

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7604509号
(P7604509)

(45)発行日 令和6年12月23日(2024.12.23)

(24)登録日 令和6年12月13日(2024.12.13)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 B 5/14 (2006.01)	H 0 1 B 5/14 Z
C 0 9 D 11/52 (2014.01)	C 0 9 D 11/52
C 0 9 D 11/322 (2014.01)	C 0 9 D 11/322
B 3 2 B 15/04 (2006.01)	B 3 2 B 15/04 B

請求項の数 16 (全28頁)

(21)出願番号 特願2022-553998(P2022-553998)	(73)特許権者 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86)(22)出願日 令和3年9月28日(2021.9.28)	(74)代理人 110001519 弁理士法人太陽国際特許事務所
(86)国際出願番号 PCT/JP2021/035589	(72)発明者 前田 貢太郎 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開番号 WO2022/071300	(72)発明者 下原 憲英 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開日 令和4年4月7日(2022.4.7)	審査官 神田 太郎
審査請求日 令和5年3月16日(2023.3.16)	
(31)優先権主張番号 特願2020-165595(P2020-165595)	
(32)優先日 令和2年9月30日(2020.9.30)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電積層体、及び、導電積層体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、前記基材上に設けられた導電性インク膜と、を備え、
前記導電性インク膜において、前記基材に近い側の面を第1主面、前記基材から遠い側の面を第2主面としたとき、
前記第1主面から前記第2主面に向かって50%の厚さ位置までの領域における第1空隙率が15%~50%であり、かつ、
前記第2主面から前記第1主面に向かって10%の厚さ位置から、前記第2主面までの領域における第2空隙率が、前記第1空隙率より小さく、
前記導電性インク膜は、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム及び銅からなる群より選択される少なくとも1種を含み、
前記導電性インク膜は、厚さが5µm~20µmである、
導電積層体。

【請求項2】

前記第1空隙率が30%~40%である、請求項1に記載の導電積層体。

【請求項3】

前記第2空隙率が20%以下である、請求項1又は請求項2に記載の導電積層体。

【請求項4】

基材上に、金属粒子を含む第1導電性インクを付与する工程と、
前記第1導電性インクを焼成する工程と、

焼成後の第1導電性インク上に、金属塩又は金属錯体を含む第2導電性インクを付与する工程と、

前記第2導電性インクを焼成する工程と、を含む

請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項5】

前記金属粒子は、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム及び銅からなる群より選択される少なくとも1種を含む粒子である、請求項4に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項6】

前記金属粒子は、平均粒径が10nm～200nmである、請求項4又は請求項5に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項7】

前記金属粒子の含有量は、前記第1導電性インクの全量に対して10質量%～90質量%である、請求項4～請求項6のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項8】

前記金属塩及び前記金属錯体はそれぞれ、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム及び銅からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項4～請求項7のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項9】

前記金属錯体は、アンモニウムカルバメート系化合物、アンモニウムカーボネート系化合物、アルキルアミン、及び、炭素数8～20のカルボン酸からなる群より選択される少なくとも1種に由来する構造を有する金属錯体であり、

前記金属塩は、炭素数8～20の金属カルボン酸塩である、請求項4～請求項8のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項10】

前記金属塩及び前記金属錯体の含有量はそれぞれ、前記第2導電性インクの全量に対して10質量%～90質量%である、請求項4～請求項9のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項11】

前記第1導電性インクを付与する工程では、インクジェット記録方式を用いて前記第1導電性インクを付与し、

前記第2導電性インクを付与する工程では、インクジェット記録方式を用いて前記第2導電性インクを付与する、請求項4～請求項10のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項12】

前記第1導電性インクを付与する工程において、前記第1導電性インクを付与する際の基材の温度は、20～120である、請求項4～請求項11のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項13】

前記第1導電性インクを焼成する工程では、焼成温度は250以下であり、かつ、焼成時間は1分～120分である、請求項4～請求項12のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項14】

前記第2導電性インクを付与する工程において、前記第2導電性インクを付与する際の基材の温度は、20～120である、請求項4～請求項13のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項15】

前記第2導電性インクを焼成する工程では、焼成温度は250以下であり、かつ、焼成時間は1分～120分である、請求項4～請求項14のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【請求項16】

10

20

30

40

50

前記第2導電性インクを付与する工程を終了した時点から前記第2導電性インクを焼成する工程を開始する時点までの時間は60秒以下である、請求項4～請求項15のいずれか1項に記載の導電積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、導電積層体、及び、導電積層体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基材上に、導電性を有する膜が設けられた導電積層体は、さまざまな電子デバイスを作製するための電子材料として利用されている。

10

【0003】

例えば、特開2010-183082号公報には、基材と、基材上に備えられ、導電性無機金属粒子と少なくとも一部の導電性無機金属粒子間の導電性チャネルを提供する有機金属錯体を含む導電性パターンとを含む基板が記載されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

導電積層体においては、低い表面抵抗率と、熱サイクル安定性との両立が要求される場合がある。

20

【0005】

本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の一実施形態によれば、表面抵抗率が低く、かつ、熱サイクル安定性に優れた導電積層体、及び、導電積層体の製造方法が提供される。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示は以下の態様を含む。

<1> 基材と、基材上に設けられた導電性インク膜と、を備え、導電性インク膜において、基材に近い側の面を第1主面、基材から遠い側の面を第2主面としたとき、第1主面から第2主面に向かって50%の厚さ位置までの領域における第1空隙率が15%～50%であり、かつ、第2主面から第1主面に向かって10%の厚さ位置から、第2主面までの領域における第2空隙率が、第1空隙率より小さい導電積層体。

30

<2> 第1空隙率が30%～40%である、<1>に記載の導電積層体。

<3> 第2空隙率が20%以下である、<1>又は<2>に記載の導電積層体。

<4> 導電性インク膜は、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム及び銅からなる群より選択される少なくとも1種を含む、<1>～<3>のいずれか1つに記載の導電積層体。

<5> 導電性インク膜は、厚さが0.5µm～30µmである、<1>～<4>のいずれか1つに記載の導電積層体。

<6> 基材上に、金属粒子を含む第1導電性インクを付与する工程と、第1導電性インクを焼成する工程と、焼成後の第1導電性インク上に、金属塩又は金属錯体を含む第2導電性インクを付与する工程と、第2導電性インクを焼成する工程と、を含む<1>～<6>のいずれか1つに記載の導電積層体の製造方法。

40

<7> 金属粒子、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム及び銅からなる群より選択される少なくとも1種を含む粒子である、<6>に記載の導電積層体の製造方法。

<8> 金属粒子は、平均粒径が10nm～200nmである、<6>又は<7>に記載の導電積層体の製造方法。

<9> 金属粒子の含有量は、第1導電性インクの全量に対して10質量%～90質量%である、<6>～<8>のいずれか1つに記載の導電積層体の製造方法。

<10> 金属塩及び金属錯体はそれぞれ、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム及び銅からなる群より選択される少なくとも1種を含む、<6>～<9>のいずれか1つに記載の

50

導電積層体の製造方法。

< 1 1 > 金属錯体は、アンモニウムカルバメート系化合物、アンモニウムカーボネート系化合物、アルキルアミン、及び、炭素数 8 ~ 2 0 のカルボン酸からなる群より選択される少なくとも 1 種に由来する構造を有する金属錯体であり、金属塩は、炭素数 8 ~ 2 0 の金属カルボン酸塩である、< 6 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 つに記載の導電積層体の製造方法。

< 1 2 > 金属塩及び金属錯体の含有量はそれぞれ、第 2 導電性インクの全量に対して 1 0 質量% ~ 9 0 質量%である、< 6 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 つに記載の導電積層体の製造方法。

< 1 3 > 第 1 導電性インクを付与する工程では、インクジェット記録方式を用いて第 1 導電性インクを付与し、第 2 導電性インクを付与する工程では、インクジェット記録方式を用いて第 2 導電性インクを付与する、< 6 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 つに記載の導電積層体の製造方法。

10

< 1 4 > 第 1 導電性インクを付与する工程において、第 1 導電性インクを付与する際の基材の温度は、2 0 ~ 1 2 0 である、< 6 > ~ < 1 3 > のいずれか 1 つに記載の導電積層体の製造方法。

< 1 5 > 第 1 導電性インクを焼成する工程では、焼成温度は 2 5 0 以下であり、かつ、焼成時間は 1 分 ~ 1 2 0 分である、< 6 > ~ < 1 4 > のいずれか 1 つに記載の導電積層体の製造方法。

< 1 6 > 第 2 導電性インクを付与する工程において、第 2 導電性インクを付与する際の基材の温度は、2 0 ~ 1 2 0 である、< 6 > ~ < 1 5 > のいずれか 1 つに記載の導電積層体の製造方法。

20

< 1 7 > 第 2 導電性インクを焼成する工程では、焼成温度は 2 5 0 以下であり、かつ、焼成時間は 1 分 ~ 1 2 0 分である、< 6 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 つに記載の導電積層体の製造方法。

< 1 8 > 第 1 導電性インクを付与する工程を終了した時点から第 1 導電性インクを焼成する工程を開始する時点までの時間は 6 0 秒以下である、< 6 > ~ < 1 7 > のいずれか 1 つに記載の導電積層体の製造方法。

