液に、前記銅粒子（A-1）5.0gを配合し、乳鉢中で混合して導電ペースト1を得た。

[0105] この導電ペースト1を、PET基板上にスクリーン印刷法により幅1mm、厚さ20μmの配線形状（帯状）に塗布し、130℃で15分間加熱してフェノール樹脂を硬化させた。こうして、導電膜1を有する導電膜付き基材1を形成した。

[0106]（例2）

ホルムアミド0.0215gをサリチル酸メチル0.0215gに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、導電ペースト2を得た。次いで、導電ペースト1に代えて、PET基板上に導電ペースト2を塗布し、導電膜2を形成したこと以外は例1と同様にして、導電膜付き基材2を得た。

[0107]（例3）

サリチルヒドロキシム酸0.005gをサリチルアルドキシム0.005gに変更し、ホルムアミド0.0215gをシュウ酸ジメチル0.0215gに変更した。それ以外は例1と同様にして、導電ペースト3を得た。次いで、導電ペースト1に代えて、PET基板上に導電ペースト3を塗布し、導電膜3を形成したこと以外は例1と同様にして、導電膜付き基材3を得た。

[0108]（例4）

シュウ酸ジメチル0.0215gをマレイン酸ジメチル0.0215gに変更したこと以外は、例3と同様にして、導電ペースト4を得た。次いで、導電ペースト3に代えて、PET基板上に導電ペースト4を塗布し、導電膜

4 を形成したこと以外は例 3 と同様にして、導電膜付き基材 4 を得た。

[0109] (例 5)

樹脂溶液にホルムアミド 0.0215 g を添加しなかった。それ以外は例 1 と同様にして、導電ペースト 5 を得た。

[0110] (例 6)

ホルムアミド 0.0215 g に代えて、プロピレンカーボネート 0.0215 g を樹脂溶液に添加したこと以外は例 1 と同様にして、導電ペースト 6 を得た。

[0111] (例 7)

ホルムアミド 0.0215 g に代えて、酢酸フェニル 0.0215 g を樹脂溶液に添加したこと以外は例 1 と同様にして、導電ペースト 7 を得た。

[0112] (例 8)

ホルムアミド 0.0215 g に代えて、サリチル酸 0.0215 g を樹脂溶液に添加したこと以外は例 1 と同様にして、導電ペースト 8 を得た。

[0113] (例 9)

ホルムアミド 0.0215 g に代えて、シュウ酸 0.0215 g を樹脂溶液に添加したこと以外は例 1 と同様にして、導電ペースト 9 を得た。

[0114] (例 10)

ホルムアミド 0.0215 g に代えて、マレイン酸 0.0215 g を樹脂溶液に添加したこと以外は例 1 と同様にして、導電ペースト 10 を得た。

[0115] 次に、導電ペースト 1 に代えて、PET 基板上に導電ペースト 5～10 をそれぞれ塗布し、130℃で15分間加熱して導電膜 5～10 を形成した。それ以外は、例 1 と同様にして、導電膜付き基材 5～10 (例 5～10) を得た。

[0116] (導電体配線の抵抗)

得られた導電膜 1～10 の抵抗値を、抵抗値計 (ケースレー社製、商品名: 「ミリオームハイテスタ」) を用いて測定し、初期の体積抵抗率を求めた。

[0117] (耐久性試験)

導電膜付き基材 1 ～ 10 について、高温高湿の環境下での耐久性試験を行った。すなわち、導電膜付き基材 1 ～ 10 を 60℃、90%RH の高温高湿とした槽内で 240 時間保持した後、導電膜 1 ～ 10 の抵抗値を測定した。そして、耐久性試験後の体積抵抗率を求めた。

[0118] こうして得られた初期の体積抵抗率と、耐久性試験後の体積抵抗率の変動率（上昇率）を、表 1 に示す。

なお、表 1 において、硬化剤の添加量は、フェノール樹脂の固形分 100 質量部に対する添加量（質量部）で示したものである。

[0119] [表1]