【発明の効果】

【0 0 0 7】

本開示によれば、表面抵抗率が低く、かつ、熱サイクル安定性に優れる導電積層体、及び、導電積層体の製造方法が提供される。

30

【発明を実施するための形態】

【0 0 0 8】

以下、本開示の導電積層体、及び、導電積層体の製造方法について詳細に説明する。

【0 0 0 9】

本明細書において「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

40

【0 0 1 0】

本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において、2 以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本明細書において、「工程」という語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

【0 0 1 1】

本明細書において、「画像」とは、膜全般を意味し、「画像記録」とは、画像（すなわ

50

ち、膜)の形成を意味する。また、本明細書における「画像」の概念には、ベタ画像(solid image)も包含される。

【0012】

本明細書において、「熱サイクル安定性」とは、導電積層体に対して、加熱と冷却を繰り返し行った場合に、表面抵抗率の変化が少ない性質のことをいう。

【0013】

[導電積層体]

本開示の導電積層体は、基材と、基材上に設けられた導電性インク膜と、を備え、導電性インク膜において、基材に近い側の面を第1主面、基材から遠い側の面を第2主面としたとき、第1主面から第2主面に向かって50%の厚さ位置までの領域における第1空隙率が15%~50%であり、かつ、第2主面から第1主面に向かって10%の厚さ位置から、第2主面までの領域における第2空隙率が、第1空隙率より小さい。

10

【0014】

本発明者らは、導電性インク膜における特定の領域における空隙率に着目し、第1空隙率が15%~50%であり、かつ、第2空隙率が、第1空隙率より小さい場合に、低い表面抵抗率と、高い熱サイクル安定性との両立が達成できることを見出した。

【0015】

本開示の導電積層体では、導電性インク膜の第1空隙率が15%以上であるため、熱によって導電積層体に膨張、収縮等の体積変化があった場合にも、剥がれ、割れ等の欠陥が生じることなく、熱サイクル安定性に優れる。また、本開示の導電積層体では、導電性インク膜の第1空隙率が50%以下であるため、表面抵抗率が低下する。

20

【0016】

また、本開示の導電積層体では、導電性インク膜の第2の空隙率が、第1空隙率より小さい。すなわち、導電インク膜の表面近傍が密であるため、表面抵抗率が低下する。

【0017】

一方、特許文献1では、導電性インク膜の空隙率には着目していない。また、特許文献1に開示されている方法で導電積層体を作製した場合には、空隙率が導電性インク膜全体でほぼ一定となり、低い表面抵抗率と、高い熱サイクル安定性との両立は期待できない。

【0018】

<基材>

本開示の導電積層体は、基材を備える。

30

【0019】

基材の材質は特に限定されず、目的に応じて選択することができる。具体的には、基材の材質としては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、AS樹脂(アクリロニトリルスチレン樹脂)、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、トリアセチルセルロース、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンスルファイド、ポリスルホン、エポキシ樹脂、ガラスエポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、アルキッド樹脂、フッ素樹脂、ポリ乳酸、等の合成樹脂；銅、鋼、アルミニウム、シリコン、ソーダガラス、無アルカリガラス、酸化インジウムスズ(ITO)等の無機材料；及び、原紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、レジコート紙、合成紙等の紙類が挙げられる。また、基材は1層であってもよく、2層以上であってもよい。基材が2層以上である場合、材質の異なる2種以上の基材を積層させてもよい。

40

【0020】

基材の形態は、シート状又はフィルム状であることが好ましい。基材の厚さは、20 μ m~2000 μ mであることが好ましい。基材の厚さが20 μ m以上であると、導電性インク膜を安定して保持することができ、導電性インク膜が形成された積層体の取り扱い性も良好となる。

50

【0021】

基材はインク受容層を有していてもよく、インク受容層の厚さは $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であることが好ましい。インク受容層の厚さが $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であると、インク受容層をより安定して保持することができると共に、導電性インクの濡れ広がりの均質性が向上し、導電性インク膜の品質がより向上する。インク受容層とは、インクを吸収し、インクを定着させるために基材上に形成されるコーティング層のことである。

【0022】

本開示の導電積層体では、絶縁性及び密着性の観点から、基材は、ガラス基材又はプラスチック基材であることが好ましい。

【0023】

<導電性インク膜>

本開示の導電積層体では、導電性インク膜は、基材上に設けられている。導電性インク膜と基材との間に他の層が設けられていてもよいが、導電性インク膜は、基材上に直接設けられていることが好ましい。

【0024】

本開示において、「導電性」とは、表面抵抗率が 1×10^4 / 以下である性質をいう。

【0025】

導電性インク膜は、導電性インク膜において、基材に近い側の面を第1主面、基材から遠い側の面を第2主面としたとき、第1主面から第2主面に向かって50%の厚さ位置までの領域における第1空隙率が15%~50%であり、かつ、第2主面から第1主面に向かって10%の厚さ位置から、第2主面までの領域における第2空隙率が、第1空隙率より小さい。

【0026】

簡単に言うと、導電性インク膜は、厚さ方向で領域を区分けした場合に、厚さ方向における基材側50%領域における第1空隙率が15%~50%であり、厚さ方向における非基材側10%領域における第2空隙率が、第1空隙率より小さい。第1空隙率が15%以上であると、熱によって導電積層体に膨張、収縮等の体積変化があった場合にも、剥がれ、割れ等の欠陥が生じることなく、熱サイクル安定性に優れる。一方、第1空隙率が50%以下であると、表面抵抗率が低下する。

【0027】

また、第2空隙率が、第1空隙率より小さいということは、導電性インク膜は、非基材側10%領域が、基材側50%領域よりも密であることを意味する。非基材側10%領域が密であると、表面抵抗率が低下する。

【0028】

熱サイクル安定性をより向上させる観点から、第1空隙率は30%~40%であることが好ましい。

【0029】

表面抵抗率をより低下させる観点から、第2空隙率は20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、7%以下であることがさらに好ましい。第2空隙率の下限値は特に限定されず、例えば、0%である。

【0030】

第1空隙率と第2空隙率との差は特に限定されないが、低い表面抵抗率と熱サイクル安定性との両立の観点から、5%~40%であることが好ましく、20%~30%であることがより好ましい。

【0031】

導電性インク膜における空隙率は、導電性インク膜を形成するための導電性インクの種類と、導電性インクを付与した後の焼成条件によって制御することができる。例えば、導電性インクとして、金属粒子を含むインクを用いると、導電性インク膜に空隙を形成させやすい。金属粒子を含むインクを用いた場合に、焼成温度を高くすると、空隙率が低くな

10

20

30

40

50

る。また、焼成時間を長くすると、空隙率が低くなる。

【0032】

空隙率は、例えば、以下の方法で測定される。

【0033】

導電積層体をミクロトーム（製品名RM2255、Leica社製）を用いて、導電積層体の厚さ方向に向かって切断し、断面を得る。得られた断面を走査型電子顕微鏡（製品名S-4700、HITACHI社製）を用いて、断面観察写真を得る。

得られた断面観察写真を、画像ソフト（Adobe Systems, Inc. 製“Adobe Photoshop”）にて閾値を調整して、導電性物質が存在する白の領域と、空隙が存在する黒の領域とに二値化する。得られた画像のインク膜表面側の上位5点の凸部と下位5点の凹部を平均した位置を上辺とする。また、インク膜基材側についても同様に計算して得られた位置を底辺とする。上辺と底辺の間を10等分して底辺から5等分目までの領域を基材側50%領域、基材側から9等分目から上位領域を非基材側10%領域とする。

第1空隙率は、上記断面観察写真における基材側50%領域において、領域全体の面積に対する黒の領域（空隙）の面積の割合として算出する。

第2空隙率は、上記断面観察写真における非基材側10%領域において、領域全体の面積に対する黒の領域（空隙）の面積の割合として算出する。

【0034】

導電性インク膜は、導電性物質を含むことが好ましく、導電性物質は金属であることが好ましい。金属としては、例えば、卑金属及び貴金属が挙げられる。卑金属としては、例えば、ニッケル、チタン、コバルト、銅、クロム、マンガン、鉄、ジルコニウム、スズ、タングステン、モリブデン、及びバナジウムが挙げられる。貴金属としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム及びこれらの金属を含む合金が挙げられる。導電性の観点から、導電性インク膜は、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム及び銅からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、銀を含むことがより好ましい。

【0035】

導電性インク膜中、金属の含有量は、導電性インク膜の全量に対して、5質量%～70質量%であることが好ましく、7質量%～50質量%であることがより好ましい。

【0036】

導電性インク膜の厚さは特に限定されないが、生産性と導電性の観点から、0.5 μ m～30 μ mであることが好ましく、5 μ m～20 μ mであることがより好ましい。

【0037】

[導電積層体の製造方法]

本開示の導電積層体の製造方法は、基材上に、上記導電性インク膜を形成することができれば特に限定されない。

【0038】

導電性インク膜は、例えば、基材上に導電性インクを付与した後、基材上に付与された導電性インクを焼成することにより形成することができる。導電性インク膜は、導電性インクの付与と、焼成と、を複数回繰り返すことにより形成してもよい。

【0039】

導電性インクは、金属粒子を含むインク（以下、「金属粒子インク」ともいう）、金属錯体を含むインク（以下、「金属錯体インク」ともいう）、又は、金属塩を含むインク（以下、「金属塩インク」ともいう）であることが好ましく、金属粒子インク又は金属錯体インクであることがより好ましい。

【0040】

<金属粒子インク>

金属粒子インクは、例えば、金属粒子が分散媒中に分散したインク組成物である。

【0041】

10

20

30

40

50

(金属粒子)

金属粒子を構成する金属としては、例えば、卑金属及び貴金属の粒子が挙げられる。卑金属としては、例えば、ニッケル、チタン、コバルト、銅、クロム、マンガン、鉄、ジルコニウム、スズ、タンゲステン、モリブデン、及びバナジウムが挙げられる。貴金属としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム及びこれらの金属を含む合金が挙げられる。中でも、導電性の観点から、金属粒子を構成する金属は、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム及び銅からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、銀を含むことがより好ましい。

【0042】

金属粒子の平均粒径は特に限定されないが、10nm～500nmであることが好ましく、10nm～200nmであることがより好ましい。平均粒径が上記範囲であると、金属粒子の焼成温度が低下し、導電性インク膜作製のプロセス適性が高まる。特に、スプレー方式、又はインクジェット記録方式を用いて金属粒子インクを付与する場合に、吐出性が向上し、パターン形成性、及び、導電性インク膜の膜厚の均一性が向上する傾向にある。ここでいう平均粒径は、金属粒子の一次粒径の平均値(平均一次粒径)を意味する。

10

【0043】

金属粒子の平均粒径は、例えば、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(製品名「LA-960」、堀場製作所製)を用いて50%体積累積径(D50)を3回測定して、3回測定した値の平均値として算出される。

【0044】

また、金属粒子インクには、必要に応じて、平均粒径が500nm以上の金属粒子が含まれていてもよい。平均粒径が500nm以上の金属粒子が含まれている場合には、nmサイズの金属粒子がμmサイズの金属粒子の周囲で融点降下することにより、導電性インク膜を接合できる。

20

【0045】

金属粒子インク中、金属粒子の含有量は、金属粒子インクの全量に対して、10質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～50質量%であることがより好ましい。金属粒子の含有量は10質量%以上であると、表面抵抗率がより低下する。金属粒子の含有量が90質量%以下であると、スプレー方式、又はインクジェット記録方式を用いて金属粒子インクを付与する場合に、吐出性が向上する。

30

【0046】

金属粒子インクには、金属粒子以外に、例えば、分散剤、樹脂、分散媒、増粘剤、及び表面張力調整剤が含まれていてもよい。

【0047】

(分散剤)

金属粒子インクは、金属粒子の表面の少なくとも一部に付着する分散剤を含有していてもよい。分散剤は、金属粒子と共に、実質的に金属コロイド粒子を構成する。分散剤は、金属粒子を被覆して金属粒子の分散性を向上させ、凝集を防止する作用を有する。分散剤は、金属コロイド粒子を形成することが可能な有機化合物であることが好ましい。分散剤は、導電性及び分散安定性の観点から、アミン化合物、カルボン酸、アルコール、又は樹脂分散剤であることが好ましい。

40

【0048】

金属粒子インクに含まれる分散剤は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

【0049】

アミン化合物としては、例えば、飽和又は不飽和の脂肪族アミンが挙げられる。中でも、アミン化合物は、炭素数4～8の脂肪族アミンであることが好ましい。炭素数が4～8の脂肪族アミンは、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、環構造を有していてもよい。

【0050】

脂肪族アミンとしては、例えば、ブチルアミン、ノルマルペンチルアミン、イソペンチ

50

ルアミン、ヘキシルアミン、2 - エチルヘキシルアミン、及びオクチルアミンが挙げられる。

【0051】

脂環構造を有するアミンとしては、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等のシクロアルキルアミンが挙げられる。

【0052】

芳香族アミンとしては、アニリンが挙げられる。

【0053】

アミン化合物は、アミノ基以外の官能基を有していてもよい。アミノ基以外の官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、及びメルカプト基が挙げられる。

10

【0054】

カルボン酸としては、例えば、ギ酸、シュウ酸、酢酸、ヘキサ酸、アクリル酸、オクチル酸、及びオレイン酸が挙げられる。カルボン酸の一部であるカルボキシ基は、金属イオンと塩を形成していてもよい。塩を形成する金属イオンは、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

【0055】

カルボン酸は、カルボキシ基以外の官能基を有していてもよい。カルボキシ基以外の官能基としては、例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、及びメルカプト基が挙げられる。

20

【0056】

アルコールとしては、例えば、テルペン系アルコール、アリルアルコール、オレイルアルコール、チアンシ酸、リシノール酸、没食子酸、及びサリチル酸が挙げられる。アルコールは、金属粒子の表面に配位しやすく、金属粒子の凝集を抑制することができる。

【0057】

樹脂分散剤としては、例えば、親水性基としてノニオン性基を有し、溶媒に均一溶解可能な分散剤が挙げられる。樹脂分散剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアリルアミン、及びポリビニルアルコール - ポリ酢酸ビニル共重合体が挙げられる。樹脂分散剤の分子量は、重量平均分子量が1000 ~ 50000であることが好ましく、1000 ~ 30000であることがより好ましい。

30

【0058】

金属粒子インク中、分散剤の含有量は、金属粒子インクの全量に対して、0.5質量% ~ 50質量%であることが好ましく、1質量% ~ 30質量%であることがより好ましい。

【0059】

(分散媒)

金属粒子インクは、分散媒を含むことが好ましい。分散媒の種類は特に限定されず、例えば、炭化水素、アルコール、及び水が挙げられる。

【0060】

金属粒子インクに含まれる分散媒は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。金属粒子インクに含まれる分散媒は、揮発性であることが好ましい。分散媒の沸点は50 ~ 250 であることが好ましく、70 ~ 220 であることがより好ましく、80 ~ 200 であることがさらに好ましい。分散媒の沸点が50 ~ 250 であると、金属粒子インクの安定性と焼成性を両立できる傾向にある。

40

【0061】

炭化水素としては、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素が挙げられる。

【0062】

脂肪族炭化水素としては、例えば、テトラデカン、オクタデカン、ヘプタメチルノナン、テトラメチルペンタデカン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、トリデカン、メチルペンタン、ノルマルパラフィン、イソパラフィン等の飽和脂肪族炭化水素又

50

は不飽和脂肪族炭化水素が挙げられる。

【0063】

芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、及びキシレンが挙げられる。

【0064】

アルコールとしては、脂肪族アルコール、及び脂環式アルコールが挙げられる。分散媒としてアルコールを使用する場合には、分散剤は、アミン化合物又はカルボン酸であることが好ましい。

【0065】

脂肪族アルコールとしては、例えば、ヘプタノール、オクタノール（例えば、1 - オクタノール、2 - オクタノール、3 - オクタノール等）、デカノール（例えば、1 - デカノール等）、ラウリルアルコール、テトラデシルアルコール、セチルアルコール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、オクタデシルアルコール、ヘキサデセノール、オレイルアルコール等の飽和又は不飽和の鎖中にエーテル結合を含んでいてもよい炭素数6 ~ 20の脂肪族アルコールが挙げられる。

【0066】

脂環式アルコールとしては、例えば、シクロヘキサノール等のシクロアルカノール；テルピネオール（、、異性体、又はこれらの任意の混合物を含む。）、ジヒドロテルピネオール等のテルペンアルコール；ジヒドロターピネオール、ミルテノール、ソブレロール、メントール、カルベオール、ペリリルアルコール、ピノカルベオール、ソブレロール、及びベルベノールが挙げられる。

【0067】

分散媒は水であってもよい。粘度、表面張力、揮発性等の物性を調整する観点から、分散媒は、水と、他の溶媒との混合溶媒であってもよい。水と混合させる他の溶媒は、アルコールであることが好ましい。水と併用して用いられるアルコールは、水と混和可能な沸点130 以下のアルコールであることが好ましい。アルコールとしては、例えば、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、tert-ブタノール、1 - ペンタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。

【0068】

金属粒子インク中、分散媒の含有量は、金属粒子インクの全量に対して、1質量% ~ 50質量%であることが好ましい。分散媒の含有量が1質量% ~ 50質量%であれば、導電性インクとして十分な導電性を得ることができる。分散媒の含有量は10質量% ~ 45質量%であることがより好ましく、20質量% ~ 40質量%であることがさらに好ましい。

【0069】

（樹脂）

金属粒子インクは、樹脂を含有していてもよい。樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリウレタン、メラミン樹脂、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエーテル樹脂、及びテルペン樹脂が挙げられる。

【0070】

金属粒子インクに含まれる樹脂は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

【0071】

金属粒子インク中、樹脂の含有量は、金属粒子インクの全量に対して、0.1質量% ~ 5質量%であることが好ましい。

【0072】

（増粘剤）

金属粒子インクは、増粘剤を含有していてもよい。増粘剤としては、例えば、クレイ、ベントナイト、ヘクトライト等の粘土鉱物；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体；及び、キサントガム、グアーガム等の多糖

10

20

30

40

50

類が挙げられる。

【0073】

金属粒子インクに含まれる増粘剤は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

【0074】

金属粒子インク中、増粘剤の含有量は、金属粒子インクの全量に対して、0.1質量%～5質量%であることが好ましい。

【0075】

(界面活性剤)