	導電ペースト	硬化剤			体積抵抗率 (初期) [$\mu\Omega\text{cm}$]	体積抵抗率の変動率 (耐久性試験後) [%]
		化合物	有機酸pKa	添加量 [質量部]		
例1	1	ホルムアミド	2.97	5	25	10
例2	2	サリチル酸メチル	3.75	5	24	12
例3	3	シュウ酸ジメチル	1.27	5	26	9
例4	4	マレイン酸ジメチル	1.92	5	29	15
例5	5	—	—	—	26	20
例6	6	フロピレンカーボネート	6.37	5	26	20
例7	7	酢酸フェニル	4.75	5	27	27
例8	8	サリチル酸	3.75	5	35	25
例9	9	シュウ酸	1.27	5	28	23
例10	10	マレイン酸	1.92	5	33	26

[0120] 表 1 から明らかなように、pKa が 1 ～ 4 である有機酸の、エステルまたはアミドを配合した導電ペースト 1 ～ 4 により導電膜 1 ～ 4 を形成した導電膜付き基材 1 ～ 4（例 1 ～ 4）では、体積抵抗率が低く、かつ高温高湿環境下での耐久性試験後の体積抵抗率の変動率（上昇率）も低く抑えられていた。

[0121] 一方、有機酸のエステルまたはアミドを配合せずに形成した導電ペースト 5 により、導電膜 5 を形成した導電膜付き基材 5（例 5）では、高温高湿環境下での耐久性試験後の体積抵抗率の変動率が 20% と高く、耐久性に劣るものであった。

[0122] また、pKa が 4 を超える有機酸の、エステルまたはアミドを配合した導電ペースト 6、7 により導電膜 6 ～ 7 を形成した導電膜付き基材 6 ～ 7（例 6 および 7）では、高温高湿環境下での耐久性試験後の体積抵抗率の変動率が 20 ～ 27% とさらに高くなっており、耐久性に劣るものであった。

さらに、エステルまたはアミドではなく、 pK_a が1～4の有機酸そのものを配合した導電ペースト8～10により導電膜8～10を形成した導電膜付き基材8～10（例8～10）でも、高温高湿環境下での耐久性試験後の体積抵抗率の変動率が23～26%と高くなっており、耐久性に劣るものであった。

[0123] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2011年5月23日出願の日本特許出願2011-114604に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0124] 本発明の導電ペーストによれば、150℃未満という従来より低い温度で硬化させることが可能であり、高湿度の環境下で酸化銅の形成が抑制され、低い体積抵抗率を長期間維持し得る導電膜を形成することができる。また、このような導電ペーストを用いることで、絶縁基材として樹脂等が使用し、配線基板等としての信頼性が高く、また酸化被膜の形成による体積抵抗率の上昇が抑制された導電膜付き基材を得ることができる。

符号の説明

[0125] 10…導電膜付き基材、11…基材、12…導電膜。

請求の範囲

- [請求項1] 銅粒子（A）と、25℃、イオン強度0.1mol/Lにおける銅イオンとの安定度定数 $\log K_{Cu}$ が5～15である化合物からなるキレート剤（B）と、熱硬化性樹脂（C）と、pKaが1～4の有機酸の、エステルまたはアミド（D）を含有することを特徴とする導電ペースト。
- [請求項2] 前記銅粒子（A）は、X線光電子分光法によって求められる表面酸素濃度比O/Cuが0.5以下である請求項1記載の導電ペースト。
- [請求項3] 前記銅粒子（A）は、pH値が3以下の分散媒中で還元処理された表面改質銅粒子である請求項1または2に記載の導電ペースト。
- [請求項4] 前記銅粒子（A）は、平均一次粒子径が0.3～20μmの金属銅粒子表面に、平均一次粒子径が1～20nmの金属銅微粒子が凝集して付着した複合金属銅粒子である請求項1乃至3のいずれか1項記載の導電ペースト。
- [請求項5] 前記キレート剤（B）は、窒素原子を含む官能基（a）と、窒素原子以外の孤立電子対を有する原子を含む官能基（b）とが、芳香環のオルト位に配置された芳香族化合物である請求項1乃至4のいずれか1項記載の導電ペースト。
- [請求項6] 前記窒素原子以外の孤立電子対を有する原子を含む官能基（b）は、水酸基またはカルボキシル基である請求項5記載の導電ペースト。
- [請求項7] 前記窒素原子と前記窒素原子以外の孤立電子対を有する原子とは、2個または3個の原子を介在して結合している請求項5または6記載の導電ペースト。
- [請求項8] 前記キレート剤（B）は、サリチルヒドロキシム酸、サリチルアルドキシムおよびo-アミノフェノールからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1乃至7のいずれか1項記載の導電ペースト。
- [請求項9] 前記熱硬化性樹脂（C）は、フェノール樹脂、メラミン樹脂および