金属粒子インクは、界面活性剤を含有していてもよい。金属粒子インクに界面活性剤が含まれていると、均一な導電性インク膜が形成されやすい。

10

【0076】

界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、及びノニオン性界面活性剤のいずれであってもよい。中でも、少量の含有量で表面張力を調整することができるという観点から、界面活性剤は、フッ素系界面活性剤であることが好ましい。また、界面活性剤は、沸点が250 を超える化合物であることが好ましい。

【0077】

金属粒子インクの粘度は特に限定されず、0.01 Pa・s～5000 Pa・sであればよく、0.1 Pa・s～100 Pa・sであることが好ましい。金属粒子インクをスプレー法又はインクジェット記録方式を用いて付与する場合には、金属粒子インクの粘度は、1 mPa・s～100 mPa・sであることが好ましく、2 mPa・s～50 mPa・sであることがより好ましく、3 mPa・s～30 mPa・sであることがさらに好ましい。

20

【0078】

金属粒子インクの粘度は、粘度計を用い、25 で測定される値である。粘度は、例えば、VISCOMETER TV-22型粘度計(東機産業社製)を用いて測定される。

【0079】

金属粒子インクの表面張力は特に限定されず、20 mN/m～45 mN/mであることが好ましく、25 mN/m～40 mN/mであることがより好ましい。表面張力は、表面張力計を用い、25 で測定される値である。表面張力は、例えば、DY-700(協和界面科学社製)を用いて測定される。

30

【0080】

(金属粒子の製造方法)

金属粒子は、市販品であってもよく、公知の方法により製造されたものであってもよい。金属粒子の製造方法としては、例えば、湿式還元法、気相法、及びプラズマ法が挙げられる。金属粒子の好ましい製造方法としては、平均粒径200 nm以下の金属粒子を粒径分布が狭くなるように製造可能な湿式還元法が挙げられる。湿式還元法による金属粒子の製造方法は、例えば、特開2017-37761号公報、国際公開第2014-57633号公報等に記載の金属塩及び還元剤を混合して錯化反応液を得る工程と、錯化反応液を加熱して、錯化反応液中の金属イオンを還元し、金属ナノ粒子のスラリーを得る工程と、を含む方法が挙げられる。

40

【0081】

金属粒子インクの製造において、金属粒子インクに含まれる各成分の含有量を所定の範囲に調整するために、加熱処理を行ってもよい。加熱処理は、減圧下で行ってもよく、常圧下で行ってもよい。また、常圧下で行う場合には、大気中で行ってもよく、不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

【0082】

<金属錯体インク>

金属錯体インクは、例えば、金属錯体が溶媒中に溶解したインク組成物である。

【0083】

金属錯体を構成する金属としては、例えば、銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム

50

、タングステン、モリブデン、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、スズ、銅、及び鉛が挙げられる。中でも、導電性の観点から、金属錯体を構成する金属は、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム及び銅からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、銀を含むことがより好ましい。

【0084】

金属錯体インクに含まれる金属の含有量は、金属錯体インクの全量に対して、金属元素換算で1質量%～40質量%であることが好ましく、5質量%～30質量%であることがより好ましく、7質量%～20質量%であることがさらに好ましい。

【0085】

金属錯体は、例えば、金属塩と、錯化剤とを反応させることにより得られる。金属錯体の製造方法としては、例えば、金属塩及び錯化剤を有機溶媒に加え、所定時間攪拌する方法が挙げられる。攪拌方法は特に限定されず、攪拌子、攪拌翼又はミキサーを用いて攪拌させる方法、超音波を加える方法等の公知の方法から適宜選択することができる。

10

【0086】

金属塩としては、金属の酸化物、チオシアン酸塩、硫化物、塩化物、シアン化物、シアノ酸塩、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、テトラフルオロオロホウ酸塩、アセチルアセトナート錯塩、及びカルボン酸塩が挙げられる。

【0087】

錯化剤としては、アミン化合物、アンモニウムカルバメート系化合物、アンモニウムカーボネート系化合物、アンモニウムバイカーボネート化合物、及びカルボン酸が挙げられる。中でも、導電性及び金属錯体の安定性の観点から、錯化剤は、アンモニウムカルバメート系化合物、アンモニウムカーボネート系化合物、アルキルアミン、及び、炭素数8～20のカルボン酸からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

20

【0088】

金属錯体は、錯化剤に由来する構造を有しており、アンモニウムカルバメート系化合物、アンモニウムカーボネート系化合物、アルキルアミン、及び、炭素数8～20のカルボン酸からなる群より選択される少なくとも1種に由来する構造を有する金属錯体であることが好ましい。

【0089】

錯化剤であるアミン化合物としては、例えば、アンモニア、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、及びポリアミンが挙げられる。

30

【0090】

直鎖状のアルキル基を有する第1級アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、1-プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、n-デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、及びオクタデシルアミンが挙げられる。

【0091】

分岐鎖状アルキル基を有する第1級アミンとしては、例えば、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、イソペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、及びtert-オクチルアミンが挙げられる。

40

【0092】

脂環構造を有する第1級アミンとしては、例えば、シクロヘキシルアミン、及びジシクロヘキシルアミンが挙げられる。

【0093】

ヒドロキシアルキル基を有する第1級アミンとしては、例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、及びトリイソプロパノールアミンが挙げられる。

【0094】

50

芳香環を有する第1級アミンとしては、例えば、ベンジルアミン、N, N - ジメチルベンジルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アニリン、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジメチル - p - トルイジン、4 - アミノピリジン、及び4 - ジメチルアミノピリジンが挙げられる。

【0095】

第二級アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジフェニルアミン、ジシクロペンチルアミン、及びメチルブチルアミンが挙げられる。

【0096】

第三級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、及びトリフェニルアミンが挙げられる。

10

【0097】

ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラメチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0098】

アミン化合物は、アルキルアミンであることが好ましく、炭素原子数が3 ~ 10のアルキルアミンであることが好ましく、炭素原子数が4 ~ 10の第1級アルキルアミンであることがより好ましい。

【0099】

金属錯体を構成するアミン化合物は1種であってもよく、2種以上であってもよい。

20

【0100】

金属塩とアミン化合物とを反応させる際、金属塩のモル量に対するアミン化合物のモル量の比率は、1倍 ~ 1.5倍であることが好ましく、1.5倍 ~ 6倍であることがより好ましい。上記比率が上記範囲内であると、錯体形成反応が完結し、透明な溶液が得られる。

【0101】

錯化剤であるアンモニウムカルバメート系化合物としては、アンモニウムカルバメート、メチルアンモニウムメチルカルバメート、エチルアンモニウムエチルカルバメート、1 - プロピルアンモニウム1 - プロピルカルバメート、イソプロピルアンモニウムイソプロピルカルバメート、ブチルアンモニウムブチルカルバメート、イソブチルアンモニウムイソブチルカルバメート、アミルアンモニウムアミルカルバメート、ヘキシルアンモニウムヘキシルカルバメート、ヘプチルアンモニウムヘプチルカルバメート、オクチルアンモニウムオクチルカルバメート、2 - エチルヘキシルアンモニウム2 - エチルヘキシルカルバメート、ノニルアンモニウムノニルカルバメート、及びデシルアンモニウムデシルカルバメートが挙げられる。

30

【0102】

錯化剤であるアンモニウムカーボネート系化合物としては、アンモニウムカーボネート、メチルアンモニウムカーボネート、エチルアンモニウムカーボネート、1 - プロピルアンモニウムカーボネート、イソプロピルアンモニウムカーボネート、ブチルアンモニウムカーボネート、イソブチルアンモニウムカーボネート、アミルアンモニウムカーボネート、ヘキシルアンモニウムカーボネート、ヘプチルアンモニウムカーボネート、オクチルアンモニウムカーボネート、2 - エチルヘキシルアンモニウムカーボネート、ノニルアンモニウムカーボネート、及びデシルアンモニウムカーボネートが挙げられる。

40

【0103】

錯化剤であるアンモニウムバイカーボネート系化合物としては、アンモニウムバイカーボネート、メチルアンモニウムバイカーボネート、エチルアンモニウムバイカーボネート、1 - プロピルアンモニウムバイカーボネート、イソプロピルアンモニウムバイカーボネート、ブチルアンモニウムバイカーボネート、イソブチルアンモニウムバイカーボネート、アミルアンモニウムバイカーボネート、ヘキシルアンモニウムバイカーボネート、ヘプチルアンモニウムバイカーボネート、オクチルアンモニウムバイカーボネート、2 - エチ

50

ルヘキシルアンモニウムバイカーボネート、ノニルアンモニウムバイカーボネート、及びデシルアンモニウムバイカーボネートが挙げられる。

【0104】

金属塩と、アンモニウムカルバメート系化合物、アンモニウムカーボネート系化合物、又はアンモニウムバイカーボネート系化合物とを反応させる際、金属塩のモル量に対する、アンモニウムカルバメート系化合物、アンモニウムカーボネート系化合物、又はアンモニウムバイカーボネート系化合物のモル量の比率は、0.01倍～1倍であることが好ましく、0.05倍～0.6倍であることがより好ましい。

【0105】

錯化剤であるカルボン酸としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、及びリノレン酸が挙げられる。中でも、カルボン酸は、炭素数8～20のカルボン酸であることが好ましく、炭素数10～16のカルボン酸であることがより好ましい。

10

【0106】

金属錯体インク中、金属錯体の含有量は、金属錯体インクの全量に対して、10質量%～90質量%であることが好ましく、10質量%～40質量%であることがより好ましい。金属錯体の含有量は10質量%以上であると、表面抵抗率がより低下する。金属錯体の含有量が90質量%以下であると、スプレー方式、又はインクジェット記録方式を用いて金属粒子インクを付与する場合に、吐出性が向上する。

20

【0107】

(溶媒)

金属錯体インクは、溶媒を含有することが好ましい。溶媒は、金属錯体等の金属錯体インクに含まれる成分を溶解することができれば特に限定されない。溶媒は、製造容易性の観点から、沸点が30～300であることが好ましく、50～200であることがより好ましく、50～150であることがより好ましい。

【0108】

金属錯体インク中、溶媒の含有量は、金属錯体に対する金属イオンの濃度(金属錯体1gに対して遊離イオンとして存在する金属の量)が、0.01mmol/g～3.6mmol/gであることが好ましく、0.05mmol/g～2mmol/gであることがより好ましい。金属イオンの濃度が上記範囲内であると、金属錯体インクが流動性に優れ、かつ、導電性を得ることができる。

30

【0109】

溶媒としては、例えば、炭化水素、環状炭化水素、芳香族炭化水素、カルバメート、アルケン、アミド、エーテル、エステル、アルコール、チオール、チオエーテル、ホスフィン、及び水が挙げられる。金属錯体インクに含まれる溶媒は、1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

【0110】

炭化水素は、炭素数6～20の直鎖状又は分枝状の炭化水素であることが好ましい。炭化水素としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、ノナデカン及びイコサンが挙げられる。

40

【0111】

環状炭化水素は、炭素数6～20の環状炭化水素であることが好ましい。環状炭化水素としては、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、及びデカリンを含むことができる。

【0112】

芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びテトラリンが挙げられる。

【0113】

50

エーテルは、直鎖状エーテル、分枝鎖状エーテル、及び環状エーテルのいずれであってもよい。エーテルとしては、例えば、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、メチル - t - ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジヒドロピラン、及び 1 , 4 - ジオキサンが挙げられる。

【 0 1 1 4 】

アルコールは、第 1 級アルコール、第 2 級アルコール、及び第 3 級アルコールのいずれであってもよい。

【 0 1 1 5 】

アルコールとしては、例えば、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、1 - ペタノール、2 - ペタノール、3 - ペタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、3 - オクタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、シクロペンタノール、テルピネオール、デカノール、イソデシルアルコール、ラウリルアルコール、イソラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、イソミリスチルアルコール、セチルアルコール (セタノール)、イソセチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、イソオレイルアルコール、リノリルアルコール、イソリノリルアルコール、パルミチルアルコール、イソパルミチルアルコール、アイコシルアルコール、及びイソアイコシルアルコールが挙げられる。

【 0 1 1 6 】

ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノンが挙げられる。

【 0 1 1 7 】

エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 s e c - ブチル、酢酸メトキシブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、及び 3 - メトキシブチルアセテートが挙げられる。

【 0 1 1 8 】

(還元剤)

金属錯体イソクは、還元剤を含有していてもよい。金属錯体イソクに還元剤が含まれていると、金属錯体から金属への還元が促進される。

【 0 1 1 9 】

還元剤としては、例えば、水素化ホウ素金属塩、水素化アルミニウム塩、アミン化合物、アルコール、有機酸、還元糖、糖アルコール、亜硫酸ナトリウム、ヒドラジン化合物、デキストリン、ヒドロキノン、ヒドロキシルアミン、エチレングリコール、グルタチオン、及びオキシム化合物が挙げられる。

【 0 1 2 0 】

還元剤は、特表 2 0 1 4 - 5 1 6 4 6 3 号公報に記載のオキシム化合物であってもよい。オキシム化合物としては、例えば、アセトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、2 - ブタノンオキシム、2 , 3 - ブタンジオンモノオキシム、ジメチルグリオキシム、メチルアセトアセテートモノオキシム、メチルピルベートモノオキシム、ベンズアルデヒドオキシム、1 - インダノンオキシム、2 - アダマンタノンオキシム、2 - メチルベンズアミドオキシム、3 - メチルベンズアミドオキシム、4 - メチルベンズアミドオキシム、3 - アミノベンズアミドオキシム、4 - アミノベンズアミドオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンズアミドオキシム、及びピナロンオキシムが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0121】

金属錯体インクに含まれる還元剤は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

【0122】

金属錯体インク中、還元剤の含有量は特に限定されないが、0.1質量%～20質量%であることが好ましく、0.3質量%～10質量%であることがより好ましく、1質量%～5質量%であることがさらに好ましい。

【0123】

(樹脂)

金属錯体インクは、樹脂を含有していてもよい。金属錯体インクに樹脂が含まれていると、金属錯体インクの基材への密着性が向上する。

10

【0124】

樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアミド、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ロジン、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニル系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテル、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、及び尿素樹脂が挙げられる。

【0125】

金属錯体インクに含まれる樹脂は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

20

【0126】

(添加剤)

金属錯体インクは、本開示の効果を損なわない範囲で、さらに、無機塩、有機塩、シリカ等の無機酸化物；表面調整剤、湿潤剤、架橋剤、酸化防止剤、防錆剤、耐熱安定剤、界面活性剤、可塑剤、硬化剤、増粘剤、シランカップリング剤等の添加剤を含有してもよい。金属錯体インク中、添加剤の合計含有量は、金属錯体インクの全量に対して、20質量%以下であることが好ましい。

【0127】

金属錯体インクの粘度は特に限定されず、0.01Pa・s～5000Pa・sであればよく、0.1Pa・s～100Pa・sであることが好ましい。金属錯体インクをスプレー法又はインクジェット記録方式を用いて付与する場合には、金属錯体インクの粘度は、1mPa・s～100mPa・sであることが好ましく、2mPa・s～50mPa・sであることがより好ましく、3mPa・s～30mPa・sであることがさらに好ましい。

30

【0128】

金属錯体インクの粘度は、粘度計を用い、25℃で測定される値である。粘度は、例えば、VISCOMETER TV-22型粘度計(東機産業社製)を用いて測定される。

【0129】

金属錯体インクの表面張力は特に限定されず、20mN/m～45mN/mであることが好ましく、25mN/m～35mN/mであることがより好ましい。表面張力は、表面張力計を用い、25℃で測定される値である。表面張力は、例えば、DY-700(協和界面科学社製)を用いて測定される。

40

【0130】

<金属塩インク>

金属塩インクは、例えば、金属塩が溶媒中に溶解したインク組成物である。

【0131】

金属塩を構成する金属としては、例えば、銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム、タングステン、モリブデン、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、スズ、銅、及び鉛が挙げられる。中でも、導電性の観点から、金属塩を構成する金属は、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム及び銅からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、銀を含む

50

ことがより好ましい。

【0132】

金属塩インクに含まれる金属の含有量は、金属塩インクの全量に対して、金属元素換算で1質量%～40質量%であることが好ましく、5質量%～30質量%であることがより好ましく、7質量%～20質量%であることがさらに好ましい。

【0133】

金属塩インク中、金属塩の含有量は、金属塩インクの全量に対して、10質量%～90質量%であることが好ましく、10質量%～40質量%であることがより好ましい。金属塩の含有量は10質量%以上であると、表面抵抗率がより低下する。金属塩の含有量が90質量%以下であると、スプレー方式、又はインクジェット記録方式を用いて金属粒子インクを付与する場合に、吐出性が向上する。

10

【0134】

金属塩としては、例えば、金属の安息香酸塩、ハロゲン化物、炭酸塩、クエン酸塩、ヨウ素酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩、酢酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硫化物、トリフルオロ酢酸塩、及びカルボン酸塩が挙げられる。なお、塩は、2種以上を組み合わせてもよい。

【0135】

金属塩は、導電性及び保存安定性の観点から、金属カルボン酸塩であることが好ましい。カルボン酸塩を形成するカルボン酸は、ギ酸及び炭素数1～30のカルボン酸からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、炭素数8～20のカルボン酸であることがより好ましく、炭素数8～20の脂肪酸であることがさらに好ましい。脂肪酸は直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、置換基を有していてもよい。

20

【0136】

直鎖脂肪酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、ベヘン酸、オレイン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、及びウンデカン酸が挙げられる。

【0137】

分岐脂肪酸としては、例えば、イソ酪酸、イソ吉草酸、エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、ピバル酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2,2-ジメチルブタン酸、2,3-ジメチルブタン酸、3,3-ジメチルブタン酸、及び2-エチルブタン酸が挙げられる。

30

【0138】

置換基を有するカルボン酸としては、例えば、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸、ヒドロアンゲリカ酸、3-ヒドロキシ酪酸、2-メチル-3-ヒドロキシ酪酸、3-メトキシ酪酸、アセトンジカルボン酸、3-ヒドロキシグルタル酸、2-メチル-3-ヒドロキシグルタル酸、及び2,2,4,4-ヒドロキシグルタル酸が挙げられる。