尿素樹脂からなる群から選択される少なくとも１種である請求項１乃至８のいずれか１項記載の導電ペースト。

[請求項10] 前記有機酸のエステルまたはアミド（Ｄ）は、ホルムアミド、サリチル酸メチル、シュウ酸ジメチル、マロン酸ジメチルおよびマレイン酸ジメチルからなる群から選択される少なくとも１種である請求項１乃至９のいずれか１項記載の導電ペースト。

[請求項11] 前記キレート剤（Ｂ）の含有量は、前記銅粒子（Ａ）１００質量部に対して０．０１～１質量部である請求項１乃至１０のいずれか１項記載の導電ペースト。

[請求項12] 前記熱硬化性樹脂（Ｃ）の含有量は、前記銅粒子（Ａ）１００質量部に対して５～５０質量部である請求項１乃至１１のいずれか１項記載の導電ペースト。

[請求項13] 前記有機酸のエステルまたはアミド（Ｄ）の含有量は、前記熱硬化性樹脂（Ｃ）１００質量部に対して０．５～１５質量部である請求項１乃至１２のいずれか１項記載の導電ペースト。

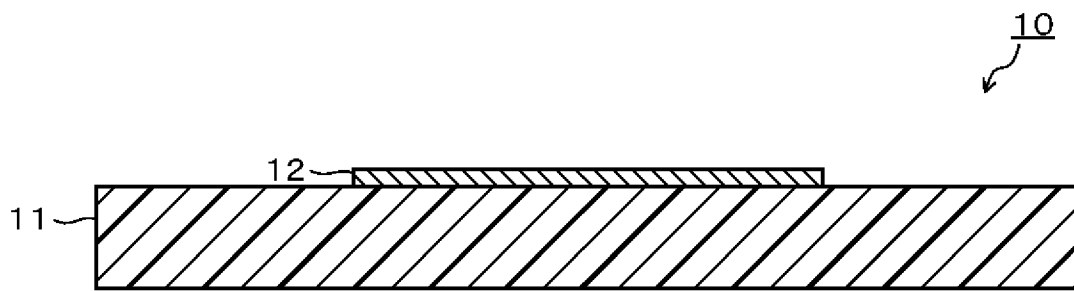
[請求項14] 基材と、該基材上に請求項１乃至１３のいずれか１項記載の導電ペーストを硬化させて形成された導電膜を有する導電膜付き基材。

[請求項15] 前記基材は、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）およびポリカーボネートからなる群から選択される少なくとも１種である請求項１４記載の導電膜付き基材。

[請求項16] 前記導電膜の体積抵抗率が $1.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下である請求項１４または１５記載の導電膜付き基材。

[請求項17] 請求項１乃至１３のいずれか１項記載の導電ペーストを基材上に塗布する工程と、前記導電ペーストを１５０℃未満の温度で加熱し硬化させて導電膜を形成する工程と、を含む導電膜付き基材の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, H01B1/00
(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/22, B22F1/00, B32B27/18, H01B1/00, H01B5/14, H01B13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-158081 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 21 June 1989 (21.06.1989), entire text & US 4921623 A & EP 300453 A2	1-17
A	JP 2002-38053 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), entire text & US 2002/0047108 A1	1-17
A	JP 2006-128005 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), entire text (Family: none)	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 August, 2012 (07.08.12)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063100

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 2000-21235 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 January 2000 (21.01.2000), entire text (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i,
H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B1/22, B22F1/00, B32B27/18, H01B1/00, H01B5/14, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 1-158081 A (三菱油化株式会社) 1989.06.21, 全文 & US 4921623 A & EP 300453 A2	1 - 1 7
A	JP 2002-38053 A (住友金属鉱山株式会社) 2002.02.06, 全文 & US 2002/0047108 A1	1 - 1 7
A	JP 2006-128005 A (株式会社村田製作所) 2006.05.18, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石井 徹

4 X

4 4 2 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 2000-21235 A (三井金属鉱業株式会社) 2000.01.21, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 7