【0139】

金属塩は市販品であってもよく、公知の方法により製造されたものであってもよい。銀塩は、例えば、以下の方法で製造される。

【0140】

まず、エタノール等の有機溶媒中に、銀の供給源となる銀化合物（例えば酢酸銀）と、銀化合物のモル当量に対して等量のギ酸又は炭素数1～30の脂肪酸とを加える。所定時間、超音波攪拌機を用いて攪拌し、生成した沈殿物をエタノールで洗浄してデカンテーションする。これらの工程は全て室温で行うことができる。銀化合物と、ギ酸又は炭素数1～30の脂肪酸との混合比は、モル比で1:2～2:1であることが好ましく、1:1であることがより好ましい。

40

【0141】

金属塩インクは、溶媒、還元剤、樹脂、及び添加剤を含有していてもよい。溶媒、還元剤、樹脂、及び添加剤の好ましい態様は、金属錯体インクに含まれていてもよい溶媒、還元剤、樹脂、及び添加剤と同様である。

50

【0142】

金属塩インクの粘度は特に限定されず、 $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であればよく、 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。金属塩インクをスプレー法又はインクジェット記録方式を用いて付与する場合には、金属塩インクの粘度は、 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $2 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましく、 $3 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがさらに好ましい。

【0143】

金属塩インクの粘度は、粘度計を用い、25 で測定される値である。粘度は、例えば、VISCOMETER TV-22型粘度計(東機産業社製)を用いて測定される。

【0144】

金属塩インクの表面張力は特に限定されず、 $20 \text{ mN/m} \sim 45 \text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $25 \text{ mN/m} \sim 35 \text{ mN/m}$ であることがより好ましい。表面張力は、表面張力計を用い、25 で測定される値である。表面張力は、例えば、DY-700(協和界面科学社製)を用いて測定される。

【0145】

本開示の導電積層体の製造方法では、基材上に、上記金属粒子インク、金属錯体インク、及び金属塩インクからなる群より選択される少なくとも1種の導電性インクを付与する工程と、付与された導電性インクを焼成する工程とを、含み、導電性インクを付与する工程と焼成する工程とを、2回以上繰り返すことが好ましい。また、本開示の導電積層体の製造方法では、導電性インクを複数回付与した後に焼成してもよい。特に、第1空隙率が15%~50%であり、かつ、第2空隙率が第1空隙率より小さい導電積層体を得るために、本開示の導電積層体の製造方法では、基材上に、上記金属粒子インクを付与し、金属粒子インクを焼成する工程を含むことが好ましい。

【0146】

本開示の導電積層体の製造方法の好ましい態様としては、以下の態様が挙げられる。

【0147】

(1) 金属粒子インクを付与する工程、焼成工程、金属錯体インクを付与する工程、及び、焼成工程をこの順に行う方法

(2) 金属粒子インクを付与する工程、焼成工程、金属粒子インクを付与する工程、及び、焼成工程をこの順に行う方法

(3) 金属錯体インクを付与する工程、焼成工程、金属錯体インクを付与する工程、及び、焼成工程をこの順に行う方法

(4) 金属粒子インクを付与する工程、焼成工程、金属錯体インクを付与する工程、焼成工程、金属錯体インクを付与する工程、及び、焼成工程をこの順に行う方法

(5) 金属粒子インクを付与する工程、焼成工程、金属錯体インクを付与する工程、焼成工程、金属錯体インクを付与する工程、焼成工程、金属錯体インクを付与する工程、及び、焼成工程をこの順に行う方法

(6) 金属粒子インクを付与する工程、焼成工程、金属粒子インクを付与する工程、焼成工程、金属粒子インクを付与する工程、焼成工程、金属錯体インクを付与する工程、及び、焼成工程をこの順に行う方法

【0148】

上記製造方法の好ましい態様において、金属粒子インクを付与する工程が2回以上含まれる場合に、各工程で用いる金属粒子インクは同じであっても異なってもよい。また、上記製造方法において、金属錯体インクを付与する工程が2回以上含まれる場合に、各工程で用いる金属錯体インクは同じであっても異なってもよい。なお、2つのインクが同じであるとは、インクに含まれる成分の種類及び含有量が同じであることを意味し、2つのインクが異なるとは、インクに含まれる成分の種類及び含有量の少なくとも一方が互いに異なることを意味する。

【0149】

上記製造方法の好ましい態様において、各焼成工程における焼成温度及び焼成時間は同

10

20

30

40

50

じであってもよく、異なってもよい。

【0150】

特に、本開示の導電積層体の製造方法は、基材上に、金属粒子を含む第1導電性インクを付与する工程（以下、「第1付与工程」という）と、第1導電性インクを焼成する工程（以下、「第1焼成工程」という）と、焼成後の第1導電性インク上に、金属塩又は金属錯体を含む第2導電性インクを付与する工程（以下、「第2付与工程」という）と、第2導電性インクを焼成する工程（以下、「第2焼成工程」という）と、を含むことが好ましい。

【0151】

（第1付与工程）

第1付与工程は、基材上に、金属粒子を含む第1導電性インクを付与する工程である。基材の詳細は、上記のとおりである。

【0152】

基材上に第1導電性インクを付与する方法は特に限定されず、例えば、塗布法、インクジェット記録方式、浸漬法等の公知の方法が挙げられる。中でも、少量を打滴して導電性インク膜の厚さを薄くできる観点から、第1付与工程では、インクジェット記録方式を用いて、第1導電性インクを付与することが好ましい。

【0153】

インクジェット記録方式は、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式のいずれであってもよい。

【0154】

インクジェット記録方式としては、特に、特開昭54-59936号公報に記載の方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット記録方式を有効に利用することができる。

【0155】

また、インクジェット記録方式については、特開2003-306623号公報の段落0093～0105に記載の方法も参照できる。

【0156】

インクジェット記録方式に用いるインクジェットヘッドとしては、短尺のシリアルヘッドを用い、ヘッドを基材の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、基材の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式とが挙げられる。

【0157】

ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に基材を走査させることで基材の全面にパターン形成を行なうことができ、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。

【0158】

また、キャリッジの移動と基材との複雑な走査制御が不要になり、基材だけが移動するので、シャトル方式に比べて形成速度の高速化が実現できる。

【0159】

インクジェットヘッドから吐出される第1導電性インクの打滴量は、1 pL（ピコリットル）～100 pLであることが好ましく、3 pL～80 pLであることがより好ましく、3 pL～20 pLであることがさらに好ましい。

【0160】

第1付与工程において、第1導電性インクを付与する際の基材の温度は、20～120であることが好ましく、40～80であることがより好ましい。基材の温度が2

10

20

30

40

50

0 ~ 120 であると、熱による基材変形等の影響が小さく、インクの乾燥を促進される【0161】

(第1焼成工程)

第1焼成工程は、第1導電性インクを焼成する工程である。

【0162】

第1焼成工程では、焼成温度は250 以下であり、かつ、焼成時間は1分~120分であることが好ましい。

【0163】

焼成温度は、50 ~ 200 であることがより好ましく、60 ~ 120 であることがさらに好ましい。また、焼成時間は、1分~40分であることがより好ましい。焼成温度及び焼成時間が上記範囲であると、熱による基材変形等の影響を小さく、インクを焼成することが可能である。

10

【0164】

導電性インク膜の空隙率は、焼成温度及び焼成時間によって調整することができる。例えば、焼成温度が高いと、空隙率が低くなる傾向にある。

【0165】

焼成方法は特に限定されず、通常公知の方法により行うことができる。

【0166】

第2付与工程を終了した時点から第2焼成工程を開始する時点までの時間は60秒以下であることが好ましい。上記時間の下限値は特に限定されないが、例えば、1マイクロ秒である。上記時間が60秒以下であると、導電性インクが基材へ浸透する前に、導電性インクに含まれる溶媒が取り除かれることにより、導電性インク膜の表面に、より密度の高い膜が形成されやすい。

20

【0167】

なお、「第2付与工程を終了した時点」とは、第2導電性インクの全てのインク滴が基材に着弾した時点をいう。

「第2焼成工程を開始する時点」とは、基材を焼成工程の装置に入れ、加温を開始した時点を指す。

【0168】

(第2付与工程)

第2付与工程は、焼成後の第1導電性インク上に、金属錯体を含む第2導電性インクを付与する工程である。

30

【0169】

焼成後の第1導電性インク上に第2導電性インクを付与する方法は特に限定されず、例えば、塗布法、インクジェット記録方式、浸漬法等の公知の方法が挙げられる。中でも、少量を打滴して導電性インク膜の厚さを薄くできる観点から、第2付与工程では、インクジェット記録方式を用いて、第2導電性インクを付与することが好ましい。インクジェット記録方式の詳細は上記のとおりである。

【0170】

第2付与工程において、第2導電性インクを付与する際の基材の温度は、20 ~ 120 であることが好ましく、40 ~ 80 であることがより好ましい。

40

【0171】

(第2焼成工程)

第2焼成工程は、第2導電性インクを焼成する工程である。

【0172】

第2焼成工程では、焼成温度は250 以下であり、かつ、焼成時間は1分~120分であることが好ましい。焼成温度及び焼成時間が上記範囲であると、熱による基材変形等の影響を小さくし、インクを焼成することが可能である。

【0173】

焼成温度は、50 ~ 200 であることがより好ましく、60 ~ 120 であるこ

50

とがさらに好ましい。また、焼成時間は、1分～40分であることがより好ましい。

【0174】

焼成方法は特に限定されず、通常公知の方法により行うことができる。

【実施例】

【0175】

以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0176】

<導電性インク（銀粒子インク）の調製>

(1) 銀粒子インク A 1

- 銀粒子分散液 1 の調製 -

分散剤としてポリビニルピロリドン（重量平均分子量 3000、シグマアルドリッチ社製）6.8g を水 100mL に溶解させた溶液 a を調製した。別途、硝酸銀 50.00g を水 200mL に溶解させた溶液 b を調製した。溶液 a と溶液 b とを混合し、攪拌して得られた混合液に、85 質量% N, N - ジエチルヒドロキシルアミン水溶液 78.71g を室温で滴下し、さらに、ポリビニルピロリドン 6.8g を水 1000mL に溶解させた溶液を室温でゆっくり滴下した。得られた懸濁液を限外濾過ユニット（ザルトリウス・ステディム社製ビバフロー 50、分画分子量：10万、ユニット数：4個）に通し、限外濾過ユニットから約 5L の滲出液が出るまで精製水を通過させて精製した。精製水の供給を止め、濃縮し、銀粒子分散液 1 を 30g 得た。この分散液中の固形分の含有量は 50 質量% であり、固形分中の銀の含有量を T G - D T A（示差熱重量同時測定）（日立ハイテック社製、モデル：S T A 7 0 0 0 シリーズ）により測定したところ、96.0 質量% であった。得られた銀粒子分散液 1 を、イオン交換水を用いて 20 倍に希釈し、粒径アナライザー F P A R - 1 0 0 0（大塚電子社製）を用いて測定を行い、銀粒子の体積平均粒子径を求めた。銀粒子分散液 1 の体積粒径は 60nm であった。

- 銀粒子インク A 1 の調整 -

銀粒子分散液 10g に 2 - プロパノール 2g、界面活性剤としてオルフィン E - 1010（日信化学工業社製）0.1g を添加し、銀濃度が 40 質量% になるように水を添加し、導電性インク A 1 を得た。

【0177】

(2) 銀粒子インク A 2

- 銀粒子分散液 2 の調製 -

銀粒子分散液 1 における分散剤を、ポリビニルピロリドン（重量平均分子量 6000、シグマアルドリッチ社製）に変更し、ポリビニルピロリドンの添加量をそれぞれ 6.8g から 7.4g に変更したこと以外は、銀粒子分散液 1 と同様の方法で、銀粒子分散液 2 を調製した。なお、銀粒子分散液 2 の体積粒径は 100nm であった。

- 銀粒子インク A 2 の調製 -

銀粒子分散液 1 の代わりに銀粒子分散液 2 を用いたこと以外は、銀粒子インク A 1 と同様の方法で銀粒子インク A 2 を調製した。

【0178】

<導電性インク（銀錯体インク）の調製>

(1) 銀錯体インク B 1

50mL の 3 口フラスコに、1 - プロパノール 5.0g、酢酸銀 0.17g、及びギ酸 0.05g を加え、20 分間攪拌した。生成した銀塩の沈殿物を、1 - プロパノールを用いて 3 回デカンテーションを行い、洗浄した。沈殿物に、1 - プロピルアミン 0.12g、及び 1 - プロパノール 5.0g を加え、30 分間攪拌した。次に、水 1.0g を加え、さらに攪拌し、銀錯体を含む溶液を得た。この溶液を、孔径 0.45μm の P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）製メンブレンフィルターを使用し、銀錯体インク B 1 を得た。

【0179】

10

20

30

40

50

(2) 銀錯体インク B 2

50 mL の 3 口フラスコに、イソブチルアンモニウムカーボネート 6.08 g、及びイソプロピルアルコール 15.0 g を加え、溶解させた。次に、酸化銀 2.0 g を加え、常温で 2 時間反応させ、均一な溶液を得た。さらに、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピルアミン 0.3 g を加え、攪拌し、銀錯体を含む溶液を得た。この溶液を、孔径 0.45 μ m の PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製メンブレンフィルターを使用してろ過し、銀錯体インク B 2 を得た。

【0180】

(3) 銀錯体インク B 3

25 mL の 3 口フラスコに、ネオデカン酸銀 2.5 g、キシレン 5 g、及びテルピネオール 3.0 g を加え、溶解させた。次に、tert - オクチルアミン 1 g を加え攪拌し、銀錯体を含む溶液を得た。常温で 2 時間反応させ、均一な溶液を得た。この溶液を、孔径 0.45 μ m の PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製メンブレンフィルターを使用してろ過し、銀錯体インク B 3 を得た。

【0181】

(4) 銀錯体インク B 4

25 mL の 3 口フラスコに、水 5.0 g、酢酸銀 1.0 g、エチレンジアミン 1.0 g、及びアミルアミン 1.0 g を加え、20 分間攪拌した。得られた溶液にギ酸 0.2 g を加え、さらに 30 分間攪拌し銀錯体を含む溶液を得た。この溶液を、孔径 0.45 μ m の PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製メンブレンフィルターを使用してろ過し、銀錯体インク B 4 を得た。

【0182】

< 導電性インク (銀塩インク) の調製 >

・ 銀塩インク C 1

50 mL の 3 口フラスコに、ネオデカン酸銀 4 g を加えた。次に、トリメチルベンゼン 3.0 g、及びテルピネオール 3.0 g を加え、攪拌し、銀塩を含む溶液を得た。この溶液を、孔径 0.45 μ m の PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製メンブレンフィルターを使用してろ過し、銀塩インク C 1 を得た。

【0183】

[実施例 1]

基材として、ポリエチレンテレフタレートフィルム (製品名「ビューフル UV TP - 100」、きもと社製) を準備した。銀粒子インク A 1 を、インクジェット記録装置 (製品名「DMP - 2850」、FUJIFILM DIMATIX 社製) 用インクカートリッジ (10 ピコリットル用) に充填した。画像記録条件は、解像度を 600 dpi (dots per inch)、打滴量を 1 ドット当たり 10 ピコリットルとした。基材をあらかじめ 60 $^{\circ}$ C まで加温し、60 $^{\circ}$ C の基材上に、幅 5 cm、長さ 10 cm のベタ画像を記録した (付与工程 1)。銀粒子インク A 1 の最後のインク滴が基材上に着弾した時点から 1 秒経過した後に、ホットプレートを用いて、ベタ画像を 150 $^{\circ}$ C で 20 分間加熱した (焼成工程 1)。これにより、基材上に、金属光沢のある導電性インク膜が形成された。

【0184】

次に、銀錯体インク B 1 を、インクジェット記録装置 (製品名「DMP - 2850」、FUJIFILM DIMATIX 社製) 用インクカートリッジ (10 ピコリットル用) に充填した。銀粒子インク A 1 による導電性インク膜が形成された基材をあらかじめ 60 $^{\circ}$ C まで加温し、60 $^{\circ}$ C の基材上に、上記ベタ画像と重なるように、上記画像記録条件と同じ条件でベタ画像を記録した (付与工程 2)。銀錯体インク B 1 の最後のインク滴が基材上に着弾した時点から 1 秒経過した後に、ホットプレートを用いてベタ画像を、ホットプレートを用いて 120 $^{\circ}$ C で 20 分間加熱し、金属光沢のある厚さ 7 μ m の導電性インク膜が形成された導電積層体を得た (焼成工程 2)。

【0185】

[実施例 2 ~ 実施例 18 及び比較例 1 ~ 比較例 6]

10

20

30

40

50

実施例 2 ~ 実施例 18 及び比較例 1 ~ 比較例 6 では、導電性インクの種類、基材の温度、焼成温度、及び焼成時間を、表 1 及び表 2 に記載の条件に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で導電積層体を得た。付与工程 1、焼成工程 1、付与工程 2、焼成工程 2、付与工程 3、焼成工程 3、付与工程 4、及び焼成工程 4 の順で、各処理を行った。焼成工程 2 で処理を終えた実施例及び比較例については、表中、付与工程 3 以降に「-」を記載した。また、表に、各導電積層体における導電性インク膜の厚さ（膜厚）を記載した。

【0186】

なお、比較例 6 に関しては、焼成工程 1 における焼成温度が低いため、銀の焼成が不十分であり、基材上に形成された導電性インク膜は黒色であった。

【0187】

[実施例 19]

実施例 19 では、第 2 付与工程を終了した時点から第 2 焼成工程を開始するまでの時間を 60 秒に変更したこと以外は、実施例 2 と同様の方法で導電積層体を得た。

【0188】

各実施例及び各比較例で得られた導電積層体を用いて、第 1 空隙率及び第 2 空隙率を測定し、表面抵抗率及び熱サイクル安定性に関する評価を行った。測定結果及び評価結果を表に示す。

【0189】

< 第 1 空隙率及び第 2 空隙率の測定 >

導電積層体をマイクローム（製品名 RM2255、Leica 社製）を用いて、導電積層体の厚さ方向に向かって切断し、断面を得た。得られた断面を走査型電子顕微鏡（製品名 S-4700、HITACHI 社製）を用いて、断面観察写真を得た。

得られた断面観察写真を、画像ソフト（Adobe Systems, Inc. 製“Adobe Photoshop”）にて閾値を調整して、導電性物質が存在する白の領域と、空隙が存在する黒の領域とに二値化した。得られた画像のインク膜表面側の上位 5 点の凸部と下位 5 点の凹部を平均した位置を上辺とした。また、インク膜基材側についても同様に計算して得られた位置を底辺とした。上辺と底辺の間を 10 等分して底辺から 5 等分目までの領域を基材側 50% 領域、基材側から 9 等分目から上位領域を非基材側 10% 領域とした。

第 1 空隙率は、上記断面観察写真における基材側 50% 領域において、領域全体の面積に対する黒の領域（空隙）の面積の割合として算出した。

第 2 空隙率は、上記断面観察写真における非基材側 10% 領域において、領域全体の面積に対する黒の領域（空隙）の面積の割合として算出した。

【0190】

< 表面抵抗率の評価 >

導電性インク膜の表面が 5 cm x 10 cm の大きさとなるように印刷パターンを形成し、評価サンプルを得た。

評価サンプルにおける導電性インク膜について、抵抗率計（商品名「ロレスター GP」、三菱化学アナリティック社製）を用い、表面抵抗率 [/] を 4 端子法により室温（23）下で測定した。評価基準は以下のとおりである。ランク 2 以上は、実用上問題ないレベルである。

5：表面抵抗率が 5 / 未満である。

4：表面抵抗率が 5 / 以上 10 / 未満である。

3：表面抵抗率が 10 / 以上 15 / 未満である。

2：表面抵抗率が 15 / 以上 20 / 未満である。

1：表面抵抗率が 20 / 以上である。

【0191】

< 熱サイクル安定性評価 >

導電性インク膜の表面が 5 cm x 10 cm の大きさとなるように印刷パターンを形成し、評価サンプルを得た。

10

20

30

40

50

あらかじめ、評価サンプルにおける導電性インク膜について、抵抗率計（商品名「ロレスターGP」、三菱化学アナリティック社製）を用い、体積抵抗率を測定した。

評価サンプルに対して、60 と - 20 のサイクルサーモ試験を実施した。なお、各温度交互に2時間ずつ加温、冷却できるようにプログラムし、7日間実施した。試験終了後に、評価サンプルにおける導電性インク膜について、表面抵抗率を測定した。試験開始前の表面抵抗率と、試験終了後の表面抵抗率との変化量に基づいて、熱サイクル安定性の評価を行った。評価基準は以下のとおりである。表面抵抗率の変化量が少ないほど、熱サイクル安定性に優れるといえる。ランク2以上は、実用上問題ないレベルである。

変化量 = (試験終了後の表面抵抗率) - (試験開始前の表面抵抗率)

- 5：変化量が 1.5 / 未満である。
- 4：変化量が 1.5 / 以上 2.0 / 未満である。
- 3：変化量が 2.0 / 以上 2.5 / 未満である。
- 2：変化量が 2.5 / 以上 3.0 / 未満である。
- 1：変化量が 3.0 / 以上である。

【0192】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
付与工程1	導電性インクの種類	A1	A1	A2	A2	A1	A1	A2	A1	A2	A2
	基材の温度 (°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
焼成工程1	焼成温度 (°C)	150	130	130	130	130	130	130	130	130	130
	焼成時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
付与工程2	導電性インクの種類	B1	B1	B1	A1	B1	C1	C1	C1	B2	A2
	基材の温度 (°C)	60	60	60	60	60	60	60	40	30	60
焼成工程2	焼成温度 (°C)	120	120	120	160	120	150	150	150	140	150
	焼成時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
付与工程3	導電性インクの種類	-	-	-	-	B1	C1	C1	-	B2	-
	基材の温度 (°C)	-	-	-	-	60	60	60	-	30	-
焼成工程3	焼成温度 (°C)	-	-	-	-	120	150	150	-	140	-
	焼成時間 (分)	-	-	-	-	20	20	20	-	20	-
付与工程4	導電性インクの種類	-	-	-	-	-	C1	C1	-	B2	-
	基材の温度 (°C)	-	-	-	-	-	60	60	-	30	-
焼成工程4	焼成温度 (°C)	-	-	-	-	-	150	150	-	140	-
	焼成時間 (分)	-	-	-	-	-	20	20	-	20	-
第2空隙率 (%)		10	10	10	25	6	4	4	7	25	30
第1空隙率 (%)		15	35	50	40	35	35	45	35	35	40
膜厚 (μm)		6.5	6.5	6.5	12	7	8	8	6.5	8	12
評価	表面抵抗率	4	4	5	3	4	5	5	5	3	3
	熱サイクル安定性	2	5	2	4	4	5	2	5	4	4

【0193】

10

20

30

40

50

【表 2】

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
付与工程1	導電性インクの種類	B1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	基材の温度 (°C)	60	60	130	60	60	60	60	60
焼成工程1	焼成温度 (°C)	120	120	150	260	150	150	130	130
	焼成時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20
付与工程2	導電性インクの種類	B1	A1	B1	B1	B1	B1	B3	B4
	基材の温度 (°C)	60	60	60	60	130	60	60	60
焼成工程2	焼成温度 (°C)	120	120	120	120	120	260	130	140
	焼成時間 (分)	20	20	20	20	20	20	-	-
付与工程3	導電性インクの種類	-	A1	-	-	-	-	-	-
	基材の温度 (°C)	-	60	-	-	-	-	-	-
焼成工程3	焼成温度 (°C)	-	120	-	-	-	-	-	-
	焼成時間 (分)	-	20	-	-	-	-	-	-
付与工程4	導電性インクの種類	-	A1	-	-	-	-	-	-
	基材の温度 (°C)	-	60	-	-	-	-	-	-
焼成工程4	焼成温度 (°C)	-	120	-	-	-	-	-	-
	焼成時間 (分)	-	20	-	-	-	-	-	-
第2空隙率 (%)		4	5	10	10	25	5	9	11
第1空隙率 (%)		15	35	45	15	35	20	36	35
膜厚 (μm)		2	20	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
評価	表面抵抗率	5	5	4	4	3	5	4	4
	熱サイクル安定性	2	5	3	2	4	3	5	5

10

20

【0194】

【表 3】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
付与工程1	導電性インクの種類	A1	A2	A1	A1	B1	A1
	基材の温度 (°C)	60	25	60	60	60	25
焼成工程1	焼成温度 (°C)	300	200	150	120	120	100
	焼成時間 (分)	20	20	20	20	20	10
付与工程2	導電性インクの種類	B1	A2	A2	-	-	B1
	基材の温度 (°C)	60	60	60	-	-	25
焼成工程2	焼成温度 (°C)	120	130	130	-	-	175
	焼成時間 (分)	30	20	20	-	-	60
第2空隙率 (%)		5	35	35	30	10	30
第1空隙率 (%)		9	55	25	30	10	30
膜厚 (μm)		6.5	12	12	6	1	6.5
評価	表面抵抗率	5	1	1	1	5	1
	熱サイクル安定性	1	4	3	4	1	3

30

40

【0195】

50

【表 4】

		実施例 2	実施例 19
付与工程1	導電性インクの種類	A1	A1
	基材の温度 (°C)	60	60
焼成工程1	焼成温度 (°C)	130	130
	焼成時間 (分)	20	20
付与工程2	導電性インクの種類	B1	B1
	基材の温度 (°C)	60	60
焼成工程2	付与工程2からの経過時間 (秒)	1	60
	焼成温度 (°C)	120	120
	焼成時間 (分)	20	20
第2空隙率 (%)		10	20
第1空隙率 (%)		35	35
膜厚 (μm)		6.5	6.5
評価	表面抵抗率	4	2
	熱サイクル安定性	5	5

10

20

【0196】

表1～表3に示すように、実施例1～実施例18では、基材と、基材上に設けられた導電性インク膜と、を備え、導電性インク膜は、導電性インク膜において、基材に近い側の面を第1主面、基材から遠い側の面を第2主面としたとき、第1主面から第2主面に向かって50%の厚さ位置までの領域における第1空隙率が15%～50%であり、かつ、第2主面から第1主面に向かって10%の厚さ位置から、第2主面までの領域における第2空隙率が、第1空隙率より小さいため、表面抵抗率が低く、熱サイクル安定性に優れることが分かった。

【0197】

一方、比較例1及び比較例5では、第1空隙率が15%未満であり、熱サイクル安定性に劣ることが分かった。

30

【0198】

比較例2では、第1空隙率が50%を超えであり、表面抵抗率が高いことが分かった。

【0199】

比較例3、比較例4、及び比較例6では、第2空隙率が第1空隙率と同じであるか、又は、第2空隙率が第1空隙率より大きく、表面抵抗率が高いことが分かった。

【0200】

実施例1では、第1導電性インクを付与する工程において、第1導電性インクを付与する際の基材の温度が20～120であり、実施例13と比較して、熱サイクル安定性に優れることが分かった。

40

【0201】

実施例1では、第1導電性インクを焼成する工程における焼成温度が250以下であり、かつ、焼成時間が1分～120分であり、実施例14と比較して、熱サイクル安定性に優れることが分かった。

【0202】

表4に示すように、実施例2では、第2付与工程を終了した時点から第2焼成工程を開始するまでの時間が1秒であり、上記時間が60秒である実施例19と比較して第2空隙率が高く、表面抵抗率が高いことが分かった。

【0203】

50

なお、2020年9月30日に出願された日本国特許出願2020-165595号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2020/027162(WO,A1)
特表2015-514265(JP,A)
特開2013-042098(JP,A)
国際公開第2012/026033(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01B 5/14
C09D 11/52
C09D 11/322
B32B 15/04